

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Ananda Karoline Camelo de Albuquerque

**INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA DE CURA E DEGRADAÇÃO DO SISTEMA ÓLEO
DE SOJA EPOXIDADO/ANIDRIDO**

Campina Grande – PB

2021

Ananda Karoline Camelo de Albuquerque

**INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA DE CURA E DEGRADAÇÃO DO SISTEMA ÓLEO
DE SOJA EPOXIDADO/ANIDRIDO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2021

A345i

Albuquerque, Ananda Karoline Camelo de.

Investigação da cinética de cura e degradação do sistema óleo de soja epoxidado/anidrido / Ananda Karoline Camelo de Albuquerque. – Campina Grande, 2021.

70 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

“Orientação: Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen”.

Referências.

1. Cinética de Cura. 2. Óleo de Soja Epoxidado. 3. Energia de Ativação. 4. Degradação. I. Wellen, Renate Maria Ramos. II. Título.

CDU 544.4:665.335.2(043)

CURRICULUM VITAE

Ananda Karoline Camelo de Albuquerque

- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB (2018)
- Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG (2021)

ANANDA KAROLINE CAMELO DE ALBUQUERQUE

**INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA DE CURA E DEGRADAÇÃO DO SISTEMA
ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO/ANIDRIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 30/11/2021

Renate Maria Ramos Wellen

Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen

Orientadora

CGEMAT/UEPB

Marcus Vinicius Lia Fook

Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Examinador Interno

PPG-CEMat/UAEMA/UFCG

Rossemberg Cardoso Barbosa

Dr. Rossemberg Cardoso Barbosa

Examinador Externo

CERTBIO/UFCG

RESUMO

Foram produzidos compostos a base de óleo de soja epoxidado (OSE) termicamente curados com metil anidrido tetrahidroftálico (MTHPA) como endurecedor, na presença de 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol (DEH 35) como catalisador. Visando compreender a influência dos conteúdos de MTHPA e DEH 35 nos mecanismos de cura e degradação, o sistema OSE/MTHPA/DEH 35 foi investigado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A partir dos espectros de FTIR coletados antes da cura, foram evidenciadas interações secundárias entre os grupos carbonila do OSE e hidroxila ou amina do DEH 35; a cura foi acompanhada com a evolução dos grupos químicos reativos e foi corroborada com os resultados de DSC. A energia de ativação (E_a) de cura calculada usando o modelo Friedman, apresentou valores entre 44,3 e 37,1 kJ/mol (em $\alpha = 0,8$) para os compostos MTHPA:OSE 87:5 e OSE 87:10, respectivamente; aumento no teor de endurecedor e catalisador promoveu maior estabilidade térmica. Os modelos de Friedman e Ozawa, Flynn e Wall foram usados para investigar a degradação, e calcular a energia de ativação associada a degradação, que apresentou valores entre 105,4 e 14,5 kJ/mol. Os resultados alcançados neste estudo auxiliam a compreensão e controle dos mecanismos de cura e degradação do sistema OSE/MTHPA/DEH 35.

Palavras chave: Óleo de soja epoxidado, cinética de cura, degradação, energia de ativação.

ABSTRACT

Compounds based on epoxidized soybean oil (ESO) were thermally cured with methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) as hardener and 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl) phenol (DEH 35) as catalyst. In order to understand the influence of MTHPA and DEH 35 contents on the curing and degradation, ESO/MTHPA/DEH 35 system was investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). From the FTIR spectra collected before curing, secondary interactions between ESO carbonyl groups and DEH 35 hydroxyl/amine. The curing was followed based on the reactive chemical groups evolution and data were corroborated with DSC results. The curing activation energy (E_a), was evaluated using Friedman model and presented values between 44,3 e 37,1 kJ/mol ($\alpha = 0,8$) for the compounds ESO:MTHPA 87:5 and 87:10, respectively; upon the hardner and catalyst content increased greater thermal stability was verified. Friedman, Ozawa, Flynn and Wall models were used to investigate the degradation, as well as to measure the associated activation energy, which presented values between 105,4 e 14,5 kJ/mol. The achieved results in this study provide understanding and control tools to the curing and degradation mechanisms of ESO/MTHPA/DEH 35 system.

Keywords: Epoxidized soybean oil, curing kinetics, degradation, activation energy

PUBLICAÇÕES

Silva, I. D. S., Barros, J. J. P., Albuquerque, A., Jaques, N. G., Fook, M. V. L., & Wellen, R. M. R. Insights into the curing kinetics of epoxy/PLA: Implications of the networking structure. **EXPRESS Polymer Letters**, v. 14, n. 12, 2020.

Coutinho, S. V. C. R., de Sousa Barros, A. B., Pereira Barros, J. J., Albuquerque, A. K. C., Barreto, J. V. M., Siqueira, D. D., ... & Wellen, R. M. R. (2021). On the nonisothermal melt crystallization kinetics of industrial batch crosslinked polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 33, p. 50807, 2021.

Artigos submetidos em periódicos:

Barros, J. J. P., Jaques, N. G., Albuquerque, A.K.C., Silva, I. D. S., & Wellen, R. M. R. Tailoring sustainable compounds using eggshell membrane as biobased epoxy catalyst. **Polímeros**, 2021. – **Submetido**

Nicácio, P. H. M., Severo, A. M. C., de Sousa Barros, A. B., Albuquerque, A. K. C., Wellen, R. M. R. & Koschek, K. Approaches on the complex crystallization in PLA/Babassu based on MDSC analyses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2021. – **Submetido**

Almeida, D.E.O., Albuquerque, A.K.C., Silva, I.D.S., & Wellen, R.M.R. Curing and morphology approaches of polyurethane/poly(ethylene glycol) foam upon poly(lactic acid) addition. **Polymers for Advanced Technologies**, 2021. – **Submetido/ revisão**

Albuquerque, A.K.C., Almeida, D.E.O., Silva, I.D.S., Jaques, N.G., & Wellen, R.M.R. Kinetic Investigation of The Eso/Mthpa/Deh 35 System: Influence Of Anhydride Content On Cure And Degradation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2021. – **Submetido**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do anel epóxico.....	20
Figura 2. Estrutura química do DGEBA.....	21
Figura 3. Reações entre o grupo epóxi e uma amina primária.....	23
Figura 4. Reação de epoxidação do óleo de soja em solução de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio Fonte: Adaptado de Thielemans <i>et al.</i> (2005).....	25
Figura 5. Funcionalidades de uma molécula de triglicerídeo.	25
Figura 6. Representação das etapas de cura em polímeros termofixos. (a) indução, (b) gelificação, (c) vitrificação, (d) cura completa (May, 2018).	27
Figura 7. Estruturas químicas dos componentes que foram utilizados. OSE (a); MTHPA (b); DEH35 (c).....	32
Figura 8. Amostras dos compostos OSE50:10, OSE70:10, OSE87:10 e OSE87:5 curados à 200°C.....	33
Figura 9. Curvas de DSC para toda programação de temperatura aplicada.....	35
Figura 10. (a) Espectros de FTIR para os compostos não curados (30 °C) do sistema OSE/M/D. (b) Espectros ampliados na faixa de 1900 a 1650 cm ⁻¹	39
Figura 11. Reações secundárias do tipo pontes de hidrogênio entre o OSE e DEH 35	39
Figura 12. Espectros de FTIR dos compostos OSE/MTHPA/DEH 35 curados a 180°C. (b) Espectros ampliados na faixa de 1900 a 1500 cm ⁻¹	40
Figura 13. Espectros de FTIR do composto OSE 87:5: acompanhamento da cura nas temperaturas indicadas.	41
Figura 14. Mecanismo de reação da abertura do anel epóxico pelo MTHPA, iniciada por DEH35.....	42
Figura 15. Grau de conversão de cura determinado através da Lei de Beer-Lambert.	43
Figura 16. Varreduras de DSC para (a) OSE 87:5, (b) todos os compostos do sistema OSE/M/D a 10°C/min.	44
Figura 17. Taxa de conversão e grau de conversão em função da temperatura para (a) OSE 87:5, todos os compostos do sistema OSE/MTHPA/DEH 35 a 3°C/min, (c) 20°C/min.	46
Figura 18. Efeitos das diferentes taxas de aquecimento sob o ΔH (J/g) e ΔT (°C) nos sistemas OSE/M/D.	47

Figura 19. Variação de E_a em função do grau de cura (α) calculada pelo método de Friedman Isoconversional.	48
Figura 20. Curvas de perda de massa e taxa de degradação para os compostos OSE/MTHPA/DEH 35 a uma taxa de aquecimento de 15°C/min.	50
Figura 21. Energia de ativação de degradação térmica versus graus de conversão calculadas a partir dos métodos isoconversionais de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall.	51
Figura 22. Energia de ativação de cura (E_a a C) e decomposição (E_a a D) versus conversão de cura calculadas a partir dos métodos de Friedman isoconversional. ...	52
Figura 23. Espectros de FTIR dos compostos curados nas temperaturas indicadas: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10.	64
Figura 24. Varredura de DSC do primeiro aquecimento: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10; (d) OSE 87:5.	65
Figura 25. Grau de conversão de cura, efeitos da taxa de aquecimento: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10; (d) OSE 87:5.	66
Figura 26. Taxa de cura, efeitos da taxa de aquecimento: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10; (d) OSE 87:5.	67
Figura 27. Grau de conversão e taxa de cura nas taxas de aquecimento indicadas, efeitos da composição: (a) 3°C/min; (b) 5°C/min; (c) 10°C/min; (d) 15°C/min; (e) 20°C/min.	68
Figura 28. Curvas de perda de massa, efeitos da taxa de aquecimento: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10; (d) OSE 87:5.	69
Figura 29. Curvas de perda de massa nas taxas de aquecimento indicadas, efeitos da composição: (a) 5°C/min; (b) 10°C/min; (c) 15°C/min; (d) 20°C/min.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Agentes de cura de base biológica e suas potenciais aplicações (Baroncini <i>et al.</i> , 2016).	23
Tabela 2 - Compostos OSE/MTHPA/DEH 35.....	33
Tabela 3 - Vibrações das bandas atribuídas ao MTHPA e DEH 35.	40
Tabela 4 - Parâmetros de cura para os compostos OSE 50:10, OSE 70:10, OSE 87:5 e OSE 87:10.....	48
Tabela 5 - Parâmetros de degradação obtidos na taxa de aquecimento de 15°C/min	50

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Grau de conversão

A – Fator pré-exponencial

$(A_R)_{0 \rightarrow t}$ – Banda de referencia

$(A_C)_{0 \rightarrow t}$ – Banda de análise

β – Taxa de aquecimento (s^{-1})

φ – taxa constante de aquecimento ou resfriamento (s^{-1})

d_{max} – Taxa máxima de degradação (min^{-1})

$\frac{d\alpha}{dt}$ – Taxa de reação (s^{-1})

ΔH – Entalpia da reação (J/g)

$\Delta h/dt$ – Fluxo de calor

E_a – Energia de ativação (kJ/mol)

$f(\alpha)$ – Função do mecanismo de reação

K_1 – Constante de taxa cinética

K_2 – Constante de taxa cinética

$k(T)$ – Função de Arrhenius

K – Constante de reação (s^{-1})

m_s – Massa da amostra

$m + n$ – Ordem total de reação de cura

n – Grau de polimerização

R – Constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

t – Tempo

T – Temperatura

T_g – Temperatura de transição vítrea

$T_{0,05}$ – Temperatura de degradação em 5% de conversão

$T_{0,50}$ – Temperatura de degradação em 50% de conversão

$T_{0,99}$ – Temperatura de degradação em 99% de conversão

$t_{1/2}$ – Tempo em 50% de conversão

$T_{0,01}$ - Temperatura em 0,01 de grau de conversão (assumido como início da reação)

T_p – Temperatura de pico

$T_{0,999}$ – Temperatura em 0,999 de grau de conversão (assumido como fim da reação)

W_p – Fração de polímero

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATR – Acessório de refletância total acentuada
- BPA – Epicloridrina com bisfenol-A
- DEH 35 – Nome comercial do composto 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol
- DFDA – Metileno D furfurilamina
- DGEBA – Diglicidil éter de bisfenol A
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- DTG – Termogravimetria derivada
- EMI – 2-etil-4-metilimidazol
- EEW – Peso equivalente em epóxi
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- IR-120 – Amberite
- MHHPA – Anidrido metil hexahidroftálico
- 2-MI – 2-metilimidazol
- MTHPA – Anidrido metiltetrahidroftálico
- OVE – Óleo vegetal epoxidado
- OSE – Óleo de soja epoxidado
- Pcr – Partes por cem
- PVC – Policloreto de vinila
- Rpm – Rotações por minuto
- TGA – Análise termogravimétrica
- TPAn – Anidridos à base de terpenos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Termofixos	19
2.2	Epóxis	20
2.2.1	Agentes de cura em sistemas epóxis	22
2.3	Óleos Vegetais Epoxidados (OVE)	24
2.4	Mecanismos de Cura	26
2.4.1	Cinética de Cura	28
2.5	Mecanismos de degradação	29
2.5.1	Cinética de Degradação térmica.....	29
2.5.2	Friedman Isoconversional.....	30
2.5.3	Ozawa-Flynn-Wall	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Materiais.....	32
3.2	Metodologia.....	32
3.2.1	Preparação das misturas OSE:MTHPA:DEH35	32
3.2.2	Obtenção dos compostos OSE:MTHPA:DEH35 curados	33
3.2.3	Caracterização das Amostras.....	34
3.2.3.1	Análise química utilizando Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	34
3.2.3.2	Investigação da cura utilizando FTIR.....	34
3.2.3.3	Investigação da cura por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	
	35	
3.2.3.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	37
4	RESULTADOS	38
4.1	Análise química por FTIR.....	38
4.2	Medições de DSC	44
4.3	Termogravimetria (TG).....	49
5	CONCLUSÕES	54
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56

APÊNDICE	64
----------------	----

1 INTRODUÇÃO

Resinas epóxis são as mais utilizadas comercialmente em relação aos demais termofixos, devido as suas propriedades, como elevada resistência química e a corrosão, alta resistência à tração e compressão; além de boa adesão a diversos substratos (Pascault e Williams, 2009; Wu *et al.*, 2014). Estas são amplamente empregadas em sistemas de alto desempenho, adesivos, revestimentos e placas eletrônicas (Vidil *et al.*, 2016). No entanto, devido às crescentes preocupações ambientais o uso de materiais baseados em recursos petroquímicos vem sendo limitado.

Portanto, um dos desafios atuais da indústria de materiais poliméricos, levando em consideração a flutuação do preço do petróleo e a disponibilidade desta matéria-prima, é o desenvolvimento de alternativas viáveis para a produção de polímeros que sejam capazes de atender a demanda mundial, reduzindo os danos ao meio ambiente. Tais fatores motivam o desenvolvimento de materiais de base biológica.

Dentre as matérias primas de fontes renováveis utilizadas, destacam-se os óleos vegetais epoxidados (OVE's), como óleo de girassol, algodão, linhaça e soja, que tiveram suas aplicações ampliadas para outros setores, como lubrificantes, surfactantes, biocombustíveis e compostos estruturais (Xiong *et al.*, 2013; Liu e Kraus, 2014). Os OVE's são constituídos por moléculas de triglicérides compostas por grupos funcionais ativos, como éster e ligações duplas ($C = C$). A reação de epoxidação destes ocorre pela oxidação das insaturações ($C = C$); e a reação de cura ocorre através da abertura dos anéis epóxidos presentes na estrutura dos OVEs (Zhao *et al.*, 2016).

As propriedades de sistemas à base de óleo de soja epoxidado (OSE) curados dependem dos parâmetros de cura e natureza dos agentes de cura, além dos endurecedores (Barros *et al.*, 2020). Entre os agentes de cura que podem ser empregados, os mais utilizados são aminas e anidridos. A cura com anidrido é uma rota mais vantajosa, por resultar em menor viscosidade, menor liberação de calor de reação, boa miscibilidade com a resina; além de apresentar menor encolhimento na cura e temperatura de transição vítrea (T_g) mais alta (Kumar *et al.*, 2017; Barabanova *et al.*, 2019).

O estudo dos mecanismos de cinética de cura em termofixos é fundamental, uma vez que permite compreender as relações entre processamento e propriedades, otimizando a qualidade do produto final (Wang e Lin, 1999). A investigação da cinética de cura pode ser feita com auxílio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ou por calorimetria diferencial de varredura (DSC) (Chen *et al.*, 2017).

O estudo da cinética de cura não isotérmica da resina DGEBA, OSE e o sistema de base biológica DGEBA/OSE curados com anidrido metil hexahidroftálico (MHHPA) e catalisado por 2-metilimidazol (2-MI) foi relatado por Kumar *et al.* (2017), que observaram que após a adição da resina de base biológica (OSE), o sistema DGEBA/20%OSE/MHHPA apresentou um aumento no calor de reação de 283,5 para 315,6 J/g, sugerindo maior reatividade na mistura DGEBA/OSE, possivelmente associado à melhor interação da bio-resina OSE.

Tan *et al.* (2013) usaram o modelo de Kamal para o estudo cinético dos dados experimentais de FTIR do sistema OSE/MHHPA catalisado com 2-etil-4-metilimidazol (Pham e Marks). Relataram que as ordens gerais de reação, constante de taxa cinética (K_1 e K_2), energias de ativação, e conversão crítica foram determinadas como sendo influenciadas pelo teor EMI e temperatura de cura. Enquanto as constantes das taxas de reação (K_1 e K_2) foram aumentadas com o aumento da temperatura de cura e teor de catalisador (2MI), as energias de ativação (E_{a1} e E_{a2}) diminuíram com o aumento do teor de EMI.

Karger *et al.* (2014) estudaram a decomposição térmica das blendas DGEBA/OSE, incorporando diferentes teores de OSE. O início da decomposição térmica foi reduzido com a adição de OSE as blendas. A partir do modelo de Ozawa-Flyn-Wall, os autores verificaram que a energia de decomposição térmica aumentou com o aumento no teor de OSE.

