

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

FRANCINE BRANCO TAKAMOTO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA INCORPORAÇÃO DE DIÓXIDO DE LIMONENO
EM RESINA EPOXÍDICA DGEBA: EFEITO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
REOLÓGICA, MECÂNICA E DINÂMICO MECÂNICA**

Feliz

2025

FRANCINE BRANCO TAKAMOTO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA INCORPORAÇÃO DE DIÓXIDO DE LIMONENO
EM RESINA EPOXÍDICA DGEBA: EFEITO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
REOLÓGICA, MECÂNICA E DINÂMICO MECÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para qualificação no Mestrado Profissional ou para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais de Engenharia

Orientador: Prof^a Dr^a Daiane Romanzini

Coorientador: Dr. Maurício Carpe Diem Ferreira Xavier

FELIZ

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

T136a Takamoto, Francine Branco
Avaliação do impacto da incorporação de dióxido de limoneno em resina epoxídica DGEBA: efeito nas propriedades térmicas, reológica, mecânica e dinâmico mecânica / Francine Branco Takamoto ; orientadora Daiane Romanzini ; coorientador Maurício Carpe Diem Ferreira Xavier. – Feliz, 2025.
66 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Campus Feliz. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Mestrado Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Feliz, 2025.

1. Ciência dos materiais. 2. Propriedade dos materiais. 3. Polímeros. 4. Resinas epóxi. 5. Dióxido de limoneno.
I. Romanzini, Daiane. II. Xavier, Maurício Carpe Diem Ferreira. III. Título.

CDU 678.686

FRANCINE BRANCO TAKAMOTO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA INCORPORAÇÃO DE DIÓXIDO DE LIMONENO
EM RESINA EPOXÍDICA DGEBA: EFEITO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
REOLÓGICA, MECÂNICA E DINÂMICO MECÂNICA**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Renate Maria Ramos Wellen - UFPB

Profª Drª Eveline Bischoff – IFRS campus Farroupilha

Prof. Dr. Édson Luiz Francisquetti – IFRS campus Farroupilha

Orientadora: Profª Drª Daiane Romanzini – IFRS Campus Feliz

Coorientador: Dr. Maurício Carpe Diem Ferreira Xavier - UFRGS

Apresentado e aprovado em: 25 de fevereiro de 2025.

Local da defesa: Feliz (on-line)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças e sabedoria para enfrentar os desafios. Sou grata à minha família pelo incentivo e encorajamento. Aos meus amigos, Ana Paula da Luz e Daniel Rossi Klein, e às colegas Cristiane Fonseca e Tainá Klein, que compartilharam comigo risadas, aprendizado e momentos inesquecíveis, o meu muito obrigada.

Expresso minha gratidão aos professores e à minha querida orientadora Daiane Romanzini e ao meu coorientador Maurício Xavier, que, com muita paciência, dedicação e conhecimento, me ajudaram a trilhar o caminho do aprendizado e a alcançar este objetivo.

Agradeço também aos professores Sandro Campos Amico, Cezar Petzhold e Otávio Bianchi pela oportunidade de fazer parte de um grupo que compartilharam seus saberes comigo.

Agradeço a FAPERGS (projeto Inova Clusters Tecnológicos nº 22/2551-0000839-9) pelo auxílio financeiro para realização deste trabalho. Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (Edital PROPPI de Fomento Interno para Projetos de Pesquisa e Inovação 2023/2024), à bolsista do projeto, Aline Martini, e à Olin Corporate pela doação dos materiais.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

TRABALHOS REALIZADOS

TAKAMOTO, Francine B.; BIANCHI, Otavio; AMICO, Sandro C.; PETZHOLD, Cezar, XAVIER, Maurício C. D. F., ROMANZINI, Daiane. Avaliação do impacto da incorporação de dióxido de limoneno nas propriedades térmicas de resina epoxídica DGEBA. IN: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2024, Fortaleza-CE.

RESUMO

Este trabalho investigou o impacto da incorporação de diferentes teores de dióxido de limoneno (LDO) em resinas epoxídicas do tipo éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), nas propriedades térmicas, reológica, mecânica e dinâmico mecânica. Foram estudadas seis composições, denominadas de acordo com a proporção em massa de resina epóxi DGEBA (R) e LDO (L), sendo R100L0 (100% de resina epóxi), R80L20 (80% de resina epóxi e 20% de LDO), e assim sucessivamente para as amostras R60L40, R40L60, R20L80 e R0L100. Utilizou-se uma proporção de 1:1 da mistura de resina/LDO e endurecedor. Na primeira etapa do estudo, foram realizadas análises preliminares com as condições de cura propostas pelo fornecedor. Diante dos resultados da primeira etapa, optou-se por uma segunda etapa, onde uma condição de pós cura foi incluída. As amostras foram caracterizadas por calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico mecânica (DMA), Sonelastic®, dureza Shore D, teor de gel, viscosidade e tempo de gel. Os resultados indicaram que a temperatura de transição vítrea (T_g) obtida via DSC apresentou uma redução progressiva, variando de 106 °C na amostra R100L0 para 85 °C na amostra R0L100. Na análise dinâmico mecânica, os valores da temperatura de transição vítrea ($\tan \delta$) variaram entre 106 °C (R100L0) a 115 °C (R0L100). Os valores do tempo de gel aumentaram com o aumento do teor de LDO, indicando que concentrações mais elevadas de LDO retardam o tempo para iniciar o estágio de gelificação. Amostras com altos teores de LDO apresentaram menor estabilidade térmica, conforme evidenciado pela análise de TGA, e menores valores de dureza e módulo de elasticidade (Sonelastic), provavelmente em função dos menores valores de densidade de reticulação, conforme resultados de teor de gel. A formulação R40L60 destacou-se pelo equilíbrio entre propriedades térmicas, reológicas e mecânicas, apresentando tempo de gel de ~ 10 min a 110 °C. Conclui-se que o LDO é um substituto promissor em resinas epoxídicas, para uma variedade de aplicações, dependendo das propriedades de interesse e da proporção utilizada, e ainda, pelo valor de viscosidade apresentado na amostra R0L100 (~ 70 mPa.s a 25 °C), tem potencial para ser utilizado como diluente reativo em sistemas de resinas epoxídicas.

Palavras-chave: Dióxido de Limoneno. Resina Epoxídica DGEBA. Bioepóxi. Temperatura de transição vítrea. Viscosidade.

ABSTRACT

This study investigated the impact of incorporating varying amounts of limonene dioxide (LDO) into bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) epoxy resins on their thermal, rheological, mechanical, and dynamic mechanical properties. Six compositions were analyzed, designated according to the mass ratio of DGEBA (R) to LDO (L), namely: R100L0 (100% DGEBA), R80L20 (80% DGEBA and 20% LDO), R60L40, R40L60, R20L80 and R0L100 (100% LDO). A 1:1 weight ratio of the resin/LDO mixture and hardener was used. In the first stage of the study, preliminary analyses were conducted under the curing conditions recommended by the supplier. Based on the results obtained, a second stage was implemented, incorporating a post-curing step to further evaluate the system. The samples were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), Sonelastic[®] test, Shore D hardness, gel content, viscosity, and gel time measurements. The results indicated a progressive reduction in the glass transition temperature (T_g) determined by DSC, decreasing from 106 °C for sample R100L0 to 85 °C for sample R0L100. In the dynamic mechanical analysis, the glass transition temperature determined from the tan delta peak ranged from 106 °C (R100L0) to 115 °C (R0L100). Gel time increased with higher LDO content, indicating that greater concentrations of LDO delay the onset of the gelation stage. Samples with high LDO contents exhibited lower thermal stability, as evidenced by TGA analysis, along with reduced hardness and elastic modulus values (Sonelastic[®]), likely due to a lower crosslinking density, as indicated by the gel content results. The R40L60 formulation stood out for its balance of thermal, rheological, and mechanical properties, presenting a gel time of ~10 min at 110 °C. These results suggest that LDO is a promising substitute in epoxy resin systems, for various applications, depending on the desired properties and the proportion used. Additionally, the low viscosity observed for sample R0L100 (~70 mPa.s at 25 °C) highlights its potential for applications requiring low-viscosity epoxy formulations.

Keywords: Limonene Dioxide. DGEBA Epoxy Resin. Bioepoxy. Glass Transition Temperature. Viscosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Termorrígido após a reticulação.....	17
Figura 2: Grupo epóxi.....	18
Figura 3: Etapas de produção de uma resina epóxi	19
Figura 4: Caminho reacional para a formação da resina DGEBA	21
Figura 5: Mecanismo de reação de resina epoxídica com endurecedor do tipo anidrido	23
Figura 6: R-limoneno e S-limoneno.....	26
Figura 7: Esquema geral da cura de misturas de LDO e DGEBA com MTHPA.	30
Figura 8: Síntese do LDO.....	31
Figura 9: Preparação das amostras na Etapa 1	33
Figura 10: Preparação das amostras na Etapa 2	35
Figura 11: Módulo de armazenamento (a), módulo de perda (b) e tan delta (c) das amostras estudadas	39
Figura 12: Análise termogravimétrica (TGA) das amostras estudadas	40
Figura 13: Curvas obtidas por DSC das amostras pós-curadas.....	42
Figura 14: Resultados das análises de FTIR.....	43
Figura 15: Curvas de DSC para as amostras estudadas para cálculo de entalpia (a) e determinação de temperatura de transição vítrea (b).....	44
Figura 16: Gráficos da análise termogravimétrica, perda de massa (A), derivada (B).....	48
Figura 17: Espectro de FTIR para misturas (A) e puros (B)	50
Figura 18: Resultados da análise dinâmico mecânica - módulo de armazenamento (A), módulo de perda (B), tan delta (C)	51
Figura 19: Tempo de gel das amostras estudadas	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Característica dos Termorrígidos	16
Tabela 2: Nomenclatura e composição das amostras.....	32
Tabela 3: Resultados do DMA para módulo de armazenamento e tan delta	39
Tabela 4: Dados obtidos a partir do TGA	41
Tabela 5: Grupos funcionais identificados nas amostras	43
Tabela 6: Resultados obtidos de DSC e Viscosidade	44
Tabela 7: Resultados de TGA das amostras estudadas	48
Tabela 8: Identificação dos grupos funcionais observados no FTIR	50
Tabela 9: Resultados do DMA, para módulo de armazenamento e tal delta.	50
Tabela 10: Módulo de Young (Sonelastic), dureza Shore D e Densidade das amostras estudadas	55
Tabela 11: Cálculo de perda de massa através de teor de gel	56

LISTA DE ABREVIATURAS

LDO – Dióxido de Limoneno.

DGEBA – Éter Diglicídico do Bisfenol A.

BPA – Bisfenol A.

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

TGA – Análise termogravimétrica

DMA – Análise dinâmico mecânica

FTIR – Infravermelho de transformada de Fourier

THF – Tetrahidrofurano

MTHPA – Metiltetrahidroftálico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS	16
2.2 RESINAS EPOXÍDICAS (DGEBA).....	17
2.3.1 Reações para formação da resina DGEBA	20
2.4 ENDURECEDORES	21
2.4.1 Anidridos	22
2.5 BIO-RESINAS EPOXÍDICAS	24
2.5 LIMONENO	25
2.5.1 Síntese do dióxido de limoneno (LDO).....	27
2.6 RESINAS EPOXÍDICAS E DIÓXIDO DE LIMONENO (DGEBA + LDO)	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 MATERIAIS	31
3.2 MÉTODOS	32
3.2.1 Etapa 1	33
3.2.2 Etapa 2	34
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	38
4.1 ETAPA 1	38
4.1.1 Análise dinâmico mecânica (DMA)	38
4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	40
4.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	41
4.1.4 Infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)	
4.2 ETAPA 2.....	43
4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Viscosidade	43
4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)	46
4.2.3 Infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)	49
4.2.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	50
4.2.5 Sonelastic, Dureza Shore e Densidade.....	54
4.2.6 Teor de gel	55

4.2.7 Tempo de gel	57
5 CONCLUSÕES	59
5.1 POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS.....	60
REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos termorrígidos utilizados em escala industrial, as resinas epoxídicas representam aproximadamente 70% do mercado global, graças às suas elevadas propriedades mecânicas, resistência química, tenacidade e fácil processabilidade (SHENG *et al.*, 2024; COUTURE *et al.*, 2018). Suas aplicações abrangem setores variados, como adesivos, compósitos, isolamento elétrico, revestimentos e construções (SHENG *et al.*, 2024; SHUNDO *et al.*, 2022). Essas resinas possuem pelo menos um grupo epóxi por molécula, conhecido como óxido de etileno ou grupo oxirano, cuja reatividade é essencial para a formação de materiais reticulados tridimensionais com excelente desempenho térmico e mecânico (LAVAUX *et al.*, 2024). A maioria dessas resinas é produzida a partir do éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA), sintetizado via reação do bisfenol A (BPA) com a epicloridrina (SHUNDO *et al.*, 2022; PIERAU *et al.*, 2022).

No entanto, o BPA, além de ser derivado de recursos fósseis, 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 (ZOU *et al.*, 2022; CHARBONNEAU *et al.*, 2018; SHENG *et al.*, 2024). Por isso, o desenvolvimento de alternativas ao BPA que sejam menos nocivas à saúde e ao meio ambiente tem grande importância.

Uma das possibilidades é utilizar compostos oriundos da biomassa como matéria-prima para produzir resinas epoxídicas, 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 (JÚINOR *et al.*, 2007; PIERAU *et al.*, 2022). Um terpeno de baixo custo é o limoneno, obtido a partir de frutas cítricas, como a laranja. Ele é apontado como um potencial precursor para materiais de base biológica; no entanto, ainda não há estudos conclusivos sobre sua toxicidade em comparação com monômeros à base de BPA (CHARBONNEAU *et al.*, 2018). Cerca de 12000 famílias de agricultores produzem citros no Rio Grande do Sul. As condições de clima e solo do estado possibilitam a colheita de frutas de excelente coloração e sabor. As principais áreas produtoras estão no Vale do Caí (Efrom & Souza, 2018).

O dióxido de limoneno (LDO), gerado pela epoxidação das duplas ligações carbono-carbono presentes no limoneno, é considerado um componente relevante para a produção de polímeros. Um dos métodos mais conhecidos para epoxidação de olefinas é o uso de perácidos em solventes orgânicos (SHUNDO *et al.*, 2022; ZHU *et al.*, 2023). 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 Oxone[®], na presença de bicarbonato de sódio. Uma vez que este método de epoxidação é rápido, mesmo à temperatura ambiente, é também de fácil purificação. Como reportado por Charbonneau *et al.* (2018), atinge-se um rendimento de 97% de LDO.

As resinas epoxídicas requerem uma etapa de cura para a formação de redes tridimensionais estáveis. Esse processo envolve reações químicas entre os grupos epóxi e agentes de cura, como anidridos e aminas, promovendo a reticulação do material e conferindo-lhe propriedades mecânicas e térmicas finais (COSTA *et al.*, 2011).

O desenvolvimento de resina de base bio com propriedades térmicas e mecânicas 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 porção oriunda dele após a epoxidação. Alguns estudos reportam valores de temperatura de transição vítrea (T_g) para sistemas contendo dióxido de limoneno próximos aos de resinas à base de DGEBA (COUTURE *et al.*, 2018). No entanto, há algumas lacunas na literatura relacionadas à influência da incorporação do dióxido de limoneno, de forma parcial ou total, em sistemas de resina epoxídica, principalmente em relação às propriedades físicas, térmicas, mecânicas e dinâmico mecânicas, além da reologia. Desta forma, busca-se entender como a incorporação de diferentes teores de dióxido de limoneno afeta estas propriedades, quando adicionado de forma parcial (20%, 40%, 60%, 80% em massa), ou total (100% em massa) em uma resina a base de DGEBA utilizando anidrido metiltetrahidroftálico (MTHPA) como endurecedor e cloreto de trietilbenzil amônio, que gera trietilamina quando aquecido.

Este estudo foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, as condições de cura ocorreram conforme sugeridas pelo fornecedores. Após a análise dos resultados, observou-se a necessidade de adicionar mais uma etapa de pós cura. Desta forma, optou-se por uma segunda etapa, onde uma condição de pós cura foi incluída. As amostras foram caracterizadas por calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise

termogravimétrica (TGA), análise dinâmico mecânica (DMA), Sonelastic, dureza Shore D, teor de gel, viscosidade e tempo de gel.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Investigar o efeito da incorporação de diferentes concentrações de LDO nas propriedades térmicas, reológica, mecânica e dinâmico-mecânica de resinas epoxídicas à base de DGEBA.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da incorporação de diferentes teores de LDO (20%, 40%, 60%, 80% e 100% em massa) em uma resina a base de DGEBA nas condições de cura propostas pelo fornecedor;
- Estudar uma nova condição pós cura para diferentes teores de LDO e resina DGEBA;
- Caracterizar as amostras por meio de análises térmicas (TGA e DSC) e dinâmico-mecânica (DMA);
- Determinar a viscosidade, a dureza Shore D e a densidade das amostras estudadas;
- Caracterizar por meio de Sonelastic, o módulo de Young, módulo de Cisalhamento e o coeficiente de Poisson;
- Determinar o teor de gel das seis amostras com diferentes concentrações de LDO;
- Analisar a influência do teor de LDO no tempo de gel e relacionar com a densidade de reticulação das amostras estudadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS

As resinas termorrígidas, como as resinas epóxi, são materiais poliméricos que, antes do processo de cura, consistem em macromoléculas independentes. Com a adição de um iniciador ou endurecedor, essas resinas passam por uma reação de reticulação química que resulta na formação de uma estrutura tridimensional estabilizada por ligações covalentes, conferindo propriedades como resistência térmica, estabilidade química e excelente adesão. Esse processo, no entanto, apresenta desafios, como a liberação de gases e a dificuldade em monitorar a reação de reticulação (BIRON *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 1999; JIN *et al.*, 2015). Essas características conferem aos polímeros termorrígidos propriedades distintas, tornando-os amplamente utilizados em adesivos, revestimentos e materiais compósitos. Entre essas propriedades, destacam-se sua estrutura molecular altamente reticulada, a estabilidade térmica após a cura e suas propriedades mecânicas superiores. A Tabela 1 apresenta um resumo das principais características desses materiais, evidenciando suas vantagens e limitações.

