

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

José William de Lima Souza

**CINÉTICA DE CURA DO SISTEMA EPÓXI (DGEBA) - ANDRIDO (MTHPA) /
CASCA DE OVO E SUA MEMBRANA: USO SUSTENTÁVEL DE UM
CATALISADOR BIOLÓGICO**

Campina Grande – PB

2019

José William de Lima Souza

**CINÉTICA DE CURA DO SISTEMA EPÓXI (DGEBA) - ANIDRIDO (MTHPA) /
CASCA DE OVO E SUA MEMBRANA: USO SUSTENTÁVEL DE UM
CATALISADOR BIOLÓGICO**

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

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

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior,
CAPES, Brasil.

Campina Grande – PB

2019

S729c

Souza, José William de Lima.

**Cinética de cura do sistema Epóxi (DGEBA) - Anidrido (MTHPA) /
Casca de ovo e sua membrana: uso sustentável de um catalisador
biológico / José William de Lima Souza. - Campina Grande, 2019.
105 f.: il. color.**

**Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e
Tecnologia, 2019.**

"Orientação: Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen.

Referências.

**1. Epóxi. 2. Casca de Ovo e sua Membrana. 3. Propriedades
Térmicas. 4. Cinética de Cura. 5. Reticulação. I. Wellen, Renate
Maria Ramos. II. Título.**

CDU 678.7(043)

JOSÉ WILLIAM DE LIMA SOUZA

CINÉTICA DE CURA DO SISTEMA EPÓXI (DGEBA) - ANIDRIDO (MTHPA)/
CASCA DE OVO E SUA MEMBRANAS: USO SUSTENTÁVEL DE UM
CATALISADOR BIOLÓGICO

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: 29/08/2019

Renate Maria Ramos Wellen

Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen
Orientadora
CGEMAT/UFPB

Marcus Vinicius Lia Fook

Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Maria Roberta de Oliveira Pinto

Dr.^a Maria Roberta de Oliveira Pinto
Examinadora Externa
UEPB

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho como homenagem póstuma ao meu amado pai, Josinaldo Pedro de Souza, que de forma tão rápida e inesperada foi levado do nosso convívio familiar para a vida eterna! Saudades Eternas...

AGRADECIMENTOS

Agradecer de maneira incalculável, a Deus, pois sem ele não somos nada e não chegamos a lugar nenhum. E a Maria nossa mãe advogada e intercessora.

A todos os meus familiares, em especial, aos meus amados pais: Maria Aparecida de Lima Souza e Josinaldo Pedro de Souza, pela persistência e esforço incondicional para me proporcionar uma melhor educação e para formar meu caráter fundamentado em valores e princípios éticos.

Aos meus queridos irmãos Verônica, Marta, Sergio e Gabriel, e a minha amável e dedicada esposa Carol, a vocês agradeço pelos conselhos e motivações rotineiras.

Ao Professor Marcus Vinicius e a Professora Renate Wellen, pelos direcionamentos, cuidados e orientações, será sempre imensa a minha gratidão a vocês.

A toda a equipe, sem exceção, do Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), pelo excelente ambiente disponibilizado, pelo convívio incrível e pelos conhecimentos passados.

A todos os profissionais e professores do programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais por repassarem com maestria e sabedoria o conhecimento.

Aos técnicos administrativos e terceirizados da UFCG pelas suas disponibilidades e contribuições, estando sempre ajudando muito além do que são incumbidos de fazer.

As conversas motivantes que pude ter e as amizades que foi possível concretizar nesse período de 2 anos na pós-graduação.

A Olin Corporation pela doação dos reagentes, ao IFAM da Alemanha pela parceria, a instituição UFCG e a CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, o sentimento é de gratidão, por tudo que conquistei até aqui e pelos novos desafios que me serão impostos e com fé buscar a cada dia me superar e, primeiramente, ser uma pessoa melhor para com isso tornar-se também um profissional melhor.

EPÍGRAFE

Se não puder voar, corra,
Se não puder correr, ande,
Se não puder andar, rasteje,
mas continue em frente de qualquer jeito!

Martin Luther King

RESUMO

O trabalho objetivou avaliar por análises térmicas, químicas e modelos cinéticos, a influência dos catalisadores naturais na cura da resina epóxi, quantificando-se as alterações das propriedades finais por meio de ensaios mecânicos e morfológicos. Para tanto, composições de epóxi à base de DGEBA/MTHPA/DEH 35 foram produzidas por agitação magnética. Em seguida, buscando-se observar a eficácia na substituição do catalisador DEH 35 na reação de cura, a casca de ovo de galinha (ES) e sua membrana (M) foram adicionados à formulação de epóxi. A estabilidade térmica dos compostos, parâmetros físicos e químicos relacionados a cura, propriedades mecânicas e morfologia de superfície na fratura foram investigadas por Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Propriedades Mecânicas (tração) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente. Em geral, a adição de ES e M diminuiu sutilmente a estabilidade térmica sendo o parâmetro de grau de decomposição em 5% ($T_{0.05}$) menor que o epóxi sintético. A taxa de cura e o grau de conversão foram mais significativos para menores taxas de aquecimento, enquanto os melhores resultados foram coletados após a adição da membrana (M). Dentre os modelos cinéticos analisados os que apresentaram um melhor fit foram o de Friedman Model -Based e o de Málek, pois, conseguiram delinear melhor a reação de cura devido a energia de ativação nesse processo não ser constante, e com isso conseguiram prever esse fato. Pela análise química foi possível avaliar o grau de reticulação onde a composição com membrana (M_{10}) se apresentou igualmente reticulada em comparação com a sintética (S_5). As propriedades mecânicas foram melhoradas com ES, assim como com M, sendo o Módulo de Young 18%, a Resistência à Tração 50% e a Deformação 35% maior quando comparados com compostos sintéticos. Nas micrografias de MEV, os compostos sintéticos apresentaram superfície de fratura lisa, enquanto em compostos com ES e M rugosa com multiplanos, sugerindo fratura com maior absorção de energia. Em conclusão, biocomposições de epóxi / M_x de melhor desempenho foram produzidas e ferramentas efetivas são oferecidas para controlar e obter propriedades ainda melhores, com caráter ecológico.

Palavras-chave: epóxi, casca de ovo e membrana, propriedades térmicas, cinética de cura, reticulação.

ABSTRACT

This work sought evaluating by thermal, chemical and kinetic models the influence of natural catalysts on epoxy resin cure; properties changes were quantified through mechanical and morphological tests. To this task, DGEBA/MTHPA/DEH 35 based epoxy compositions were produced by magnetic stirring. In order to observe the efficiency in replacing the DEH 35 catalyst during the curing reaction, the chicken eggshell (ES) and its membrane (M) were added to the epoxy compounds. Compounds' thermal stability, physical and chemical parameters, mechanical properties and fracture surface morphology were investigated by Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Mechanical Properties (tensile) and Scanning Electron Microscopy (SEM). In general, ES and M addition subtly decreased thermal stability with the decomposition degree parameter at 5% ($T_{0.05}$) lower than synthetic compounds. The rate cure and degree of conversion were higher for lower heating rates, while the best results were collected after membrane addition (M). Among the kinetic models analyzed, the ones that presented the best fit were Friedman Model - Based and Málek, they were able to render better fits as the activation energy in this investigated process not being constant. Through chemical analysis the degree of crosslinking was measured where membrane composition (M_{10}) was equally crosslinked compared to the synthetic one (S_5). Mechanical properties were improved with ES as well as with M, with Young's Modulus 18%, Tensile Strength 50% and Deformation 35% higher compared to synthetic compounds. In SEM micrographs, the synthetic compounds presented a smooth fracture surface, while in compounds with ES and M multiplane rough one was verified suggesting fracture with higher energy absorption. Summing up, better performing epoxy/Mx biocompositions have been produced and effective tools are offered to control and obtain even better, eco-friendly properties.

Keywords: epoxy, eggshell and membrane, thermal properties, cure kinetics, crosslinking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração representativa da matéria prima do ovo e dos seus pós após o beneficiamento dessa matéria prima.

Figura 2 – Fluxograma elaborado para resumo esquemático da metodologia

Figura 3 – Molde utilizado para a produção dos corpos de prova.

Figura 4 – Dimensões dos corpos de prova, em mm, de acordo com a norma ASTM D638.

Figura 5– Dados de TGA: (a) reagente resina epóxi (diglicidil éter de bisfenol – A – DER 331); (b) endurecedor/agente de cura (Anidrido Metiltetrahidroftálico – MTHPA); (c) agente catalisador da reação ((2,4,6-Tris[(N,N-dimetilamino)metil]fenol) – DEH 35).

Figura 6 – Dados de TGA: (a) particulado da casca do ovo; (b) particulado da casca do ovo contendo a membrana do ovo; (c) particulado da membrana do ovo.

Figura 7 – Curvas dos perfis de perda de massa e sua derivada, , para as composições S_x .

Figura 8 – Curvas dos perfis de perda de massa e sua derivada, para as biocomposições (ES_{10} , ESM_{10} e M_{10}) em comparação com a S_0 .

Figura 9 – Curvas de DSC para as composições sintéticas (S_0 , S_1 , S_2 e S_5), nas taxas de temperatura indicadas.

Figura 10 – Parâmetros taxa máxima de cura (c_{max}) *versus* taxa de aquecimento e temperatura de pico (T_p) *versus* taxa de aquecimento, relacionados com a reação de cura dos compostos epóxi.

Figura 11 – Grau de conversão para a cura das composições de referência (S_x).

Figura 12 – Curvas de DSC para as biocomposições (ES_{10} , ESM_{10} e M_{10}), nas taxas de temperatura indicadas.

Figura 13 – Comparativo entre as composições sintéticas (S_x) e biocompósito (ES_x e M_x) para taxa de aquecimento de 10°C/min.

Figura 14 – Regressão linear de Ozawa do $\log \beta$ *versus* $1000 / T_p$ para as composições S_x e M_x .

Figura 15 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Ozawa em diferentes taxas de aquecimento (a) S_2 e (b) M_5 .

Figura 16 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Ozawa em diferentes taxas de aquecimento (a) S_2 e (b) M_{10} .

Figura 17 – Regressão linear de Kissinger (β / T_p^2) versus $1000 / T_p$ para as composições S_x e M_x .

Figura 18 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Kissinger em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_{10} .

Figura 19 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Kissinger em diferentes taxas de aquecimento (a) S_1 e (b) M_5 .

Figura 20 – Regressão linear de $\ln (da/dt)$ versus $1000/T_p$ do modelo isoconversional de Friedman para as composições S_x e M_x em diferentes graus de conversão.

Figura 21 – Curvas do modelo Friedman isoconversional para os parâmetros cinéticos (a) E_a versus α e (b) $\ln A$ versus α .

Figura 22 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Friedman Isoconversional em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

Figura 23 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo Friedman Isoconversional em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

Figura 24 – Curvas $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$ para determinação do mecanismo de reação (a) $S_2 - 10$ °C/min e (b) $M_{10} - 5$ °C/min.

Figura 25 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Friedman autocatalítico em diferentes taxas de aquecimento (a) S_2 e (b) M_5 .

Figura 26 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Friedman autocatalítico em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

Figura 27 – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ do modelo de Malék para: (a) $S_1 - 5$ °C/min e (b) $M_5 - 2$ °C/min.

Figura 28 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Malék em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

Figura 29 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Málek em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

Figura 30 – Curvas comparativas de modelos experimentais com modelos teóricos para S₅ - 20 °C/min (a) taxa de conversão versus T e (b) Δ versus α .

Figura 31 – Curvas comparativas de modelos experimentais com modelos teóricos para M10 - 2 °C/min (a) taxa de conversão versus T e (b) Δ versus α .

Figura 32 – (a) Estrutura química da Resina Epóxi (DGEBA), (b). Estrutura química do endurecedor (MTHPA), (c) Estrutura química do catalisador sintético – Amina terciária, (d) Estrutura química do catalisador biológico.

Figura 33 – Espectro de FTIR apresentando as principais bandas de absorção para a Resina Epóxi – DGEBA (grade 331).

Figura 34 – Espectro de FTIR apresentando as principais bandas de absorção para o Anidrido (MTHPA).

Figura 35 – Espectros de FTIR das composições antes e após a cura. (a) Syntetic – S₅, (b) Eggshell – ES10, (c) Eggshell/Membrane – ESM10 e (d) Membrane – M10.

Figura 36 – Reações de reticulação (1) Pela esterificação do MTHPA e DGEBA, (2) Pela abertura do anel oxirano na presença de amina terciária. Fonte: Autoral

Figura 37 – Gráficos dos parâmetros obtidos pelo ensaio de resistência à tração para as composições analisadas: (a) Tensão (MPa); (b) Deformação (%); (c) Esforço à Carga (N); (d) Módulo de Young (MPa)

Figura 38 – Ilustrações das micrografias obtidas por MEV, com magnificação de 260x e 1000x, da superfície da fratura dos corpos de prova no teste de resistência à tração.

Figura 39 – Ilustrações das micrografias obtidas por MEV. (a) Particulado da casca do ovo triturada e permeada em mesh #325, com magnificação de 1000X; (b) Fibras da membrana da casca do ovo triturada e permeada em mesh #200, com magnificação de 3000X.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações sobre os principais equipamentos utilizados nas etapas de desenvolvimento da pesquisa.

Tabela 2 – Ponderações referentes a descrição das composições gerais e suas respectivas denominações.

Tabela 3 – Descrição das composições utilizadas na análise por FTIR e em ensaios mecânicos.

Tabela 4 – Perfil de temperaturas aplicadas ao processo de cura dos corpos de prova.

Tabela 5 – Dados do comportamento térmico para os reagentes sintéticos.

Tabela 6 – Dados do comportamento térmico para os reagentes biológicos, matéria prima do ovo

Tabela 7 – Dados do comportamento térmico para as composições de epóxi.

Tabela 8 – Dados para os parâmetros de cura para a composição sintética.

Tabela 9 – Dados para os parâmetros de cura para o biocompósito M₅ e M₁₀.

Tabela 10 – Funções $E_a(\alpha)$ e $\ln A(\alpha)$ para as composições S_x e M_x.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos dos modelos Ozawa, Kissinger, Friedman e Málek para as composições S_x e M_x.

Tabela 12 – Dados de quantificação por relação matemática das áreas das bandas para as composições de Epóxi.

Tabela 13 – Propriedades de tração mecânica para as composições de epóxi.

Tabela 14 – Identificação dos elementos químicos presentes nas amostras em uma magnificação de 1000X, analisada por microscopia eletrônica de varredura.

LISTA DE ABREVIATURAS

CED – Sistemas para eletrodeposição

ABPA – Associação Brasileira de Proteínas Animais

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA – Análise Termogravimétrica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios – X

DER 331 – Resina Epóxi (Éter Diglicílico de Bisfenol A - DGEBA)

DGEBA – Éter diglicídílico de bisfenol-A

MTHPA – Anidrido Metiltetrahidroftálico

DEH 35 – 2,4,6-Tris [(N, N-dimetilamino) metil] fenol)

LISTA DE SÍMBOLOS

S_x – Família de composições de epóxi para x partes de catalisador sintético (DEH 35)

ES_x – Família de composições de epóxi para x partes de catalisador biológico (casca de ovo)

M_x – Família de composições de epóxi para x partes de catalisador biológico (membrana do ovo)

T_g – Temperatura de transição vítrea

(α) – Grau de conversão ou grau de cura dos reagentes para ocorrência cura, em função da temperatura

da/dt – Taxa de conversão ou taxa de cura dos reagentes para ocorrência cura, em função da temperatura

ln (A) – Valores logarítmicos obtidos por meio do log dos dados de taxa de cura ou energia de ativação.

E_a – Energia de ativação – energia que é fornecida ao sistema para que ocorra a reação

R² – Fator pré-exponencial associado a equação da reta

T_p – Temperatura de pico medida por meio dos dados obtidos por calorimetria exploratória diferencial

LISTA DE EQUAÇÕES

- (1) Grau de Conversão ou grau de cura
- (2) Taxa de Conversão ou taxa de cura
- (3) Função de Arrhenius
- (4) Reação autocatalítica
 - 4.1 Reação de ordem n
- (5) Modelo de Ozawa – regressão linear do $\log \beta$ versus $1000/T_p$
- (6) Modelo de Kissinger – regressão linear do $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ versus $1000/T_p$
- (7) Modelo de Friedman – regressões lineares realizadas em vários pontos de conversão
- (8) Modelo de Málek
 - 8.1 Modelo de Málek
- (9) Equação de Senum Yang
- (10) Logaritmo natural das equações (2), (3) e (4)
- (11) Equação para o cálculo do triplice de parâmetros cinéticos [$\ln A$, $(n+m)$, E_a], por múltiplas regressões lineares, mínimos quadrados ou métodos numéricos
- (12) Equação modificada proposta na lei de Lambert-Beer Law

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Resinas Epóxi	21
2.1.1 Histórico	21
2.1.2 Definição e Características Gerais	22
2.1.2.1 Síntese de Resinas Epóxis	22
2.1.2.2 Sistemas de Cura	23
2.1.3 Panorama e Principais Aplicações	23
2.1.3.1 Revestimentos e Peças automotivas	24
2.1.3.2 Biomateriais	25
2.2 Resinas de Óleos Vegetais Epoxidados	26
2.3 Tipos de Aditivos para Resinas Epóxi	27
2.3.1 Aditivos obtidos de Resíduos do ovo	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais	30
3.2 Metodologia	30
3.2.1 Equipamentos	30
3.2.2 Obtenção dos Compostos Particulados	32
3.2.3 Preparação das Composições Epóxi	33
3.2.4 Caracterização das Amostras	34
3.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	35
3.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	36
3.2.4.2.1 Medições da Cinética de Cura	37
3.2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
3.2.4.4 Propriedades Mecânicas	42
3.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 Análise Termogravimétrica – (TGA)	45

4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial – (DSC)	50
4.2.1	Cinética de Cura	56
4.2.1.1	Modelo de Ozawa	56
4.2.1.2	Modelo de Kissinger	58
4.2.1.3	Modelo de Friedman	64
4.2.1.4	Modelo de Malék	67
4.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	74
4.4	Propriedades Mecânicas	82
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	85
4.5.1	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios - X – EDS/EDX	87
5.	CONCLUSÕES	90
	ESTRATÉGIAS PARA ETAPAS POSTERIORES	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
	APÊNDICE I	99
	APÊNDICE II	103
	APÊNDICE III	105

1. INTRODUÇÃO

O epóxi é o polímero termorrígido largamente utilizado na indústria, principalmente em eletrônica, aeroespacial e mais recentemente automobilística, devido às suas características como adesividade, estabilidade dimensional, alta resistência, excelente isolante elétrico e resistência à corrosão (Uglea, 1998; Pascault e Williams, 2009). A resina epóxi aromática rígida que é produzida a partir do éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), tal como é a D.E.R. 331, é a resina epóxi mais produzida e aplicada na indústria. O epóxi é quimicamente resistente, insolúvel e infusível e normalmente formado por uma reação de reticulação (também chamada de processo de cura ou solidificação) de resinas líquidas com endurecedores (também chamados catalisadores ou agentes de cura) incluindo aminas poli funcionais, ácidos (ou anidridos ácidos), fenóis, álcoois e tióis.

A reação da resina epóxi (éter diglicidílico de bisfenol-A ou DGEBA) com o endurecedor anidrido atinge elevadas temperaturas e necessita de longo período de tempo para que ocorra a cura total da resina, assim como, apresenta baixa resistência ao impacto e baixa tenacidade à fratura (Abreu *et al.*, 2009; Saeb, Mohammad Reza *et al.*, 2017; Saeb *et al.*, 2018). Esses são inconvenientes que evitam aplicações mais amplas. Visando a melhoria destas propriedades, comumente reforços são incorporados aos polímeros, porém, os altos gastos, a dificuldade de produção e a tendência à aglomeração tornam a produção de compósitos um processo complexo (Saeb, Mohammad Reza *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2018). Além disso, a crescente preocupação com a sustentabilidade e o impacto ambiental causado por materiais à base de petróleo promove a busca por utilização de matérias-primas renováveis para a produção de polímeros de engenharia, sendo uma rota promissora devido ao seu baixo custo e à minimização dos impactos ambientais (Saeb, Mohammad Reza *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2018).

Dentre os diversos tipos de aditivos oriundos de resíduos biológicos, a casca de ovo (ES) e a sua membrana (M) por serem baratos e abundantes, são candidatos promissores para atuar como cargas na indústria polimérica, devido a possibilidade de atribuir boas propriedades mecânicas (Saeb, Mohammad Reza *et al.*, 2017; Saeb *et al.*, 2018). A casca de ovo possui nanoporosidades em sua superfície propiciando seu uso em polímeros termorrígidos, como o epóxi, uma vez que pode melhorar a interação interfacial entre matriz e preenchimento, justificando o seu uso na indústria polimérica.

Além disso, a membrana possui grupos funcionais amina e carboxílicos presentes nas proteínas que podem beneficiar o processo de cura (Murugan *et al.*, 2017; Aradhana *et al.*, 2018; Saeb *et al.*, 2018).

Na busca de melhor performance, vários endurecedores, catalisadores e aditivos são usados na cura de epóxi. Deka *et al.* (2015) relataram que durante a reação de cura de epóxi / grãos de milho por análise de DSC não-isotérmica, a carga reduziu a temperatura de cura e adicionalmente o processo foi mais rápido do que o epóxi puro, sugeriu-se que a carga atuou como acelerador da reticulação, superando a queda na taxa de cura causada pelo efeito estérico. Hsieh *et al.* (2017) investigaram o comportamento de cura de epóxi / sílica-carbono a partir da cinza da casca de arroz; a cura do epóxi puro foi caracterizada por um duplo pico exotérmico, enquanto os compósitos apresentaram um único pico, com redução na temperatura e aumento na entalpia com o aumento do teor de carga, indicando que a carga acelerou mecanismo de cura.

Estudo da cinética de cura de compostos epóxi, contendo resíduos biológicos, permite controlar os parâmetros de processamento; além de fornecer informações quantitativas sobre o efeito da carga nas características microestruturais das redes tridimensionais da resina curada. É sabido que parâmetros podem ser otimizados para um melhor desempenho na etapa de cura estão relacionados com a quantidade e a reatividade dos reagentes, bem como, o tempo / temperatura do processo (Uglea, 1998; Ton-That *et al.*, 2004; Saeb *et al.*, 2018).

Embora estudos de epóxi com ES já tenham sido iniciados (Hassan *et al.*, 2014; Hamdi e Habubi, 2017; Saeb, Mohammad Reza *et al.*, 2017; Inbakumar e Ramesh, 2018; Saeb *et al.*, 2018), neste trabalho foi adicionado ES e sua membrana como catalisador/carga com o intuito da substituição do catalisador sintético por um natural, elaborada investigação foi realizada sobre efeitos da carga nas propriedades químicas e físicas dos compostos produzidos, Adicionalmente, este trabalho objetiva avaliar pelas análises térmicas, químicas e os modelos cinéticos, a influência dos catalisadores naturais na cura da resina epóxi, quantificando-se as alterações das propriedades finais por meio de ensaios mecânicos e morfológicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resinas Epóxi

2.1.1 Histórico

O uso de resinas remonta a tempos antigos. Existe evidência abundante na literatura do Egito, Babilônia, Pérsia, Índia, Grécia e Roma, indicando que resinas naturais foram usadas em incenso, remédios, composições de revestimento, tintas e corantes. Um monge do século 11, Franciscus Teophilus, fez um verniz modificado com óleo a partir de uma resina (provavelmente âmbar) e óleo de linhaça. Ao longo da história há relatos de que os pintores da Renascença usavam vernizes de âmbar, e as notas de Da Vinci testemunham suas experiências com óleos, vernizes e pigmentos. A arte da lacagem, baseada no uso de resinas naturais nativas, originadas na China atingiram seu maior desenvolvimento no Japão, onde os registros de seu uso remontam ao quarto século (Uglea, 1998).

As primeiras tentativas comerciais de preparar resinas de epícloridrina foram produzidas em 1927 nos Estados Unidos. No entanto, foi na década de 1930, que o químico suíço Castan (Castan, 1940), quando estava investigando produtos glicídicos com vista à obtenção de um novo material odontológico, obteve a primeira síntese de resinas epóxi à base de bisfenol A. Os créditos para a descoberta foram compartilhados com o Dr. S.O. Greenlee dos Estados Unidos em 1936. O trabalho do Dr. Castan foi licenciado pela Ciba Ltd., da Suíça, que se tornou um dos três principais produtores de resina epóxi em todo o mundo. O negócio de epóxi da Ciba foi desmembrado e mais tarde vendido no final dos anos 90 e é agora a unidade de negócios de materiais avançados da Huntsman Corporation dos Estados Unidos. O trabalho do Dr. Greenlee foi para a empresa de Devoe - Reynolds dos Estados Unidos. Apesar de ter estado ativa no começo a indústria de resina epóxi, foi vendida para a Shell Chemical (agora Hexion)(Uglea, 1998; Pascault e Williams, 2009).

Portanto, é de se enaltecer que o trabalho do químico suíço Dr. Castan e do Dr. S.O. Greenlee, tenha tomado toda essa proporção e que os mesmos tenham pressuposto que os oligômeros epóxi descobertos se tornariam tão significativos em

20 anos, de modo que muitos ramos industriais seriam campos potenciais de aplicação destas propriedades do produto (Uglea, 1998).

2.1.2 Definição e Características Gerais

As resinas epóxi podem ser definidas como um composto líquido, sólido ou pastoso que possui dois ou mais grupos 1,2-epóxi (ou também chamados grupos glicídila). Essas resinas epóxi ou poliepóxido são polímeros capazes de reagir com uma infinidade de grupos reativos, geralmente por reações de adição, resultando em um material termorrígido através das ligações cruzadas que ocorrem durante o processo de cura (polimerização) (Uglea, 1998; Ferreira, 2005).

Dessa forma, algumas de suas principais características são devido a baixa emissão de produtos voláteis na reação de polimerização, sua flexibilidade na escolha de monômeros e co-monômeros permitindo assim obter uma variedade de produtos de baixa Tg, exibem ainda a possibilidade de usar e combinar diferentes estruturas químicas de polimerização apropriadas para as necessidades específicas de processamento, elevada adesão para uma vasta gama de superfícies devido aos grupos polares presentes em sua estrutura e possibilidade de introduzir diferentes modificações para melhorar as existentes ou gerar novas, como por exemplo, aumentar dureza, tenacidade, resistência a corrosão. (Pascault e Williams, 2009).

2.1.2.1 Síntese de Resinas Epóxis

As resinas epóxi do tipo DGEBA, são sintetizadas a partir de uma reação entre epicloridrina e bisfenol-A. Esta cadeia é inicialmente alimentada pelo Cloro, Propileno e Benzeno, na qual o Bisfenol A é preparado pela condensação da acetona (por este motivo o sufixo A no nome do Bisfenol-A) com dois equivalentes de Fenol, que é tipicamente usado em excesso para assegurar toda condensação. O primeiro passo na fabricação de qualquer resina epóxi tipo Bisfenol-A é a síntese do Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) (Uglea, 1998; Pascault e Williams, 2009; Nascimento, 2010).

Os produtos contendo grupos reativos livres que reagem com os grupamentos epóxis da resina são denominados agentes de cura ou endurecedores. Catalisadores podem ser utilizados para acelerar a reação da resina epóxi com o

agente de cura e/ou promover tais reações em condições de temperaturas mais baixas. As resinas epóxi mais comuns são produzidas a partir de uma reação entre epicloridrina e bisfenol-A. As resinas epóxi curadas exibem propriedades notáveis que as colocam como opção padrão para uma variedade de aplicações, tais como adesivos, revestimentos para aplicações estruturais e assim por diante (Uglea, 1998; Ferreira, 2005; Nascimento, 2010).

2.1.2.2 Sistemas de Cura

A Resina Epóxi possui funcionalidade maior que dois; apto de reagir com outras funções químicas (endurecedores) formando um material termofixo com excelente balanço de propriedades como Adesão, Resistência Química, Mecânica e Térmica. A escolha do agente de cura é determinante para o sucesso de determinada aplicação, pois é este que determina o tipo de ligação a ser formada e o grau de reticulação entre as cadeias de resina, o que conseqüentemente reflete nas propriedades finais do material (Ferreira, 2005; Nascimento, 2010).

A cura ou reticulação é o processo de formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível, quando a resina é combinada com agentes reticulantes. Estes devem ser polifuncionais possibilitando deste modo a formação do retículo. De maneira que, na reação com anidridos cíclicos, o grupo epóxi apresenta biofuncionalidade. Logo, faz-se necessário que sejam usadas quantidades estequiométricas para que após a reação de cura não sobrem grupos epóxi reativos, de tal forma que no estudo da cinética a velocidade de uma reação homogênea possa ser acompanhada pela diminuição da concentração de reagentes ou aumento da concentração de produtos (Ellis, 1993; Nascimento, 2010).

2.1.3 Panorama e Principais Aplicações

Dentre as grandes empresas produtoras e fornecedoras da resina epóxi e seus endurecedores, as quais fornecem também para sistemas de epóxios de óleos vegetais, destacam-se a Hexion (antiga Resolution Performance Products,), The Dow Chemical Company (nome comercial "DER") e a Huntsman Corporation na Unidade de Negócios de Materiais Avançados (antiga Vantico, antiga Ciba Especialidades Químicas; comercial "Araldite"). Em 2007 a Huntsman Corporation

concordou em fundir-se com a Hexion (propriedade do Apollo Group) (Uglea, 1998; Nascimento, 2010; Research, 2016).

Com essas empresas citadas e mais algumas outras menores colaborando em pequenas partes, a demanda global de resina epóxi foi estimada em cerca de US\$ 21,5 bilhões em 2016. Os preços das matérias-primas cresceram nos últimos anos e espera-se que aumentem nos anos seguintes. O valor de mercado chegará a US\$ 27,5 bilhões até 2020 e aumentará para US\$ 37,3 bilhões até 2025 na previsão, após a taxa de crescimento anual de 6,3% nos próximos anos. A demanda mais forte é esperada do mercado de compósitos de epóxi e mercado de adesivos epóxi (Report, 2017).

Nesse tocante, o mercado global de resinas epóxi deve ser impulsionado por crescentes indústrias de uso final, incluindo transporte, revestimentos, aeroespacial, laminados elétricos e eletrônicos, compósitos e revestimentos em pó decorativos, particularmente na Ásia-Pacífico. O aumento de tintas e revestimentos demanda por conta de perspectivas positivas sobre a construção civil e as indústrias automotivas gerando um crescimento do mercado de resina epóxi.(Pham e Marks, 2005; Research, 2016).

Após demonstrar as principais indústrias, e seus direcionamentos nos segmentos citados, a seguir, aplicabilidades específicas são enumeradas. O de tintas e revestimentos: utilizado em aplicações de construção, industriais e automotivas; como turbina eólica: usado em pás de rotor e outros elementos estruturais; os compósitos: utilizados na produção de Plásticos Reforçados com Fibra de Carbono (CFRP); o de construção: usado em cimentação, pisos, canalizações e outras obras de construção; o de elétrica e eletrônica: empregada em motores, geradores, transformadores, painéis de distribuição, buchas e isoladores; o de adesivos: usado para fabricar adesivos estruturais e de engenharia e os outros segmentos de aplicações que incluem revestimentos em pó e ferramentas industriais (Pham e Marks, 2005; Research, 2016).

2.1.3.1 Revestimentos e Peças automotivas

No viés de revestimentos automotivos, as resinas epóxi, apresentam excelente adesão e propriedades de resistência à corrosão, conferindo a esse material vantagens como primeira escolha para essas aplicações. Dessa maneira,

crece o uso de pós epóxi-poliéster ou acrílico-GMA em revestimentos dessas superfícies. Os revestimentos em pó de epóxi para automóveis deverão crescer significativamente num futuro próximo (Pham e Marks, 2005).

Processos de eletrodeposição usando esses sistemas automotivos de epóxi foram desenvolvidos para sistemas anódico e catódico. Sistemas anódicos (AED) empregam resinas epóxi carboxiladas neutralizadas com uma amina. Avanços significativos em revestimentos automotivos à base de água foram feitos pela PPG Industries e outros utilizando epóxios como co-resinas. Esses revestimentos são usados em sistemas eletrodepositados (CED), que são amplamente aceitos para primers de automóveis (Pham e Marks, 2005).

