

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

VINICIUS MORAES KIELING DA ROCHA

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE RESINA POLIÉSTER
PROVENIENTE DE FONTE RENOVÁVEL**

PORTO ALEGRE

2018

VINICIUS MORAES KIELING DA ROCHA

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE RESINA POLIÉSTER
PROVENIENTE DE FONTE RENOVÁVEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

**Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico
Co-orientador: Dr. Heitor Luís Ornaghi Júnior**

**Porto Alegre
2018**

VINICIUS MORAES KIELING DA ROCHA

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE RESINA POLIÉSTER
PROVENIENTE DE FONTE RENOVÁVEL**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Co-Orientador: Dr. Heitor Luís Ornaghi Júnior

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanetes Santana – UFRGS _____

Prof. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall – UFRGS _____

Prof. Dr. Matheus Poletto – UFRGS _____

AGRADECIMENTOS

Ao orientador e co-orientador Sandro Campos Amico e Heitor Luiz Ornaghi Júnior pela orientação e por compartilharem conhecimentos que auxiliam no desenvolvimento deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa da professora Dra. Maria Odila Hilário Cioffi, especialmente a Dra. Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini e ao Me. Daniel Magalhães de Oliveira, pela disponibilização do uso dos equipamentos e pela troca de ideias.

Aos professores do PPGEM-UFRGS, por terem compartilhado conhecimentos que auxiliaram na minha qualificação profissional.

Aos bolsistas e funcionários do LPOL-UFRGS pelo apoio e momentos de descontração.

À Elekeiroz pelo fornecimento das resinas e pela prestação, quando necessário.

Aos meus pais, meus tios, minha avó, demais familiares e meus amigos, em especial Augusto Ferreira Bonatto, Henrique Bracht Maino, Igor Simon e Victória Rafaela Ritzel Marcon, pelo apoio, incentivo e momentos de descontração.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, analisou-se a degradação térmica de duas resinas poliésteres insaturadas orto-ftálicas, uma comercial e outra sendo uma alternativa. Por conta destes materiais serem usados em lugares fechados, por questões de segurança, é importante ter o conhecimento da sua degradação térmica. Sendo que o foco deste trabalho foi analisar a estabilidade térmica, a cinética de degradação e a determinação dos mais prováveis mecanismos de degradação. A estabilidade térmica foi determinada utilizando o método de Doyle para a faixa de temperatura entre 25 e 800 °C. A cinética de degradação foi baseada na utilização dos métodos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger e o de Coats-Redfern modificado. Para a determinação dos mais prováveis mecanismos de degradação, foram utilizados os métodos de Criado, Coats-Redfern e também curvas mestras na forma diferencial. A simulação das curvas termogravimétricas (TGA), da cinética de degradação, dos mais prováveis mecanismos de degradação e da predição do tempo de vida das resinas foi realizada no *software Netzsch – Thermokinetics*. Os valores para o Modelo Integral de Decomposição de Temperatura (IPDT) para a resina alternativa foram maiores para todas as taxas de aquecimento quando comparado com a resina tradicional, logo apresentando maior estabilidade térmica. E as energias de ativação (E_a) foram maiores para a resina tradicional. Os mais prováveis mecanismos de degradação foram do grupo A (nucleação e crescimento) pelo método de Criado, do grupo D (difusão) para o método de Coats-Redfern, e dos grupos D (difusão) e L (cisão aleatória) pelo método de curvas mestras. Na simulação das curvas de TGA, houve divergências entre as curvas experimentais e simuladas nas regiões de início e fim do processo de degradação. Na simulação das E_a , os valores foram muito próximos dos calculados manualmente para as duas resinas estudadas. Para a simulação dos mais prováveis mecanismos de degradação, o grupo mais provável foi o D (difusão), o que coincidiu com o que foi determinado pelo método de Coats-Redfern e por meio de curvas mestras. Quando simulado o tempo de vida da resina das resinas, a resina alternativa mostrou perder menos massa quando comparada com a resina tradicional para todas as isotermas, exceto para a de 300 °C, sendo esta a temperatura limite de utilização. Por fim, foi definido que o processo de degradação das duas resinas se divide em difusão (para valores de conversão até 0,5) e, posteriormente, cisão aleatória (para valores de conversão acima de 0,5).

Palavras-chave: Poliéster insaturada; cinética de degradação; método de Kissinger; método de Flynn-Wall-Ozawa.

ABSTRACT

This present work analyzed the thermal degradation of two unsaturated polyester orthophalic resins, one commercial and another its green alternative. These materials are used in close places and because of the safety, is important know about the thermal degradation. The focus of was analyzed the thermal stability, degradation kinetic and most probable degradation mechanisms. The thermal stability was determinate using the Doyle method for the range of temperature between 25 and 800 °C. The degradation kinetic was based on the use of the Friedman, Flynn-Wall-Ozawa and Coats-Redfern modified methods. For determine the most probable degradation mechanisms were used the Criado and Coats-Redfern methods, and a master plots in differential form of the equations of solid state. The simulation of TGA curves, kinetic degradation, most probable degradation mechanisms and the life time prediction were made in the Netzsch – Thermokinetics software. The Integral Procedural Decomposition Temperature (IPDT) values for the alternative resin were bigger for all heating rates when compared to the traditional resin, thus presenting a bigger thermal stability. Ans the activation energies (E_a) were bigger for the traditional resin. The most probable degradation mechanisms were from group *A* (nucleation and growth) for Criado method, from group *D* (diffusion) for Coats-Redfern method and from groups *D* (diffusion) and *L* (random scission) for the master plots method and were the same for all resins used at this work. In the simulation of TGA curves, there was a difference between the real and the simulate curves at the beginning and end of the degradation process. In the simulation of E_a , the E_a values were close to those calculated manually for the two polyester resins. In the simulation of degradation mechanisms, the most probable mechanism was from group *D* (diffusion), and its coincided with the mechanisms determined by Coats-Redfern method and the master plots. About the life time prediction, the alternative resin showed loss less mass when compared to the traditional resin for all isotherms, except for the 300 °C isotherms. And this temperature was gotten as the operating temperature for both resins. Lastly, was defined that the degradation process of both resins is divided in diffusion (to values of conversion up until 0,5) and random scission (to values of conversion above 0,5).

Keywords: Unsaturated polyester; degradation kinetics; Kissinger method; Flynn-Wall-Ozawa method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da resina poliéster ortoftálica [22] e isoftálica [23].	15
Figura 2 – Mecanismo de degradação em um espectrômetro de massa de uma resina poliéster (adaptado de [28]).	17
Figura 3 – Representação dos parâmetros para o cálculo de IPDT (adaptado de [29]).	18
Figura 4 – Esquema para determinação do “ <i>kinetic triplet</i> ” fazendo uso de métodos cinéticos (adaptado de [33]).	23
Figura 5 – Mecanismos de degradação teóricos, conforme o método de Criado.	27
Figura 6 – Curvas mestras para todos os mecanismos de degradação.	28
Figura 7 – Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.	31
Figura 8 – Determinação das temperaturas iniciais e finais de degradação.	32
Figura 9 – Curvas de perda de massa para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ para a resina poliéster tradicional (a) e para a resina poliéster alternativa (b).	35
Figura 10 – Primeira derivada das curvas de perda de massa para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ para a resina poliéster tradicional (a) e para a resina poliéster alternativa (b).	35
Figura 11 – Comparação de curvas termogravimétricas para a taxa de 10 °C.min ⁻¹ para as duas resinas estudadas.	37
Figura 12 – Ajuste para determinação de E_a pelo método de Kissinger (a) e pelo método FWO (b) para a resina tradicional.	38
Figura 13 – Ajuste para determinação de E_a pelo método de Friedman (a) e pelo método de Coats-Redfern modificado (b) para a resina tradicional.	39
Figura 14 – E_a em função de α para os métodos de FWO, Friedman e de Coats-Redfern modificado para a resina tradicional.	40
Figura 15 – Ajuste para a determinação de E_a pelo método de Kissinger (a) e pelo método de FWO (b) para a resina alternativa.	42
Figura 16 – Ajuste para a determinação de E_a pelo método de Friedman (a) e pelo método de Coats-Redfern modificado (b) para a resina alternativa.	43
Figura 17 – E_a em função de α para os métodos de FWO, Friedman e de Coats-Redfern modificado para a resina alternativa.	44
Figura 18 – Mecanismos de degradação teóricos e a curva obtida para a resina poliéster tradicional para a taxa de 5 °C.min ⁻¹ (a) e para a taxa de 10 °C.min ⁻¹ (b).	45
Figura 19 – Mecanismos de degradação teóricos e a curva obtida para a resina poliéster tradicional para a taxa de 20 °C.min ⁻¹ .	46

Figura 20 – Determinação dos mecanismos de degradação (Grupos <i>A, R, D</i> e <i>F</i>) para a resina tradicional pelo método de Coats-Redfern para a taxa de 5 °C.min ⁻¹ (a) e de 10 °C.min ⁻¹ (b).	47
Figura 21 – Determinação dos mecanismos de degradação (Grupos <i>A, R, D</i> e <i>F</i>) para a resina tradicional pelo método de Coats-Redfern para a taxa de 20 °C.min ⁻¹	49
Figura 22 – Determinação do mecanismo de degradação para a resina poliéster tradicional pelo método de curvas mestras para a taxa de 5 °C.min ⁻¹ (a), 10 °C.min ⁻¹ (b) e 20 °C.min ⁻¹ (c).	50
Figura 23 – Determinação do mecanismo de degradação para a resina poliéster tradicional pelo método de curvas mestras para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹	51
Figura 24 – Mecanismos de degradação teóricos e a curva obtida para a resina poliéster alternativa para a taxa de 5 °C.min ⁻¹ (a) e para a taxa de 10 °C.min ⁻¹ (b).	52
Figura 25 – Mecanismos de degradação teóricos e a curva obtida para a resina poliéster alternativa para a taxa de 20 °C.min ⁻¹	53
Figura 26 – Determinação dos mecanismos de degradação teóricos (Grupos <i>A, R, D</i> e <i>F</i>) para a resina alternativa pelo método de Coats-Redfern para a taxa de 5 °C.min ⁻¹ (a) e para a taxa de 10 °C.min ⁻¹ (b).	54
Figura 27 – Determinação dos mecanismos de degradação teóricos (Grupos <i>A, R, D</i> e <i>F</i>) para a resina alternativa pelo método de Coats-Redfern para a taxa de 20 °C.min ⁻¹	54
Figura 28 – Determinação do mecanismo de degradação para a resina poliéster modificada pelo método de curvas mestras para a taxa de 5 °C.min ⁻¹ (a), 10 °C.min ⁻¹ (b) e 20 °C.min ⁻¹ (c).	56
Figura 29 – Determinação do mecanismo de degradação para a resina poliéster modificada pelo método de curvas mestras para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹	57
Figura 30 – Curvas experimentais (linha) e simuladas (pontos) com o <i>software</i> “ <i>Netsch – Thermokinetics</i> ” para as taxas de 5, 10, 20 e 40 °C.min ⁻¹ para a resina tradicional.	58
Figura 31 – Curvas experimentais (linha) e simuladas (pontos) com o <i>software</i> “ <i>Netsch – Thermokinetics</i> ” para as taxas de 5, 10, 20 e 40 °C.min ⁻¹ para a resina alternativa.	58
Figura 32 – Predição do tempo de vida para a resina poliéster tradicional (a) e para a resina poliéster alternativa(b).	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Determinação de energia de ativação para diferentes métodos (adaptado de [36]).	20
Tabela 2– Representação esquemática e modos de reação dos mecanismos de degradação de estado sólido: modo derivado e integral (adaptado de [36]).	22
Tabela 3 – Modos de reação dos mecanismos de degradação de estado sólido: modo derivado (adaptado de [50])......	25
Tabela 4 – Valores dos parâmetros c , n e m da Equação (19) para ajustar a cisão aleatória para diferentes valores de L (adaptado de [50]).	25
Tabela 5 – Propriedades da resina poliéster insaturada ortoftálica (modificado de [81]).	30
Tabela 6 – Valores obtidos para a determinação do IPDT para as resinas poliésteres tradicional e alternativa.	36
Tabela 7– Temperaturas de pico das curvas da primeira derivada das curvas de perda de massa para as resinas poliésteres tradicional e alternativa.	36
Tabela 8– Comparação dos valores de IPDT.	37
Tabela 9 – E_a e $\ln(A)$ médios para os métodos utilizados.....	39
Tabela 10 – E_a e $\ln(A)$ médios para os métodos utilizados..... Erro! Indicador não definido.	
Tabela 11 – E_a e $ r^2 $ para todos os grupos de mecanismos de degradação para a taxa de 10 °C.min ⁻¹	48
Tabela 12 – E_a e $ r^2 $ para todos os mecanismos de degradação para a taxa de 10 °C.min ⁻¹	55
Tabela 13 – Valores de $F_{test} < 3$ para a resina poliéster insaturada tradicional.	59
Tabela 14 – Valores de $F_{test} > 3$ para a resina poliéster insaturada tradicional.	60
Tabela 15 – Valores de $F_{test} < 3$ para a resina poliéster insaturada alternativa.....	60
Tabela 16 – Valores de $F_{test} > 3$ para a resina poliéster insaturada alternativa.....	61

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial
A*	Razão de área da curva experimental total no termograma de TGA
ASTM	<i>American society for testing and materials</i>
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise termogravimétrica diferencial
E _a	Energia de ativação
E _{ISO}	Energia de ativação média englobando todos os métodos
E _{MED}	Energia de ativação média para cada método
FWO	Método de Flynn-Wall-Ozawa
f(α)	Função da conversão
g(α)	Modelo integral da reação
ICTAC	Confederação internacional de análise térmica e calorimétrica
IPDT	Modelo de decomposição integral de temperatura
K*	Razão de área da parte inferior do termograma
k(T)	Constante da taxa de degradação
m ₀ , m _f	Massa no início e no fim do experimento, respectivamente
m _t	Massa no tempo
n	Ordem da reação
P(x)	Função rotacional
R	Constante universal dos gases
r ²	Coefficiente de determinação
S ₁	Área abaixo do gráfico do termograma, excluindo S ₂
S ₂	Área entre a mínima massa residual do termograma e 0% de massa residual
S ₃	Área acima do termograma limitado por 100% de massa residual
t	Tempo
T	Temperatura absoluta
T _i , T _f	Temperatura inicial e final de degradação, respectivamente
TGA	Análise termogravimétrica
T _m	Temperatura de pico da DTA
X	Relação definida por: X= E _a /RT
Z(α)	Mecanismo de degradação

Letras Gregas

α Conversão

β Taxa de aquecimento

$\pi(x)$ Aproximação da integral de temperatura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVO GERAL.....	13
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1 RESINA TERMORRÍGIDA	14
2.2 ESTABILIDADE TÉRMICA	16
2.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	18
2.4 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO	20
2.4.1 Método de Criado	20
2.4.2 Coats-Redfern.....	24
2.4.3 Curvas mestras baseadas na equação cinética generalizada.....	24
2.5 ESTADO DA ARTE	25
2.5.1 Mecanismos de degradação	25
2.5.2 F-Statistics.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 MATERIAIS	30
3.2 MÉTODOS.....	30
3.2.1 Análise termogravimétrica	31
3.2.2 Estabilidade térmica.....	31
3.2.3 Determinação da energia de ativação	32
3.2.4 Predição dos mais prováveis mecanismos de degradação	32
3.2.5 Software Netzsch – Thermokinetics	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 ESTABILIDADE TÉRMICA	34
4.2 PARÂMETROS CINÉTICOS	37
4.2.1 Energia de ativação para a resina poliéster tradicional	37
4.2.2 Energia de ativação para a resina poliéster alternativa	41
4.3 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO	45
4.3.1 Resina poliéster tradicional	45
4.3.1.1 Mecanismo de Criado.....	45
4.3.1.2 Método de Coats-Redfern	47
4.3.1.3 Curvas mestras	49
4.3.2 Resina poliéster alternativa	51
4.3.2.1 Método de Criado.....	51
4.3.2.2 Mecanismo de Coats-Redfern	53
4.3.2.3 Curvas mestras	56
4.4 F-STATISTICS	57
4.5 PREDIÇÃO DO TEMPO DE VIDA	61
5 CONCLUSÕES.....	63
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

A resina poliéster insaturada é a mais utilizada para a fabricação de compósitos poliméricos termorrígidos, por exemplo em materiais elétricos, parte estruturais de automóveis, na construção civil e em materiais utilizados em revestimentos [1-2]. Como esta classe de resina é extensivamente utilizada em locais fechados, é importante, por motivos relacionados à segurança, que se tenha conhecimento aprofundado do seu comportamento térmico, com ênfase em parâmetros de decomposição térmica.

