



ANÁLISE CINÉTICA DA REAÇÃO DE CURA DE RESINA EPÓXI BASEADA EM ÓLEO DE LINHAÇA EPOXIDADO

Fonseca, C. S.^{1*}; Bianchi, O.¹; Xavier, M. C. D. F.¹; Amico, S. C.¹; Petzhold, C. L.²

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS. E-mail: cristianesilvafonseca@outlook.com; otavio.bianchi@ufrgs.br; amico@ufrgs.br

² Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS. E-mail: petzhold@iq.ufrgs.br

**autor para correspondência*

RESUMO

Este trabalho apresenta uma análise cinética detalhada da reação de cura de uma resina bioepóxi sintetizada a partir de óleo de linhaça epoxidado. O óleo de linhaça foi epoxidado utilizando Oxone[®] e caracterizado por técnicas de ressonância magnética nuclear e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A cura da resina foi conduzida com anidrido metiltetrahidroftálico como agente endurecedor, em presença de cloreto de benziltriethylamônio como iniciador. A cinética de cura foi investigada por calorimetria exploratória diferencial em condições não-isotérmicas, aplicando os modelos isoconversionais de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose. Os resultados mostraram que o aumento da taxa de aquecimento aumenta a temperatura de pico exotérmico e diminui a temperatura de transição vítrea, atribuída a uma menor conversão pela restrição na mobilidade das cadeias poliméricas. As energias de ativação, determinadas por modelos isoconversionais, variaram entre 50 e 94 kJ.mol⁻¹, com o modelo de Friedman apresentando maior sensibilidade aos dados experimentais. Este estudo traz dados para a otimização do processo de cura de resinas bioepóxi, destacando seu potencial como alternativa sustentável às resinas epoxídicas convencionais derivadas de fontes petroquímicas.

Palavras-chave: Óleo de linhaça epoxidado; estudo cinético; DSC; modelos isoconversionais

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de resinas bioepóxi se apresenta como uma alternativa promissora ao uso de resinas sintéticas, visando diminuir a necessidade de precursores de fontes petroquímicas, além de fomentarem a preservação ambiental e reduzirem as emissões de carbono (1).

As resinas bioepóxi representam uma classe de materiais poliméricos derivados de fontes renováveis, como a lignina proveniente da biomassa vegetal, o cardanol constituinte da casca da castanha de caju e os óleos vegetais (2). O óleo de linhaça extraído da semente de linhaça é um excelente candidato para substituir os precursores de fontes petroquímicas na fabricação de resinas epóxi. Isso se deve à sua composição rica em ácidos graxos, que contêm um alto grau de insaturações em suas moléculas. Essas insaturações são sítios ativos que podem ser quimicamente modificados em grupos epóxi por uma reação de epoxidação (3).

O processo de reação de cura dos óleos vegetais epoxidados é influenciado por parâmetros como temperatura, tempo de cura, e agente de cura utilizado. A variação desses parâmetros afeta também as propriedades finais do material obtido. A cura realizada com anidrido, por exemplo, utilizando uma amina como iniciador, envolve um mecanismo de reação bastante complexo, com múltiplas etapas (4). Conduzir análises cinéticas desses sistemas pode auxiliar na elucidação e identificação dos mecanismos das reações entre o grupo epóxi da resina com o endurecedor, com o objetivo de otimizar o processo de cura e o desempenho do material final (5). Portanto, é importante aplicar métodos isoconversionais para entender a quantidade de energia necessária para iniciar a reação, o grau de conversão da reação, os mecanismos químicos das reações durante a cura, dentre outras informações importantes (5,6).

O objetivo do presente trabalho é sintetizar uma resina bioepóxi baseada no óleo de linhaça e avaliar o mecanismo da reação de cura a partir de análise cinética, utilizando medidas não-isotérmicas, aplicando-se os modelos isoconversionais de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

MATERIAIS E MÉTODOS

O óleo de linhaça foi epoxidado utilizando acetona, bicarbonato de sódio e Oxone® em um reator Büchiglasuster (BMD 300) com agitação e controle de temperatura, onde a reação foi mantida por 5 h. Após, o conteúdo foi filtrado para a remoção dos sólidos precipitados, e para separação das fases orgânica e aquosa. A fase aquosa foi lavada com acetato de etila e solução saturada de cloreto de sódio. A fase orgânica foi então seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada, e o solvente foi evaporado em um evaporador rotativo, seguido por um processo de alto vácuo para completa remoção do solvente.