A capacidade do sistema de revestimento CED em revestir completamente todas as superfícies de metal do carro e a resistência à corrosão superior resultante é avanço significativo, permitindo a sua posição dominante na indústria automotiva global [237]. Eles oferecem melhor aderência aos acabamentos e significativa melhora na resistência dos fragmentos em comparação com os tradicionais revestimentos de poliéster líquido. Isso se traduz em reduções nos custos de garantia, levando muitos fabricantes de automóveis a convergir para tecnologias de revestimento em pó (Pham e Marks, 2005).

2.1.3.2 Biomateriais

Os biomateriais são materiais naturais ou sintéticos que são usados para direcionar, suplementar ou substituir as funções de tecidos ou órgãos vivos do corpo humano. O propósito do biomaterial é substituir uma parte ou função do corpo de uma maneira segura, confiável e fisiologicamente aceitável. O biomaterial deve ser biocompatível, não deve provocar uma resposta adversa do organismo e deve ser não tóxico e não carcinogênico (Williams, 1990; Ratner *et al.*, 2004; Garcia *et al.*, 2009).

Nessa busca por materiais novos ou melhorados, os compósitos poliméricos representam a mais importante e maior família de biomateriais sendo usados para diversas aplicações em medicina e odontologia moderna. Com isso, destacam-se os compósitos baseados em resinas epóxi de éter diglicidílico de bisfenol-A (DGEBA) sendo apontados como os materiais de matriz orgânica mais amplamente utilizados

para a preparação de materiais reforçados para aplicações ortopédicas e odontológicas (Millich *et al.*, 1998; Garcia *et al.*, 2009).

Esses materiais compósitos de epóxi preenchidos com minerais são amplamente utilizados nessa área devido as propriedades de resistência química e térmica de epóxios termofixos, fornecendo uma boa gestão exotérmica e excelente desempenho térmico, sendo esses sistemas preenchidos com diversos tipos de cargas com percentuais de até 70 % em peso (Pham e Marks, 2005). Para tanto, devido estas características esses sistemas de epóxi foram usados em dispositivos implantáveis, como revestimentos para titânio, compósitos cerâmicos de biovidro e biossensores (Pattanayak *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2006; Garcia *et al.*, 2009).

No tocante aos polímeros de base biológica que são definidos como qualquer polímero derivado de organismos vivos, como plantas, árvores e algas, refere se a estes como biopolímeros quando são aplicáveis a biomateriais. Com isso, devido à sua disponibilidade universal, à biodegradabilidade inerente e ao baixo preço, os óleos vegetais tornaram-se uma área de intenso interesse para a pesquisa acadêmica e industrial, como produtos químicos de plataforma para materiais como resinas de óleos epoxidados (Miao *et al.*, 2014).

2.2 Resinas de Óleos Vegetais Epoxidados

Nesse sentido os óleos vegetais epoxidados, não sendo objeto apenas de pesquisas para a área de biomateriais, mas vêm ganhando ênfase para serem aplicados em diversas áreas, representam uma das mais baratas e abundantes matérias-primas biológica disponíveis em grandes quantidades e seu uso como material de partida oferece inúmeras vantagens como baixa toxicidade e inerente biodegradabilidade. Assim, o seu valor econômico pode ser aumentado pela sua conversão em óleo vegetal epoxidado (Tan e Chow, 2010; Saurabh *et al.*, 2011).

Estudos com óleos de diferentes fontes são relatados como, o óleo de tung relatado por, Huang *et al.* (2013) e Xin *et al.* (2016), o óleo de linhaça estudado por, Supanchaiyamat *et al.* (2012), no entanto, o óleo de soja é o mais utilizado de acordo com o que afirma Meadows *et al.* (2016),devido ao amplo uso da soja, em decorrência da sua produção em larga escala, do seu baixo custo e a facilidade de conversão das ligações duplas a um grupo epóxido. No óleo de soja, as ligações

duplas são fornecidas a partir de gorduras linolênicas, linoleicas e oleicas e ácidos contendo três, duas e uma dupla ligação, respectivamente.

Essas insaturações presentes nos óleos vegetais podem ser quimicamente modificadas para um produto de valor agregado, por meio de uma reação complexa chamada "Epoxidação". Essas epoxidações das ligações duplas presentes nos óleos vegetais são usadas como grupos reativos nos revestimentos. Assim, produtos de alto peso molecular podem ser obtidos aumentando as ligações cruzadas. Por isso, vários pesquisadores têm estudado óleos vegetais como matéria-prima alternativa para substituir o petróleo (Saurabh *et al.*, 2011).

2.3 Tipos de Aditivos para Resinas Epóxi

O uso de cargas ou preenchedores para modificações em resina epóxi ocorre desde antiguidade, e diversos tipos de materiais orgânicos e inorgânicos já foram utilizados com a finalidade de melhorias nas propriedades do epóxi. Nesse sentido, estudos iniciais, como os citados por Pascault e Williams (2009) com epóxios modificados com carga mineral têm mostrado que o módulo e a resistência podem ser aumentados significativamente através da introdução de pequenas esferas de vidro, gerando um efeito positivo da incorporação de cargas sólidas nas propriedades mecânicas de resinas epóxi.

Atualmente, ainda é buscado e pesquisado uma variedade de tipos de aditivos para preenchimento de resinas epóxi, como por exemplo, Kothmann *et al.* (2015) que estudaram a modificação de resinas epóxi com nanopartículas de sílica, neste estudo, o efeito do nano-SiO₂ (até 25% em peso) nas propriedades mecânicas de uma resina epóxi curada com anidrido foi investigado, e demonstrou-se que as cargas evidenciaram um aumento na tenacidade à fratura (até 74%).

Voltando-se para partículas e fibras orgânicas, os estudos de Downey e Drzal (2016), buscaram realizar o endurecimento/cura de compósitos de epóxi reforçados com fibra de carbono utilizando tratamento de superfície de fibra, onde obtiveram como resposta a adesão de fibra de carbono-epóxi aumentada como medido pelo teste de cisalhamento interfacial de fibra única. Assim como, a tenacidade à fratura foi aumentada em 23% apenas para o tratamento de superfície da fibra com ozônio-UV. Em um outro estudo de Ravindran *et al.* (2018), verificaram o endurecimento em escala múltipla de compósitos epóxi via nanofibras de carbono

e fibras curtas de carbono, demonstrou-se que enchimentos multi-escala, como nanofibras de carbono (CNFs) e fibras curtas de carbono (SCFs), podem melhorar significativamente a tenacidade à fratura de compósitos epóxi por vários mecanismos de endurecimento.

É aparente que a busca pelo uso de aditivos orgânicos obtidos de fontes renováveis e ambientalmente sustentáveis tem ganhado ênfase para substituição de endurecedores e/ou catalisadores sintéticos. Muitos estudos estão sendo viabilizados nesse sentido como a utilização de fibras de coco, bambu, sisal e linho. Visando determinar as possibilidades de introduzir novas fibras naturais como enchimentos em uma matriz polimérica para desenvolver materiais estruturais econômicos e leve (*lightweight*), com propriedades aprimoradas quando melhora-se simultaneamente a fibra, a resina e suas propriedades interfaciais. Refletindo em características como versatilidade, alto desempenho e vantagens de processamento (Saba *et al.*, 2015).

Nesse sentido, a casca do ovo e seus derivados como a membrana proteica, vêm sendo alvo de recentes estudos em compósitos com resinas epóxi. Apresentando-se como promissores preenchedores de epóxi, devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade de matéria prima e às suas boas propriedades mecânicas (Saeb, Mohammad Reza *et al.*, 2017; Saeb *et al.*, 2018).

2.3.1 Aditivos obtidos de Resíduos do ovo

Dados de 2017 mostram que, aproximadamente 80 milhões de toneladas de ovos foram produzidas em todo o mundo (Estatísticas, 2019). No Brasil para o ano de 2018, segundo dados divulgados pela Associação Brasileira de Proteínas Animais (ABPA), cada brasileiro comeu em média 212 ovos durante o ano, 20 a mais do que em 2017. Isso de acordo com o levantamento do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas (IBGE), para o mesmo ano, significa que o Brasil produziu 44 bilhões de unidades de ovos (Rural, 2019). Fazendo uma relação com os dados de produção de ovos no Brasil, anteriormente citados, e sabendo-se que a casca e membrana representam 10% do peso do ovo, de acordo com Oliveira *et al.* (2009), o resíduo gerado corresponde a 4.4 bilhões de toneladas, sendo relatado não só no Brasil, mas mundialmente, como um dos graves problemas ambientais.

Os principais constituintes da casca do ovo são carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio, magnésio e matéria orgânica. Traços de metais Na, K, Mn, Fe, Cu e Sr também estão presentes. Contendo cerca de 95% de carbonato de cálcio na forma de calcita e 5% de materiais orgânicos, como colágeno tipo X, polissacarídeos sulfatados e outras proteínas (Mine, 2008; Ji *et al.*, 2009; Mohan e Kanny, 2018).

A estrutura da membrana da casca do ovo é composta de membranas internas e externas que residem entre o albúmen e a superfície interna da casca. A camada externa da membrana (~ 50 - 70 μm espessura) e a membrana interna (~ 15 - 26 μm de espessura) são formadas por várias camadas descontínuas que podem ser discerníveis como mudanças na posição da fibra ou orientação e alterações no tamanho da fibra. A membrana da casca de ovo contribui para a formação da casca, provavelmente servindo como reforço da sua parte cristalina (Mine, 2008).

As membranas interna e externa da casca são compostas de aproximadamente 2% de cinzas, 2% de glicose e 90% de proteína (base de peso seco). Apesar de estudos iniciais sugerirem que as membranas da casca do ovo são compostas de queratina, tem sido relatado mais recentemente, que o colágeno tipo X é o seu principal constituinte, sendo altamente reticulado e insolúvel, e que essas fibras da membrana funcionam para inibir a mineralização. O núcleo das fibras de membrana também contém sulfato de queratina, um polianiónico glicosaminoglicano, uma molécula que é pensada ser parte do grupo glicosilado do colágeno tipo X (Mine, 2008).

Dessa maneira, visando o uso de produtos biotecnológicos no desenvolvimento de novos materiais, a casca do ovo e seus derivados têm um ótimo desempenho mecânico, incluindo uma combinação de rigidez, resistência ao impacto e tenacidade. Além disso, a superfície das partículas obtidas da casca do ovo (ES) e da sua membrana proteica (M) apresentam abundantes grupos polares. Esses grupamentos carbonilos presentes na superfície dessas partículas são compatíveis com os grupos amina do sistema epóxi, sendo assim, uma fonte potencial para atuar como agente endurecedor (Mine, 2008; Ji *et al.*, 2009; Mohan e Kanny, 2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Reagentes:

Para esta etapa, foram utilizados como reagentes, a resina epóxi (2,2-bis-[p-(2,3-epoxipropoxi) fenil]-propano) com EEW de 176–183 g/eq e viscosidade a 25°C de 11.000 - 14.000 mPa.s, sob o nome comercial de D.E.R.* 331 EPOXY RESIN, fornecida pela Olin™. O agente de cura (endurecedor) foi o Anidrido Metiltetrahidroftálico (MTHPA) fornecido pela Turlock TEC e o catalisador (2,4,6-Tris[(N,N-dimetilamino)metil]fenol) com nome comercial de D.E.H.* 35 Epoxy Curing Agent fornecido também pela Olin™. Além disso, foram utilizados como substituintes do catalisador sintético material particulado da casca do ovo mais a membrana, apenas a casca do ovo e tão somente a sua membrana proteica produzidos com granulometria controlada pelo laboratório CERTBIO-UFCG. Mais informações sobre os reagentes no Apêndice I.

3.2 Metodologia

3.2.1 Equipamentos

Na sequência tem-se a lista dos principais equipamentos utilizados tanto na etapa de processamento quanto nas etapas seguintes de caracterização das composições.

Tabela 1 – Informações sobre os principais equipamentos utilizados nas etapas de desenvolvimento da pesquisa.

	Fabricante	País de Origem	Fornecedor
DSC	TA INSTRUMENTS	Estados Unidos	DP Union Instrumentação Analítica e Científica Ltda – Brasil
FTIR	Perkin Elmer Spetrum 400	Estados Unidos	Perkin Elmer do Brasil
Moinho de Café Botini	BOTINI	Brasil	Grupo Botini - Brasil
Máquina Universal de Ensaio	INSTRON	Estados Unidos	Instron Equipamentos Científicos Ltda - Brasil
Microscópio - MEV	PHENOM	Holanda	Anacom Equipamentos e Sistemas - Brasil
TGA	PERKIN ELMER	Estados Unidos	Perkinelmer do Brasil Ltda
Processador Ultrassônico Destrutor QR 500	Eco – Sonics	Brasil	Ultronique - Brasil
Agitador Magnético com aquecimento	Corning	México	Corning Brasil Indústria e Comércio Ltda
Forno de Aquecimento	FORTLAB	Brasil	Fornos Técnicos de Laboratórios

3.2.2 Obtenção dos Compostos Particulados

Dada a obtenção residual do ovo em uma empresa que gera uma quantidade expressiva dessa matéria-prima, esse resíduo foi previamente lavado com água (H_2O) e, em seguida, com uma solução de água (H_2O) contendo uma quantidade mínima de hipoclorito de sódio ($NaClO$) (não foi realizada quantificação, considerou-se apenas uma proporção por medição visual), visando a remoção de odores e possíveis contaminantes biológicos. Nesta etapa, os conteúdos residuais do ovo (clara e gema) foram removidos manualmente, assim como, possíveis resíduos contaminantes externos (restos de plásticos e outros).

Após a etapa de limpeza, esses resíduos foram separados em recipientes, no primeiro ficou contido as cascas de ovo juntamente com a sua membrana proteica, no segundo continha apenas cascas do ovo, e no terceiro havia as membranas que foram anteriormente desagregadas das cascas. Posteriormente, esses materiais foram secos em uma estufa a vácuo a $50\text{ }^{\circ}C$ e acondicionadas em sacos plásticos, para etapas seguintes.

A Figura 1 ilustra a matéria prima utilizada, ou seja, a casca de ovo, e dos seus pós após o beneficiamento.



Figura 1 – Ilustração representativa da matéria prima do ovo e dos seus pós após o beneficiamento dessa matéria prima.

Consecutivamente, os materiais em separado foram triturados em moinho B55 (marca BOTINI) e, em seguida, os pós obtidos foram permeados em uma peneira mesh (malha #325) para garantir que as partículas estivessem em tamanhos micrométricos. A membrana proteica, no entanto, não foi possível de permeá-la na peneira diretamente após trituração devido a não micronização, necessitando que após a trituração a membrana fosse embebida em nitrogênio líquido e macerada em almofariz com auxílio do pistilo.

3.2.3 Preparação das Composições Epóxi

As composições da resina epóxi (Tabela 2) com endurecedor (MTHPA) e as diferentes proporções dos catalisadores (DEH 35, Eggshell, Eggshell and Membrane e Membrane) em partes por cem da resina foram misturadas num agitador magnético da marca Corning de modelo PC-410D com precisão de velocidade de agitação em $\pm 5\%$ da velocidade escolhida, durante 5 min a 800 rpm, à temperatura ambiente (23 ± 2 °C).

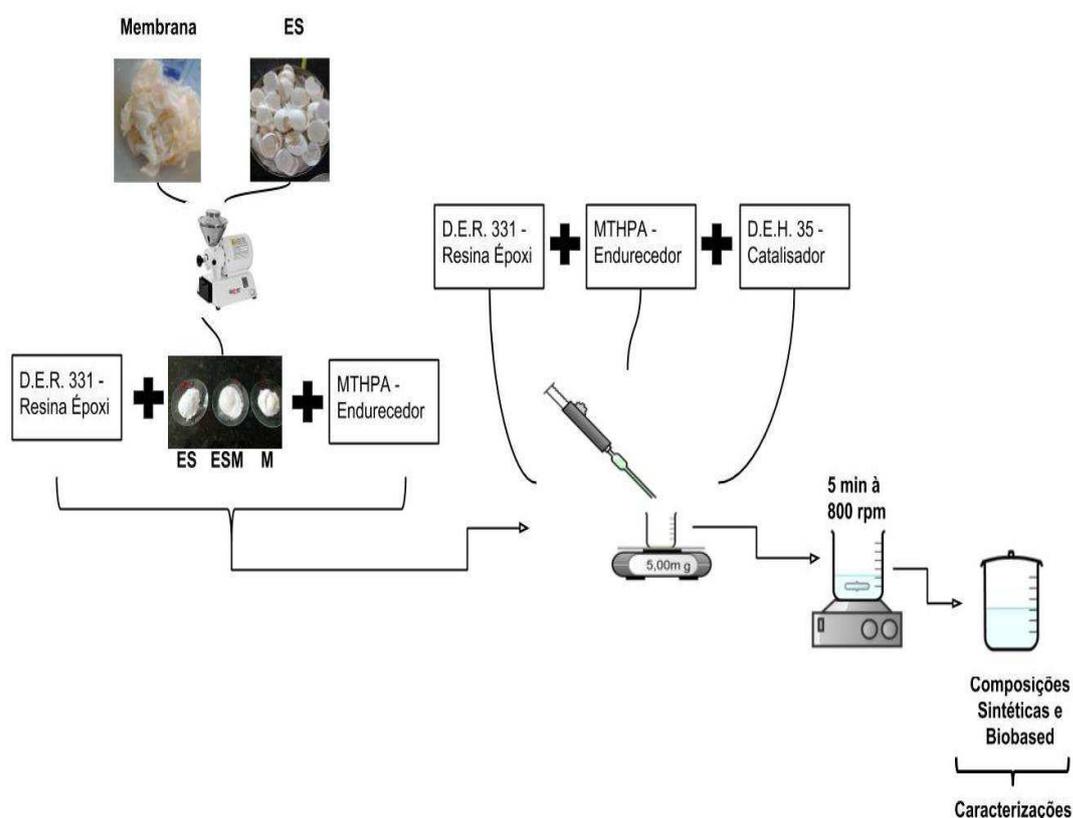
Para as composições contendo o catalisador sintético (DEH 35), visto que esse se encontrava na forma líquida, apenas a agitação magnética foi suficiente para misturá-lo a resina e ao endurecedor. No caso das composições contendo as partículas oriundas da casca do ovo de galinha, para uma melhor dispersão destas na resina epóxi e o endurecedor, ambos líquidos, além da agitação magnética as composições foram levadas para uma rápida homogeneização manual e, em seguida, para dispersão no equipamento sonicador da marca eco-sonics de modelo destrutor Qr 500, durante 10 min no modo pulso (2s ativo e 2s inativo) à temperatura ambiente (23 ± 2 °C).

Tabela 2 – Ponderações referentes a descrição das composições e suas respectivas denominações.

	DER	331/	MTHPA/DEH	35	Codificação
	(Resina:Endurecedor:Catalisador)				
S: Synthetic	100:87:0				S₀
	100:87:1				S₁
	100:87:2				S₂
	100:87:5				S₅
	DER	331/	MTHPA/ES		
	(Resina:Endurecedor:Catalisador)				
ES: Eggshell	100:87:5				ES₅
	100:87:10				ES₁₀
	DER	331/	MTHPA/ESM		
	(Resina:Endurecedor:Catalisador)				
ESM: Eggshell and Membrane	100:87:10				ESM₁₀
	DER	331/	MTHPA/M		
	(Resina:Endurecedor:Catalisador)				
M: Membrane	100:87:5				M₅
	100:87:10				M₁₀

3.2.4 Caracterização das Amostras

Após obtidas todas as composições citadas na Tabela 2, prosseguiu-se com suas caracterizações onde as análises térmicas serviram como filtragem para o prosseguimento ou não das composições para os ensaios subsequentes. Como resume o fluxograma a seguir:



TGA → DSC → FTIR → Tração → MEV/EDS

Figura 2 – Fluxograma elaborado para resumo esquemático da metodologia.

3.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nesse caso, a utilização da Análise Termogravimétrica (TGA), justificou-se pelo fato de analisar os eventos térmicos associados às perdas ou ganhos de massa em função da temperatura ou do tempo, atribuídos a reações químicas ocorridas quando a amostra é submetida a uma programação controlada do calor aplicado, visando avaliar a estabilidade térmica das amostras, a decomposição e o seu percentual de perda da massa.

As mostras foram avaliadas através do equipamento (TGA) PYRIS-1 (TGA) da Perkin Elmer. Aproximadamente, 5 mg das amostras foram colocadas em cápsulas de alumina, onde foram submetidas a aquecimento de 25 – 900 °C, sob fluxo de gás sintético de 20 mL/min, e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc (Ionashiro, 2004; Canevarolo Jr, 2006).

3.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O uso desta caracterização favoreceu avaliar os eventos térmicos ocorridos durante as reações para a cura das composições de epóxi (Tabela 2) e, em consequência, os dados obtidos por essa técnica possibilitaram um estudo minucioso do processo de cura obtendo-se parâmetros como o grau de cura e taxa de cura além de ser possível a aplicação de modelos fenomenológicos, o que viabilizou obter parâmetros cinéticos da reação, de forma a determinar um método-modelo de cinética mais representativa para esclarecimento de como é regida essa reação para a cura do material.

Para tanto, as análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das amostras foram realizadas em um equipamento DSC TA modelo Q20, com faixa de temperatura de 30 a 400 °C com razões de aquecimento de 1; 2; 5; 10; 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min. Foi utilizada uma massa de 5,00 mg, acondicionada em cadinho de alumínio selado hermeticamente.

O aporte científico da técnica de DSC possibilita quantificar por meio de uma programação controlada de temperatura aplicada a substância e a referência (termicamente inerte) a diferença de energia entre elas. Essa energia diferencial medida corresponde ao conteúdo de calor (entalpia) ou ao calor específico da amostra. Os dados obtidos através das curvas de DSC permitem caracterizar termicamente em um material a sua transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m) e/ou de cristalização (T_c), assim como, o calor de cristalização e fusão de polímeros. Além disso, através desses dados pode-se explorar o estudo da cinética de reações químicas, oxidação, por exemplo, e decomposição.

3.2.4.2.1 Medições da Cinética de Cura

Para um melhor entendimento da cinética de cura não isotérmica do epóxi, deve-se levar em consideração o grau de conversão da reação (α), no qual o seu início é caracterizado pelo polímero ainda no estado fluído viscoso ($\alpha = 0$), até atingir estado sólido ($\alpha = 1$), ou seja, o fim da reação de polimerização/reticulação. O grau de conversão pode ser determinado a partir do pico exotérmico captado pelo DSC, pela razão entre a integração do pico num dado intervalo de temperatura DT , pela integração total do evento, assim descrito na equação 1 (Friedman, 1965).

$$\alpha = \frac{\int_{T_0}^T H_T}{\int_{T_0}^{T_\infty} H_\infty} \quad (1)$$

A velocidade na qual a reação ocorre é ditada pela função da taxa de conversão, Equação 2, que é dependente da disponibilidade dos reagentes no sistema [$f(\alpha)$], e pela temperatura de cura [$k(T)$]. No qual $k(T)$ é caracterizada pela função de Arrhenius, equação 3, e $f(\alpha)$ pela função de mecanismo de reação (Friedman, 1965).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Onde, A é o fator pré-exponencial, ou seja, o choque entre as moléculas dos grupos funcionais reativos, E_a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura de análise.

Em resinas epóxis, dois mecanismos de reação ocorrem predominantemente: a reação autocatalítica (Sestak-Bergren), Equação 4, ou de ordem n , Equação 4.1 (Saeb, M. R. *et al.*, 2017). As reações de ordem n são descritas por processos de desaceleração, no qual a taxa máxima de conversão é atingida nos momentos iniciais da reação (Ghaffari *et al.*, 2012). Por outro lado, as reações autocatalíticas são caracterizadas por uma aceleração dos grupos funcionais reativos no início da reação, promovendo um efeito de autocatálise, atingindo um ponto máximo numa faixa de conversão variando entre 0.2-0.4 (Ryu *et al.*, 2014; Saeb, M. R. *et al.*, 2017). Dependendo do sistema, da faixa de conversão e do perfil térmico analisado, a reação de cura pode proceder por um único mecanismo ou ambos concomitantemente.

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4.1)$$

Onde m e n são ordens da reação, autocatalítica e de ordem n respectivamente. Sendo que, $(m + n)$ representam a ordem total da reação.

Em geral, a escolha do mecanismo de reação adequado para aplicação dos modelos cinéticos de cura é difícil em razão da complexidade do processo de cura, e da dificuldade em medir a quantidade de grupos reativos ativos. Com isto, modelos isoconversionais são empregados utilizando condições de contorno nas quais o mecanismo de reação não é determinado, e em taxas de conversão constante. Os modelos isoconversionais podem ser obtidos por métodos de integração (Ozawa e Kissinger), derivação (Friedman), e incrementação (Vyazovkin) (Šimon, 2004; Criado *et al.*, 2008). Os dois primeiros métodos serão empregados neste trabalho.

O modelo de Ozawa considera E_a constante durante toda a faixa de conversão. Além disso, a taxa máxima de reação - na temperatura de pico (T_p) - é independente da taxa de aquecimento (β). Neste modelo, a energia de ativação é determinada por corridas não isotérmicas em diferentes taxas de aquecimento, a partir da regressão linear do $\log \beta$ versus $1000/T_p$, Equação 5, na qual a E_a corresponde a inclinação da reta e $\ln[Af(\alpha)]$ o seu intercepto (Ozawa, 1965).

$$\frac{d(\ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{-1,502 E_a}{R} \quad (5)$$

Assim como o modelo de Ozawa, o modelo de Kissinger determina a energia de ativação num determinado ponto de conversão constante. A partir de corridas não isotérmicas é possível realizar a regressão linear do $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ versus $1000/T_p$, determinando a E_a e o fator pré-exponencial A pelo intercepto e inclinação da curva, Equação 6 (Kissinger, 1957).

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{-E_a}{R} \quad (6)$$

Diferentemente dos dois modelos anteriores, no modelo de Friedman isoconversional ambos os parâmetros cinéticos E_a e $\ln[Af(\alpha)]$ são dependentes da taxa de conversão da reação, sendo assim a E_a não é assumida constante (Friedman, 1965). Na reação de cura há um aumento na viscosidade e diminuição dos grupos funcionais reativos, assim provocando uma mudança neste parâmetro.

Além disso, o modelo de Friedman limita-se à avaliação do processo de cura que são regidas por mais de uma E_a , ou seja, reações que são controladas por mais de um mecanismo simultaneamente. Isto ocorre geralmente nos estágios finais da reação de cura de resinas epóxis, onde a reação pode ser controlada por processos de difusão, havendo desvios no *fit* estimado pelo modelo de Friedman (Zhou *et al.*, 2005b; Saeb, M. R. *et al.*, 2017). A partir das regressões lineares realizadas em vários pontos de conversão é possível calcular a E_a e $\ln[Af(\alpha)]$ pela inclinação e intercepto da curva, usando a Equação 7. Após a determinação dos parâmetros cinéticos são calculadas funções polinomiais para identificar suas linhas de tendência (Friedman, 1965).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Apesar das vantagens dos modelos isoconversionais, estes possuem como principais limitações: (1) adoção de uma E_a global da reação, sendo incapazes de descrever sistemas que possuam variação da energia de ativação em função da conversão, ocorrendo nos modelos de Ozawa e Kissinger; (2) determinação da E_a em sistemas com reações competitivas. Nestes casos, o uso do “model based kinetic equations” é aconselhável.

Montserrat *et al.* (1995) propuseram um modelo (modelo Málek) que define o mecanismo de reação apropriado, seus parâmetros cinéticos, como a conversão da reação do sistema em análise, a partir dos perfis das parcelas de $Z(\alpha)$ versus α e $y(\alpha)$ versus α - Equação 8 e 8.1 - e seus pontos máximos, α_p e α_m , respectivamente (Montserrat *et al.*, 1995; Montserrat *et al.*, 2008).

O modelo de Málek é definido pelas seguintes funções:

$$Z(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha T_\alpha \left[\frac{\pi\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right)}{\beta} \right] \quad (8)$$

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \exp\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right) \quad (8.1)$$

No qual T_α é a temperatura num dado grau de conversão e $\pi\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right)$ foi determinado por Senum Yang (Equação 9) (G. I. Senum e Yang, 1977) utilizando métodos numéricos de 4th ordem a partir da integração de $\frac{d\alpha}{f(\alpha)}$.

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (9)$$

A partir do perfil dos plots $Z(\alpha)$ versus α e $y(\alpha)$ versus α e de seus pontos máximos α_p e α_m , respectivamente, é possível determinar o comportamento intrínseco da reação de conversão, e assim, identificar qual o mecanismo de reação apropriado para o sistema em análise. Em estudos não isotérmicos de resinas epóxis as funções $Z(\alpha)$ e $y(\alpha)$ resultam em curvas de padrão côncavo, com parâmetros seguindo o critério $0 < \alpha_m < \alpha_p \neq 0,632$ caracterizando uma reação autocatalítica (Montserrat *et al.*, 1995; Montserrat *et al.*, 2008). Portanto, sabendo-se que $p = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_m}{(1-\alpha_m)}$ tem-se pelo logaritmo natural das equações (2), (3) e (4), tem a Equação 10, determinada por:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}}\right) = \ln A + n[\alpha^p(1-\alpha)] \quad (10)$$

Pela plotagem de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}}\right)$ versus $[\alpha^p(1-\alpha)]$ determina-se $\ln A$ pelo intercepto da reta, e n pelo seu coeficiente angular. O parâmetro m , por sua vez, pode ser calculado pela relação $m = n.p$.

No estudo da cura de resinas termorrígidas é possível estimar pelo modelo de Friedman qual mecanismo de reação do sistema a partir da linearidade dos plots de $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$, Equação 11, no qual o coeficiente angular está associado ao coeficiente de ordem n . No entanto, em reações autocatalíticas a reta não segue um perfil completamente linear com um ponto de inflexão variando entre -0,51 a -0,22 correspondente à faixa de conversão de 0,2-0,4. Nestes casos é reportado na literatura que a tríplice de parâmetros cinéticos [$\ln A$, $(n+m)$, E_a] pode ser calculada por métodos de múltiplas regressões lineares, mínimos quadrados ou por cálculos numéricos (Zhou *et al.*, 2005b; a; Shanmugaraj e Ryu, 2012; Ryu *et al.*, 2014; Saeb, M. R. *et al.*, 2017; Nonahal *et al.*, 2018).

$$\ln(Af(\alpha)) = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{E_a}{RT} = \ln A + n \ln(1-\alpha) \quad (11)$$

No presente trabalho os modelos acima mencionados foram empregados no estudo da cinética de cura da resina epóxi e compósitos epóxi/membrana.

3.2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de Resina epóxi (DGEBA) e Anidrido metil-tetrahidroftálico (MTHPA) com catalisador sintético e biológico foram preparadas em proporções

(resina epóxi:endurecedor:catalisador), foram produzidas as composições descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Descrição das composições e suas respectivas codificações.

Composições	Código
DER 331 100:87:5	S ₅
DER 331/ES 100:87:10	ES ₁₀
DER 331/ESM 100:87:10	ESM ₁₀
DER 331/M 100:87:10	M ₁₀

S: Sintético (termo em inglês – Synthetic); E: Casca do ovo (termo em inglês – Eggshell); ESM: Casca do ovo e membrana (termo em inglês - Eggshell and Membrane); M: Membrana (termo em inglês – Membrane)

Essas composições foram caracterizadas, antes e após a cura que se procedeu de acordo com o perfil previamente definido de temperatura (Tabela 4), por infravermelho médio com transformada de Fourier – FTIR na região correspondente ao comprimento de onda de 4000-600 cm^{-1} , com 16 varreduras e uma resolução 4 cm^{-1} , resultando em 20 s para obtenção de cada espectro. O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer Spetrum 400 com o software Spectrum versão 6.3.1.0132, com o acessório ATR universal fabricado em Waltham, Massachusetts, EUA.

Tabela 4 – Perfil de temperatura aplicado para a cura das composições

TEMPO (h)	TEMPERATURA (°C)
2	80
4	120
2	140
4	160
2	170
4	190
2	200

A modelagem de dados foi realizada no software Spectrum 10, onde calculou-se por meio da integralização das bandas a sua área relativa. Por conseguinte, empregar-se esses dados na equação 12 modificada proposta na lei de Lambert-Beer Law:

$$GR(\alpha) = 1 - \frac{(A_{Ef} / A_{Rf})}{(A_{Ri} / A_{Ei})} * 100 \quad (12)$$

Onde:

GR (α) é o Grau de Reticulação ou Grau de Crosslinking;

A_{Ei} é área da banda do epóxi antes da cura;

A_{Ef} é a área da banda do epóxi após a cura;

A_{Ri} é área da banda de referência antes da cura;

A_{Rf} é área da banda de referência após a cura;

3.2.4.4 Propriedades Mecânicas

Ensaiois tñenseis e de impacto foram realizados visando avaliar o comportamento mecânico das composições investigadas, tanto a sintética (S₅) como as com adiçāo da casca de ovo e sua membrana (ES₁₀, ESM₁₀ e M₁₀) (Tabela 3).