A cinética de cura e os mecanismos de degradação do sistema OSE/MTHPA catalisado por DEH35 até o presente momento não foram relatados na literatura. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de diferentes razões de MTHPA:DEH35 nos mecanismos cinéticos de reação desse sistema com OSE. Para tal, foram usadas técnicas de DSC e termogravimetria (TGA). Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram determinados através dos modelos de Ozawa-Flyn-Wall e Friedman isoconversional. O desenvolvimento da cura dos sistemas foi acompanhado por meio dos espectros de FTIR.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Termofixos

A existência dos polímeros em seu estado natural é evidenciada desde o início da vida no planeta Terra, como polissacarídeos, proteínas e aminoácidos (DNA e RNA), que desempenham um papel essencial seja na vida animal ou vegetal. Estudos apontam que desde a antiguidade o homem explora os polímeros em sua forma natural, seja para aplicações em vestuários, na confecção de armas, ferramentas, decoração, materiais para a escrita, entre outras aplicabilidades. No entanto, muitos pesquisadores apontam que a origem da indústria de polímeros deu-se no século XIX a partir de importantes descobertas a respeito da modificação de alguns polímeros naturais, como o desenvolvimento da tecnologia de vulcanização da borracha natural (1844) (Young e Lovell, 2011). Apenas em 1907, Leo Baekeland, conhecido como pai da indústria do plástico, patenteou o processo de síntese do primeiro polímero inteiramente sintético, a resina fenol-formaldeído, conhecida comercialmente como Baquelite (Hage Jr, 1998);

Considerando a forma de processamento, os polímeros podem ser subdivididos em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são polímeros que quando submetidos à alta temperatura e pressão fundem sendo capazes de retornarem ao estado sólido após o resfriamento. As cadeias dos polímeros termoplásticos apresentam interações intramoleculares do tipo covalente, enquanto as interações intermoleculares são ligações relativamente fracas, do tipo van der Waals. Esta classe de materiais poliméricos, em sua maioria, apresenta comportamento mecânico mais plástico e dúctil quando comparado aos polímeros termofixos. As propriedades mecânicas e físicas devem-se à natureza de suas ligações químicas. (Askeland e Phulé, 2014).

Por outro lado, os termofixos são polímeros que possuem cadeias com elevada densidade de ligações cruzadas que compõem uma estrutura de rede tridimensional ligada covalentemente, as quais são produzidas durante o processo de reticulação que ocorre pela reação entre um pré-polímero e um reticulante em condições favoráveis de tempo e temperatura. O processo de cura, para a maioria dos polímeros termofixos, é irreversível, o que impossibilita que o polímero seja

reprocessado, logo, aquecimentos posteriores à cura levam a degradação do polímero, comprometendo a sua aplicação. (Callister Junior e Rethwisch, 2016).

Características como maior estabilidade a condições extremas de temperatura, estabilidade dimensional e maior resistência a esforços mecânicos, fazem com que muitos materiais termofixos sejam mais requisitados frente aos termoplásticos.

2.2 Epóxis

Resinas epóxi são definidas como pré-polímeros de baixa ou média massa molar que possuem mais de um grupo epóxido, também denominado óxido de etileno, anel oxirano ou epóxi. O grupo epóxido é constituído por três átomos, sendo eles um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono, conforme mostra a Figura 1. Em razão da instabilidade das ligações do anel epóxido é possível ocorrer sua abertura a partir da interação com agentes de cura, seja eles nucleófilos ou eletrófilos (Varma e Gupta, 2000; Corsetti *et al.*, 2013).

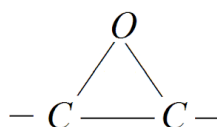


Figura 1. Estrutura química do anel epóxido.

Resinas epóxis comerciais são produzidas a partir da mistura de um ou mais compostos e possuem mais de um grupo epóxido por molécula ou a associação de epóxis com grupos hidroxila. A reação entre reticulantes e epóxi promove a formação de uma rede tridimensional com elevada densidade de reticulação. Os mecanismos reacionais que proporcionam as ligações entre os grupos reativos podem ser realizados por meio de uma reação em duas etapas ou reação de reticulação direta, com reação de homopolimerização (Pham e Marks, 2000; Pascault e Williams, 2009).

A primeira resina epóxi comercial foi sintetizada em 1938, por Pierre Castan, o diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), sendo esta produzida a partir da reação da epícloridrina com bisfenol-A (BPA). Dentre os epóxis, o DGEBA, representa cerca de

90% do consumo das resinas epóxi utilizadas mundialmente, por possuir vasta versatilidade em aplicações e menor custo. (Jin *et al.*, 2011). Este exibe excelentes propriedades mecânicas, boa adesão, boa resistência química e seu estado físico muda conforme sua massa molar. Além do bisfenol-A, compostos alifáticos, cicloalifáticos, halogenados e aminas, são utilizados para sintetizar epóxis (Harper, 2002). A Figura 2 ilustra a estrutura do DGEBA.

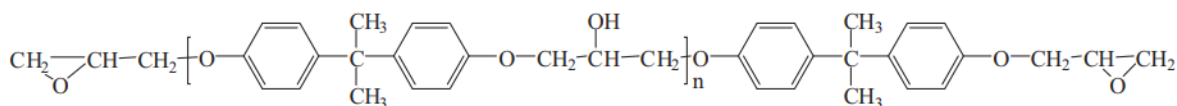


Figura 2. Estrutura química do DGEBA

Resina epóxi de baixa massa molar é líquida a temperatura ambiente, apresenta grau de polimerização “n” entre 0,1 e 0,6, enquanto uma resina de maior massa molar ($n > 2$) é mais viscosa ou sólida à temperatura ambiente dependendo de sua massa molar. Resinas de baixas massas molares, devido suas moléculas apresentarem maior número de pontos reativos, também apresentam maior reatividade do que resinas de massas molares mais elevadas (Kumar *et al.*, 2018).

Aplicações industriais das resinas epóxis são difundidas em diversas áreas que vão desde utilizações em adesivos, recobrimento de superfícies, insumos para pintura, dispositivos eletrônicos aos materiais de encapsulamento. As propriedades obtidas bem como a aplicação requerida dependem da associação da resina epóxi e do agente de cura específico. Em termos gerais termorrígidos normalmente são frágeis em aplicações que exijam elevada resistência à fratura e resistência ao impacto (Jin *et al.*, 2015). No entanto estes efeitos podem ser contornados através de reações químicas ou incorporação de fases intermediárias, como o reforço do material com fibras (Ryu *et al.*, 1999) e encapsulamento de outras fases (Pham *et al.*, 2014).

2.2.1 Agentes de cura em sistemas epóxis

Há uma ampla variedade de agentes de cura disponíveis comercialmente, destacando-se as amidas, aminas, ácidos anidridos, hidroxilas, fenóis e polifenóis. (Xu *et al.*, 2009).

Os sistemas de cura proporcionam reações químicas entre os grupos epóxidos da resina com o agente de cura, que promove reticulações por todo o sistema formando uma rede tridimensional (Park e Jin, 2005). As resinas epóxis normalmente são curadas em temperaturas elevadas, por exemplo, da reação de resinas epóxi com aminas aromáticas no qual a cura completa é atingida em temperaturas acima de 100°C, pois estas são menos reativas, quando comparadas a aminas alifáticas, por exemplo, sendo necessária a elevação da temperatura para que a cura possa proceder. No entanto variando o agente de cura o processo pode ser realizado em temperatura ambiente, como é o caso das aminas alifáticas (aminas primárias e secundárias) em que a cura ocorre à temperatura ambiente (25°C). Também é possível que a cura seja promovida por meio de fotopolimerização utilizando luz ultravioleta, radiação infravermelho ou ainda feixe de elétrons (Ahmad *et al.*, 2010; Morselli *et al.*, 2012).

A polimerização da resina epóxi ocorre com a abertura do anel epóxido. A Figura 3 exhibe as reações que ocorrem entre o grupo epóxido e agentes de cura amínicos, onde uma amina primária reage com o grupo epóxido gerando uma amina secundária, esta reage com outro grupo epóxido originando uma amina terciária. Os grupos hidroxilas formados durante a reação, aceleram a reação entre a amina e o grupo epóxido (Costa *et al.*, 1999a; Cestari *et al.*, 2009).

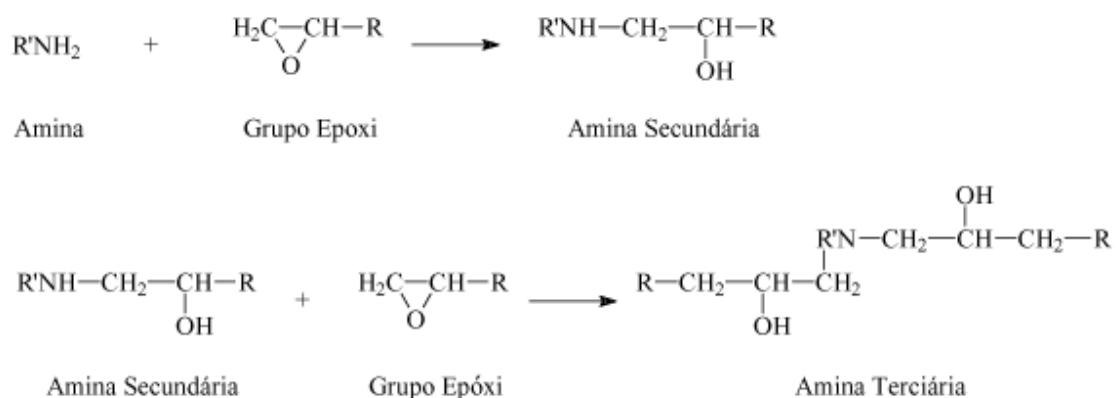


Figura 3. Reações entre o grupo epóxi e uma amina primária.

A literatura reporta sistemas epóxi utilizando agentes de cura de base biológica. Entretanto, pouco é reportado sobre os mecanismos cinéticos. Os principais agentes de cura de base biológica atualmente investigados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Agentes de cura de base biológica e suas potenciais aplicações (Baroncini *et al.*, 2016).

Agente de Cura	Potenciais Aplicações
Amina à base de cardanol	Revestimentos
Metileno D furfurilamina (DFDA)	Revestimentos, adesivos, e compósitos
bis (furfurilamina) –A	Marítimo, automóveis, ou indústrias de alimentos
Ácidos naturais solúveis em água (ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido malônico, ácido oxálico e glutárico)	Revestimentos e filmes
Ácido tânico	Biocompósitos
Anidridos à base de terpenos (TPAn)	Biocompósitos
Agente de cura à base de lignina	Eletrônicos

Com o crescimento acelerado do consumo de plásticos em todo o mundo também aumentaram as preocupações ambientais e econômicas, o que nos últimos anos gerou um aumento nas pesquisas de polímeros de base biológica. Indústrias mostram-se estar mais alinhadas em favorecer o desenvolvimento sustentável, e buscam, cada vez mais por matérias primas naturais como potenciais substitutos para os polímeros a base de combustíveis fósseis.

2.3 Óleos Vegetais Epoxidados (OVE)

Os óleos vegetais são constituídos por moléculas de triglicerídeos saturados, compostas por cadeias de ácidos graxos unidos por glicerol. Dentre os óleos vegetais disponíveis, o óleo de soja se mostra atrativo, por sua oferta elevada, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial de soja com uma produção de 114,843 milhões de toneladas no ano de 2019, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Além do baixo custo do óleo de soja em relação a outros óleos vegetais, quando polimerizados formam redes elastoméricas, exibindo-se como potenciais alternativas a resinas derivadas do petróleo (Zhu *et al.*, 2004; Gupta *et al.*, 2010).

A epoxidação de óleos vegetais promove maior reatividade, tornando-os viáveis para aplicações industriais. A reação de epoxidação ocorre pela oxidação das insaturações (C=C) existentes nas cadeias linoleicas dos óleos vegetais. Na indústria os óleos vegetais que têm suas estruturas quimicamente modificadas são muito utilizados como plastificantes, também apresentam aplicação na produção de PVC, polióis poliuretanos e resinas epóxi.

O método mais utilizado para a epoxidação de óleos vegetais é a epoxidação com ácidos perocarboxílicos, o processo mostra-se eficiente para aplicações em grande escala, no entanto apresenta impacto ambiental proveniente do descarte de efluentes do processo. Neste processo o catalisador (resinas, ácidos inorgânicos) atua na conversão do ácido carboxílico em seu respectivo perácido. Os grupos epóxidos são gerados a partir de uma reação entre o perácido e a olefina, a Figura 4 ilustra a reação.

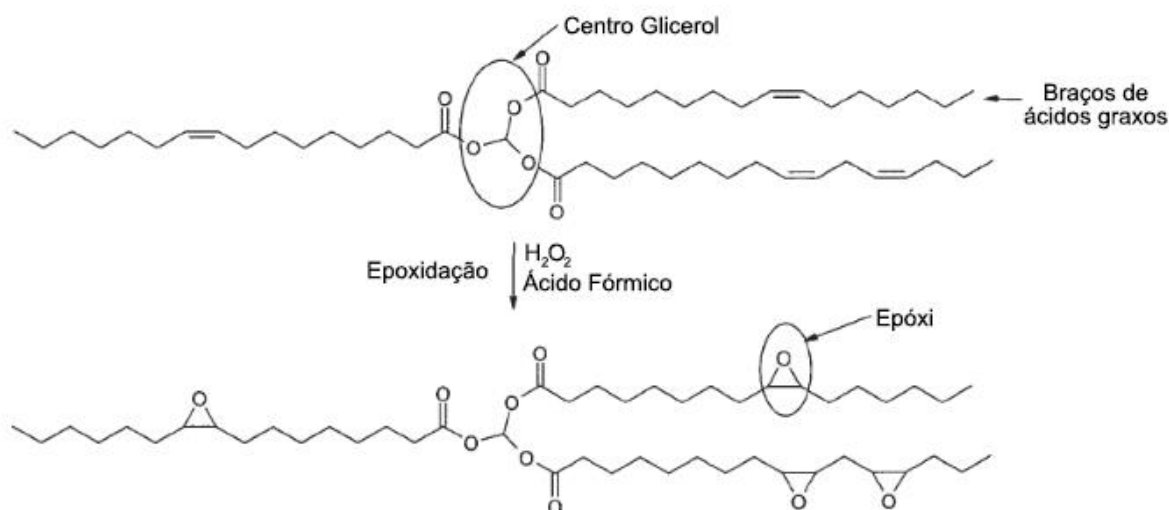


Figura 4. Reação de epoxidação do óleo de soja em solução de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio Fonte: Adaptado de Thielemans *et al.* (2005).

Os grupos epóxidos presentes na estrutura do óleo de soja epoxidado (OSE), devido a sua estrutura química - éteres cíclicos com anéis de três átomos - apresentam elevada reatividade, sendo facilmente convertidos em outros compostos através de um ataque nucleofílico e eletrofílico seguido da abertura do anel epóxido. Nas reações de epoxidação as olefinas são transformadas em epóxidos, sendo as olefinas internas mais facilmente epoxidadas que as olefinas terminais (Carey e Sundberg, 2007).

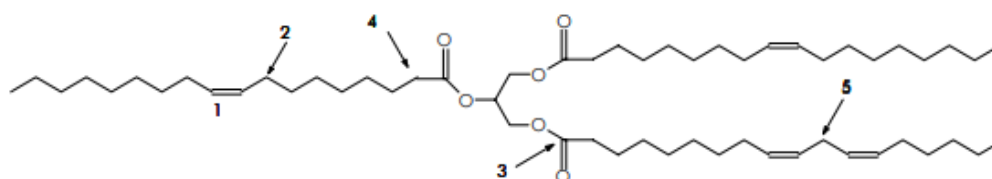


Figura 5. Funcionalidades de uma molécula de triglicerídeo.

No estudo de Park *et al.* (2004a) a síntese do OSE ocorreu a partir da reação do óleo com ácido acético e peróxido de hidrogênio, utilizando como catalisador o Amberlite IR-120 solubilizado em tolueno a $55^\circ C$. O OSE sintetizado apresentou-se como um líquido viscoso. Caracterizando-o por FTIR os autores acompanharam o desaparecimento dos picos referentes a ligações duplas e formação de picos de absorção característicos dos grupos epóxidos (Park *et al.*, 2004a).

A literatura retrata que quando usados anidridos como agentes reticulantes para óleos vegetais modificados, estes, reagem em velocidade maior do que quando utilizadas aminas primárias. O que se justifica devido às aminas promoverem menor densidade de ligações cruzadas. Conforme se varia o agente de cura anidrido utilizado, pode-se gerar poliésteres reticulados ou emborrachados com maiores temperaturas de transição vítrea (Boquillon e Fringant, 2000).

O OSE comercial é muito utilizado como aditivo plastificante ou estabilizador do PVC. Muitas pesquisas visam à utilização do OSE para a síntese de novos polímeros, no entanto, aplicações estruturais do OSE mostraram-se limitadas devido a sua baixa densidade de ligação, limitações térmicas e baixo desempenho mecânico. Limitações que podem ser contornadas por meio da adição de cargas, promovendo melhoras substanciais nestas propriedades (Zhu *et al.*, 2004; Gupta *et al.*, 2010).

2.4 Mecanismos de Cura

O processo de cura em resinas epoxídicas consiste na formação de uma rede tridimensional (reticulada), tais reações são acompanhadas de mudanças nas propriedades físicas e químicas da formulação (Costa *et al.*, 1999b). Estas mudanças são irreversíveis e usualmente ocorrem a partir da incorporação de agentes reticulantes ou por meio da ação de energia térmica.

Do ponto de vista macroscópico, a cinética de polimerização em resinas termofixas ocorre em duas principais etapas: Gelificação e vitrificação (Uglea, 1998), conforme esquematizado na Figura 6. A princípio, ocorre a mistura dos componentes que promove difusão no estado líquido, os reagentes difundem-se para os sítios da reação, esta primeira etapa é caracterizada como indução (a); os monômeros reagem e ligam-se uns aos outros iniciando o crescimento das ramificações e cadeias poliméricas que promovem o aumento na viscosidade do sistema até o ponto de gel, esta etapa caracteriza-se como gelificação (b); o crescimento da rede reticulada prossegue (c); a reação é finalizada com a reticulação total do termofixo, esta última etapa é a vitrificação (d) (Mortimer *et al.*, 2001; Pascault *et al.*, 2002).

Na gelificação o material passa do estado de líquido viscoso para gel elástico, este fenômeno ocorre devido ao crescimento das cadeias lineares e ligações cruzadas. Nesta etapa, coexistem frações de moléculas interligadas e moléculas que ainda não reagiram e à medida que novas ligações são formadas a viscosidade do sistema cresce exponencialmente. Este aumento na densidade de ligações cruzadas promove elevação na massa molar e, conseqüentemente, a redução da mobilidade das cadeias poliméricas, promovendo um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema.

A vitrificação ocorre quando há uma transição do estado gel para o estado vítreo, onde todas as moléculas do sistema formam uma rede densa. Esta etapa tem início quando a T_g do sistema coincide com a temperatura de cura. No ponto de vitrificação o material solidifica-se e as reações são cessadas; após esta etapa as reações são extremamente lentas sendo observadas apenas por fenômenos de difusão.