Os parâmetros cinéticos fornecem um maior discernimento sobre o mecanismo de degradação e levam a uma possível predição do comportamento do sistema em uma faixa extrapolada de grau de conversão, tempo e temperatura [3]. O estudo de degradação térmica materiais poliméricos possibilita o conhecimento detalhado dos possíveis produtos e subprodutos gerados do processo de degradação, o que facilitar o posterior tratamento desta classe de materiais [4].

Para a determinação tanto da cinética (energia de ativação) quanto dos possíveis mecanismos de degradação, existem diferentes abordagens e modelos. No caso da cinética, estes se baseiam em métodos isoconversionais tanto diferenciais (como o de Friedman [5]) quanto integrais (como o de Flynn-Wall-Ozawa [6]) [7]. Além destes, também se destaca o método de Kissinger [8], por conta de facilidade na obtenção dos dados necessários para o cálculo da energia de ativação.

Para a determinação dos possíveis mecanismos de degradação, encontra-se o método de Criado, que usa o modelo integral e diferencial das equações de estado sólido [9], e o de Coats-Redfern [10]. Também se pode utilizar *master plots* ou curvas mestras na forma diferencial generalizada, que emprega somente o modo diferencial da equação de estado sólido. Pode-se ainda combinar os métodos de cinética e dos mais prováveis mecanismos de degradação complementarmente, pois assim resultados mais confiáveis podem ser obtidos.

A predição de propriedades em escala de tempo é inviável laboratorialmente, em termos econômicos e por demandar muito tempo, podendo ser realizada analiticamente por diferentes métodos encontrados na literatura, como o *lifetime-prediction* [11]. Estes modelos baseiam-se nos dados de energia de ativação e nos mecanismos de degradação encontrados pelos métodos citados anteriormente.

Também, a substituição de uma resina poliéster insaturada tradicional por alguma alternativa que seja ambientalmente amigável é importante tanto do ponto de vista ambiental como econômico. Segundo a fornecedora (Elekeiroz) da resina selecionada, a resina BIOPOLI

é uma resina poliéster insaturada desenvolvida a partir de base vegetal destinada à fabricação de compósitos. Utilizaram-se matérias primas de fonte renovável e resinas termoplásticas reutilizadas, com uma economia de até 20% dos recursos fósseis usados para produzir resinas tradicionais, porém obtendo um produto com a mesma qualidade no produto final que a resina tradicional.

Ensaio preliminares foram realizados para determinar parâmetros desta resina, como tempo de gel, viscosidade e pico exotérmico de cura, e obtiveram-se valores muito próximos do que são apresentados para a resina tradicional, justificando uma caracterização detalhada da resina BIOPOLI, principalmente em relação à degradação térmica, pois esta resina é comumente utilizada em materiais compósitos reforçados com fibra de vidro sujeitos a variações bruscas de temperatura. Além disso, o estudo de cinética de degradação térmica permite avaliar as temperaturas de degradação juntamente com a energia necessária para o processo de degradação em toda a faixa de temperatura estudada. Também, pode-se ter uma visão de propriedades a longo prazo do uso desses parâmetros cinéticos.

1.1 OBJETIVO GERAL

Comparar as propriedades de degradação térmica de duas resinas poliésteres insaturadas, uma delas utilizada comercialmente para moldagem por transferência de resina e a outra com substituintes provenientes de fontes renováveis na formulação.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Obter as estabilidades térmicas para as resinas por análise de TGA;
- b) Estimar a energia de ativação e o fator pré-exponencial pelo método de Kissinger;
- c) Estimar a energia de ativação e o fator pré-exponencial, em função do grau de conversão, utilizando e comparando os métodos de FWO, Friedman e Coats-Redfern modificado;
- d) Determinar os possíveis mecanismos de degradação pelos métodos de Criado, Coats-Redfern e por meio das curvas metras;
- e) Simular as curvas de TGA, a cinética de degradação, os possíveis mecanismos de degradação e determinar o tempo útil de vida das resinas através das curvas simuladas no *software “Netzsch – Thermokinetics – A software module for the kinetic analysis of thermal Measurements”*.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 RESINA TERMORRÍGIDA

Polímeros podem ser classificados em dois grandes grupos, termoplásticos e termorrígidos. No caso dos termorrígidos, a principal característica é que, no estado sólido, estes não podem ser fundidos ou amolecidos. Portanto, quando submetidos a altas temperaturas, eles simplesmente se decompõem [12].

Resinas termorrígidas podem ser conceituadas como uma classe de materiais de baixa massa molar, geralmente no estado líquido, que quando submetidos a condições propícias e na presença de aditivos específicos, passam por uma reação química que gera um polímero que apresenta em sua estrutura uma alta densidade de ligações cruzadas. Esta reação química é caracterizada como o processo de cura. Estas ligações cruzadas acarretam na alta rigidez e estabilidade desses materiais, tornando-se um material insolúvel e infusível. Este comportamento é o que justifica a denominação “termorrígido” [13].

A resina poliéster insaturada é muito utilizada na produção de compósitos poliméricos por apresentar bom desempenho mecânico, boa reatividade, custo menor em relação à resina epóxi e por ter uma grande variação de formulações que atende os requisitos exigidos nas diferentes áreas do setor de compósitos [14]. Esta resina é formada por uma reação de esterificação, onde um diácido insaturado (ácido fumárico ou anidrido maleico) e um diácido saturado (ortoftálico, isoftálico ou tereftálico) reagem com um diálcool (monoetileno glicol, propileno glicol, etc.), gerando éster e água. Como esta reação acontece nas extremidades da cadeia, torna-se possível obter moléculas com cadeias extremamente longas, com um grande número de grupos ésteres ao longo da cadeia [15-17].

Com a etapa de condensação, há formação de uma resina sólida à temperatura ambiente. Assim, é necessária sua diluição em monômeros específicos que são adicionados à resina e funcionam como solventes, gerando uma menor viscosidade e uma melhor processabilidade [16-17].

Para que ocorra a reação de cura, as ligações duplas entre os átomos de carbono devem ser rompidas com o uso de um iniciador de reação. Calor e radiação podem ocasionar o início, mas um peróxido orgânico é aconselhado para gerar um polímero com características termoestáveis [15-17]. Conforme o tempo de cura, o tempo de gel e as propriedades esperadas, pode-se aditar estas resinas com aceleradores que auxiliam na cura, reagindo com o iniciador peróxido e formando radicais livres [16. 18].

Após o processo de cura, realizado a uma temperatura e por um tempo específico, geralmente é realizado o processo de pós-cura a uma maior temperatura. Este processo ocorre em duas etapas. A primeira tem como objetivo evitar alguma eventual modificação química quando estiver em serviço, e a segunda almeja eliminar tensões residuais [19].

Quando a rede de reticulação tridimensional é formada, é desencadeada uma competição entre a copolimerização da resina poliéster insaturada com o monômero de estireno e a formação do poliestireno pela polimerização do estireno. A rede tridimensional é considerada um conjunto de vértices, que representam o centro dos átomos, unidos por ligações covalentes de curta distancia que existem em quaisquer dois pontos dos vértices [20].

Por conta da natureza insaturada da resina, não se alcança 100% da transformação, pois algumas ligações insaturadas continuarão no produto final. Dependendo das condições a que o processo foi submetido, alguns monômeros ou outras moléculas podem permanecer após a cura. Estas insaturações remanescentes no polímero podem ser pontos de degradação e oxidação posterior, que podem diminuir a vida útil do material, e por isso a taxa de transformação deve ser controlada [21].

As resinas poliésteres mais utilizadas são as do tipo ortoftálica e isoftálica [16], cujas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 1. Nas resinas ortoftálicas, são utilizadas como monômeros em sua composição o ácido ftálico e seu anidrido. Estas apresentam propriedades químicas e mecânicas inferiores às demais, pois há dificuldade em obter polímeros de alta massa molar. O anidrido ftálico é susceptível a se regenerar a partir do ácido ftálico (reação reversível). Isto acentua a presença de moléculas de baixa massa molar tornando este material sensível ao ataque químico [22].

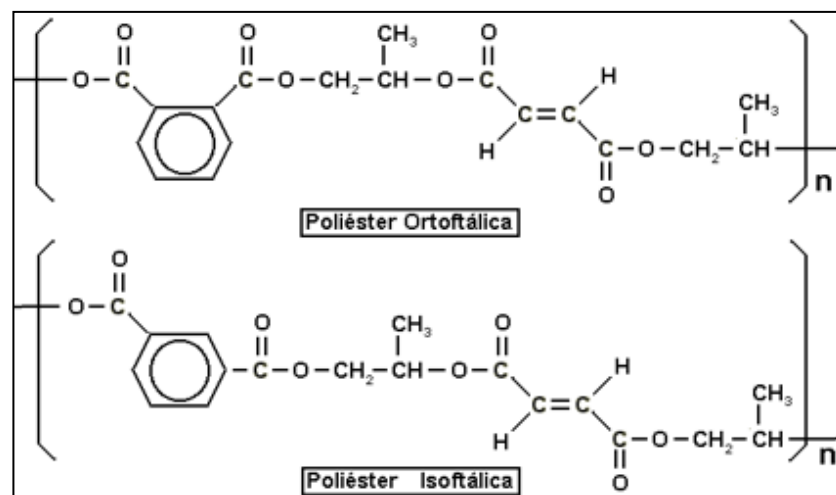


Figura 1 – Estrutura química da resina poliéster ortoftálica [22] e isoftálica [23].

Nas resinas poliésteres insaturadas do tipo isoftálicas, é utilizado como modificador em sua composição o ácido ftálico. Por conta disto, não há formação de anidrido cíclico e não há regeneração, diferentes das resinas ortoftálicas. Sendo assim, podem ser obtidos poliésteres de cadeias mais longas com alta massa molar. Estas cadeias conferem ao material final uma maior resistência mecânica, em impacto, por exemplo, e uma maior resistência química [23].

Sobre a resina poliéster BIOPOLI, as matérias primas utilizadas para a fabricação são oleaginosas de ciclo curto (três a quatro meses), que são renovadas rapidamente, e também óleos transesterificados como, por exemplo, soja e milho. A estrutura química é praticamente a mesma da resina ortoftálica apresentada na Figura 1, então são esperadas propriedades similares às da resina tradicional. Mais informações a respeito da resina BIOPOLI são de sigilo industrial, portanto apenas o produto final será analisado uma vez que informações a respeito da estrutura não podem ser divulgadas.

2.2 ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica é um parâmetro importante para materiais em geral. No caso da resina poliéster a estabilidade térmica foi estudada pelos métodos termogravimétricos. Grassie e outros autores [24-26] indicaram o conceito de cisão das ligações fracas seguido pela descompactação das cadeias poliméricas para explicar a degradação dos polímeros. No caso de polímeros de alta densidade de ligações cruzadas, espera-se primeiro a cisão das reticulações mais tensionadas e também das ligações fracas nas cadeias poliméricas. Sendo assim, a cisão aleatória acontece até que a cadeia chegue a um tamanho crítico que volatilize [27]. O segundo passo da degradação é representado pela cisão das cadeias livres formadas no primeiro passo em fragmentos menores ainda [28].

A Figura 2 apresenta um mecanismo de degradação em um espectrômetro de massas de uma resina poliéster curada à base de bisfenol. O primeiro passo envolve a cisão das ligações cruzadas e a formação do estireno (a) e poliéster linear (b) que posteriormente sobre cisão aleatória [28].

$$IPDT(^{\circ}C) = A^*K^*(T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

$$A^* = \frac{S_1 + S_2}{S_1 + S_2 + S_3} \quad (2)$$

$$K^* = \frac{S_1 + S_2}{S_1} \quad (3)$$

onde: A^* representa a razão de área da curva experimental total do termograma de TGA, K^* representa a razão de área da parte inferior do termograma, T_i representa a temperatura inicial de degradação, e T_f representa a temperatura final de degradação.

Os parâmetros das Equações (1), (2) e (3) estão representados na Figura 3.

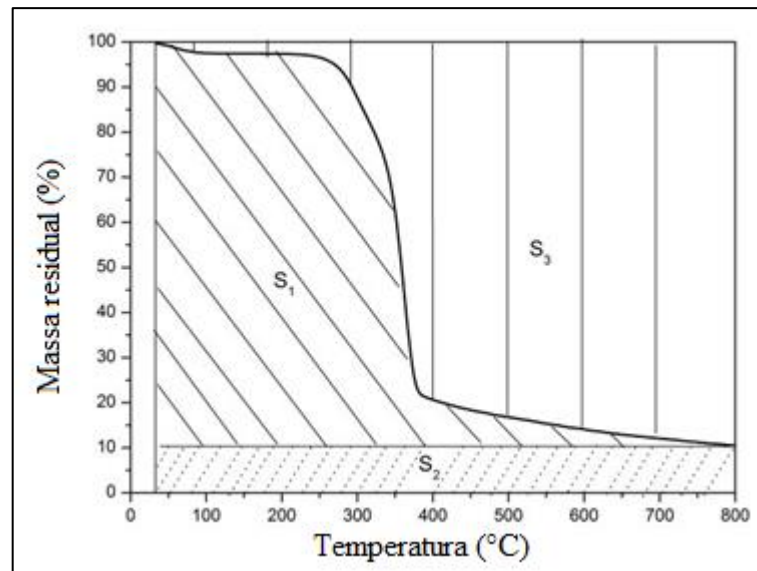


Figura 3 – Representação dos parâmetros para o cálculo de IPDT (adaptado de [29]).