Para tanto, inicialmente, foram preparados moldes de silicone (Figura 3) curados e modelados em um contramolde produzido em impressora 3D, como uma espécie de negativo dos corpos de prova, tendo seus tamanhos especificados de acordo com a norma ASTM D638 – 14 (Figura 4).

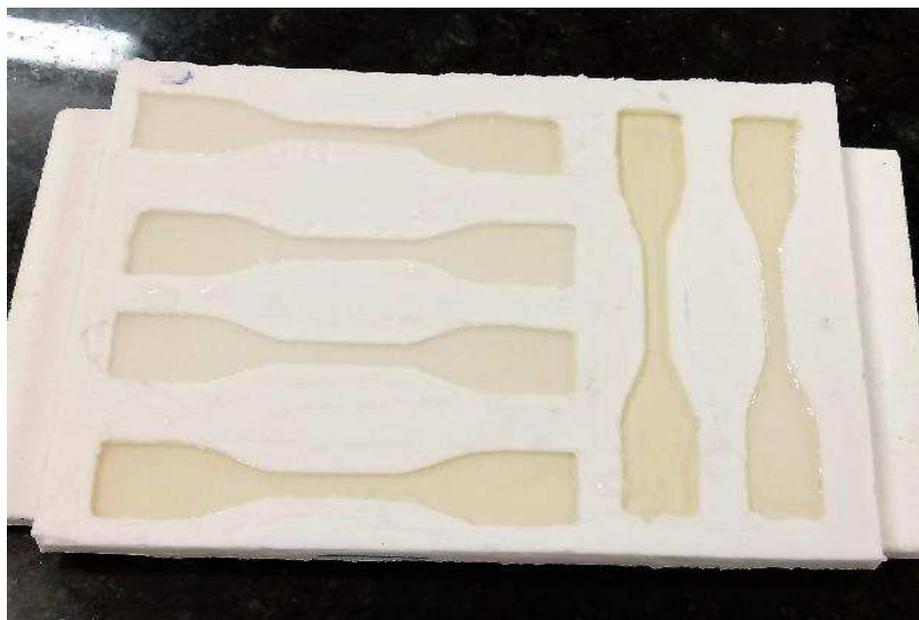


Figura 3 – Molde utilizado para a produçāo dos corpos de prova.

Em seguida, os reagentes para as formulações foram previamente misturados de acordo com a metodologia citada no tópico 3.2.3 – Preparo das composições. Onde após os reagentes pesados e misturados, cada composição preparada (Tabela 3), passou pelo equipamento de ultrassom por 30 min e, posteriormente, no equipamento sonicador por aproximadamente 10 min. para retirada de bolhas e possíveis melhorias na dispersão das partículas.

Consecutivamente, essas composições foram vertidas no molde de silicone e foram curadas utilizando o forno de alta potência com aquecimento programado da marca FORTLAB de acordo com o perfil de temperatura demonstrado na Tabela 4. Foram produzidos corpos de prova em triplicatas para cada uma das composições descritas e codificadas. Após curados, os corpos de prova, foram acondicionados em uma sala com temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2$ e umidade relativa controlada em $50\% \pm 10$ e após 48 horas levados para execução do ensaio de acordo com os procedimentos a seguir.

Os ensaios tênséis foram realizados no equipamento universal de ensaios eletromecânicos INSTRON, modelo 3366, com capacidade de 10 kN (2.250 lbf), que possibilita utilizar uma velocidade máxima de 500 mm/min.

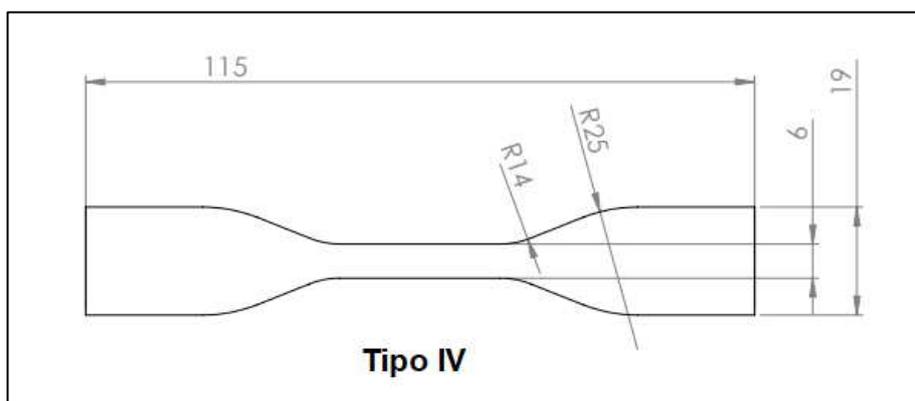


Figura 4 – Dimensões dos corpos de prova, em mm, de acordo com a norma ASTM D638.

No ensaio de tração, utilizou-se a norma ASTM D638 – 14, método de teste padrão para propriedades de tração de plásticos, adotando-se os tamanhos sugeridos na mesma como apresentado na Figura 4. Os parâmetros de ensaio adotados de acordo com essa norma foram os seguintes, velocidade de teste de 5 mm / min, com uma carga aplicada de 10 kN, à temperatura ambiente, $23^{\circ}\text{C} \pm 2$.

3.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com intuito de investigar microscopicamente a morfologia das micropartículas obtidas da casca e da membrana do ovo de galinha, assim como, observar a dispersão e a interface de interação entre a resina epóxi com tais partículas, e como se comporta o material em relação a sua topografia na fratura após os testes mecânicos, experimentos de MEV foram realizados.

Para tanto, um microscópio da marca World Phenom, modelo Pro – X 800-07334, que possui uma tensão de aceleração dos elétrons que pode ser ajustável (5kV, 10kV e 15kV) e com detector de elétrons retroespalhados (BSED), o que possibilita a análise elementar por espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios - X (EDS), sendo possível uma magnificação de 120 à 45.000 vezes.

Essa técnica baseia-se no princípio de interação dos elétrons acelerados através de uma coluna óptico-eletrônica sobre a superfície da amostra, tendo esses elétrons interagido com a camada mais interna dos orbitais que contém os elétrons livres das ligações químicas e os excita, com isso, fazendo com que ao retornar o elétron interagido seja captado pelo detector, onde esse sinal é transmitido para formar a imagem em escala de cinza com alta qualidade e uma profundidade espacial ideal, revelando detalhes essenciais sobre a amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Termogravimétrica – (TGA)

Inicialmente, visando conhecer os eventos térmicos de perda de massa relacionados aos reagentes (DER 331, MTHPA e DEH 35), estes foram submetidos ao ensaio de termogravimetria (TG), e as curvas obtidas estão representadas na Figura 5 assim como os resultados dos eventos associados estão representados na Tabela 5.

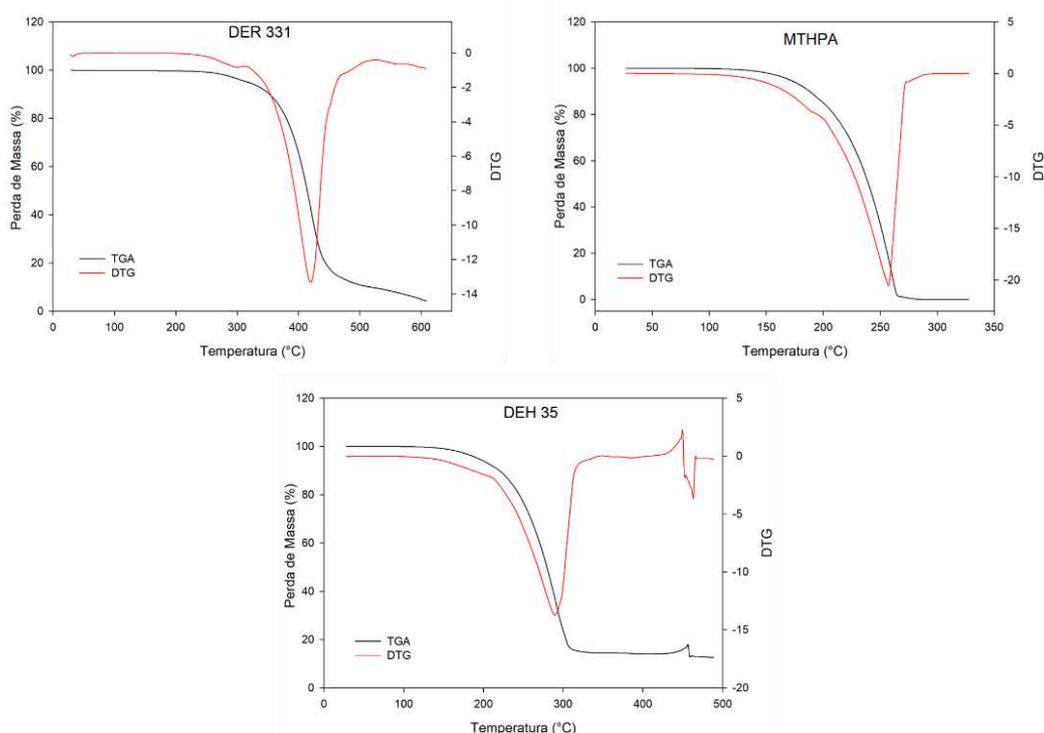


Figura 5– Curvas de TGA/DTG: (a) reagente resina epóxi (diglicidil éter de bisfenol – A – DER 331); (b) endurecedor/agente de cura (Anidrido Metiltetrahidroftálico – MTHPA); (c) agente catalisador da reação ((2,4,6-Tris[(N,N-dimetilamino)metil]fenol) – DEH 35).

Tabela 5 – Dados do comportamento térmico para os reagentes sintéticos.

	DER 331	MTHPA	DEH35
T₀ (°C)	250	130	150
T_{5%}(°C)	317	170	193
T_f(°C)	600	310	400
Perda de Massa Total (%)			
(Perda Única)	95	100	85

Em seguida, tem-se os eventos térmicos de perda de massa associada a degradação das matérias primas obtidas do ovo, que são a casca do ovo, a casca do ovo mais a membrana e somente a membrana, onde os mesmos estão descritos na ilustração da Figura 6, assim como, na Tabela 6, abaixo.

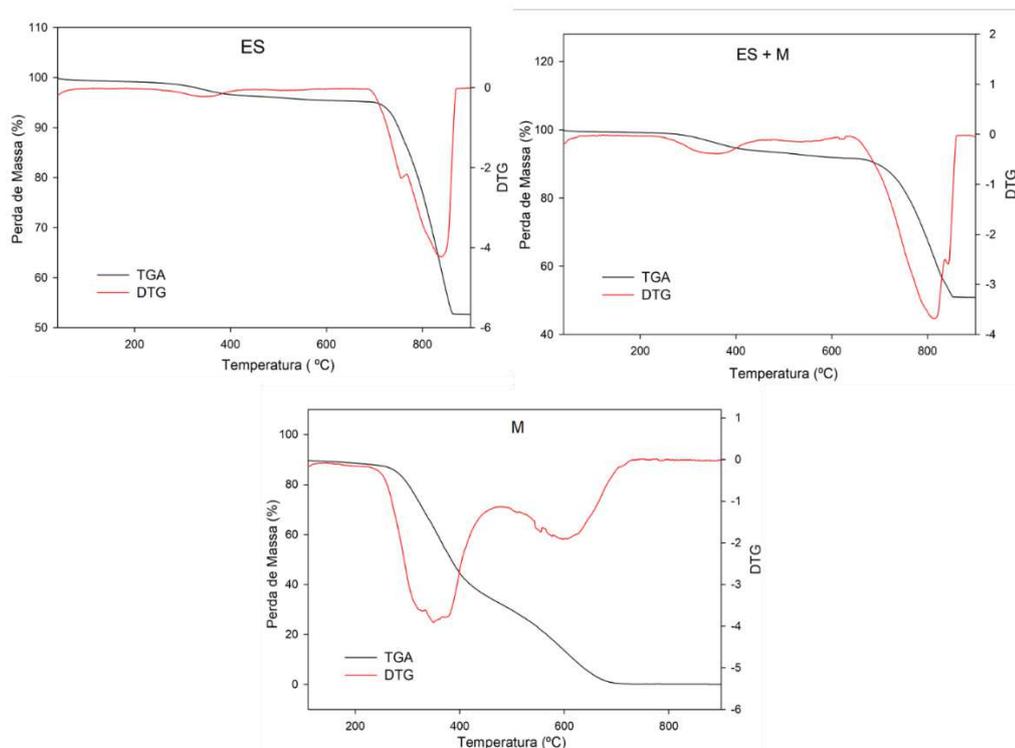


Figura 6 – Dados de TGA: (a) particulado da casca do ovo; (b) particulado da casca do ovo contendo a membrana do ovo; (c) particulado da membrana do ovo.

Tabela 6 – Dados do comportamento térmico para os reagentes biológicos, matéria prima do ovo.

	ES	ESM	M
T_0^3 (°C)	30	30	30
$T_{5\%}^1$ (°C)	700	389	51
T_f^4 (°C)	413	480	135
1ª Perda de Massa (%)	4	7	10
T_0^3 (°C)	413	480	135
T_f^4 (°C)	900	900	480
2ª Perda de Massa (%)	44	43	57
T_0^3 (°C)	----	----	480
T_f^4 (°C)	----	----	900
3ª Perda de Massa (%)	----	----	33

O sistema S₀ (Figura 7) possui quatro etapas de decomposição, que variam de 90 a 285 °C; de 285 a 425 °C, de 425 a 508 °C e de 515 a 640 °C. Segundo Montserrat *et al.* (2008), na ausência de catalisador, a cura de DGEBA com endurecedor de anidrido começa com a degradação térmica a temperaturas superiores a 300 °C. Portanto, a primeira e segunda perda de massa sugerem a decomposição de endurecedor (MTHPA) não reagido e epóxi não reticulado, respectivamente, corroborando com as curvas de TGA das matérias-primas (Figura 5). A terceira e quarta etapas de perda de massa, estão relacionadas com a decomposição de epóxi reticulado e resíduos de carbono gerando dois produtos de degradação, CO₂ e H₂O (Delor-Jestin *et al.*, 2006; Montserrat *et al.*, 2008).

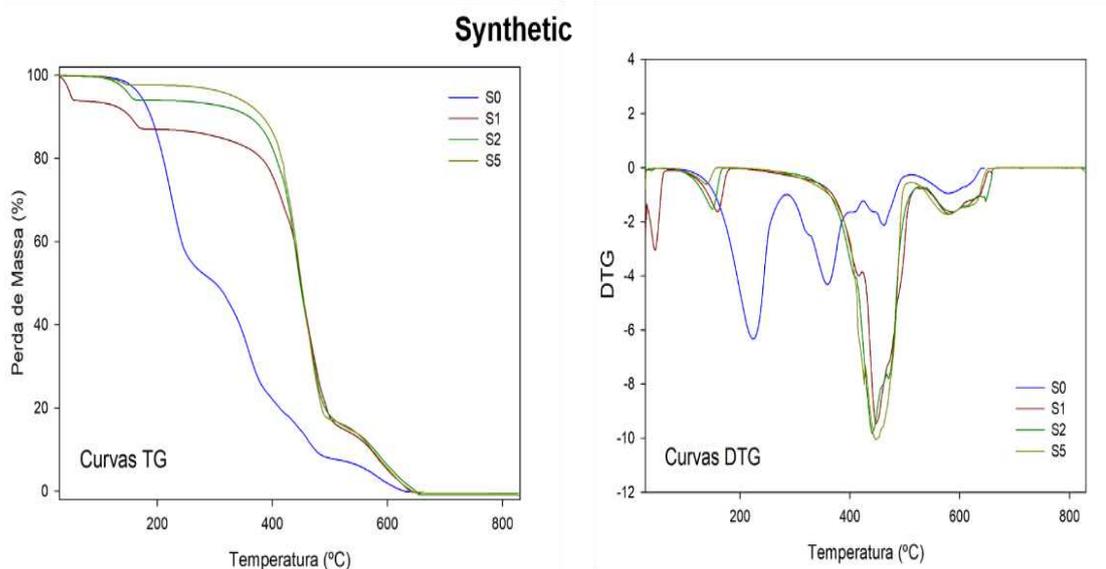


Figura 7 – Curvas dos perfis de perda de massa e sua derivada, , para as composições S_x.

Após a adição de DEH 35, três etapas de decomposição são verificadas. De acordo com Meadows *et al.* (2016), durante a cura da resina epóxi DER 331 com MTHPA e DEH 35 (S₁, S₂ e S₅), a hidroxila é liberada como subproduto, que é volatilizado na primeira etapa da decomposição. A segunda e terceira etapas de perda estão relacionadas com a decomposição do epóxi reagido (reticulado) (Delor-Jestin *et al.*, 2006; Montserrat *et al.*, 2008). Em contraste com o sistema S₀, as composições com o DEH 35 não tinham decomposição associada ao epóxi não reticulado. Além disso, o aumento de DEH 35 resulta em uma maior perda de peso

na terceira etapa, sugerindo que a quantidade de catalisador influenciou a reticulação.

A Tabela 7, apresenta os parâmetros termogravimétricos dos compostos epóxi, além disso, os dados de perda de massa e as temperaturas de decomposição de início (T_0) e final (T_f), bem como o percentual de perdas demonstrado. A estabilidade térmica do epóxi foi avaliada pelo parâmetro $t_{1/2}$ - tempo no grau de conversão de 50% da decomposição - que para as composições sintéticas (S_0 , S_1 , S_2 e S_5) aumentou com a quantidade de DEH 35, sugerindo que o catalisador melhorou a estabilidade térmica do epóxi.

Tabela 7 – Dados do comportamento térmico para as composições de epóxi.

	S₀	S₁	S₂	S₅	ES₁₀	ESM₁₀	M₁₀
T_{5%}¹ (°C)	172	162	157	317	167	167	157
T_{max}² (°C)	639	654	670	691	717	628	626
T₀³ (°C)	78	83	71	76	66	66	70
T_f⁴ (°C)	287	189	172	272	276	285	160
1ª Perda de Massa (%)	48,40	12,68	5,95	1,91	34,72	35,85	38,00
T₀ (°C)	287	311	296	272	276	285	286
T_f (°C)	425	527	523	433	390	417	529
2ª Perda de Massa (%)	33,14	72,42	78,77	83,39	35,15	39,37	31,48
T₀ (°C)	425	527	523	433	390	417	529
T_f (°C)	512	654	670	514	524	516	691
3ª Perda de Massa (%)	10,82	14,61	15,28	14,71	17,64	15,79	20,63
T₀ (°C)	512	-	-	-	514	524	516
T_f (°C)	639	-	-	-	632	640	626
4ª Perda de Massa (%)	7,63	-	-	-	11,18	9,00	10,02
T₀ (°C)	-	-	-	-	632	-	-
T_f (°C)	-	-	-	-	717	-	-
5ª Perda de massa (%)	-	-	-	-	1,04	-	-
t_{1/2}⁵ (min)	21,1	36,0	36,8	36,9	26,2	25,5	24,2

¹ Temperatura para o grau de conversão de 5% - T_{5%}; ² Temperatura máxima de decomposição T_{max}; ³ Temperatura inicial de decomposição - T₀; ⁴ Temperatura final de decomposição - T_f; ⁵ Tempo no grau de conversão de 50% - t_{1/2}

Em relação as composições epóxi/casca de ovo, ES₁₀ apresentou um valor maior para t_{1/2} do que ESM₁₀ e M₁₀, sugerindo que a composição ES₁₀ apresentou

melhor estabilidade térmica. Comparando-se, no entanto, ES₁₀ com a composição S₅, a mesma apresentou um decréscimo de 29% (10,7 min) em $t_{1/2}$, o que demonstra uma melhor reação de reticulação – presente em composições contendo o catalisador (DEH 35) – as quais apresentam um comportamento de decomposição térmica melhorado.

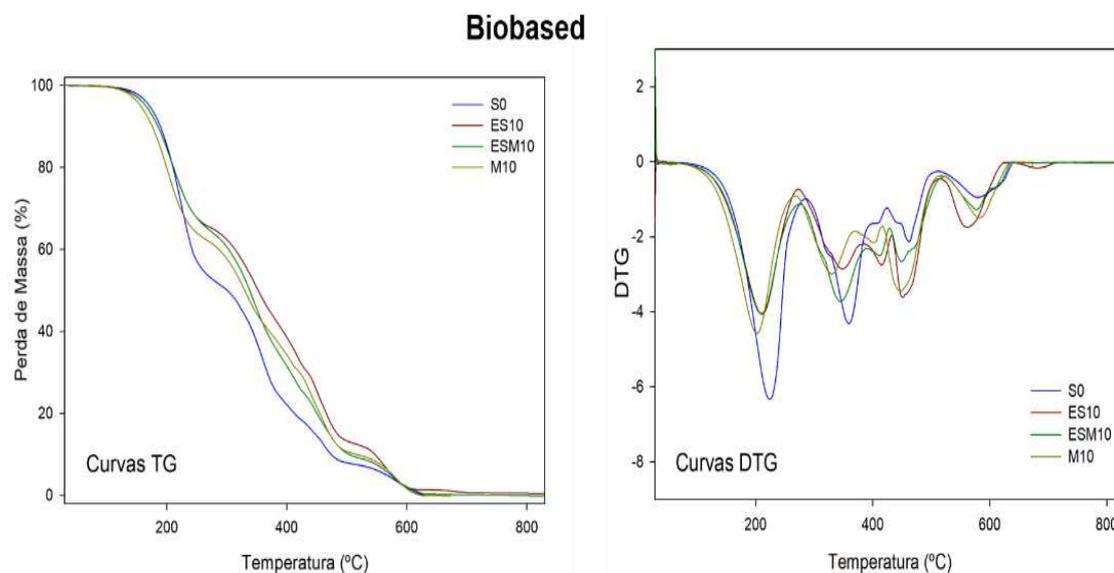


Figura 8 – Curvas dos perfis de perda de massa e sua derivada, para as biocomposições (ES₁₀, ESM₁₀ e M₁₀) em comparação com a S₀.

As curvas TGA do sistema epóxi/casca de ovo (ES₁₀, ESM₁₀ e M₁₀) apresentaram um comportamento térmico semelhante ao S₀, como mostrado na Figura 8. Nesse sentido, as quatro etapas de decomposição indicam a decomposição de endurecedor não reagido, epóxi não reticulado, epóxi reticulado e resíduo de carbono, respectivamente (Delor-Jestin *et al.*, 2006; Montserrat *et al.*, 2008). A partir da análise de cada etapa de perda de peso para S₀, ES₁₀, ESM₁₀ e M₁₀, na primeira perda de S₀ observou-se um aumento maior que 10% para esta perda que é relacionada a decomposição do endurecedor (MTHPA) e em comparação ao sistema epóxi/casca de ovo (ES₁₀, ESM₁₀ e M₁₀), sugere-se que uma parte menor de endurecedor reagiu no processo de cura para S₀. Para a terceira perda na decomposição, correspondente à perda de peso do epóxi reticulado, o M₁₀ apresentou maior perda de peso que os sistemas S₀, ES₁₀ e ESM₁₀, indicando que o M₁₀ apresentou maior fração reticulada, ou seja, uma cura mais efetiva.

4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – (DSC)

A Figura 9 mostra curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) de composições S_x. O sistema não catalisado S₀ não possui um pico exotérmico completo, principalmente nas taxas de aquecimento mais elevadas, para a faixa de temperatura analisada. Isso corrobora com os resultados das curvas de TGA, isto é, o processo de cura sem catalisador ocorre em temperaturas superiores a 300 °C (Delor-Jestin *et al.*, 2006; Montserrat *et al.*, 2008). Após a adição do catalisador (DEH 35) um pico exotérmico é verificado durante o aquecimento, que varia de 94 a 175 °C, 90 a 186 °C, 78 a 158 °C para 1, 2 e 5 partes (S₁, S₂ e S₅) de DEH 35 nas taxas de aquecimento de 1, 2, 5, 10 e 20 °C/min (as temperaturas e os parâmetros de cura associados aos picos exotérmicos são apresentados na Tabela 8).

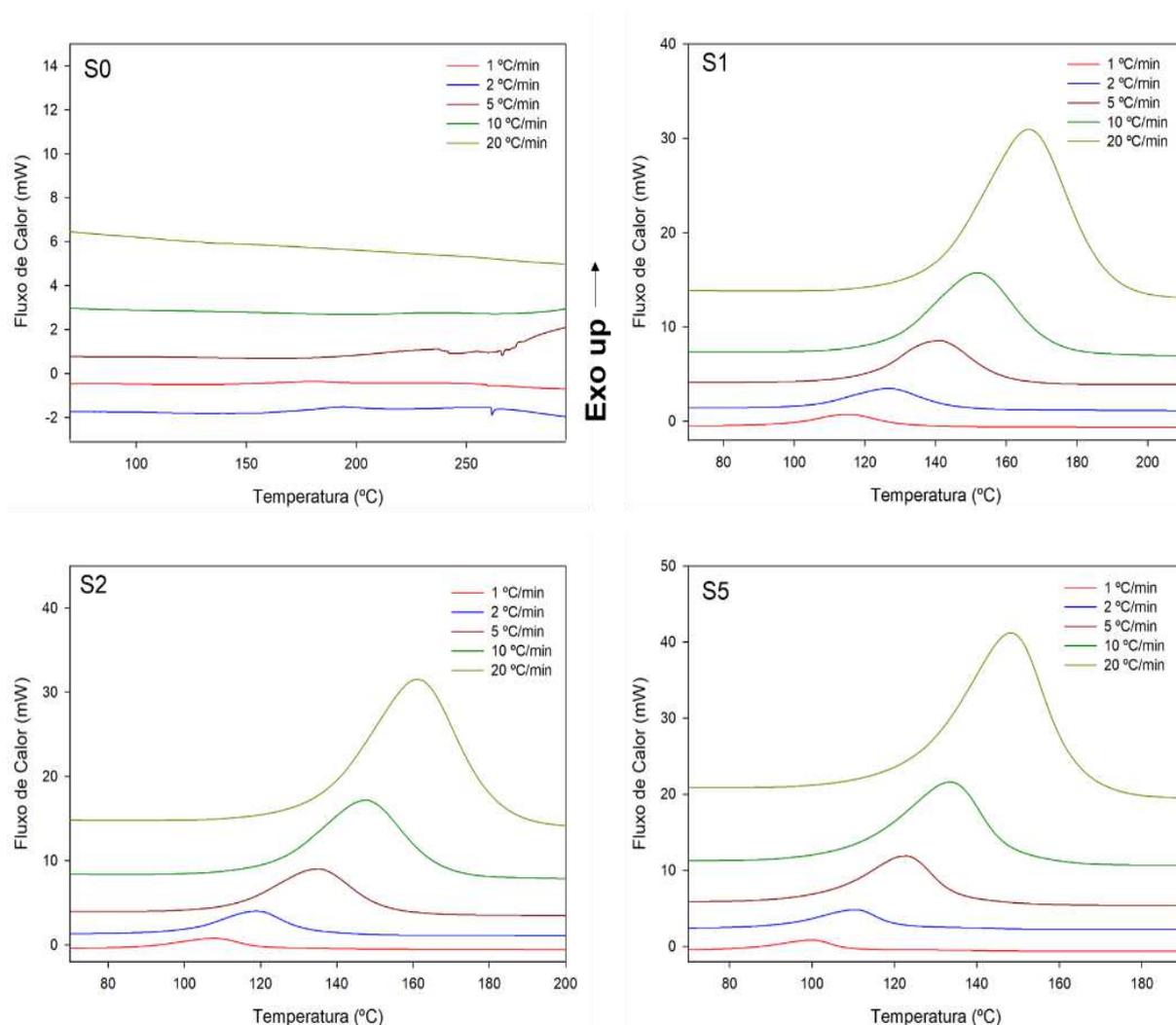


Figura 9 – Curvas de DSC para as composições sintéticas (S₀, S₁, S₂ e S₅), nas taxas de temperatura indicadas.

O pico exotérmico apresentando uma forma de sino, sugere que a cura ocorre em um modelo de reação, enquanto que nenhuma descontinuidade foi observada (Zhou *et al.*, 2005a; Nonahal *et al.*, 2018) Estes picos são deslocados para temperaturas mais altas, com deslocamentos maiores para as taxas de aquecimento mais elevadas. Em relação à adição de DEH 35, com o seu aumento, os picos foram deslocados para temperaturas mais baixas, evidenciando uma cura mais rápida.

Ručigaj *et al.* (2014) também observaram uma influência semelhante do conteúdo de catalisador e taxa de aquecimento durante a investigação da cinética de cura do óleo de soja epoxidado (ESO)/anidrido/triazol, em que as composições com catalisador deslocaram a temperatura inicial do pico exotérmico para ~ 120 °C em comparação com o epóxi puro (240 °C), em contraste, as taxas de aquecimento mudaram o pico exotérmico para temperaturas mais altas.

Tabela 8 – Dados para os parâmetros de cura para a composição sintética.

Φ (°C/min)		1	2	5	10	20
Φ^1	c_{max}^1 (min ⁻¹)	0,040	0,075	0,184	0,335	0,632
	$T_{0,1\%}^2$ (°C)	70	82	94	104	111
	T_p^3 (°C)	115	127	141	152	167
	$T_{99,9\%}^4$ (°C)	148	161	175	191	204
	ΔH^5 (J/g)	354	327	283	299	297
Φ^2	c_{max} (min ⁻¹)	0,042	0,081	0,187	0,349	0,650
	$T_{0,1\%}$ (°C)	64	65	90	99	106
	T_p (°C)	108	119	136	148	161
	$T_{99,9\%}$ (°C)	147	153	168	182	197
	ΔH (J/g)	320	344	337	316	288
Φ^3	c_{max} (min ⁻¹)	0,044	0,088	0,211	0,378	0,732
	$T_{0,1\%}$ (°C)	53	67	78	87	95
	T_p (°C)	100	111	123	134	148
	$T_{99,9\%}$ (°C)	147	150	158	168	179
	ΔH (J/g)	362	314	311	318	314

¹ Taxa de cura máxima em T_p - c_{max} ; ² Temperatura no grau de conversão de 0,1% - $T_{0,1\%}$; ³ Temperatura de pico de T_p ; ⁴ Temperatura no grau de conversão de 99,9% - $T_{99,9\%}$; ⁵ Calor global da reação - ΔH .

A integração dos picos exotérmicos apresentados na Figura 9 fornece resultados relacionados com a cura, como a taxa máxima de cura (c_{max}) e os intervalos de temperatura ($T_{0.01}$, T_p , $T_{0.999}$) que estão expostos na Tabela 8. A Figura 10 (a) apresenta o efeito das taxas de aquecimento na c_{max} para as composições S_x , este parâmetro pode ser entendido como a velocidade de reação. Na Figura 10 (a) verifica-se uma tendência linear, isto é, a cura é mais rápida para taxas de aquecimento mais elevadas, este aumento foi intensificado para o composto S_5 que apresentou c_{max} $0,688 \text{ min}^{-1}$ superior quando comparado com outros compostos.