Para verificar o grau de conversão das ligações insaturadas em grupos epóxi, foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de RMN ¹H foram registrados utilizando um espectrômetro Agilent de 500 MHz, com as amostras dissolvidas em CDCl₃; o software MestReNova foi empregado para auxiliar na integração dos espectros. Os espectros de FTIR foram obtidos empregando a técnica de reflectância total atenuada (ATR) em um aparelho Perkin Elmer Spectrum 1000, na faixa de 450-4000 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

Para o preparo da formulação, foi utilizado o anidrido metiltetrahidroftálico como endurecedor, contendo cloreto de benziltriethylamônio, uma amina terciária, como iniciador, fornecido pela Olin Corporation. A proporção de endurecedor foi calculada teoricamente com base na relação estequiométrica (epóxi-anidrido). A análise cinética foi realizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um calorímetro TA Instruments (Q-20) com ≈12-13 mg da mistura não-curada em cadinhos de alumínio hermeticamente fechados.

Análises termocinéticas foram realizadas por varreduras dinâmicas na faixa de 20 a 250 °C, sob atmosfera inerte de N₂ a 50 mL.min⁻¹, aplicando cinco taxas de aquecimento: 2, 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. A partir desse ciclo, foram obtidos os valores de entalpia de cura (ΔH) do sistema e temperatura máxima de cura (T_p). A curva obtida a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ foi utilizada como referência para as demais, para a separação dos picos convolucionados e sua decomposição em curvas gaussianas independentes, utilizando o software Origin. Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) foram obtidos por ciclos de aquecimento-resfriamento-aquecimento (de -80 °C a 250 °C), a uma taxa fixa de 20 °C.min⁻¹. As conversões de

cura (α) para cada taxa de aquecimento foram obtidas a partir do ΔH , sendo proporcional à área sob o pico exotérmico de cura registrado nas curvas de fluxo de calor pelo tempo. Para a obtenção da energia de ativação (E_a) foram aplicados os métodos isoconversionais de Friedman, FWO e KAS, com auxílio dos softwares Netzsch e Thinks, conforme equações obtidas nas referências (5,7).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de RMN ^1H do óleo de linhaça mostra sinais em 5,30-5,44 ppm, correspondentes aos hidrogênios das duplas ligações dos ácidos graxos insaturados (-CH=CH-), em 5,22, 4,27 e 4,12 ppm referentes aos hidrogênios na unidade do triacilglicerol, que consiste em ésteres formados pela ligação de uma molécula de glicerol a três ácidos graxos. No caso do óleo de linhaça epoxidado, os sinais em 2,86 e 3,04 ppm indicam hidrogênios entre dois grupos epóxi e hidrogênios externos ao grupo epóxi, respectivamente (8,9). Ausência de sinal em 5,22 ppm confirma uma conversão de 98% das insaturações após a epoxidação. O espectro de FTIR do óleo de linhaça exibe bandas características das insaturações dos ácidos graxos, como em 3014 cm^{-1} (=C-H), 1656 cm^{-1} (C=C), e 718 cm^{-1} (HC=CHcis). No óleo epoxidado, essas bandas desaparecem, sendo substituídas por outra em 825 cm^{-1} (C-O-C), associada ao grupo epóxi, confirmando o consumo das insaturações C=C durante a epoxidação (10,11).

O óleo de linhaça epoxidado reagiu com anidrido metiltetrahidroftálico na proporção estequiométrica calculada, utilizando cloreto de benziltriethylamônio como iniciador. A Tabela 1 e a Figura 1 apresentam os valores de T_p , ΔH e T_g obtidos para a cura da resina em diferentes taxas de aquecimento com o DSC. Observa-se que T_p aumentou com o aumento da taxa de aquecimento, de 142 a 188 °C para 2 e 20 °C.min $^{-1}$, respectivamente. O aumento na taxa de aquecimento também influenciou os valores de ΔH , que diminuiram pela menor mobilidade e difusão das cadeias poliméricas, resultando em menor grau de cura e formação rápida de uma rede tridimensional.