2.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

A análise térmica diferencial (DTA) pode ser utilizada para determinar a cinética de degradação de polímeros, podendo se chegar a valores confiáveis de fator de frequência, energia de ativação e ordem de reação. Para fins de padronização, as recomendações do Comitê Internacional de Análise Térmica e Calorimétrica (ICTAC) foram seguidas nesta dissertação.

Para obter esses valores, é necessário conhecer, inicialmente, o grau de conversão (α), que pode ser determinado pelas relações de massas, como apresentado na Equação (4).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4)$$

onde: α representa o grau de conversão, m_0 representa a massa no início da análise de TGA, m_t representa a massa em um determinado tempo, e m_f representa a massa no fim da análise de TGA.

A equação fundamental para o estudo cinético [34] é apresentada na Equação (5).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5)$$

Compreendendo que $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ e $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ e fazendo algumas substituições, obtém-se a Equação (6).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (6)$$

onde: $d\alpha/dt$ representa a taxa de conversão em função do tempo, A representa o fator de frequência, E_a representa a energia de ativação, R representa a constante universal dos gases, T representa a temperatura absoluta, e $f(\alpha)$ parte diferencial da reação.

Adiciona-se o termo $\beta = dT/dt$, que representa a taxa de aquecimento, obtém-se a Equação (7).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (7)$$

Dentre os três parâmetros cinéticos a serem obtidos (A , E_a , $f(\alpha)$), a E_a pode ser determinada por alguns métodos, como o método isoconversional integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), o isoconversional diferencial de Friedman, o de Kissinger e o de Coats-Redfern modificado. O método de Kissinger leva em consideração a temperatura de pico da primeira derivada da curva de massa (T_{max}), também chamado de DTA [8]. Se a Equação (8) for derivada em relação à temperatura, a expressão resultante tenderá a zero [8]. Com um ajuste de $\ln(\beta/T_{max}^2)$ vs $1/T_{max}$, a E_a pode ser determinada [33].

$$\frac{d[\ln(\beta/T_{max}^2)]}{d(1/T_{max})} = -\frac{E_a}{R} \quad (8)$$

O método isoconversional de FWO é integral. Realizando um ajuste $\log(\beta)$ vs $1/T$ para qualquer valor de α , a inclinação gera $(-E_a/RT)$ [6], como representado na Equação (9).

$$\log\beta = \log(AE_a/Rg(\alpha)) - 2,315 - 0,4567E/RT \quad (9)$$

onde: $g(\alpha)$ representa a parte integral da reação.

No método isoconversional de Friedman, que é derivado, os valores de $(-E_a/RT)$ podem ser obtidos, para qualquer valor de α , realizando o ajuste $\ln(d\alpha/dt)$ vs $1/T$ [5]. A Equação (10) representa este método.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

Há ainda o método de Coats-Redfern modificado. Este consiste na aplicação de taxas de multi-aquecimento na equação de Coats-Redfern [35], descrita na Equação (11).

$$\ln\left[\frac{\beta}{T^2(1 - (2RT/E_a))}\right] = \ln\left[-\frac{AR}{E_a \ln(1 - \alpha)}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Plotando o lado esquerdo da Equação (11), para cada taxa de aquecimento, em função de $1/T$, a inclinação das retas resultantes será o termo $(-E_a/RT)$. A solução completa deve ser feita de forma iterativa até que haja uma convergência do valor de E_a . Mas, para uma solução rápida, o termo $(1 - (2RT/E_a))$ do intercepto pode ser considerado uma constante [35].

A Tabela 1 apresenta um resumo dos modelos, as equações fundamentais e o ajuste necessário para obter E_a .

Tabela 1 – Determinação de energia de ativação para diferentes métodos (adaptado de [36]).

Método	Expressão	Ajuste
Kissinger	$\ln(\beta/T_m^2) = \ln[AR/E_a] + (1/T_m)(E_a/R)$	$\ln(\beta/T_m^2)$ vs $1/T_{max}$
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	$\log\beta = \log(AE_a/Rg(\alpha)) - 2,315 - 0,4567 E_a/RT$	$\log\beta$ vs $1/T$
Friedman	$\ln(d\alpha/dt) = \ln[Af(\alpha)] - E_a/RT$	$\ln(d\alpha/dt)$ vs $1/T$
Coats-Redfern modificado	$\ln[\beta/(T^2(1 - 2RT/E_a))]$ $= \ln(-AR/E_a \ln(1 - \alpha)) - E_a/RT$	$\ln(\beta/T^2)$ vs $1/T$

2.4 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO

2.4.1 Método de Criado

A E_a de uma reação de estado sólido pode ser determinada independentemente do mecanismo de degradação. Portanto E_a pode ser determinado por processos isotérmicos ou

dinâmicos. Após a determinação de E_a , o mecanismo de degradação pode ser estimado por Criado [9], através da Equação (12).

$$Z(\alpha) = \frac{(d\alpha/dT)}{\beta} \pi(x) T \quad (12)$$

onde: $Z(\alpha)$ representa o mecanismo de degradação, $d\alpha/dT$ representa a taxa de conversão em função da temperatura, x representa (E_a/RT) , e $\pi(X)$ representa a aproximação integral de temperatura.

Peterson [37] propôs uma relação entre $\pi(x)$ e a função rotacional ($P(x)$), apresentada como Equação (13).

$$\pi(x) = x e^x P(x) \quad (13)$$

Senum e Yang [38] propuseram uma equação rotacional de 4° grau para $P(x)$. Esta foi uma das equações desenvolvidas para estimar a precisão da integral de Arrhenius e permitir uma margem de erro controlada. Para o caso da equação de 4° grau e $x > 20$, o erro esperado é inferior a 10⁻⁵%. A Equação (14) apresenta essa equação de $P(x)$ para o 4°:

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \frac{x^3 + 18x^2 + 86 + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (14)$$

Reunindo as Equações (6), (13) e (14), obtêm-se a Equação (15).

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (15)$$

Com a Equação (15), é possível determinar as equações termogravimétricas mestras. Os modos de reação e representações esquemáticas para reações de estado sólido estão representados na Tabela 2.

Para determinar os mecanismos de reação, deve-se comparar as curvas teóricas (determinada pela Equação (15)) e as curvas experimentais. Estas podem ser obtidas através da Equação (16).

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} P(x) \quad (16)$$

As curvas de Criado também podem ser representadas como reduzidas, escolhendo $\alpha = 0,5$ como referência, conforme apresentado na Equação (17).

$$Z(\alpha) = \frac{z(\alpha)}{z(0,5)} = \left(\frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)} \right)_T = \left(\left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}} \right)^2 \frac{(d\alpha/dT)_\alpha}{(d\alpha/dT)_{0,5}} \right)_E \quad (17)$$

Resumidamente, o primeiro propósito da análise cinética é obter o chamado “*kinetic triplet*”. Isso consiste em determinar os valores de A , E_a e $f(\alpha)$ para um determinado sistema. A Figura 4 mostra um esquema detalhado da determinação do “*kinetic triplet*” conforme a ICTAC [9].

Tabela 2– Representação esquemática e modos de reação dos mecanismos de degradação de estado sólido: modo derivado e integral (adaptado de [36]).

Mecanismo – Reação de Estado Sólido	Representação esquemática	$f(\alpha)$ – Modo de reação	$g(\alpha)$ – Modo de reação
A_2 (Avrami-Erofeev) – Nucleação e crescimento		$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
A_3 (Avrami-Erofeev) – Nucleação e crescimento		$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
A_4 (Avrami-Erofeev) – Nucleação e crescimento		$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
R_1 – Reação controlada no contorno de fase (movimento em uma direção)		1	α
R_2 – Reação controlada no contorno de fase (área contraída)		$(1 - \alpha)^{1/2}$	$2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
R_3 – Reação controlada no contorno de fase (volume contraído)		$(1 - \alpha)^{2/3}$	$3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
D_1 – Difusão em uma dimensão		$1/2 \alpha^{-1}$	α^2
D_2 – Difusão em duas dimensões (equação de Valensi)		$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
D_3 – Difusão em três direções (equação de Jander)		$(3/2)[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}(1 - \alpha)^{2/3}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D_4 – Difusão em três direções (equação de Ginstling-Brounshtein)		$(3/2)[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (2/3)\alpha] - (1 - \alpha)^{2/3}$
F_1 – Nucleação randômica com um núcleo de partículas individual		$1 - \alpha$	$- \ln(1 - \alpha)$
F_2 – Nucleação randômica com dois núcleos de partículas individuais		$(1 - \alpha)^2$	$1/(1 - \alpha)$
F_3 – Nucleação randômica com três núcleos de partículas individuais		$(1/2)(1 - \alpha)^3$	$1/(1 - \alpha)^2$

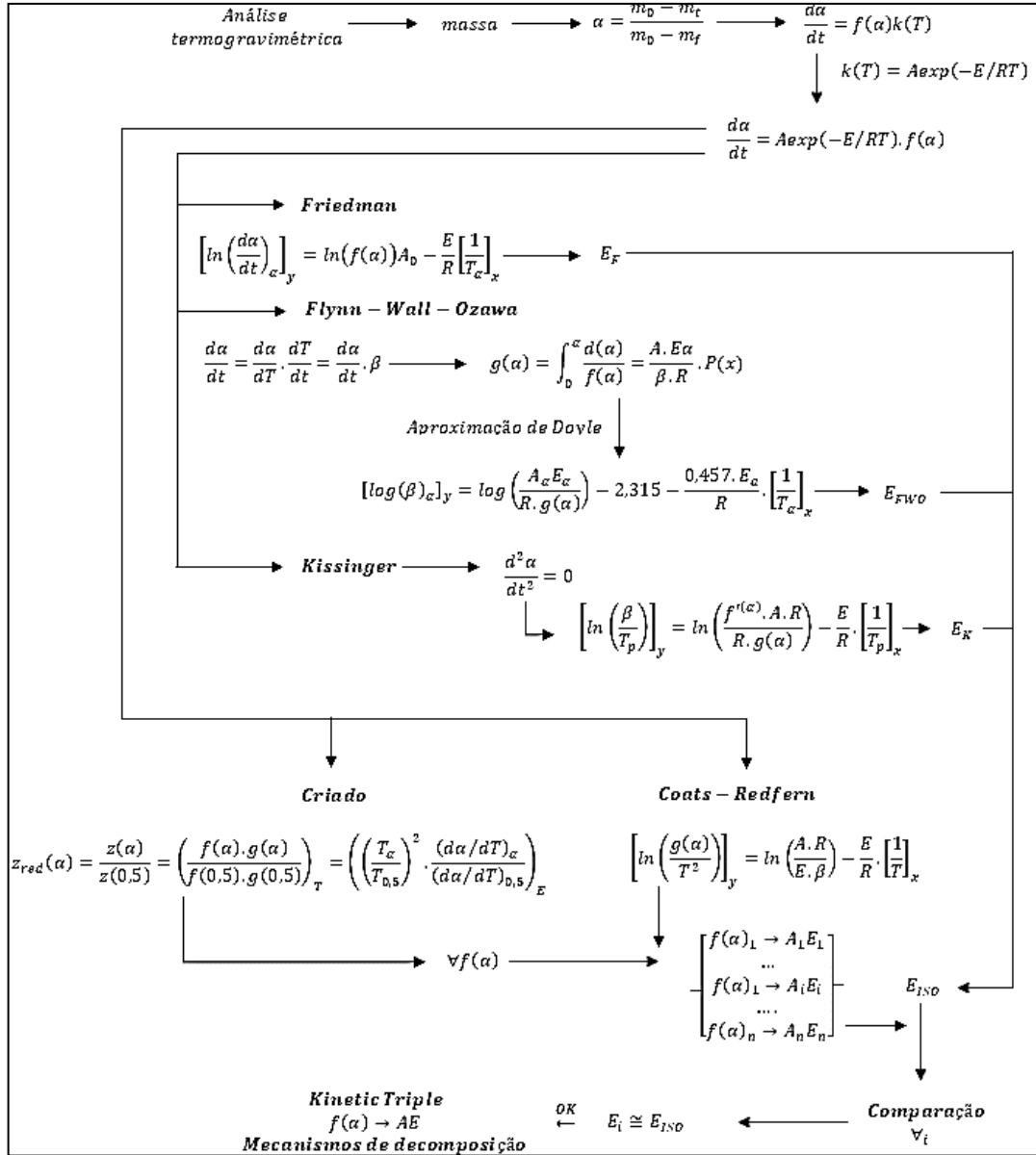


Figura 4 – Esquema para determinação do “kinetic triplet” fazendo uso de métodos cinéticos (adaptado de [33]).

Os mecanismos de degradação do grupo A (A2, A3 e A4) consistem em nucleação e crescimento. A cinética de várias reações de estado sólido tem sido descrita por modelos de nucleação, especificamente, os modelos de Avrami. Essas reações incluem cristalização [39-41], transição cristalográfica [42], decomposição [43], adsorção [44-45], hidratação [46] e dessolvção [47]. Este modelo descreve curvas sinodais de α em função do tempo baseadas na distribuição de energia Maxwell-Boltzmann e incorpora duas constantes das taxas: uma região de aceleração e outra de desaceleração [48].

Os mecanismos de degradação do grupo R (R1, R2 e R3) consistem em reação controlada no contorno de fase. Esses modelos assumem que a nucleação ocorre rapidamente

na superfície do cristal. A taxa de degradação é controlada pelo progresso resultante da reação da interface em direção ao centro do cristal [48].

Os mecanismos de degradação do grupo *D* (*D1*, *D2*, *D3* e *D4*) consistem em difusão. Em reações controladas por difusão, a taxa de formação do produto diminui proporcionalmente com a espessura da camada de barreira do produto [48].

Os mecanismos de degradação do grupo *F* (*F1*, *F2* e *F3*) consistem em nucleação randômica. São os modelos mais simples, pois os mesmos são similares aos modelos usados em cinética homogênea. Nesses modelos a taxa da reação é proporcional a concentração, quantidade ou fração remanescente elevado a uma potência em particular (integral ou fracional) que é a ordem da reação [48].