Tabela 1: Característica dos Termorrígidos

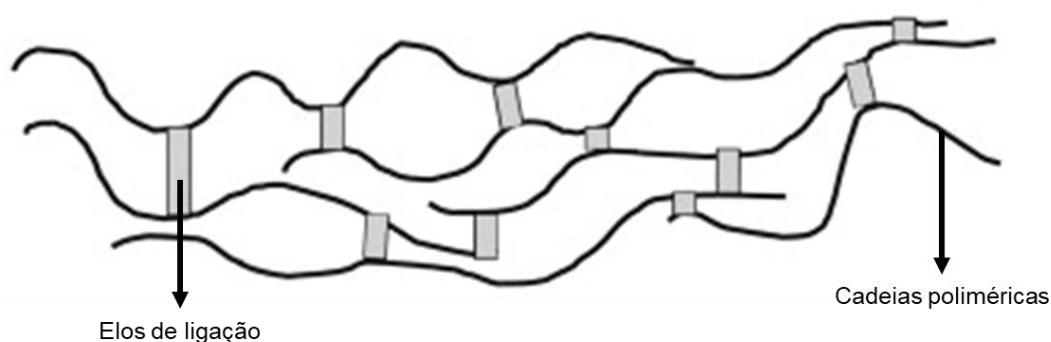
Característica	Termorrígidos
Estrutura Molecular	Cadeias poliméricas interligadas por ligações covalentes, formando uma rede tridimensional rígida.
Comportamento Térmico	Após a cura inicial, não podem ser remoldados pelo calor; aquecimentos subsequentes podem causar degradação.
Propriedades Mecânicas	Mais rígidos e estáveis quimicamente; possuem alta resistência térmica e mecânica após a cura.
Aplicações Comuns	Produção de componentes elétricos, adesivos, revestimentos, peças automotivas e materiais compósitos de alta performance.

Fonte: Adaptado Luo et al (2022)

O processo de cura dos polímeros termorrígidos, como as resinas epoxídicas, é particularmente complexo e envolve transformações químicas irreversíveis que

resultam em redes tridimensionais (Figura 1). A cinética de cura é geralmente investigada por meio de técnicas como a calorimetria exploratória diferencial (DSC), que permite analisar a taxa de reação e a transição vítrea (T_g). Adicionalmente, a escolha do agente de cura, como aminas ou anidridos, influencia diretamente as propriedades finais do material, como resistência mecânica e flexibilidade (COSTA *et al.*, 1999; JIN *et al.*, 2015).

Figura 1: Esquema representativo de termorrígido após a reticulação



Fonte: Biron (2018, p.14)

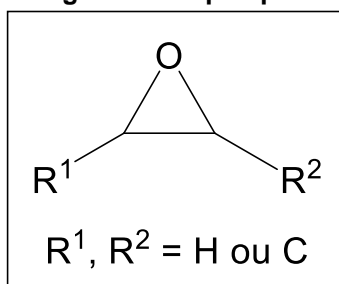
Nos últimos anos, há um crescente interesse em polímeros de base bio, como os derivados de óleos vegetais. Esses materiais são vistos como alternativas sustentáveis às resinas petroquímicas, não apenas por utilizarem recursos renováveis, mas também por oferecerem características biodegradáveis e menor toxicidade. Óleos como o de soja e mamona são frequentemente utilizados na síntese de resinas epoxídicas de base bio. Modificações nesses óleos, como a introdução de grupos epóxi por oxidação, têm mostrado viabilidade para a produção de materiais com boas propriedades mecânicas e térmicas, além de maior flexibilidade (JIN *et al.*, 2015; PIOTR *et al.*, 2021).

2.2 RESINAS EPOXÍDICAS (DGEBA)

O desenvolvimento das primeiras resinas epoxídicas ocorreu simultaneamente nos Estados Unidos e na Europa entre as décadas de 1930 e 1940, com contribuições pioneiras de Pierre Castan, na Suíça, e S.O. Greenlee, nos Estados Unidos. Esses pesquisadores exploraram a reação entre BPA e epiclorigrina, resultando em materiais que continuam sendo a base para a formulação das resinas epoxídicas modernas (LEE *et al.*, 1967). Inicialmente, estas resinas foram utilizadas para

moldagens e revestimentos (JIN *et al.*, 2015), e são caracterizadas pela presença de grupamentos epoxídicos (Figura 2) ou glicídicos, que conferem a capacidade de formar redes tridimensionais durante o processo de cura. Essas redes resultam em propriedades notáveis, como alta estabilidade térmica, resistência química e mecânica (AUGUSTSSON, 2004).

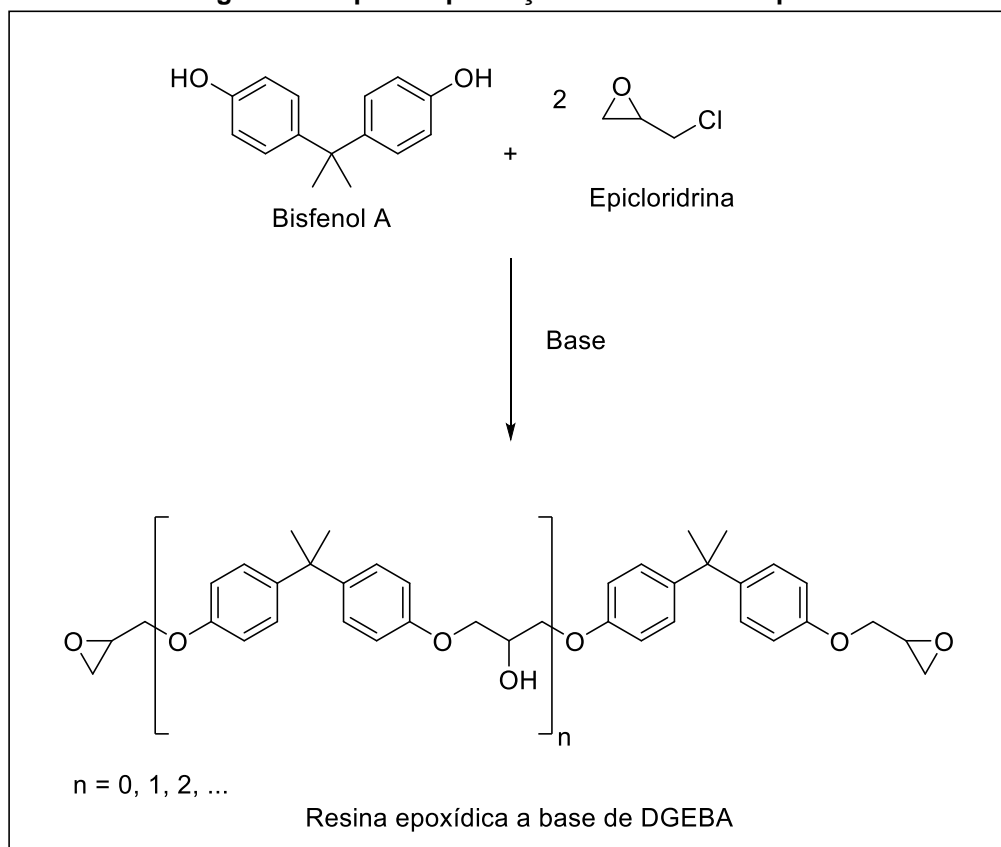
Figura 2: Grupo epóxi



Fonte: Autora (2025)

A síntese tradicional utiliza epícloridrina e BPA (Figura 3), catalisados por hidróxido de sódio. Ajustando a razão molar dos reagentes, é possível obter resinas com diferentes pesos moleculares, adaptadas a aplicações específicas. Por exemplo, resinas líquidas de menor viscosidade são ideais para revestimentos, enquanto resinas de maior viscosidade são amplamente empregadas em adesivos estruturais e compósitos (KERCHE *et al.*, 2021).

Figura 3: Etapas de produção de uma resina epóxi



Fonte: Augustsson (2004)

As resinas epoxídicas podem ser classificadas como glicidil e não-glicidil. O grupo glicidil inclui subtipos como glicidil-éter, glicidil-éster e glicidil-amina, que geralmente são sintetizados a partir da condensação de compostos di-hidroxilados com ácidos ou aminas. Já as resinas não-glicidil, como as alifáticas e cicloalifáticas, são obtidas pela peroxidação de ligações insaturadas, ampliando suas aplicações devido à diversidade estrutural (JIN *et al.*, 2015).

O processo de cura transforma as resinas epoxídicas em materiais termorrígidos. Este processo depende de agentes de cura como aminas, anidridos e óxidos metálicos, que determinam as propriedades finais do material. Agentes de cura como o nadico metílico (MNA) conferem alta estabilidade térmica, enquanto anidridos mais flexíveis, como o anidrido succínico octenílico (OSA), promovem maior maleabilidade, impactando diretamente a temperatura de transição vítrea (T_g) (SHENG *et al.*, 2024; AUGUSTSSON, 2004).

2.3.1 Reações para formação da resina DGEBA

A Figura 4 apresenta um dos possíveis caminhos reacionais para a formação da resina DGEBA, considerando a reação do BPA com a epícloridrina em meio básico, catalisada por hidróxido de sódio (NaOH). Esse processo ocorre em duas etapas principais, conforme descrito na literatura (COSTA *et al.*, 1999; COSTA *et al.*, 2011).

Etapa I: Reação Inicial (Figura 4 I)

Na primeira etapa da síntese, o BPA, um composto caracterizado por dois grupos fenólicos ligados a um esqueleto de isopropanol [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano], reage com a epícloridrina, um epóxido contendo um grupo cloro (1-cloro-2,3-epoxipropano), em uma proporção molar de 1:2. A reação ocorre em meio básico, catalisada por hidróxido de sódio (NaOH) (COSTA *et al.*, 1999).

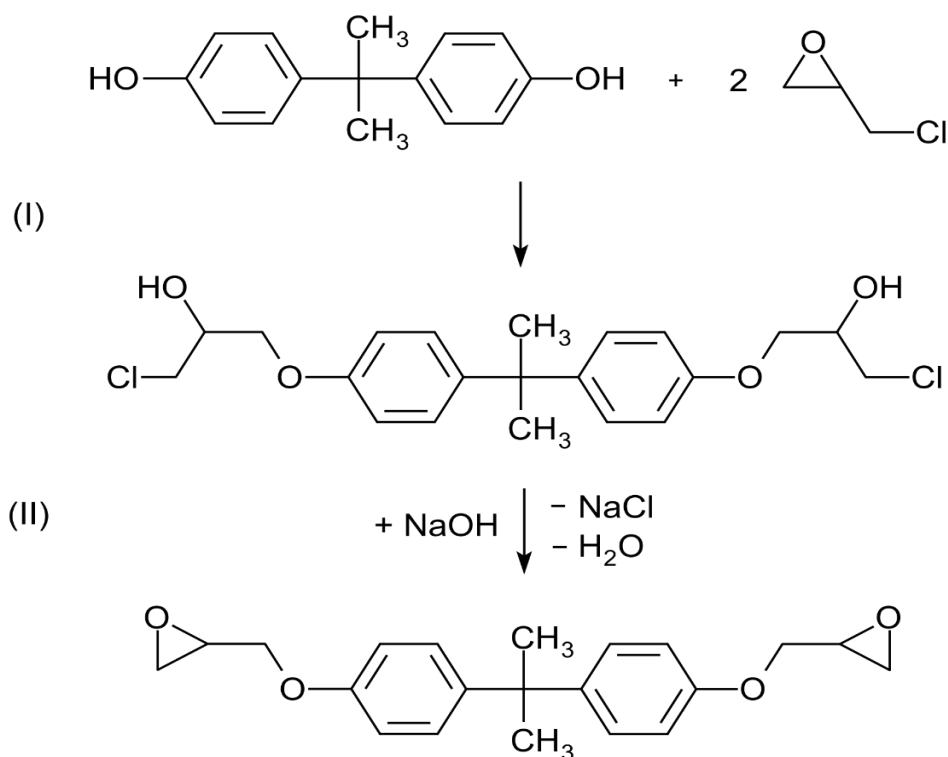
No mecanismo reacional, um dos grupos hidroxila do BPA atua como nucleófilo, atacando o carbono do epóxido da epícloridrina, resultando na abertura do anel epóxido. Esse processo gera um intermediário alcoxi, no qual há formação de uma ligação covalente entre o BPA e a estrutura aberta da epícloridrina. A molécula intermediária resultante apresenta uma das hidroxilas do bisfenol A substituída por uma unidade aberta da epícloridrina (COSTA *et al.*, 2011).

Etapa II: Formação do DGEBA (Figura 4 II)

A etapa seguinte utiliza o intermediário formado anteriormente e requer a adição de uma base forte, como o NaOH, para desprotonar o segundo grupo hidroxila do BPA, aumentando sua nucleofilicidade. Esse grupo nucleofílico ataca o carbono do epóxido ainda presente no intermediário, promovendo uma segunda reação de abertura do anel epóxido, gerando o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), uma molécula com duas unidades epóxi ligadas ao BPA, amplamente utilizada como monômero epóxi na produção de resinas epóxi (COSTA *et al.*, 1999).

Como produtos da reação, tem-se a resina DGEBA ($C_{21}H_{24}O_4$), que é o principal produto da reação, usado como monômero na síntese de resinas epóxi; o cloreto de sódio (NaCl), um subproduto formado pela neutralização do grupo cloro da epícloridrina com a base e água (H_2O), um subproduto formado durante o processo de neutralização (COSTA *et al.*, 2011)

Figura 4: Caminho reacional para a formação da resina DGEBA



Fonte: Costa et al. (2023)

Möllers et al (2025), estudaram a influência do acelerador 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (DMP) sobre a cinética de cura de uma mistura de diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) e anidrido metiltetrahidroftálico e obteve valores médios de entalpia em torno de 328,47 J.g⁻¹. A reação de cura da resina DGEBA com MTHPA, também foi analisada por Jaques et al (2021), destacando os mecanismos de degradação e os processos de reticulação.

2.4 ENDURECEDORES

A cura de resinas epoxídicas envolve a reação entre polímeros e endurecedores, formando uma rede tridimensional que confere propriedades únicas, como alta resistência térmica e química, além de flexibilidade. A seleção do endurecedor impacta diretamente as características finais do material, incluindo temperatura de transição vítrea (T_g), desempenho mecânico e estabilidade térmica (HARA, 1990; SAUNDERS, 1988; BARDONNET, 1992). Diferentes sistemas de cura podem variar em tempo de reticulação e temperatura, dependendo das condições químicas e dos reagentes utilizados (DOW CHEMICAL, 1996).

A investigação cinética da cura, como realizada por Costa *et al.* (2011) com óleo de soja epoxidado e anidridos cíclicos, utiliza técnicas como Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para determinar parâmetros como energia de ativação e mecanismo de polimerização. No estudo de Costa *et al.* (2011), o uso de óleos vegetais epoxidados em substituição parcial a derivados petroquímicos foi destacado como uma alternativa sustentável, capaz de aumentar a flexibilidade da matriz polimérica devido à sua estrutura química.

2.4.1 Anidridos

Os anidridos constituem a segunda maior classe de endurecedores industriais para resinas epoxídicas, sendo superados apenas pelas aminas. Eles se destacam pela capacidade de formar redes tridimensionais altamente reticuladas, resultando em materiais com propriedades térmicas, mecânicas e químicas excepcionais (RHODES, 1992; DE MIRANDA, 1997). O mecanismo de reação entre anidridos e resinas epoxídicas é complexo, ocorrendo em duas etapas principais: a gelificação, que marca a formação inicial da rede polimérica, e a vitrificação, que assegura estabilidade térmica e dimensional ao material. A Figura 5 ilustra o mecanismo das principais reações concorrentes observadas durante o processo de cura das resinas epoxídicas na presença de anidridos. Esse processo envolve a formação de ésteres a partir da reação dos anidridos com os grupos epoxídicos, bem como a interação dos grupos carboxila livres com os ciclos epoxidados, favorecendo a reticulação. Além disso, a possível formação de ligações éter pode ocorrer devido à presença de grupos ácidos livres, contribuindo para a complexidade da rede polimérica gerada (COSTA *et al.*, 2011).

