



AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA INCORPORAÇÃO DE DIÓXIDO DE LIMONENO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE RESINA EPOXÍDICA DGEBA

Takamoto, F. B.¹; Bianchi, O.²; Amico, S. C.²; Petzhold, C.³; Xavier, M. C. D. F.³;
Romanzini, D.¹

¹PPGTEM, Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS), R. Princesa Isabel, 60,
Feliz, Brasil. francine.takamoto@aluno.feliz.ifrs.edu.br;
daiane.romanzini@feliz.ifrs.edu.br.

²PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Av. Bento
Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Brasil. otavio.bianchi@ufrgs.br; amico@ufrgs.br.

³Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
(UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Brasil. petzhold@iq.ufrgs.br;
carpe.diem@ufrgs.br.

RESUMO

Este estudo avalia a influência de diferentes teores de dióxido de limoneno (LDO), 20%, 40%, 60% e 80%, em massa, em uma resina epoxídica comercial baseada em éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) e endurecedor anidrido. A mistura dos componentes foi desgaseificada, vertida em moldes de silicone, curada e pós-curada em estufa. Misturas com 20% a 60% de LDO apresentaram temperaturas de transição vítrea próximas às da resina base DGEBA. A estabilidade térmica diminuiu com o aumento do teor de LDO, e observou-se a presença de uma banda característica do anel oxirano, indicando que parte dos oxiranos não reagiu nessas amostras. Apesar da necessidade de ajustar as condições de cura, conclui-se que o dióxido de limoneno, uma matéria-prima de fonte renovável, tem potencial para substituir parcialmente (até 60% em massa) a resina epóxi comercial obtida a partir de derivados do petróleo.

Palavras-chave: bioepóxi, dióxido de limoneno, caracterização térmica.

INTRODUÇÃO

Dentre os diversos termorrígidos utilizados em escala industrial, as resinas epoxídicas representam cerca de 70% do mercado global, graças às elevadas propriedades mecânicas, resistência química, tenacidade e fácil processabilidade (1). Suas aplicações abrangem diversos setores, como adesivos, compósitos, isolamento elétrico e construções (2).

Cerca de 90% das resinas epóxi são baseadas no éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), uma molécula derivada do bisfenol A (BPA) e obtida a partir de recursos fósseis. O BPA foi classificado como cancerígeno, mutagênico e reprotóxico, além de desregulador endócrino. Mesmo após a cura, os produtos finais podem ter toxicidade devido a monômeros que não reagiram (3). Por isso, o desenvolvimento de alternativas ao BPA que sejam sustentáveis tem grande importância.

Uma das alternativas é utilizar compostos oriundas da biomassa como matéria-prima para produzir resinas epoxídica, o que pode contribuir para reduzir o teor de dióxido de carbono na atmosfera. Exemplos de biomassa para esta finalidade são amplamente relatados na literatura científica, incluindo resíduos derivados de alimentos como cascas de camarão, cascas de laranja entre outros (4).

O limoneno, extraído da casca de frutas cítricas, como a laranja, é um terpeno que pode ser usado como precursor de bio-resinas. O dióxido de limoneno (LDO), produto da epoxidação das duas duplas ligações do limoneno, atrai a atenção de pesquisadores pois gera epóxidos ricos em oxigênio, que são menos tóxicos que os monômeros à base de BPA (5). Ainda, polímeros obtidos a partir do LDO podem atingir valores de temperatura de transição vítrea (T_g) próximos aos de resinas à base de DGEBA, demonstrando seu potencial na indústria de polímeros (1, 6).

Um dos métodos mais conhecidos para epoxidação de olefinas é o uso de perácidos em solventes orgânicos (3, 7). Contudo, o método de epoxidação do limoneno escolhido para este trabalho consiste na reação de acetona com monopersulfato de potássio (KHSO_5), comercializado na forma de um sal triplo de nome comercial Oxone®, na presença de bicarbonato de sódio. Este método de epoxidação é rápido, mesmo à temperatura ambiente, e é de fácil purificação. Como reportado por Charbonneau *et al.* (6), atinge-se um rendimento de ~ 97% de LDO. O anidrido metiltetrahidroftálico pode ser usado como endurecedor para a cura das misturas de LDO e DGEBA. O LDO tende a formar polímeros termorrígidos com

maior T_g usando anidridos cíclicos como endurecedor, ao invés de alguns tipos de amina (1, 8).