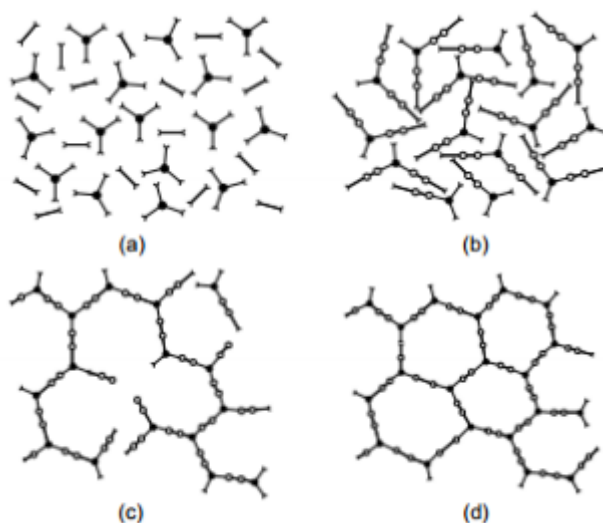


Figura 6. Representação das etapas de cura em polímeros termofixos. (a) indução, (b) gelificação, (c) vitrificação, (d) cura completa (May, 2018).

As propriedades físicas de resinas termorrígidas dependem diretamente das condições de cura, como temperatura, tempo, taxa de cura e reatividade do sistema. Dessa forma é de fundamental importância estabelecer estudos cinéticos das reações, por meio de parâmetros cinéticos pode-se alcançar um controle racional nas propriedades físicas e químicas do sistema (Montserrat e Málek, 1993).

2.4.1 Cinética de Cura

Estudos reportam os processos de cura de resinas epóxi, e uma das técnicas mais empregadas é a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a qual possibilita que os parâmetros definidos em laboratório possam ser usados em escala industrial, de forma a obter resinas de alto desempenho (Roşu *et al.*, 2002).

Estudos cinéticos podem ser introduzidos a partir da equação da taxa básica (Equação 1), que correlaciona taxa de conversão da/dt com a função de concentração dos reagentes $f(\alpha)$ (Turi, 2012). Onde $f(\alpha)$, para cura em sistemas epoxídicos pode ser considerada como $(1-\alpha)^n$ para cinética de ordem n , ou $\alpha^m (1-\alpha)^n$ para cura autocatalítica (Vyazovkin e Sbirrazzuoli, 1999).

$$\frac{da}{dt} = k(T) \cdot f(a) \quad (1)$$

Onde a constante da taxa k depende da temperatura T , $k(T)$, pode ser detalhada através equação de Arrhenius (Equação 2), logo:

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \cdot f(a) \quad (2)$$

Onde A é o fator pré-exponencial, E_a corresponde a energia de ativação e R a constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Para o mecanismo de cura de ordem n (Equação 3), a taxa de conversão é proporcional à concentração do material não reagido $(1-\alpha)$, K é a constante de reação (s^{-1}) e n é o fator exponencial que pode ser um número fracionário ou inteiro (dificilmente superior a 2).

$$\frac{da}{dt} = k \cdot (1 - a)^n \quad (3)$$

Reações autocatalíticas caracterizam-se por apresentarem taxa de reação acelerada, alcançando taxa máxima entre 20 à 40% de reação, neste modelo os produtos da reação são responsáveis por catalisar a reação. Como já mencionado,

os modelos autocatalítico e de ordem n podem ser empregados para analisar os dados obtidos através de análises de DSC em condições isotérmicas e não isotérmicas. Os possíveis picos de reações exotérmicas obtidos nestas análises são usados para determinar parâmetros como fluxo de calor $\Delta h/dt$ e entalpia da reação ΔH_p (Sourour e Kamal, 1976; Turi, 2012).

Para processamentos realizados em condições não isotérmicas, a dependência do tempo pode ser eliminada através da transformação explícita na Equação 4.

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(a) \quad (4)$$

Onde, $\beta = dT/dt$ corresponde a taxa de aquecimento.

2.5 Mecanismos de degradação

2.5.1 Cinética de Degradação térmica

A investigação da cinética de degradação térmica permite determinar valores confiáveis dos parâmetros de reação, como ordem de reação e energia de ativação. Uma vez que por meio da modelagem matemática dos dados é possível encontrar um modelo que melhor descreva a reação.

Há vários modelos disponíveis na literatura que podem ser empregados para determinar o mecanismo cinético e cálculo dos parâmetros reacionais. Estes modelos são classificados como método do ajuste de modelo e método do modelo livre. Para determinar as energias de ativação (E_a) dos compostos do sistema OSE/MTHPA/DEH 35 foram empregados o modelo de Ozawa-Flynn-Wall (método do ajuste de modelo) e Friedman Isoconversional (método do modelo livre).

A extensão de reação (α) é determinada em função da variação de massa, como demonstra a Equação 5.

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \quad (5)$$

Onde: W_0 é a massa inicial da amostra, W_t é a massa da amostra no tempo e W_f é a massa final da amostra.

A dependência da taxa de reação $d\alpha/dt$ com o tempo (t), temperatura (T) e variação de massa da amostra, em uma taxa de aquecimento (β) constante, é expressa na Equação (6).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T) f(\alpha) \quad (6)$$

A constante velocidade $K(T)$ é uma função da temperatura, $f(\alpha)$ é o diferencial da função conversão e $K(T)$ é a constante taxa, como expresso pela Lei de Arrhenius:

$$K(T) = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (7)$$

A combinação das Equações 6 e 7 com condição inicial $\alpha=0$ e $T=T_0$ é mostrado na Equação (8).

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(\chi) \quad (8)$$

2.5.2 Friedman Isoconversional

O método isoconversional mais comum é o de Friedman (Friedman, 1964). É o modelo mais direto para cálculo da energia de ativação efetiva (E_a) em função da conversão de reação (α); onde em cada α , o valor de E_a é estabelecido a partir da inclinação do gráfico de $\ln (d\alpha/dt)_\alpha$ versus $1/T_\alpha$. A energia de ativação (E_a) para cura foi calculada usando o modelo de Friedman, como descrito na Equação (9).

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Onde: α é o grau de conversão, $f(\alpha)$ é a função de α , que depende do mecanismo; A é o fator pré-exponencial (s^{-1}); E_a é a energia de ativação ($J\ mol^{-1}$), β é a taxa de aquecimento ($K\ min^{-1}$); R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta de reação (K).

2.5.3 Ozawa-Flynn-Wall

A energia de ativação para decomposição térmica pode ser calculada através do método isoconversional de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) (Flynn e Wall, 1966; Ozawa, 1976). Neste método é feita a medição das temperaturas associadas aos valores fixos de decomposição térmica dos dados de TGA sob diferentes taxas de aquecimento. É expressa plotando $\ln(\beta)$ versus $1/T$, como mostra a Equação (10).

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{Af(\alpha)}{d\alpha/dT} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

Onde: a inclinação da reta é diretamente proporcional à energia de ativação ($-E_a/RT$); A é o fator pré-exponencial; T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases ($8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Óleo de soja epoxidado (OSE) foi fornecido pela Hobum Oleochemicals (Hamburgo, Alemanha), com peso equivalente em epóxi (EEW) estimado em 238,75 g/Eqv (Samper *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2013; Yadav *et al.*, 2018; Kumar *et al.*, 2020). O endurecedor metil anidrido tetrahidroftálico (MTHPA) e catalisador 2,4,6-tris(dimetilaminometil) fenol (DEH 35) foram fornecidos pela Olin Corporation (São Paulo, Brasil). A Figura 7 mostra as estruturas químicas dos componentes que foram utilizados para a obtenção dos compostos, os grupos químicos reativos na estrutura OSE, MTHPA e DEH 35 encontram-se destacados.

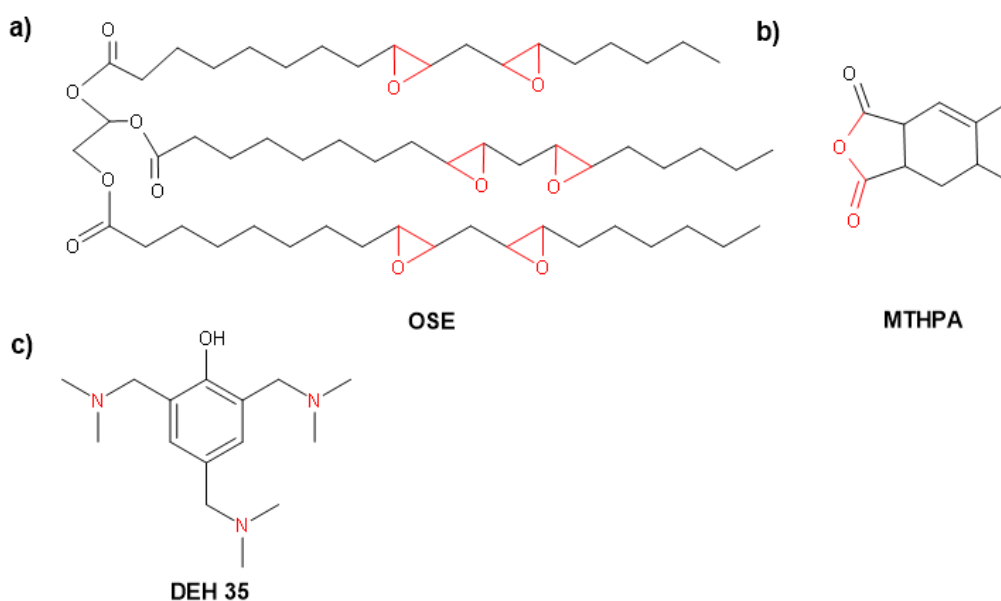


Figura 7. Estruturas químicas dos componentes que foram utilizados. OSE (a); MTHPA (b); DEH35 (c).

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das misturas OSE:MTHPA:DEH35

Na primeira etapa, foram preparadas as misturas dos sistemas OSE/MTHPA/DEH 35 variando-se as concentrações de endurecedor (MTHPA) à 50, 70 e 87 pcr (partes por cem de OSE), e catalisador (DEH35) à 5 e 10 pcr. Os

reagentes foram misturados em um agitador magnético à 800 rpm por 5 minutos em temperatura ambiente ($\sim 35^{\circ}\text{C}$), a fim de garantir uma mistura homogênea e evitar reações indesejadas. As misturas produzidas foram codificadas como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Compostos OSE/MTHPA/DEH 35.

Composições	Óleo de Soja Epoxidado	Endurecedor	Catalisador
		MTHPA	DEH 35
OSE 87:5	100	87	5
OSE 87:10	100	87	10
OSE 70:10	100	70	10
OSE 50:10	100	50	10

3.2.2 Obtenção dos compostos OSE:MTHPA:DEH35 curados

Na segunda etapa, as amostras sob investigação foram submetidas à cura térmica em um forno, sob uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em 9 diferentes temperaturas, de 30°C , 110, 130, 150, 180, 200, 250, 280 e 300°C . Os compostos permaneceram nestas temperaturas por 10 minutos; após o resfriamento foram imediatamente analisadas por FTIR. Esta faixa foi baseada em varreduras de DSC, onde a 30°C nenhuma evidência de cura foi verificada enquanto a 250°C a cura foi concluída. A Figura 8 mostra as amostras após o tratamento térmico à 200°C .

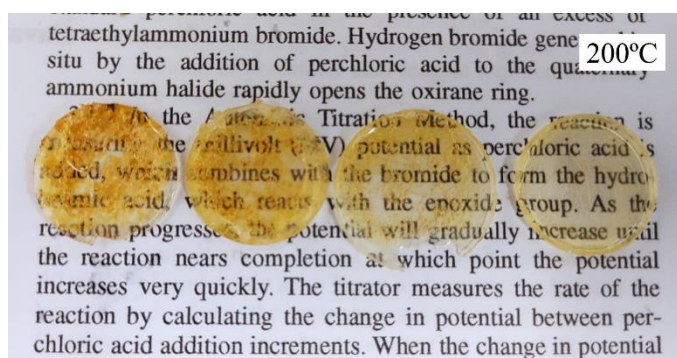


Figura 8. Amostras dos compostos OSE50:10, OSE70:10, OSE87:10 e OSE87:5 curados à 200°C .

3.2.3 Caracterização das Amostras

3.2.3.1 Análise química utilizando Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de compreender as reações e interações químicas que ocorrem nos sistemas OSE/MTHPA/DEH 35, foram coletados os espectros de FTIR antes da cura e nas temperaturas de cura mencionadas no item 3.2.2. As análises foram realizadas com o acessório de refletância total acentuada (ATR), em um espectrômetro Spectrum 400 Series da Perkin Elmer (Waltham, MA, USA), com 32 varreduras, em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}

3.2.3.2 Investigação da cura utilizando FTIR

A fim de avaliar a influência da variação de temperatura nas interações químicas e no grau de conversão, com base nas reações características de cura, as amostras foram submetidas ao procedimento mencionado no item 3.2.2; e foram imediatamente analisadas por FTIR.

O grau de conversão (α) foi calculado a partir de uma adaptação da Lei de Beer-Lambert (Rueggeberg *et al.*, 1990), conforme mostra a Equação 11. Em que selecionam-se uma banda de referência (A_R) que permanece constante durante a reação de cura, neste estudo a banda selecionada foi à 1780 cm^{-1} que é característica a deformação assimétrica do grupo C=O, e a outra banda selecionada corresponde aos grupos funcionais reativos que reagiram no decorrer da cura, neste caso, a banda selecionada foi à 830 cm^{-1} , associada ao grupo epóxido (A_C) que diminuí ao longo da reação de cura (Cholake *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2020).

$$\alpha = 1 - \frac{\left(\frac{A_C}{A_R}\right)_t}{\left(\frac{A_C}{A_R}\right)_0} \quad (11)$$

3.2.3.3 Investigação da cura por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A cura não isotérmica das misturas foi investigada por calorimetria diferencial de varredura (DSC), utilizando o equipamento de DSC Q20 TA instruments (New Castle, DE, USA). As amostras com massa em torno de 5mg foram seladas em painéis de alumínio sob fluxo de gás nitrogênio de 50 ml/min; foram submetidas à programação térmica em três etapas: aquecimento de 25 a 250°C, resfriamento até 25°C a uma taxa de resfriamento de 50°C/min e reaquecimento até 250°C, a taxas de aquecimento de 3, 5, 10, 15 e 20°C/min.

A Figura 9 ilustra as curvas de DSC para todos os compostos do sistema OSE/MTHPA/DEH 35 nos três estágios da programação de temperatura empregada: aquecimento, resfriamento e reaquecimento.

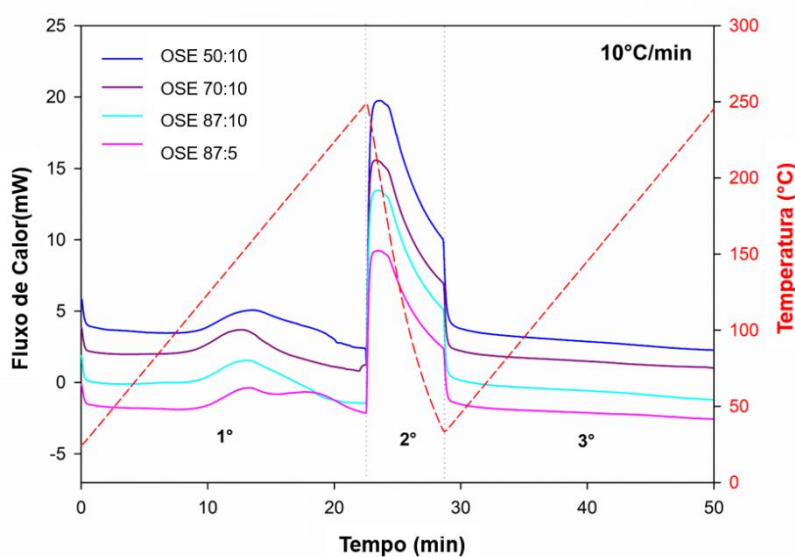


Figura 9. Curvas de DSC para toda programação de temperatura aplicada.

A partir da integração dos picos exotérmicos foram obtidos os parâmetros cinéticos de cura para os compostos do sistema. Os cálculos destes dados foram realizados por meio do software *INTEGRAL*.

A partir da curva de fluxo de energia (J) versus o tempo (t), para cada evento térmico são traçadas tangentes e estabelecido os pontos iniciais e finais. O grau de conversão de cura (α) foi calculado como uma função do tempo pela área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final, como mostra a Equação 12:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (12)$$

O parâmetro E_0 , que corresponde à área entre o pico J e a linha de base J_0 , é a energia total liberada durante o evento exotérmico, Equação 13.

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (13)$$

Onde: t_1 e t_2 são os momentos iniciais e finais do evento térmico. A velocidade de alteração de fase (cura) “ c ” é exibida na Equação 14:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (14)$$

A partir destes dados, podem ser calculados o pico (máximo) e as taxas de cura média. A conversão de cura (α) e a taxa de conversão (c) podem ser expressas como funções da temperatura (T), conhecendo a relação linear entre o tempo e a temperatura durante o evento, como descrito na Equação 15:

$$T = T_1 + \varphi(t - t_1) \quad (15)$$

Onde: T_1 é a temperatura da amostra no ponto de partida, e φ é a taxa (constante) de aquecimento ou de resfriamento durante o evento. A entalpia, pois a mudança de fase ocorre em pressão constante, é calculada a partir do E_0 , da fração de polímero W_p e da massa da amostra m_s , Equação (16):

$$\Delta H = \frac{E_0}{W_p m_s} \quad (16)$$

3.2.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos compostos foi investigada por análise termogravimétrica (TGA). As amostras não curadas com massa em torno de 5mg, sob atmosfera inerte de nitrogênio foram submetidas à programação de aquecimento de 25 a 600°C, utilizando as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min, a um fluxo de gás de 50 ml/min.

Os parâmetros cinéticos de degradação térmica foram obtidos a partir da análise dos dados e integração dos picos de DTG, que foram executados com auxílio do software *INTEGRAL*.

A modelagem cinética dos dados foi realizada pelo *software Kinetics Neo da Netzch*. Os dados de DTG foram modelados aplicando os modelos de Friedman Isoconversional e Ozawa-Flynn-Wall.

4 RESULTADOS

4.1 Análise química por FTIR

Os espectros de FTIR dos sistemas OSE/MTHPA/DEH 35 coletados a 30°C (não curados) são mostrados. Na Figura 10 (a) as bandas de absorção características das vibrações do estiramento axial do OSE CH (CH₂/CH₃) foram identificadas em 2929 e 2856 cm⁻¹; em 1736 cm⁻¹ a banda associada ao estiramento axial do grupo éster carbonila (C=O); a 1454 e 1383 cm⁻¹ devido à deformação por flexão simétrica e assimétrica do metil (CH₃); bandas de alongamento em 1237 e 1100 cm⁻¹ relacionadas ao alongamento assimétrico da ligação éster (CO); bandas a 1158 cm⁻¹ relacionadas a vibração do éster (CO); e em 832 cm⁻¹ devido as vibrações de estiramento COC do anel epóxido (Raghunath *et al.*, 2018). As bandas características das vibrações de absorção do MTHPA associadas aos grupos carbonila (deformação axial simétrica e assimétrica da carbonila (CO) estão exibidas no espectro em 1860 e 1785 cm⁻¹, a intensidade relativa destas bandas aumentou devido à adição de maiores teores de anidrido (MTHPA) aos sistemas (Figura 10b) (Silva *et al.*, 2020). A Tabela 3 exhibe as vibrações características do MTHPA e DEH 35.