A reação de cura das resinas epóxi com anidridos ocorre por um mecanismo aniônico em três etapas principais, sendo influenciada pela eletrofilia e pelo impedimento estérico dos anidridos (COSTA *et al.*, 2011).

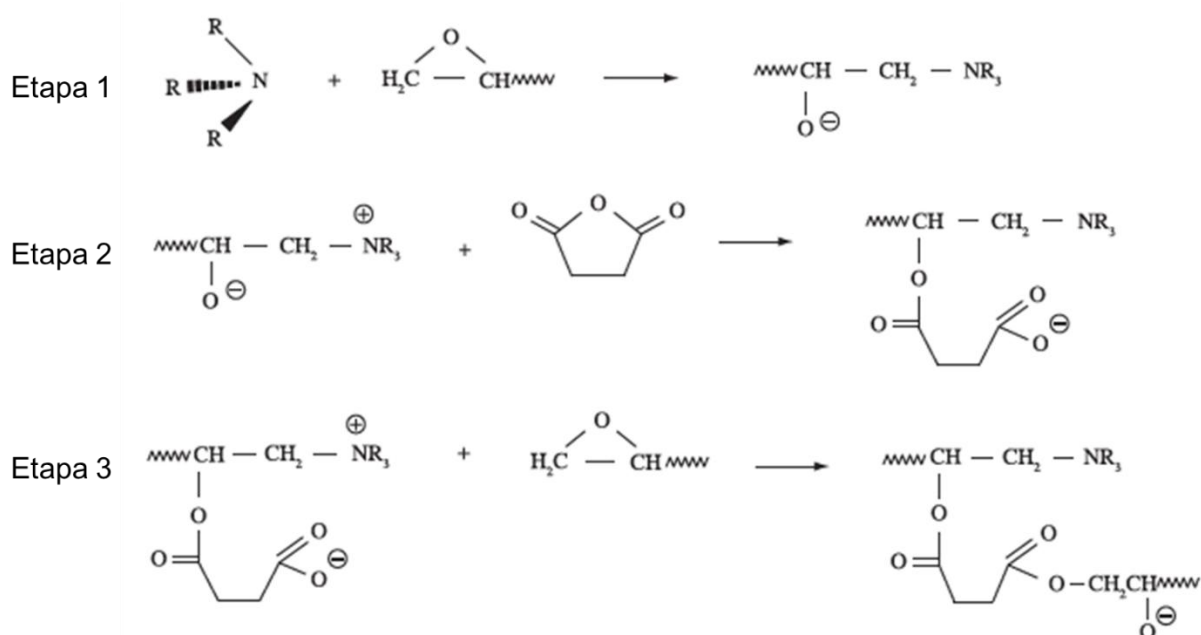
Na ETAPA 1, ocorre a iniciação do processo, em que uma amina terciária ataca o grupo epóxi, formando um intermediário aniônico do tipo "zwitterion". Esse intermediário contém um átomo de carbono quaternário e um ânion alcóxido. Essa etapa ocorre independentemente do tipo de anidrido utilizado (COSTA *et al.*, 2011).

Na ETAPA 2, o caráter eletrofílico do anidrido se torna um fator determinante. Anidridos que possuem substituintes retiradores de elétrons, como grupos arila e vinila, apresentam maior reatividade, pois aumentam a eletrofilia do anidrido, favorecendo a

reação com o intermediário aniônico. Dessa forma, observa-se que a taxa de cura é mais elevada quando são utilizados anidridos com maior caráter eletrofílico (COSTA *et al.*, 2011).

Por fim, na ETAPA 3, a reação de reticulação é influenciada predominantemente pelo impedimento estérico. Anidridos que contêm segmentos diéster mais flexíveis apresentam maior facilidade de reação, uma vez que suas cadeias permitem melhor acomodação estérica para a interação com os intermediários reativos (COSTA *et al.*, 2011).

Figura 5: Mecanismo de reação de resina epoxídica com endurecedor do tipo anidrido



Fonte: Costa et al. (2011)

Os anidridos são classificados em aromáticos, alicíclicos e alifáticos, cada qual com propriedades específicas. Anidridos aromáticos, como o anidrido ftálico, possuem propriedades mecânicas e elétricas superiores, mas exigem temperaturas elevadas (~120 °C) para solubilidade. Já os anidridos alicíclicos, como o anidrido hexaidroftálico, são amplamente utilizados devido à reatividade moderada e às boas propriedades térmicas e elétricas. Os anidridos alifáticos, derivados de ácidos policarboxílicos, destacam-se pela flexibilidade e resistência a choques térmicos, sendo aplicados isoladamente ou em combinação com outros anidridos (HARA, 1990; SAUNDERS, 1988). Suas vantagens incluem baixa geração de calor durante a cura, menor sensibilização cutânea em comparação às aminas e longo *pot life*, ideal para moldes de grande porte. Contudo, os materiais curados com anidridos são sensíveis a

soluções alcalinas fortes, que hidrolisam os grupos éster formados. Para otimizar o processo, catalisadores como aminas terciárias e imidazóis (0,5 - 3%) assim como à base de sais metálicos são frequentemente utilizados. Esses aditivos promovem a abertura dos anéis epóxi e anidrido, além de melhorar o controle das condições de cura (SAUNDERS, 1988; HARA, 1990).

A reticulação promovida pelos anidridos resulta em materiais com alta resistência à tração, módulo de elasticidade elevado e temperaturas de transição vítrea (T_g) significativamente altas. Essas propriedades conferem aos materiais estabilidade em condições extremas de uso, sendo amplamente aplicados na fabricação de revestimentos industriais, adesivos e compósitos estruturais. Em adesivos, os anidridos proporcionam excelente adesão e resistência química; em compósitos, garantem estabilidade térmica e mecânica em ambientes exigentes (MOREIRA *et al.*, 2022).

Recentemente, o desenvolvimento de anidridos bio sustentáveis em combinação com resinas renováveis, como aquelas derivadas de limoneno, tem atraído atenção por oferecer soluções mais ecológicas, com potencial para substituir materiais de origem petroquímica (MOREIRA *et al.*, 2022). Apesar de suas vantagens, desafios como sensibilidade à umidade e dependência de catalisadores permanecem, impulsionando pesquisas voltadas para modificações químicas que ampliem sua aplicabilidade e eficiência (COSTA *et al.*, 1999).

2.5 RESINAS EPOXÍDICAS DE BASE BIO

Resinas epoxídicas de base bio são materiais poliméricos derivados de fontes renováveis que possuem grupos epóxi reativos e podem ser curados com endurecedores apropriados para formar termorrígidos de alto desempenho (ISARN *et al.*, 2024; ARARUNA *et al.*, 2024). Essas resinas representam uma alternativa sustentável às resinas epoxídicas tradicionais à base de BPA) que são derivadas do petróleo e apresentam impactos ambientais e toxicológicos significativos (ISARN *et al.*, 2024). Diferentes matérias-primas renováveis têm sido utilizadas na síntese de resinas epoxídicas de base bio, incluindo polifenóis naturais, lignina, vanilina e terpenos, como o limoneno e o resveratrol (ISARN *et al.*, 2024; ARARUNA *et al.*, 2024; BONAMIGO *et al.*, 2022). Esses compostos apresentam vantagens como alta estabilidade térmica, resistência mecânica e propriedades retardantes de chama

devido à presença de grupos fenólicos que favorecem a carbonização durante a decomposição térmica (ISARN *et al.*,2024).

As resinas epoxídicas de base bio podem ser modificadas para melhorar suas propriedades térmicas e mecânicas através da escolha de agentes de cura adequados, como anidridos e aminas (ISARN *et al.*,2024). Estudos recentes demonstram que resinas epoxídicas derivadas de resveratrol podem atingir temperaturas de transição vítrea (T_g) superiores a 300 °C, tornando-as candidatas promissoras para aplicações em alta temperatura e isolamento elétrico (ISARN *et al.*,2024). Da mesma forma, as resinas baseadas em limoneno e seus derivados apresentam potencial para substituir as resinas convencionais em revestimentos e adesivos industriais, além de permitirem formulações isentas de solventes (ARARUNA *et al.*, 2024; BONAMIGO *et al.*, 2022).

A busca por bio-resinas epoxídicas é impulsionada pela necessidade de reduzir a dependência de fontes fósseis e minimizar impactos ambientais, além de atender a regulamentações cada vez mais restritivas sobre o uso de compostos químicos nocivos, como o BPA (ISARN *et al.*,2024).

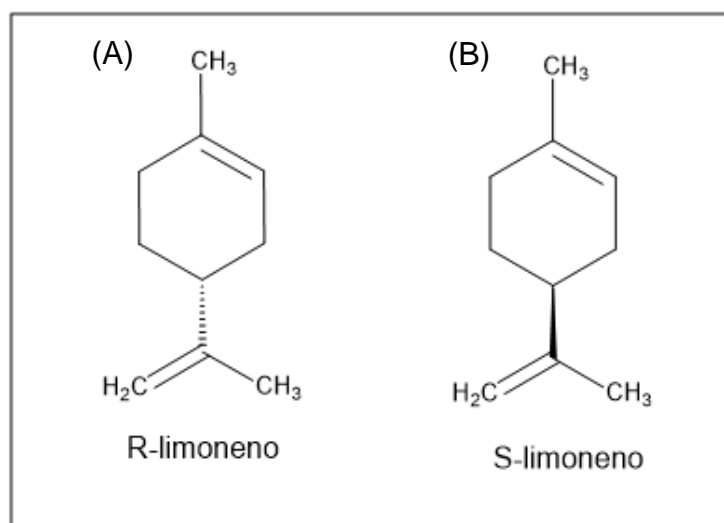
Apesar do avanço, as bio-resinas ainda enfrentam desafios relacionados à escalabilidade e aos custos de produção. Estratégias como a integração de processos biotecnológicos avançados e o uso de enzimas específicas têm sido exploradas para otimizar os rendimentos e reduzir os custos, promovendo maior competitividade frente aos materiais convencionais (KADAM *et al.*, 2015; AUVERGNE *et al.*, 2023). As bio-resinas não apenas oferecem uma solução sustentável, mas também abrem novas possibilidades em setores industriais que buscam reduzir sua pegada ecológica. O contínuo desenvolvimento de tecnologias de síntese e caracterização promete expandir ainda mais suas aplicações em mercados emergentes.

2.5 LIMONENO

O limoneno é um monoterpene cíclico amplamente encontrado na natureza, caracterizado pela presença de um carbono quiral que resulta na formação de dois enantiômeros, denominados (R)-(+)-limoneno (Figura 6A) e (S)-(-)-limoneno (Figura 6B). O enantiômero (R), também chamado de d-limoneno, está predominantemente presente na casca de laranjas e é amplamente utilizado nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica devido ao seu aroma cítrico característico. Por outro lado, o enantiômero (S), ou l-limoneno, é encontrado em óleos essenciais de coníferas, como

os extraídos de abetos, e apresenta um odor semelhante à terebintina, sendo empregado na síntese de polímeros e como solvente alternativo a compostos orgânicos voláteis tóxicos (BRITO *et al.*, 2021). A distinção entre esses enantiômeros decorre da sua configuração quiral e das interações específicas que cada um estabelece com receptores olfativos e biomoléculas, influenciando tanto suas propriedades sensoriais quanto sua aplicabilidade industrial (AHMAT *et al.*, 2024). Além disso, ambos os enantiômeros podem sofrer modificações químicas, tais como epoxidação, hidratação-desidratação e isomerização, permitindo sua conversão em compostos de interesse para a indústria química sustentável (BRITO *et al.*, 2021).

Figura 6: R-limoneno e S-limoneno



Fonte: Autora (2025)

Uma das aplicações mais relevantes do limoneno é na síntese de resinas epoxídicas. Estudos mostram que a epoxidação seletiva do limoneno, utilizando catalisadores baseados em Oxone[®], resulta em altos rendimentos de óxido de limoneno com propriedades desejáveis para aplicações industriais. O produto obtido apresenta elevada pureza e características que permitem sua utilização na formulação de poliuretanos não isocianatos (NIPUs) e policarbonatos biodegradáveis (SCHUTZ *et al.*, 2019; CHARBONNEAU *et al.*, 2018).

2.5.1 Limoneno como matéria prima para termorrígidos

O desenvolvimento de resinas epoxídica de base biológica também tem sido investigado como alternativa ao DGEBA, visando reduzir impactos ambientais e melhorar certas propriedades mecânicas (NIKAFSHAR *et al.*, 2017).

Além disso, o limoneno tem sido explorado na polimerização controlada para produzir poli(limoneno) e copolímeros. Métodos de polimerização fotoinduzida, por exemplo, demonstraram ser eficazes para melhorar o controle da dispersão e aumentar o peso molecular dos polímeros resultantes. Esses avanços permitem a aplicação de poli(limoneno) como aditivos em revestimentos, adesivos e materiais flexíveis (OLIVEIRA *et al.*, 2020; COELHO *et al.*, 2019).

A modificação química do limoneno também possibilita a síntese de novos materiais com propriedades mecânicas e térmicas aprimoradas. Por exemplo, derivados epoxidados de limoneno têm sido combinados com anidridos cíclicos para produzir policarbonatos e poliésteres alifáticos com excelente desempenho térmico e biodegradabilidade. Esses materiais são considerados alternativas promissoras aos plásticos de base petroquímica, atendendo às crescentes demandas por soluções sustentáveis (NIKAFSHAR *et al.*, 2017; AUVERGNE *et al.*, 2023).

Outro aspecto importante do limoneno é sua contribuição para a redução da toxicidade em processos de síntese química. Por ser um composto naturalmente derivado e menos tóxico do que muitos solventes petroquímicos, o limoneno tem sido utilizado como substituto em processos de polimerização e síntese de adesivos. Essa abordagem não só reduz o impacto ambiental, mas também melhora a segurança nos processos industriais (KADAM *et al.*, 2015; AHMAT *et al.*, 2024).

Finalmente, pesquisas recentes destacam o potencial do limoneno na produção de polímeros funcionais com propriedades específicas para aplicações avançadas, como dispositivos biomédicos e eletrônicos flexíveis. O uso de técnicas avançadas de caracterização e modelagem molecular tem permitido explorar novas possibilidades para maximizar o desempenho desses materiais em aplicações de alta tecnologia (BRITO *et al.*, 2021; CHARBONNEAU *et al.*, 2018).

Portanto, o limoneno emerge como um recurso renovável de grande versatilidade, capaz de atender às exigências da indústria moderna enquanto promove a sustentabilidade e a inovação.

2.6 RESINAS EPOXÍDICAS E DIÓXIDO DE LIMONENO (DGEBA + LDO)

A incorporação do LDO como monômero epoxídico *biobased* tem sido amplamente explorada na literatura devido ao seu potencial para substituir resinas epoxídicas derivadas de petroquímicos. Estudos mostram que o LDO pode ser utilizado na síntese de polímeros termorrígidos por meio de reações com anidridos e aminas, resultando em materiais com propriedades térmicas e mecânicas promissoras (MIJA *et al.*, 2020). No entanto, a copolimerização direta do LDO com resinas epoxídicas tradicionais, como o DGEBA, ainda não está amplamente documentada na literatura. Algumas pesquisas destacam a reatividade diferenciada das funções epoxídicas presentes no LDO, o que pode influenciar seu comportamento quando combinado com outros epóxidos (SOTO *et al.*, 2018). Além disso, a modificação química do LDO tem sido estudada como alternativa para melhorar suas propriedades e ampliar sua aplicabilidade em formulações de resinas epoxídicas de base bio (LOUISY *et al.*, 2022).

Entre as rotas de produção do LDO, destaca-se a epoxidação promovida por dioxirano gerado *in situ*, alcançando rendimentos de até 97% (CHARBONNEAU *et al.*, 2018). Além disso, métodos assistidos por ultrassom permitem conversões completas em menos de cinco minutos (LOUISY *et al.*, 2022).

O LDO, derivado da casca de laranja, tem sido explorado na síntese de materiais de base bio devido às suas propriedades de flexibilização e modificação de polímeros (YARADODDI *et al.*, 2022). No entanto, estudos sobre sua incorporação específica ao DGEBA ainda são limitados, sendo que derivados epoxídicos do limoneno já foram utilizados em formulações termorrígidas, demonstrando potencial para ajuste das propriedades mecânicas e térmicas (COUTURE *et al.*, 2019).