O desenvolvimento de resinas bioepóxi com propriedades térmicas similares às das resinas epoxídicas comerciais à base de BPA é ainda um desafio, especialmente ao se considerar a estrutura química do LDO e a saturação completa da molécula após a epoxidação. Desta forma, o objetivo deste estudo é avaliar a influência da incorporação de diferentes teores de dióxido de limoneno (20%, 40%, 60%, 80% e 100% em massa) nas propriedades térmicas de uma resina a base de DGEBA utilizando anidrido metiltetrahidroftálico como endurecedor e cloreto de trietilbenzil amônio, que gera trietilamina quando aquecido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram resina epoxídica comercial do tipo DGEBA (viscosidade a 25 °C entre 7000 - 10000 mPa.s), endurecedor anidrido metiltetrahidroftálico (1-4% de cloreto de trietilbenzil amônio; viscosidade a 25 °C entre 90 - 100 mPa.s), ambos doados pela Olin Corporation. LDO foi sintetizado com base no trabalho de Charbonneau *et al.* (3).

A resina epóxi (denominada R) foi adicionada ao LDO e na sequência, o endurecedor foi incorporado na proporção em massa de 100 partes de resina para 100 partes do endurecedor. As misturas foram submetidas à agitação manual por 5 min, seguida de degasagem por 30 min e ultrassom por 15 min. Após, a mistura foi vertida em moldes de silicone, curadas em estufa por 24 h a 60 °C e pós-curadas por 2 h a 90 °C e 1 h a 150 °C, como especificado pelo fornecedor.

Seis formulações foram estudadas, com diferentes concentrações, em massa, de LDO. As amostras foram denominadas R100L0, R80L20, R60L40, R40L60, R20L80 e R0L100, de acordo com o percentual de LDO incorporado (0, 20%, 40%, 60%, 80% e 100%, respectivamente).

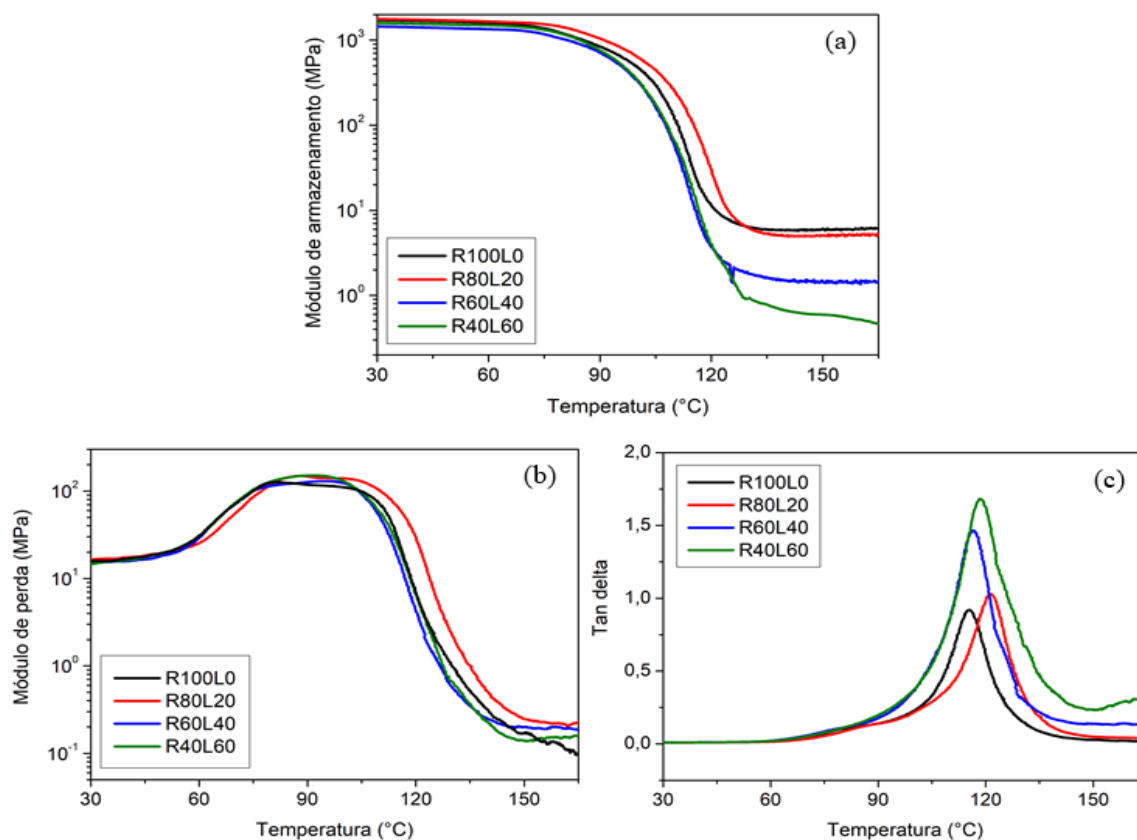
Análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada no equipamento TA Instruments Discovery DMA850, com *clamp single cantilever*, taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, frequência de 1 Hz, força de 0,1 N com amplitude de 1%, entre 25 - 180 °C. Análise de TGA foi realizada em equipamento TGA 4000 da PerkinElmer, sob fluxo de gás nitrogênio (50 mL.min⁻¹), entre 25 - 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Análise de DSC foi realizada em calorímetro