Na região da carbonila associada ao OSE foi observada a divisão da banda e formação (1736 e 1703 cm⁻¹) de um ombro para OSE 50:10, associada a carbonila livre (1736 cm⁻¹) e um deslocamento para 1703 cm⁻¹ (~29 cm⁻¹), sugerindo presença de carbonila ligada por hidrogênio; este comportamento sugere interação secundária entre os segmentos carbonila do OSE e os grupos OH ou NH do catalisador (DEH 35) (Konwar *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2020). Comportamento semelhante foi relatado por Jin *et al.* (Jin e Park, 2008) em blendas DEGBA/ OSE, verificaram interação via ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila da matriz epóxi e os grupos carbonila do OSE. O esquema sugerido para as interações por ligação de hidrogênio entre o OSE e DEH 35 é mostrado na Figura 11.

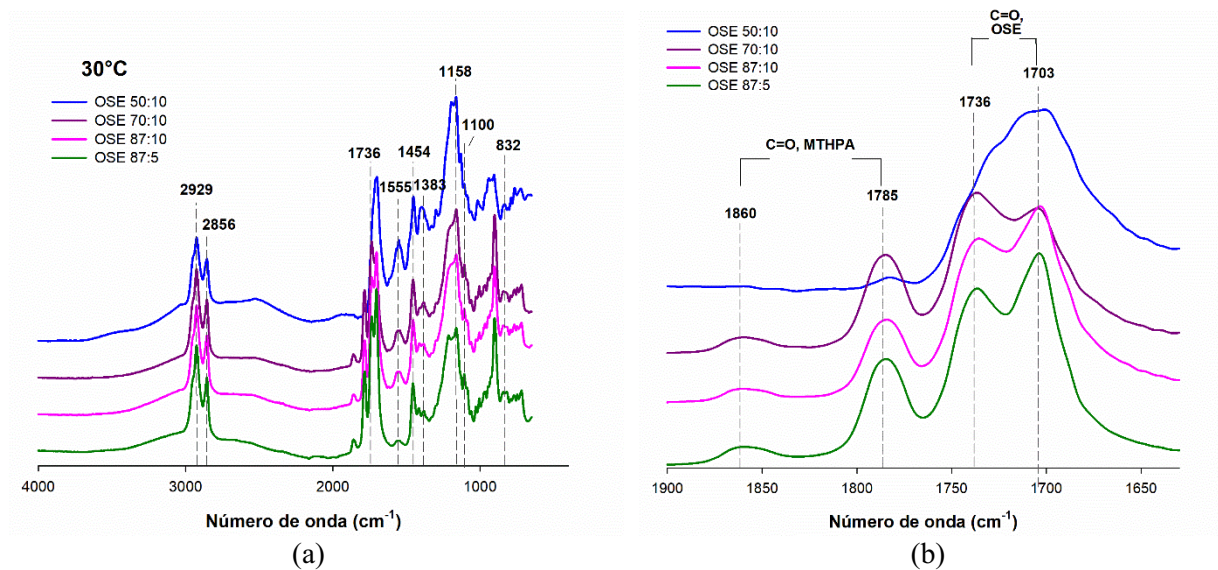


Figura 10. (a) Espectros de FTIR para os compostos não curados (30 °C) do sistema OSE/M/D. (b) Espectros ampliados na faixa de 1900 a 1650 cm^{-1} .

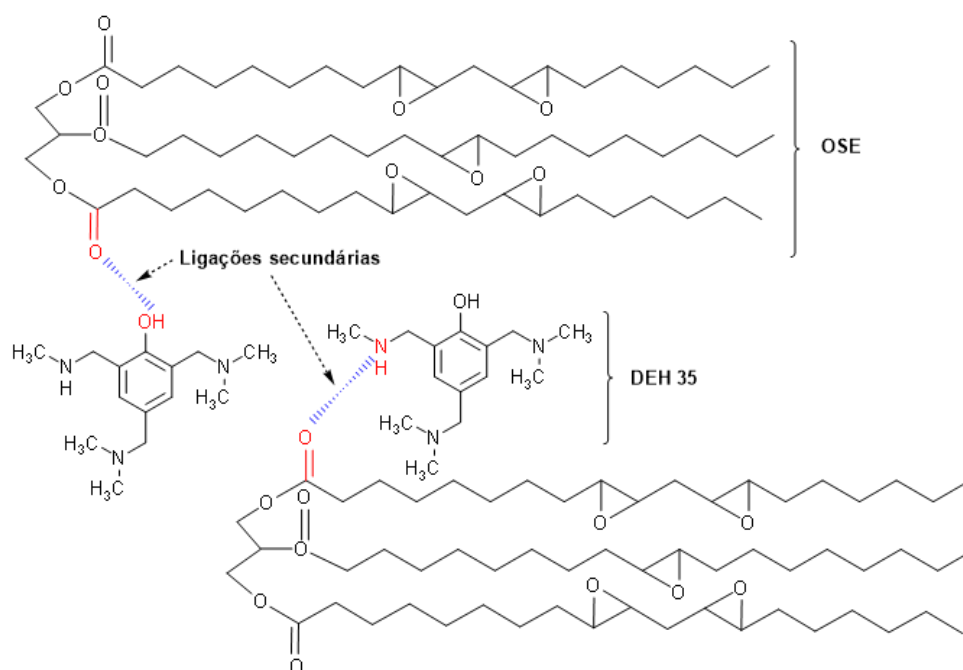


Figura 11. Reações secundárias do tipo pontes de hidrogênio entre o OSE e DEH 35

Os espectros de FTIR foram usados para elucidar a cura dos compostos a 180°C (Figura 12 (a)). O aumento da temperatura conduziu as reações de reticulação, com diminuição das bandas de vibração de alongamento em 832 cm^{-1} associadas ao anel epóxido (COC), sugerindo que os grupos epóxi reagiram com o MTHPA para formar uma rede reticulada, comportamento semelhante foi relatado por Khundamri *et al.* (2019). Para o composto OSE 87:5 foi observado o completo

desaparecimento da banda em 832 cm^{-1} , indicando que todos os grupos epóxidos foram consumidos, o que não foi verificado para as demais composições.

Tabela 3 - Vibrações das bandas atribuídas ao MTHPA e DEH 35.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo característico
2929	CH_2 Alongamento
2856	CH_3 Alongamento
1860	$-\text{C}=\text{O}$ Deformação axial simétrica
1785	$-\text{C}=\text{O}$ Deformação axial assimétrica
1454	$-\text{CH}_2$ Deformação angular simétrica

A Figura 12 (b) mostra os espectros ampliados em uma faixa de comprimento de onda entre 1900 a 1650 cm^{-1} , evidenciando as mudanças nas bandas da carbonila (CO) após a cura em 180°C . As bandas de absorção em 1860 e 1785 cm^{-1} exibiram diminuição na intensidade relativa, indicando o progresso da cura, ou seja, o anel anidrido é aberto, através da ação da temperatura e catalisador, e reage com grupos epóxidos formando ligações ésteres. Além disso, o composto OSE 87:5 apresentou uma redução em torno de $50,64\%$ maior na área das bandas da carbonila (1860 e 1785 cm^{-1}) em comparação com os compostos com maiores concentrações de catalisador (OSE 87:10), apontando que para esta composição mais grupos anidrido foram consumidos durante a cura.

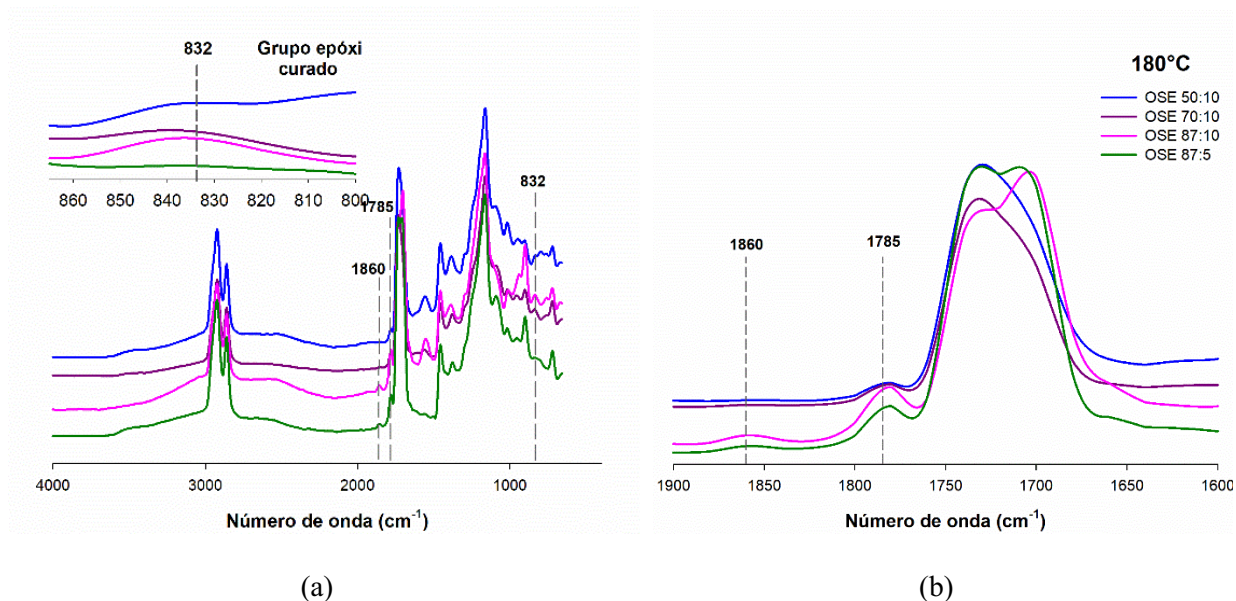


Figura 12. Espectros de FTIR dos compostos OSE/MTHPA/DEH 35 curados a 180°C . (b) Espectros ampliados na faixa de 1900 a 1500 cm^{-1} .

As reações de cura foram acompanhadas através da evolução dos grupos químicos reativos por meio de FTIR. Os espectros foram coletados para as amostras submetidas as temperaturas 30 °C a 180 °C, como mostra a Figura 13 para OSE 87:5 (espectros dos demais compostos estão no material suplementar). Observa-se o surgimento de uma pequena banda na região do OH ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) e a diminuição gradual com o aumento da temperatura de cura da banda característica do grupo epóxido (832 cm^{-1}), conforme acima mencionado (Altuna *et al.*, 2011; Ding *et al.*, 2015; Ding *et al.*, 2016; Shen e Robertson, 2020). A Figura 14 mostra as reações propostas para o OSE curado com MTHPA/DEH 35.

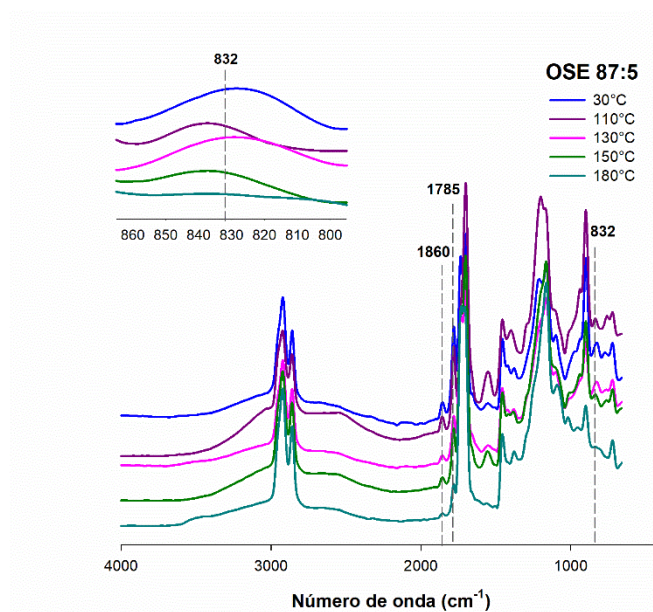


Figura 13. Espectros de FTIR do composto OSE 87:5: acompanhamento da cura nas temperaturas indicadas.

A Figura 14 ilustra as sugeridas reações que ocorrem com o MTHPA, em presença do catalisador DEH 35. Bases de Lewis como as amins terciárias (DEH35), são incorporadas como iniciadores em sistemas epóxi para otimizar o tempo de reação em temperaturas elevadas (Pan *et al.*, 2011). No mecanismo proposto na Figura 14, o DEH35 promove a ruptura do anel do MTHPA, que resulta na formação de um ânion; seguido pela propagação da reação pelo ataque do ânion ao grupo epóxido, formando um ânion éster-alcóxido. Estas espécies de propagação são formadas por uma ligação éster e ânion carboxílica por reação com o anidrido (Boquillon e Fringant, 2000; Thomas *et al.*, 2008).

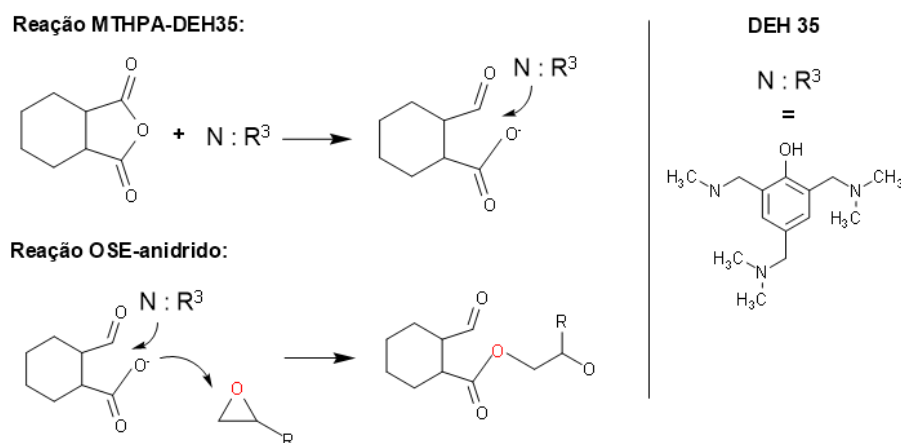


Figura 14. Mecanismo de reação da abertura do anel epóxido pelo MTHPA, iniciada por DEH35.

Para melhor compressão da conversão de cura (α) nos sistemas OSE/MTHPA/DEH 35, o grau de conversão foi calculado aplicando da Lei de Beer-Lambert modificada (Equação 11) através da integração dos espectros de FTIR. A banda adotada como referência foi a 2929 cm^{-1} (associada ao estiramento axial do CH), devido não estar envolvida nas reações de cura. A banda a 832 cm^{-1} (associada à vibração de estiramento do grupo epóxido) foi adotada para a conversão de cura, uma vez que o decréscimo gradual indica abertura do anel epóxido, ou seja, a conversão do grupo epóxido durante a cura. A Figura 15 mostra o grau da conversão em função da temperatura dos sistemas OSE/MTHPA/DEH 35, que mostraram comportamento sigmoidal em 'S' sem descontinuidades, indicando mecanismo de cura autocatalítica (Barros *et al.*, 2020).

Para sistemas que apresentam mecanismo de cura autocatalítica, na etapa inicial definida como indução (α entre 0 e 5%), a reação entre os grupos epóxidos e anidrido ocorre lentamente, o catalisador DEH 35 atua na abertura do anel do anidrido (MTHPA) produzindo ácido carboxílico, promovendo então as reações de reticulação; a medida em que a cura se desenvolve a velocidade de reação é acelerada (α entre 5 e 90%), aumentando a densificação de reticulação no sistema; na etapa final (α entre 90 e 100%) a velocidade de reação diminuí, devido a diminuição da mobilidade monômeros, nesta etapa a cura passa a ser controlada por mecanismos de difusão (Wang *et al.*, 2008).

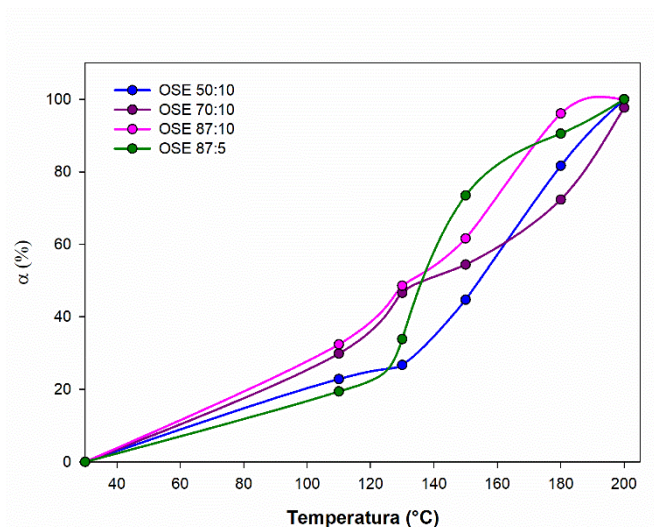


Figura 15. Grau de conversão de cura determinado através da Lei de Beer-Lambert.

A Figura 15 mostra que para os compostos OSE 87:10, OSE 70:10 e OSE 50:10, conforme há o aumento no teor de anidrido e temperaturas de cura, estes apresentaram maiores conversão de cura. Sugerindo que a maior disponibilidade de grupos anidrido no sistema contribui para maiores taxas de reação de cura. À temperatura de 110 °C o composto OSE 87:10 apresentou $\alpha = 32,38\%$, enquanto o OSE 50:10 apresentou $\alpha = 22,82$, este comportamento seguiu até a 150°C, em que α apresentou maiores conversões a medida em que o teor de anidrido aumentava nos compostos, acima de 160°C o OSE 70:10 ($\alpha = 54,41\%$) apresentou uma diminuição no grau de conversão.

A influência do teor de catalisador DEH 35 e temperatura de cura nas conversões foram observadas. OSE 87:10 apresentou maiores conversões de cura, em 110°C exibiu conversão 40% maior que o OSE 87:5; a 180°C o OSE 87:10 apresentou $\alpha = 96,12\%$, enquanto o OSE 87:5 exibiu $\alpha = 90,47\%$. É relatado (Supanchaiyamat *et al.*, 2012) que o aumento no conteúdo de catalisador amina induz maiores graus de conversão em sistemas termofixos a base de óleo de linhaça epoxidado. As conversões de cura para os demais compostos (OSE 70:10 e OSE 50:10) a 180°C foi 72,33 e 81,68%. Portanto, o composto OSE 87:10 apresentou maior eficiência na taxa de conversão de cura.