Pesquisas demonstram que o LDO é um monômero promissor para a obtenção de resinas epoxídicas *biobased*, contribuindo para a substituição de polímeros derivados do petróleo e possibilitando o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis (MIJA *et al.*, 2020; LOUISY *et al.*, 2022). Além disso, o LDO apresenta propriedades que influenciam a reatividade e a formação de redes poliméricas, afetando características como resistência térmica e mecânica das resinas resultantes (SOTO *et al.*, 2018)

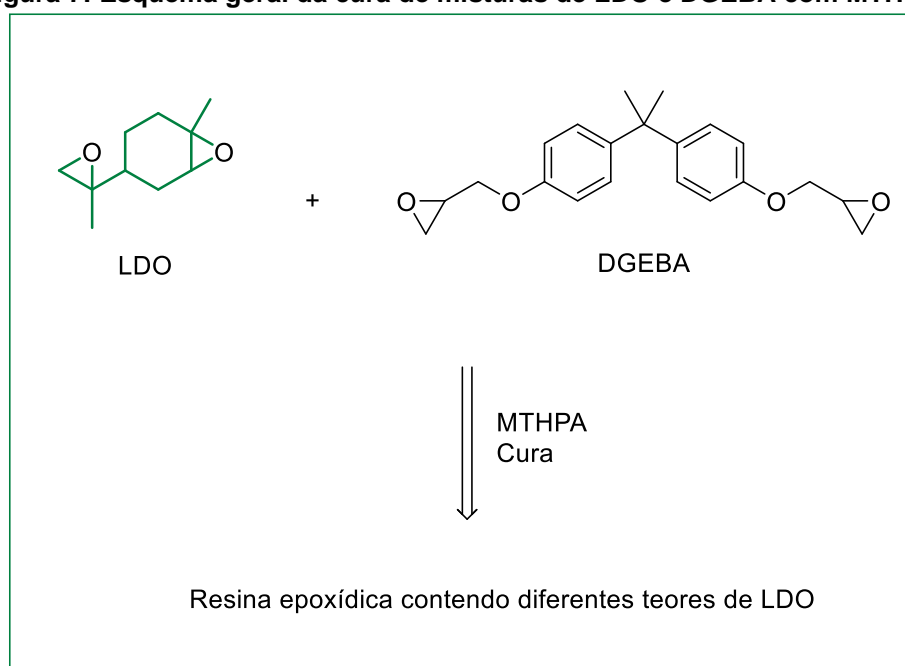
As redes poliméricas formadas a partir do LDO reticulado com anidridos apresentam propriedades térmicas e mecânicas promissoras. Estudos indicam que a reatividade dos isômeros *cis* e *trans* do LDO influencia diretamente a densidade de reticulação e, conseqüentemente, as características dos termorrígidos obtidos (LOUISY *et al.*, 2022). Quando curado com anidridos como o anidrido glutárico, o LDO resulta em materiais 100% *biobased* com temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 98 °C e módulo de armazenamento na faixa de 1,68 GPa, conferindo potencial para aplicações em revestimentos e compósitos (MIJA *et al.*, 2020).

Contudo, a diferença de reatividade entre os grupos epoxídicos endocíclicos e exocíclicos do LDO pode limitar sua conversão completa durante a reticulação. Estudos indicam que os epóxidos internos, especialmente os da configuração *cis*, apresentam menor reatividade devido a restrições estéricas e estereoelétrônicas, o que pode impactar a densidade de reticulação (LOUISY *et al.*, 2022). Estratégias como o controle estereoquímico e o uso de catalisadores ou anidridos específicos vêm sendo exploradas para superar essas limitações (LOUISY *et al.*, 2022).

A incorporação de LDO em matrizes poliméricas permite explorar seu caráter biorrenovável e a possibilidade de modulação das propriedades finais do material. No entanto, a interação específica entre LDO e DGEBA ainda carece de estudos diretos na literatura, sendo necessário aprofundar investigações sobre seu impacto na densidade de reticulação e nas propriedades mecânicas e térmicas dos termorrígidos resultantes (COUTURE *et al.*, 2018; LOUISY *et al.*, 2022).

De modo geral, a combinação de DGEBA e LDO, conforme ilustrado na Figura 7, foi obtida a partir dos procedimentos descritos na metodologia e se mostra uma estratégia promissora para a transição de polímeros derivados de petróleo para alternativas mais sustentáveis. Além de aproveitar resíduos da indústria cítrica e promover a economia circular, essa abordagem oferece oportunidades para mercados que priorizam a sustentabilidade, como embalagens, adesivos e compósitos. Pesquisas contínuas visam ampliar a aplicabilidade dessas resinas, explorando novas combinações com monômeros *biobased* e otimizações de processo para melhorar propriedades como resistência térmica e mecânica (YARADODDI *et al.*, 2022; LOUISY *et al.*, 2022).

Figura 7: Esquema geral da cura de misturas de LDO e DGEBA com MTHPA.



Fonte: Autora (2025)

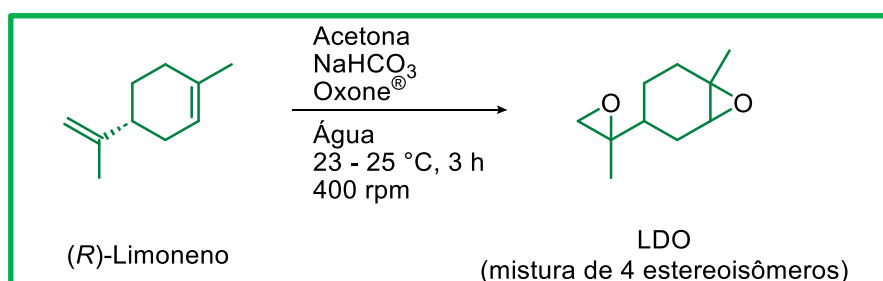
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram resina epoxídica comercial a base de DGEBA (viscosidade a 25 °C entre 7000 - 10000 mPa.s), endurecedor anidrido metiltetrahidroftálico (contendo de 1% a 4% de cloreto de trietilbenzil amônio; viscosidade a 25 °C entre 90 - 100 mPa.s), ambos doados pela empresa Olin Corporation.

O dióxido de limoneno (LDO) foi sintetizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul com base no trabalho de Charboneau *et al* (2018). O método utilizado foi para obter o LDO a partir do (R)-limoneno por meio de um processo de epoxidação utilizando Oxone[®] como agente oxidante. Inicialmente, em um frasco de fundo redondo com capacidade de 500 mL, foram adicionados bicarbonato de sódio (4,37 g, 52 mmol), acetona (31,6 g, 40 mL) e (R)-limoneno (1,36 g, 10 mmol) (Figura 8). A mistura foi mantida sob agitação mecânica a 400 rpm, à temperatura ambiente (23°C–25°C), por 2 min. Em seguida, uma solução de Oxone[®] em água deionizada (0,56 mol.L⁻¹) foi adicionada gradualmente à reação, a uma taxa de 1 mL.min⁻¹, mantendo-se a agitação constante ao longo de quatro horas. Após a adição completa do agente oxidante, a separação de fases foi realizada utilizando acetato de etila (30 mL) como solvente extrator.

Figura 8: Síntese do LDO



Fonte: Adaptado de Xavier et al., 2024

O solvente orgânico foi posteriormente removido por evaporação rotativa a 40 °C sob pressão reduzida (230 mbar). Para assegurar a eliminação completa dos solventes residuais, o material foi submetido a um processo de secagem sob pressão

reduzida (>10 mbar) por um período adicional de 4 h. O produto obtido consistiu em um líquido translúcido contendo uma mistura de estereoisômeros do LDO. A estrutura química foi confirmada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR) e carbono (^{13}C NMR). Os espectros indicaram uma proporção de isômeros trans:cis de aproximadamente 1,6:1, além da presença de cerca de 3% de impurezas não identificadas. O rendimento do processo foi superior a 99%, evidenciando a elevada eficiência do método empregado, conforme descrito por Xavier et al. (2024).

3.2 MÉTODOS

Seis diferentes formulações foram preparadas, denominadas R100L0, R80L20, R60L40, R40L60, R20L80 e R0L100. A amostra R100L0 foi preparada na proporção em massa de 1:1 (resina epóxi (R):endurecedor). A amostra R0L100, foi preparada com LDO (L) e endurecedor, seguindo a mesma proporção em massa. As demais amostras seguiram a proporção de 1 (resina+LDO) : 1 (endurecedor), conforme Tabela 2.

Tabela 2: Nomenclatura e composição das amostras

Denominação	Resina Epóxi (g)	LDO (g)	Endurecedor (g)
R100L0	1	0	1
R80L20	0,8	0,2	1
R60L40	0,6	0,4	1
R40L60	0,4	0,6	1
R20L80	0,2	0,8	1
R0L100	0	1	1

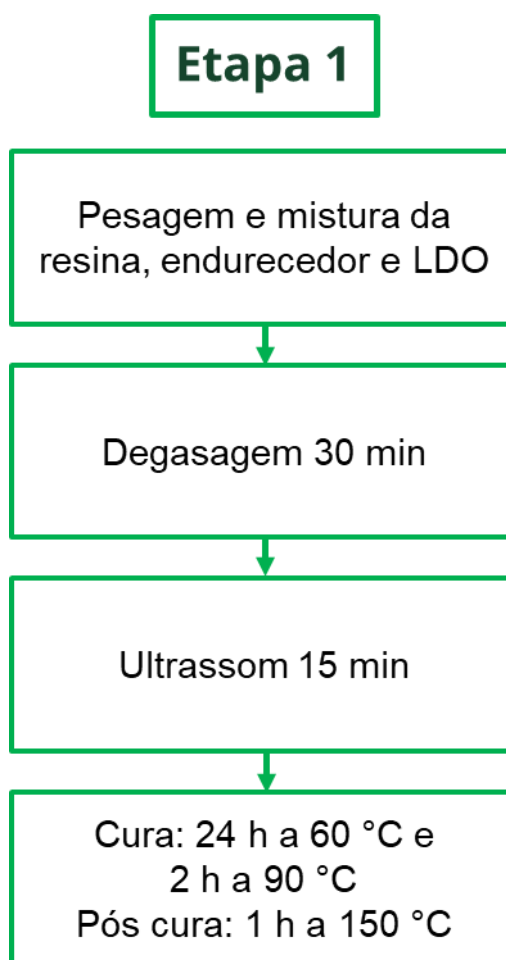
Fonte: Autora (2025)

O presente trabalho foi conduzido em duas etapas. Na primeira etapa (ETAPA 1), o tempo de pós-cura das amostras foi estabelecido conforme as recomendações do fornecedor. No entanto, com base nas quatro análises realizadas nesta etapa, verificou-se que as amostras não haviam sido completamente curadas. Diante desse resultado, optou-se por aumentar o tempo de pós cura e reavaliar as amostras na segunda etapa (ETAPA 2).

3.2.1 Etapa 1

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 em banho 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, conforme especificado pelo fornecedor. A Figura 9 apresenta um esquema representativo da preparação das amostras na Etapa 1.

Figura 9: Preparação das amostras na Etapa 1



Fonte: Autora (2025)

3.2.1.1 Caracterização das amostras

3.2.1.1.1 *Análise dinâmico mecânica (DMA)*

A análise dinâmico mecânica 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.

3.2.1.1.2 *Análise termogravimétrica (TGA)*

A 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.

3.2.1.1.3 *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

A análise de DSC foi realizada em calorímetro PerkinElmer DSC 6000, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa entre 25 - 200 °C, sob atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 mL.min⁻¹).

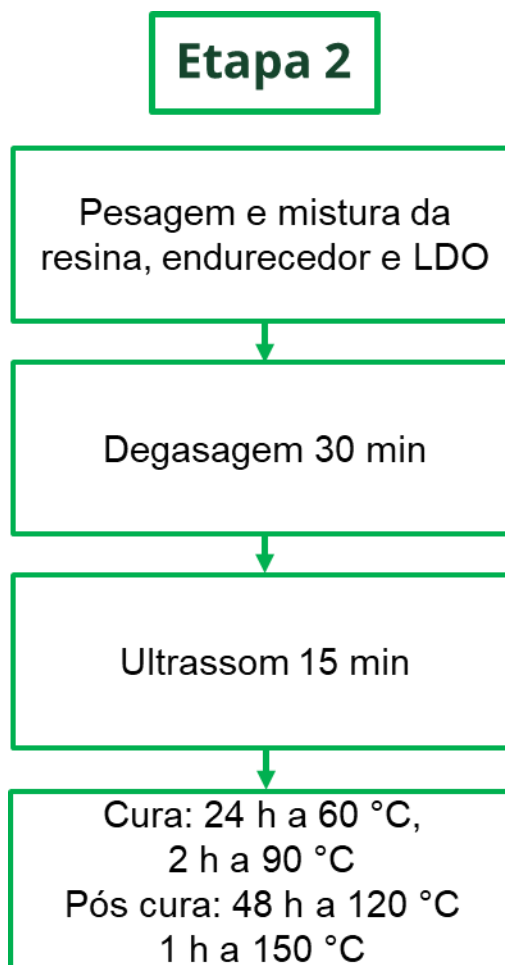
3.2.1.1.4 *Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR)*

A 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 cm⁻¹. Foram registradas 16 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.2 Etapa 2

Após analisar e estudar os dados obtidos na ETAPA 1, optou-se por acrescentar uma etapa de pós-cura. A resina epóxi 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 em banho 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, 48 h a 120 °C e 1 h a 150 °C. A Figura 10 apresenta um esquema representativo da preparação das amostras na Etapa 2.

Figura 10: Preparação das amostras na Etapa 2



Fonte: Autora (2025)

3.2.2.1 Caracterização das amostras

3.2.2.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em calorímetro *PerkinElmer* DSC6000 sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL.min⁻¹. Cada formulação (≈10 mg) foi submetida ao seguinte ciclo: rampa de aquecimento de 25 °C até 200 °C, para determinação da entalpia de cura, resfriamento a 25 °C e rampa de aquecimento a 25 °C até 200 °C, para verificar o valor da temperatura de transição vítrea da amostra curada. Em ambos os processos a taxa de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C.min⁻¹.

3.2.2.1.2 Viscosidade

A viscosidade foi determinada por análise reológica em equipamento *Anton Paar Rheometer*, MCR 101 a 25 °C a uma taxa de cisalhamento de 1s^{-1} (ASTM D2983), com geometria de cone e placa.

3.2.2.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para as amostras curadas e pós-curadas, em equipamento *PerkinElmer* TGA 4000, sob fluxo de gás nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2.1.4 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando a técnica ATR em um *PerkinElmer*, Frontier na faixa de $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, para a resina DGEBA, o endurecedor e o LDO, assim como para as amostras curadas e pós-curadas. Para cada amostra foram registradas 16 varreduras.

3.2.2.1.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada em um equipamento TA Instruments Discovery DMA850, utilizando o método *dual cantilever*, dimensões de $35 \times 12,6 \times 4\text{ mm}$, com frequência de 1 Hz e amplitude $4,13\text{ }\mu\text{m}$ na região viscoelástica linear, utilizando uma taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, da temperatura $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2.1.6 Sonelastic

O equipamento Sonelastic® (ATCP Engenharia Física) foi utilizado para determinar o módulo elástico com base na excitação por impulso mecânico. Amostras (dimensões: $100 \times 12,6 \times 4\text{ mm}$) foram analisadas e a média de 10 medições foi relatada, conforme o padrão ASTM E1876.

3.2.2.1.7 Densidade

Para o ensaio de densidade as amostras foram pesadas em balança analítica. Após, foi aferida a massa do picnômetro de metal utilizado, o qual foi em seguida preenchido até a borda com água e pesado novamente. Para determinar o volume

das amostras, estas foram inseridas no picnômetro, deslocando o seu volume em água. O picnômetro foi seco externamente com papel toalha e então pesado novamente. O ensaio foi realizado cinco vezes e o cálculo da densidade foi realizado conforme a equação:

$$\rho = m/v \quad (\text{Equação 1})$$

em que: ρ é a densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); m é a massa (g) e v é o volume (cm^3).

3.2.2.1.8 Teor de gel

O grau de reticulação foi estimada via teor de gel (fração insolúvel) com base na norma ASTM 2765. Uma tela de arame de 120 malhas contendo $\approx 0,3$ g da amostra (30-60 rede) foi lavada em um frasco de fundo redondo contendo tetra-hidrofurano (THF) a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h. As amostras foram secas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h antes e após a extração do THF. Após este período, as amostras foram secas e pesadas (M_f). O teor de gel (TG%) foi calculado usando a equação 2:

$$\text{TG (\%)} = 100 - [(M_0 - M_f) \times 100/M_0] \quad (\text{Equação 2})$$

3.2.2.1.9 Tempo de gel

O tempo de gel foi determinado por análise reológica em equipamento *Anton Paar Rheometer*, MCR 101, usando-se a geometria placa paralela de 25 mm, $110\text{ }^\circ\text{C}$, a taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} .