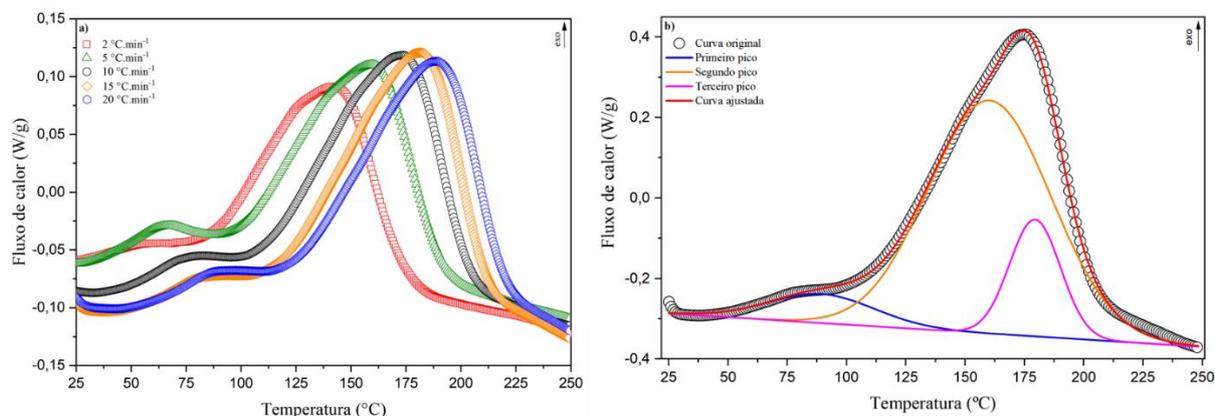
Observa-se uma leve diminuição da T_g com o aumento da taxa de aquecimento, o que pode ser atribuído à redução do grau de cura, já que o sistema pode não ter tempo suficiente para atingir o equilíbrio antes de alcançar a T_g , resultando em uma menor conversão (12,13). As curvas de fluxo de calor em função da temperatura no

primeiro ciclo de aquecimento mostram a presença de mais de um pico exotérmico na cura em todas as taxas de aquecimento analisadas (Figura 1a). A separação desses picos foi realizada utilizando curvas gaussianas independentes (Figura 1b), indicando a presença de reações simultâneas (14), confirmando o mecanismo de reticulação do sistema epóxi-anidrido iniciado por uma amina terciária, caracterizado por múltiplas reações complexas.

Tabela 1. Dados obtidos por DSC: temperatura máxima de cura (T_p), entalpia de cura (ΔH) e temperatura de transição vítrea (T_g).

Taxa de aquecimento, β ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
2	142	345	37
5	162	313	37
10	176	277	35
15	183	261	34
20	188	197	30

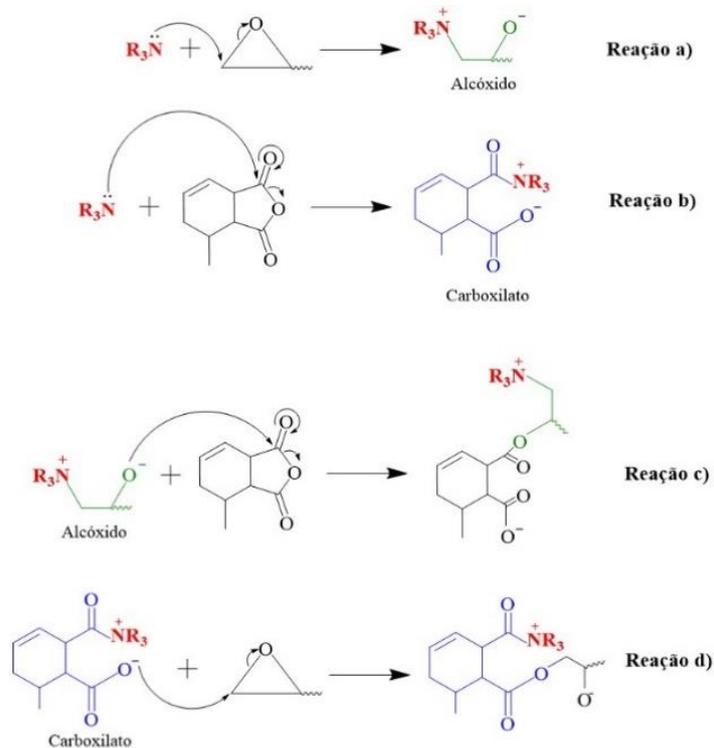
Figura 1. a) Curvas de fluxo de calor por temperatura para diferentes taxas de aquecimento, e b) deconvolução da curva de fluxo de calor para $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