4.2 Medições de DSC

Varreduras de DSC dos compostos OSE/MTHPA/DEH 35 adquiridas sob condições não isotérmicas são apresentadas na Figura 16. O aumento da taxa de aquecimento de 3 a 20°C/min promoveu o deslocamento dos picos para faixas de temperaturas maiores, ilustrado na Figura 16 (a) (as curvas para os demais compostos são mostradas no material suplementar). Todos os compostos apresentaram um pico exotérmico devido à cura, que é atribuído a uma reação de abertura de anel epóxi e progresso da reticulação (Chen *et al.*, 2017).

As temperaturas de pico (T_p) foram observadas em 160, 151, 155, 149°C para os compostos OSE 50:10, OSE 70:10, OSE 87:10 e OSE 87:5, na taxa de 10°C/min, indicando que a proporção 87:5 (MTHPA:DEH 35) apresentou cura em menor temperatura, comparado as outras composições (Figura 16 b), sugerindo uma maior reatividade do sistema, de modo similar relatado em estudos na literatura de sistema DGEBA-OSE reticulado com MTHPA (Park *et al.*, 2004b; Altuna *et al.*, 2019). Em maiores taxas de aquecimento foi verificado maior T_p para OSE 87:5 (164 e 166°C nas taxas de 15 e 20°C/min) em comparação com o sistema OSE 87:10 (158 e 157°C nas taxas de 15 e 20°C/min), sugerindo que em maiores taxas de aquecimento o sistema apresenta maior reatividade para maiores teores de catalisador. Este mesmo comportamento também foi observado em um sistema epóxi catalisado por diamina (DGEBA-DMBA) (Montserrat *et al.*, 1995).

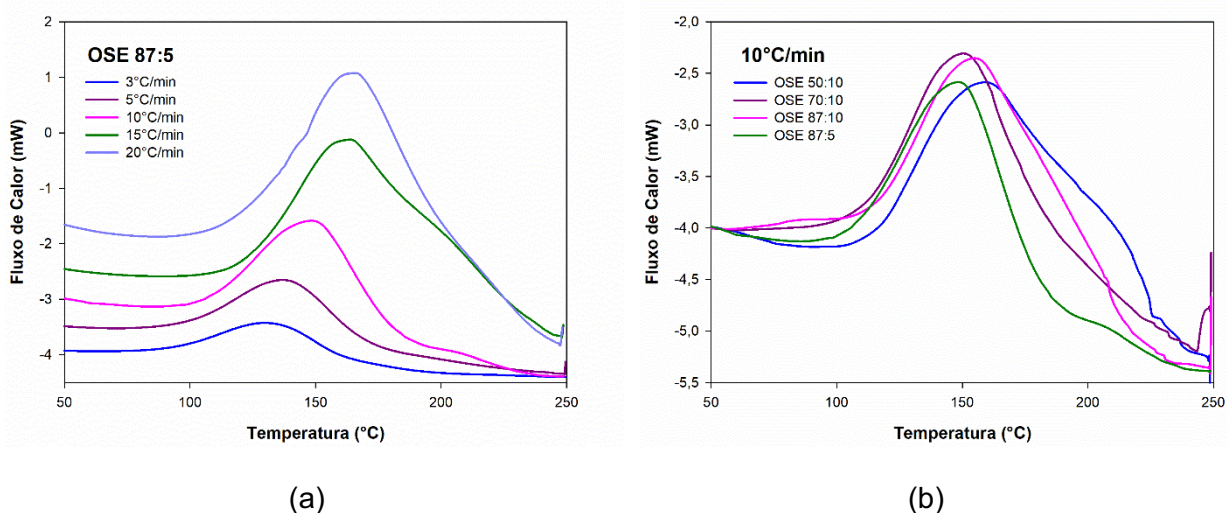
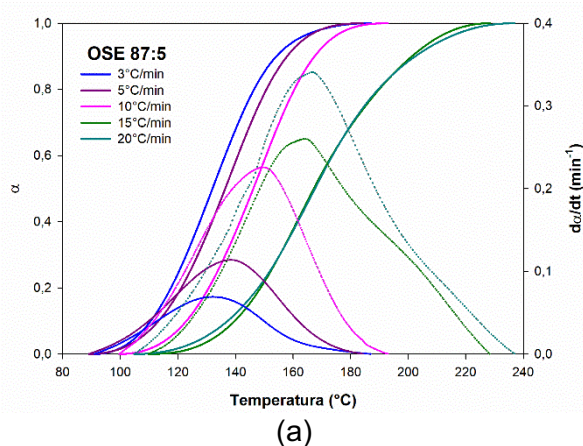


Figura 16. Varreduras de DSC para (a) OSE 87:5, (b) todos os compostos do sistema OSE/M/D a 10°C/min.

A conversão de cura (α) (eixo da direita - linha contínua) e a taxa de conversão (eixo da esquerda - linha pontilhada) em função da temperatura, para os compostos do sistema OSE/MTHPA/DEH 35, acompanhados sob diferentes taxas de aquecimento, são mostrados na Figura 17. Todas as curvas exibiram aspecto sigmoidal, em “S”, indício de processo cura sem descontinuidades (Nonahal *et al.*, 2018). O aumento na taxa de aquecimento promoveu o deslocamento das sigmóides para maiores faixas de temperatura. A figura 17 (c) mostra que com o aumento da concentração de catalisador a conversão de cura ocorreu em uma taxa mais elevada, ou seja, a cura é mais acelerada com a adição de catalisador.

As curvas sigmóides atribuídas às reações de cura podem ser divididas em três etapas de reação:

- Na 1ª etapa, de 0 a 5%, verifica-se uma taxa de conversão lenta em consequência da catalisação de centros ativos que se dá nesta fase inicial;
- 2ª etapa compreende de 5 a 90% do grau de conversão, a taxa de cura aumenta em razão da maior disponibilidade dos grupos funcionais e a mais fácil movimentação das moléculas durante a reticulação do sistema;
- 3ª etapa, refere-se à conversão entre 90 a 100%, neste estágio a cura segue em taxa lenta, pois há o aumento na viscosidade do sistema e menor presença de grupos funcionais reativos (Park e Jin, 2004).



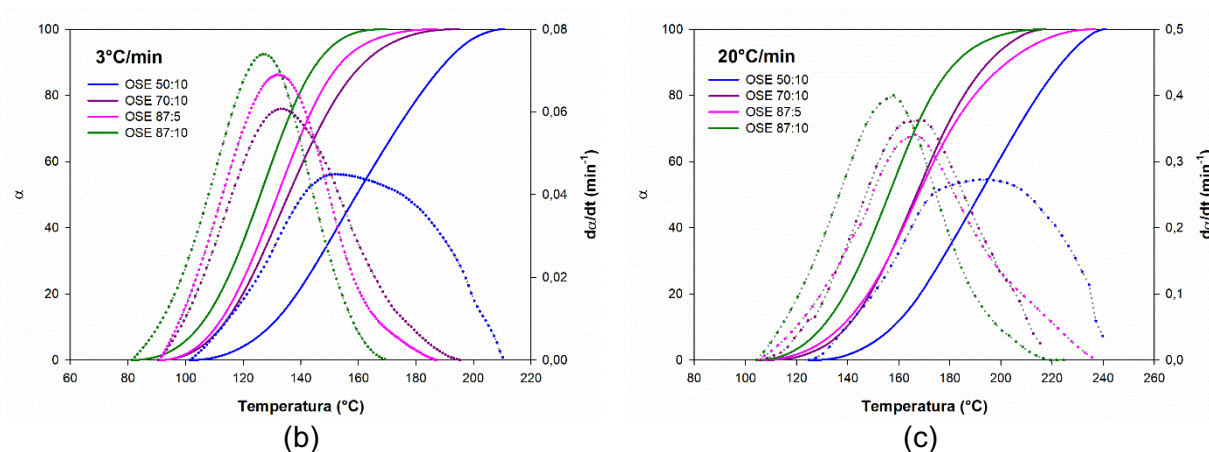


Figura 17. Taxa de conversão e grau de conversão em função da temperatura para (a) OSE 87:5, todos os compostos do sistema OSE/MTHPA/DEH 35 a 3°C/min, (c) 20°C/min.

Os parâmetros de cura, ou seja, a taxa máxima de cura (C_{max}) e a entalpia de reação (ΔH) computados a partir de varreduras DSC para os compostos OSE/MTHPA/DEH 35 são apresentados na Tabela 4. O aumento das taxas de aquecimento resultou em maiores valores de C_{max} , o que está relacionado ao efeito do tempo. C_{max} aumentou com a adição de MTHPA no sistema, sugerindo que as composições de OSE 87:10 e OSE 87:5 apresentaram maiores taxas de cura, ou seja, cura mais rápida. A proporção de DEH 35 não apresentou influência significativa no C_{max} para as composições com 87 pcr de MTHPA.

O ΔH , obtido por meio da integração direta dos picos de DSC para os compostos OSE/MTHPA/DEH 35, é mostrado na Figura 18. Em baixas taxas de aquecimento, maiores valores de ΔH são observados nos compostos formulados com menores teores de anidrido, $\Delta H = 181$ e 160 J/g, para OSE 50:10 e OSE 87:10, respectivamente, na taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. No entanto, em taxas de aquecimento mais elevadas ($>15^\circ\text{C}/\text{min}$), o ΔH registrado foi maior para os compostos com maior teor de anidrido: $\Delta H = 94$ e 155 J/g, para OSE 50:10 e OSE 87:10. Logo, tanto a taxa de aquecimento quanto o teor de MTHPA podem ser utilizados como ferramentas adequadas para controlar a cura destes sistemas, como exigido em processos industriais (Jaques *et al.*, 2020).

Em relação ao teor de DEH 35, isto é, OSE 87: 5 e OSE 87:10, 10 pcr de DEH 35 resultou em valores de ΔH mais elevados a taxas de aquecimento de até $15^\circ\text{C}/\text{min}$; no entanto, a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, uma ligeira diminuição na entalpia de cura é observada para OSE 87:10, o que pode estar associado a uma taxa de cura inicial mais rápida o que induz um elevado número de sítios de

propagação, logo, uma gelificação mais rápida do sistema, podendo diminuir a conversão de cura, uma vez que ocorrendo gelificação precoce do sistema, a reação de cura torna-se governada por difusão (Anusic *et al.*, 2019).

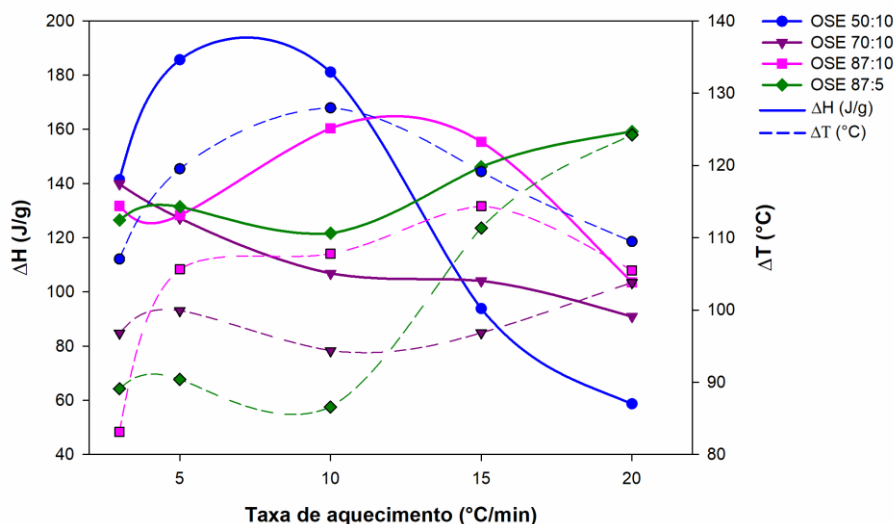


Figura 18. Efeitos das diferentes taxas de aquecimento sob o ΔH (J/g) e ΔT ($^{\circ}\text{C}$) nos sistemas OSE/M/D.

Os resultados obtidos para E_a estão apresentados na Figura 19, pode-se observar claramente que o sistema OSE 50:10 apresentou tendência energética diferente em relação aos demais sistemas OSE/MTHPA/DEH 35. O sistema OSE 50:10 apresentou aumento em E_a conforme o progresso de α , com valor máximo de 116,25 kJ/mol em $\alpha = 0.8$, enquanto que os demais compostos apresentaram tendência oposta, ou seja, maiores teores de MTHPA promoveram menores barreiras energéticas, contribuindo para cura mais facilitada. O aumento no teor de catalisador, promoveu diminuição na E_a , i.e., 60.91 e 48.78 kJ/mol em $\alpha = 0.5$, para OSE 87:5 e OSE 87:10, respectivamente. Aumento em E_a nas fases finais de conversão ($\alpha > 0.9$) pode ser atribuído a maior densidade de reticulação, maior peso molecular e menor disponibilidade de grupos reativos nesta fase final (Chen *et al.*, 2017). É retratado que em graus de conversão acima de 0.8 a cinética da reação passa a ser controlada por difusão e pelos efeitos da volatilização do anidrido (Ručigaj *et al.*, 2014).

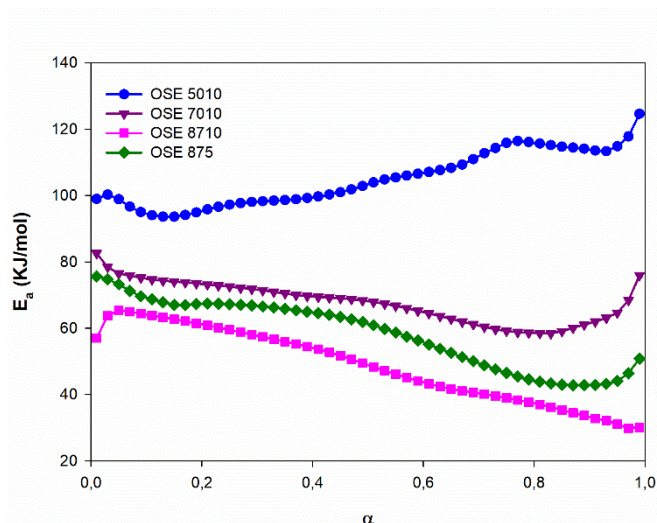


Figura 19. Variação de E_a em função do grau de cura (α) calculada pelo método de Friedman Isoconversional.

Tabela 4 - Parâmetros de cura para os compostos OSE 50:10, OSE 70:10, OSE 87:5 e OSE 87:10.

Composições	Φ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	3	5	10	15	20
OSE 50:10	C_{\max} (min^{-1})	0,0442	0,0732	0,1381	0,2106	0,2728
	$T_{0.01}$ ($^{\circ}\text{C}$)	102	101	107	118	130
	T_P ($^{\circ}\text{C}$)	150	154	160	178	193
	$T_{0.99}$ ($^{\circ}\text{C}$)	209	221	235	237	239
	ΔH (J/g)	141	185	181	93	58
OSE 70:10	C_{\max} (min^{-1})	0,0607	0,1051	0,2137	0,2932	0,3623
	$T_{0.01}$ ($^{\circ}\text{C}$)	93	91	100	107	111
	T_P ($^{\circ}\text{C}$)	133	138	151	161	168
	$T_{0.99}$ ($^{\circ}\text{C}$)	189	191	194	204	215
	ΔH (J/g)	139	127	106	104	90
OSE 87:10	C_{\max} (min^{-1})	0,0732	0,1082	0,1704	0,2825	0,3999
	$T_{0.01}$ ($^{\circ}\text{C}$)	82	92	107	107	107
	T_P ($^{\circ}\text{C}$)	127	141	156	158	157
	$T_{0.99}$ ($^{\circ}\text{C}$)	166	197	214	221	212
	ΔH (J/g)	132	128	160	155	103
OSE 87:5	C_{\max} (min^{-1})	0,0690	0,1122	0,2257	0,2601	0,3408
	$T_{0.01}$ ($^{\circ}\text{C}$)	93	90	102	114	108
	T_P ($^{\circ}\text{C}$)	132	138	149	164	166
	$T_{0.99}$ ($^{\circ}\text{C}$)	182	180	188	225	233
	ΔH (J/g)	126	131	121	146	159

4.3 Termogavimetria (TG)

A Figura 20 ilustra os gráficos de TG e taxas de degradação (da/dt) a uma taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$; para todos os compostos do sistema OSE/MTHPA/DEH 35 foram evidenciadas duas etapas de decomposição.

A primeira etapa é associada à volatilização do endurecedor (MTHPA) não reagido, sugerindo que a razão de anidrido adicionada pode estar em excesso. A perda de massa observada nesta etapa foi maior com o aumento do conteúdo de anidrido nos compostos, corroborando com a literatura (Gerbase *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2016; Jaques *et al.*, 2020).

Nesta etapa de decomposição, observou-se que a estabilidade térmica dos compostos foi maior a medida em que o teor de endurecedor aumentou. Estes resultados mostram concordância aos efeitos observados nos dados de DSC (Figura 18); uma vez que, em taxas de aquecimento mais elevadas ($\geq 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$), a entalpia de cura (ΔH) foi maior para os compostos com maior conteúdo de endurecedor. Indicando maior densidade de reticulação para estes, o que favorece o aumento na estabilidade térmica.

A segunda etapa de perda de massa caracteriza a decomposição da rede reticulada do OSE. Nesta etapa de decomposição, observou-se que o aumento no teor de catalisador (de 5 para 10 pcr) promoveu maior estabilidade térmica para o OSE 87:10, uma vez que o aumento no teor de catalisador favorece maior extensão de reação entre o MTHPA e o OSE (Ručigaj *et al.*, 2014). A Tabela 5 exibe os parâmetros de degradação para os compostos.

Tan *et al.* (2011) relataram comportamento de decomposição térmica semelhante em sistemas OSE/Metil anidrido hexahidroftálico (MHHPA) /2-etil-4metilimidazol (Pham e Marks), que apresentaram duas etapas de decomposição térmica.

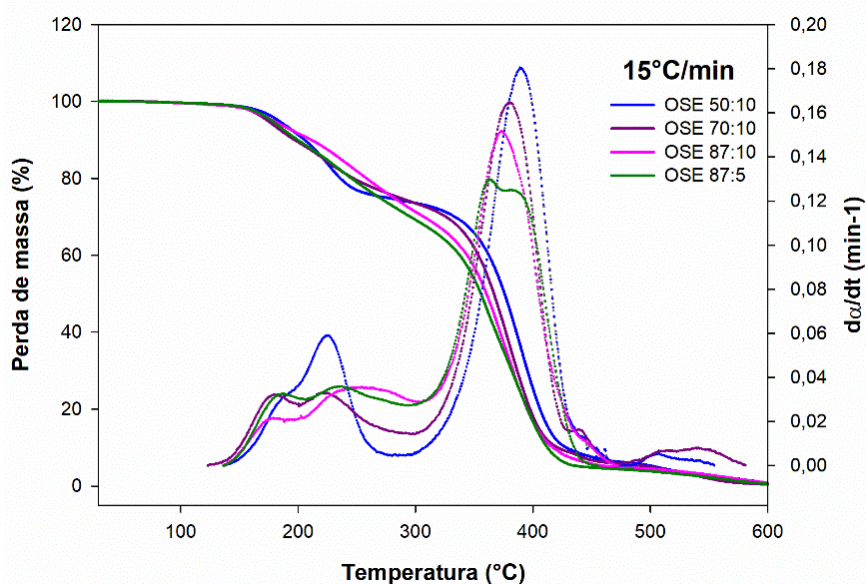


Figura 20. Curvas de perda de massa e taxa de degradação para os compostos OSE/MTHPA/DEH 35 a uma taxa de aquecimento de 15°C/min.