3.2.2.1.10 Dureza Shore D

Para a determinação da dureza das amostras através da norma ASTM-D2240, abaixou-se cuidadosamente o calcador do durômetro até que entrou em contato com o corpo de prova. Foram feitas 10 medidas para cada amostra.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 ETAPA 1

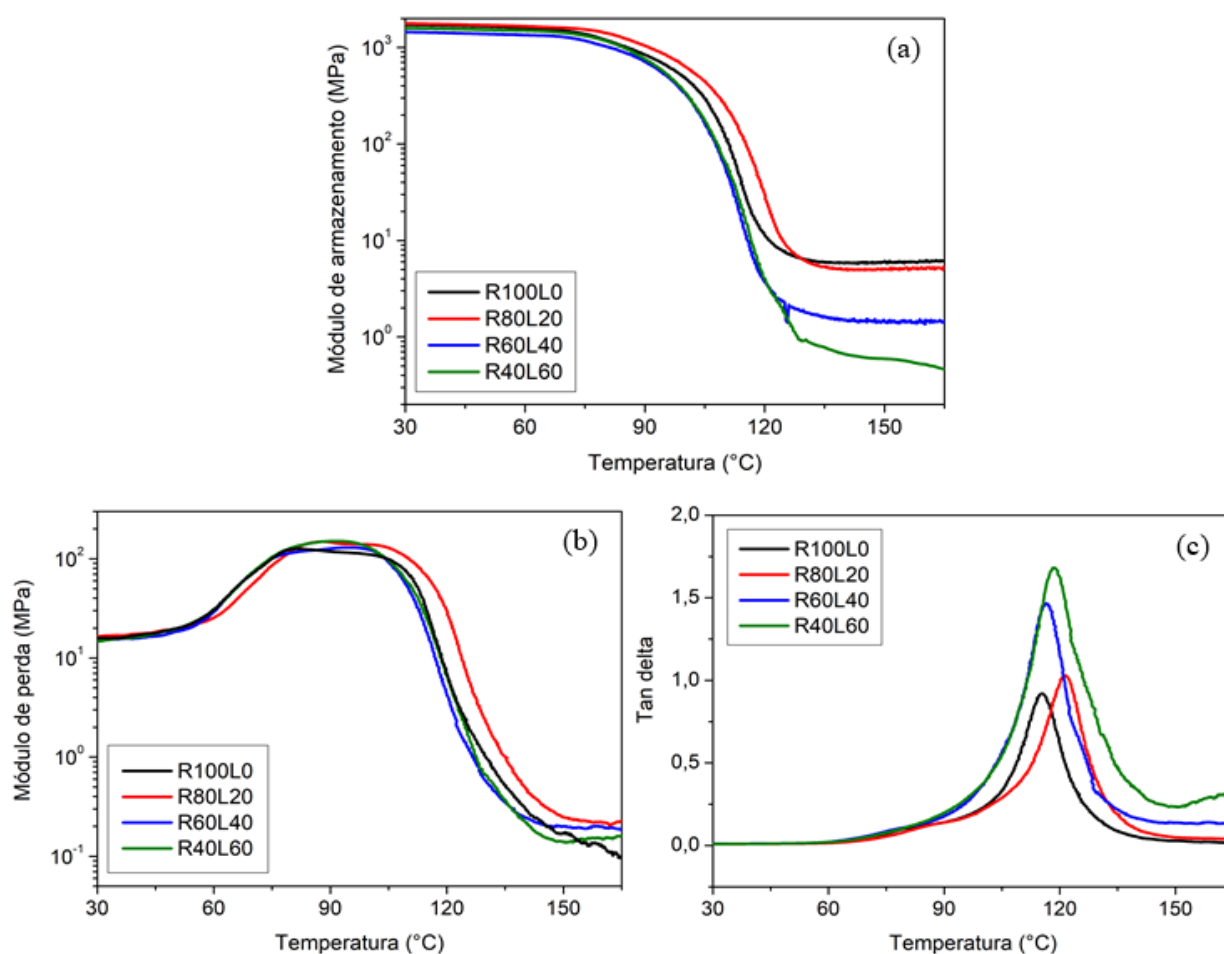
4.1.1 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A Figura 11 apresenta os resultados da análise dinâmico mecânica (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 (LOUISY *et al.*, 2022). Não foi possível realizar a análise para as amostras com 80% e 100% de LDO pela sua elevada fragilidade.

A Tabela 3 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.

Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) variaram entre 98 e 104 °C quando medidos a partir de E' , e entre 115 e 121 °C a partir de $\tan \delta$, destacando-se a amostra R80L20. Entre os diferentes tipos de resinas epoxídicas, aquelas curadas com anidridos apresentam características distintas em comparação com os sistemas curados com aminas. A escolha do anidrido específico pode influenciar significativamente as propriedades térmicas e mecânicas do material final. Na literatura, Louisy *et al.* (2022) analisaram termorrígidos contendo dióxido de limoneno (LDO) curado com anidrido glutárico e obtiveram valores de módulo de armazenamento (E') entre 1650 e 1680 MPa, temperatura de transição vítrea (T_g , $\tan \delta$) entre 90 e 116 °C, e módulo de armazenamento na região elastomérica entre 3 e 7,7 MPa.

Figura 11: Módulo de armazenamento (a), módulo de perda (b) e tan delta (c) das amostras estudadas



Fonte: Autora (2025)

Tabela 3: 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

Fonte: Autora (2025)

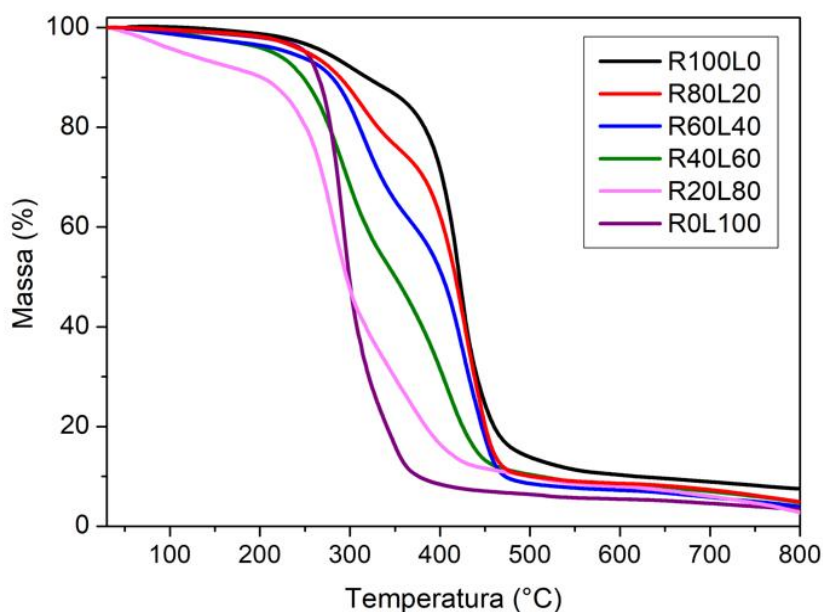
A redução nos valores de E' pode estar associada a modificações na estrutura reticulada do material, influenciadas pela presença da molécula de LDO durante as reações de cura. Estudos indicam que o aumento do teor de LDO incorporado pode levar a uma menor densidade de ligações cruzadas, refletida na diminuição de E' na

região elastomérica (LOUISY *et al.*, 2022). Essa redução na densidade de reticulação ocorre porque nem todos os epóxidos do LDO participam da copolimerização, devido às diferenças de reatividade entre os isômeros cis e trans (LOUISY *et al.*, 2022). Corroborando essa tendência, Xavier *et al.* (2024) estimaram a densidade de ligações cruzadas do LDO curado com MTHPA e constataram valores consideravelmente baixos, o que justifica a menor rigidez mecânica observada. Apesar disso, o material mantém seu caráter termorrígido, embora com menor grau de reticulação em comparação com resinas epoxídicas convencionais, o que pode impactar nas suas propriedades mecânicas e térmicas.

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 12 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 4 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 ($T_{10\%}$). A mesma tendência foi observada para $T_{50\%}$ e $T_{80\%}$, confirmando a menor estabilidade térmica das amostras com LDO.

Figura 12: Gráfico da análise termogravimétrica



Fonte: Autora (2025)

Couture *et al.* (2018) reportaram valores de T10% 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 maior estabilidade térmica da resina epoxídica DGEBA pode ser atribuída à presença de anéis aromáticos em sua estrutura, os quais contribuem para um maior teor de resíduos sólidos (cinzas) após a degradação térmica. No entanto, com a incorporação do LDO – que não apresenta estruturas aromáticas – observa-se uma redução progressiva nesse teor residual. Estudos realizados por Mija et al (2021) apontam para uma temperatura de degradação (T5%) em torno de 271 °C, indicando que o LDO exerce influência direta tanto na estabilidade térmica quanto no mecanismo de decomposição.

Tabela 4: Dados obtidos a partir do TGA

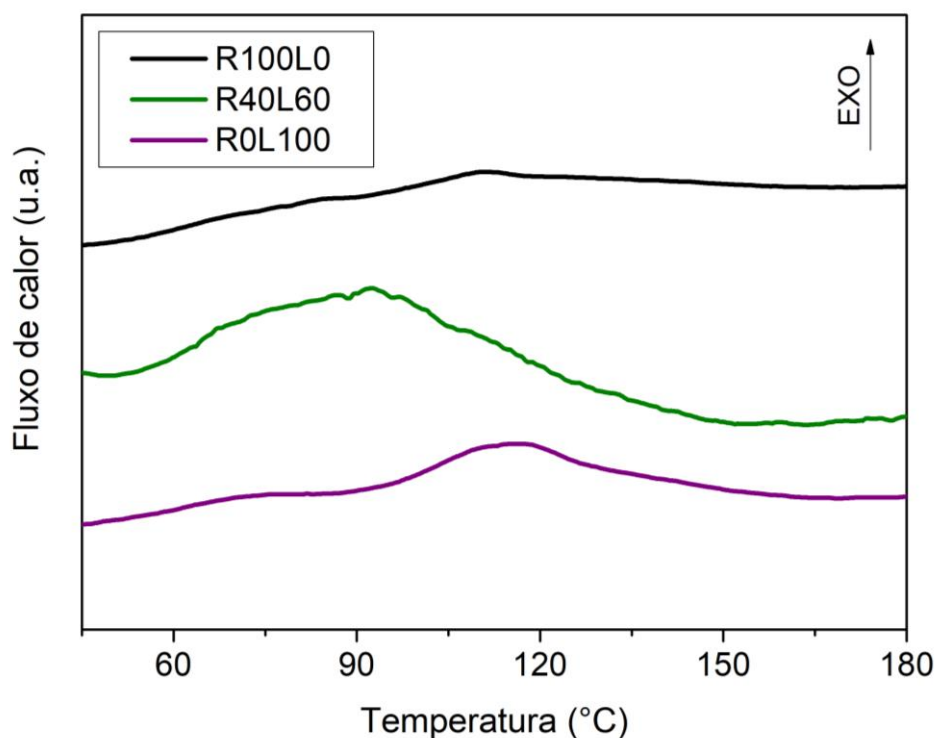
Amostra	T _{10%}	T _{50%}	T _{80%}	Teor de resíduos (a 700 °C)
R100L0	319	421	460	8,9
R80L20	274	417	450	7,1
R60L40	265	403	446	5,7
R40L60	233	350	425	6,8
R20L80	201	295	384	6,0
R0L100	264	299	340	4,6

Fonte: Autora (2025)

4.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 13 apresenta as curvas de DSC das amostras pós-curadas. Observa-se que a cura não foi completamente efetiva, uma vez que as curvas exibem um perfil característico de liberação de energia residual, mesmo após as etapas de cura e pós-cura, sendo esse efeito mais pronunciado nas amostras contendo LDO. Ou seja, a amostra R100L0, não apresentou um perfil característico de cura residual. Esses resultados indicam que a incorporação de LDO pode influenciar o grau de cura da resina, resultando em uma conversão incompleta do sistema polimérico (LOUISY *et al.*, 2022).

Figura 13: Curvas obtidas por DSC das amostras pós-curadas



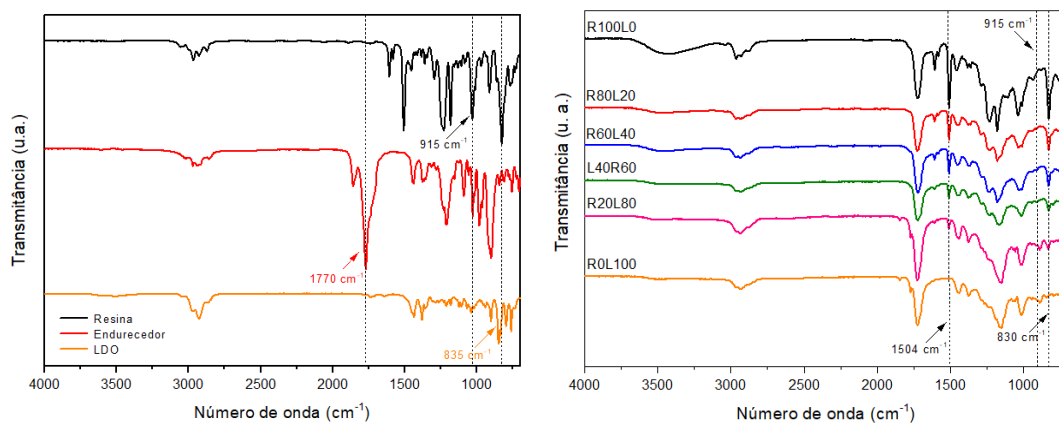
Fonte: Autora (2025)

4.1.4 Infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 14 apresenta os resultados da análise de FTIR das matérias-primas utilizadas e das amostras pós-curadas, e a Tabela 5 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.* (2022).

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 epóxido, foi observada nas amostras R40L60, R20L80 e R0L100, indicando que a reação de polimerização não aconteceu por completo.

Figura 14: Resultados das análises de FTIR. À esquerda o gráfico das matérias primas. À direita, amostras com diferentes teores de LDO.



Fonte: Autora (2025)

Tabela 5: Grupos funcionais identificados nas amostras

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Descrição
800	C-H	Deformação fora do plano da ligação C-H
915	Epóxido	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

Fonte: Autora (2025)

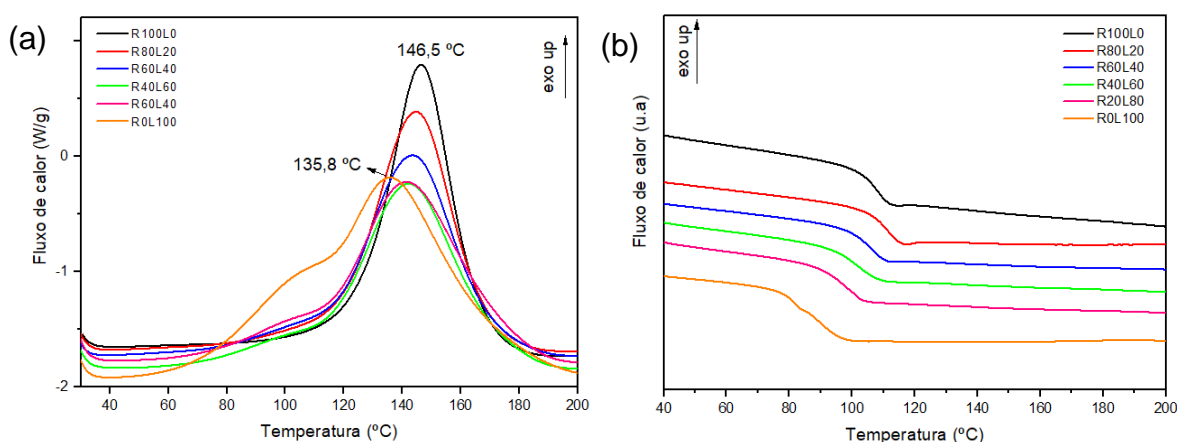
4.2 ETAPA 2

4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Viscosidade

A Figura 15a apresenta as curvas reportadas no primeiro ciclo de DSC, para determinação da entalpia, e a Figura 15b apresenta as curvas de DSC obtidas no segundo ciclo de análise, onde têm-se os valores da temperatura de transição vítrea. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de pico exotérmico (T_{pico}), a temperatura de início das reações (T_{onset}), a entalpia de cura e a viscosidade das amostras.

As curvas observadas na Figura 15a apresentam um perfil similar para as amostras contendo um maior teor de resina epoxídica do tipo DGEBA com redução nos valores da altura do pico, e aparecimento de um ombro em temperaturas entre 80 e 120 °C, com o aumento do teor de LDO. Estudos indicam que a baixa reatividade dos epóxidos do LDO resulta em um comportamento térmico com picos menos definidos nas análises de DSC. A presença de LDO altera a estrutura polimérica, tornando-a menos densa, o que faz com que os picos exotérmicos sejam mais largos e menos acentuados (MATTAR *et al.*, 2020; CLAUDINO *et al.*, 2020).

Figura 15: Curvas de DSC para as amostras estudadas para cálculo de entalpia (a) e determinação de temperatura de transição vítrea (b)



Fonte: Autora (2025)

Tabela 6: Resultados obtidos de DSC e Viscosidade

Amostra	T _g (°C)	T _{pico} (°C)	T _{onset} (°C)	Entalpia (J.g ⁻¹)	Viscosidade (mPa.s) a 25 °C
R100L0	106,4	146,5	115	437,8	1515
R80L20	109,7	144,7	110	445,9	709
R60L40	103,5	143,5	108,4	427,3	388
R40L60	99,3	142,2	104,2	432,3	285
R20L80	95,5	141,5	102,9	459,7	113
R0L100	85,5	135,8	97,2	596,7	71

Fonte: Autora (2025)

A presença de um “ombro” na curva de DSC para a amostra 100% de LDO pode ser explicada pela ocorrência de duas etapas distintas no processo de

polimerização. Conforme proposto por Xavier *et al.* (2024), a primeira etapa envolve a formação de um polímero linear, evidenciada pelo primeiro pico na curva de DSC. Posteriormente, ocorre a reticulação e formação das redes tridimensionais do polímero, resultando em um segundo pico. Essa interpretação é consistente com os dados de DSC e análise cinética, indicando que a reação de cura do LDO acontece em múltiplas fases, sendo inicialmente governada pela formação de cadeias lineares e, em seguida, pela progressiva interconexão entre essas cadeias, formando uma rede tridimensional (Xavier *et al.*, 2024).