2.4.2 Coats-Redfern

O modelo de Coats-Redfern é definido pela Equação (18) [49].

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

Plotando $\ln(g(\alpha)/T^2)$ vs $1/T$, a inclinação da reta fornece o valor da E_a e intercepto representa o $\ln(A)$. O modelo que gera o melhor ajuste linear é o escolhido, com R^2 geralmente acima de 0,99 [10].

2.4.3 Curvas mestras baseadas na equação cinética generalizada

Ao se utilizar o ponto de referência como $\alpha = 0,5$, a Equação (19) é obtida [9].

$$\frac{f(\alpha)}{f(0,5)} = \frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{\alpha=0,5}} = \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{\alpha=0,5}} \frac{\exp(E_a/RT)}{\exp(E_a/RT_{0,5})} \quad (19)$$

As curvas mestras podem ser usadas para analisar dados experimentais que são obtidos per meio de aquecimento (i.e. isotérmico, TA, etc.). Se forem utilizados testes isotérmicos, a curva mestra experimental pode ser derivada diretamente de uma única curva isotérmica de $d\alpha/dt$ vs α [9]. Usar somente o modo diferencial das equações além de tornar os cálculos mais simples, possibilita o uso de outros modelos mais recentes que aqueles apresentados por Criado. Estes modelos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Modos de reação dos mecanismos de degradação de estado sólido: modo derivado (adaptado de [50]).

Mecanismo – Reação de Estado Sólido	$f(\alpha)$ – Modo de reação
L_2 – Cisão aleatória	$(\alpha^{1/2} - \alpha)$
L_3 a L_8 – Cisão aleatória	Não há solução simbólica

Por conta das funções diferenciais terem sido propostas assumindo modelos físicos idealizados que não necessariamente ocorrem em sistemas reais, uma expressão foi proposta para a determinação de $f(\alpha)$ [9], descrita pela Equação (20). Esta foi obtida a partir da modificação da equação empírica de Sestake-Berggren [51].

$$f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (20)$$

Os parâmetros c , n e m são variáveis de maximização da função [52]. A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros c , n e m . Estes foram ajustados através da função maximizada no *software Mathcad* [52,53].

Tabela 4 – Valores dos parâmetros c , n e m da Equação (19) para ajustar a cisão aleatória para diferentes valores de L (adaptado de [50]).

L	c	n	m
3	2,080	1,119	0,4
4	2,929	1,057	0,396
5	3,767	1,039	0,391
6	4,597	1,024	0,389
7	5,422	1,020	0,388
8	6,242	1,017	0,386

2.5 ESTADO DA ARTE

2.5.1 Mecanismos de degradação

Vários estudos na literatura focaram na determinação do mecanismo físico-geométrico das reações de estado sólido a partir de curvas mestras [6, 9, 54-63]. Para polímeros, a cinética de degradação é normalmente estudada para termoplásticos devido à maior facilidade de

controle de parâmetros como massa molar e distribuição de massa molar. Para termorrígidos, é normalmente feito o estudo de cinética de cura, e há poucos trabalhos em relação a degradação do material, sendo que estes normalmente compõem a matriz de um compósito. As curvas mestras são curvas teóricas de referência que dependem do modelo cinético, porém são, geralmente, independentes dos parâmetros cinéticos do processo. Em muitos casos, os dados cinéticos experimentais podem ser transformados em curvas mestras experimentais. A comparação das curvas teóricas atribuindo vários modelos cinéticos com a curva experimental permite escolher o modelo cinético ou o tipo de modelo cinético mais apropriado. Assim, o uso das curvas mestras é extremamente útil para análises cinéticas mais detalhadas, podendo evitar uma estimativa incorreta dos parâmetros cinéticos devido a escolhas errôneas do modelo assumindo [64-66].

Sánchez-Jiménez et al. [50] analisaram a degradação térmica do poli (tereftalato de butileno) (PBT). Os ensaios de TGA foram realizados para as taxas de 1, 2, 5 e 10 °C.min⁻¹ além de uma isoterma a 310 °C, e a E_a foi determinada pelo método de Friedman, com valor de $E_{ISO} = 176 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Comparando as curvas mestras teóricas com a curva do PBT, observou-se uma semelhança com modelos de cisão aleatória, embora não houvesse correspondência exata, podendo ser causado por desvios das condições ideais consideradas pelo modelo. Estes resultados concordaram com afirmações da literatura de que modelos de primeira ordem tem a capacidade de descrever a degradação do polímero apenas para altos graus de α [67-68]. As diferenças do modelo para baixos valores de α podem ter ocorrido pois no início da reação a clivagem da cadeia dificilmente produziria perda de massa. Após o avanço da reação, quando as cadeias poliméricas estivessem mais encurtadas, quebras sucessivas começariam a produzir segmentos de cadeia menores, sendo suficiente para vaporizar. Neste ponto, a cisão aleatória se tornou semelhante à curva de reação, podendo dar a falsa impressão de que um processo de cisão aleatória poderia ser descrito por um modelo de primeira ordem com valores altos de α .

Aboulkas et al. [69] estudaram a degradação térmica do PEAD, do PEBD e do PP. Os ensaios de TGA foram realizados para as taxas de 5, 10, 20 e 50 K.min⁻¹. As E_a foram determinadas pelos métodos de Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose, Flynn-Wall-Ozawa e Coats-Redfern. Comparando as curvas dos modelos teóricos de reação de estado sólido (método de Criado) com a curva obtida experimentalmente, as curvas do PEAD e do PEBD se sobrepuseram à curva teórica do mecanismo R2. Já o PP se sobrepôs à curva teórica do mecanismo R3. Sendo assim, o mecanismo R2 foi determinado como o mais provável para PEAD e PEBD, e para o PP foi o mecanismo R3. E estes mecanismos foram confirmados pelo método de Coats-Redfern.

A Figura 5 apresenta todos os mecanismos teóricos definidos. Para haver a determinação do mecanismo para a resina estudada, compara-se as várias curvas teóricas com a curva obtida. Porém, neste caso as curvas teóricas foram comparadas com as curvas obtidas através do método de Criado, que uso como referência $\alpha = 0,5$. Este método foi selecionado por proporcionar uma melhor comparação das curvas para identificar o mecanismo de degradação.

Para elastômeros, o trabalho de Zanchet et al. [70] analisaram duas amostras, uma de borracha natural (amostra de controle) e uma de borracha natural modificada por ativador silanizado derivado de cana-de-açúcar (MDC). Quando houve a comparação da amostra de controle com as curvas teóricas de Criado, a decomposição térmica seguiu: mecanismo de degradação *A* (nucleação e crescimento), depois o mecanismo *R* (reação controlada por limite de fase) e por fim *F* (reação de nucleação aleatória). Já para a amostra MDC, houve modificação dos mecanismos de degradação, com o mecanismo *D* (difusão) para os primeiros valores de α e, após o mecanismo *F* (nucleação aleatória) para maiores valores de α . Notou-se que pela alta heterogeneidade do material (distribuição heterogênea dos reagentes, tamanho de partícula, entre outros), desvios foram observados em relação aos modelos ideais. Mesmo que a decomposição térmica da borracha tenha seguido algumas regras de decomposição com certas E_a , houve dificuldade em distinguir e modelar sua decomposição térmica, por conta dos diferentes componentes presentes, com grandes variações nas amostras de MDC. E que a adição do MDC modificou o mecanismo de degradação de estado sólido.

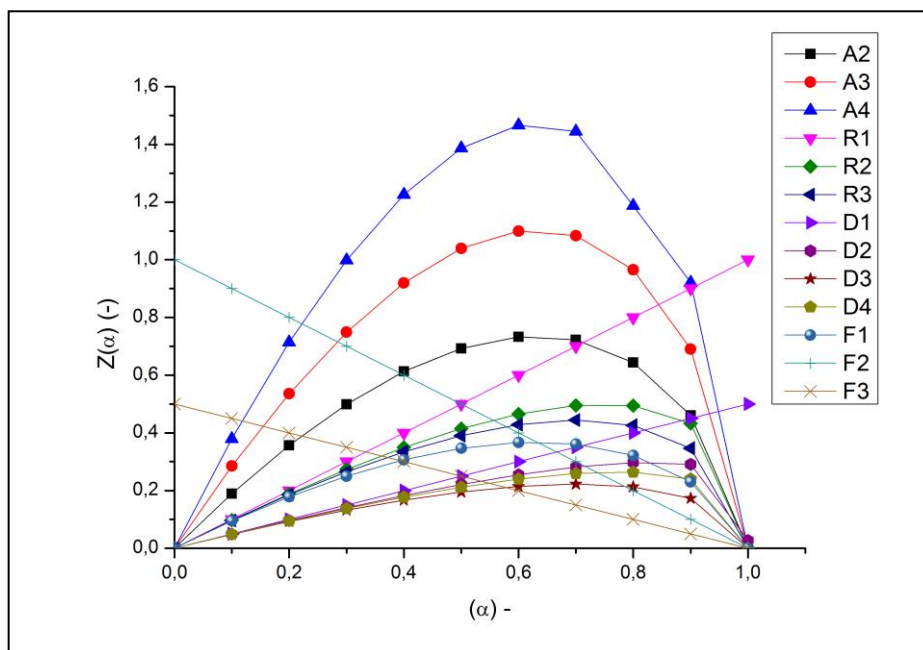


Figura 5 – Mecanismos de degradação teóricos, conforme o método de Criado.

Também se realizou esse estudo pelo método de Coats-Redfern. Usando a relação $\ln[g(\alpha)/T^2]$ vs $1/T$, onde a curva que apresenta o melhor ajuste linear é escolhida como o mecanismo [10]. Mesmo este método apresentando incapacidades, algumas publicações o utilizam [71-79]. É importante citar que este método não pode ser utilizado para determinar o modelo para reações complexas, pois ocorre mudanças do modelo durante a reação. Na grande maioria das reações de estado sólido (principalmente em reações sólido-gás), forma-se uma camada de produtos na superfície que não reagiu. Por esta camada ser densa ou porosa, causa uma mudança de mecanismo por conta do aumento de reação. Sendo assim, o método de Coats-Redfern é ineficaz em análises de reações de estado sólido quando utilizado isoladamente, mas é interessante quando usado em conjunto com outros parâmetros cinéticos calculados [10].

O último método utilizado neste trabalho foi o uso de curvas mestras, que utilizavam a relação $f(\alpha)/f(0,5)$ para os modos de reações teóricas, e posteriormente foram comparadas as curvas obtidas para cada material. A Figura 6 apresenta as curvas mestras teóricas para todos os mecanismos de degradação.

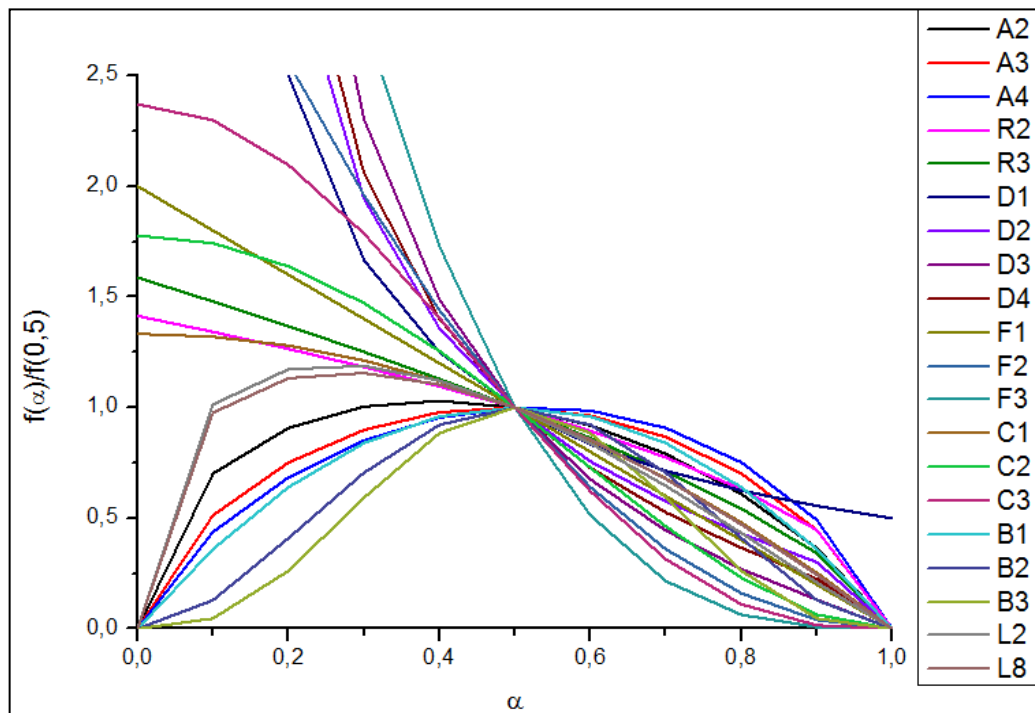


Figura 6 – Curvas mestras para todos os mecanismos de degradação.

2.5.2 F-Statistics

A ferramenta *F-Statistics* foi utilizada por Erceg et al. [80] para analisar a cinética de degradação do poli (óxido de etileno) (PEO). Para a degradação não-isotérmica, os ensaios de TGA foram realizadas as taxas de 2,5, 5 e 10 °C.min⁻¹ e E_a foi determinada pelos métodos de

Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman, obtendo-se 180,5 e 182,4 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Após, determinou-se os mecanismos de degradação pelos métodos de Coats-Redfern e por meio de curvas mestras (*master plots*), comparando o valor de $Z(\alpha)$. Pelas curvas mestras, o método que mais se adequou foi o de Avrami-Erofeev, também designado de *A1.5*. Pelo método de Coats-Redfern, o que apresentou melhor ajuste foi o *A1.5*, com um valor de E_a mais similar (~181 kJ.mol⁻¹). Usando o *software Netzsch*, e aplicando critérios estatísticos (F_{test} , $|r^2|$) os autores realizaram ajuste do modelo por regressão linear. Obteve-se o valor de F_{crit} de 1,05, significando que os mais prováveis mecanismos de degradação seriam os modelos *A1,5* e *Bna*. A E_a para estes dois métodos foi idêntica (187,5 kJ.mol⁻¹). A diferença foi justificada pelo fato que o *software* usa mais dados (um número maior de pontos) que os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman. Como o modelo *Bna* é uma equação empírica que não apresenta significado físico [41], concluiu-se que o modelo cinético de Avrami-Erofeev era o mais provável para a degradação não-isotérmica do PEO.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados para o estudo de degradação duas resinas poliésteres insaturadas ortoftálicas. A primeira é usada comercialmente (resina tradicional) e a segunda é uma alternativa da primeira, apresentando alguns componentes de fonte renovável (resina alternativa). As duas resinas foram fabricadas e fornecidas pela empresa Elekeiroz.