Tabela 5 - Parâmetros de degradação obtidos na taxa de aquecimento de 15°C/min

Composição	OSE 50:10	OSE 70:10	OSE 87:10	OSE 87:5
d_{max} (min ⁻¹)	0,1806	0,1645	0,1518	0,1297
$T_{0.05}$ (°C)	190	178	189	183
$T_{0.50}$ (°C)	375	366	359	354
$T_{0.99}$ (°C)	541	569	460	440
$t_{1/2}$ (min)	15,40	15,55	14,57	14,19
Perda de massa ¹ (%)	25,2	24,11	27,18	29,5
Perda de massa ² (%)	74,8	75,54	72,80	70,5
Perda de massa (%) _{Total}	100	99,65	99,98	100

A Figura 21 exibe as energias de ativação calculadas para a primeiro estágio de decomposição térmica a partir dos métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall (Flynn e Wall, 1966; Ozawa, 1976) e Friedman (Friedman, 1964). Os resultados mostram que as E_a calculadas pelos dois métodos apresentaram boa concordância e variações coincidentes.

Para o OSE 70:10 em $\alpha = 0.5$, o valor calculado por Friedman foi $E_a = 26.80$ kJ/mol enquanto para Ozawa-Flynn-Wall $E_a = 38.59$ kJ/mol os resultados observados entre os dois modelos diferem devido a diferentes aproximações matemáticas utilizadas, entretanto os valores e o perfil de E_a observados para os compostos investigados apresentam tendências similares.

A partir dos resultados exibidos observou-se que as energias de ativação calculadas variam em função dos diferentes teores de anidrido e catalisador nos compostos. Os valores de E_a em $\alpha = 0.1$ e 0.5 para o OSE 87:10 variaram entre 119.20 e 66.90 kJ/mol, enquanto que para o OSE 87:5 variaram entre 39.22 e 59.72 kJ/mol; o que pode ser atribuído ao maior teor de catalisador em OSE 87:10, que favorece maior densidade de reticulação, conseqüentemente a estabilidade térmica é maior.

Avaliando os efeitos da variação no teor de anidrido no comportamento de E_a , para $0 < \alpha < 0.25$ foi observado que os valores de E_a aumentaram com o aumento do teor de anidrido. No entanto, para $\alpha > 0.25$ foi observado um crescimento de E_a para OSE 50:10, enquanto OSE 87:10 mostrou valores decrescentes; este comportamento pode ser associado a volatilização do anidrido não reagido, uma vez que o composto com maior teor de anidrido apresenta uma redução na barreira energética em $\alpha > 0,25$ (Tsanaktsis *et al.*, 2015; Arshad *et al.*, 2017).

Em relação aos efeitos da variação do conteúdo de anidrido em E_a para o intervalo $0 < \alpha < 0.25$ foi observado que E_a aumentou com a adição de MTHPA. No entanto, para $\alpha > 0.25$ foi observado o decréscimo nos valores de E_a para para os compostos com maior teor de anidrido (OSE 70:10 e OSE 87:10), tal redução na barreira energética pode ser atribuída a volatilização do anidrido não reagido (Tsanaktsis *et al.*, 2015; Arshad *et al.*, 2017).

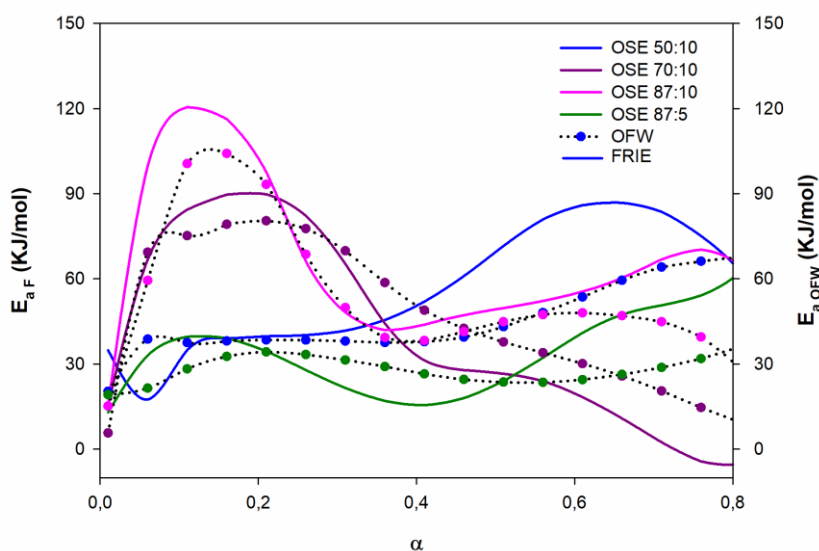


Figura 21. Energia de ativação de degradação térmica versus graus de conversão calculadas a partir dos métodos isoconversionais de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall.

A Figura 22 exibe as energias de ativação associadas à cura e degradação em função da conversão de reação. A forma das curvas de E_a associada à degradação sugere que o processo ocorreu em mais de um estágio, indicando que o consumo dos grupos reativos ocorre por meio de reações competitivas (degradação e cura). Logo, as curvas de E_a podem sugerir para qual destas reações o consumo dos grupos reativos é mais favorável (Tudorachi e Mustata, 2020; Jaques *et al.*, 2021).

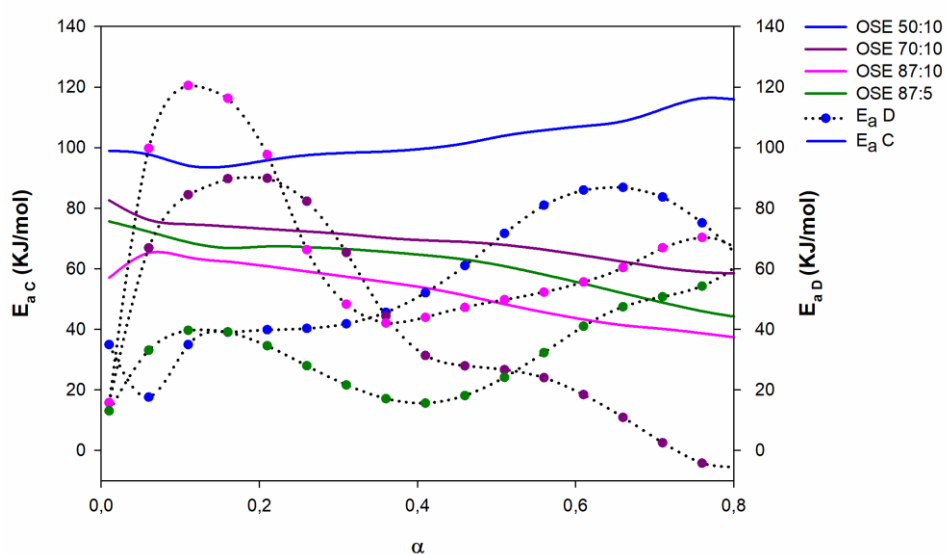


Figura 22. Energia de ativação de cura ($E_a C$) e decomposição ($E_a D$) versus conversão de cura calculadas a partir dos métodos de Friedman isoconversional.

A partir da Figura 22 pode-se verificar diferentes tendências energéticas conforme a variação no teor de anidrido nos compostos. Para OSE 50:10 durante toda extensão de reação, E_a de Cura foi significativamente maior que E_a de degradação, com uma variação de até 80,49 kJ/mol, apontando que a decomposição de MTHPA foi predominante em relação a cura. O aumento no teor de anidrido para OSE 70:10, na faixa de conversão de $0,07 < \alpha < 0,3$, E_a de cura foi maior que E_a de degradação, indicando que no estágio inicial a cura foi mais favorável que a decomposição, e para $\alpha > 0,3$, verificou-se E_a de cura excede E_a de degradação.

No que se refere à variação do teor de anidrido nos compostos, para OSE 87:10, no intervalo de $0 < \alpha < 0,27$, E_a de cura foi maior que E_a de degradação (em torno de 56,39 kJ/mol); no intervalo $0,27 < \alpha < 0,49$ ocorreu o decréscimo da E_a de degradação, que pode está atribuído ao consumo de MTHPA mais favorável para a

degradação, e para $\alpha > 0.49$ E_a da degradação aumentou em relação a E_a de cura (~32,05 kJ/mol). Com a diminuição no teor de catalisador, para OSE 87:5, em $\alpha < 0.70$ E_a de cura foi maior que E_a de degradação (~49,11), indicando que o consumo de MTHPA é mais favorável para a decomposição; o inverso foi observado para $\alpha > 0.70$ em que E_a de degradação foi ligeiramente maior que E_a de cura (~15,41).

Logo para OSE 87:10 observou-se maior predominância do consumo de MTHPA para a reticulação do sistema, enquanto a diminuição no teor de catalisador, em OSE 87:5, favoreceu maior consumo de MTHPA para a decomposição, em concordância com os resultados apresentados nas curvas de TGA.

5 CONCLUSÕES

Compostos termofixos de base biológica OSE/MTHPA/DEH 35 foram produzidos com sucesso. Os desenvolvimentos da cura e degradação foram investigados por FTIR, DSC e TGA; adicionalmente a modelagem cinética pelos métodos de Friedman isoconversional e Ozawa-Flynn-Wall corroboraram para prever como os grupos reativos são consumidos nestes sistemas.

De modo geral, os espectros de FTIR dos compostos não curados exibiram deslocamentos e divisão na banda carbonila associada ao OSE, indicando interações secundárias entre o OSE e DEH 35. Os espectros de FTIR dos compostos termicamente curados elucidaram o processo de cura por meio da diminuição da banda característica ao anel epóxido (C-O-C). Através da Lei de Beer-Lambert foi possível acompanhar a evolução dos grupos químicos com o progresso da reação de cura, a forma sigmoideal – em ‘S’ – sugere mecanismo de cura autocatalítica.

Os termogramas de DSC demonstraram que o aumento no conteúdo de MTHPA, para OSE 87:10, promoveu maior conversão de cura. Os compostos OSE 87:5 e OSE 87:10 apresentaram maiores valores de entalpia de cura (ΔH), indicando maior densidade de reticulação frente os demais compostos; e exibiram maiores taxas de cura (C_{max}), sugerindo que o aumento no conteúdo de MTHPA promoveu cura mais rápida.

Os resultados de TGA mostraram concordância com os efeitos exibidos nas curvas de DSC; O aumento no teor de endurecedor e catalisador promoveu uma maior estabilidade térmica para o composto OSE 87:10, frente as demais composições. As energias de ativação de cura e degradação determinadas pelo método de Friedman isoconversional e Ozawa-Flynn-Wall, demonstraram que para OSE 87:10 a cura foi mais favorável, enquanto que para OSE 70:10 e OSE 50:10 a volatilização do MTHPA foi superior a cura.

Com base nos resultados apresentados no presente trabalho, pode-se concluir que a metodologia utilizada fornece ferramentas confiáveis para entender e controlar os mecanismos de cura e degradação em sistemas OSE/MTHPA/DEH 35.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aperfeiçoamento composicional para um sistema integralmente de base biológica, utilizando anidrido itacônico como agente endurecedor;
- Estudo das propriedades térmicas e cinética de cura;
- Adição de fibras vegetais e estudo das propriedades mecânicas e morfológicas dos compostos.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Z.; ANSELL, M. P.; SMEDLEY, D. Effect of nano-and micro-particle additions on moisture absorption in thixotropic room temperature cure epoxy-based adhesives for bonded-in timber connections. **International Journal of Adhesion Adhesives**, v. 30, n. 6, p. 448-455, 2010.

ALTUNA, F. I.; ESPÓSITO, L. H.; RUSECKAITE, R. A.; STEFANI, P. M. Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 2, p. 789-798, 2011.

ALTUNA, F. I.; RICCARDI, C. C.; MARÍN QUINTERO, D. C.; RUSECKAITE, R. A.; STEFANI, P. M. Effect of an anhydride excess on the curing kinetics and dynamic mechanical properties of synthetic and biogenic epoxy resins. **International Journal of Polymer Science**, v. 2019, 2019.

ANUSIC, A.; RESCH-FAUSTER, K.; MAHENDRAN, A. R.; WUZELLA, G. Anhydride Cured Bio-Based Epoxy Resin: Effect of Moisture on Thermal and Mechanical Properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 304, n. 7, p. 1900031, 2019.

ARSHAD, M. A.; MAAROUFI, A.; BENAVENTE, R.; PINTO, G. Thermal degradation mechanisms of epoxy composites filled with tin particles. **Polymer Composites**, v. 38, n. 8, p. 1529-1540, 2017.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais.3ª**. Cengage Learning, 2014. ISBN 8522105987.

BARABANOVA, A. I.; LOKSHIN, B. V.; KHARITONOVA, E. P.; AFANASYEV, E. S.; ASKADSKII, A. A.; PHILIPPOVA, O. E. Curing cycloaliphatic epoxy resin with 4-methylhexahydrophthalic anhydride: Catalyzed vs. uncatalyzed reaction. **J Polymer**, v. 178, p. 121590, 2019.

BARONCINI, E. A.; KUMAR YADAV, S.; PALMESE, G. R.; STANZIONE III, J. F. J. J. O. A. P. S. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. v. 133, n. 45, 2016.

BARROS, J. J. P.; DOS SANTOS SILVA, I. D.; JAQUES, N. G.; FOOK, M. V. L.; WELLEN, R. M. R. Influence of PCL on the epoxy workability, insights from thermal and spectroscopic analyses. **J Polymer Testing**, v. 89, p. 106679, 2020.

BOQUILLON, N.; FRINGANT, C. Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. **Polymer**, v. 41, n. 24, p. 8603-8613, 2000.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC**, 2016.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms**. Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 0387448977.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F.; TAVARES, A. M.; ANDRADE JR, M. A. An oilwell cement slurry additivated with bisphenol diglycidil ether/isophoronediamine—Kinetic analysis and multivariate modelings at slurry/HCl interfaces. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 1, p. 374-381, 2009.

CHEN, Y.; XI, Z.; ZHAO, L. Curing kinetics of bio-based epoxy resin based on epoxidized soybean oil and green curing agent. **J AIChE Journal**, v. 63, n. 1, p. 147-153, 2017.

CHOLAKE, S. T.; MADA, M. R.; RAMAN, R. S.; BAI, Y.; ZHAO, X.; RIZKALLA, S.; BANDYOPADHYAY, S. Quantitative analysis of curing mechanisms of epoxy resin by mid-and near-fourier transform infra red spectroscopy. **J Defence Science Journal**, v. 64, n. 3, p. 314, 2014.

CORSETTI, R. R.; NEUMEYER, T.; MAY, M.; JANDREY, D.; ALTSTAEDT, V.; CARDOZO, N. S. M. J. P. T. Modeling and estimation of parameters for the curing of an epoxy/amine system. v. 32, n. 4, p. 647-654, 2013.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 2, p. 37-44, 1999a.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. J. P. Study methods of the cure reaction kinetics of epoxy resins. v. 9, n. 2, p. 37-44, 1999b.

DING, C.; SHUTTLEWORTH, P. S.; MAKIN, S.; CLARK, J. H.; MATHARU, A. S. New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. **Green Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 4000-4008, 2015.

DING, C.; TIAN, G.; MATHARU, A. Adipic acid–glutaric anhydride–epoxidised linseed oil biobased thermosets with tunable properties. **J Materials Today Communications**, v. 7, p. 51-58, 2016.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **J Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics chemistry** v. 70, n. 6, p. 487, 1966.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In: *Journal of polymer science part C: polymer symposia*, Wiley Online Library, p.183-195, 1964.

GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L.; COSTA, A. P. O. Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 797-802, 2002.

GUPTA, A.; AHMAD, S.; DEV, A. Development of novel bio-based soybean oil epoxy resins as a function of hardener stoichiometry. **Polymer-Plastics Technology Engineering**, v. 49, n. 7, p. 657-661, 2010.

HAGE JR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 6-9, 1998.

HARPER, C. A. **Handbook of plastics, elastomers, and composites**. McGraw-Hill New York, 2002.

HUANG, K.; ZHANG, P.; ZHANG, J.; LI, S.; LI, M.; XIA, J.; ZHOU, Y. Preparation of biobased epoxies using tung oil fatty acid-derived C21 diacid and C22 triacid and study of epoxy properties. **J Green Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 2466-2475, 2013.

JAQUES, N. G.; BARROS, J. J. P.; DOS SANTOS SILVA, I. D.; POPP, M.; KOLBE, J.; WELLEN, R. M. R. New approaches of curing and degradation on epoxy/eggshell composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 196, p. 108125, 2020.

JAQUES, N. G.; BARROS, J. J. P.; DOS SANTOS SILVA, I. D.; POPP, M.; KOLBE, J.; WELLEN, R. M. R. Crossing over the curing and degradation of DGEBA/MTHPA/Eggshell to disclose the reactionary system. **Composites Part B: Engineering**, v. 224, p. 109181, 2021.

JIN, F.-L.; LI, X.; PARK, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial Engineering Chemistry** v. 29, p. 1-11, 2015.

JIN, F.-L.; MA, C.-J.; PARK, S.-J. Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes. **Materials Science Engineering: A** v. 528, n. 29-30, p. 8517-8522, 2011.

JIN, F.-L.; PARK, S.-J. Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer. **J Materials Science Engineering: A**, v. 478, n. 1-2, p. 402-405, 2008.

KARGER-KOCSIS, J.; GRISHCHUK, S.; SOROCHYNSKA, L.; RONG, M. Curing, gelling, thermomechanical, and thermal decomposition behaviors of anhydride-cured epoxy (DGEBA)/epoxidized soybean oil compositions. **J Polymer Engineering Science**, v. 54, n. 4, p. 747-755, 2014.

KHUNDAMRI, N.; AOUF, C.; FULCRAND, H.; DUBREUCQ, E.; TANRATTANAKUL, V. Bio-based flexible epoxy foam synthesized from epoxidized soybean oil and epoxidized mangosteen tannin. **J Industrial Crops Products**, v. 128, p. 556-565, 2019.

KONWAR, U.; KARAK, N.; MANDAL, M. Mesua ferrea L. seed oil based highly thermostable and biodegradable polyester/clay nanocomposites. **J Polymer Degradation Stability**, v. 94, n. 12, p. 2221-2230, 2009.