Conforme observado na Figura 15b e na Tabela 6, a amostra R80L20 apresentou a maior temperatura de transição vítrea (T_g), atingindo 109,7 °C. Esse comportamento está diretamente relacionado ao processo de reticulação dos sistemas epóxi/anidrido, que influencia a mobilidade das cadeias poliméricas e a formação da rede tridimensional. De acordo com Costa *et al.* (2011), a T_g é um dos principais parâmetros térmicos afetados pelo grau de cura da resina epóxi e pode ser analisada via DSC. Um maior grau de reticulação geralmente leva a uma maior T_g , devido à restrição da mobilidade molecular.

Por outro lado, a amostra R100L0 exibiu a maior temperatura de pico exotérmico durante a cura, atingindo aproximadamente 146,5 °C. A temperatura de pico exotérmico está associada à máxima liberação de calor durante a reação de cura e depende da reatividade do sistema epóxi/anidrido. Sistemas com maior rigidez estrutural tendem a apresentar picos exotérmicos em temperaturas mais altas, pois requerem maior energia para atingir a conversão completa (SHENG *et al.*, 2024).

Além disso, observou-se que, conforme a porcentagem de LDO aumentou, a altura dos picos exotérmicos reduziu. Esse comportamento sugere que o LDO afeta significativamente a reação exotérmica da resina, reduzindo a energia liberada no processo de cura. Tal efeito pode ser atribuído à estrutura do LDO, que interfere na organização da rede polimérica, resultando em menor grau de reticulação e, conseqüentemente, menor temperatura e altura do pico exotérmico (MATTAR *et al.*, 2020).

A T_{onset} apresentou valores decrescentes da amostra com 100% resina epoxídica (R100L0), em torno de 115 °C, para 97,2 °C para a mistura contendo somente LDO (R0L100), como pode-se observar na Tabela 6.

Observa-se que os valores de entalpia se mantiveram próximos até a incorporação de 60% de LDO, com um aumento observado na amostra R20L80 e de

forma mais pronunciada na amostra R0L100. Comparando os extremos a amostra R0L100 apresentou uma entalpia de 596,7 J.g⁻¹, e a amostra R100L0 de 437,8 J.g⁻¹. Estudos explicam que a adição de compostos derivados de limoneno a resinas epóxi modificam o processo de reticulação molecular, levando a diferentes comportamentos térmicos durante a cura, apresentando mudanças na resistência térmica e na densidade da rede de ligações cruzadas, variando a entalpia durante o processo de cura (MORINAGA *et al.*, 2017).

Na Tabela 6 também é possível observar os resultados obtidos a partir da análise reológica. À medida que a proporção de LDO aumenta na mistura, a viscosidade diminui, tornando o material menos espesso e mais fluído, sugerindo que o LDO atua como um diluente reativo (LOUISY *et al.*, 2022). A amostra R100L0 apresenta a maior viscosidade, com 1515 mPa.s, indicando que a resina epóxi é naturalmente mais viscosa (YANG *et al.*, 2024). Conforme a concentração de LDO aumenta e a de resina epoxídica diminui, a viscosidade reduz de maneira mais acentuada até 40% de LDO incorporado. Por exemplo, a queda de viscosidade entre R100L0 (1515 mPa.s) e R80L20 (709 mPa.s) é bastante significativa, enquanto de R80L20 para R60L40 (388 mPa.s), a redução continua, mas de forma menos acentuada, e de R60L40 para R40L60 (285 mPa.s), a queda se torna ainda mais sutil.

Observa-se uma maior variação na viscosidade em amostras com maiores proporções de resina epoxídica, o que sugere que pequenas quantidades de LDO podem causar um impacto desproporcional no sistema (YARADODDI *et al.*, 2022). Nos sistemas analisados, a incorporação de LDO entre 20% e 40% já resulta em alterações significativas na viscosidade e na reatividade da resina, sem comprometer drasticamente a estrutura da rede polimérica. No entanto, em concentrações superiores a 40%, observa-se que o LDO passa a ter um efeito predominante sobre o comportamento reológico da mistura, reduzindo sua viscosidade e aumentando sua fluidez. Esse efeito ocorre porque o LDO, devido à sua estrutura química, interfere nas interações intermoleculares da resina epoxídica, dificultando a formação de uma rede tridimensional altamente reticulada e, conseqüentemente, diminuindo a rigidez do sistema (LYUBUSHKIN *et al.*, 2023).

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 16 e a Tabela 7 apresentam os resultados da análise termogravimétrica (TGA). Observa-se que a estabilidade térmica das misturas de

resina epoxídica e LDO diminui à medida que a concentração de LDO aumenta. Isso está confirmado tanto nas Figuras 16A e 16B, quanto na tabela, que mostram a redução progressiva dos valores. As amostras com maior proporção de resina epoxídica (R100L0) apresentaram maior estabilidade térmica, com temperaturas de degradação mais altas. Para uma perda de massa de 10% (T10%), a amostra R100L0 atingiu 315 °C, enquanto a amostra R0L100, com maior teor de LDO, apresentou T10% de 282 °C. Já para 50% de perda de massa (T50%), a amostra R100L0 apresentou o valor de 421 °C, enquanto a R0L100 apresentou valor de T50% de 315 °C, indicando que a incorporação de LDO reduz a resistência térmica da matriz epoxídica.

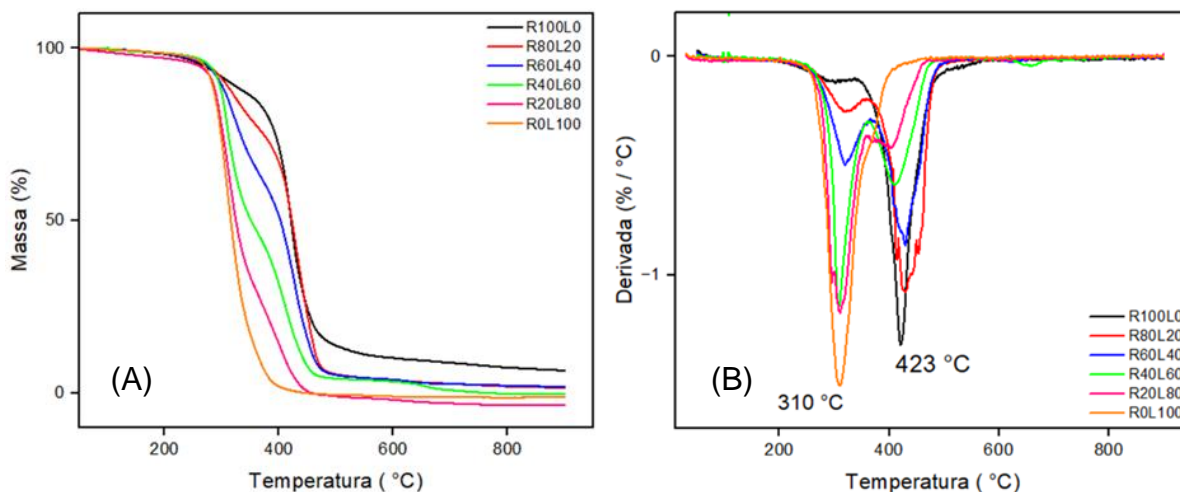
Comparando com outros estudos, Mathew *et al.* (2024) avaliaram a estabilidade térmica de compósitos epóxi/ZnO e relataram valores de T10% entre 343 e 366 °C, dependendo da composição do sistema. Já Ratna *et al.* (2023) analisaram sistemas epóxi-polieteramina e observaram que modificações químicas na matriz epoxídica influenciam significativamente os parâmetros térmicos, resultando em valores de T10% entre 300 e 360 °C, dependendo da formulação utilizada. Esses valores estão em concordância com os observados no presente estudo, evidenciando que a introdução de modificadores na resina epoxídica pode afetar sua estabilidade térmica de forma relevante. A estabilidade térmica superior observada na resina epoxídica DGEBA está relacionada à presença de unidades aromáticas em sua cadeia polimérica, as quais resistem mais à degradação e geram maior quantidade de resíduos sólidos. Em contraste, ao se adicionar o LDO, que carece dessas estruturas aromáticas, há uma queda perceptível no teor de resíduos, indicando que esse aditivo pode estar influenciando a organização molecular do material e promovendo uma decomposição térmica com menor teor de resíduos a 800 °C. Conforme reportado por Mija *et al.* (2021), essa modificação estrutural também se reflete na temperatura de decomposição inicial, registrada em aproximadamente 271 °C, evidenciando o impacto do LDO na estabilidade térmica e na dinâmica de perda de massa em função da temperatura.

Em relação a Figura 16B, pode-se observar dois eventos principais em que ocorrem as máximas velocidades de perda de massa, nas temperaturas de 310 °C e 423 °C, reportados às amostras R0L100 e R100L0, respectivamente. Para as amostras intermediárias, há uma redução progressiva do pico em 310 °C e aumento em 423 °C, com o aumento do teor de resina. As resinas epoxídicas apresentam elevada estabilidade frente ao calor em função de sua rede tridimensional altamente

reticulada, a qual limita a movimentação das cadeias poliméricas e, por consequência, eleva sua durabilidade térmica. As ligações covalentes formadas durante o processo de cura são altamente resistentes e contribuem para a manutenção da integridade estrutural mesmo sob temperaturas elevadas (SHUNDO et al., 2022)

Estudos relatam que durante o processo de copolimerização aniônica do LDO com anidrido, foi possível observar a formação de uma rede polimérica com ligações cruzadas, conferindo resistência a solventes e um comportamento típico de materiais termorrígidos. No entanto algumas das ligações epóxi do LDO não reagiram completamente, resultando em uma rede polimérica menos densa (MIJA et al., 2021), e conforme visto neste estudo, resultam em uma menor estabilidade térmica.

Figura 16: Gráficos da análise termogravimétrica, perda de massa (A), derivada (B)



Fonte: Autora (2025)

Tabela 7: Resultados de TGA das amostras estudadas

Amostras	T10% (°C)	T50% (°C)	Teor de resíduos (a 800 °C)
R100L0	315	421	7,48
R80L20	306	422	2,01
R60L40	298	402	2,24
R40L60	295	351	0
R20L80	284	324	0
R0L100	282	315	0

Fonte: Autora (2025)

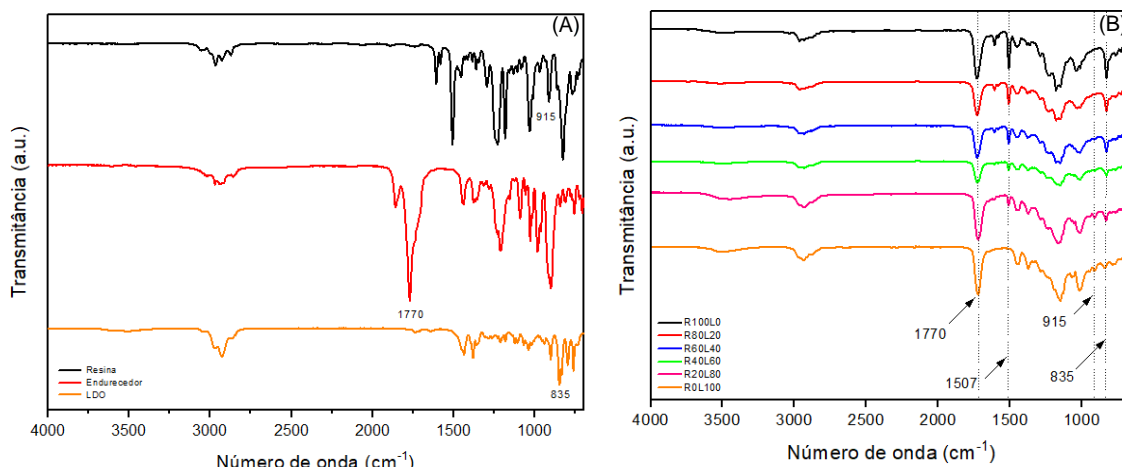
4.2.3 Infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 17 apresenta os gráficos da análise de FTIR das matérias primas utilizadas e das amostras pós curadas. E a Tabela 8 relaciona o número de ondas do espectro com grupos funcionais presentes nas amostras. Na Figura 17 (A) é possível verificar que, na amostra R40L60, a banda em 915 cm^{-1} praticamente desaparece, indicando que o anel epóxi não está mais presente. É possível verificar que a banda 1770 cm^{-1} começa a ficar mais proeminente à medida que o LDO é adicionado à mistura. Esta banda está associada a novas interações intermoleculares (ACOSTA *et al.*, 2022), sua presença sugere que o LDO está alterando a estrutura da rede polimérica, criando ligações e interações que afetam a morfologia final do material (COUTURE *et al.*, 2018).

A banda em 835 cm^{-1} , atribuída as ligações do carbono p-substituído do anel aromático presentes na estrutura epoxídica, não sofre alterações durante o processo de cura, sendo considerada uma banda não reativa. Observa-se que sua intensidade aumenta nas formulações com maior proporção de DGEBA, como na amostra R100L0, indicando a predominância da fase epoxídica. A ausência dessa banda na amostra contendo apenas LDO confirma que ela é característica da resina DGEBA (JANZEN *et al.*, 2021)

Na Figura 17 (B), observa-se uma banda em 915 cm^{-1} , característico do anel epóxi da resina epoxídica pura, que foi sendo consumida à medida que o LDO foi adicionado. A banda 915 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico da ligação C–C (Tabela 8), juntamente com o ajuste da ligação C–O do epóxido indicando a presença de grupos epóxi reativos, típicos de resinas epoxídica, fundamentais para a cura e formação da rede polimérica. Já o endurecedor apresenta uma banda em 1770 cm^{-1} , associado aos grupos carbonílicos (C=O).

Figura 17: Espectro de FTIR para puros (A) e misturas (B)



Fonte: Autora (2025)

Tabela 8: Identificação dos grupos funcionais observados no FTIR

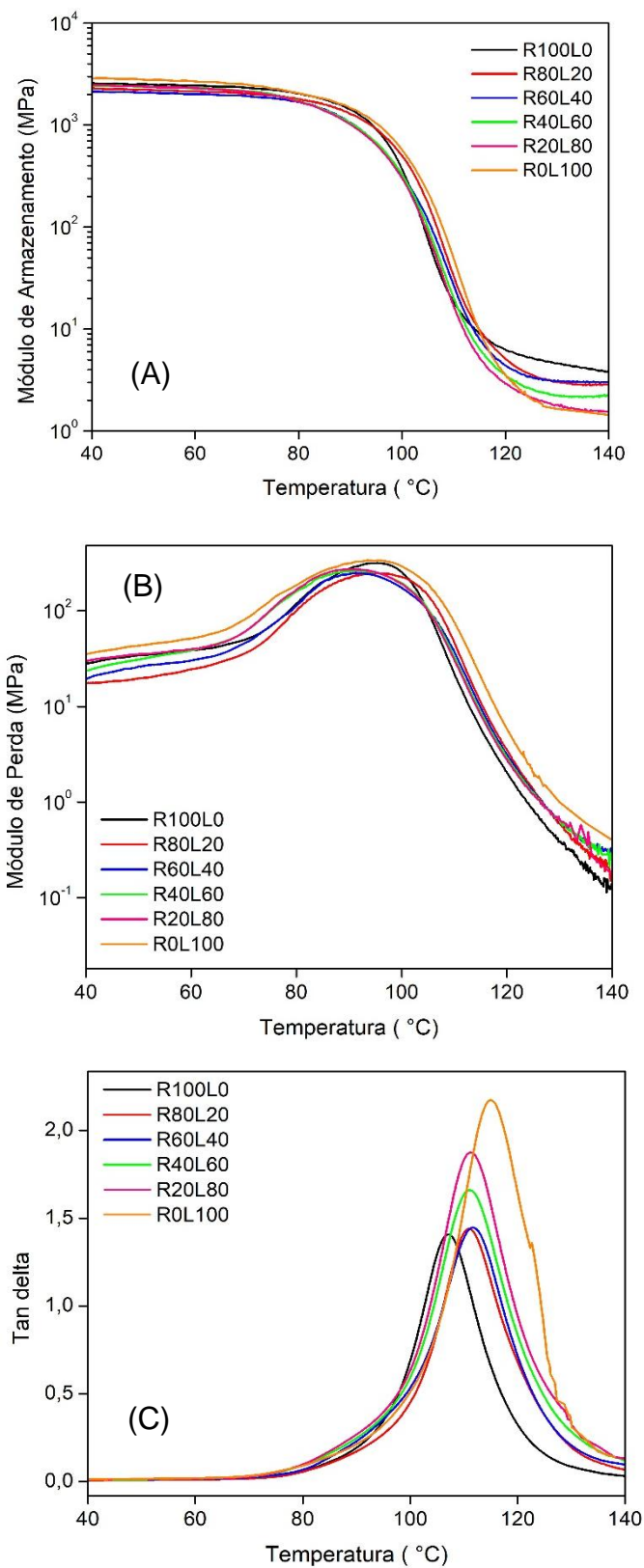
Número de onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Descrição
915	Epóxido	Estiramento assimétrico da ligação C–C pelo ajuste da ligação C–O do anel epóxi
1507	C=C	Estiramento da ligação carbono-carbono
1780-1770	C=O	Estiramento não simétrico em um anidrido

Fonte: Autora (2025)

4.2.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A Figura 18 apresenta os resultados da análise dinâmico-mecânica (DMA) para o módulo de armazenamento (A), módulo de perda (B) e tan delta (C) para diferentes composições de resina epoxídica e LDO. A Tabela 9 mostra os resultados para a T_g obtidos pelo módulo de armazenamento, e tan delta. De acordo com Lorandi *et al.* (2016), a temperatura de transição vítrea (T_g) é determinada pelo pico máximo da curva de tan delta, indicando a mudança do material do estado vítreo para o elastomérico. Outros autores reportam o valor da T_g pelo valor da inflexão obtido a partir da curva do módulo de armazenamento.