PerkinElmer DSC 6000, com rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa entre $25 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 mL.min^{-1}). Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando a técnica de ATR em aparelho Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier, na faixa entre $650 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Foram registradas 16 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados da análise DMA para módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta. Pode-se observar que a incorporação de LDO não afetou consideravelmente o perfil das curvas, sendo um indicativo de adequada miscibilidade e interação entre os materiais (9). Não foi possível realizar a análise para as amostras com 80% e 100% de LDO pela sua elevada fragilidade.

Figura 1. Módulo de armazenamento (a), módulo de perda (b) e tan delta (c) das amostras estudadas.



A Tabela 1 apresenta os valores obtidos do E' e tan delta. Para E' na região vítrea (a 30 °C), observam-se valores similares para as amostras R100L0 (1718 MPa) e R80L20 (1774 MPa), com redução para ≈1500 MPa com aumento posterior do teor de LDO. Na região elastomérica (a 140 °C), os valores de E' reduziram consideravelmente com aumento do teor de LDO, de ~5 MPa para ~1 MPa.

Tabela 1: Resultados do DMA para módulo de armazenamento e tan delta.

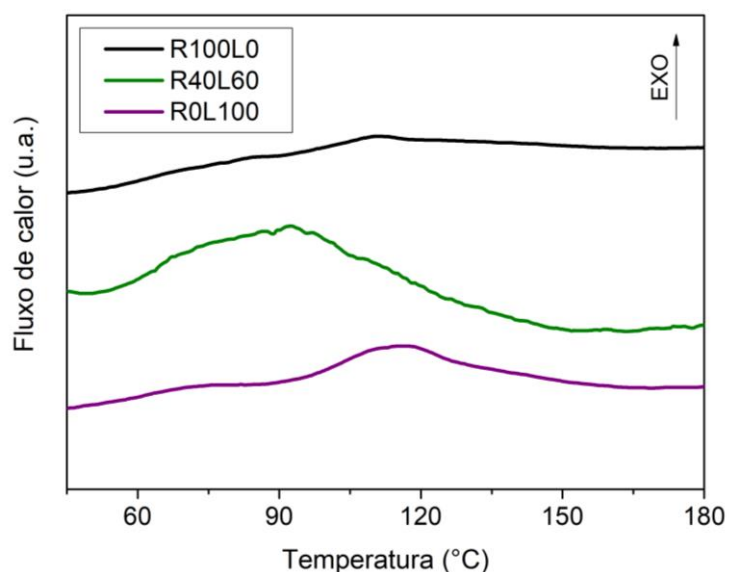
Amostra	E' (MPa)		T _g (°C)	
	a 30 °C	a 140 °C	de E'	de tan delta
R100L0	1718	5,8	100	115
R80L20	1774	5,0	104	121
R60L40	1449	1,5	98	116
R40L60	1584	0,65	98	118

Em relação à T_g, os valores se mantiveram próximos, tanto para aqueles obtidos a partir do E' (98 – 104 °C), quanto a partir do tan delta (115 – 121 °C). Na literatura (9), termorrígidos contendo LDO e anidrido apresentaram resultados entre 1650 - 1680 MPa para E', 90 - 116 °C para T_g (tan delta) e entre 3 e 7,7 MPa para E' na região elastomérica.