De acordo com a literatura, a polimerização é considerada do tipo aniônica, e o primeiro pico exotérmico pode ser devido à fase de iniciação, com a formação de espécies ativas conhecidas como "zwitterions", resultantes tanto da interação entre a amina terciária e o grupo epóxi, formando um grupo alcóxido, quanto entre a amina e o anidrido, formando um grupo carboxilato (Figura 2, Reações a e b, respectivamente). O segundo e o terceiro picos podem ser atribuídos às demais reações de propagação, reagindo o grupo alcóxido com outro anidrido e o grupo carboxilato com outro epóxi, respectivamente, como demonstrado nas Reações c e d da Figura 2. Dessa forma, o grupo epóxi e o anidrido estão presentes em todas as etapas da reação (12,15), e as

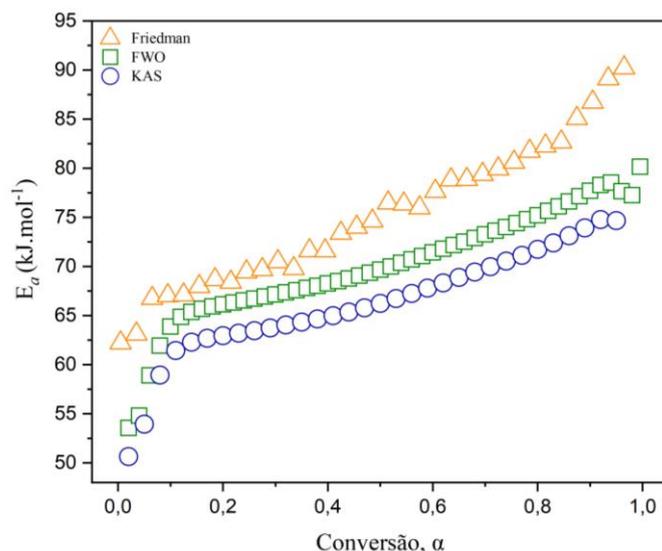
reações estão ocorrendo simultaneamente, embora as reações entre o grupo carboxilato e o epóxi sejam mais lentas que aquela entre o anidrido e o grupo alcóxido (4).

Figura 2. Mecanismo da reação de cura de epóxi-anidrido com aminas terciárias.



A E_a foi determinada aplicando os modelos isoconversionais de Friedman, FWO e KAS, analisando a dependência com a conversão (α). A Figura 3 apresenta a tendência da E_a em função da conversão, para cada um dos métodos estudados, considerando os valores da faixa de conversão de 0,01 e 0,99. Independentemente do método utilizado, pode-se observar um rápido aumento da E_a até uma conversão de 10%, seguido de um aumento mais lento para um grau de conversão maior. Esse comportamento ocorre pelo aumento da reticulação do sistema, restringindo a mobilidade e a difusão, portanto, requerendo energias mais altas para a continuidade da reação, o que justifica mais de um pico exotérmico nas curvas obtidas por DSC (13,14).