Figura 18: Resultados da análise dinâmico mecânica - módulo de armazenamento (A), módulo de perda (B), tan delta (C)



Fonte: Autora (2025)

Tabela 9: Resultados do DMA, para módulo de armazenamento e tal delta.

Amostra	E' (MPa)		T _g (°C)	
	a 40 °C	a 130 °C	de E'	de tan delta
R100L0	2575	4,6	104	106
R80L20	2295	3,0	107	111
R60L40	2139	3,1	91	112
R40L60	2427	2,2	106	111
R20L80	2469	1,8	106	111
R0L100	2879	1,6	110	115

Fonte: Autora (2025)

Em relação ao módulo de armazenamento, pode-se observar na Figura 18A um perfil de curva similar entre as amostras, com algumas particularidades, conforme apresentado na Tabela 9. A 40 °C, um maior valor de módulo foi reportado para a amostra R0L100, valor intermediário para a resina (R100L0), e um efeito de redução no módulo para as amostras contendo resina e LDO. Com o aumento da temperatura, e aumento na mobilidade das cadeias poliméricas, o material passa por uma região de queda abrupta no módulo, passando do estado vítreo para o elastomérico. Nesta transição de estado, determinou-se o valor da T_g. A temperatura de transição vítrea, pelo módulo de armazenamento, apresentou valores na faixa de 104 °C (R100L0) até 110 °C (R0L100), e as amostras contendo entre 20 e 80% de LDO incorporado apresentaram valores intermediários. A T_g obtida pelo tan delta também apresentou esta mesma tendência. Esperava-se um comportamento contrário, conforme observado nos resultados da análise de DMA realizados com as amostras na primeira etapa do trabalho. No entanto, as condições de cura propostas na etapa 2 parecem ter favorecido o aumento da T_g para a amostra R0L100. A redução no valor do módulo de armazenamento para as amostras contendo maior teor de resina também pode ser explicada pelas condições de cura diferenciadas.

Com o aumento da temperatura para valores acima da temperatura de transição vítrea, tem-se valores para o módulo na região elastomérica, que também pode estar relacionado com a densidade de reticulação do material, e apresentou uma tendência de redução com o aumento do teor de LDO.

O módulo de perda, apresentado na Figura 18B, reflete as dissipações de energia dentro da matriz polimérica. Para a amostra R100L0, o módulo de perda atinge um pico de aproximadamente 304 MPa, valor compatível com os reportados na literatura para resinas epoxídicas puras (LORANDI *et al.*, 2016). Com a incorporação

de 20% de LDO (R80L20), esse valor aumenta para 340 MPa, indicando que a modificação da rede polimérica intensifica a dissipação de energia. Em amostras com 40% e 60% de LDO (R60L40 e R40L60), observa-se uma redução nos picos do módulo de perda para aproximadamente 252,74 MPa e 326,16 MPa, respectivamente, sugerindo um comportamento não linear na redistribuição das ligações intermoleculares. Já para a amostra R0L100, composta inteiramente por LDO, o módulo de perda apresenta o menor valor, 247,55 MPa, corroborando com os achados de Louisy *et al.* (2022), que indicam que redes poliméricas formadas por resinas de base bio tendem a apresentar menor dissipação de energia em determinadas condições.

O gráfico de tan delta (Figura 18C) indica a eficiência da dissipação de energia mecânica na estrutura do material. A adição de LDO altera a altura e a largura do pico de tan delta, sugerindo variações na densidade de ligações cruzadas e na mobilidade segmentar da rede polimérica. Estudos prévios apontam que redes poliméricas contendo LDO podem apresentar uma distribuição heterogênea de ligações, o que influencia diretamente as propriedades viscoelásticas do material (Xavier *et al.*, 2024).

No contexto da aplicação industrial, a variação da T_g e das propriedades viscoelásticas é fundamental para a definição do uso final dos materiais. Conforme descrito por Yaradoddi *et al.* (2022), materiais derivados de fontes renováveis, como o LDO, apresentam potencial para diversas aplicações, especialmente em formulações que requerem um ajuste controlado das propriedades mecânicas. Além disso, os estudos de Louisy *et al.* (2022) demonstram que o LDO pode ser utilizado como um precursor promissor na síntese de polímeros sustentáveis, reforçando a importância da caracterização detalhada de suas propriedades térmicas e mecânicas.

Fazendo um comparativo nos resultados obtidos para DSC e DMA, observa-se uma correlação entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas por ambas as técnicas. De maneira geral, os valores de T_g obtidos pelo DMA são ligeiramente superiores aos do DSC. Como pode-se observar a amostra R0L100 obteve valores de 115 °C (tan delta) e 85,5 °C (DSC). E a amostra R100L0 obteve 106 °C em ambas as análises.

Em relação a variação do módulo de armazenamento (E'), esta indica uma redução da rigidez com o aumento do percentual de LDO incorporado nas amostras. Esse comportamento sugere que a fase com maiores concentrações de LDO promove

maior mobilidade molecular, reduzindo a rigidez do material em temperaturas elevadas (YARADODDI *et al.*, 2022; BRITO *et al.*, 2021; LYUBUSHKIN *et al.*, 2023).

Dessa forma, a análise DMA das amostras revela que a modificação da rede polimérica com LDO não segue um comportamento linear previsível, mas sim um padrão que depende da concentração e da interação entre os componentes. Esse comportamento deve ser considerado no desenvolvimento de materiais avançados, especialmente para aplicações onde a estabilidade térmica e a rigidez são parâmetros críticos (Xavier *et al.*, 2024).

4.2.5 Sonelastic, Dureza Shore e Densidade

A Tabela 10 apresenta os resultados das amostras estudadas pelo método Sonelastic que é uma técnica não destrutiva que mede propriedades, como o módulo de Young, por meio de excitações mecânicas e análise das frequências ressonantes (ASTM E1876). O módulo de Young está relacionado com a rigidez do material. Os dados mostram uma redução progressiva no módulo de Young à medida que o LDO é incorporado. A amostra R100L0 apresenta o maior valor de rigidez (4,47 GPa), enquanto a R0L100 possui o menor (3,61 GPa), indicando que a DGEBA confere maior resistência à deformação elástica, enquanto o LDO contribui para maior flexibilidade. Essa tendência sugere que a introdução de LDO reduz a rigidez do material, possivelmente devido a diferença na estrutura química. A relação entre os valores indica um comportamento quase linear na variação do módulo.

O mesmo comportamento foi verificado para o módulo de cisalhamento, que indica a rigidez de um material em resposta as forças que deslizam as camadas de material umas sobre as outras. O valor mais alto de módulo de cisalhamento, de 1,56 GPa, é reportado para a amostra R100L0. Ou seja, a amostra composta inteiramente de resina epóxi é mais resistente ao cisalhamento do que as mostras com quantidades crescentes de LDO. À medida que a quantidade de LDO aumenta nas amostras, há uma redução progressiva no valor do módulo de cisalhamento, chegando a 1,28 GPa na amostra R0L100. Este comportamento indica que a adição de LDO reduz a resistência ao cisalhamento, devido à diminuição na interação entre as cadeias poliméricas da resina epóxi, tornando-a mais suscetível a deformações (YANG *et al.*, 2024).

O coeficiente de Poisson mede a deformação lateral de um material quando ele é esticado ou comprimido. Quanto maior o coeficiente, mais o material se expande

lateralmente ao ser comprimido longitudinalmente. O coeficiente de Poisson varia de 0,44 na amostra R100L0 para 0,41 na amostra R0L100. Essa variação não é muito expressiva, mas há uma leve tendência de diminuição com o aumento de LDO. Tal fato pode ser explicado pela maior flexibilidade da resina epóxi em comparação ao LDO, resultando em uma menor deformação lateral quando submetido a forças compressivas (YANG *et al.*, 2024).

A dureza Shore D segue uma tendência semelhante de redução de valores, variando de 83 (R100L0) para 73 (R0L100), o que indica que o material se torna menos resistente à penetração de materiais rígidos, com o aumento do teor de LDO (MIJA *et al.*, 2021; ASTM D2240). A densidade, uma propriedade fundamental que indica a massa por unidade de volume (ASTM D792-95), também diminui ligeiramente, de 1,22 g.cm⁻³ (R100L0) para 1,19 g.cm⁻³ (R0L100).

Tabela 10: Módulo de Young (Sonelastic), dureza Shore D e Densidade das amostras estudadas

Amostra	Módulo de Young (GPa)	Módulo de Cisalhamento (GPa)	Poisson	Dureza Shore D	Densidade (g.cm ⁻³)
R100L0	4,47 ± 0,06	1,56 ± 0,02	0,44 ± 0,01	83	1,22 ± 0,01
R80L20	4,30 ± 0,10	1,52 ± 0,04	0,41 ± 0,03	81	1,22 ± 0,01
R60L40	3,82 ± 0,07	1,35 ± 0,03	0,41 ± 0,02	81	1,21 ± 0,01
R40L60	3,70 ± 0,07	1,32 ± 0,03	0,40 ± 0,03	80	1,21 ± 0,01
R20L80	3,64 ± 0,08	1,25 ± 0,02	0,46 ± 0,02	78	1,20 ± 0,01
R0L100	3,61 ± 0,06	1,28 ± 0,03	0,41 ± 0,03	73	1,19 ± 0,01

Fonte: Autora (2025)

4.2.6 Teor de gel

O teor de gel das amostras analisadas com diferentes teores de LDO evidencia uma relação direta entre o aumento da concentração de LDO e a redução na densidade de reticulação da rede polimérica. A análise dos dados, conforme a Tabela 11, mostra que amostras com maior proporção de resina epoxídica (R100L0 e R80L20) apresentam teores de gel próximos a 100%. Esse comportamento é compatível com sistemas altamente reticulados, onde a estrutura tridimensional da matriz resiste à dissolução no solvente durante o ensaio (KADAM *et al.*, 2015; MIJA *et al.*, 2021).

Tabela 11: Cálculo de perda de massa através de teor de gel

Amostra	Teor de Gel (%)
R100L0	101,40 ± 0,07
R80L20	100,74 ± 0,84
R60L40	97,12 ± 1,66
R40L60	93,92 ± 0,86
R20L80	93,96 ± 1,02
R0L100	89,08 ± 1,05

Fonte: Autora (2025)

À medida que a proporção de LDO aumenta, observa-se uma queda no teor de gel. Amostras intermediárias, como R60L40, mostram um teor de gel próximo de 97,12%, sugerindo uma transição para uma rede menos densa. Amostras com concentrações elevadas de LDO (R40L60 e R20L80) apresentam teores de gel reduzidos, com valores na faixa de 93,92% e 93,96%. A amostra R0L100 perdeu cerca de 11% de massa na análise, apresentando um teor de gel de 89,08%. Essa redução pode ser atribuída à menor capacidade do LDO de formar ligações cruzadas eficazes na matriz epoxídica, conforme discutido por Mija *et al.* (2021), que identificaram que a inclusão de monômeros baseados em LDO em resinas epoxídicas leva a uma diminuição da densidade de reticulação (LYUBUSHKIN *et al.*, 2023). Estes resultados corroboram com a tendência reportada para o módulo de armazenamento na região elastomérica, que também está associada à densidade de reticulação do material.

A substituição progressiva da resina epóxi pelo LDO resulta em maior solubilidade das frações não reticuladas no solvente, conforme observado na norma ASTM D2765, que relaciona teores de gel reduzidos a estruturas poliméricas menos reticuladas e mais suscetíveis à extração (KADAM *et al.*, 2015).

Esses resultados corroboram a literatura existente, que destaca o impacto do LDO como um monômero de base renovável com propriedades únicas. Embora ele promova a sustentabilidade e reduza a toxicidade em comparação a sistemas petroquímicos tradicionais, sua compatibilidade limitada com sistemas altamente reticulados representa um desafio significativo para aplicações que demandam estabilidade térmica e resistência mecânica (CHARBONNEAU *et al.*, 2018; LYUBUSHKIN *et al.*, 2023). Portanto, o teor de gel das amostras analisadas ilustra claramente o efeito da incorporação de LDO na reticulação de resinas epoxídicas,

demonstrando potencial para aplicações específicas, mas com limitações para usos que exigem alta densidade de reticulação.

4.2.7 Tempo de gel

O tempo de gel é identificado como o ponto em que os módulos viscoelásticos G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) se cruzam em um gráfico de análise reológica. Este ponto marca a transição de um estado líquido viscoelástico para um estado sólido viscoelástico, indicando o início da formação da rede polimérica (LAVAUX *et al.*, 2024).

Na formulação R0L100, Figura 19A, composta exclusivamente por LDO (100%), o cruzamento dos módulos ocorre após 40,9 minutos. Esse resultado reflete a menor reatividade desta composição em comparação às formulações que contêm DGEBA, uma vez que a resina contendo LDO apresenta um processo de gelificação mais lento devido à ausência de grupos reativos adicionais (MIJA *et al.*, 2021; LAVAUX *et al.*, 2024).

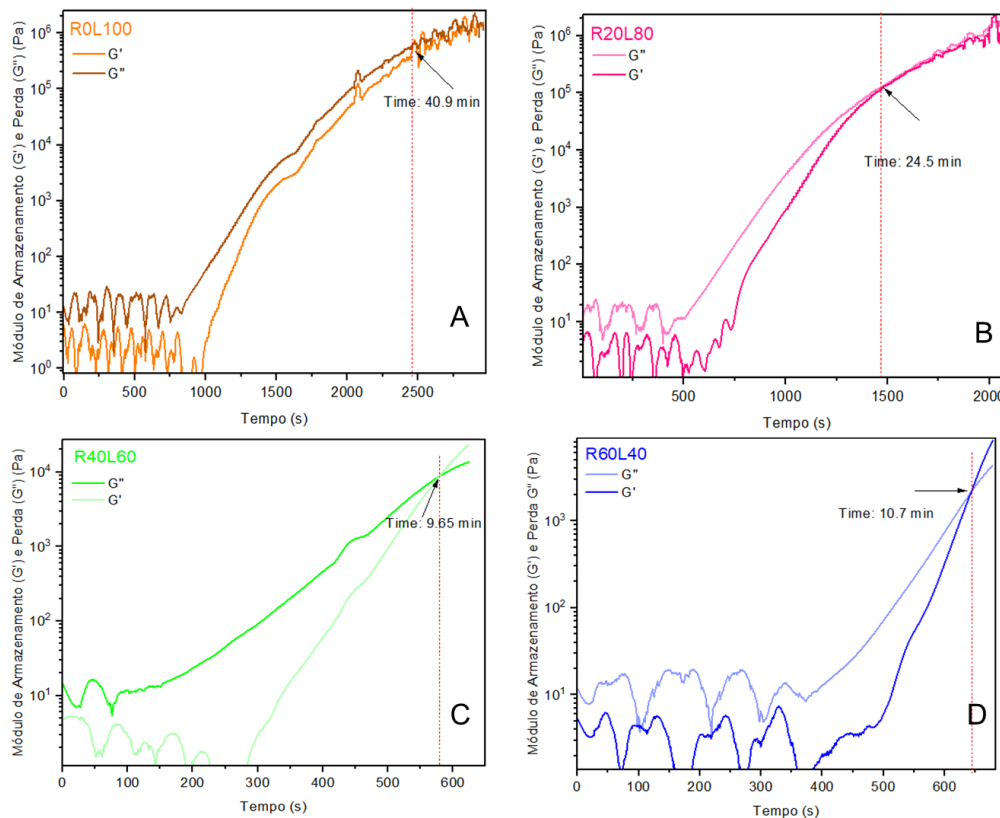
Por outro lado, na formulação R20L80, Figura 19B, contendo 20% de resina epoxídica e 80% de LDO, o cruzamento dos módulos ocorre em 24,5 minutos. Este tempo reduzido em relação à formulação R0L100 pode ser atribuído à maior funcionalidade epoxídica e à reatividade dos grupos presentes, proporcionada pelo teor de DGEBA, que acelera a formação da rede polimérica (ORTIZ *et al.*, 2022; LYUBUSHKIN *et al.*, 2023).

Nas formulações R40L60 e R60L40, Figuras 19C e 19D, o cruzamento dos módulos acontece em ~ 10 minutos. Este resultado representa o menor tempo de gel dentre todas as formulações analisadas, sugerindo que o equilíbrio entre os componentes epóxi e LDO nesta proporção favorece uma rápida formação da rede polimérica (ARARUNA *et al.*, 2024; LAVAUX *et al.*, 2024). Na temperatura de 110 °C, não foi possível testar formulações com um maior teor de resina, em função do curto tempo disponível para equilíbrio do sistema e início do aumento dos valores de módulo, até o cruzamento de valores. Para estes sistemas (amostras R80L20 e R100L0), acredita-se que o tempo de gel ocorra, a 110 °C, em tempos menores do que 10 min.