A redução nos valores de E' pode ter ocorrido em função de mudanças na estrutura reticulada formada, influenciado pela presença da molécula de LDO durante as reações de cura. Uma redução na densidade de ligações cruzadas pode ter ocorrido com o aumento do teor de LDO incorporado, baseado nos menores valores de E' na região elastomérica (9). Louisy *et al.* (9) reportaram que, ao reagir LDO com endurecedor anidrido, nem todos os anéis oxiranos do LDO participam das reações de copolimerização pela diferença de reatividade. Além disso, a estequiometria utilizada para o sistema epóxi/anidrido não foi reavaliada/ajustada experimentalmente para as amostras contendo LDO.

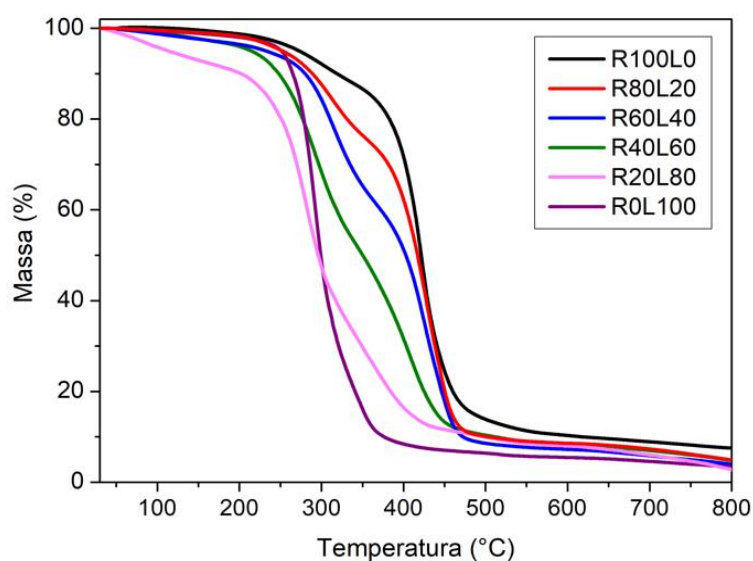
Para estudar melhor o comportamento das amostras, análises térmicas e de FT-IR foram realizadas. A Figura 2 apresenta as curvas de DSC das amostras pós-curadas. Observa-se que a cura não foi efetiva, pois as curvas apresentam um perfil característico de liberação de energia residual, mesmo após as etapas de cura e pós-cura, com maior incidência para as amostras contendo LDO.

Figura 2. Curvas obtidas por DSC das amostras pós-curadas.



A Figura 3 apresenta a variação da massa em função do aumento da temperatura para as formulações pós-curadas. Como esperado, a resina epóxi DGEBA (R100L0) apresentou maior estabilidade térmica que as amostras com LDO. A Tabela 2 apresenta os dados obtidos a partir da curva de TGA. Pode-se observar uma redução nos valores de temperatura em que ocorre 10% de perda de massa ($T_{10\%}$), exceto para a amostra contendo 100% de LDO. A mesma tendência foi observada para $T_{50\%}$ e $T_{80\%}$, confirmando a menor estabilidade térmica das amostras com LDO.

Figura 3. Análise termogravimétrica (TGA) das amostras estudadas.



Couture *et al.* (1) reportaram valores de $T_{10\%}$ de 379 °C para uma resina à base de DGEBA, e 261 °C para outra contendo bis-LO (sintetizado a partir do óxido de limoneno) com endurecedor anidrido, valor similar ao deste estudo. A presença dos anéis aromáticos na resina epóxi são responsáveis por um maior teor de cinzas, e este decresce com o aumento do teor de LDO incorporado.

Tabela 2: Dados obtidos a partir do TGA.