Tabela 5 – Propriedades da resina poliéster insaturada ortoftálica (modificado de [81]).

Código	Viscosidade a25 °C (cPs)	Catalisador	Indicação de processo
5788	70 – 90	AAP	RTM

Alguns dados obtidos para a resina alternativa foram: viscosidade a 25 °C na faixa de 70 – 90 cPs; catalisador utilizado é o Peróxido de Acetil Acetona (AAP); processamento indicado é o de RTM; tempo de gel na faixa de 15 – 20 min; e pico exotérmico na faixa de 150 – 170 °C. Outros dados desta não foram disponibilizados por se tratar de segredo industrial.

3.2 MÉTODOS

Foram realizadas algumas análises e utilizados *softwares* para obter os resultados deste trabalho. Para exemplificar com se deu o processo até o se chegar aos resultados finais, é apresentado um fluxograma na Figura 7.

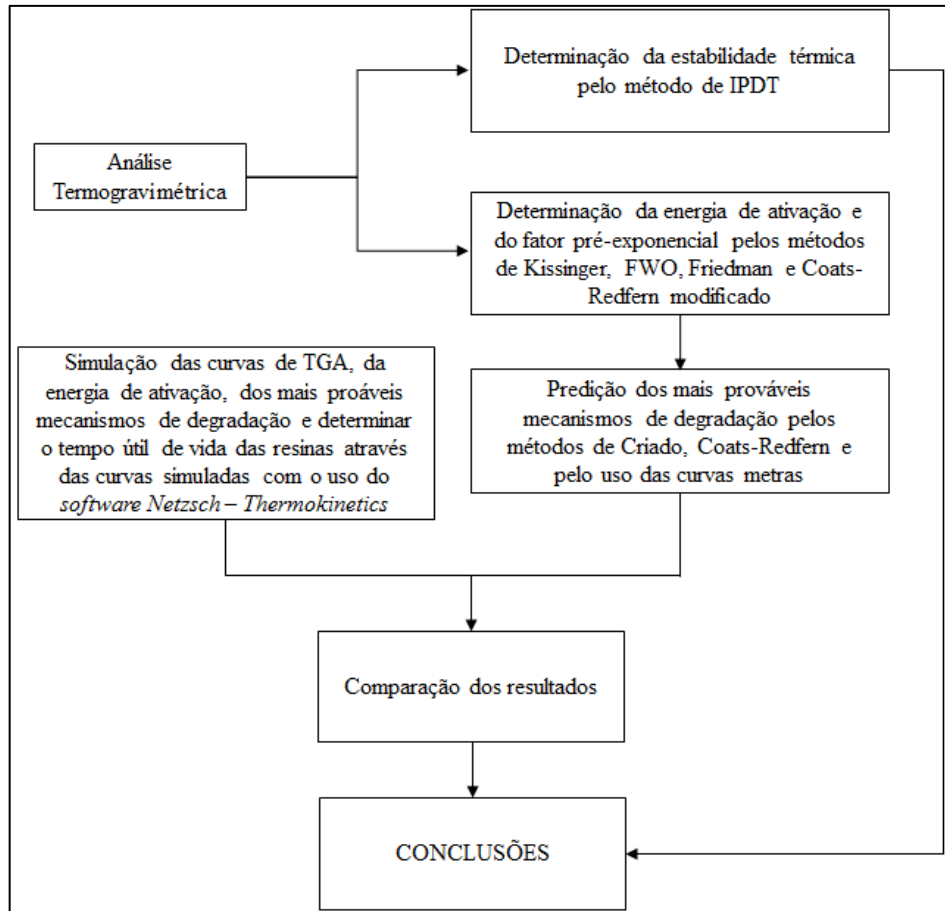


Figura 7 –Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.

3.2.1 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram necessárias para a determinação da estabilidade térmica das duas resinas poliésteres insaturadas estudadas, além de ser imprescindível para o cálculo de E_a .

O equipamento utilizado para realizar as análises termogravimétricas para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹ foi o *SII Manotechnology INC equipment, Exstar 6000 model, TG/DTA 6200 series*. Foram utilizadas amostras com ≈ 10 mg e operou-se com fluxo de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹ e na faixa de temperatura entre 25 e 800 °C.

3.2.2 Estabilidade térmica

Com os termogramas de TGA, foi possível determinar as estabilidades térmicas para as duas resinas, pelo método de Doyle [29]. Como já apresentado na fórmula, é necessário

determinar as temperaturas iniciais e finais de degradação, que foi determinada em 5% de perda de massa. Isto é exemplificado na Figura 8.

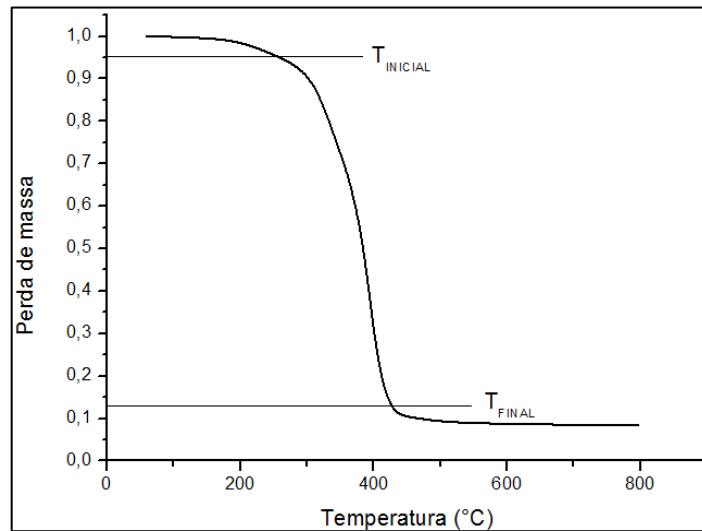


Figura 8 –Determinação das temperaturas iniciais e finais de degradação.

3.2.3 Determinação da energia de ativação

Com os resultados da análise termogravimétrica, foi possível determinar a E_a . Esta foi determinada com os métodos já mencionados na Seção 2 deste trabalho, sendo estes: Kissinger, Friedman, FWO e Coats-Redfern modificado.

3.2.4 Predição dos mais prováveis mecanismos de degradação

A partir dos valores de E_a , foi possível prever os mais prováveis mecanismos de degradação. Estes foram determinados com os métodos também já descritos na seção 2 deste trabalho, a saber, o método de Criado, o de Coats-Redfern e o de curvas mestras.

3.2.5 Software Netzsch – Thermokinetics

O “*Netzsch – Thermokinetics*” é um módulo do *software* dedicado à avaliação cinética das medidas realizadas por meio de análises termogravimétricas, como TGA, DTA, Calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectrometria de massa, entre outros [80]. Neste *software* também está presente a análise isoconversional, a regressão linear para processos de passo único e a regressão não linear para processos com várias etapas. Também há predição e análises estatísticas avançadas [82].

O ajuste dos modelos escolhidos é realizado minimizando a diferença entre os dados medidos e calculados. Para encontrar o melhor método cinético, o método dos mínimos quadrados e o método *F-statics* são usados [82]. Suas análises estatísticas informam o melhor ajuste, mas não o significado físico do modelo. De fato, o mecanismo com o melhor ajuste pode não representar o processo real. Sendo assim, recomenda-se seu uso aliado a outros métodos de cálculo [82].

Este *software* foi utilizado para a predição do tempo de vida (*lifetime-prediction*) para as resinas utilizadas neste trabalho baseadas nas E_a e nos mais prováveis mecanismos de degradação conforme procedimento da norma ASTM E1877-11. As isothermas foram determinadas em função da faixa de temperatura da estabilidade térmica das resinas estudadas. As temperaturas das isothermas foram definidas entre 200 e 300 °C, em função das estabilidades térmicas das mesmas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica em polímeros é de extrema importância para o seu processamento e determinante nas condições de uso, pois avalia as propriedades em função da temperatura refletindo em mudanças físicas e químicas no material. Dentre as mudanças que envolvem variação de massa, pode-se mencionar mudanças físicas (sublimação, vaporização, absorção, etc.) e químicas (sólido \rightarrow gás, por exemplo), e dentro das que não ocorre variação de massa, pode-se citar fusão, cristalização e transição vítrea [83].

Os eventos moleculares correspondentes à excitação térmica dependerão da taxa de aquecimento. Sendo assim, quanto menor a taxa de aquecimento mais rapidamente a resposta molecular ocorre e vice-versa, deslocando os eventos principais (mantendo o perfil da curva). Em alguns materiais poliméricos ocorrem eventos secundários para os quais variações pequenas na taxa de aquecimento provocam mudanças nas curvas (de perda de massa ou de sua derivada) e, em taxas maiores, esses eventos podem se tornar imperceptíveis. Portanto, a escolha das taxas de aquecimento dependerá da estrutura química do material a ser estudado [83].

É natural e conveniente expressar índices da estabilidade como temperaturas de decomposição. Entretanto, para fazer isso é necessário saber que quando elas são determinadas empiricamente, estes dados de temperatura são normalmente triviais. Seus valores dependem de dados que são obtidos a partir de uma sequência de procedimentos influenciados por: tamanho e massa da amostra, tipo de atmosfera e taxa de aquecimento. Evita-se tratar os dados como definitivos, sendo referidos como “procedimento de temperatura de decomposição”. Além do procedimento diferencial (que não é constante), tem-se o segundo tipo: temperatura de decomposição do procedimento integral, o qual resume os dados da curva de TGA. O método de IPDT é consistente com os dados obtidos pela análise de TGA em atmosfera inerte [29].

A Figura 9 apresenta a curva de perda de massa para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹ para as resinas poliésteres tradicional e alternativa, na Figura 10 é apresentado a primeira derivada das curvas de perda de massa para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹ para as resinas poliésteres tradicional e alternativa. Com as curvas de perda de massa, determinam-se as temperaturas iniciais e finais de degradação, além dos termos A^* e K^* , que representam a razão de área de curva experimental total no termograma de TGA e a razão da área da parte inferior do termograma de acordo com Doyle, que assumiu que uma única curva de TGA é equivalente a um grande número de curvas isotérmicas comparáveis [29].

O autor trata a equação de Arrhenius como empírica e reconhece o potencial trivial dos parâmetros cinéticos derivados usando essa relação. A temperatura inicial de degradação permite conhecer o limite de estabilidade térmica, onde começa a ocorrer uma perda de massa mais significativa. É a região onde, normalmente, o material é aplicado e aumenta com o aumento da taxa de aquecimento. Pela temperatura final de degradação, a porcentagem final de massa (onde a massa é constante) pode ser obtida indicando o quanto de resíduo do material permanece [29]. Estes valores estão apresentados na Tabela 6.

A estabilidade térmica foi calculada para determinar alguns parâmetros importantes, como a temperatura inicial de degradação e o IPDT, pois os materiais compósitos nos quais estas resinas são utilizadas podem estar sujeitos a altas temperaturas. Outro ponto importante é que com estes dados se pode fazer a predição do tempo de vida útil das resinas quando submetidas a temperaturas constantes (isotermas).

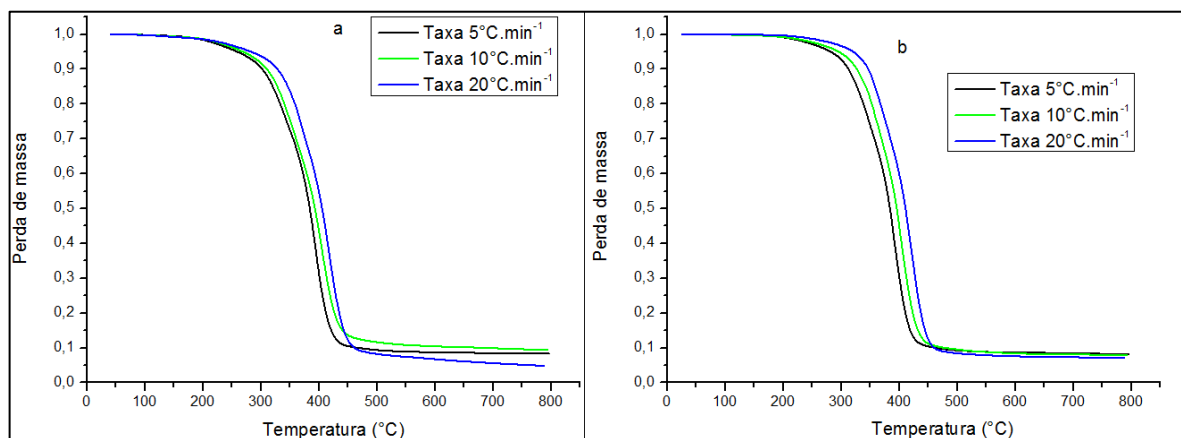


Figura 9 – Curvas de perda de massa para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹ para a resina poliéster tradicional (a) e para a resina poliéster alternativa (b).

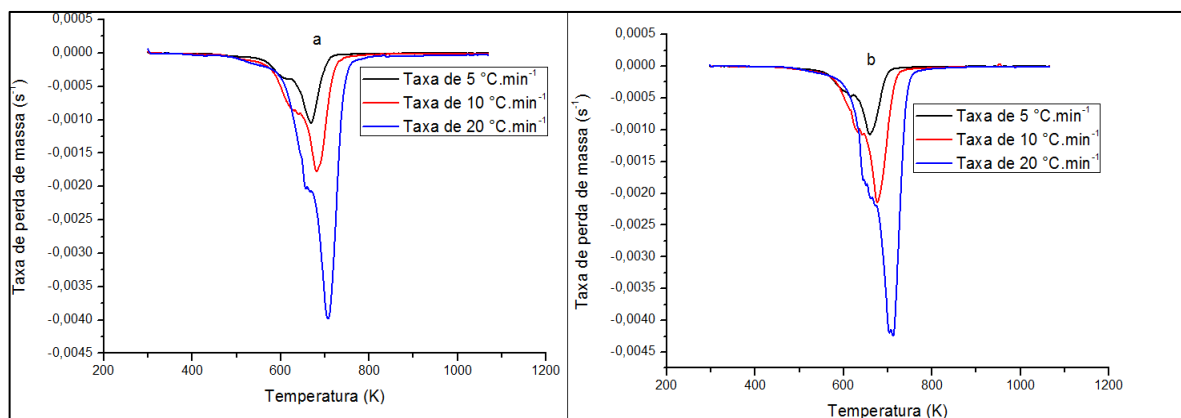


Figura 10 – Primeira derivada das curvas de perda de massa para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹ para a resina poliéster tradicional (a) e para a resina poliéster alternativa (b).

Tabela 6 – Valores obtidos para a determinação do IPDT para as resinas poliésteres tradicional e alternativa.

Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura inicial de degradação (°C)		Temperatura final de degradação (°C)		A*		K*	
	Trad.	Alt.	Trad.	Alt.	Trad.	Alt.	Trad.	Alt.
5	259	281	426	424	0,4584	0,4869	0,8466	0,9408
10	269	295	443	438	0,4822	0,5040	0,9313	1,016
20	282	320	462	450	0,4959	0,5217	0,9837	1,091

Tabela 7– Temperaturas de pico das curvas da primeira derivada das curvas de perda de massa para as resinas poliésteres tradicional e alternativa.

Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura de pico resina tradicional (°C)	Temperatura de pico resina alternativa (°C)
5	396	390
10	403	399
20	417	425

Com os valores da Tabela 7, foi possível calcular o IPDT para as duas resinas estudadas neste trabalho para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹. A Tabela 8 apresenta esses valores de IPDT. Pelo método proposto por Doyle [29], os valores de IPDT foram maiores para a resina alternativa para todas as taxas. Portanto, uma maior estabilidade térmica foi observada para a resina alternativa. A Figura 11 confirma a maior estabilidade térmica da resina alternativa, pois para esta, a perda de massa começa em maiores temperaturas como mostra os valores de temperatura inicial de degradação.

Não foram encontrados dados na literatura relacionadas a este tipo de resina, pois esta foi produzida apenas por um curto período de tempo pela empresa fornecedora. No entanto, dentre as razões para o aumento da estabilidade térmica, propõe-se que seja causado por alguns fatores: efeito sinérgico dos componentes das oleaginosas que tanto pode estar facilitando o processo de cura ou fazendo com que este seja mais eficiente; aumentando o grau de reticulação da resina alternativa. No entanto, estas proposições só podem ser comprovadas por análises cinéticas de DSC e por análises dinâmica-mecânica (DMA), o que não está no escopo deste trabalho.

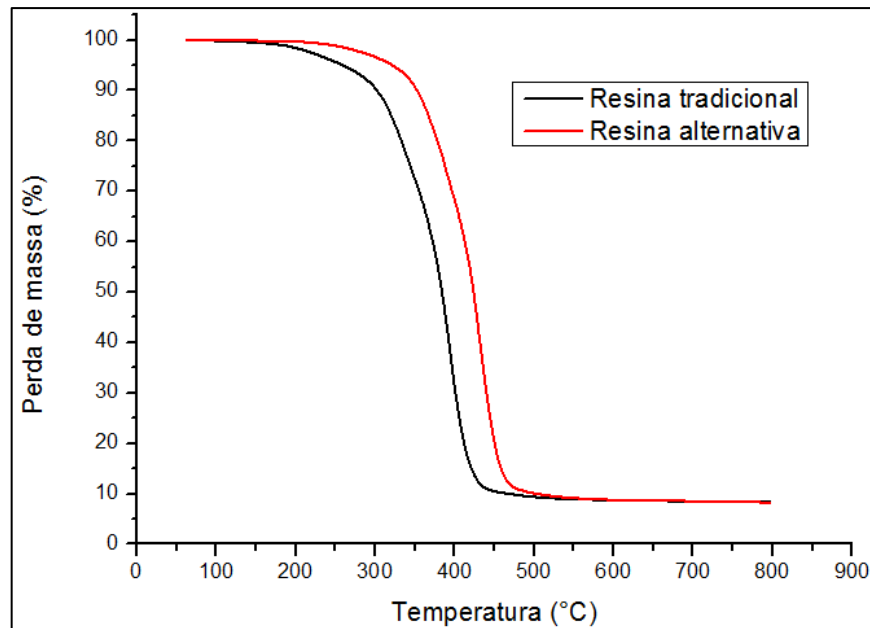


Figura 11 – Comparação de curvas termogravimétricas para a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para as duas resinas estudadas.

Tabela 8– Comparação dos valores de IPDT.

Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	IPDT resina tradicional ($^{\circ}\text{C}$)	IPDT resina alternativa ($^{\circ}\text{C}$)
5	324	346
10	347	368
20	370	394

4.2 PARÂMETROS CINÉTICOS

Nesta seção são apresentados e discutidos os parâmetros cinéticos obtidos para as resinas poliésteres tradicional e alternativa.

4.2.1 Energia de ativação para a resina poliéster tradicional

A equação de Arrhenius é bem estabelecida no campo termo analítico e é usada para determinar dois parâmetros principais a partir de α em função da temperatura: E_a e A . Métodos isoconversionais são amplamente utilizados por vários autores [84]. As Figuras 12 e 13 apresentam as curvas para obter E_a pelos métodos de Kissinger, FWO, Friedman e Coats-Redfern modificado.

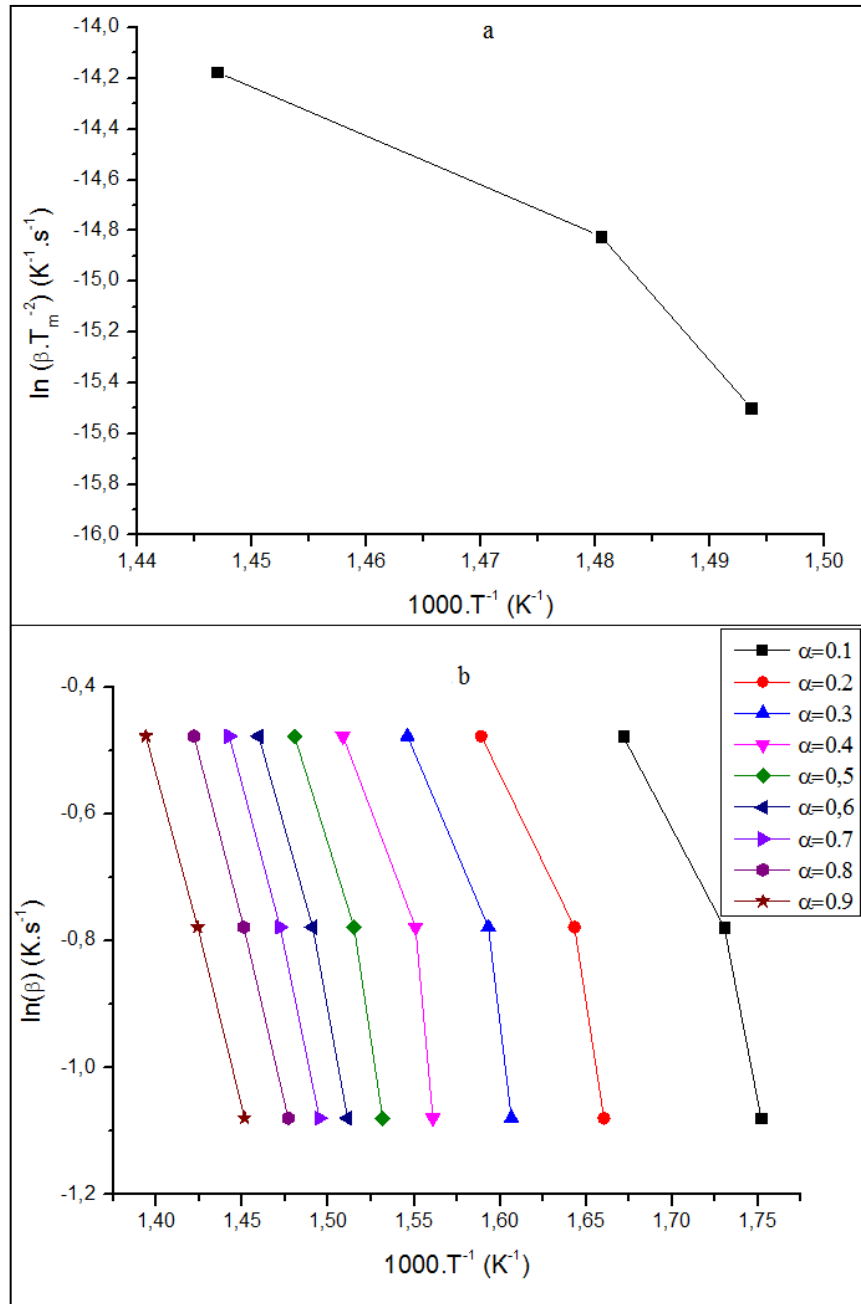


Figura 12 – Ajuste para determinação de E_a pelo método de Kissinger (a) e pelo método FWO (b) para a resina tradicional.

A E_a como descrita pela equação de Arrhenius, é constante. Porém, por conta da complexidade que envolve os processos de degradação dos polímeros, pode-se determinar uma E_a “aparente” que representa a energia necessária para começar ou continuar o processo de degradação para cada ponto de α [85]. Conforme apontado por Galwey [85], este valor de E_a aparente não representa o valor de E_a pura por conta da heterogeneidade do sistema, mas representa um parâmetro “compósito” bastante utilizado como comparação com os resultados encontrados na literatura.

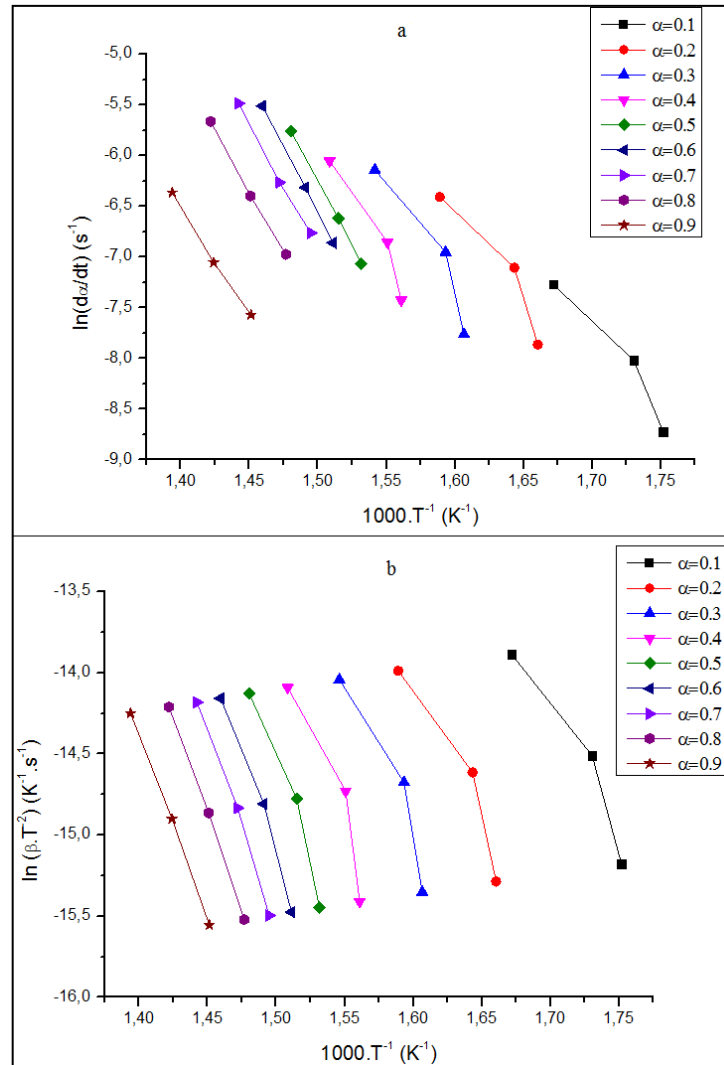


Figura 13 – Ajuste para determinação de E_a pelo método de Friedman (a) e pelo método de Coats-Redfern modificado (b) para a resina tradicional.

A partir destas curvas, realizou-se a determinação dos valores de E_a utilizando as inclinações das retas geradas (para FWO: $E_a = -\text{inclinação} * R/0,4567$; para os demais métodos $E_a = -\text{inclinação} * R$) e $\ln(A)$. A Tabela 9 apresenta os valores de E_a e $\ln(A)$ médios para todos os métodos utilizados.

Tabela 9 – E_a e $\ln(a)$ médios para os métodos utilizados.

Método	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\ln(A)$ (s ⁻¹)
Kissinger	221 ± 59	24 ± 10
FWO	181 ± 32	14 ± 3
Friedman	189 ± 26	27 ± 5
Coats-Redfern modificado	179 ± 34	18 ± 6

Os valores de E_a seguem uma tendência similar aos observados para o $\ln(A)$, sugerindo que existe um possível efeito de compensação (CE) [85]. O CE é uma interdependência das magnitudes dos parâmetros de Arrhenius para uma série de reações, como em reações heterogêneas [85-86]. O CE pode ser entendido mais claramente como um aumento na E_a , compensando de forma parcial ou completa por um aumento de $\ln(A)$, o qual segue uma equação aproximadamente linear. Independente da confiabilidade dos valores de E_a e $\ln(A)$, estes podem expressar níveis de reatividade e permitem comparações cinéticas [87]. O CE é válido para matérias/substâncias que apresentem reatividade similar, e variações sistemáticas na área efetiva do polímero ou composição afetarão as E_a [87].

Algumas simplificações foram realizadas considerando as relações entre E_a e $\ln(A)$: (i) efeito de compensação com $\ln(A)$ sendo função linear de E_a ; (ii) valor único de $\ln(A)$ e distribuição contínua de E_a ; (iii) valor único de E_a e distribuição contínua de $\ln(A)$ [88]. Neste estudo o modelo (i) parece ser o mais adequado.

A Figura 14 apresenta os valores de E_a em função de α para os métodos de FWO, Friedman e Coats-Redfern modificado. A E_a para Kissinger não foi adicionada pois este método usa somente o pico da derivada da curva de perda de massa e apresenta um valor de E_a único para toda faixa de α .

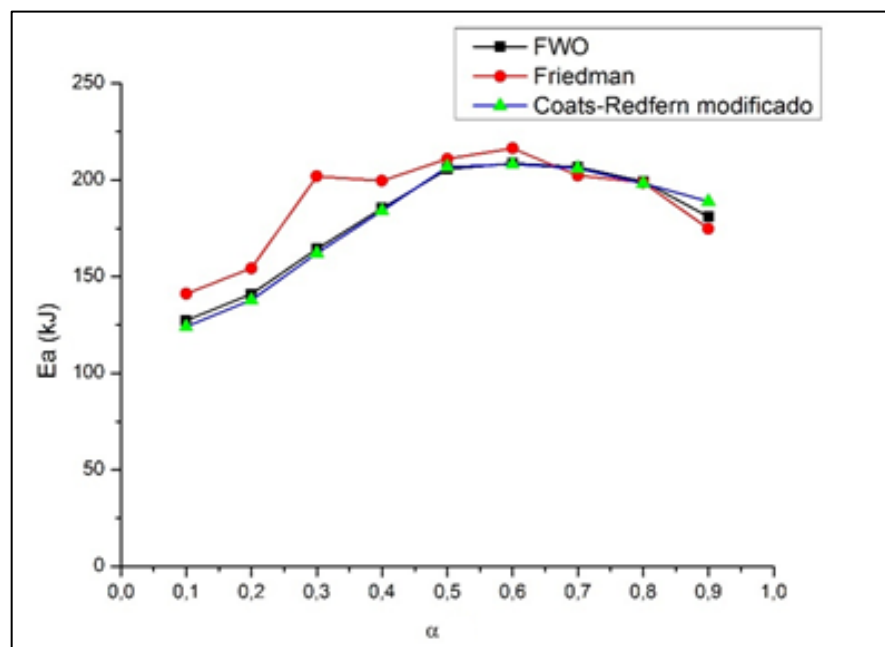


Figura 14 – E_a em função de α para os métodos de FWO, Friedman e de Coats-Redfern modificado para a resina tradicional.