KUMAR, S.; KRISHNAN, S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: A review. **Polymer International**, v. 67, n. 7, p. 815-839, 2018.

KUMAR, S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Nanocomposites of epoxidized soybean oil (ESO)-based epoxy (DGEBA) blends and clay platelets: cured with methylhexahydrophthalic anhydride crosslinker. **J Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 57, n. 9, p. 654-662, 2020.

KUMAR, S.; SAMAL, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Study of curing kinetics of anhydride cured petroleum-based (DGEBA) epoxy resin and renewable resource based epoxidized soybean oil (ESO) systems catalyzed by 2-methylimidazole. **J Thermochimica Acta**, v. 654, p. 112-120, 2017.

LI, W.; BATTEUX, F.; ARAUJO, S.; DELPOUVE, N.; SAITER, J. M.; TAN, L.; NEGAHBAN, M. Measurement of Beer-Lambert Attenuation Coefficient and Curing Kinetics Power Order: A Method Based on Rapid-Scan FTIR During Laser Curing on an ATR. In: *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, p.173-179, 2016.

LIU, R.; ZHANG, X.; GAO, S.; LIU, X.; WANG, Z.; YAN, J. Bio-based epoxy-anhydride thermosets from six-armed linoleic acid-derived epoxy resin. **Rsc Advances**, v. 6, n. 58, p. 52549-52555, 2016.

LIU, Z.; KRAUS, G. **Green materials from plant oils**. Royal Society of Chemistry, 2014. ISBN 1849739013.

MONTSERRAT, S.; FLAQUE, C.; CALAFELL, M.; ANDREU, G.; MALEK, J. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. **Thermochimica Acta**, v. 269, p. 213-229, 1995.

MONTSERRAT, S.; MÁLEK, J. A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. **Thermochimica acta**, v. 228, p. 47-60, 1993.

MORSELLI, D.; BONDIOLI, F.; SANGERMANO, M.; MESSORI, M. Photo-cured epoxy networks reinforced with TiO₂ in-situ generated by means of non-hydrolytic sol-gel process. **Polymer**, v. 53, n. 2, p. 283-290, 2012.

MORTIMER, S.; RYAN, A.; STANFORD, J. J. M. Rheological behavior and gel-point determination for a model Lewis acid-initiated chain growth epoxy resin. v. 34, n. 9, p. 2973-2980, 2001.

NONAHAL, M.; RASTIN, H.; SAEB, M. R.; SARI, M. G.; MOGHADAM, M. H.; ZARRINTAJ, P.; RAMEZANZADEH, B. Epoxy/PAMAM dendrimer-modified graphene oxide nanocomposite coatings: Nonisothermal cure kinetics study. **J Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 233-243, 2018.

OZAWA, T. A modified method for kinetic analysis of thermoanalytical data. **J Journal of thermal analysis**, v. 9, n. 3, p. 369-373, 1976.

PAN, X.; SENGUPTA, P.; WEBSTER, D. C. High biobased content epoxy–anhydride thermosets from epoxidized sucrose esters of fatty acids. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 6, p. 2416-2428, 2011.

PARK, S.-J.; JIN, F.-L. Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride. **J Polymer degradation stability**, v. 86, n. 3, p. 515-520, 2004.

PARK, S.-J.; JIN, F.-L.; LEE, J.-R. Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil. **Materials Science Engineering: A**, v. 374, n. 1-2, p. 109-114, 2004a.

PARK, S.-J.; JIN, F.-L.; LEE, J.-R. Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil. **Materials Science and Engineering: A**, v. 374, n. 1-2, p. 109-114, 2004b.

PARK, S. J.; JIN, F. L. Synthesis and characterization of UV-curable acrylic resin containing fluorine groups. **Polymer International**, v. 54, n. 4, p. 705-709, 2005.

PASCAULT, J.-P.; SAUTEREAU, H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R. J. **Thermosetting polymers**. CRC press, 2002. ISBN 0824744055.

PASCAULT, J.-P.; WILLIAMS, R. J. **Epoxy polymers: new materials and innovations**. John Wiley & Sons, 2009. ISBN 3527628711.

PHAM, H. Q.; MARKS, M. J. J. U. S. E. O. I. C. Epoxy resins. 2000.

PHAM, V. H.; HA, Y. W.; KIM, S. H.; JEONG, H. T.; JUNG, M. Y.; KO, B. S.; HWANG, Y. J.; CHUNG, J. S. Synthesis of epoxy encapsulated organoclay nanocomposite latex via phase inversion emulsification and its gas barrier property. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 108-112, 2014.

RAGHUNATH, S.; KUMAR, S.; SAMAL, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. PLA/ESO/MWCNT nanocomposite: a study on mechanical, thermal and electroactive shape memory properties. **J Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 5, p. 1-12, 2018.

ROȘU, D.; CAȘCAVAL, C.; MUSTĂȚĂ, F.; CIOBANU, C. J. T. A. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. v. 383, n. 1-2, p. 119-127, 2002.

RUČIGAJ, A.; ALIČ, B.; KRAJNC, M.; ŠEBENIK, U. Investigation of cure kinetics in a system with reactant evaporation: Epoxidized soybean oil and maleic anhydride case study. **European polymer journal**, v. 52, p. 105-116, 2014.

RUEGGERBERG, F.; HASHINGER, D.; FAIRHURST, C. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. **J Dental Materials**, v. 6, n. 4, p. 241-249, 1990.

RYU, S.-K.; PARK, B.-J.; PARK, S.-J. XPS analysis of carbon fiber surfaces— anodized and interfacial effects in fiber–epoxy composites. **Journal of colloid interface science** v. 215, n. 1, p. 167-169, 1999.

SAMPER, M.; FOMBUENA, V.; BORONAT, T.; GARCÍA-SANOQUERA, D.; BALART, R. Thermal and mechanical characterization of epoxy resins (ELO and ESO) cured with anhydrides. **J Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 8, p. 1521-1528, 2012.

SHEN, M.; ROBERTSON, M. L. Degradation Behavior of Biobased Epoxy Resins in Mild Acidic Media. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 1, p. 438-447, 2020.

SILVA, I.; BARROS, J.; ALBUQUERQUE, A.; JAQUES, N.; FOOK, M.; WELLEN, R. Insights into the curing kinetics of epoxy/PLA: Implications of the networking structure. **J Express Polymer Letters**, v. 14, n. 12, 2020.

SOUROUR, S.; KAMAL, M. J. T. A. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. v. 14, n. 1-2, p. 41-59, 1976.

SUPANCHAIYAMAT, N.; SHUTTLEWORTH, P. S.; HUNT, A. J.; CLARK, J. H.; MATHARU, A. S. Thermosetting resin based on epoxidised linseed oil and bio-derived crosslinker. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1759-1765, 2012.

TAN, S.; AHMAD, Z.; CHOW, W. Relationships of cure kinetics and processing for epoxidized soybean oil bio-thermoset. **J Industrial Crops Products**, v. 43, p. 378-385, 2013.

TAN, S. G.; CHOW, W. S. Curing characteristics and thermal properties of epoxidized soybean oil based thermosetting resin. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 7, p. 915-923, 2011.

THIELEMANS, W.; MCANINCH, I. M.; BARRON, V.; BLAU, W. J.; WOOL, R. P. Impure carbon nanotubes as reinforcements for acrylated epoxidized soy oil composites. **Journal of applied polymer science**, v. 98, n. 3, p. 1325-1338, 2005.

THOMAS, R.; YUMEI, D.; YUELONG, H.; LE, Y.; MOLDENAERS, P.; WEIMIN, Y.; CZIGANY, T.; THOMAS, S. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. **Polymer**, v. 49, n. 1, p. 278-294, 2008.

TSANAKTSIS, V.; VOUVOUDI, E.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; PAPAGEORGIOU, D. G.; CHRISSAFIS, K.; BIKIARIS, D. N. Thermal degradation kinetics and decomposition mechanism of polyesters based on 2, 5-furandicarboxylic acid and low molecular weight aliphatic diols. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 112, p. 369-378, 2015.

TUDORACHI, N.; MUSTATA, F. Curing and thermal degradation of diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin crosslinked with natural hydroxy acids as environmentally friendly hardeners. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 671-682, 2020.

TURI, E. **Thermal characterization of polymeric materials**. Elsevier, 2012. ISBN 0323141889.

UGLEA, C. V. **Oligomer technology and applications**. M. Dekker, 1998. ISBN 082479978X.

VARMA, I.; GUPTA, V. Thermosetting resin—properties. 2000.

VIDIL, T.; TOURNILHAC, F.; MUSSO, S.; ROBISSON, A.; LEIBLER, L. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. **J Progress in Polymer Science**, v. 62, p. 126-179, 2016.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Kinetic methods to study isothermal and nonisothermal epoxy-anhydride cure. **Macromolecular Chemistry Physics**, v. 200, n. 10, p. 2294-2303, 1999.

WANG, C. S.; LIN, C. H. Properties and curing kinetic of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine. **J Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 7, p. 1635-1645, 1999.

WANG, H.; LIU, B.; LIU, X.; ZHANG, J.; XIAN, M. Synthesis of biobased epoxy and curing agents using rosin and the study of cure reactions. **Green Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 1190-1196, 2008.

WU, Z.; WANG, Z.; SUN, T. **Epoxy resin: synthesis, modification and application**: Lambert Academic Publishing, Düsseldorf 2014.

XIONG, Z.; YANG, Y.; FENG, J.; ZHANG, X.; ZHANG, C.; TANG, Z.; ZHU, J. Preparation and characterization of poly (lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. **J Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 1, p. 810-816, 2013.

XU, H.-J.; JIN, F.-L.; PARK, S.-J. Synthesis of a novel phosphorus-containing flame retardant for epoxy resins. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2643-2646, 2009.

YADAV, S. K.; HU, F.; LA SCALA, J. J.; PALMESE, G. R. Toughening anhydride-cured epoxy resins using fatty alkyl-anhydride-grafted epoxidized soybean oil. **J ACS omega**, v. 3, n. 3, p. 2641-2651, 2018.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. CRC press, 2011. ISBN 1439894159.

ZHAO, T.-H.; HE, Y.; LI, Y.-D.; WANG, M.; ZENG, J.-B. J. R. A. Dynamic vulcanization of castor oil in a polylactide matrix for toughening. v. 6, n. 83, p. 79542-79553, 2016.

ZHU, J.; CHANDRASHEKHARA, K.; FLANIGAN, V.; KAPILA, S. Curing and mechanical characterization of a soy-based epoxy resin system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 6, p. 3513-3518, 2004.

APÊNDICE

Os dados exibidos neste apêndice complementam os resultados apresentados no presente estudo; estes foram obtidos conforme a metodologia retratada na seção 3.2. São exibidos os espectros de FTIR coletados antes e após a cura, as curvas de DSC, os gráficos de TGA e a modelagem dos dados utilizando os modelos de Friedman Isoconversional e Ozawa Flynn e Wall.

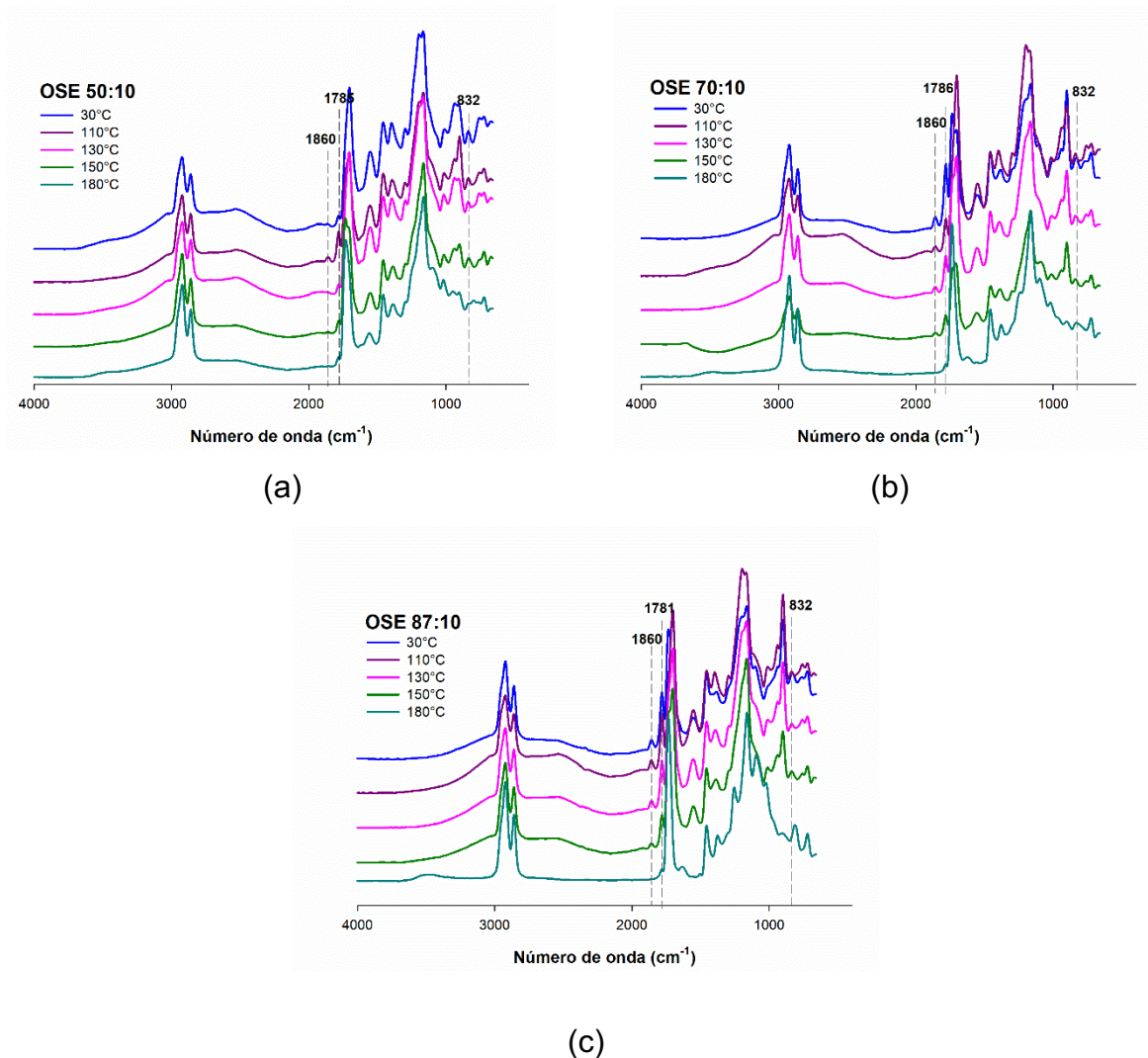


Figura 23. Espectros de FTIR dos compostos curados nas temperaturas indicadas: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10.

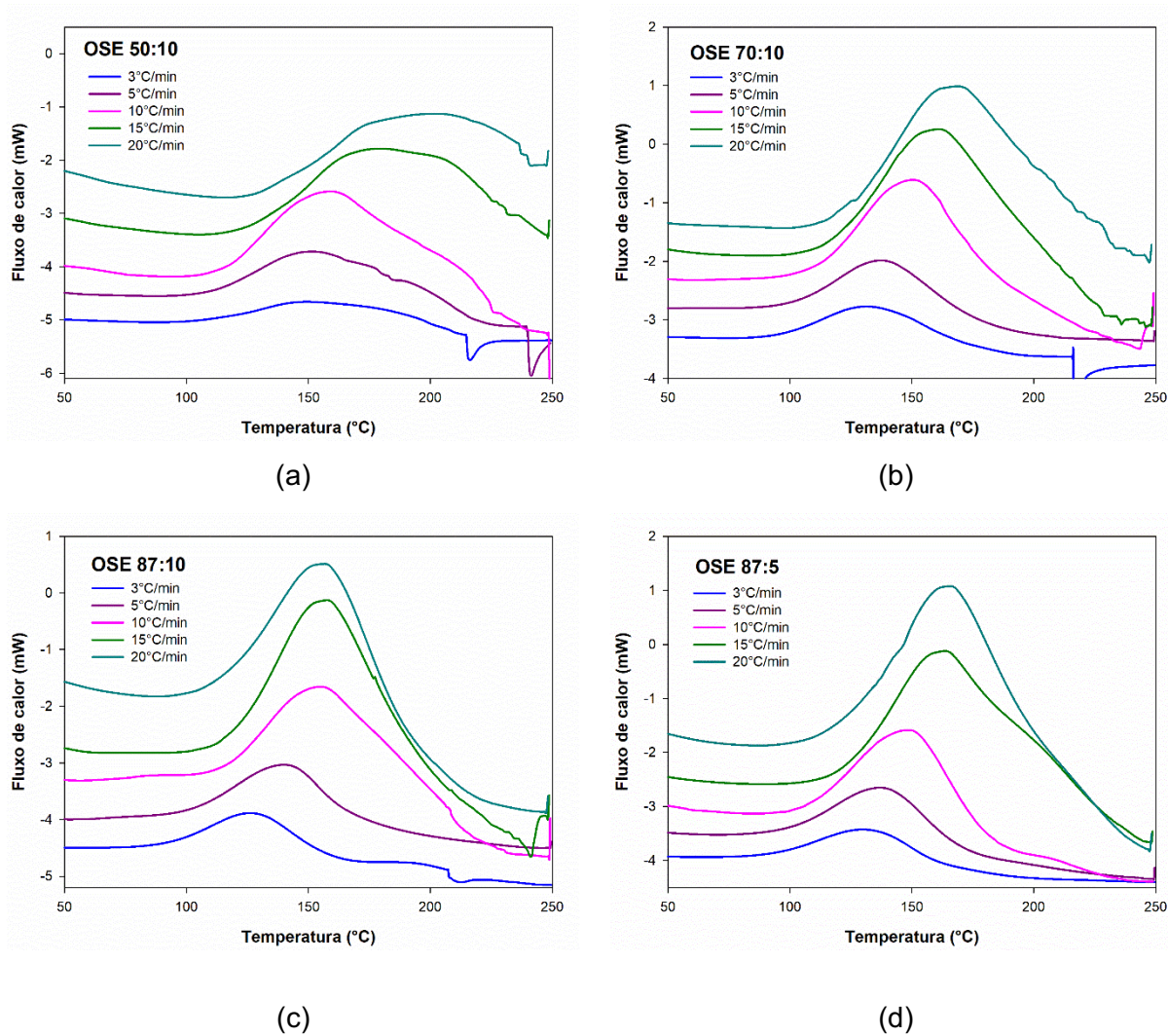
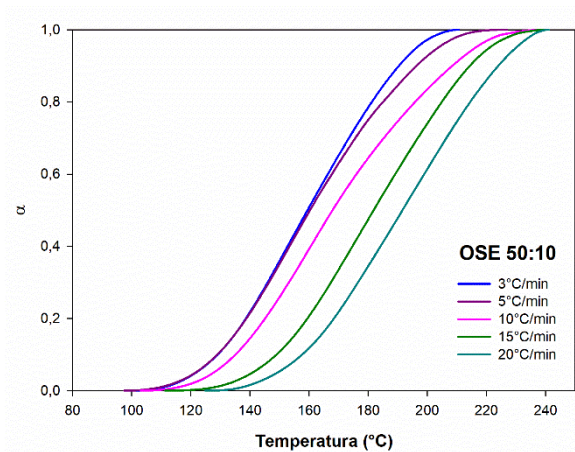
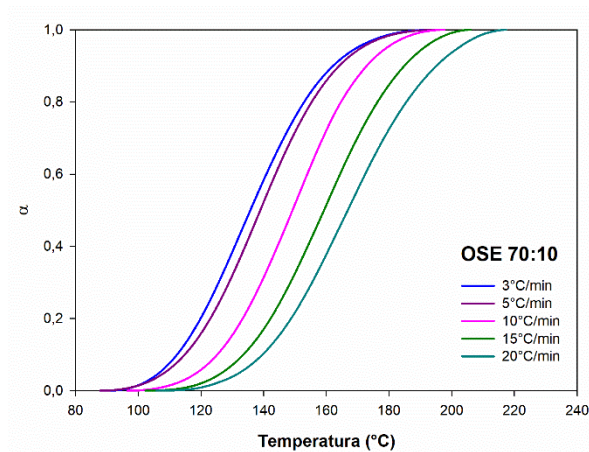


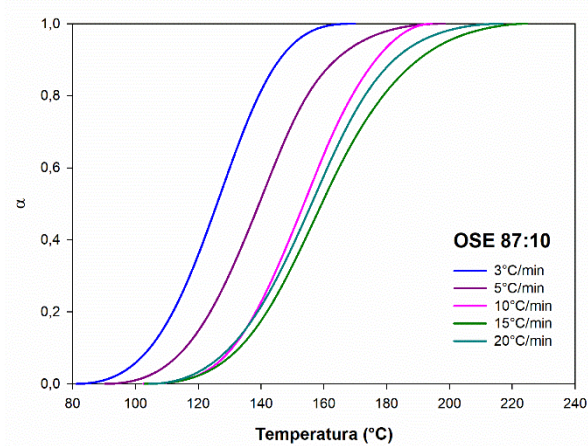
Figura 24. Varredura de DSC do primeiro aquecimento: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10; (d) OSE 87:5.