Amostra	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{80\%}$	Teor de resíduos (a 700 °C)
R100L0	319	421	460	8,9
R80L20	274	417	450	7,3
R60L40	265	403	446	5,8
R40L60	233	350	425	6,8
R20L80	201	295	384	6,0
R0L100	264	299	340	4,6

A Figura 4 apresenta os resultados da análise de FTIR das matérias-primas utilizadas e das amostras pós-curadas, e a Tabela 3 relaciona o número de onda do espectro com grupos funcionais presentes nas amostras. A banda em 800 cm^{-1} é atribuída ao LDO, que praticamente desaparece após a cura. Também, as bandas relativas às ligações C=O (1760 e 1850 cm^{-1}) e C-O (1020 cm^{-1}) do endurecedor anidrido são deslocadas após a cura para C=O (1723 cm^{-1}) e C-O (1140 cm^{-1}) do éster formado, corroborando o estudo de Louisy *et al.* (9).

A banda em 1504 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-C no anel aromático da resina DGEBA reduz com a incorporação de LDO até desaparecer na amostra R0L100. E, embora o LDO e o endurecedor sejam consumidos durante as etapas de cura e pós-cura, a banda a 915 cm^{-1} , do anel oxirano, foi observada nas amostras F40L60, R20L80 e R0L100, indicando que a reação não aconteceu por completo.

Figura 4. Resultados de FTIR das amostras estudadas.

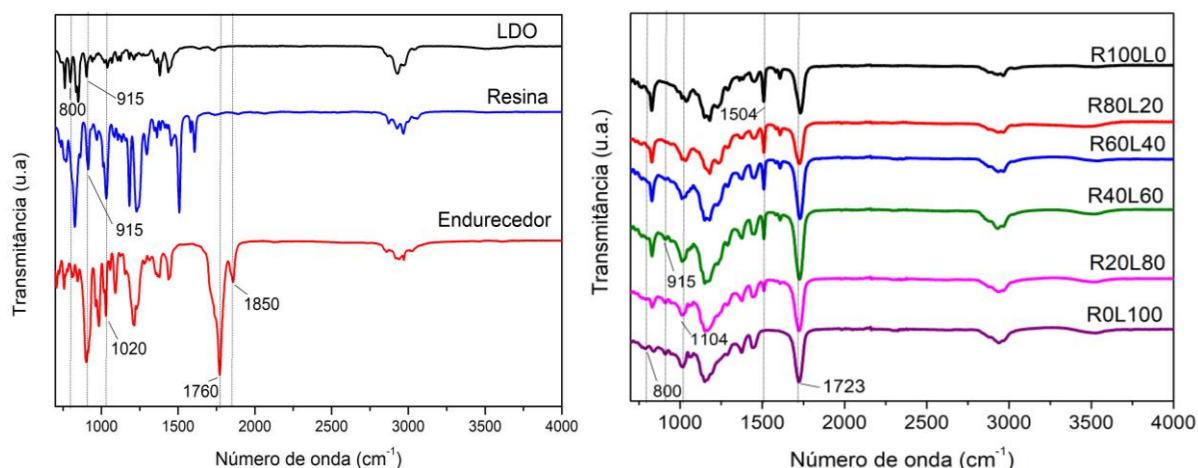


Tabela 3: Identificação dos grupos funcionais observados no FTIR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Descrição
800	C-H	Deformação fora do plano da ligação C-H
915	Oxirano	Estiramento assimétrico da ligação C-C pelo ajuste da ligação C-O do anel epóxi
1140	Éster	Deformação assimétrica das ligações C-O do grupo éster
1504	C=C	Estiramento da ligação C-C do anel aromático
1730-1760	C=O	Estiramento não simétrico de anidrido

CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a influência da incorporação de diferentes teores de LDO em uma resina epóxi comercial à base de éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) com endurecedor à base de anidrido. As amostras contendo até 60% em massa de LDO apresentaram valores T_g na faixa de 98 a 104 °C. Pode-se observar uma manutenção do módulo de armazenamento a 30 °C de 1718 - 1774 MPa para até 20% de incorporação de LDO, mas uma redução para 1449 - 1584 MPa para maiores teores de LDO. Foi possível verificar uma redução na estabilidade térmica com o aumento do teor de LDO, e uma entalpia residual para amostras contendo LDO, com indicação da presença do anel oxirano que não reagiu, confirmando que a cura do LDO não foi completa.