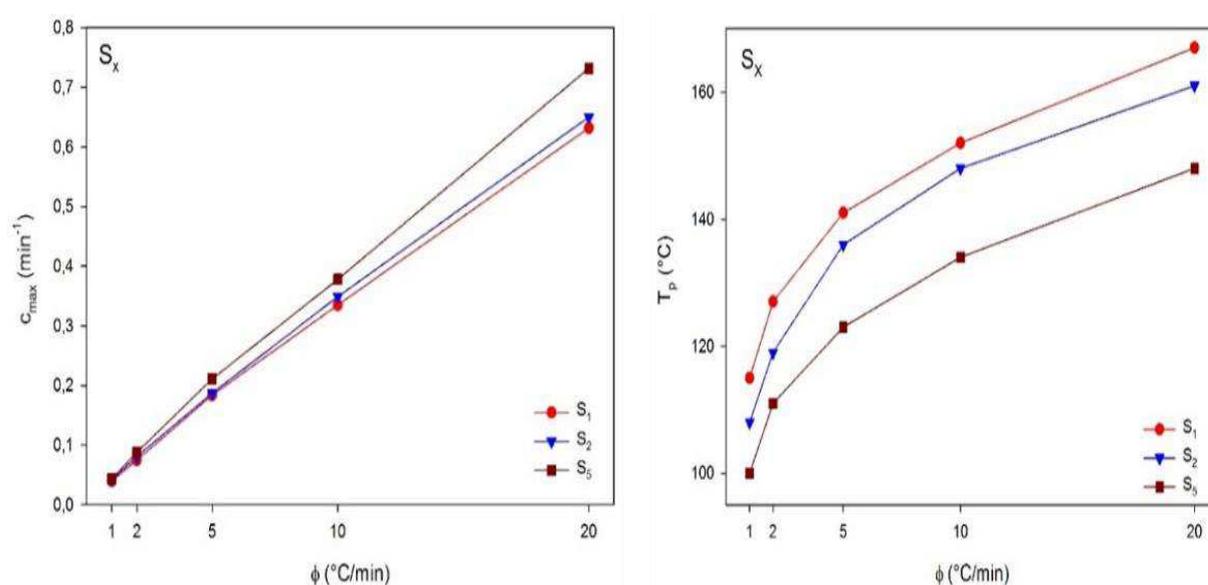


Figura 10 – Parâmetros taxa máxima de cura (c_{max}) *versus* taxa de aquecimento e temperatura de pico (T_p) *versus* taxa de aquecimento, relacionados com a reação de cura dos compostos epóxi.

Com relação à influência do DEH 35 na c_{max} , o aumento do seu conteúdo proporciona maior c_{max} e esta tendência é mais pronunciada para maiores taxas de aquecimento, por exemplo, a 20 °C/min , a c_{max} de S_5 foi 16% maior que para as outras composições com menor conteúdo de DEH 35, sugerindo que a adição do catalisador acelera a cura. Em relação ao efeito das taxas de aquecimento e do conteúdo de DEH 35 em T_p , como verificado na Figura 10 (b), pode se dizer que para maiores taxas de aquecimento observou-se valores mais altos de T_p , enquanto que com o aumento de DEH 35 T_p diminuiu. Por conseguinte, tanto a taxa de aquecimento como o teor de DEH 35 podem ser utilizados como ferramentas seguras para controlar a cura que melhor se adequa ao processo industrial.

A Figura 11 mostra gráficos de conversão de cura (α) versus temperatura para compostos S_x , estes dados foram calculados a partir de varreduras DSC. Todas as curvas apresentaram uma forma sigmoideal sem descontinuidades, sugerindo que a cura progrediu como reação auto catalítica (Zhou *et al.*, 2005a; Li *et al.*, 2015; Nonahal *et al.*, 2018), concordando com as varreduras DSC que ocorreram como um único "modelo de reação" uma vez que apresentaram picos únicos. Em geral, as curvas "S" podem ser divididas em três estágios, inicialmente em torno de 0 a 5% da conversão do processo, elas têm uma taxa lenta provavelmente devido a reações de catalisação/produção de centros ativos, durante a segunda etapa - 5 a 90% - a taxa de cura aumenta rapidamente, devido à disponibilidade de grupos funcionais e fácil movimento molecular. Posteriormente, a cura prossegue com uma taxa lenta, em razão da competitividade entre alta viscosidade e diminuição da presença de grupos funcionais. Finalmente, a viscosidade aumenta significativamente, e há uma diminuição de grupos reativos nos instantes finais da cura (Zhou *et al.*, 2005b; Li *et al.*, 2015; Nonahal *et al.*, 2018).

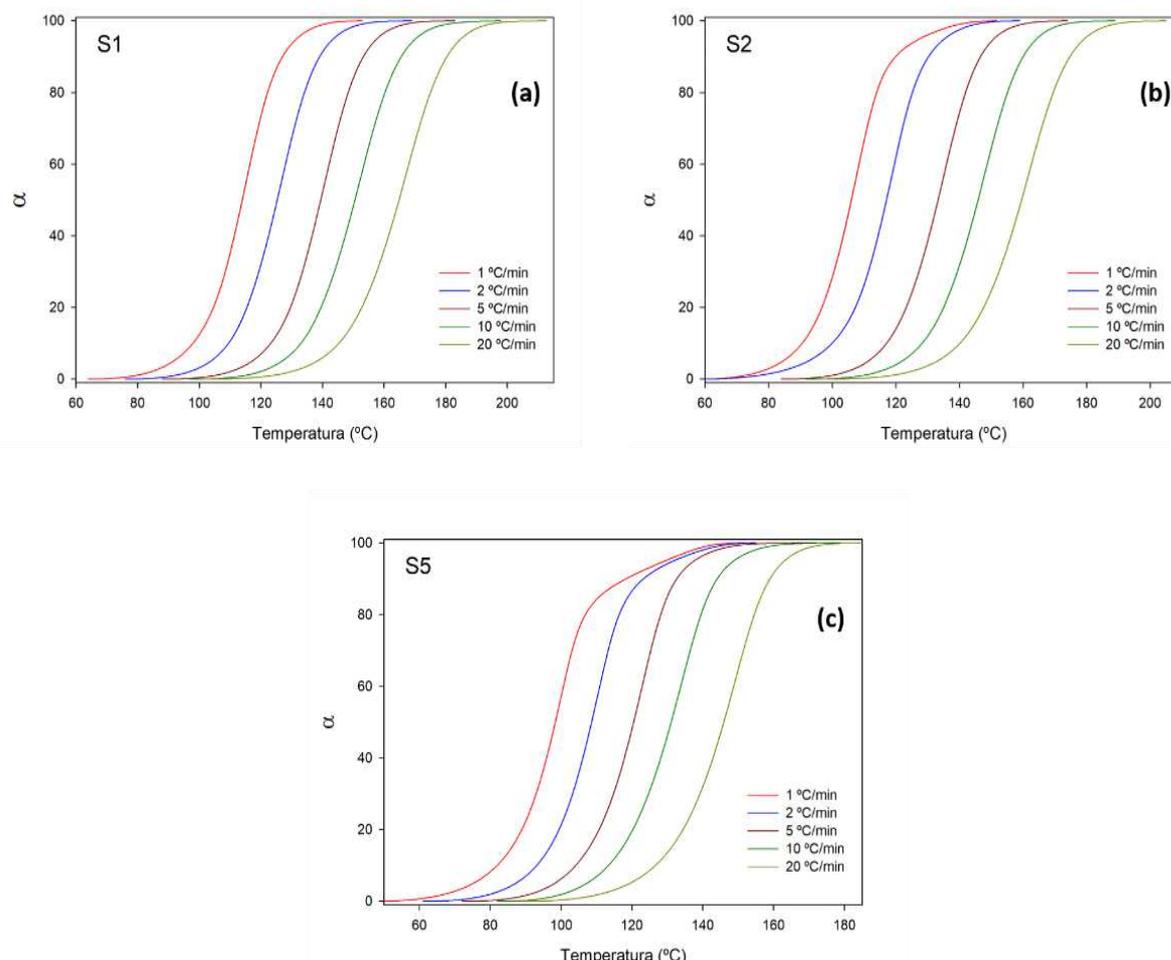


Figura 11 – Grau de conversão para a cura das composições de referência (S_x).

Em relação ao efeito das taxas de aquecimento, as curvas “S” foram exibidas em temperaturas mais altas usando taxas de aquecimento mais altas, este efeito está associado à dependência do tempo da reação de cura uma tendência oposta àquela verificada na adição de DEH 35, que teve uma influência aceleradora sobre a cura de acordo com as curvas DSC.

A Figura 12 ilustra os scans de DSC de ES_x/ESM_x/M_x. As composições com membrana exibem picos exotérmicos para todas as taxas de aquecimento aplicadas nas faixas de temperatura investigadas. Esta resposta positiva está provavelmente associada ao fato de que a membrana há maiores quantidades de grupos funcionais reativos do que nas outras partes da casca de ovo de galinha (Mine, 2008). Assim, a membrana seria a melhor estrutura para catalisar a reação de cura da resina epóxi (DER 331).

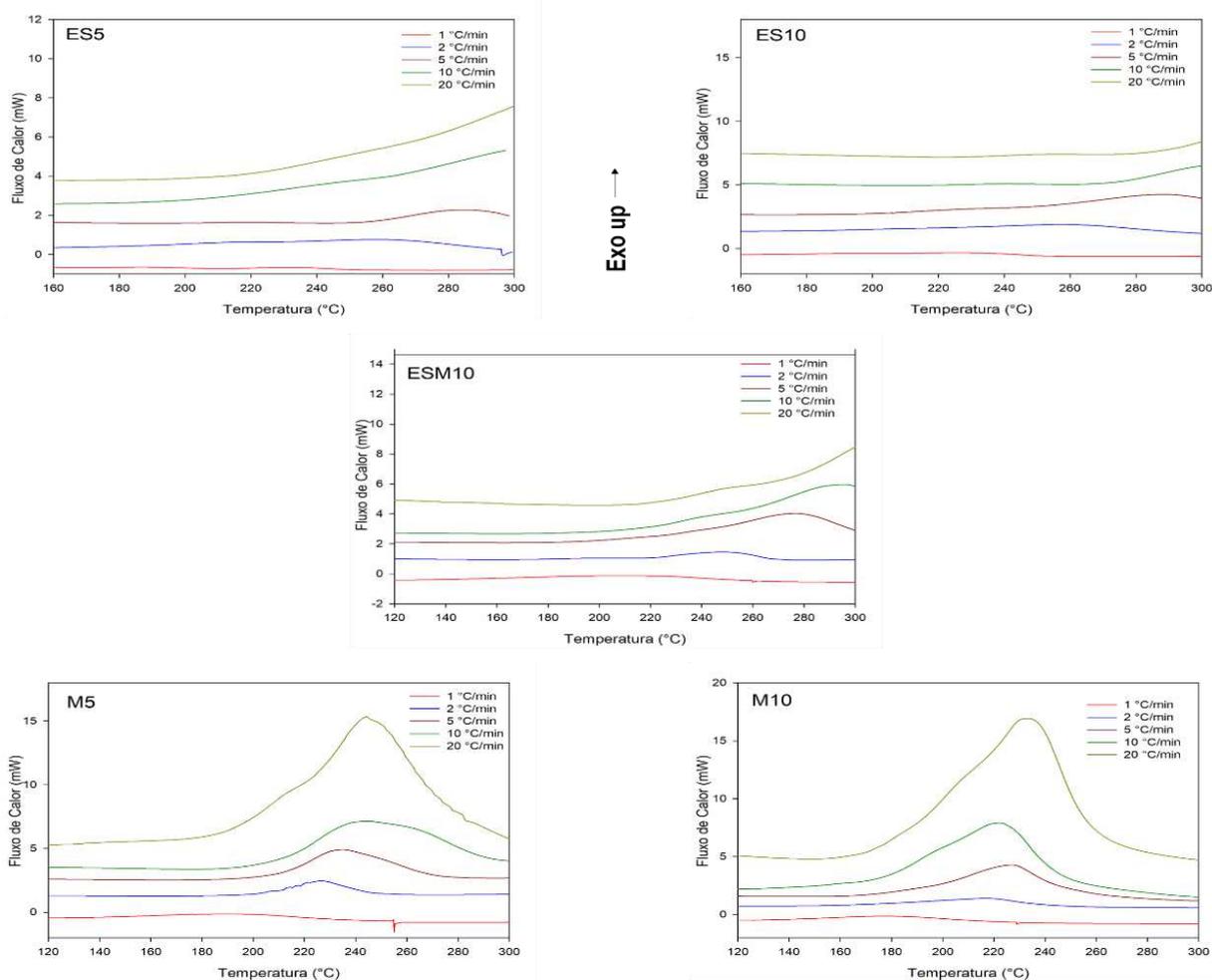


Figura 12 – Curvas de DSC para as biocomposições (ES₁₀, ESM₁₀ e M₁₀), nas taxas de temperatura indicadas.

Além disso, esses dados justificam a menor perda de peso na terceira etapa, que é relacionada ao conteúdo de decomposição da fração de reticulada para M_{10} , como visto em gráficos TGA (Figura 8) confirmando o melhor processo de cura neste sistema. Como já verificado no sistema S_x , o M_x apresenta um pico exotérmico em forma de sino, sugerindo um modelo de reação única de cura sem descontinuidades.

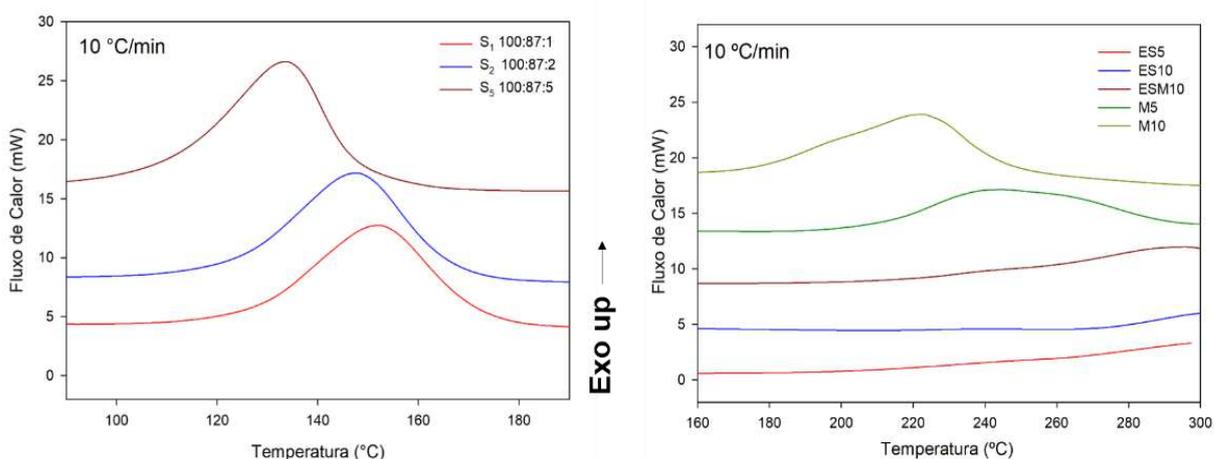


Figura 13 – Comparativo entre as composições sintéticas (S_x) e biocompósito (ES_x e M_x) para taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os picos de cura são observados em temperaturas mais altas, aumentando as taxas de aquecimento, como apresentado na Figura 13 para os compostos S_x , as transições térmicas são dependentes do tempo de processo. Além disso, aumentando o conteúdo da membrana, a cura ocorre em temperaturas mais baixas, sugerindo que a membrana possui grupos funcionais mais reativos em sua estrutura.

As faixas de temperatura e os parâmetros de cura de M_x são apresentados na Tabela 9, bem como a influência das taxas de aquecimento e do teor de membrana nos parâmetros de cura c_{max} , T_p e calor total de reação (ΔH). Seguindo uma tendência semelhante à observada para os compostos S_x (S_1 , S_2 e S_5), o aumento das taxas de aquecimento resultou em um valor mais alto para o c_{max} sendo mais significativo para M_{10} com uma diferença de $0,407 \text{ min}^{-1}$ (48,7%). Entre os teores M investigados, em todas as taxas de aquecimento utilizadas, o M_{10} apresentou um ganho de 91% ($0,167 \text{ min}^{-1}$). Com relação à influência das taxas de aquecimento e da quantidade de M em T_p , o aumento das taxas de aquecimento resultou em maior T_p , enquanto M_{10} teve T_p menor que M_5 . Em relação ao ΔH , foi observada uma tendência de aumento de entalpia com o aumento de M , sugerindo maior quantidade de reações de cura.

Tabela 9 – Dados para os parâmetros de cura para o biocompósito M₅ e M₁₀.

	Φ (°C/min)	1	2	5	10	20
M₅	c_{max} (min⁻¹)	0,018	0,073	0,128	0,182	0,328
	T_{0,1%} (°C)	123	182	186	193	232
	T_p (°C)	189	215	234	244	244
	T_{99,9%} (°C)	221	263	284	306	325
	ΔH (J/g)	203	166	195	192	372
M₁₀	c_{max} (min⁻¹)	0,105	0,187	0,228	0,349	0,512
	T_{0,1%} (°C)	81	90	97	99	103
	T_p (°C)	125	136	144	148	157
	T_{99,9%} (°C)	154	168	176	182	188
	ΔH (J/g)	290	337	325	316	318

A melhoria da reação de cura na adição de carga em matriz epóxi foi investigada por Shanmugharaj e Ryu (2012) que estudaram a influência das características de cura em montmorilonita epóxi/pristina e superficialmente modificada. Esses autores verificaram um deslocamento do pico de temperatura para temperaturas mais baixas com a adição de montmorilonita, assim como um aumento de ΔH , indicando uma melhor característica de cura. Saad *et al.* (2015) avaliaram os parâmetros de cura de preenchedores de ferrita/polianilina de bário (PANI) adicionados de epóxi; tanto os scans de DSC quanto as plotagens de conversão de cura foram deslocados para temperaturas mais baixas, aumentando o conteúdo desses aditivos, os autores sugeriram que este comportamento ocorre devido à abertura do grupo epóxi pela amina presente na estrutura PANI.

4.2.1 Cinética de Cura

4.2.1.1 Modelo de Ozawa

A Figura 14 mostra a regressão linear $\ln \beta$ versus $1000/T_p$ do modelo de Ozawa para as composições S_x e M_x. A partir da regressão linear foram estimados o fator pré exponencial (R^2) e a energia de ativação E_a (Tabela 11). Nota-se que as composições sintéticas apresentaram menor desvio quando comparadas às com

adição de membrana, em razão das composições M_x não apresentarem uma linearidade no aumento da T_p em função do aumento da taxa de aquecimento como visto por Souza *et al.* (2019), este desvio é um indicativo da ineficiência do modelo de Ozawa para descrever as reações de cura dos sistemas com catalisador natural.

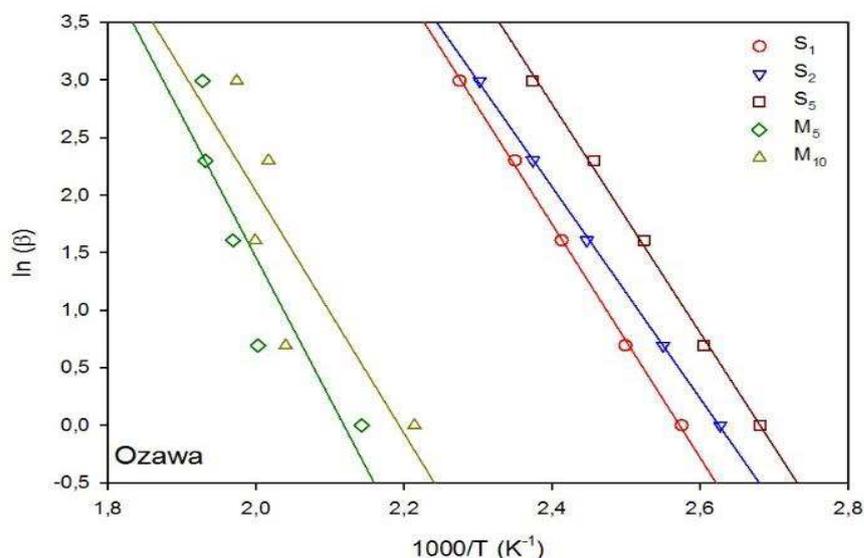


Figura 14 – Regressão linear de Ozawa do $\log \beta$ versus $1000 / T_p$ para as composições S_x e M_x .

A comparação entre os valores de grau de conversão experimentais e teóricos estimados pelo modelo de Ozawa estão mostrados na Figura 15. Para todas as composições analisadas os *fits* apresentaram desvios entre os valores teóricos e experimentais, conforme ilustrado quantitativamente na Figura 16. Para a composição S_2 , nota-se um desvio máximo de aproximadamente 25% entre graus de conversão variando entre 0,05-0,25. Para a composição M_{10} , nota-se um ajuste aceitável nas taxas de 1 °C/min e 10 °C/min, no entanto, sendo inadequado para as demais taxas. O modelo de Ozawa estima uma E_a global determinado pela regressão linear em função da temperatura de pico. Com isto, para sistemas que há um desvio significativo ao longo do grau de conversão, acredita-se que há uma dependência da E_a com a variação do grau de conversão sendo uma justificativa para os erros associados aos sistemas S_x e M_x (Šimon, 2004; Zhou *et al.*, 2005b; Criado *et al.*, 2008).

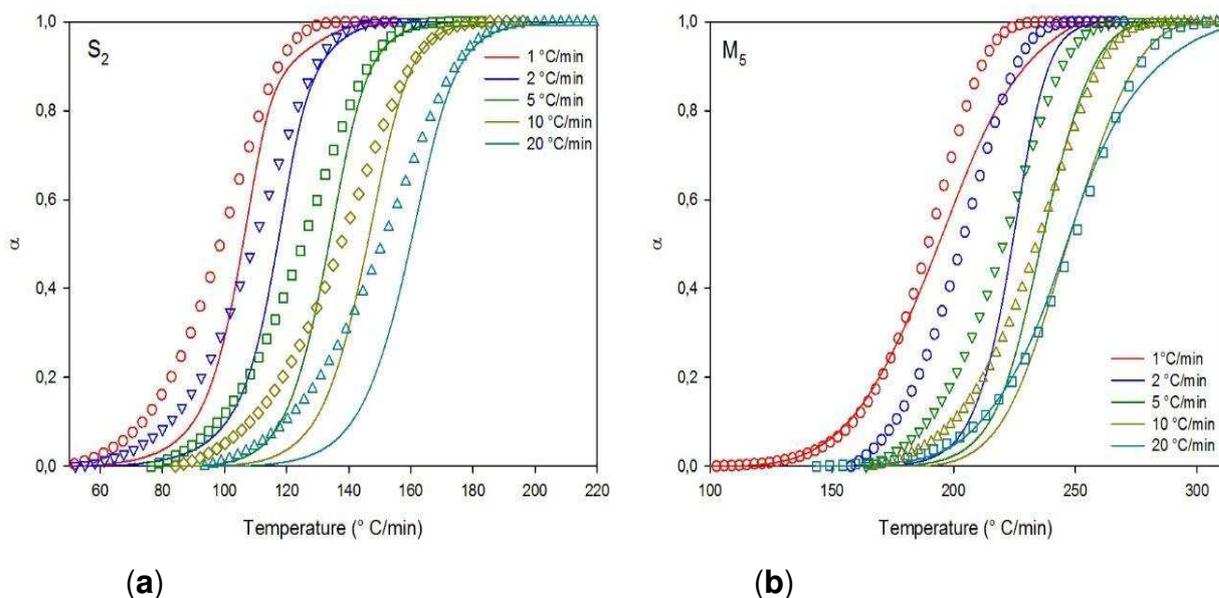


Figura 15 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Ozawa em diferentes taxas de aquecimento (a) S_2 e (b) M_5 .

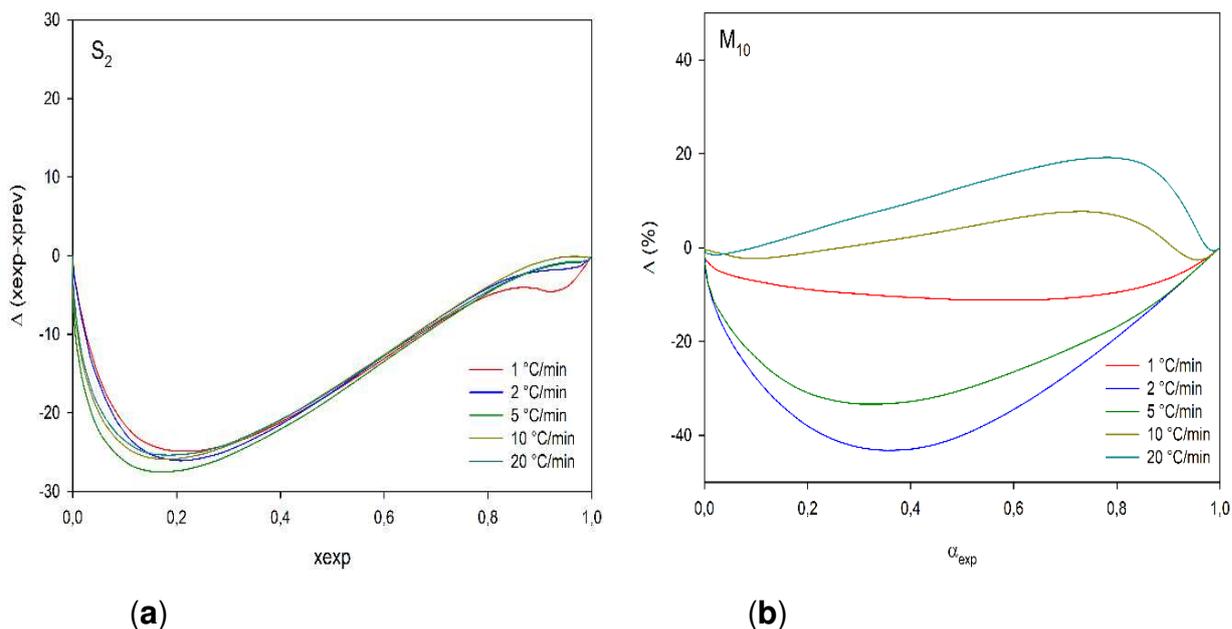


Figura 16 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Ozawa em diferentes taxas de aquecimento (a) S_2 e (b) M_{10} .

4.2.1.2 Modelo de Kissinger

O modelo de Kissinger determina a E_a e o R^2 de reações de cura a partir do coeficiente angular e linear das regressões lineares do $\log(\beta/T_p^2)$ versus $1000/T_p$,

estas regressões estão ilustradas na Figura 17. Para todos os sistemas estudados as regressões resultaram num comportamento similar ao que foi visto para o modelo de Ozawa, em razão da dependência de ambas as composições apenas da taxa de aquecimento da reação e de sua temperatura de cura (Montserrat *et al.*, 1995; Criado *et al.*, 2008). Sendo assim, as composições S_x apresentaram um erro inferior do que as M_x indicando que o modelo de Kissinger não seja válido para descrição desta composição.

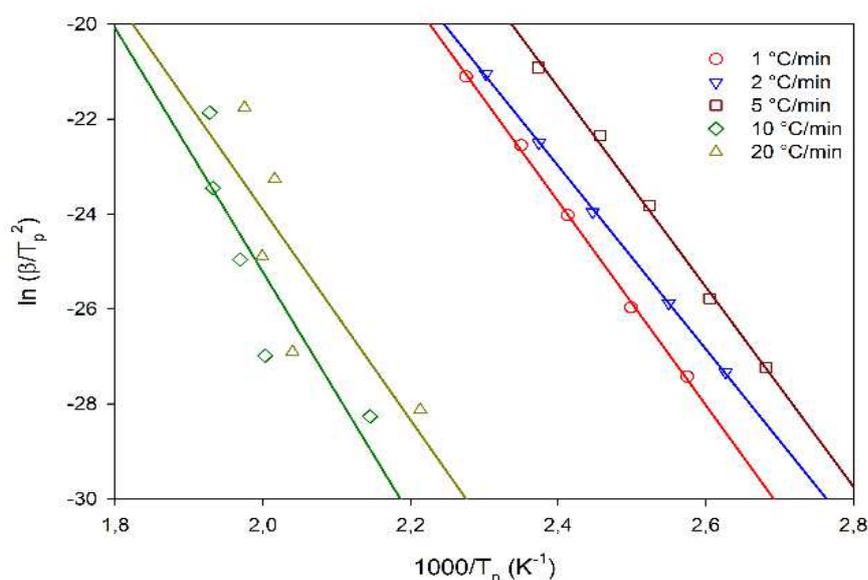


Figura 17 – Regressão linear de Kissinger (β / T_p^2) versus $1000 / T_p$ para as composições S_x e M_x.

Para a validação do modelo de Kissinger a reprodução do comparativo entre as curvas obtidas por DSC e as estimadas pelo modelo estão expostas na Figura 18. Para ambas as composições apresentadas não houve um bom ajuste, sendo este mais evidenciado para a composição M₁₀, o que era esperado em razão do desvio observado nas regressões lineares. Para um melhor entendimento do desvio entre os valores teóricos e experimentais curvas da discrepância estão ilustradas na Figura 19. Observa-se um erro aproximado de 18% e 43% para as composições S₁ e M₅, respectivamente, comprovando que os modelos isoconversionais por métodos de integração, como os de Ozawa e Kissinger, são inadequados para descrição dos sistemas S_x e M_x, uma vez que eles limitam-se a definir sistemas que tem como característica uma E_a constante (Šimon, 2004; Li *et al.*, 2015).

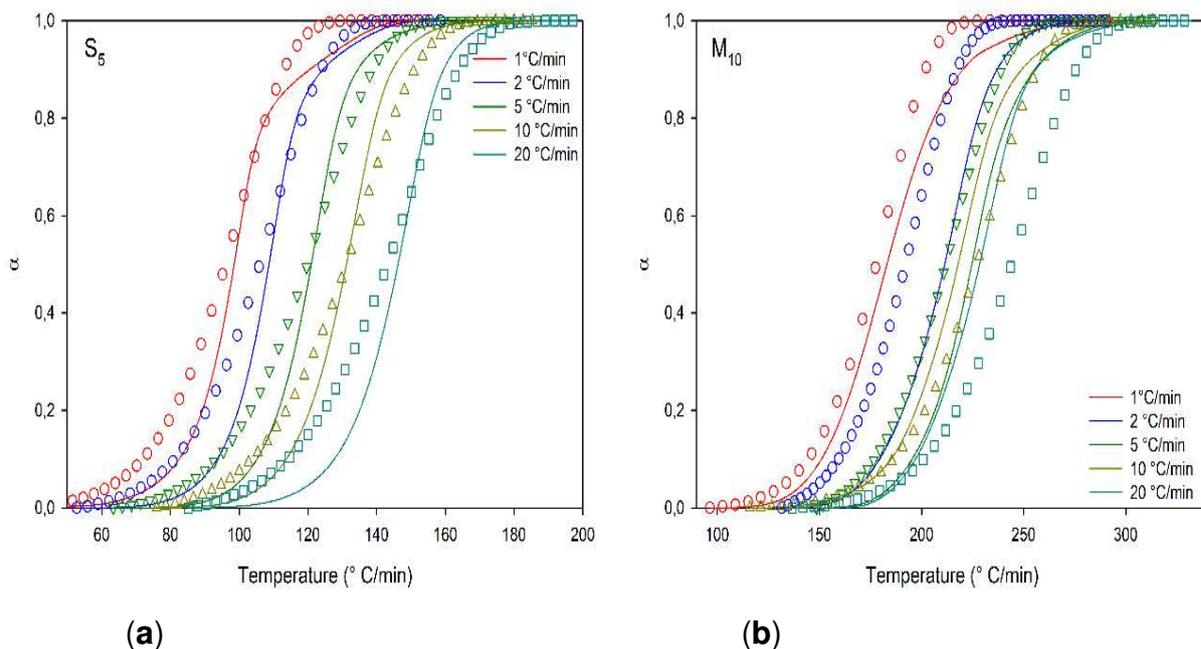


Figura 18 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Kissinger em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_{10} .

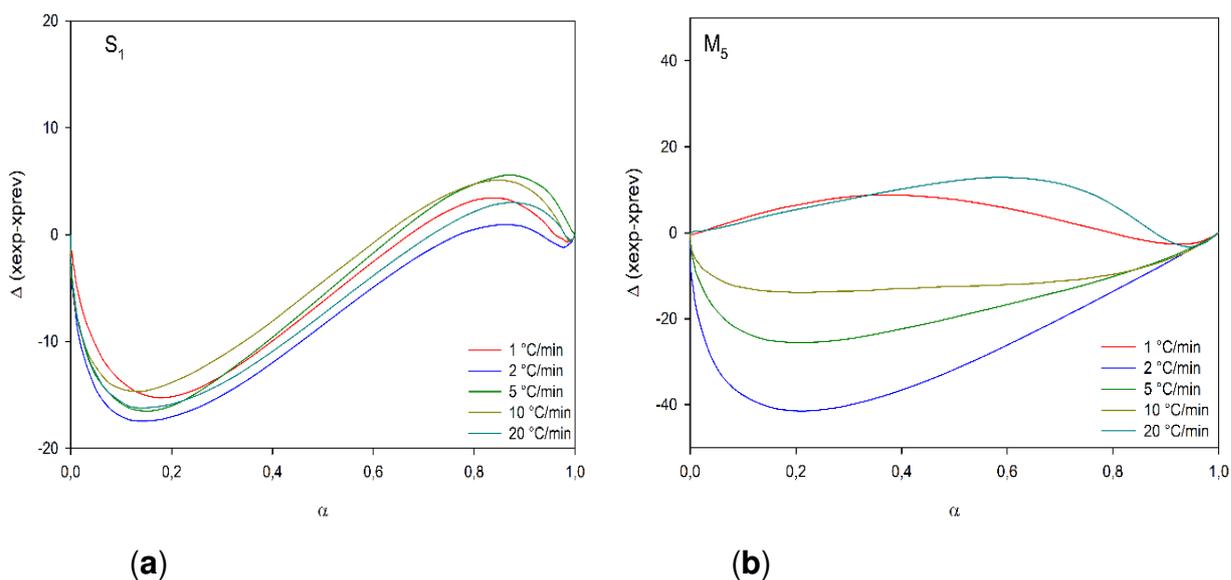


Figura 19 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Kissinger em diferentes taxas de aquecimento (a) S_1 e (b) M_5 .