É possível observar no gráfico uma grande variação de E_a em função de α para todos os métodos apresentados. Isto indica que o processo de degradação deste material é complexo, o que já era esperado, pois um material polimérico é, geralmente, heterogêneo, coexistindo ligações forte e fracas [89]. Outro fato importante é a existência de regiões lineares entre E_a e α , como nas faixas de α entre 0,1 – 0,2, 0,2 – 0,5, 0,5 – 0,7 e 0,7 – 0,9. Uma tendência foi observada para as curvas dos três métodos. Para o método de Friedman, E_a aumentou até $\alpha = 0,7$, diminuindo para maiores valores de conversão. E em $\alpha = 0,8$, a E_a apresentou uma queda mais acentuada, provavelmente por conta dos dados utilizados por este método, que usa $d\alpha/dt$ para obter E_a , enquanto que nos outros casos se usa a temperatura.

Por fim, calculou-se o valor médio de todas as E_a , também chamado de E_{ISO} . O valor de E_{ISO} foi de $192 \pm 38 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e o valor de $\ln(A)$ foi de $21 \pm 6 \text{ s}^{-1}$.

A E_a e o $\ln(A)$ já foram estudados para muitos materiais, como metais [85], cerâmicos [90], lignocelulósicos [91] e polímeros. Para materiais poliméricos, em um trabalho, analisou-se a E_a de polietilenos de alta (PEAD) e baixa densidade (PEBD) e de polipropileno (PP). Os valores de E_a em função de α variaram de 238 a 247 kJ.mol^{-1} para o PEAD, de 215 a 221 kJ.mol^{-1} para o PEBD, e de 179 a 188 kJ.mol^{-1} para o PP [69]. Outro trabalho analisou a E_a do poli (tereftalato de butileno) (PBT) pelo método de Friedman, no qual E_a foi constante (independente de α) e apresentou valor de $\approx 176 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [50]. Por fim, outro trabalho analisou a degradação do poli (óxido de etileno) (PEO) [80]. A E_a foi determinada pelos métodos de Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman, e os valores encontrados foram de 180,5 e 182,4 kJ.mol^{-1} , respectivamente.

Comparando os valores de E_{ISO} obtidos para a resina tradicional com os encontrados na literatura, para materiais poliméricos termoplásticos, E_{ISO} se encontra de da faixa encontrada para o PEAD, o PEBD, o PP, o PBT e o PEO.

4.2.2 Energia de ativação para a resina poliéster alternativa

As Figuras 15 e 16 apresentam as curvas geradas para obter E_a para os métodos de Kissinger, FWO, Friedman e Coats-Redfern modificado.

A Tabela 10 apresenta os valores de E_a média para todos os métodos utilizados. Como para a resina tradicional, algumas simplificações foram consideradas: (i) efeito de compensação com $\ln(A)$ sendo uma função linear de E_a ; (ii) valor único de $\ln(A)$ e uma distribuição contínua de E_a ; (iii) valor único de E_a e uma distribuição contínua de $\ln(A)$ [88]. Neste caso, o modelo (i) parece ser o mais adequado, como aconteceu para a resina tradicional.

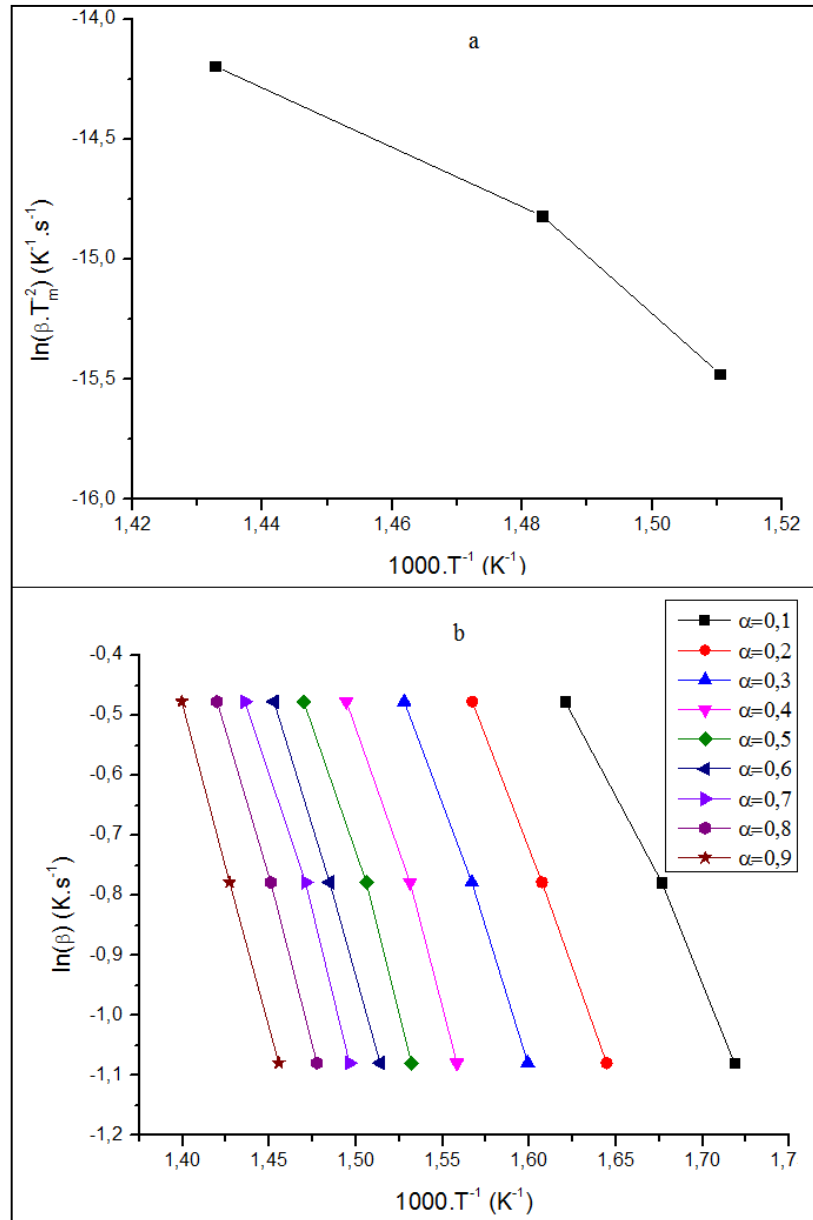


Figura 15 – Ajuste para a determinação de E_a pelo método de Kissinger (a) e pelo método de FWO (b) para a resina alternativa.

Tabela 10– E_a e $\ln(A)$ médios para os métodos utilizados.

Método	$E_a \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln(A) \text{ (s}^{-1})$
Kissinger	133 ± 25	9 ± 4
FWO	166 ± 9	13 ± 1
Friedman	185 ± 15	17 ± 2
Coats-Redfern modificado	167 ± 10	15 ± 2

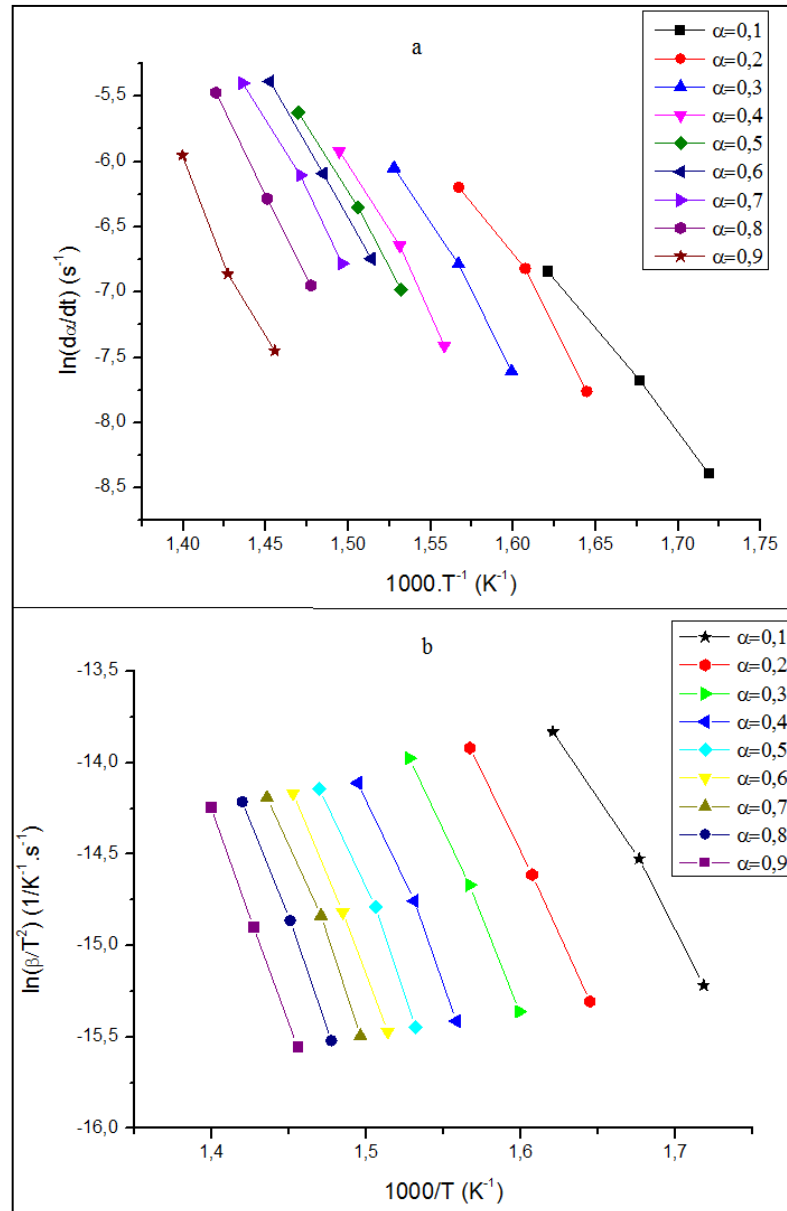


Figura 16 – Ajuste para a determinação de E_a pelo método de Friedman (a) e pelo método de Coats-Redfern modificado (b) para a resina alternativa.

A Figura 17 apresenta os valores de E_a em função de α para o método de FWO, Friedman e Coats-Redfern modificado. A E_a para Kissinger não foi adicionada pelo mesmo motivo descrito para a resina poliéster tradicional.

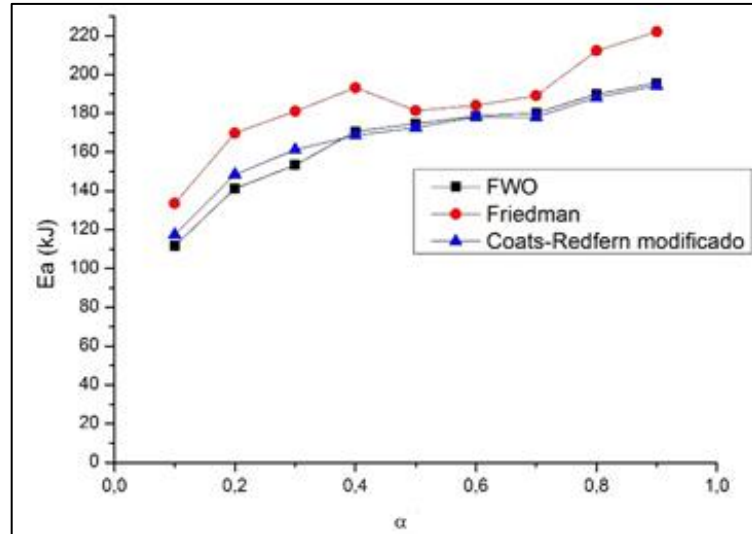


Figura 17 – E_a em função de α para os métodos de FWO, Friedman e de Coats-Redfern modificado para a resina alternativa.

Como observado para a resina tradicional, houve uma grande variação de E_a em função de α , indicando que o processo de degradação é complexo, pois há muitas ligações no polímero e estas são heterogêneas, algumas mais forte que outras [89]. Também se notou algumas regiões lineares entre E_a e α , como em α na faixa de: 0,1 – 0,2, 0,2 – 0,6, 0,6 – 0,8 e 0,8 – 0,9. Para os métodos de FWO e Coats-Redfern modificado, o valor de E_a aumentou conforme aumentava α . Para Friedman, houve algumas singularidades em relação aos outros métodos. As regiões lineares foram para as faixas de α de: 0,1 – 0,2, 0,2 – 0,4, 0,5 – 0,7 e 0,8 – 0,9. Porém houve uma queda brusca entre $\alpha = 0,4 – 0,5$ e um aumento brusco entre $\alpha = 0,7 – 0,8$. Isto pode ter ocorrido possivelmente pelo método de Friedman, pois para o mesmo, o cálculo de E_a utiliza dados de da/dt , enquanto nos outros dois casos é usado a temperatura.

Para esta resina também se calculou E_{ISO} , apresentando o valor de $163 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$, enquanto para $\ln(A)$ apresentou o valor de $16 \pm 2 \text{ s}^{-1}$. Mesmo apresentando um valor menor do que apresentado para o menor valor encontrado na literatura (no caso do PBT, com o valor de 176 kJ.mol^{-1}), ainda está na faixa esperada para materiais poliméricos termoplásticos.

Por fim, os valores de E_a foram menores quando comparados com a resina tradicional, demonstrando que não há uma correlação direta com o platô inicial da curva de TGA.

4.3 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO

4.3.1 Resina poliéster tradicional

4.3.1.1 Mecanismo de Criado

A Figura 18(a) apresenta um gráfico comparando as curvas teóricas dos mecanismos de degradação e a curva obtida para a resina tradicional para a taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Pode-se observar alguns pontos onde notou-se similaridade. Os valores de $Z(\alpha)$ para α entre 0,1 – 0,4 aproximaram-se ao mecanismo A2 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,5$ ao mecanismo A3 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,6$ ao mecanismo A2 e A3 (ambos nucleação e crescimento), para α entre 0,7 – 0,8 ao mecanismo A4 (nucleação e crescimento), e para $\alpha = 0,9$ ao mecanismo A3 (nucleação e crescimento). Os outros mecanismos (*D1, D2, D3, D4, F1, F2, F3, R1, R2, R3 e R4*) não apresentaram semelhança.