Esses resultados destacam a influência da proporção entre resina epoxídica e LDO na velocidade de formação da rede polimérica. A possibilidade de ajustar as propriedades de cura conforme a aplicação desejada é uma estratégia promissora para o desenvolvimento de materiais bio, otimizando a funcionalidade e reduzindo a

dependência de derivados petroquímicos (MIJA *et al.*, 2021; LYUBUSHKIN *et al.*, 2023; LAVAUX *et al.*, 2024).

Figura 19: Tempo de gel das amostras estudadas



Fonte: Autora (2025)

5 CONCLUSÕES

As conclusões deste estudo fornecem uma análise dos efeitos da incorporação de diferentes teores de dióxido de limoneno (LDO) em resinas epoxídicas à base de DGRBA, considerando tanto a viabilidade de substituição parcial da resina quando a influência do LDO nas propriedades térmicas, mecânica, viscoelástica e dinâmico-mecânicas.

Na etapa 1, observou-se que as amostras contendo até 60% em massa de LDO apresentaram valores de temperatura de transição vítrea (T_g), por DMA, na faixa de 98 °C a 104 °C, com manutenção do módulo de armazenamento a 30 °C entre 1718 e 1774 MPa para até 20% de LDO, a redução para 1449 a 1584 MPa em teores superiores. Verificou-se, ainda, redução na estabilidade térmica com o aumento do teor de LDO e presença de entalpia residual, sugerindo cura incompleta, confirmada pela presença de anéis oxirano não reagidos (análises de DSC e FTIR). Apesar destas limitações, conclui-se que a substituição de até 60% da resina epoxídica por LDO é viável, mantendo propriedade mecânicas compatíveis com aplicações industriais, quando utilizadas as condições de cura propostas pelo fornecedor.

Complementarmente, na etapa 2, a avaliação detalhada dos efeitos do LDO revelou que a T_g , medida por DSC variou de 106,4 °C na amostra sem LDO (R100L0) até 85,5 °C na amostra 100% de LDO (R0L100), evidenciando uma redução progressiva na T_g com o aumento do teor de LDO. Este resultado reforça os dados apresentado na etapa 1, ao indicar que a T_g nas amostras com até 60% de LDO (R40L60) situa-se entre valores, coerentes com a faixa de 98 °C a 104 °C observada anteriormente. Ademais, a etapa 2 confirmou que o tempo de cura influencia diretamente essas propriedades, sendo que a extensão do tempo de cura resultou em melhores T_g para as amostras contendo LDO corroborando a necessidade de ajustes nas condições de cura já mencionada na etapa 1.

Além disso, a etapa 2 revelou que a viscosidade foi significativamente afetada pela incorporação de LDO, sendo a amostra R100L0 a mais viscosa, enquanto R0L100 apresentou a menor viscosidade, destacando o efeito diluente reativo do LDO. Também foi registrada redução no módulo de Young e na dureza Shore D com o aumento do teor de LDO, em consonância com a redução no módulo de armazenamento descrita na etapa 1. A análise de DMA demonstrou um comportamento não linear nas propriedades viscoelásticas, o pico do módulo de perda

aumentou de 304,35 MPa (R100L0) para 339,66 MPa (R80L20), reduzindo em amostras com maior teor de LDO, como R60L40 (252,74 MPa) e R0L100 (247,55 MPa). Tal comportamento sugere uma reorganização das ligações intermoleculares que afeta a dissipação de energia, com impacto na resistência mecânica, complementando a conclusão anterior sobre a influência do LDO na estabilidade térmica e mecânica.

Por fim, a etapa 2 reforça que formulações com até 40% de LDO (R60L40) apresentam propriedades otimizadas para aplicações como revestimentos e adesivos, enquanto teores superiores, apesar de favorecerem a fluidez (tempo de gel reduzido de 40,9 min em R0L100 para 9,65 min em R40L60), comprometem a rigidez e a estabilidade térmica, restringindo seu uso em aplicações estruturais. Ambos os resultados sustentam a viabilidade parcial da substituição de DGEBA por LDO, desde que considerados os limites de concentração e ajustadas as condições de cura, conforme demonstrado nas duas etapas de estudo.

5.1 Possibilidades de trabalhos futuros

Para aprofundar o entendimento das propriedades dos materiais desenvolvidos e ampliar suas aplicações industriais, algumas direções de pesquisa se mostram promissoras. A investigação detalhada da temperatura de transição vítrea (T_g) é essencial, uma vez que algumas formulações apresentaram comportamento anômalo, especialmente na composição R80L20. Técnicas complementares podem ser empregadas para elucidar as interações específicas entre as cadeias poliméricas e o LDO, possibilitando um melhor entendimento das variações estruturais que influenciam a T_g .

Outra questão relevante refere-se à reatividade do LDO durante o processo de cura, uma vez que a redução do teor de gel observada em formulações com maior concentração de LDO sugere que nem todos os grupos epóxidos participam efetivamente da reticulação. Modificações no sistema de catalisadores e variação da temperatura de cura podem otimizar esse processo, garantindo maior eficiência na formação da rede polimérica e aprimorando a estabilidade térmica do material.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA O. R.; SÁNCHEZ H. R. S.; LEDEZMA P. A. S.; GARCÍA V. A. E. Synthesis of a Curing Agent Derived from Limonene and the Study of Its Performance to Polymerize a Biobased Epoxy Resin Using the Epoxy/Thiol-Ene Photopolymerization Technique. *Polymers*, v. 14, n. 11, p. 2192, 2022. doi.org/10.3390/polym14112192.
- AHMAT, Y. M.; KALIAGUINE, S. Oxone in microemulsion for diastereoselective epoxidation of R-limonene to trans-limonene dioxide. *Chemical Engineering Journal*, v. 483, p. 149178, 2024. Disponível em: doi.org/10.1016/j.cej.2024.149178
- ARARUNA, T., SOUSA, J.F., KRUGER, R.H.. Desenvolvimento ecológico de novos polímeros biodegradáveis e renováveis com base em monômeros di(met)acrilados e acrilamidados derivados de dióxido de limoneno. *J Polym Environ* (2024). doi.org/10.1007/s10924-024-03406-2
- ASTM International. Método de teste padrão para módulo de Young dinâmico, módulo de cisalhamento e razão de Poisson por excitação de impulso de vibração. ASTM E1876: 2015. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- ASTM International. Método de teste padrão para propriedade de borracha — Dureza do durômetro. ASTM D2240: 2023. West Conshohocken: ASTM International, 2023.
- ASTM International. Métodos de teste padrão para densidade e gravidade específica (densidade relativa) de plásticos por deslocamento. ASTM D792-95. West Conshohocken: ASTM International, 1995.
- AUGUSTSSON, C. *NM epoxy handbook*. Nils Malmgreen AB, 2004.
- AUVERGNE, R.; CAILLOL, S.; DAVID, G.; BOUTEVIN, B.; PASCAULT, J.P. Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future. *Chemical Reviews*, v. 114, p. 1082-1115, 2014. Disponível em: doi.org/10.1021/cr3001274.
- BIRON, M. Outline of the Actual Situation of Plastics Compared to Conventional Materials. *Thermoplastics And Thermoplastic Composites*, [S.L.], p. 1-30, 2018. Elsevier.
- BONAMIGO, V. M.; RINTJEMA, J.; BRAVO, F.; KLEIJ, A. W.; FRANCO, L; PUIGGALÍ, J. ALEMÁN, C.; ARMELIN, E. *Novel Biobased Epoxy Thermosets and Coatings from Poly(limonene carbonate) Oxide and Synthetic Hardeners*. ACS Sustainable

Chemistry & Engineering, v. 10, p. 2708-2719, 2022. 10.1021/acssuschemeng.1c07665.

BRITO, C. A.; SILVINO, A. C. A Brief Review of the Use of Limonene Derivative as a Promising Monomer in the Synthesis of Biodegradable Polymers. *Revista Virtual de Química*, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 1017-1041, 2021. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). doi.org/10.21577/1984-6835.20210031.

CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO JR., S. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. ed. São Carlos: Artliber, 2006.

CANEVAROLO JR., S. *Técnica de caracterização de polímeros*. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2004.

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.

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.

COELHO, F. M.; VIEIRA, R. P. Simulação de diferentes condições reacionais na polimerização via radicais livres de D-limoneno. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)*, 2019.

COSTA, A. P. O.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. 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. *Polímeros*, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 146-150, 29 abr. 2011. FapUNIFESP (SciELO). doi.org/10.1590/s0104-14282011005000022.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 37-44, abr./jun. 1999.

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.

DE MIRANDA, M. I.; BICA, C.; SAMIOS, D. *Polymer*. v. 38, n. 10, p. 4943–4845, 1997.

DOW CHEMICAL. *Formulating with Dow epoxy resin*. Boletim Técnico n. 296-346-1289, 1996. p. 23.

GHANBARI, E.; PICKEN, S. J.; VAN ESCH, J. H. Analysis of differential scanning calorimetry (DSC): determining the transition temperatures, and enthalpy and heat capacity changes in multicomponent systems by analytical model fitting. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, [S.L.], v. 148, n. 22, p. 12393-12409, 26 set. 2023. Springer Science and Business Media LLC. doi.org/10.1007/s10973-023-12356-1.

HARA, O. *Curing Agents for Epoxy Resin*. Three Bond Technical News, [s.l.]: Three Bond Co., Ltd., 1990.

JANZEN, D. A.; DINIZ, M. F.; AZEVEDO, J. B.; PINTO, J. R. A.; SANCHES, N. B.; DUTRA, R. C. L. Qualitative and quantitative evaluation of epoxy systems by Fourier transform infrared spectroscopy and the flexibilizing effect of mercaptans. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 93, n. 2, p. e20200799, 2021. DOI: 10.1590/0001-3765202120200799.

JÚNIOR M.; PASTORE, G. M. *Biotransformação de limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas*. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 382-387, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000200026.

KADAM, 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.

KERCHE, E. F., SILVA, V. D., FONSECA, E., SALLES, N. A., SCHREKKER, H. S., & AMICO, S. C. (2021). Epoxy-based composites reinforced with imidazolium ionic liquid-treated aramid pulp. *Polymer*, 226, 123787. Disponível em: doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123787.

LAVAUX, V., & LALEVÉE, J. (2024). Epoxy curing in mild and eco-friendly conditions: Towards bisphenol A-free systems. *Progress in Polymer Science*, 157, 101873. Disponível em: doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2024.101873.

LEE, H.; NEVILLE, K. *Handbook of epoxy resins*. New York: McGraw-Hill, 1967.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI JUNIOR, Heitor. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polymeric Composite Materials. *Scientia Cum Industria*, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 48-60, 20 mar. 2016. Universidade Caxias do Sul. doi.org/10.18226/23185279.v4iss1p48

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 & Engineering*, [S.L.], v. 10, n. 21, p. 7169-7179, 19 maio 2022. American Chemical Society (ACS). doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01553.

LUO, J.; DEMCHUK, Z.; ZHAO, X.; SAITO, T.; TIAN, M.; SOKOLOV, A. P.; CAO, P.-F. Elastic vitrimers: Beyond thermoplastic and thermoset elastomers. *Matter*, v. 5, p. 1391–1422, 2022. DOI: doi.org/10.1016/j.matt.2022.04.007.

LYUBUSHKIN, R.A.; CHERKASHINA, N.I.; PUSHKARSKAYA, D.V.; MATVENKO, D.S.; SCHHERBAKOV, A.S.; RYZHKOVA, Y.S. Polímeros Renováveis Derivados do Limoneno. *Engenharia Química*, v. 1, pág. 8, 2023. doi.org/10.3390/chemengineering7010008

MATHEW, V. R.; JOSEPH, G.; ARYADEVI, G. Synthesis and characterization of epoxy-ZnO nanocomposites: investigating their optical, thermal, and electrochemical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 35, p. 1786, 2024. doi.org/10.1007/s10854-024-13554-9.

MATTAR, N.; ANDA, A. R. de; VAHABI, H.; RENARD, E.; LANGLOIS, V. Resorcinol-Based Epoxy Resins Hardened with Limonene and Eugenol Derivatives: from the synthesis of renewable diamines to the mechanical properties of biobased thermosets. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, [S.L.], v. 8, n. 34, p. 13064-13075, 23 jul. 2020. American Chemical Society (ACS). doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04780.

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.

MOREIRA, V. B.; ALEMÁN, C.; R., J.; BRAVO, F.; KLEIJ, A. W.; ARMELIN, E. A biosourced epoxy resin for adhesive thermoset applications. *ChemSusChem*, v. 15, n. 7, p. e202102624, 2022. Disponível em: doi.org/10.1002/cssc.202102624.

MORINAGA, H.; SAKAMOTO, M. Synthesis of multi-functional epoxides derived from limonene oxide and its application to the network polymers. *Tetrahedron Letters*, [S.L.], v. 58, n. 25, p. 2438-2440, jun. 2017. Elsevier BV. doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.05.021.

NIKAFSHAR, S.; ZABIHI, O.; HAMIDI, S.; MORADI, Y.; BARZEGAR, S.; AHMADI, M.; NAEBE, M. A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA. *Rsc Advances*, [S.L.], v. 7, n. 14, p. 8694-8701, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).

OLIVEIRA, E. R. M. de; VIEIRA, R. P. Synthesis and Characterization of Poly(limonene) by Photoinduced Controlled Radical Polymerization. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, n. 4, p. 10924-10930, 2020. Disponível em: doi.org/10.1007/s10924-020-01823-7

ORTIZ, R. A.; SÁNCHEZ HUERTA, R. S.; LEDEZMA PÉREZ, A. S.; GARCÍA VALDEZ, A. E. Synthesis of a curing agent derived from limonene and the study of its performance to polymerize a biobased epoxy resin using the epoxy/thiol-ene photopolymerization technique. *Polymers*, v. 14, n. 6, p. 2192, 2022. Disponível em: doi.org/10.3390/polym14112192

PIERAU, L., ELIAN, C., AKIMOTO, J., ITO, Y., CAILLOL, S., & Versace, D.-L. (2022). Bio-sourced monomers and cationic photopolymerization–The green combination towards eco-friendly and non-toxic materials. *Progress in Polymer Science*, 127, 101517. Disponível em: doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101517.

PIOTR, C; SIENKIEWICZ, Anna. *Synthesis of Bio-Based Epoxy Resins*. In: PARAMESWARANPILLAI, Jyotishkumar; RANGAPPA, Sanjay Mavinkere; SIENGCHIN, Suchart; JOSE, Seno (Eds.). *Bio-Based Epoxy Polymers, Blends, and Composites: Synthesis, Properties, Characterization, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2021. p. 1-30.

RATNA, D.; JAGTAP, S. B.; NIMJE, R.; CHAKRABORTY, B. C. Cure kinetics and thermal degradation characteristics of epoxy/polyetheramine systems. *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, [S.L.], v. 149, n. 3, p. 1073-1087, 15 dez. 2023. Springer Science and Business Media LLC. doi.org/10.1007/s10973-023-12737-6.

SAUNDERS, K. J. *Epoxyes*. In: Organic Polymer Chemistry. 2^a ed. London: Springer, 1988. p. 413-435.

SCHUTZ, L.; KAZEMI, F.; MACKENZIE, E.; BERGERON, J.-Y.; GAGNON, E.; CLAVERIE, Jerome P. *Trans-limonene dioxide, a promising bio-based epoxy monomer*. Journal of Polymer Science, v. 59, p. 321–328, 2021. 10.1002/pol.20200822.

SHENG, Q.; CHEN, Q.; GU, W.; WANG, R.; GU, X.; LIU, J.; SUN, T.; CHEN, Y.; SUN, J.; ZHANG, S.. The study of curing behavior and thermo-mechanical properties of epoxy adhesives with different anhydrides. Polymer, [S.L.], v. 307, p. 127342, jul. 2024. Elsevier BV. doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127342.

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.

SOTO, M.; KOSCHEK, K. Diastereoisomeric diversity dictates reactivity of epoxy groups in limonene dioxide polymerization. *eXPRESS Polymer Letters*, Bremen, v. 12, n. 6, p. 583–589, jun. 2018. Disponível em: doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.48.

YANG, L.; DING, A.; XU, M.; LI, Y.; ZHAO, X.; PENG, J.; LI, X. Caracterização de parâmetros de desempenho de resinas epóxi de encapsulamento com base em um modelo constitutivo viscoelástico. *Polímeros*, v. 16, p. 930, 2024. doi.org/10.3390/polym16070930

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.

ZHU, L. *Identification of microplastics in human placenta using laser direct infrared spectroscopy*. Ciência do Meio Ambiente Total, v. 856, 2022. Disponível em: doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159060.

ZOU, Z.; HARRIS, L. K.; FORBES, K.; HEAZELL, A. Sex-specific effects of bisphenol A on the signaling pathway of ESRRG in the human placenta. *Biology Of Reproduction*,

[S.L.], v. 106, n. 6, p. 1278-1291, 26 fev. 2022. Oxford University Press (OUP).
doi.org/10.1093/biolre/ioac044.