A Figura 20 ilustra as regressões lineares do plot $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ em diferentes valores de conversão — $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3 \dots 0.9$ —. A partir das regressões lineares foram estimados diferentes valores para a E_a e R^2 pelos

coeficientes angulares e lineares da reta, estes resultados estão mostrados na Figura 21.

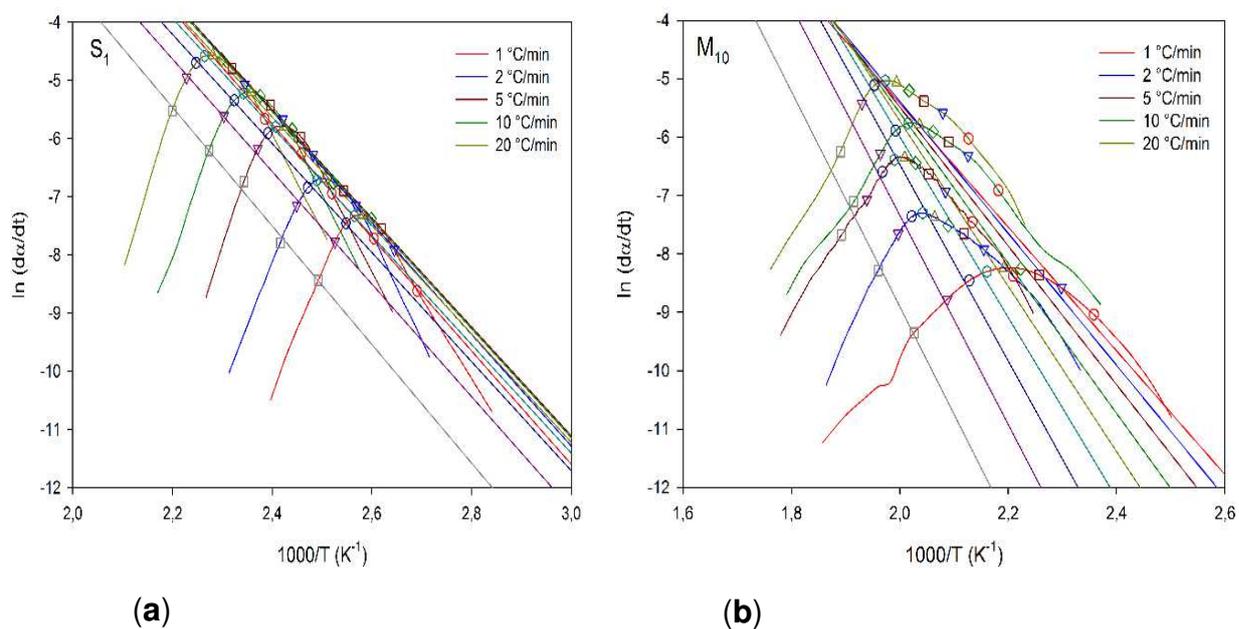


Figura 20 – Regressão linear de $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ do modelo isoconversional de Friedman para as composições S_x e M_x em diferentes graus de conversão.

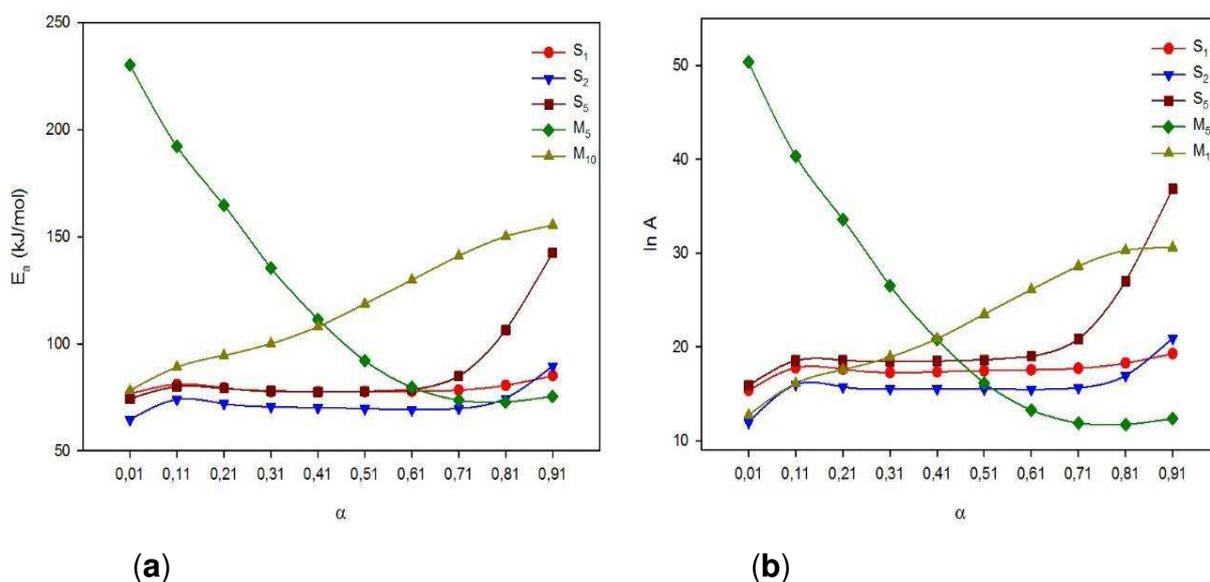


Figura 21 – Curvas do modelo Friedman isoconversional para os parâmetros cinéticos (a) E_a versus α e (b) $\ln A$ versus α .

Tabela 10 – Funções $E_a(\alpha)$ e $\ln A(\alpha)$ para as composições S_x e M_x .

Composições	Funções
S_1	$E_a(\alpha) = 77.081 - 27.416\alpha + 2.409 * 10^3\alpha^2 - 2.911 * 10^3\alpha^3$ $+ 1.569 * 10^5\alpha^4 - 4.669 * 10^5\alpha^5 + 8.188 * 10^5\alpha^6$ $- 8.442 * 10^5\alpha^7 + 4.734 * 10^5\alpha^8 - 1.114 * 10^6\alpha^9$
	$\ln A(\alpha) = 15.281 + 19.815\alpha + 451.518\alpha^2 - 7.037 * 10^3\alpha^3$ $+ 4.048 * 10^4\alpha^4 - 1.239 * 10^5\alpha^5 + 2.209 * 10^5\alpha^6$ $- 2.301 * 10^5\alpha^7 + 1.301 * 10^5\alpha^8 - 3.082 * 10^4\alpha^9$
S_2	$E_a(\alpha) = 62.782 + 271.076\alpha - 1.743 * 10^3\alpha^2 - 1.691 * 10^3\alpha^3$ $+ 5.786 * 10^5\alpha^4 - 2.588 * 10^5\alpha^5 + 5.634 * 10^5\alpha^6$ $- 6.704 * 10^5\alpha^7 + 4.179 * 10^5\alpha^8 - 1.069 * 10^6\alpha^9$
	$\ln A(\alpha) = 11.132 + 115.665\alpha - 887.005\alpha^2 + 1.923 * 10^3\alpha^3$ $+ 7.396 * 10^3\alpha^4 - 5.216 * 10^4\alpha^5 + 1.283 * 10^3\alpha^6$ $- 1.617 * 10^5\alpha^7 + 1.042 * 10^5\alpha^8 - 2.725 * 10^4\alpha^9$
S_5	$E_a(\alpha) = 73.387 + 143.346\alpha - 804.143\alpha^2 - 1.513 * 10^3\alpha^3$ $+ 3.054 * 10^4\alpha^4 - 1.308 * 10^5\alpha^5 + 2.850 * 10^5\alpha^6$ $- 3.482 * 10^6\alpha^7 + 2.271 * 10^5\alpha^8 - 6.150 * 10^4\alpha^9$
	$\ln A(\alpha) = 15.374 + 71.5416\alpha - 551.864\alpha^2 - 1.629 * 10^3\alpha^3$ $+ 701.877\alpha^4 - 1.783 * 10^4\alpha^5 + 5.160 * 10^4\alpha^6$ $- 7.175 * 10^4\alpha^7 + 5.060 * 10^4\alpha^8 - 1.445 * 10^4\alpha^9$
M_5	$E_a(\alpha) = 233.88 + 77.535\alpha - 1.082 * 10^4\alpha^2 + 9.814 * 10^4\alpha^3$ $- 4.474 * 10^5\alpha^4 + 1.171 * 10^6\alpha^5 - 1.834 * 10^6\alpha^6$ $+ 1.701 * 10^6\alpha^7 - 8.626 * 10^5\alpha^8 + 1.843 * 10^4\alpha^9$
	$\ln A(\alpha) = 52.039 + 2.470\alpha - 2.536 * 10^3\alpha^2 + 2.367 * 10^4\alpha^3$ $- 1.091 * 10^5\alpha^4 + 2.873 * 10^5\alpha^5 - 4.517 * 10^5\alpha^6$ $+ 4.201 * 10^5\alpha^7 - 2.134 * 10^5\alpha^8 + 4.566 * 10^4\alpha^9$
M_{10}	$E_a(\alpha) = 79.517 - 18.053\alpha + 3.541 * 10^3\alpha^2 - 4.022 * 10^4\alpha^3$ $+ 2.146 * 10^5\alpha^4 - 6.352 * 10^5\alpha^5 + 1.104 * 10^6\alpha^6$ $- 1.119 * 10^6\alpha^7 + 6.116 * 10^5\alpha^8 - 1.386 * 10^4\alpha^9$
	$\ln A(\alpha) = 12.857 + 20.673\alpha + 572.044\alpha^2 - 7.856 * 10^3\alpha^3$ $+ 4.448 * 10^4\alpha^4 - 1.354 * 10^5\alpha^5 + 2.396 * 10^5\alpha^6$ $- 2.460 * 10^5\alpha^7 + 1.357 * 10^5\alpha^8 - 3.107 * 10^4\alpha^9$

Pelas curvas da E_a versus α e $\ln A$ versus α nota-se que ambas apresentaram um perfil similar, uma vez que $\ln A$ pode ser determinado em função da E_a e da taxa de conversão. Para um melhor entendimento do comportamento destes parâmetros, funções polinomiais se mostraram mais adequadas para descrever as funções $E_a(\alpha)$ e $\ln A(\alpha)$, estas funções estão mostradas na Tabela 10.

Sabendo que o intervalo de confiança para a análise da E_a se dá numa faixa de conversão variando entre 0.1-0.9, para as composições sintéticas há duas principais etapas. A primeira etapa se dá numa faixa de conversão de 0.1-0.6, no qual é caracterizado por uma E_a praticamente constante o que indica um processo de cura rápido e facilitado em razão dos grupos funcionais reativos disponíveis e pela alta e fácil mobilidade molecular. Na etapa final ($\alpha = 0.6-0.9$) há um aumento na E_a em razão das reações competitivas, que levam ao aumento na viscosidade do polímero, além da diminuição da presença dos grupos reativos. Este perfil é um indício para reações do tipo autocatalítica, no qual essa transição caracteriza uma mudança no tipo de reação que rege o sistema, sendo primeiramente controlada pela cinética de cura e, nos estágios finais, controlado por processos de difusão (Zhou *et al.*, 2005b; Li *et al.*, 2015; Nonahal *et al.*, 2018).

Pelas curvas de E_a (Figura 21a) das composições M_5 e M_{10} observa-se que estas apresentaram processos distintos entre si. Apesar da atuação da membrana como catalisador da reação de cura da DGEBA, para a composição M_5 , há uma baixa disponibilidade de grupos funcionais reativos para haver uma reação de forma espontânea, portanto, nos momentos iniciais da cura ela necessita de uma maior E_a para ocorrer. À medida que a polimerização procede há formação dos primeiros sítios reativos gerados pelas reações de esterificação da resina, ocorrendo um sinergismo com a presença da carga, logo há um decréscimo da energia de ativação ao longo da faixa de conversão. Em contraponto, a composição M_{10} segue um comportamento similar ao que foi visto por Saeb, M. R. *et al.* (2017) em resinas de DGEBA/MTHPA/ EPIKURE/Casca de ovo, no qual há um aumento da E_a ao longo de toda a extensão do grau de conversão. Segundo os autores, à medida que a reação se procede há mudanças físicas da resina transitando de um estado líquido para um estado borrachoso (gelificação), em seguida de um estado borrachoso para um estado sólido (vitrificação), diminuindo o volume livre e a diminuição mobilidade molecular, justificando o aumento na E_a .

4.2.1.3 Modelo de Friedman

Através das duas funções $E_a(\alpha)$ e $\ln A(\alpha)$ foram estimados os valores teóricos para o modelo de Friedman das curvas α versus temperatura. A comparação entre os valores teóricos e experimentais para os sistemas com ambos os tipos de catalisadores estão apresentados na Figura 22. Para as composições S_x houve um bom ajuste do *fit* em todas as taxas analisadas ao longo de toda a extensão da curva. No entanto, para as composições M_x o *fit* foi visualmente adequado em algumas taxas, em específico para a composição M_5 as taxas de 2, 5 e 10 °C/min. As taxas de 1 e 20 °C/min, por sua vez, não seguem a mesma tendência no desenvolvimento da reação em função da temperatura, em razão de uma diferente cinética de reticulação nestas taxas sob efeito da taxa de aquecimento.

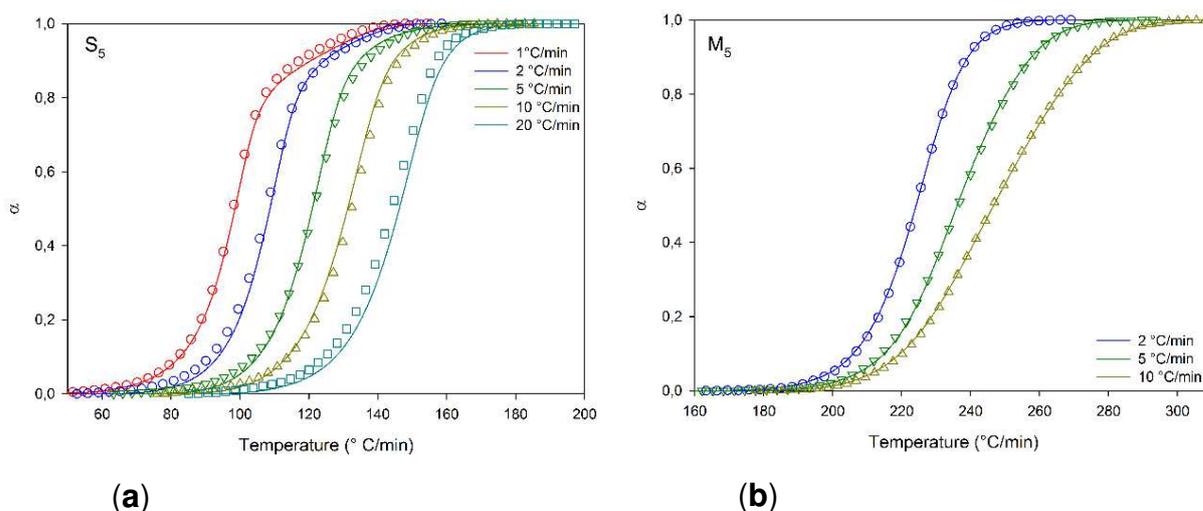


Figura 22 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Friedman Isoconversional em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

A Figura 23, por sua vez, ilustra quantitativamente a discrepância entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo. Observa-se um erro inferior a 1% e 8% para as composições M_5 e S_5 respectivamente.

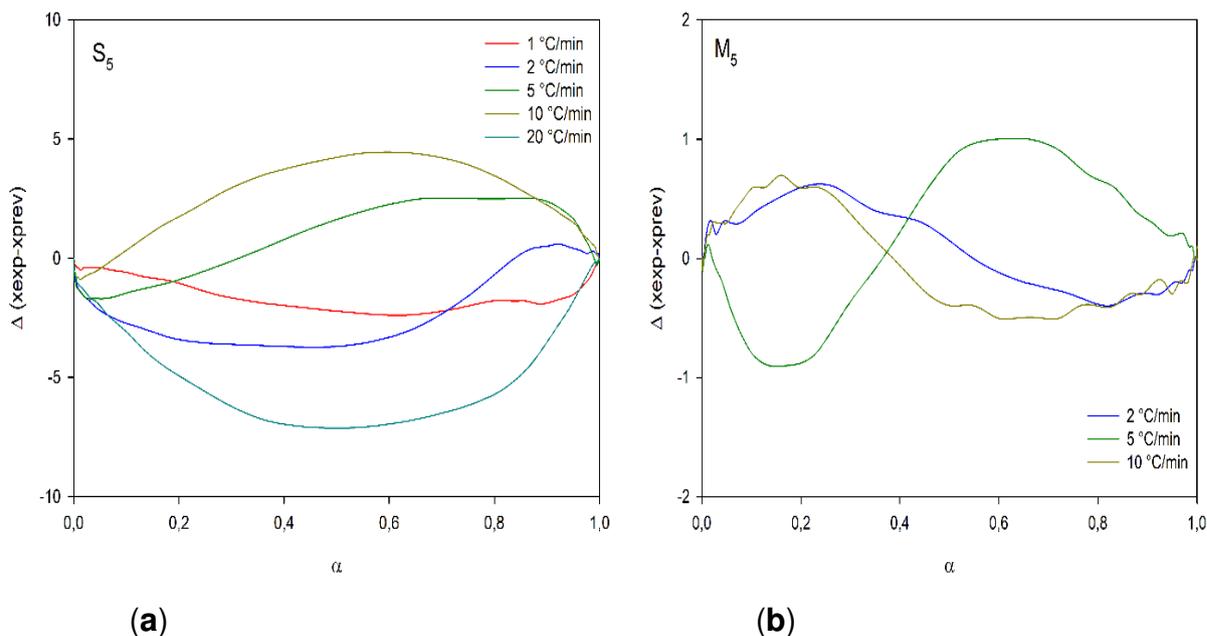


Figura 23 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo Friedman Isoconversional em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

A determinação do mecanismo de reação que melhor descreve a cura da resina epóxi é realizado pelo plot $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$. Estas curvas estão apresentadas na Figura 24 para as composições S_2 e M_{10} nas taxas indicadas. Para as regressões da composição S_2 nota-se um perfil similar para as taxas de 2-20 °C, apresentando uma linearidade até um ponto de inflexão em aproximadamente -0.61 caracterizando uma reação do tipo autocatalítica.

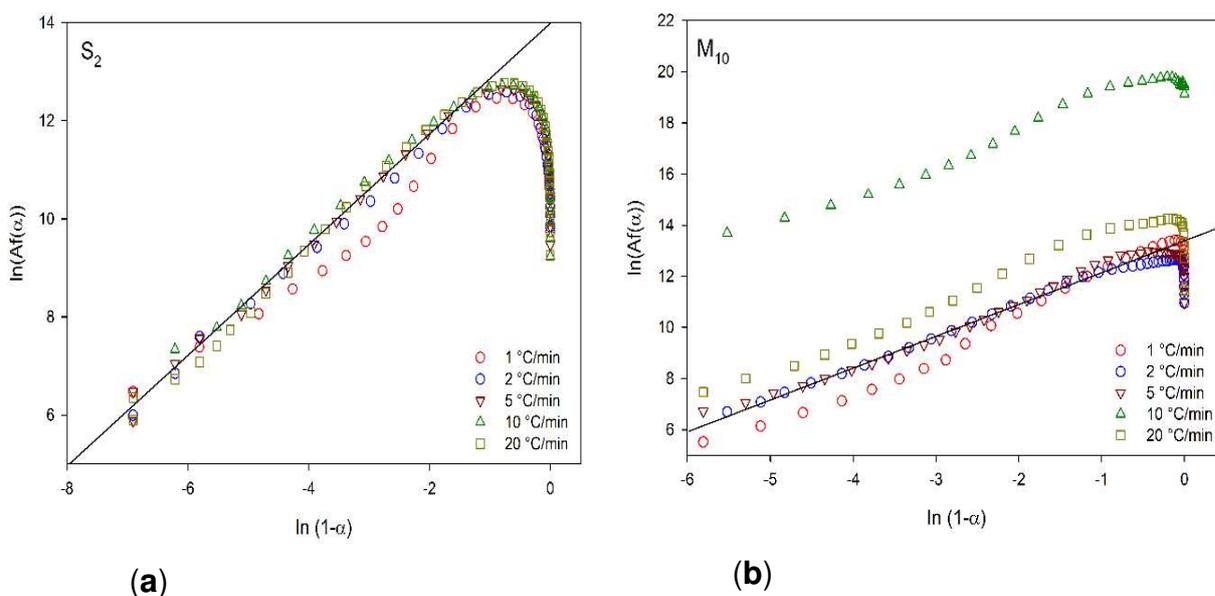


Figura 24 – Curvas $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$ para determinação do mecanismo de reação (a) S_2 – 10 °C/min e (b) M_{10} – 5 °C/min.

Para a taxa de 1 °C/min há um desvio da linearidade na faixa de -1.6 até -4.8 o que pode estar associado a processos de difusão sendo mais evidenciado nos estágios finais da cura e em baixas taxas de aquecimento (Shanmugaraj e Ryu, 2012; Saeb, M. R. *et al.*, 2017; Nonahal *et al.*, 2018). Por outro lado, a composição M₁₀ apesar de seu perfil similar com ponto máximo variando de -0.35 até -0.13, apresentou uma variação de $\ln[Af(\alpha)]$ -1.03, 0.99 e 6.63 nas taxas de 1 °C/min, 20 °C/min e 10 °C/min respectivamente, sugerindo que a cinética de cura das composições com membrana variam com a variação da taxas de aquecimento.

As curvas correspondentes aos valores teóricos e experimentais para as composições S₂ e M₅, assim como o erro associado a estes valores utilizando o modelo de Friedman autocatalítico estão mostrados na Figura 25 e na Figura 26.

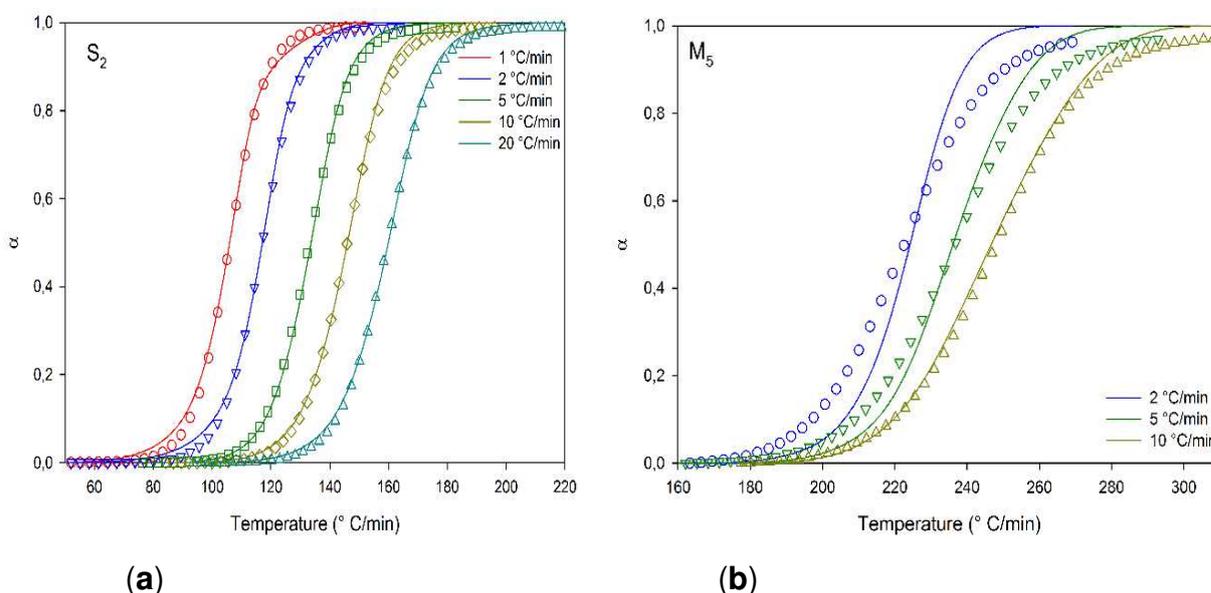


Figura 25 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Friedman autocatalítico em diferentes taxas de aquecimento (a) S₂ e (b) M₅.

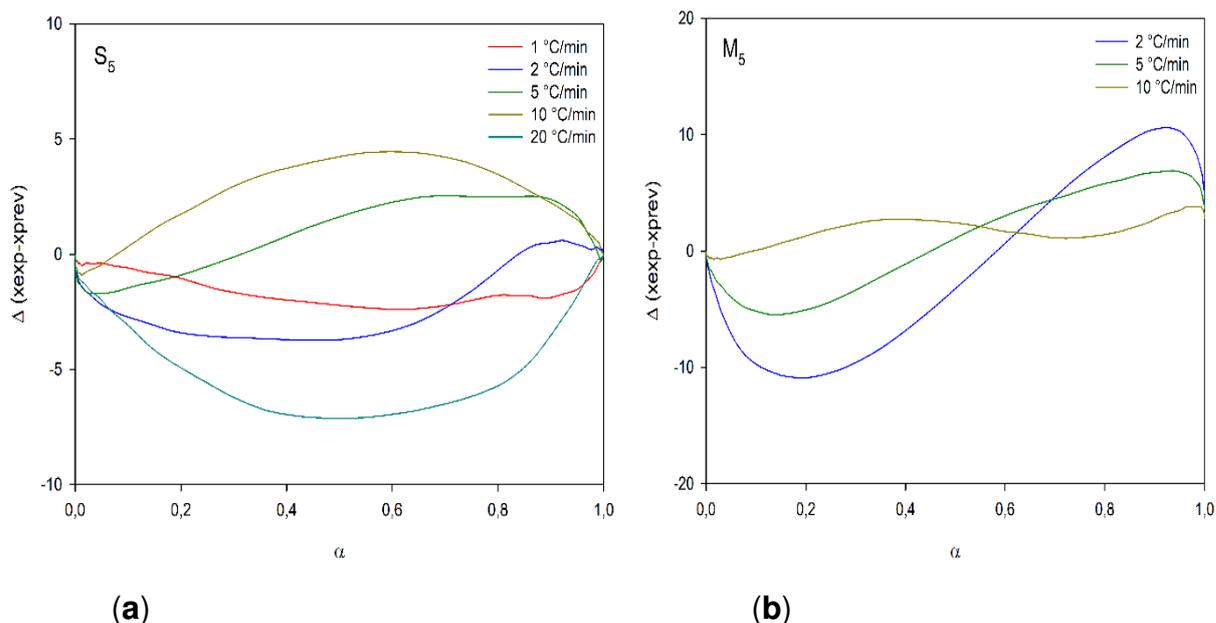


Figura 26 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Friedman autocatalítico em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

Assim como o modelo de Friedman Isoconversional, para S_x as curvas teóricas *fitam* com as experimentais, o que é corroborado com uma discrepância inferior a 3% para a composição S_2 . Para as curvas do sistema M_5 , os valores teóricos foram adequados nas taxas de 2, 5 e 10 °C/min apresentando um erro próximo a 10%, o que não descarta este modelo para descrição do processo de cura destes sistemas.

4.2.1.4 Modelo de Malék

A Figura 27 ilustra as curvas das funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$, que descrevem em que ordem a reação se procede, descritas no modelo de Malék e investigadas ao longo de toda faixa de conversão. Para determinação do mecanismo de cura foi definido os pontos máximos α_m e α_p , assim como o perfil da curva. Em ambos os sistemas, S_x e M_x , as curvas apresentaram um perfil côncavo respeitando o critério $0 < \alpha_m < \alpha_p \neq 0,632$, caracterizando que a reação de cura para estas composições é do tipo autocatalítica (Román *et al.*, 2012; Zabihi *et al.*, 2012; Zheng *et al.*, 2015).

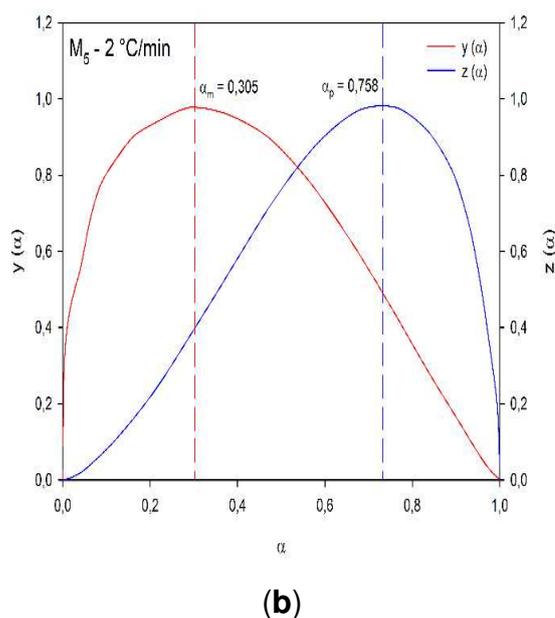
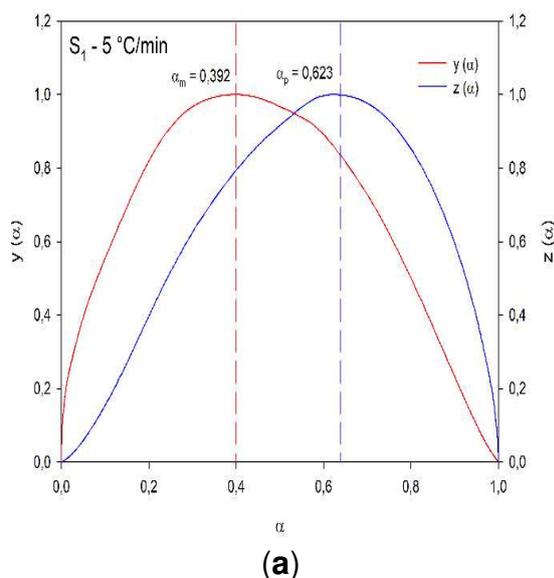
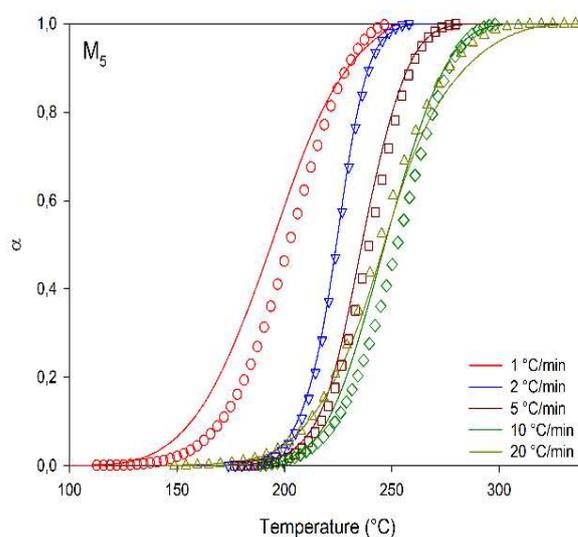
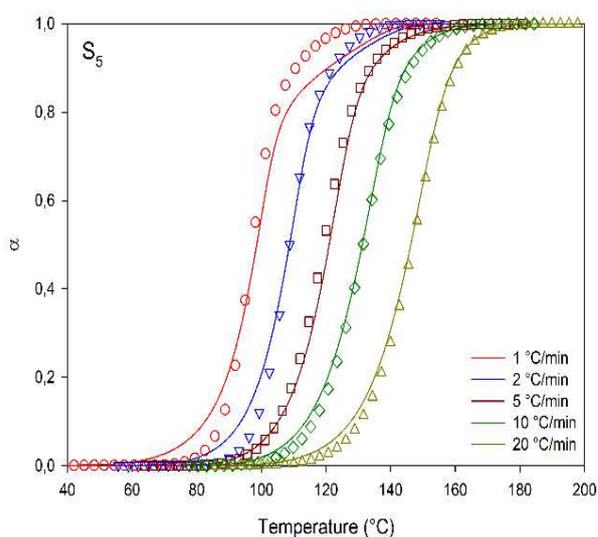


Figura 27 – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ do modelo de Malék para: (a) $S_1 - 5^\circ\text{C}/\text{min}$ e (b) $M_5 - 2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para determinação dos parâmetros cinéticos e o cálculo dos valores teóricos foi aplicada a E_a estimada pelas Equações 2 e 3 (modelo Friedman Isoconversional) e os valores de α_p obtidos a partir do ponto máximo da função $y(\alpha)$, α_m . A comparação entre os valores teóricos e experimentais, assim como a sua discrepância estão mostradas na Figura 28 e Figura 29. Para este modelo, ambos os sistemas apresentaram um ajuste razoável em todas as taxas de aquecimento empregadas. Para a composição S_5 há uma discrepância inferior a 8% para as taxas de 1 e 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$, para a composição M_5 , com exceção da taxa de 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$, valores inferiores a 10% foram obtidos.