Desta forma, embora tenha-se verificado a necessidade de alterar as condições de cura das amostras contendo dióxido de limoneno, conclui-se que a substituição parcial da resina epóxi comercial por até 60% de LDO é viável,

mantendo propriedades térmicas adequadas para diversas aplicações industriais. No entanto, ajustes nas condições de cura são necessários para otimizar a reatividade dos oxiranos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERGS (projeto Inova Clusters Tecnológicos nº 22/2551-0000839-9) pelo auxílio financeiro para realização deste trabalho. Também o apoio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), da UFRGS, e da Olin Corporate pela doação dos materiais.

REFERÊNCIAS

- (1) COUTURE, G.; GRANADO, L.; FANGET, F.; BOUTEVIN, B.; CAILLOL, S. Limonene-based epoxy: anhydride thermoset reaction study. *Molecules*, v. 23, n. 11, p. 2739, 2018. doi.org/10.3390/molecules23112739.
- (2) SHUNDO, A.; YAMAMOTO, S.; TANAKA, K. Network formation and physical properties of epoxy resins for future practical applications, v. 2, n. 7, p. 1522, 2022. doi.org/10.1021/jacsau.2c00120.
- (3) CHARBONNEAU, L.; FOSTER, X.; KALIAGUINE, S. Ultrasonic and catalyst-free epoxidation of limonene and other terpenes using dimethyl dioxirane in semibatch conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 9, p. 12224, 2018. doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02578.
- (4) YARADODDI, J. S.; BANAPURMATH, N. R.; GANACHARI, S. V.; SOUDAGAR, M. E. M.; SAJJAN, A. M.; KAMAT, S.; MUJTABA, M. A.; SHETTAR, A. S.; ANQI, A. E.; SAFAEI, M. R. Bio-based material from fruit waste of orange peel for industrial applications. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 17, p. 3186, 2022. doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.016
- (5) MIJA, A.; LOUISY, E.; LACHEGUR, S.; KHODYRIEVA, V.; MARTINAUX, P.; OLIVERO, S.; MICHELET, V. Limonene dioxide as a building block for 100% bio-based thermosets. *Green Chemistry*, v. 23, n. 24, p. 9855, 2021. doi.org/10.1039/d1gc02732h.

- (6) CHARBONNEAU, L.; FOSTER, X.; ZHAO, D.; KALIAGUINE, S. Catalyst-free epoxidation of limonene to limonene dioxide. *ACS Sustainable Chemistry & Eng.* v. 6, n. 4, p. 5115, 2018. doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04782.
- (7) KAAM, A.; PAWAR, M.; YEMUL, O.; THAMKE, V.; KODAM, K. Biodegradable biobased epoxy resin from karanja oil. *POLYMER*, v. 72, p. 82, 2015. doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.002.
- (8) WANG, R.; SCHUMAN, T.; VUPPALAPATI, R. R.; CHANDRASHEKHARA, K. Fabrication of bio-based epoxy–clay nanocomposites. *Green Chem.*, v. 16, n. 4, p. 1871, 2014. doi.org/10.1039/c3gc41802b.
- (9) LOUISY, E.; OLIVERO, S.; MICHELET, V.; MIJA, A. On the influence of the cis/trans stereochemistry of limonene oxides toward the synthesis of biobased thermosets by crosslinking with anhydrides. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 10, p. 7169, 2022. doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01553

EVALUATION OF THE IMPACT OF LIMONENE DIOXIDE INCORPORATION ON THE THERMAL PROPERTIES OF DGEBA EPOXIDE

ABSTRACT

This study aims at evaluating the influence of incorporating different amounts of limonene dioxide (LDO), 20, 40, 60, 80 and 100 wt%, into a commercial epoxy resin based on bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA), using an anhydride as hardener. The samples were prepared by casting into a silicone mold, cured, and post-cured in an oven. The samples containing 20 to 60 wt% of LDO presented T_g values close to that of the DGEBA resin. there was a decrease in thermal stability with increasing LDO content. Furthermore, an unreacted oxirane ring was present in the samples containing LDO. Thus, although it is still necessary to adjust the curing conditions, it can be concluded that there is potential for the partial replacement of commercial epoxy resin with limonene dioxide up to 60 wt%.

Keywords: bio epoxy, limonene dioxide, thermal characterization.