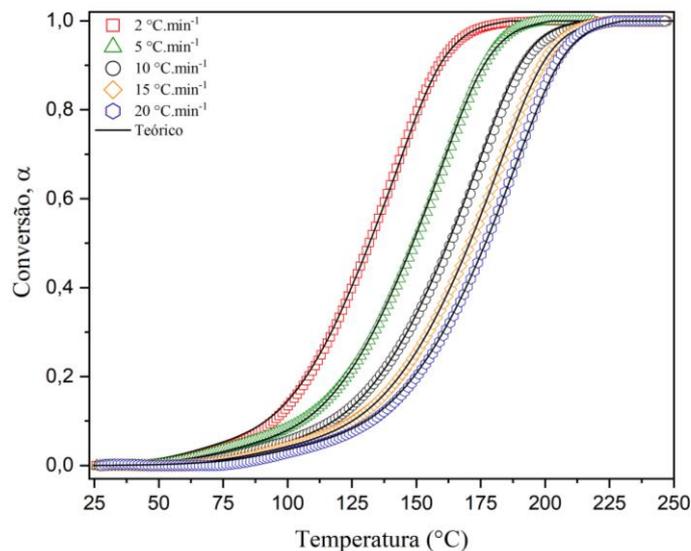
Figura 3. Variação da energia de ativação (E_a) com a conversão (α) para os métodos de Friedman, Flynn–Wall–Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).



Ambos os modelos de FWO e KAS resultaram em valores de E_a semelhantes, entre $53\text{-}80\text{ kJ mol}^{-1}$ e $50\text{-}76\text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Já para o modelo de Friedman os valores variaram de $62\text{-}94\text{ kJ mol}^{-1}$. Esses resultados estão concordantes com a literatura para sistemas epóxi-anidrido, entre $50\text{ e }90\text{ kJ.mol}^{-1}$ (13,16). Os valores mais altos de E_a obtidos pelo método de Friedman podem ser atribuídos à sua maior sensibilidade e precisão na verificação da E_a pela conversão, visto que FWO e KAS são métodos integrais que empregam aproximações e que assumem E_a constante durante toda a conversão, o que não ocorre em reações de cura complexas, como a reação entre epóxi-anidrido iniciado por uma amina terciária (13).

Na Figura 4, estão representados os dados experimentais e teóricos da conversão (α) pela temperatura pelo modelo isoconversional de Friedman, devido a sua abordagem diferencial apresentar maior precisão nos resultados. A tendência das curvas sigmoidais é se deslocarem para temperaturas mais altas à medida que a taxa de aquecimento aumenta. Como demonstrado, o modelo de Friedman (linha teórica) apresentou um bom ajuste (erros relativos de 0,10% a 1,03%) aos dados experimentais para toda a faixa de conversão (0-100%) e em todas as taxas de aquecimento (7,13).

Figura 4. Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) do modelo isoconversional de Friedman para diferentes taxas de aquecimento.



CONCLUSÃO

A epoxidação do óleo de linhaça foi confirmada pelas análises de RMN e FTIR, com a verificação da presença do grupo epóxi em ambas as análises. A cinética da reação de cura foi investigada por DSC utilizando os modelos isoconversionais de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger-Akahira-Sunose, e confirmaram a ocorrência da reação de múltiplas etapas com energias de ativação entre 50 a 94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por último, o modelo de Friedman apresentou um excelente ajuste aos dados de conversão em função da temperatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS, Brasil (Inova Clusters Tecnológicos n. 22/2551-0000839-9 e PqG-2023) e à CAPES pelo financiamento deste trabalho e à Olin Corporate pela doação de materiais.

REFERÊNCIAS

- (1) Ding C, Shuttleworth PS, Makin S, Clark JH, Matharu AS. New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. *Green Chem.* 2015;17(7):4000–8.