(a)

(b)

Figura 28 – Comparação entre os valores experimentais (linha) com os teóricos (símbolos) estimados pelo modelo de Malék em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

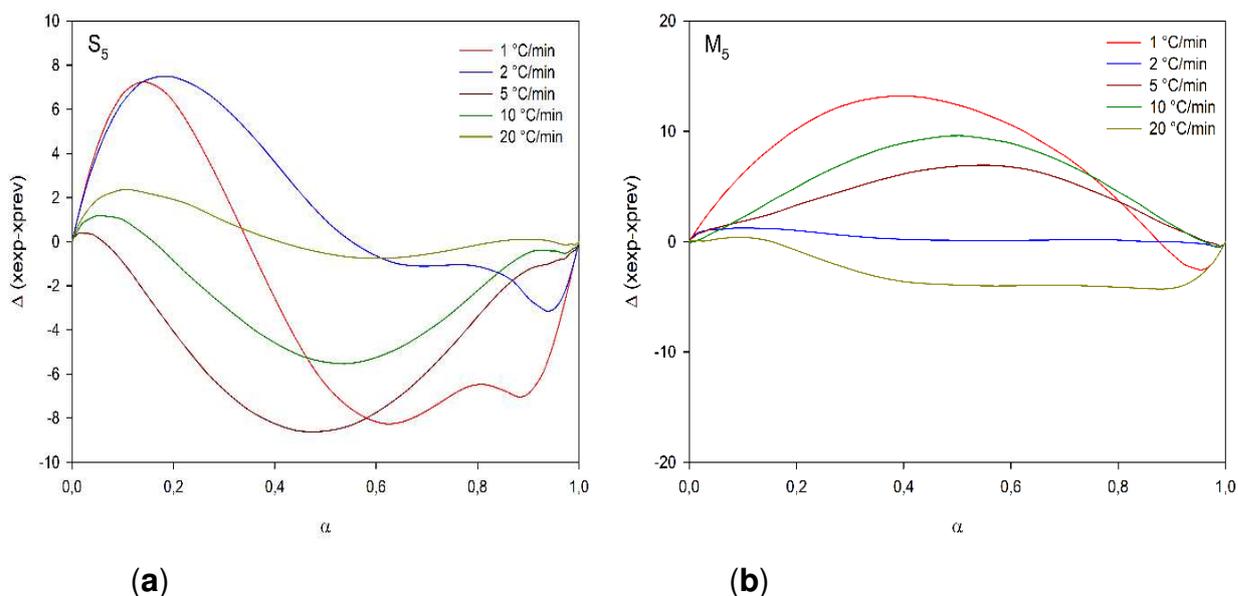


Figura 29 – Discrepância entre valores teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Málek em diferentes taxas de aquecimento (a) S_5 e (b) M_5 .

A avaliação da cinética de cura de resinas de DGEBA pelo modelo de Malék foi aplicada em trabalhos anteriores. Zheng *et al.* (2015) estudaram a cinética de cura do sistema DGEBA/4,4'-methylenedianiline/nanotubos de carbono em multicamadas (MWCNT). Os autores observaram para todas as composições e taxas analisadas valores correspondentes a $0 < \alpha_m < \alpha_p \neq 0.632$, indicando uma reação do tipo autocatalítica, neste estudo os valores teóricos estavam em conformidade com os experimentais. No estudo conduzido por Zabihi *et al.* (2012) para cinética de cura da resina DGEBA/polypropylenimine octaamine dendrimer/óxido de ferro II a partir das funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ obtiveram-se os pontos máximo da curva de α_m e α_p equivalentes a 0.31 e 0.51 respectivamente, caracterizando uma reação do tipo autocatalítica, os valores teóricos e experimentais apresentaram uma correspondência validando o modelo para descrição deste sistema.

Tabela 11. Parâmetros cinéticos dos modelos Ozawa, Kissinger, Friedman e Málek para as composições S_x e M_x.

Composições	Friedman					
	Model Based	Málek ¹	Ozawa	Kissinger	Friedman Isoconversional ²	
S ₁	E _a (kJ/mol)	76.16	78.92	77.30	77.44	78.92
	ln A	17.42	17.11	17.34	17.07	17.71
	n+m	1.57	2.11	-	-	-
	R ²	0.990	-	0.888	0.921	0.995
S ₂	E _a (kJ/mol)	70.18	71.99	69.61	69.72	71.99
	ln A	16.30	16.15	15.36	15.07	16.02
	n+m	1.92	2.00	-	-	-
	R ²	0.996	-	0.863	0.893	0.997
S ₅	E _a (kJ/mol)	74.01	85.89	76.52	75.95	85.89
	ln A	17.98	20.00	17.88	17.67	20.86
	n+m	1.66	2.57	-	-	-
	R ²	0.995	-	0.912	0.910	0.990
M ₅	E _a (kJ/mol)	127.26	109.36	93.87	92.56	109.36
	ln A	24.92	22.47	17.08	16.52	20.38
	n+m	1.75	1.58	-	-	-
	R ²	0.975	-	0.933	0.932	0.999
M ₁₀	E _a (kJ/mol)	93.13	119.77	79.40	79.77	119.77
	ln A	17.32	14.33	14.04	13.86	23.49
	n+m	2.50	1.69	-	-	-
	R ²	0.897	-	0.900	0.826	0.971

A Tabela 11 apresenta os parâmetros cinéticos calculados pelos diferentes modelos para as composições S_x e M_x . Para todas as composições analisadas o parâmetro fator de frequência ($n+m$) apresentou valores maiores que 1 indicando que as reações para ambos os tipos de sistemas têm uma natureza complexa, no entanto, a partir dos modelos não foi possível observar uma tendência para este parâmetro (Ryu *et al.*, 2014; Saeb, M. R. *et al.*, 2017).

As composições com membrana apresentaram E_a maiores que as S_x , havendo uma diminuição com o aumento do teor de carga, comprovando que a quantidade de catalisador natural pode beneficiar o processo de cura. Estes valores justificam a diminuição na temperatura de cura com o aumento do teor de carga, observado por DSC conforme estudos anteriores (Souza *et al.*, 2019). Em relação ao sistema S_x houve uma diminuição da E_a para a composição S_2 seguido de um aumento para a composição S_5 , porém, houve um aumento de 1.68 no $n+m$ quando comparado entre as composições S_2 e S_5 , sendo assim, apesar da composição S_5 necessitar de uma E_a maior para proceder a reação de cura há uma maior taxa de colisões entre as moléculas reativas acelerando o processo de cura.

Com intuito de selecionar o modelo mais apropriado para a descrição dos sistemas estudados, foi realizado um comparativo entre o valor experimental e teórico, assim como as suas discrepâncias para as composições S_5 e M_{10} , mostradas na Figura 30 e na Figura 31, respectivamente. O *fit* para os modelos isoconversionais por métodos de integração, Ozawa e Kissinger não apresentaram um bom ajuste apresentando um erro máximo de 15%. Como discutido anteriormente, esta é uma limitação destes modelos, pois é considerada uma E_a constante. No entanto, foi observado pelo modelo de Friedman isoconversional que este parâmetro varia ao longo da taxa de conversão, justificando a inadequação de ambas as equações. Os modelos de Málek, Friedman Model Based e Friedman Isoconversional apresentaram um ótimo ajuste, apresentando uma discrepância inferior a 5%.

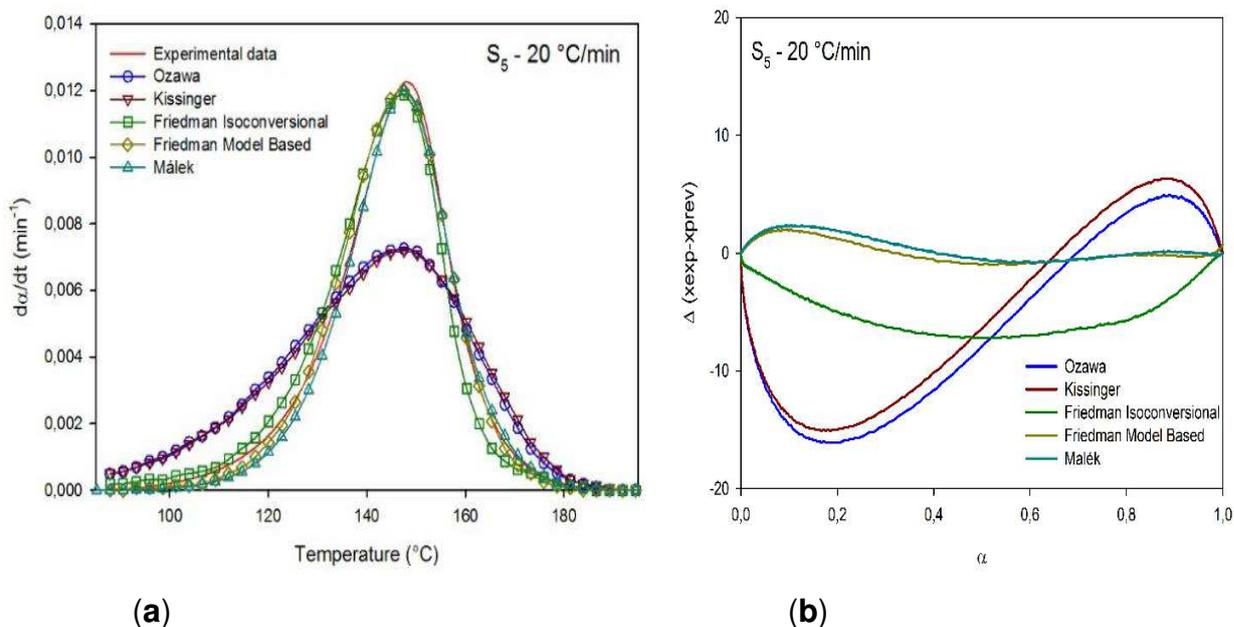


Figura 30 – Curvas comparativas de modelos experimentais com modelos teóricos para S₅ - 20 ° C / min (a) taxa de conversão versus T e (b) Δ versus α .

A não conformidade dos modelos isoconversionais por método de integração foi verificado por Zhou *et al.* (2005b) no estudo comparativo entre os modelos de Ozawa e de Friedman Model based para descrição da cinética de cura do sistema DGEBA/2-etil-4-metilimidazol/carborundum. Em razão de uma estimativa de uma E_a constante o modelo de Ozawa não foi representativo para descrição dos resultados experimentais, assim como, pelo modelo de Friedman a E_a apresentou um perfil decrescente ao decorrer da reação de cura. Entretanto, o modelo de Friedman apresentou um bom *fit* havendo pequenos desvios nos estágios finais da reação sendo mais evidenciado em taxas menores, em razão da mudança do controle da reação por processos de difusão que são mais evidenciados nestas condições.

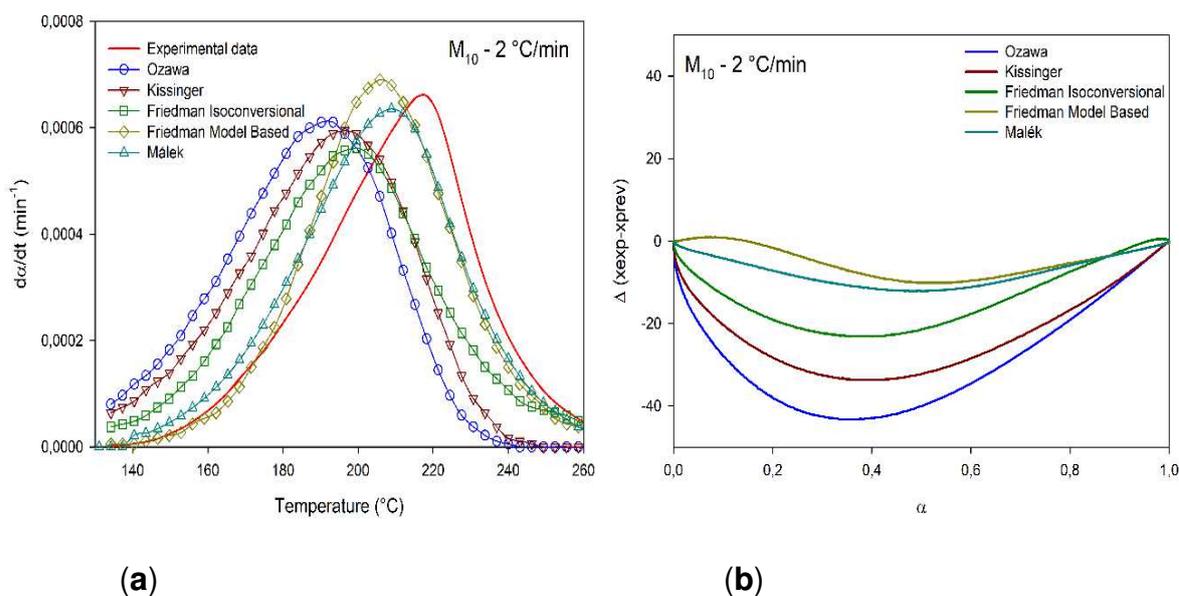


Figura 31 – Curvas comparativas de modelos experimentais com modelos teóricos para M10 - 2 °C/min (a) taxa de conversão versus T e (b) Δ versus α .

Em razão da dependência da E_a , com o α para as composições M_x , assim como a S_x , os modelos de Ozawa e Kissinger não apresentaram um bom *fit* com erros superiores a 30%, assim como é mostrado na Figura 31. Para o modelo de Friedman isoconversional não houve um bom ajuste para algumas taxas, o que indica que a cinética de cura das resinas M_x é dependente da variação da E_a , e da disponibilidade dos grupos funcionais reativos ao longo do processo de reticulação, sendo este último controlado por $f(\alpha)$. Sendo assim, os modelos de Málek e Friedman *model based* apresentaram um menor erro, cerca de 10%, entre os valores teóricos e experimentais.

Saeb, M. R. *et al.* (2017) realizaram um estudo cinético com vários modelos para o sistema DGEBA/MTHPA/EPIKURE/Casca de ovo, os autores observaram um fraco ajuste para o modelo de Friedman Isoconversional, pois nos estágios finais da reação esta passa a ser controlada por difusão, ocasionando uma mudança na E_a sendo uma limitação deste modelo para descrição do processo. O modelo de Malék também não apresentou bons resultados, diferentemente ao que foi avaliado no sistema M_x , adotou-se uma E_a constante estimada pelo modelo de Ozawa promovendo tal erro. No entanto, a equação de Friedman model Based foi capaz de apresentar um bom *fit* entre os resultados experimentais e teóricos.

4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Baseado na estrutura química da resina epóxi (DGEBA) e do anidrido MTHPA, ambas descritas abaixo (Figura 32), procedeu-se com a identificação das bandas no espectro de FTIR:

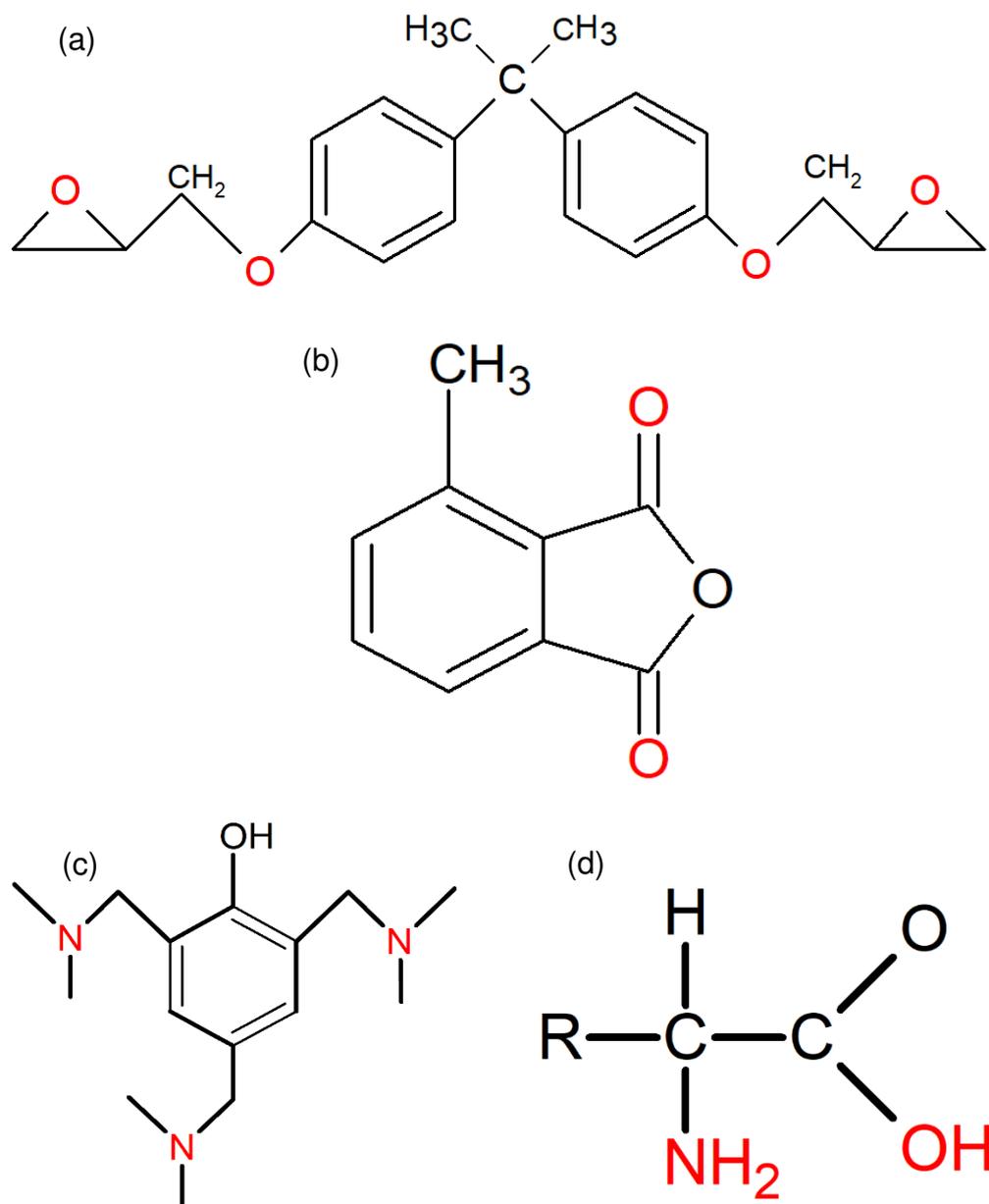


Figura 32 – (a) Estrutura química da Resina Epóxi (DGEBA), (b). Estrutura química do endurecedor (MTHPA), (c) Estrutura química do catalisador sintético – Amina terciária, (d) Estrutura química do catalisador biológico. Fonte: Autoral.

A seguir, tem-se a representação gráfica dos dados obtidos por meio da análise de FTIR com a identificação das principais bandas de absorção de referência

para a resina epóxi (DGEBA) e o seu endurecedor anidrido (MTHPA), onde a partir do conhecimento da sua estrutura química e do seu espectro, foi possível analisar o grau de conversão para a cura a partir da mistura dos reagentes.

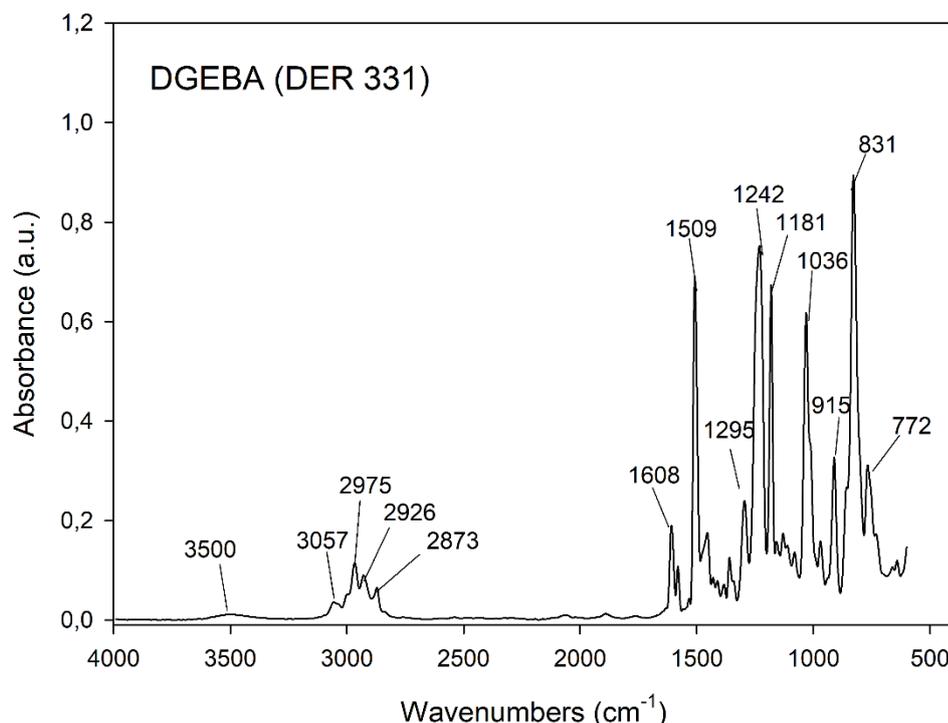


Figura 33 – Espectro de FTIR apresentando as principais bandas de absorção para a Resina Epóxi – DGEBA (grade 331).

Observou-se uma banda de vibração em alongamento próximo a 3500 cm⁻¹ relacionada a hidroxila (O-H), um outro estiramento em 3057 cm⁻¹ referente ao C-H do anel oxirano, uma banda em alongamento de C-H e CH₂ e CH aromático e alifático em 2965-2873 cm⁻¹, mais um estiramento C = C de anéis aromáticos em 1608 cm⁻¹, em 1509 cm⁻¹ alongamento C-C de aromático e 1036 cm⁻¹ alongamento de C-O-C de éteres, em 915 alongamento de C-O do grupo oxirano, em 831 cm⁻¹ alongamento de 1,4 substituinte do anel aromático e em 772 cm⁻¹ dobramento CH₂ (Nikolic *et al.*, 2010; González *et al.*, 2012; Silverstein *et al.*, 2014; Tudorachi e Mustata, 2017).

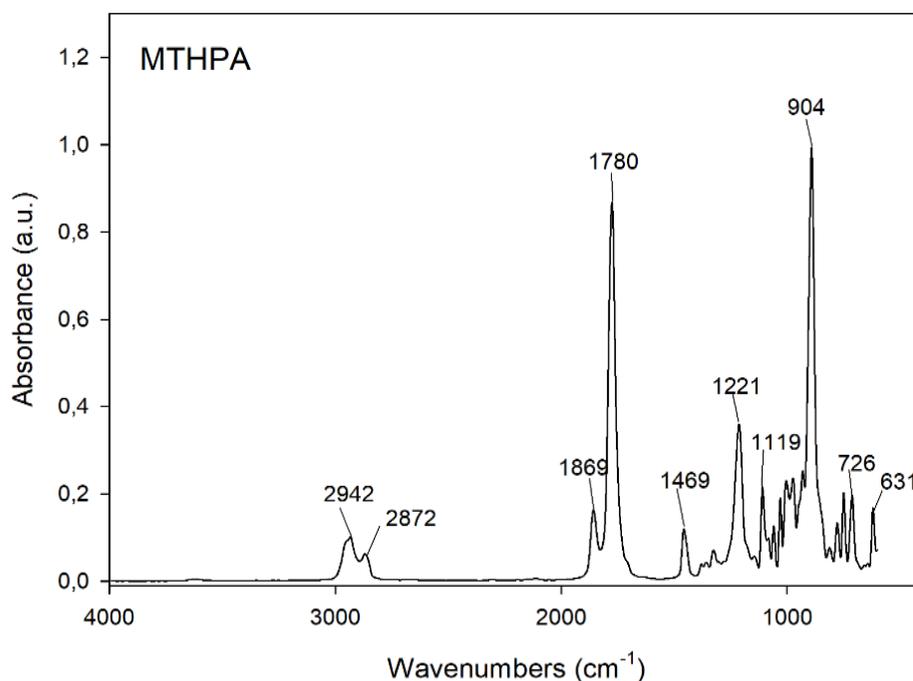


Figura 34 – Espectro de FTIR apresentando as principais bandas de absorção para o Anidrido (MTHPA).

Foi possível observar no espectro, bandas fracas em 2942 cm^{-1} e 2872 cm^{-1} correspondentes ao estiramento de $-\text{CH}$ e estiramento de $-\text{CH}_3$, consecutivamente. Bandas de absorção em torno de 1869 cm^{-1} e 1780 cm^{-1} referentes a $-\text{C}=\text{O}$ do anidrido como deformação axial simétrica e assimétrica, respectivamente, essas bandas correspondem a vibração dos anéis de anidridos cíclicos com estiramento assimétrico. Para a banda em 1469 cm^{-1} referida a $-\text{CH}_2$ como deformação angular simétrica, e a banda em 904 cm^{-1} referente as vibrações de deformação do grupo substituinte (RC) em anidridos cíclicos (Maity *et al.*, 2008; Silverstein *et al.*, 2014).

De acordo com os dados da literatura existem algumas bandas que são características da reação de conversão para a cura do epóxi e outras que servem como referência para o cálculo do grau de conversão, visto que, estas não se alteram. González *et al.* (2012) Nikolic *et al.* (2010) em seus estudos para calcular o grau de conversão utilizou a banda em torno de 3056 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico de C-H correspondente a abertura do anel oxirano no processo de cura, calculado em relação a banda de absorção em torno de 830 cm^{-1} que corresponde ao anel aromático, sendo essa uma banda de referência. Fraga *et al.* (2001) e Finzel *et al.* (1995) utilizaram o grupamento $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{O}$ de estiramento do anel

aromático em torno de 1609, 1509, 1183 cm^{-1} , respectivamente, como bandas de referência, em relação as bandas que são influenciadas pela cura do epóxi em torno de 1132 e 915 cm^{-1} referente aos grupamentos C – O – C de estiramento do grupo éter e C – O de estiramento do grupo oxirano, respectivamente (Cholake *et al.*, 2014).

Os espectros da Figura 35 ilustram as bandas para cada composição antes e após a cura, onde para observar-se a extensão da cura por meio das alterações na razão área do pico, para tanto foi necessário a aproximação e cálculo por meio do software Spectrum 10.

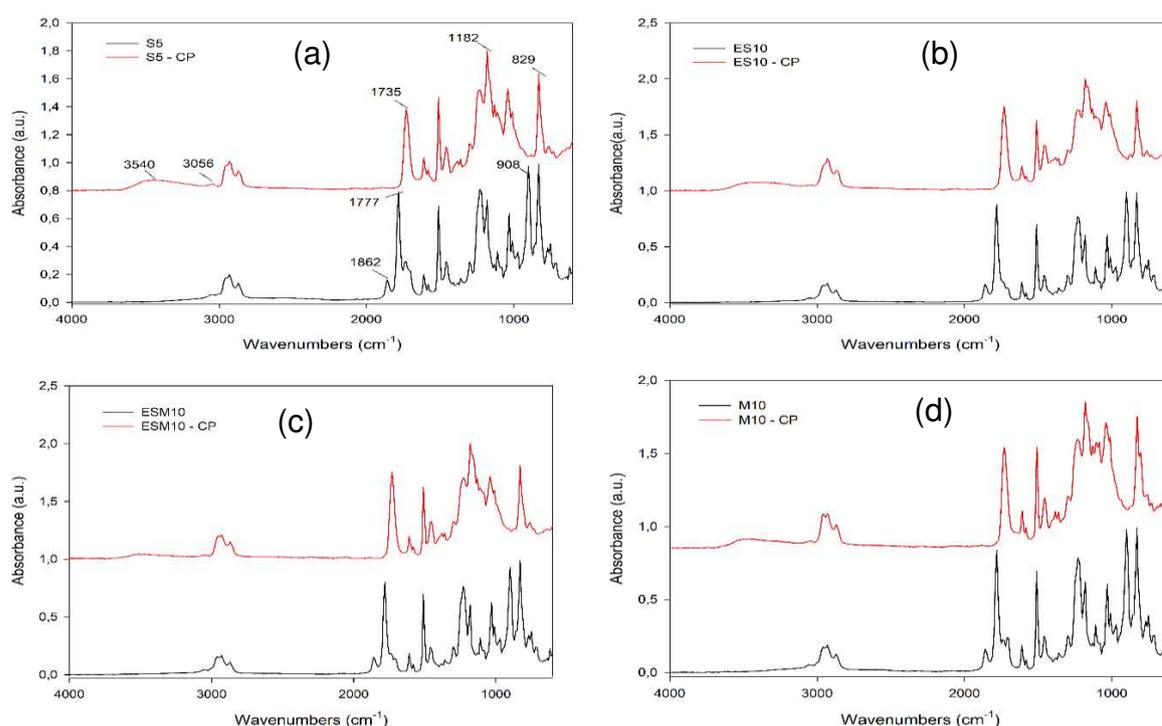
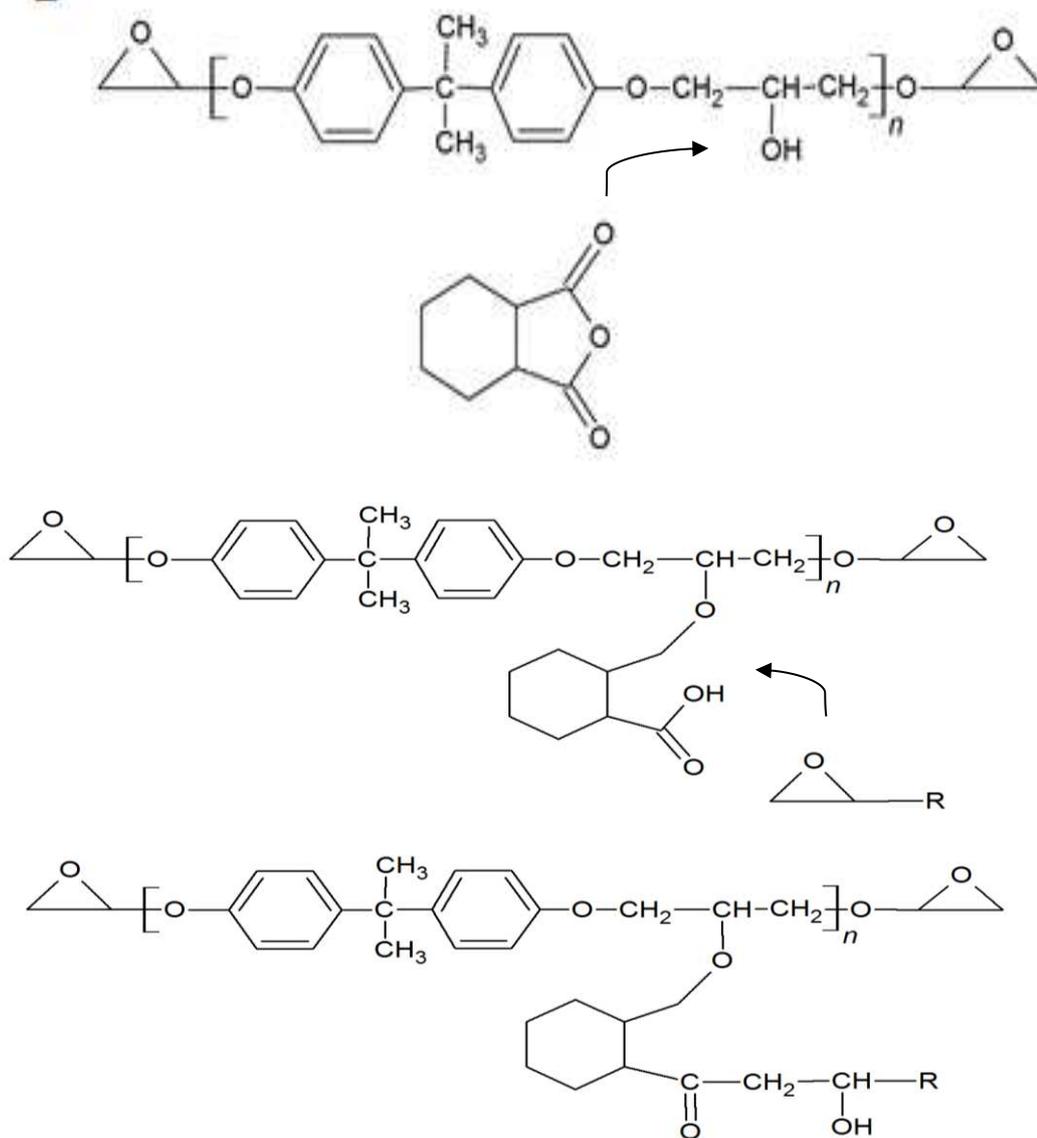


Figura 35 – Espectros de FTIR das composições antes e após a cura. (a) Syntetic – S5, (b) Eggshell – ES10, (c) Eggshell/Membrane – ESM10 e (d) Membrane – M10.