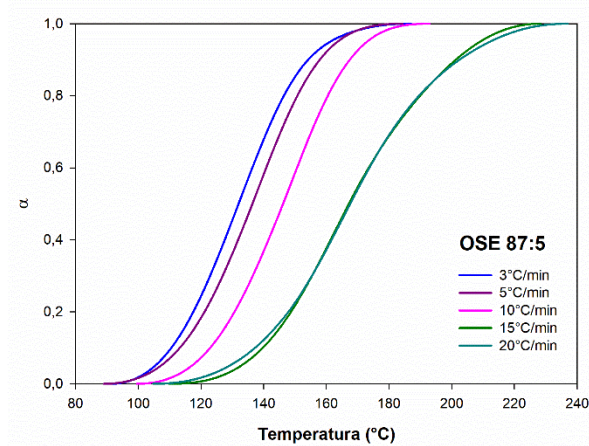
(a)



(b)

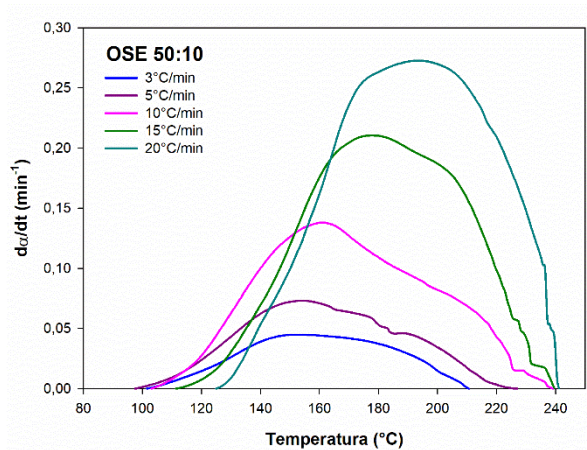


(c)

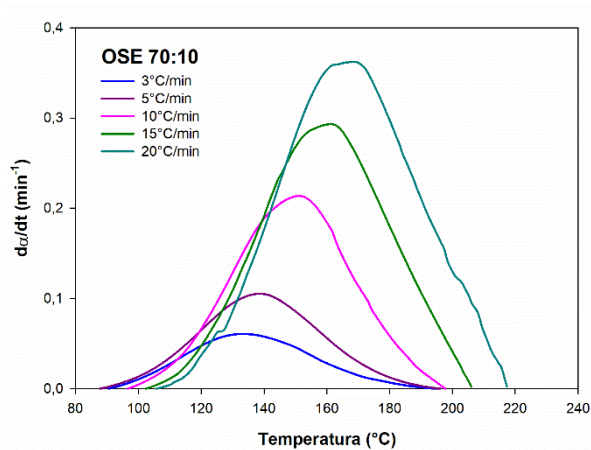


(d)

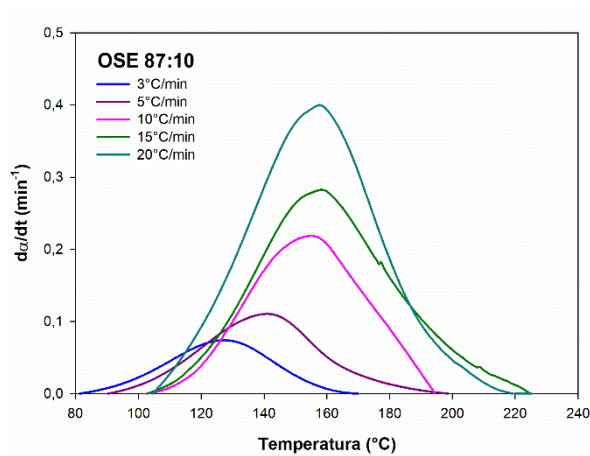
Figura 25. Grau de conversão de cura, efeitos da taxa de aquecimento: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10; (d) OSE 87:5



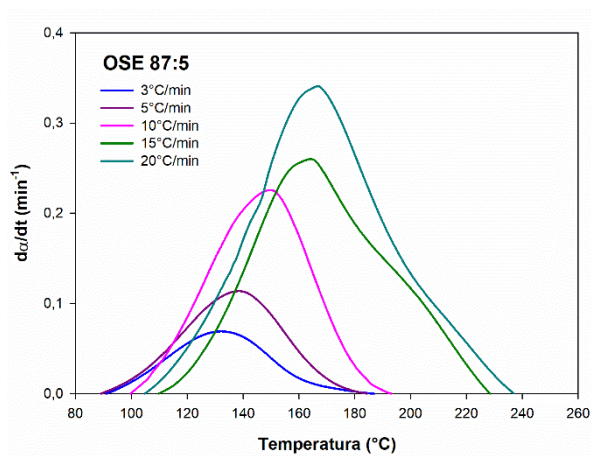
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 26. Taxa de cura, efeitos da taxa de aquecimento: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10; (d) OSE 87:5.

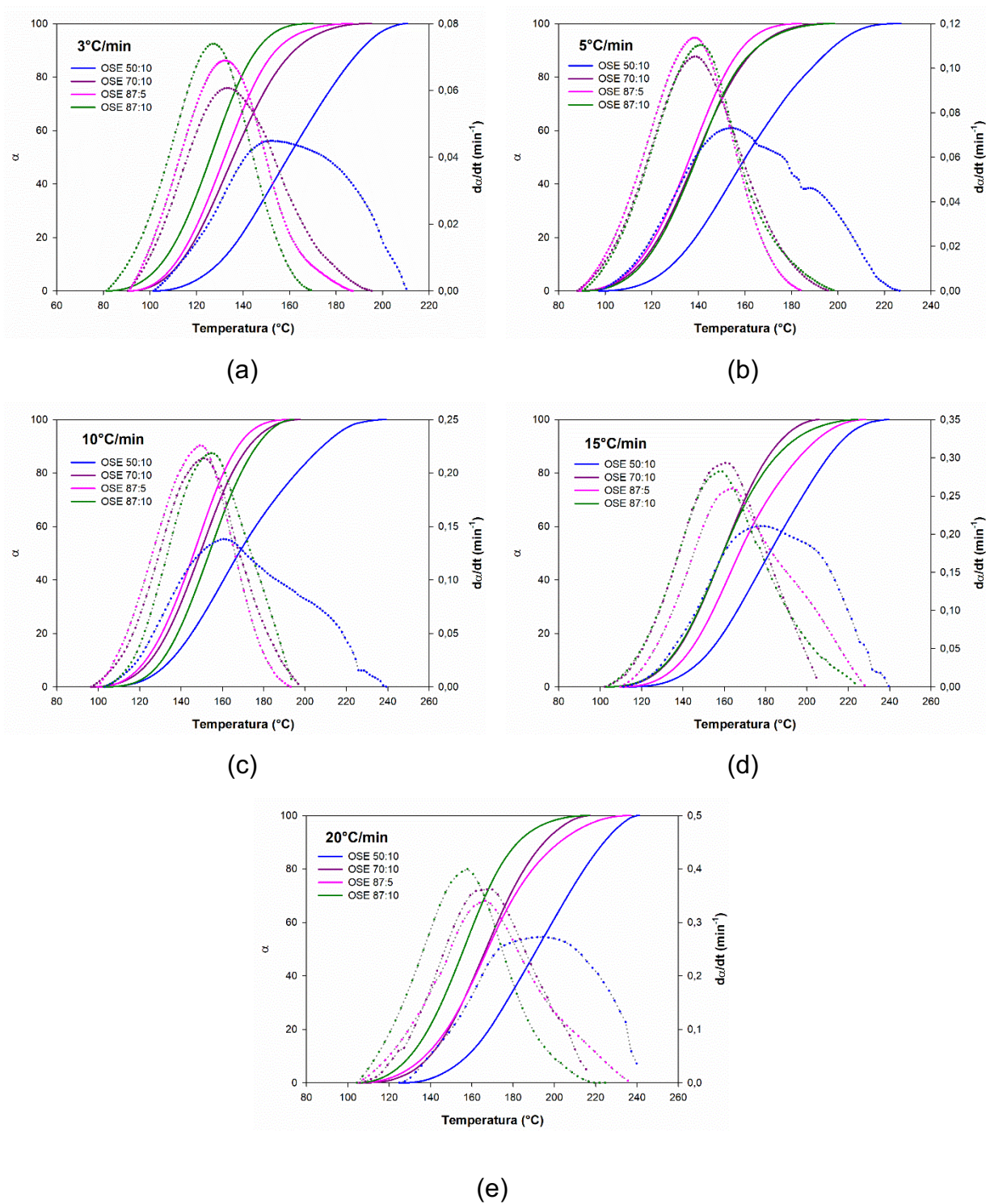


Figura 27. Grau de conversão e taxa de cura nas taxas de aquecimento indicadas, efeitos da composição: (a) 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (b) 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (c) 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (d) 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (e) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

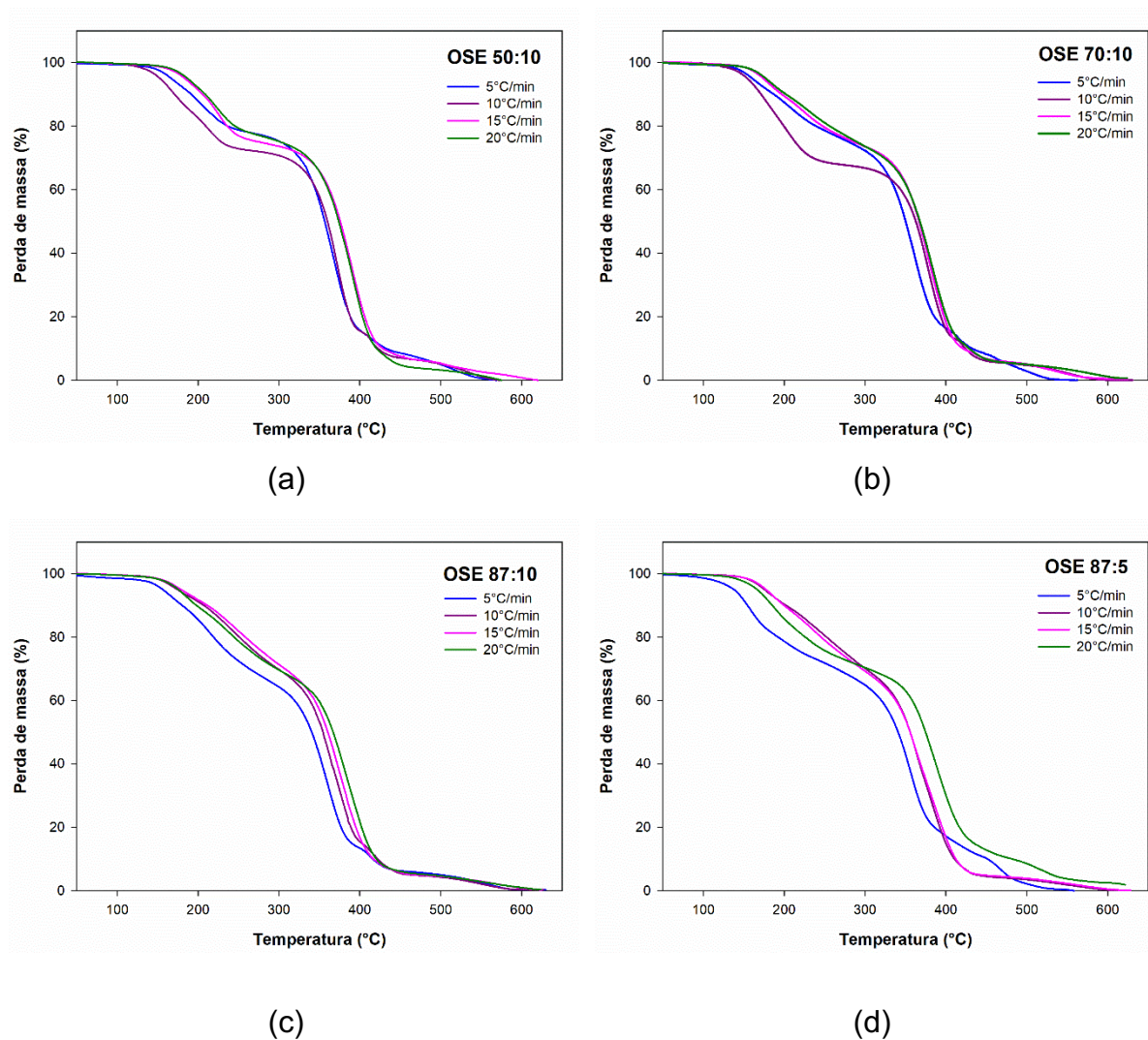
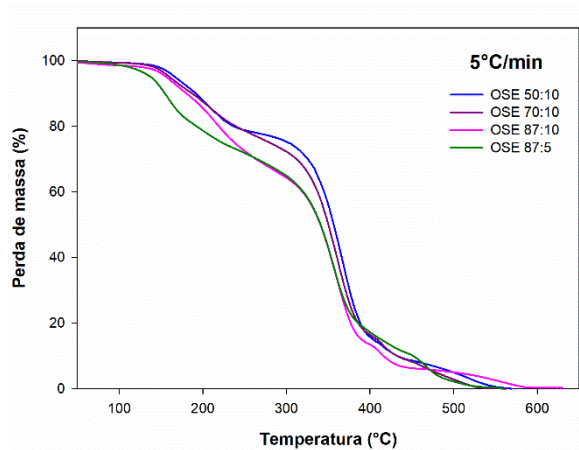
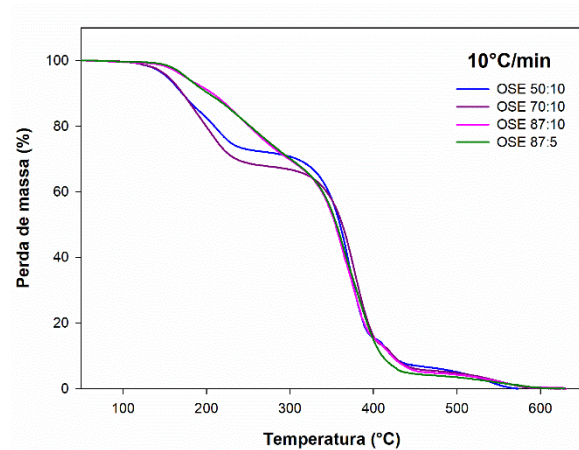


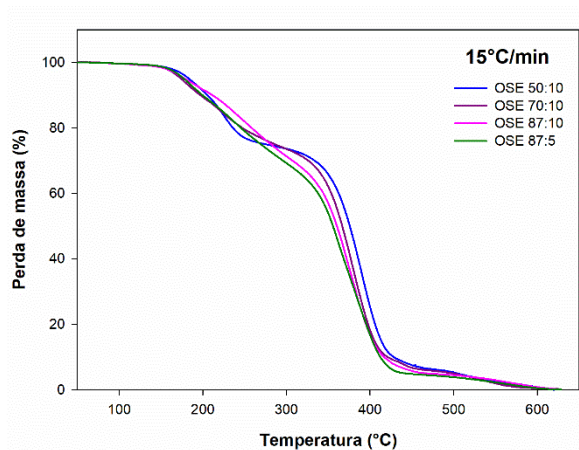
Figura 28. Curvas de perda de massa, efeitos da taxa de aquecimento: (a) OSE 50:10; (b) OSE 70:10; (c) OSE 87:10; (d) OSE 87:5.



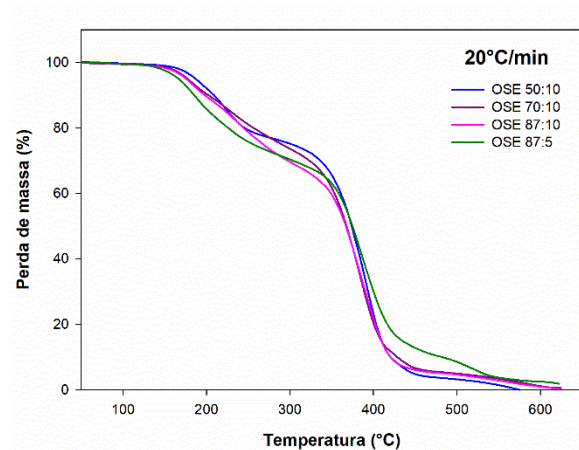
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 29. Curvas de perda de massa nas taxas de aquecimento indicadas, efeitos da composição: (a) 5°C/min; (b) 10°C/min; (c) 15°C/min; (d) 20°C/min.