- (2) Ebrahimnezhad-Khaljiri H, Ghadi A. Recent advancement in synthesizing bio-epoxy nanocomposites using lignin, plant oils, saccharides, polyphenols, and natural rubbers: A review. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2024;256(P1):128041. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128041>
- (3) Mustapha R, Rahmat AR, Abdul Majid R, Mustapha SNH. Vegetable oil-based epoxy resins and their composites with bio-based hardener: a short review. *Polym Technol Mater* [Internet]. 2019;58(12):1311–26. Available from: <https://doi.org/10.1080/25740881.2018.1563119>
- (4) Park WH, Lee JK, Kwon KJ. Cure behavior of an epoxy-anhydride-imidazole system. *Polym J*. 1996;28(5):407–11.
- (5) Barros JJP, Silva IDDS, Jaques NG, Wellen RMR. Approaches on the non-isothermal curing kinetics of epoxy/PCL blends. *J Mater Res Technol*. 2020 Nov 1;9(6):13539–54.
- (6) Vyazovkin S, Achilias D, Fernandez-francos X, Galukhin A, Sbirrazzuoli N. Thermochimica Acta ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal polymerization kinetics. *Thermochim Acta* [Internet]. 2022;714(May):179243. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179243>
- (7) Guimarães BSS, Guiguer EL, Bianchi O, Canto LB. Non-isothermal cure kinetics of an anhydride-cured cycloaliphatic/aromatic epoxy system in the presence of a reactive diluent. *Thermochim Acta*. 2022;717(September).
- (8) Malburet S, Di Mauro C, Noè C, Mija A, Sangermano M, Graillet A. Sustainable access to fully biobased epoxidized vegetable oil thermoset materials prepared by thermal or UV-cationic processes. *RSC Adv*. 2020;10(68):41954–66.
- (9) Barison A, Da Silva CWP, Campos FR, Simonelli F, Lenz CA, Ferreira AG. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. *Magn Reson Chem*. 2010;48(8):642–50.
- (10) Ghasemi Rad N, Karami Z, Zohuriaan-Mehr MJ, Salimi A, Kabiri K. Linseed oil-based reactive diluents preparation to improve tetra-functional epoxy resin properties. *Polym Adv Technol*. 2019;30(9):2361–9.
- (11) Mahendran AR, Aust N, Wuzella G, Kandelbauer A. Synthesis and characterization of a bio-based resin from linseed oil. *Macromol Symp*. 2012 Jan;311(1):18–27.
- (12) Dinu R, Briand N, Mija A. Influence of Keratin on Epoxidized Linseed Oil Curing and Thermoset Performances. *ACS Sustain Chem Eng*. 2021 Nov

22;9(46):15641–52.

- (13) Lascano D, Lerma-Canto A, Fombuena V, Balart R, Montanes N, Quiles-Carrillo L, et al. Kinetic Analysis of the Curing Process of Biobased Epoxy Resin from Epoxidized Linseed Oil by Dynamic Differential Scanning Calorimetry. 2021; Available from: <https://doi.org/10.3390/polym13081279>
- (14) Mahendran AR, Wuzella G, Kandelbauer A, Aus N. Thermal cure kinetics of epoxidized linseed oil with anhydride hardener. *J Therm Anal Calorim.* 2012 Mar;107(3):989–98.
- (15) Costa APO, Gerbase AE, Petzhold CL. Investigação da Cinética de Cura por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) de Resinas Epóxi Preparadas a partir de Óleo de Soja Epoxidado com Diferentes Anidridos e Aminas Terciárias.
- (16) Samper MD, Petrucci R, Sánchez-Nacher L, Balart R, Kenny JM. New environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics. *Compos Part B Eng [Internet].* 2015;71:203–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.11.034>

CURING KINETICS OF THE BIOBASED EPOXY RESIN FROM EPOXIDIZED LINSEED OIL

ABSTRACT

This work presents a detailed kinetic analysis of the curing reaction of a bioepoxy resin synthesized from epoxidized linseed oil. The linseed oil was epoxidized using Oxone[®] and characterized by nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared spectroscopy techniques. Resin curing was achieved with methyl tetrahydrophthalic anhydride as hardening agent in the presence of benzyltriethylammonium chloride as initiator. The curing kinetics was investigated by differential scanning calorimetry under non-isothermal conditions, applying the isoconversional models of Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, and Kissinger-Akahira-Sunose. The results showed that higher heating rate increases the exothermic peak temperature and decreases the glass transition temperature, attributed to lower conversion due to the restriction in the mobility of polymer chains. The activation energies, determined by the isoconversional models, ranged between 50 and 94 kJ.mol⁻¹, with the Friedman model showing greater sensitivity to the experimental data. This study provides insights for optimizing the

curing process of bioepoxy resins, highlighting their potential as a sustainable alternative to conventional epoxy resins derived from petrochemical sources.

Keywords: Epoxidized linseed oil, Kinetic analysis, DSC, Isoconversional models.