A Figura 36 esquematiza a reação de reticulação do sistema DGEBA/MTHPA/Catalisador. A partir da correlação da reação com espectro de FTIR, os indicativos para o processo de cura estão associados pela abertura do anel oxirano apresentando uma redução na banda associada a ligação –CH (3056 m^{-1}) (Nikolic *et al.*, 2010; González *et al.*, 2012; Cholake *et al.*, 2014); conversão da carbonila e do grupo éter presentes no anidrido em éster por reações de esterificação (1872/1777 \rightarrow 1729 cm^{-1}) (Finzel *et al.*, 1995; Fraga *et al.*, 2001; Rigail-Cedeño e Sung, 2005; Nikolic *et al.*, 2010; Montero *et al.*, 2013; Cholake *et al.*,

2014); abertura do anel oxirano pela reação de aminas terciárias formando -OH ($915 \rightarrow 3500 \text{ cm}^{-1}$) (Nikolic *et al.*, 2010); inserção de aminas primárias e secundárias (3500 e 3400 cm^{-1}) (Finzel *et al.*, 1995; Montero *et al.*, 2013).

1



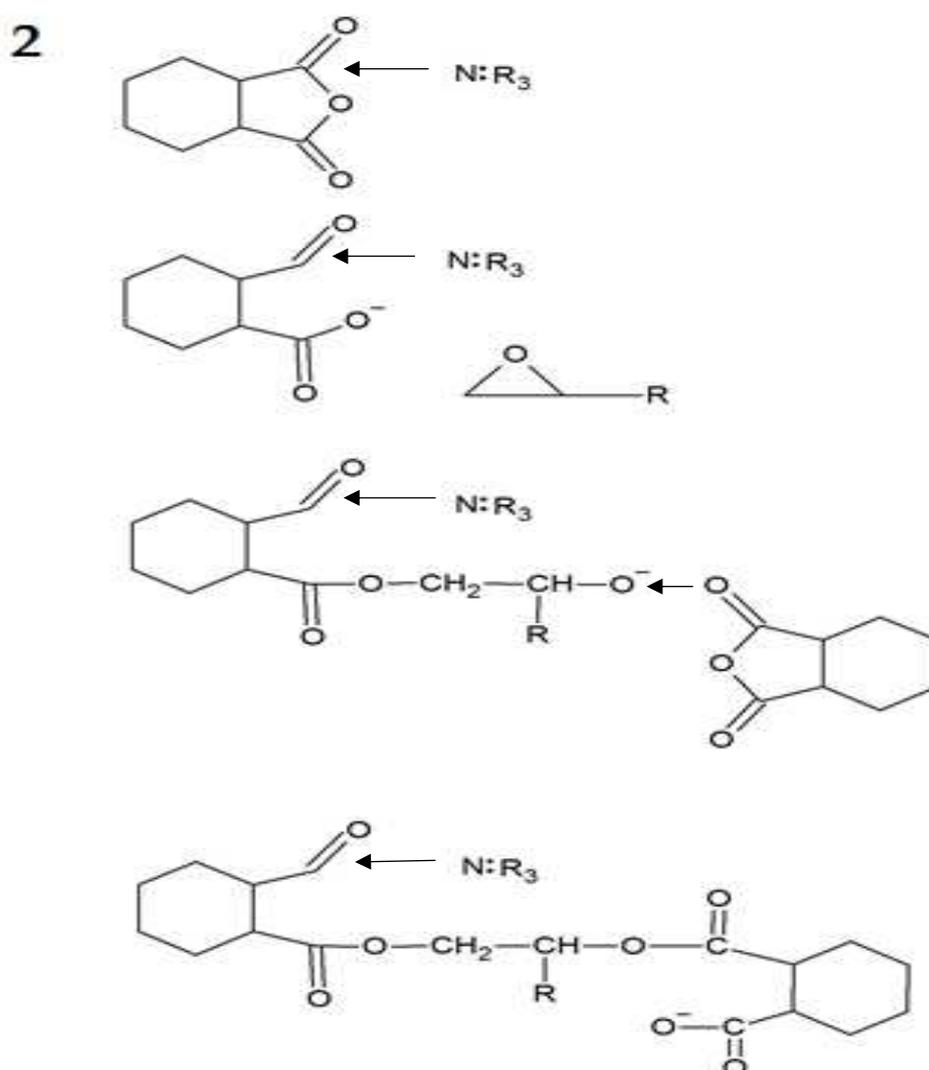


Figura 36 – Reações de reticulação (1) Pela esterificação do MTHPA e DGEBA, (2) Pela abertura do anel oxirano na presença de amina terciária. Fonte: Autoral

No caso do anidrido o consumo pode ser confirmado pela formação dos novos grupos hidroxila devido à reação entre os grupos epóxi e carbonila do anidrido avaliado de acordo com Montero *et al.* (2013) por meio das alterações na absorvância a 1862 cm^{-1} (carbonila $C = O$ – estiramento simétrico do anidrido) e 1777 cm^{-1} (carbonila $C - O$ estiramento assimétrico de anidrido) (Rigail-Cedeño e Sung, 2005; Montero *et al.*, 2013). A partir dessas informações foi possível fazer um estudo comparativo de quantificação da cura para as diferentes composições analisadas.

De acordo com os gráficos (Figura 35) observou-se um aumento em área da banda em 3540 cm^{-1} referente a hidroxila ($O - H$) para todas as composições após a

cura, o que de acordo com Nikolic *et al.* (2010) este mecanismo de reticulação (adição de hidrogênio do grupo amino do endurecedor à resina epóxi), propicia a mudança na intensidade e posição da banda do grupo OH recém-formado. A redução da intensidade a banda em 3056 cm^{-1} , é característico de uma abertura de anel de epóxi, devido a sua reatividade e mudança de conteúdo. Este fato dá a possibilidade de determinações quantitativas dos grupos epóxi reagentes durante a reticulação, isto é, o grau reticulação da resina. É nítido também o desaparecimento quase que completamente das bandas na absorvância a 1862 cm^{-1} (carbonila C = O – estiramento simétrico do anidrido) e 1777 cm^{-1} (carbonila C – O estiramento assimétrico de anidrido) indicando uma completa consumição do anidrido, confirmado pela intensificação da banda em 1729 cm^{-1} que aparece durante o processo de cura devido à formação de ésteres alifáticos (Nikolic *et al.*, 2010; Montero *et al.*, 2013). Assim como, a diminuição da banda em 915 cm^{-1} devido a abertura dos anéis do epóxi para reagirem com o anidrido e formarem unidades de éster, uma maneira competitiva de desaparecimento dos grupos epóxi pela sua homopolimerização (Nikolic *et al.*, 2010).

As bandas identificadas em torno de 1000 a 1200 cm^{-1} estão relacionadas aos grupos éter, onde estes grupos apresentaram diminuição após a cura devido a formação de ligações do tipo éster. A formação da amina primária e secundária ocorreu, respectivamente, em 1615 cm^{-1} e em 3400 a 3500 cm^{-1} , onde esses fenômenos não puderam ser quantificados devido ao fato da amina secundária formada após a cura se sobrepor ou somar ao aumento da banda da hidroxila, porém, indicando que o processo de conversão ocorreu (Finzel *et al.*, 1995; Montero *et al.*, 2013).

No estudo elaborado por Cholake *et al.* (2014), com uma revisão que demonstra a importância do acompanhamento da cura através da quantificação dessas bandas (Tabela 12). Portanto, a partir da identificação das bandas atreladas ao processo de cura foi possível calcular o grau de conversão e o grau de reticulação ou crosslink obtido para as composições analisadas.

Aplicando-se os valores obtidos por meio de deconvolução das áreas dessas bandas na equação (14) modificada sugerida Lambert-Beer Law, e citada nos estudos de Finzel *et al.* (1995); Cholake *et al.* (2014); Nikolic *et al.* (2010) e Montero *et al.* (2013), tem-se, a seguir, os dados calculados:

Tabela 12 – Dados de quantificação por relação matemática das áreas das bandas para as composições de Epóxi.

	S5 - CP/ S5 (%)	ES10 - CP / ES10 (%)	ESM10 - CP / ESM10 (%)	M10 - CP / M10 (%)
α (*3056/1510)	91,03	59,72	31,29	86,47
α (*915/1510)	99,77	99,07	98,33	99,83
α (*1729/1510)	92,77	98,53	98,47	97,75

*Bandas identificadas nas composições do epóxi, que são influenciadas pelo processo de cura, em relação a banda de referência em 1510 cm⁻¹. CP: Corpo de prova.

Com relação ao grau de conversão observado por meio da diminuição da banda em 915 cm⁻¹ devido a abertura dos anéis do epóxi (grupos oxiranos) para reagirem com o anidrido e formarem unidades de éster pela sua homopolimerização, todas as composições ao final do processo apresentaram graus de conversão bem aproximados a 100%. Isso mostra que o perfil de temperatura adotado foi eficiente para a conversão dos reagentes em produto. Dessa maneira, avaliando o consumo do anidrido e sua interação com o epóxi, observou-se o desaparecimento das bandas carbonilas em 1862 cm⁻¹ e 1777 cm⁻¹, indicando completo consumo do anidrido para todas as composições. Diretamente relacionado a este fato temos os valores calculados para a banda 1729 cm⁻¹ que aumentou após a cura, ou seja, apresentando à formação de ésteres alifáticos (Finzel *et al.*, 1995; Nikolic *et al.*, 2010; Cholake *et al.*, 2014).

A redução da intensidade a banda em 3056 cm⁻¹, para as composições S5 e M10, demonstrou um valor em percentual após a cura de 91,03 e 86,47, respectivamente. Indicando que houve nessas composições uma maior abertura do anel epóxi e melhor reatividade com endurecedor formando em maior quantidade novos grupos químicos, o que demonstra um grau de arranjo molecular superior, ou seja, um melhor grau de reticulação (Finzel *et al.*, 1995; Nikolic *et al.*, 2010).

4.4 Propriedades Mecânicas

Nos resultados abaixo (Tabela 13 e Figura 37), tem-se a apresentação das curvas de tensão x deformação e seus respectivos valores para as composições ensaiadas por tração de acordo com a ASTM D638. Nessas curvas é possível observar mudanças aparentes no comportamento mecânico da resina epóxi sob tração.

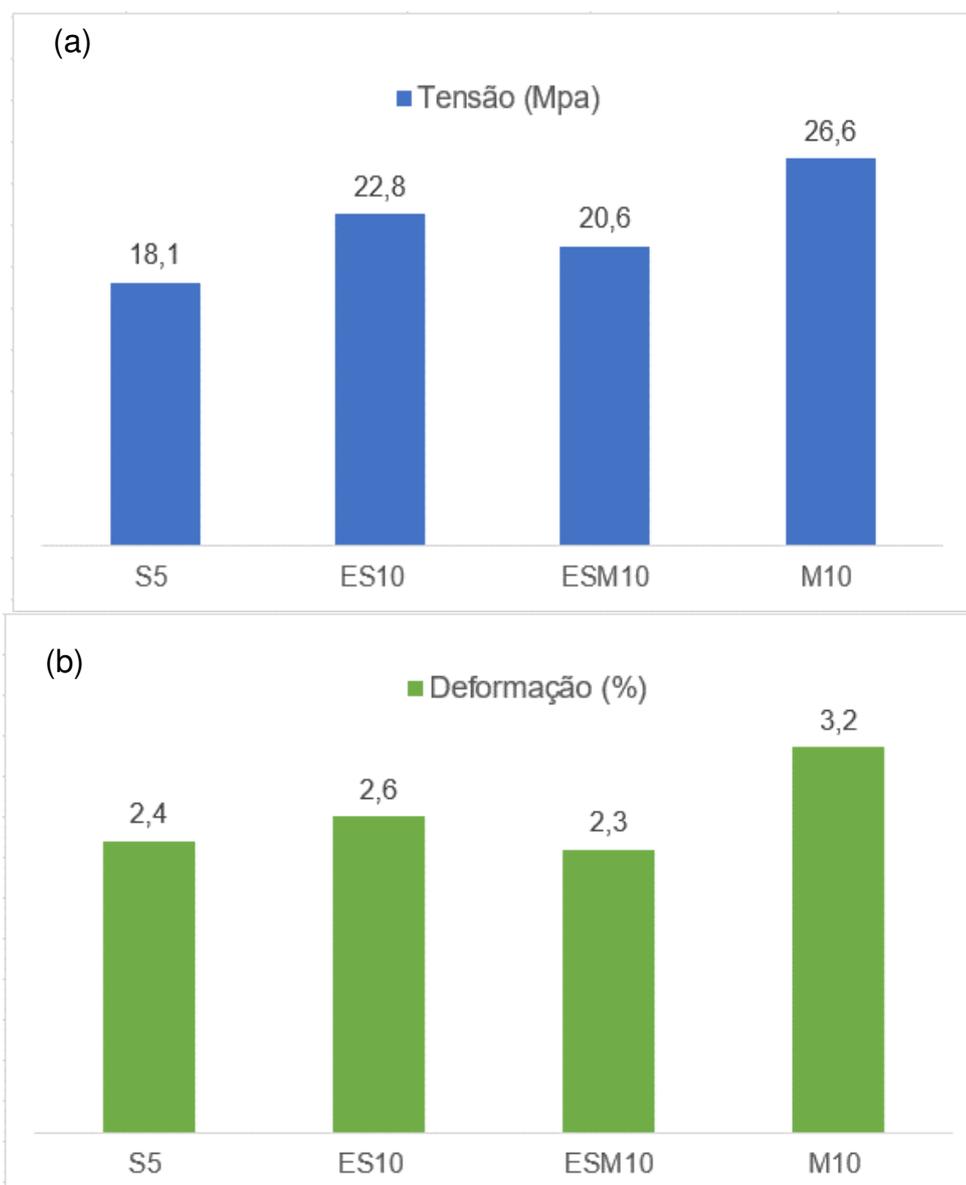
Tabela 13 – Propriedades mecânicas para as composições epóxi.

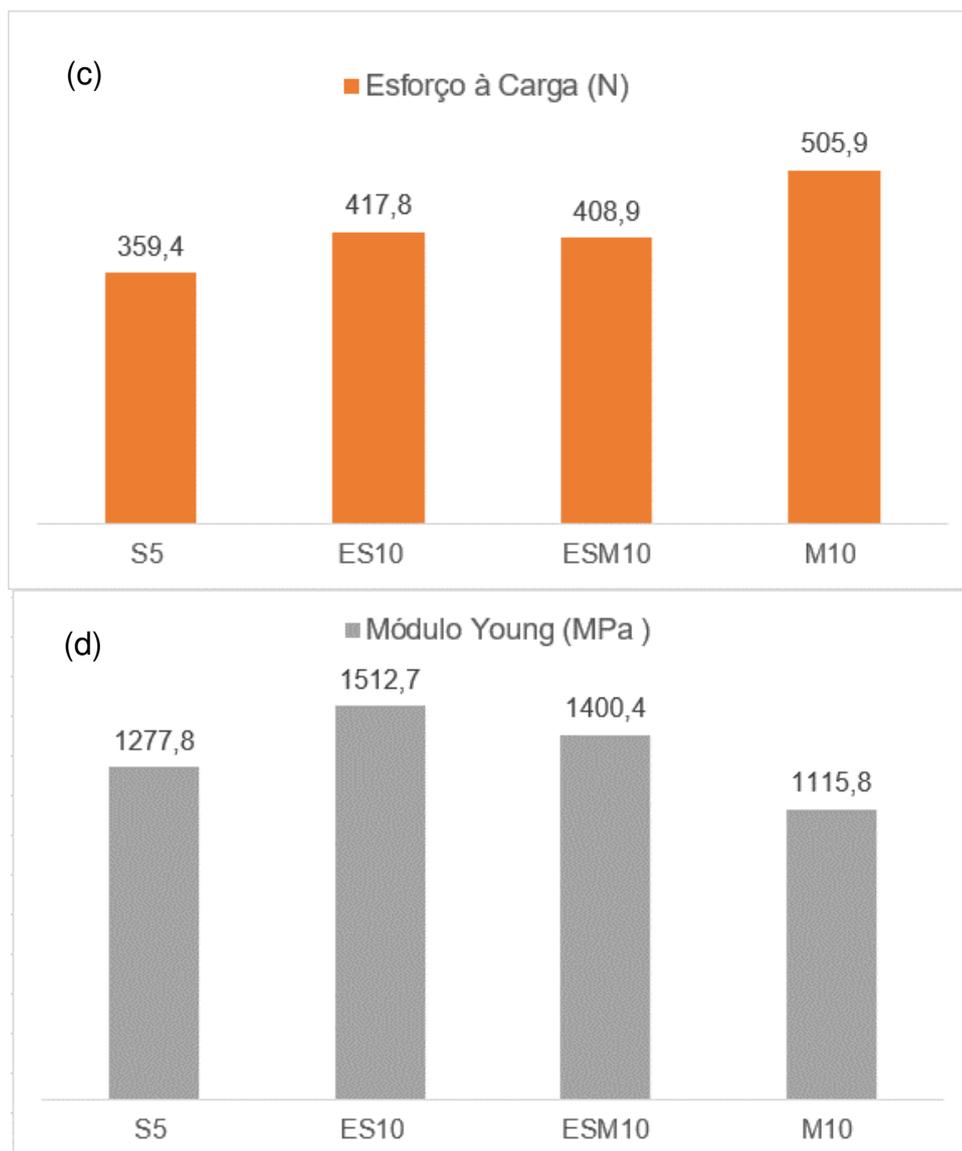
Composições	Módulo de Young (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação (%)
S ₅	1.28±0.26	18.13±5.35	2.35±0.60
ES ₁₀	1.51±0.20	22.80±2.21	2.61±0.03
ESM ₁₀	1.40±0.28	20.63±4.88	2.33±0.52
M ₁₀	1.12±0.18	26.64±4.81	3.17±0,21

Observa-se que houve aumento no módulo elástico para as composições ES₁₀ e ESM₁₀ (Figura 37 (b) e (c), respectivamente) e uma redução para M₁₀ (Figura 37 (d)) e na resistência à tração houve um aumento para todas as composições modificadas em relação a composição de epóxi puro. Ainda através dos gráficos (Figura 37) observa-se que após passar da região elástica e do limite de escoamento, houve um aumento da região plástica para as composições ES₁₀ e M₁₀ significando que essas alongaram-se mais que as outras e dessa forma apresentando maior deformação e resistência.

Segundo Ghorabi *et al.* (2012) o Módulo de Young em materiais compósitos está relacionado com a limitação de deformação devido à rigidez dos enchimentos, à adesão interfacial e à dispersão do material de enchimento. De acordo com a Tabela 13 as composições ES₁₀ e o ESM₁₀ apresentaram um Módulo de Young mais alto do que o S₅ e M₁₀ com um aumento de 18% (0,23 GPa) em comparação com o epóxi puro. Este efeito está associado à maior rigidez das partículas de CaCO₃ da casca do ovo, que absorve o estresse e restringe a deformação. Apesar disso, a ES₁₀ apresentou maior deformação do que a S₅ (epóxi puro), demonstrando que não houve

uma interação tão efetiva das partículas com o epóxi, como pôde ser observado no DSC pela baixa efetividade dessas partículas sobre a cura da resina e confirmado por MEV mais adiante.





Obs.: nomenclatura das composições de acordo com a Tabela 2.

Figura 37 – Gráficos dos parâmetros obtidos pelo ensaio de resistência à tração para as composições analisadas: (a) Tensão (MPa); (b) Deformação (%); (c) Esforço à Carga (N); (d) Módulo de Young (MPa)

Em oposição, a M₁₀ apresentou o menor Módulo de Young, embora tenha apresentado maior resistência à tração e deformação, com aumento de 47% (8,31 MPa) e 35% (0,82%), respectivamente. Isto poderia estar associado a uma melhor interação entre partícula e matriz, considerando que a membrana participa da reação de reticulação causando uma melhor interação interfacial que possui uma boa transferência de estresse (Ghorabi *et al.*, 2012). Onde fica explícito estas afirmativas pelo fato da composição M₁₀ ter apresentado melhores graus e taxas de cura no

DSC, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas, confirmadas por MEV pela melhor interação como enchimento da resina epóxi.

Os dados da literatura ilustram o que foi denotado anteriormente, e reporta a influência de cargas no comportamento mecânico do epóxi. Ghorabi *et al.* (2012) investigaram as propriedades de tração de nanotubos de carbono epóxi / multipolares (MWCNT), a influência de diferentes surfactantes também foi estudada. O composto sem surfactante apresentou redução de 7,3% (3,3 MPa). Por outro lado, a composição com surfactante aniônico (dodecil sulfato de sódio) apresentou aumento de 10,3% (4,7 MPa). Em contraste, o sistema epóxi / MWCNT apresentou um módulo de elasticidade mais elevado do que o epóxi puro. Kim *et al.* (2017) relataram a influência do tamanho do preenchimento de óxido de grafeno nas propriedades de tração de epóxi / diethylolenediamine. Tanto a resistência à tração como o módulo de elasticidade aumentaram com a incorporação de partículas maiores de óxido de grafeno.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Visando avaliar a superfície de fratura dos corpos de prova, assim como, o mecanismo de propagação, seletas amostras foram analisadas microscopicamente as imagens foram capturadas com magnificação de 260x e 1000x, visando uma observação mais geral e detalhada, respectivamente.

De acordo com as micrografias da Figura 38, em relação a dispersão e a interação das partículas observou-se que na composição ES₁₀ a interação e a dispersão não foram eficazes com partículas de tamanhos maiores ou dentro da faixa de 10 a 50 µm isso pode ser observado de acordo com a ilustração na Figura 38 (b), em que com uma magnificação de 1000x foi possível observar partículas maiores aglomeradas e partículas entre 1 e 10 µm dispersas uniforme por toda a área de fratura analisada. Esse número maior de partículas grandes aglomeradas pode conduzir a um aumento da dureza como relatado por Ghorabi *et al.* (2012). Já as partículas menores possibilitam uma melhor interação com a matriz, justificando o aumento na resistência e na deformação em relação a resina pura, como afirma o autor. Alguns dados obtidos no software Fiji – ImageJ e suas respectivas imagens evidenciando esse comportamento, encontram-se no Apêndice II.

Na composição ESM₁₀ também foi possível observar essa aglomeração das partículas maiores da casca do ovo, no entanto, como o percentual dessas partículas foi menor essa aglomeração não foi tão significativa como na ES₁₀, explicando o seu aumento em módulo elástico em relação a S₅, porém, menor do que a ES₁₀. Para ESM₁₀ não foi observada a presença de partículas menores da casca do ovo dispersas uniformemente, dando indícios de que o fato da resistência e a deformação não terem sido maiores que na ES₁₀ que seria o esperado por haver a membrana presente, estas propriedades tenham sido afetadas pela ausência dessas partículas menores, e que o aumento dessas propriedades em relação a S₅ seja apenas atribuído às partículas de membranas que foram encontradas dispersas na estrutura da resina.

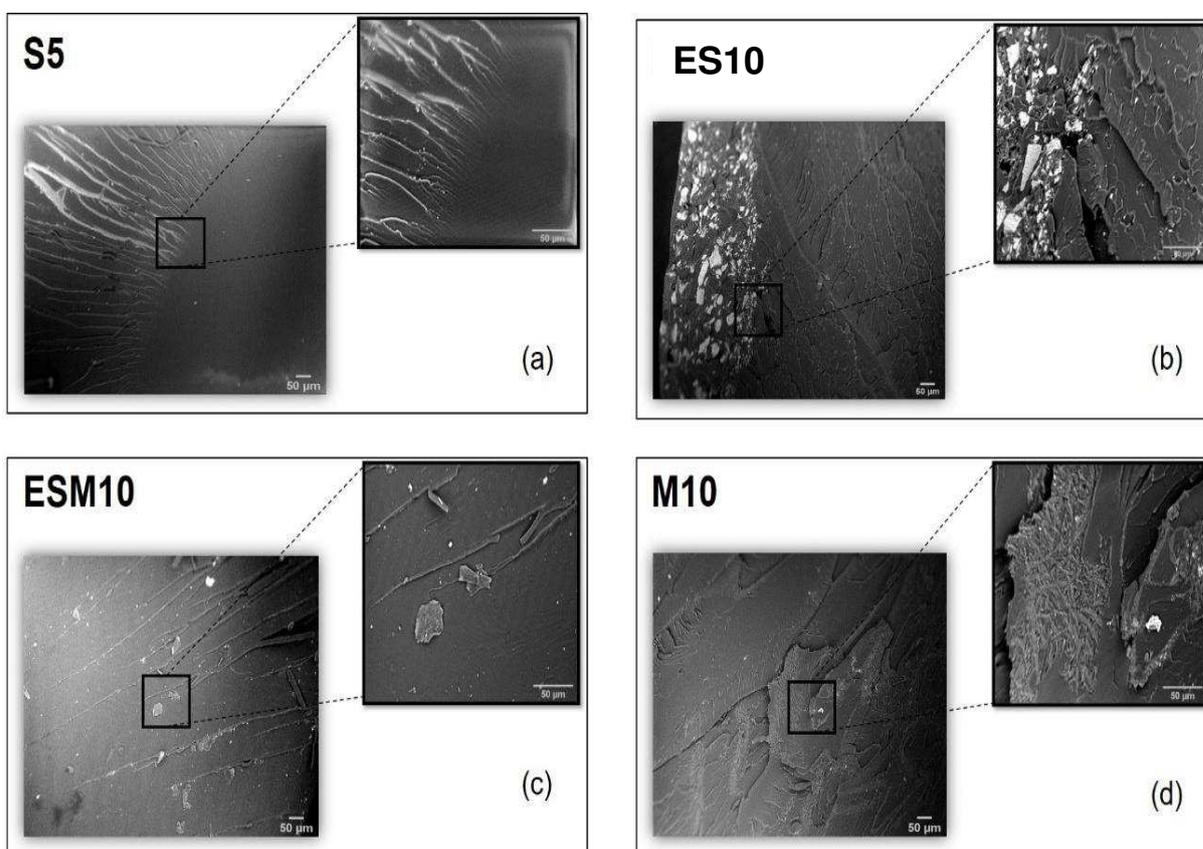


Figura 38 – Ilustrações das micrografias obtidas por MEV, com magnificação de 260x e 1000x, da superfície da fratura dos corpos de prova no teste de resistência à tração.

No caso da composição M₁₀ a dispersão apresentou-se efetiva com uma interação físico-química com o epóxi, como mostram os resultados de TGA e DSC,

o que refletiu nas propriedades mecânicas como aumento considerável em resistência a tração e deformação, em relação tanto a composição sintética (S₅) quanto as demais composições.

No que diz respeito ao mecanismo de fratura apresentado pelos corpos de prova, tem-se que a composição S₅ demonstra uma fratura com regiões vítreas (nucleação) e fraturada (propagação) - com fraturas seguindo em uma direção linear - característica de polímeros termofixos frágeis como epóxi. Alternativamente, ES₁₀, ESM₁₀ e M₁₀ mostraram uma superfície de fratura mais rugosa e multiplana com padrão de cisalhamento e um desvio no curso da fratura causado pela presença de partículas que atuaram como barreira para a propagação da trinca.

Este padrão de fratura foi visto por Ghorabi *et al.* (2012) em nanocompósito de epóxi/MWCNT; Rajabi *et al.* (2014) epóxi/alumoxano e epóxi/bohemita nano compósito; Vu e Choi (2016) em um compósito de epóxi/microfibrila celulose. E ambas as características da fratura sugerem que uma maior energia foi necessária para a fissura do material, corroborando com os dados dos ensaios de tração (Tabela 13). No entanto, as partículas de casca de ovo em ES₁₀ agrupam a concentração de tensão, justificando a menor resistência à tração do que o composto M₁₀.

4.5.1 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios - X – EDS/EDX

O resultado da análise elementar pode ser visualizado na Tabela 14, que apresenta a identificação em percentual dos elementos químicos encontrados. Na coluna 2 e 3 tem-se os percentuais para o pó da casca do ovo (Figura 39 (a)) e para a membrana (Figura 39 (b)), respectivamente, nas colunas 4 a 7 estão os dados elementares das composições,

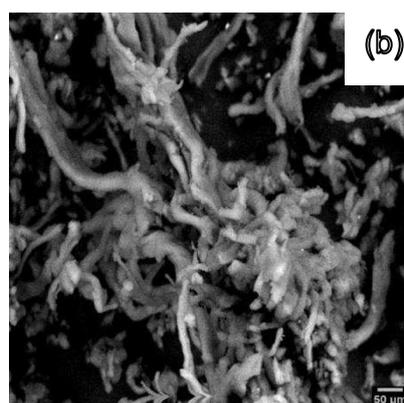
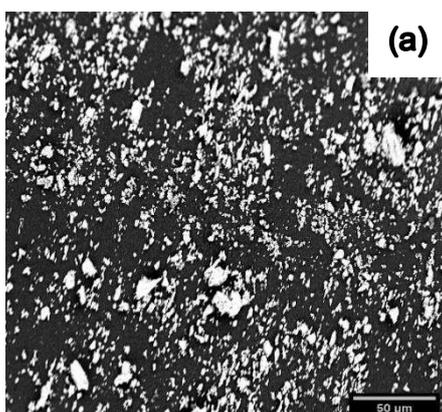


Figura 39 – Ilustrações das micrografias obtidas por MEV. (a) Particulado da casca do ovo triturada e permeada em mesh #325, com magnificação de 1000X; (b) Fibras da membrana da casca do ovo triturada e permeada em mesh #200, com magnificação de 3000X.

Tabela 14 – Identificação dos elementos químicos presentes nas amostras em uma magnificação de 1000X, analisada por microscopia eletrônica de varredura.

Elementos (%)	Casca do ovo	Membrana	S₅	ES₁₀	ESM₁₀	M₁₀
<i>Carbono (C)</i>	6,3	64,1	17,3	7,9	18,0	17,9
<i>Enxofre (S)</i>	-----	17,3	-----	-----	0,3	1,3
<i>Oxigênio (O)</i>	57,3	15,5	74,5	62,9	56,4	68,8
<i>Cálcio (Ca)</i>	19,5	3,0	-----	16,2	3,9	0,4
<i>Nitrogênio (N)</i>	11,6	-----	8,2	7,5	8,7	8,3
<i>Cloro (Cl)</i>	1,1	-----	-----	0,8	1,8	-----
<i>Sódio (Na)</i>	2,1	-----	-----	1,4	2,8	-----
<i>Silício (Si)</i>	1,1	-----	-----	2,9	6,6	-----
<i>Fósforo (P)</i>	1,0	-----	-----	0,3	0,2	-----

Ainda, de acordo com a Tabela 14, é aparente a coerência demonstrada nos elementos quando se relaciona os dados das matérias prima com as composições epóxi, assim como, pode ser interpretado dentre as próprias composições. Ou seja, a resina epóxi não composta, chamada de composição sintética (S₅), por exemplo, apresentou os elementos C, O, N, porém, quando se adicionou as partículas em pó de casca de ovo (ES₁₀) a mesma apresentou além dos elementos anteriores todos os elementos apresentados para o pó particulado da casca do ovo. Sendo essa perspectiva observada para todas as composições biobased quando comparadas com a sintética, e ao comparar dentre elas em relação as suas diferentes matérias primas.

Através do EDS foi verificado, o pó da casca do ovo possui oxigênio (O), cálcio (Ca), nitrogênio (N) e carbono (C), devido a sua composição majoritária de

carbonato de cálcio (CaCO_3), o nitrogênio está presente nas proteínas intercrystalinas responsáveis pela mineralização da fase cerâmica. Esses elementos também são observados nos sistemas E10 e EM10. Para a composição da membrana, além de carbono e oxigênio, a presença de maior teor de nitrogênio foi observado, e adicionalmente o enxofre sendo uma indicação de que a reticulação é mais favorável em sistemas de membrana, enquanto pode ser assumido como natural catalisador

5. CONCLUSÕES

Foram obtidas composições de resina epóxi padrão sintético, e com a adição da casca de ovo e sua membrana. Portanto, vantagens residem no fato de que composições com catalisador de base biológica em substituição ao catalisador padrão sintético, demonstram para algumas composições, propriedades térmicas e químicas similares e/ou superiores as da resina sintética, denotando o caráter sustentável da pesquisa.

Além disso, foi fornecido parâmetros seguros para controlar a estabilidade térmica, assim como, a cinética de cura para as composições de epóxi. Os modelos de Ozawa e Kissinger não foram capazes de descrever o processo de reticulação das composições S_x e M_x , pois os sistemas não apresentaram uma energia de ativação constante. O modelo de Friedman Isoconversional, por sua vez apresentou maiores desvios na composição M_x em razão da mudança do controle da cinética de cura por processos de difusão nos estágios finais da reação, e do desvio da linearidade da temperatura de reticulação em função da taxa de aquecimento. Portanto, os modelos de Friedman Model Based e de Malék foram os mais adequados para descrição das composições S_x e M_x .

Dentre os biocomposições (ES_x , ESM_x e M_x) as amostras de biocompósito M_5 e M_{10} , se destacaram, apresentando melhores perfis termodinâmicos e cinéticos para a cura e um elevado grau de reticulação, respectivamente, confirmados pelos resultados obtidos por DSC e FTIR, onde a associatividade dessas técnicas foram muito importante para a tomada de decisão das composições que seguiram para as demais análises.

Comentando ainda sobre as biocomposições uma boa dispersão foi alcançada, como visto nas micrografias e, conseqüentemente, propriedades mecânicas superiores foram observadas, contudo, com destaque também nesses quesitos para a composição M_{10} , o que a caracteriza como a composição mais promissora dentre todas as sustentavelmente modificadas.

ESTRATÉGIAS PARA ETAPAS POSTERIORES

- Uniformizar o tamanho de partícula e melhorar a dispersão das mesmas para dimensões aproximadas a 10 μm , visando aumentar as propriedades térmicas e mecânicas.
- Alinhar o perfil de temperatura para que favoreça melhores condições de cura por meio de corridas de DSC em isotermas, atreladas a análises simultâneas de FTIR.
- O desenvolvimento e estudo cinético de resinas epóxis completamente de base biológica com a substituição da resina sintética por óleo vegetal.
- Realizar um estudo reológico para definir as condições de gelificação e de vitrificação do polímero, atrelado a análise de FTIR para entender o quanto essas etapas afetam o grau de entrecruzamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. M. S. P. D.; SHIGUE, C. Y.; SANTOS, R. G. S.; BALDAN, C. A.; FILHO, E. R. **ANÁLISE CINÉTICA DE CURA DE RESINAS EPOXÍDICAS COM ENDURECEDOR A BASE DE ANDRIDO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR*: 9 p. 2009.

ARADHANA, R.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. High performance epoxy nanocomposite adhesive: Effect of nanofillers on adhesive strength, curing and degradation kinetics. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 84, p. 238-249, 2018.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber, 2006. ISBN 8588098105.

CASTAN, P. Process for Manufacture of a Hardenable Synthetic Resin. **Swiss**, v. 211, p. 116, 1940.

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. **Defence Science Journal**, v. 64, n. 3, p. 314-321, 2014.

CRIADO, J. M.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 199-203, 2008.

DEKA, H.; WANG, T.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Novel biocomposites from biobased epoxy and corn-based distillers dried grains (DDG). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n. 4, p. 425-436, 2015.

DELOR-JESTIN, F.; DROUIN, D.; CHEVAL, P.-Y.; LACOSTE, J. Thermal and photochemical ageing of epoxy resin–Influence of curing agents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 6, p. 1247-1255, 2006.

DOWNEY, M. A.; DRZAL, L. T. Toughening of carbon fiber-reinforced epoxy polymer composites utilizing fiber surface treatment and sizing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 687-698, 2016.

ELLIS, B. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**. 1ª edition. Department of Engineering Materials University of Sheffield: 1993.342 p. ISBN 978-94-010-5302-0.

ESTATÍSTICAS, P. Produção global de ovos de 1990 a 2017. <Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/263972/egg-production-worldwide-since-1990/>>, 2019. Acesso em: 28/01/ 2019.

FERREIRA, P. E. **Estudo Cinético da Reação de Cura em Sistemas Poliméricos Baseados em Resinas Epóxi**. 2005. 100 p. Dissertação (Mestrado). Pós

Graduação em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, São Paulo - SP.

FINZEL, M. C.; DELONG, J.; HAWLEY, M. C. Effect of stoichiometry and diffusion on an epoxy/amine reaction mechanism. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 673-689, 1995.

FRAGA, F.; BURGO, S.; NÚÑEZ, E. R. Curing kinetic of the epoxy system BADGE n= 0/1, 2 DCH by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 13, p. 3366-3372, 2001.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. **Journal of Polymer Science: Part C**, n. 6, p. 183-195, 1965.

G. I. SENUM; YANG, R. T. RATIONAL APPROXIMATIONS OF THE INTEGRAL OF THE ARRHENIUS FUNCTION **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 11, p. 445-447, 1977.

GARCIA, F. G.; ELENA LEYVA, M.; ALENCAR DE QUEIROZ, A. A.; ZAZUCO HIGA, O. Epoxy networks for medicine applications: Mechanical properties and in vitro biological properties. **Journal of applied polymer science**, v. 112, n. 3, p. 1215-1225, 2009.

GHAFFARI, M.; EHSANI, M.; KHONAKDAR, H. A.; VAN ASSCHE, G.; TERRYN, H. Evaluation of curing kinetic parameters of an epoxy/polyaminoamide/nano-glassflake system by non-isothermal differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 533, p. 10-15, 2012.

GHORABI, S.; RAJABI, L.; MADAENI, S. S.; ZINADINI, S.; DERAKHSHAN, A. A. Effects of three surfactant types of anionic, cationic and non-ionic on tensile properties and fracture surface morphology of epoxy/MWCNT nanocomposites. **Iranian Polymer Journal**, v. 21, n. 2, p. 121-130, 2012.

GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In: (Ed.). **Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology**: IntechOpen, 2012. p.

HAMDI, W. J.; HABUBI, N. F. Preparation of epoxy chicken eggshell composite as thermal insulation. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 54, n. 2, p. 231-235, 2017.

HASSAN, T. A.; RANGARI, V. K.; JEELANI, S. Value-Added Biopolymer Nanocomposites from Waste Eggshell-Based CaCO₃ Nanoparticles as Fillers. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 4, p. 706-717, 2014.

HSIEH, Y. Y.; CHEN, T. Y.; KUO, W. C.; LAI, Y. S.; YANG, P. F.; LIN, H. P. Rice husk-derived porous carbon/silica particles as green filler for electronic package application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 15, 2017.

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. **Green Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 2466, 2013.

INBAKUMAR, J. P.; RAMESH, S. Mechanical, wear and thermal behaviour of hemp fibre/egg shell particle reinforced epoxy resin bio composite. **Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering**, v. 42, n. 3, p. 280-285, 2018.

IONASHIRO, M. **Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. 2004.

JI, G.; ZHU, H.; QI, C.; ZENG, M. Mechanism of interactions of eggshell microparticles with epoxy resins. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 7, p. 1383-1388, 2009.

KIM, J.; KIM, J.; SONG, S.; ZHANG, S.; CHA, J.; KIM, K.; YOON, H.; JUNG, Y.; PAIK, K.-W.; JEON, S. Strength dependence of epoxy composites on the average filler size of non-oxidized graphene flake. **Carbon**, v. 113, p. 379-386, 2017.

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.

KOTHMANN, M.; ZEILER, R.; DE ANDA, A. R.; BRÜCKNER, A.; ALTSTÄDT, V. Fatigue crack propagation behaviour of epoxy resins modified with silica-nanoparticles. **Polymer**, v. 60, p. 157-163, 2015.

KUMAR, S.; SAMAL, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Recent Development of Biobased Epoxy Resins: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 3, p. 133-155, 2018.

LI, L.; ZENG, Z.; ZOU, H.; LIANG, M. Curing characteristics of an epoxy resin in the presence of functional graphite oxide with amine-rich surface. **Thermochimica Acta**, v. 614, p. 76-84, 2015.

MAITY, P.; V. KASISOMAYAJULA, S.; PARAMESWARAN, V.; BASU, S.; GUPTA, N. **Improvement in Surface Degradation Properties of Polymer Composites due to Pre-processed Nanometric Alumina Fillers**. 2008.63-72.

MEADOWS, S.; YOUNG, C.; ABUGRI, D.; HOSUR, M.; JEELANI, S. **Studies on the Synthesis and Characterization of Epoxidized Soybean Oil**. Proceedings of the American Society for Composites: Thirty-First Technical Conference 2016.

_____. Studies on the synthesis and characterization of Epoxidized Soybean Oil **American Society for Composites Thirty**, p. 14, 2016

MIAO, S.; WANG, P.; SU, Z.; ZHANG, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 4, p. 1692-1704, 2014.

MILLICH, F.; JEANG, L.; EICK, J.; CHAPPELOW, C.; PINZINO, C. Elements of light-cured epoxy-based dental polymer systems. **Journal of dental research**, v. 77, n. 4, p. 603-608, 1998.

MINE, Y. **EGG BIOSCIENCE AND BIOTECHNOLOGY**. Department of Food Science University of Guelph: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2008.p. 379. ISBN 978-0-470-03998-4.

MOHAN, T. P.; KANNY, K. Thermal, mechanical and physical properties of nanoegg shell particle-filled epoxy nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, p. 002199831877344, 2018.

MONTERO, B.; SERRA, A.; RAMÍREZ, C.; RAMIS, X. Epoxy/anhydride networks modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes. **Polymer composites**, v. 34, n. 1, p. 96-108, 2013.

MONTSERRAT, S.; FLAQUIT, C.; CALAFELL, M.; ANDREU, G.; MCILEK, J. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. **Thermochimica Acta**, v. 269/270, p. 213-229, 1995.

MONTSERRAT, S.; ROMÁN, F.; HUTCHINSON, J. M.; CAMPOS, L. Analysis of the cure of epoxy based layered silicate nanocomposites: Reaction kinetics and nanostructure development. **Journal of applied polymer science**, v. 108, n. 2, p. 923-938, 2008.

MURUGAN, S.; MUNUSAMY, Y.; ISMAIL, H. Effects of chicken eggshell filler size on the processing, mechanical and thermal properties of PVC matrix composite. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 46, n. 1, p. 42-51, 2017.

NASCIMENTO, R. R. D. **ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOCINÉTICO, PROPRIEDADES DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITREA E VISCOSIDADE DE SISTEMAS DE RESINAS EPOXI**. 2010. 97 p. Dissertação (Mestrado Profissional). CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, São Carlos - SP.

NIKOLIC, G.; ZLATKOVIC, S.; CAKIC, M.; CAKIC, S.; LACNJEVAC, C.; RAJIC, Z. Fast Fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. **Sensors (Basel)**, v. 10, n. 1, p. 684-96, 2010.

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. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 233-243, 2018.

OLIVEIRA, D.; BENELLI, P.; AMANTE, E. Valorização de resíduos sólidos: casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos. **Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change**, São Paulo, 2009.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 1881, 1965.

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

PATTANAYAK, D. K.; SRIVASTAVA, D.; GUPTA, H.; RAO, B.; MOHAN, T. R. Evaluation of epoxy/sodium Bioglass ceramic composites in simulated body fluid. **Trends Biomater Artif Organs**, v. 18, p. 225-229, 2005.

PHAM, H. Q.; MARKS, M. J. **Epoxy Resins**. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Freeport, Texas - USA: Dow Chemical. vol. 13: 156-244 p. 2005.

RAJABI, L.; MARZBAN, M.; DERAKHSHAN, A. A. Epoxy/alumoxane and epoxy/boehmite nanocomposites: cure behavior, thermal stability, hardness and fracture surface morphology. **Iranian Polymer Journal**, v. 23, n. 3, p. 203-215, 2014.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. Elsevier, 2004. ISBN 008047036X.

RAVINDRAN, A. R.; LADANI, R. B.; WU, S.; KINLOCH, A. J.; WANG, C. H.; MOURITZ, A. P. Multi-scale toughening of epoxy composites via electric field alignment of carbon nanofibres and short carbon fibres. **Composites Science and Technology**, v. 167, p. 115-125, 2018.

REPORT, M. **Global Epoxy Resin Market**: Acmite Market Intelligence: 11 p. 2017.

RESEARCH, G. V. **Epoxy Resins Market Analysis And Segment Forecast To 2024. MARKET ESTIMATES & TREND ANALYSIS**. USA: Grand View Research Inc.: 44 p. 2016.

RIGAIL-CEDEÑO, A.; SUNG, C. S. P. Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines. **Polymer**, v. 46, n. 22, p. 9378-9384, 2005.

ROMÁN, F.; CALVENTUS, Y.; COLOMER, P.; HUTCHINSON, J. M. Identification of nanostructural development in epoxy polymer layered silicate nanocomposites from the interpretation of differential scanning calorimetry and dielectric spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 541, p. 76-85, 2012.

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.

RURAL, G. Brasileiro bate recorde no consumo de ovos <Disponível em: <https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Criacao/noticia/2019/01/brasileiro-bate-recorde-no-consumo-de-ovos.html?fbclid=IwAR3iagqDGYwDgykCWCK4pp9dx3XStWCbpeYjtNyBEZKhactO1aD84neW3Gac>>, 2019. Acesso em: 06/02/2019.

RYU, S. H.; SIN, J. H.; SHANMUGHARAJ, A. M. Study on the effect of hexamethylene diamine functionalized graphene oxide on the curing kinetics of epoxy nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 52, p. 88-97, 2014.

SAAD, G. R.; EZZ, A. A.; AHMED, H. A. Cure kinetics, thermal stability, and dielectric properties of epoxy/barium ferrite/polyaniline composites. **Thermochimica Acta**, v. 599, p. 84-94, 2015.

SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; PARIDAH, M. T.; HASSAN, A. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 6, p. 447-470, 2015.

SAEB, M. R.; GHAFFARI, M.; RASTIN, H.; KHONAKDAR, H. A.; SIMON, F.; NAJAFI, F.; GOODARZI, V.; VIJAYAN P, P.; PUGLIA, D.; ASL, F. H.; FORMELA, K. Biowaste chicken eggshell powder as a potential cure modifier for epoxy/anhydride systems: competitiveness with terpolymer-modified calcium carbonate at low loading levels. **RSC Advances**, v. 7, n. 4, p. 2218-2230, 2017.

SAEB, M. R.; GHAFFARI, M.; RASTIN, H.; KHONAKDAR, H. A.; SIMON, F.; NAJAFI, F.; GOODARZI, V.; VIJAYAN, P.; PUGLIA, D.; ASL, F. H.; FORMELA, K. Biowaste chicken eggshell powder as a potential cure modifier for epoxy/anhydride systems: competitiveness with terpolymer-modified calcium carbonate at low loading levels. **RSC Advances**, v. 7, n. 4, p. 2218-2230, 2017.

SAEB, M. R.; RASTIN, H.; NONAHAL, M.; PARAN, S. M. R.; KHONAKDAR, H. A.; PUGLIA, D. Cure kinetics of epoxy/chicken eggshell biowaste composites: Isothermal calorimetric and chemorheological analyses. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 208-215, 2018.

SAURABH, T.; PATNAIK, M.; BHAGT, S. L.; RENGE, V. C. Epoxidation of vegetable oils - a review. **International Journal of Advanced Engineering Technology**, v. Vol.II, n. Issue IV, p. 491-501, 2011

SHANMUGHARAJ, A. M.; RYU, S. H. Study on the effect of aminosilane functionalized nanoclay on the curing kinetics of epoxy nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 546, p. 16-23, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D. L. **Spectrometric identification of organic compounds**. John wiley & sons, 2014. ISBN 0470616377.

ŠIMON, P. Isoconversional methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, n. 1, p. 123-132, 2004.

SOUZA, J. W. D. L.; JAQUES, N. G.; POPP, M.; KOLBE, J.; FOOK, M. V. L.; WELLEN, R. M. R. Optimization of Epoxy Resin: An Investigation of Eggshell as a Synergic Filler. **Materials (Basel)**, 2019.

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, 2012.

TAN, S. G.; CHOW, W. S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 15, p. 1581-1590, 2010.

TON-THAT, M. T.; NGO, T. D.; DING, P.; FANG, G.; COLE, K. C.; HOA, S. V. Epoxy nanocomposites: Analysis and kinetics of cure. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 6, p. 1132-1141, 2004.

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**, 2017.

UGLEA, C. U. **OLIGOMER TECHNOLOGY APPLICATIONS**. Institut de Recherches Biologiques Iasi: 1998. ISBN 0-8247-9978-X.

VU, C. M.; CHOI, H. J. Fracture toughness and surface morphology of micro/nano sized fibrils-modified epoxy resin. **Polymer Science Series A**, v. 58, n. 3, p. 464-470, 2016.

WILLIAMS, D. F. **Concise encyclopedia of medical & dental materials**. Pergamon, 1990. ISBN 0080361943.

XIN, J.; LI, M.; LI, R.; WOLCOTT, M. P.; ZHANG, J. Green Epoxy Resin System Based on Lignin and Tung Oil and Its Application in Epoxy Asphalt. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 5, p. 2754-2761, 2016.

YU, B.; LONG, N.; MOUSSY, Y.; MOUSSY, F. A long-term flexible minimally-invasive implantable glucose biosensor based on an epoxy-enhanced polyurethane membrane. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 12, p. 2275-2282, 2006.

ZABIHI, O.; KHODABANDEH, A.; GHASEMLOU, S. Investigation of mechanical properties and cure behavior of DGEBA/nano-Fe₂O₃ with polyamine dendrimer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 9, p. 1730-1736, 2012.

ZHENG, X.; LI, D.; FENG, C.; CHEN, X. Thermal properties and non-isothermal curing kinetics of carbon nanotubes/ionic liquid/epoxy resin systems. **Thermochimica Acta**, v. 618, p. 18-25, 2015.

ZHOU, T.; GU, M.; JIN, Y.; WANG, J. Effects of nano-sized carborundum particles and amino silane coupling agent on the cure reaction kinetics of DGEBA/EMI-2,4 system. **Polymer**, v. 46, n. 16, p. 6216-6225, 2005a.

_____. Studying on the curing kinetics of a DGEBA/EMI-2,4/nano-sized carborundum system with two curing kinetic methods. **Polymer**, v. 46, n. 16, p. 6174-6181, 2005b.

APÊNDICE I

Informações Adicionais dos Reagentes Utilizados na Pesquisa:



Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos

Nome do produto: D.E.R.* 331 EPOXY RESIN

Data de Emissão: 22.09.2015

Data de impressão: 09.11.2017

IDENTIFICAÇÃO

Nome do produto: D.E.R.* 331 EPOXY RESIN

Sinônimos: Resina Epóxi Líquida

Este produto é uma substância pura.

Componente – Polímeros de 2,2-bis-[p-(2,3-epoxipropoxi)fenil]-propano

CASRN – 25085-99-8

Concentração – 100,0%

Usos identificados: Utilizado em aplicações tais como: Adesivo. Peça de fundição. Trabalho com ferramentas. Engenharia civil. Compósitos. Revestimentos de automóveis. Revestimentos de latas. Revestimento de serpentina. Revestimentos marítimos e protetores. Revestimento indústria de foto cura. Envasamento e encapsulamento.

IDENTIFICAÇÃO DA EMPRESA

BLUE CUBE BRASIL COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA. AVENIDA SANTOS DUMONT, 4.444 PLANTA EPOXY 11460-006 GUARUJA – SP BRAZIL.

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto

Estado físico – viscoso Líquido.

Cor – Incolor a amarelo

Odor – Inodoro a fraco

Ponto de fusão – Não aplicável

Ponto de ebulição (760 mmHg) – 320 °C Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)

Decomposição

Ponto de fulgor – vaso fechado 264 - 268 °C em 102,89 hPa Método A9 da CE

Inflamabilidade (sólido, gás) – Não

Pressão de vapor – < 0,0000001 Pa Método A4 da CE

Densidade Relativa (água = 1) – 1,16 em 20 °C / 20 °C Bibliografia

Solubilidade em água – 5,4 - 8,4 mg/L em 20 °C Método A.6 (Solubilidade em água) da UE

Coeficiente de partição (noctanol/água) – log Pow: 3,242 Estimado

Viscosidade Dinâmica 11.000 - 14.000 mPa.s em 25 °C ASTM D 445

EEW - Baseado em sólidos g/eq – 182-192

Riscos de explosão – Não EEC A14

Propriedades oxidantes – Não

Densidade Líquida – 1,16 g/cm³ em 25 °C ASTM D4052

Nome do produto: D.E.H.* 35 Epoxy Curing Agent

Data de Emissão: 02.09.2016

Data de impressão: 21.09.2017

IDENTIFICAÇÃO

Nome do produto: D.E.H.* 35 Epoxy Curing Agent

Acelerador de amina terciária à base de 2,4,6-tris- (N, N-dimetilaminometil) -fenol. Adequado como acelerador em sistemas de cura de baixa temperatura ou outros para aplicações de epóxi não decorativas (primers, argamassas, compósitos, ...).

Usos identificados: Peça de fundição. Adesivo Endurecedor para resina epóxi. Compósitos.

IDENTIFICAÇÃO DA EMPRESA

BLUE CUBE BRASIL COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA.

AVENIDA SANTOS DUMONT, 4.444 PLANTA EPOXY 11460-006 GUARUJA – SP
BRAZIL.

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto

Estado físico – Líquido.

Cor – incolor

Odor – Amina.

pH – 8 - 11 Calculado.

Ponto de fusão – Não aplicável

Ponto de ebulição (760 mmHg) – > 200 °C Bibliografia

Ponto de fulgor – vaso fechado 115 °C Bibliografia Calculado.

Inflamabilidade (sólido, gás) – não aplicável a líquidos

Pressão de vapor – < 5 hPa em 50 °C Bibliografia

Densidade Relativa (água = 1) – 1 em 20 °C Calculado.

Solubilidade em água – insolúvel

Coeficiente de partição (n-octanol/água) – log Pow: 0,77 Estimado

Viscosidade Dinâmica – 150 mPa.s em 20 °C Bibliografia



FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de
Produtos Químicos

Identificação do Produto e da Empresa

Nome do Produto: Anidrido Metiltetrahidroftálico (MTHPA)

Aplicação: Industrial

Família Química: Anidrido.

Propriedades Físicas e Químicas

Ponto de Fusão – 290°C @760 mm Hg

Pressão de Vapor (mm Hg) – Menor que 0.01(20°C)

Densidade de Vapor (ar=1) – 5.5

Solubilidade em Água – Menor que 0.1

Aparência – Líquido claro de odor fraco.

Densidade – 1.205-1.215@20°C

Flash Point – 155°C

Gravidade específica a 20°C (g / ml) – 1,199

Viscosidade a 25°C (cP) – 50 a 80

composição da mistura:

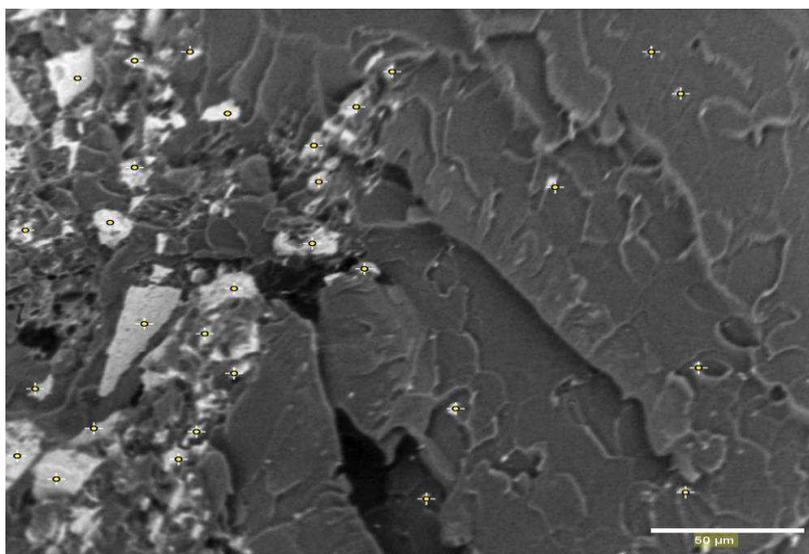
equivalente epoxídico/anidrido = 1

Epóxi = 100 phr

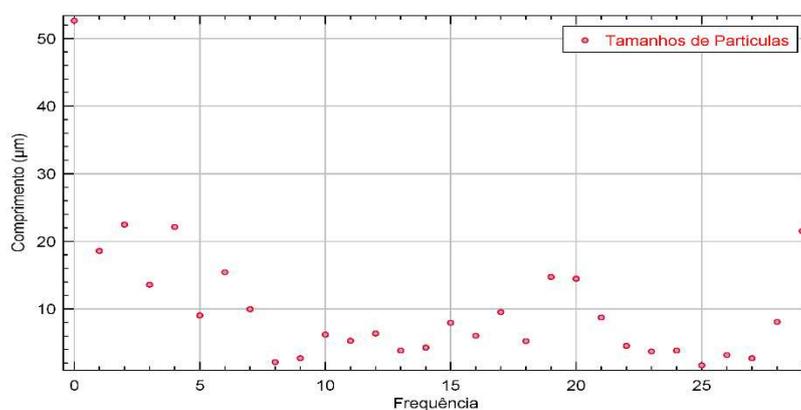
MTHPA-EG = Acelerador de 87 phr = 1 phr

APÊNDICE II

Para complementar a argumentação a respeito da dispersão e do tamanho de partículas vistas por MEV, fez-se uso dos seguintes dados de medições obtidos com emprego software Fiji-ImageJ nas imagens.



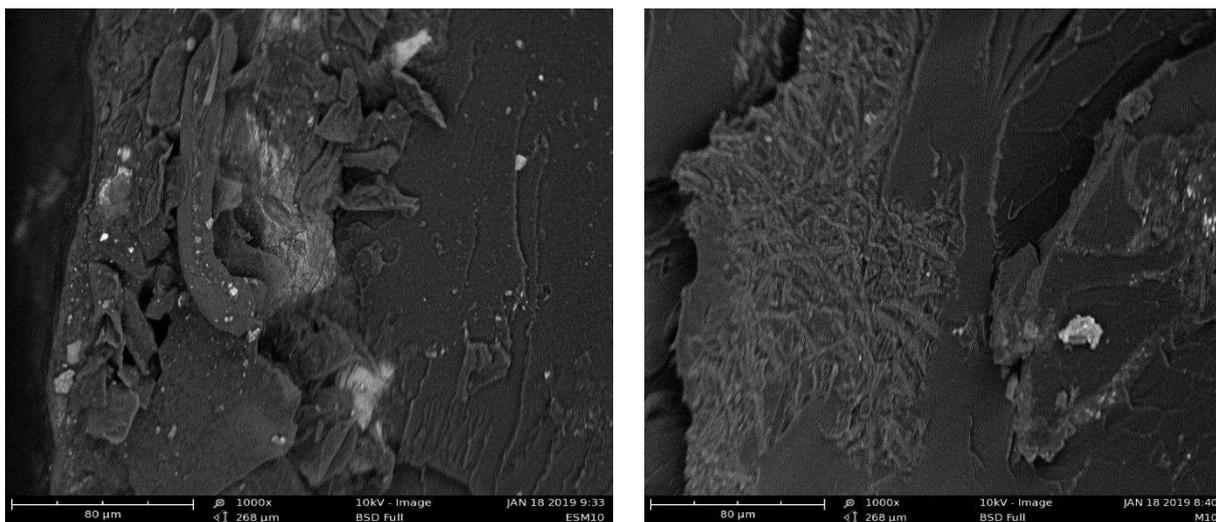
A 1: Micrografia obtida por MEV com magnificação de 1000x, da superfície de fratura do corpo de prova ES₁₀.



A 2: Ilustração dos dados das medições realizadas para obtenção do tamanho de partícula para 30 medições.

O gráfico, assim como a imagem, mostram uma variação considerável para o tamanho de partículas e que as mesmas decantaram no corpo de prova para a parte de contato com o molde devido ao seu tamanho e, conseqüentemente, a sua massa.

Para o corpo de prova ESM₁₀ esse perfil foi um pouco similar, onde algumas partículas da casca do ovo também decantaram, no entanto, devido a composição ter em partes, membrana, o volume das partículas que decantaram foi menor, visto que, de acordo com as imagens da composição com membrana (M₁₀) não observou - se aglomerados e sim as estruturas fibrilares das partículas da membrana bem dispersas pela resina, como mostram as imagens abaixo:



A 3: Micrografia obtida por MEV com magnificação de 1000x, da superfície de fratura do corpo de prova ESM₁₀ e M₁₀, respectivamente.

APÊNDICE III

Artigo publicado no Periódico Materials (Basel) (ISSN: 1996-1944), Qualis A1 para a categoria Engenharias II, com fator de impacto de 2.972 e fator de impacto de 5 anos de 3.532. Do editorial MDPI que é pioneiro na publicação de acesso aberto acadêmico, o MDPI apoia comunidades acadêmicas desde 1996. Com sede em Basel, na Suíça, o MDPI tem a missão de promover o intercâmbio científico aberto em todas as formas, em todas as disciplinas. Os 206 periódicos de acesso aberto, revisados por pares, são apoiados por mais de 35.500 editores acadêmicos. Segue a primeira pagina do Artigo com informações de acesso:

DOI: doi.org/10.3390/ma12091489

Link de acesso: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/9/1489>



materials



Article

Optimization of Epoxy Resin: An Investigation of Eggshell as a Synergic Filler

José William de Lima Souza ¹, Nichollas Guimarães Jaques ^{1,2}, Matthias Popp ³, Jana Kolbe ³, Marcus Vinicius Lia Fook ¹ and Renate Maria Ramos Wellen ^{1,2,*}

¹ Academic Unit of Materials Engineering, Federal University of Campina Grande, Campina Grande 58249-140, Brazil; william.souza@certbio.ufcg.edu.br (J.W.d.L.S.); nichollasemat@hotmail.com (N.G.J.); marcus.liafook@certbio.ufcg.edu.br (M.V.L.F.)

² Materials Engineering Department, Federal University of Paraíba, João Pessoa 58051-900, Brazil

³ Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM), Wiener Straße 12, D-28359 Bremen, Germany; matthias.popp@ifam.fraunhofer.de (M.P.); jana.kolbe@ifam.fraunhofer.de (J.K.)

* Correspondence: wellen.renate@gmail.com

Received: 18 March 2019; Accepted: 1 April 2019; Published: date

Abstract: Epoxy resin based on bisphenol A diglycidyl ether/anhydride methyl tetrahydrophthalic/2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol (DGEBA/MTHPA/DEH 35) was produced by magnetic stirring; chicken eggshell (ES) was added as cure improver. Thermal stability, cure parameters, mechanical properties, and fracture surface were investigated by thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), tensile experiments, and scanning electron microscopy (SEM). In general, the addition of ES slightly decreased the thermal stability, being $T_{0.05}$ 5% lower than that of the reference sample. The cure rate increased with the heating rates, while best results were obtained upon addition of neat membrane (M) from ES. Surprisingly, the mechanical properties were significantly improved with ES as well as with M, being the Young's modulus 18% higher, the tensile strength 50% higher, and the deformation 35% higher than those of epoxy resin. SEM images showed that the synthetic compounds presented a smooth fracture surface, while the compounds with ES and M had a rougher surface with multiplane fractures, suggesting a fracture with higher energy absorption. In conclusion, epoxy/ES composites with better performance were produced, and effective tools are provided to control and attain in the future even better properties with ecological features.

Keywords: epoxy; eggshell; cure kinetics; mechanical properties; morphology