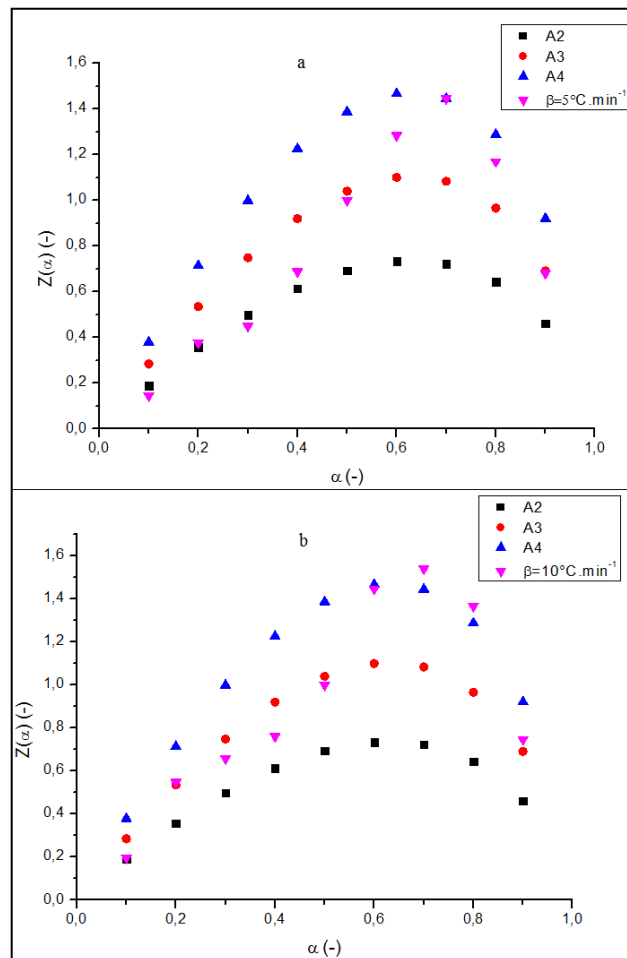


Figura 18 –Mecanismos de degradação teóricos e a curva obtida para a resina poliéster tradicional para a taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) e para a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b).

A Figura 18(b) compara as curvas teóricas dos mecanismos de degradação e a curva obtida para a resina tradicional a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Observou-se alguns pontos de similaridade devido à proximidade dos valores de $Z(\alpha)$. Isto ocorreu para $\alpha = 0,1$, com o mecanismo A2 (nucleação e crescimento), para α entre $0,2 - 0,3$ com o mecanismo A3 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,4$ com o mecanismo A2 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,5$ com o mecanismo A3 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,6$ com o mecanismo A4 (nucleação e crescimento) e para $\alpha = 0,9$ com o mecanismo A3 (nucleação e crescimento). Para α entre $0,7 - 0,8$ o mecanismo A4 (nucleação e crescimento) foi determinado por semelhança de curvas. Os outros métodos ($D1, D2, D3, D4, F1, F2, F3, R1, R2$ e $R3$) não apresentaram semelhança.

A Figura 19 apresenta as curvas teóricas dos mecanismos de degradação e a curva obtida para a resina tradicional para a taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Pode-se observar alguns pontos onde houve similaridade. O mecanismo foi determinado por proximidade de valores de $Z(\alpha)$, como para $\alpha = 0,1$, com o mecanismo A2 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,5$ com o mecanismo A3 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,6$ com o mecanismo A4 (nucleação e crescimento), e para $\alpha = 0,9$ com o mecanismo A3 (nucleação e crescimento). Houve outros casos onde o mecanismo foi determinado por semelhança das curvas, como para α entre $0,2 - 0,4$ com o mecanismo A2 (nucleação e crescimento), e para α entre $0,7 - 0,8$ com o mecanismo A4 (nucleação e crescimento). Os outros mecanismos ($D1, D2, D3, D4, F1, F2, F3, R1, R2$ e $R3$) não apresentaram semelhança.

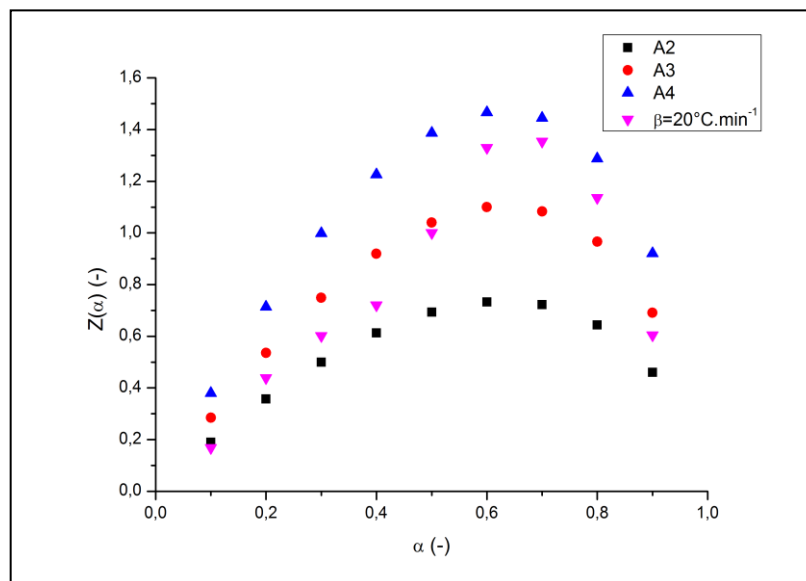


Figura 19 – Mecanismos de degradação teóricos e a curva obtida para a resina poliéster tradicional para a taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para exemplificar os mecanismos do grupo A, as nucleações se originam em imperfeições causadas por impurezas, bordas, rachaduras, defeitos pontuais, entre outros [48]. Estas imperfeições são sítios para reações de nucleação incluem cristalização [39-41], transição cristalográfica [42], decomposição [43], absorção [44-45], hidratação [46] e dessolvatação [47]. Pela não existência de cristais neste material, pois o mesmo é amorfo, este mecanismo pode ser descartado.

4.3.1.2 Método de Coats-Redfern

As Figuras 20 e 21 apresentam as curvas obtidas para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹ para todos os grupos de mecanismos. As curvas obtidas nas diferentes taxas de aquecimento indicam que os mecanismos não variam em função da taxa utilizada. Portanto, a escolha da taxa de 10 °C.min⁻¹ não deve implicar em mudanças no mecanismo provável de degradação.

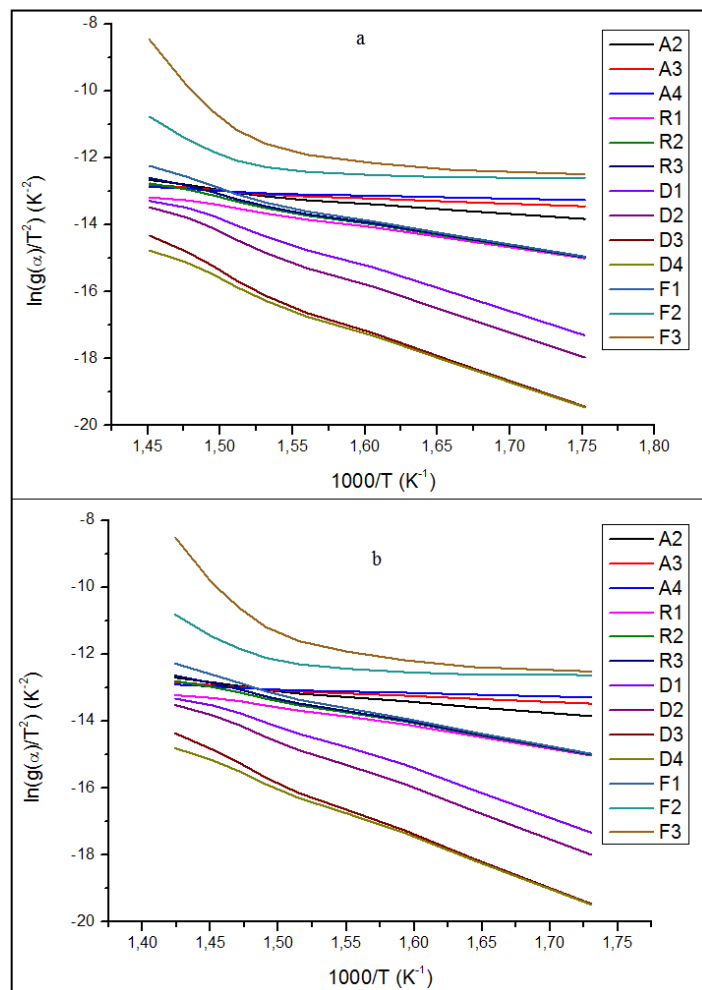


Figura 20 – Determinação dos mecanismos de degradação (Grupos A, R, D e F) para a resina tradicional pelo método de Coats-Redfern para a taxa de 5 °C.min⁻¹ (a) e de 10 °C.min⁻¹ (b).

A Tabela 11 apresenta o valor das E_a para todos os mecanismos, E_{ISO} apresentado para a resina e coeficiente de determinação ($|r^2|$) para a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Considerando válidos apenas os mecanismos com valores de $|r^2|$ maiores que 0,99 [10], os mecanismos escolhidos como mais prováveis para a taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ seriam $R2$, $R3$, $D1$, $D2$ e $D4$. Para a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, os mecanismos mais prováveis seriam $A2$, $R1$, $R2$, $R3$, $D1$, $D2$, $D3$ e $D4$, e para a taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ seriam $R1$, $R2$, $R3$, $D1$, $D2$, $D3$, $D4$ e $F1$.

Entretanto, foi observado para todas as taxas apresentadas que o valor de E_a era muito diferente do valor de E_{ISO} . Por isso, comparou-se os valores de $|r^2|$, E_a e E_{ISO} para determinar o mecanismo mais provável. Deste modo, o mecanismo de degradação mais provável para a taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foi o $D3$, mesmo apresento $|r^2|$ menor que 0,99 (neste caso $|r^2| = 0,98762$). Para a taxa $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, o mecanismo mais provável foi o $D3$, e para a taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foi novamente o $D3$.

Tabela 11 – E_a e $|r^2|$ para todos os grupos de mecanismos de degradação para a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Mecanismo de degradação	E_a (kJ.mol ⁻¹)	E_{ISO} (kJ.mol ⁻¹)	$ r^2 $
<i>A2</i>	30	192	0,99122
<i>A3</i>	17	192	0,97444
<i>A4</i>	10	192	0,96217
<i>R1</i>	49	192	0,99400
<i>R2</i>	59	192	0,99814
<i>R3</i>	63	192	0,99568
<i>D1</i>	109	192	0,99546
<i>D2</i>	122	192	0,99888
<i>D3</i>	137	192	0,99610
<i>D4</i>	127	192	0,99878
<i>F1</i>	71	192	0,98538
<i>F2</i>	41	192	0,61756
<i>F3</i>	94	192	d0,67539

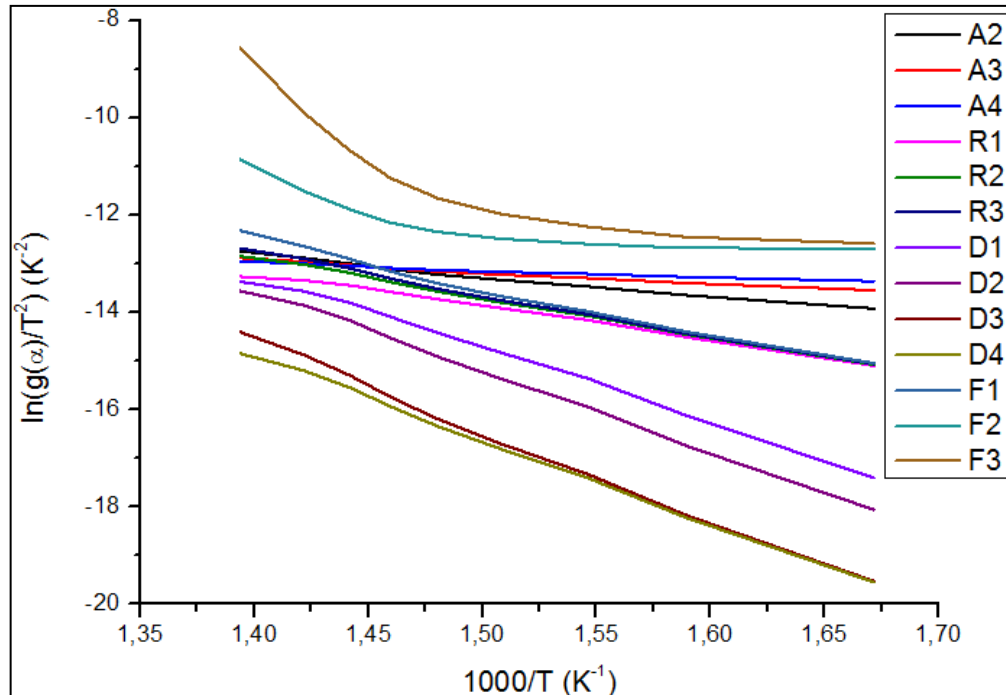


Figura 21 – Determinação dos mecanismos de degradação (Grupos *A*, *R*, *D* e *F*) para a resina tradicional pelo método de Coats-Redfern para a taxa de 20 °C.min⁻¹.

4.3.1.3 Curvas mestras

Usando o método de curvas mestras, fez-se a comparação para os mecanismos *D* e *L*. A Figura 22 apresenta as curvas teóricas do grupo *D* e o resultado para cada taxa de aquecimento utilizada neste trabalho.

Comparando o valor de $f(\alpha)/f(0,5)$ obtido para cada taxa com os valores teóricos do grupo *D* (*D1*, *D2*, *D3* e *D4*), observou-se que para todas as taxas de aquecimento o mecanismo de degradação que mais se assemelhou foi o *D3*. Além disso, observou-se durante a comparação da curva experimental com as teóricas que os formatos foram similares. Isto ratifica a indicação que o mais provável mecanismo de degradação desta resina é do grupo *D*, como determinado pelo método de Coats-Redfern.

A Figura 23 apresenta as curvas teóricas do grupo *L* e o resultado para cada taxa de aquecimento utilizada neste trabalho. Comparou-se o valor de $f(\alpha)/f(0,5)$ obtido para cada taxa com os valores teóricos do grupo *L* (*L2* a *L8*) e foi observado que o mecanismo mais adequado foi o *L2* para todas as taxas utilizadas. É importante mencionar que a semelhança entre as curvas aconteceu somente para valores de α acima de 0,4 (taxas de 5 e 20 °C.min⁻¹) e para α acima de 0,5 para a taxa de 10 °C.min⁻¹.

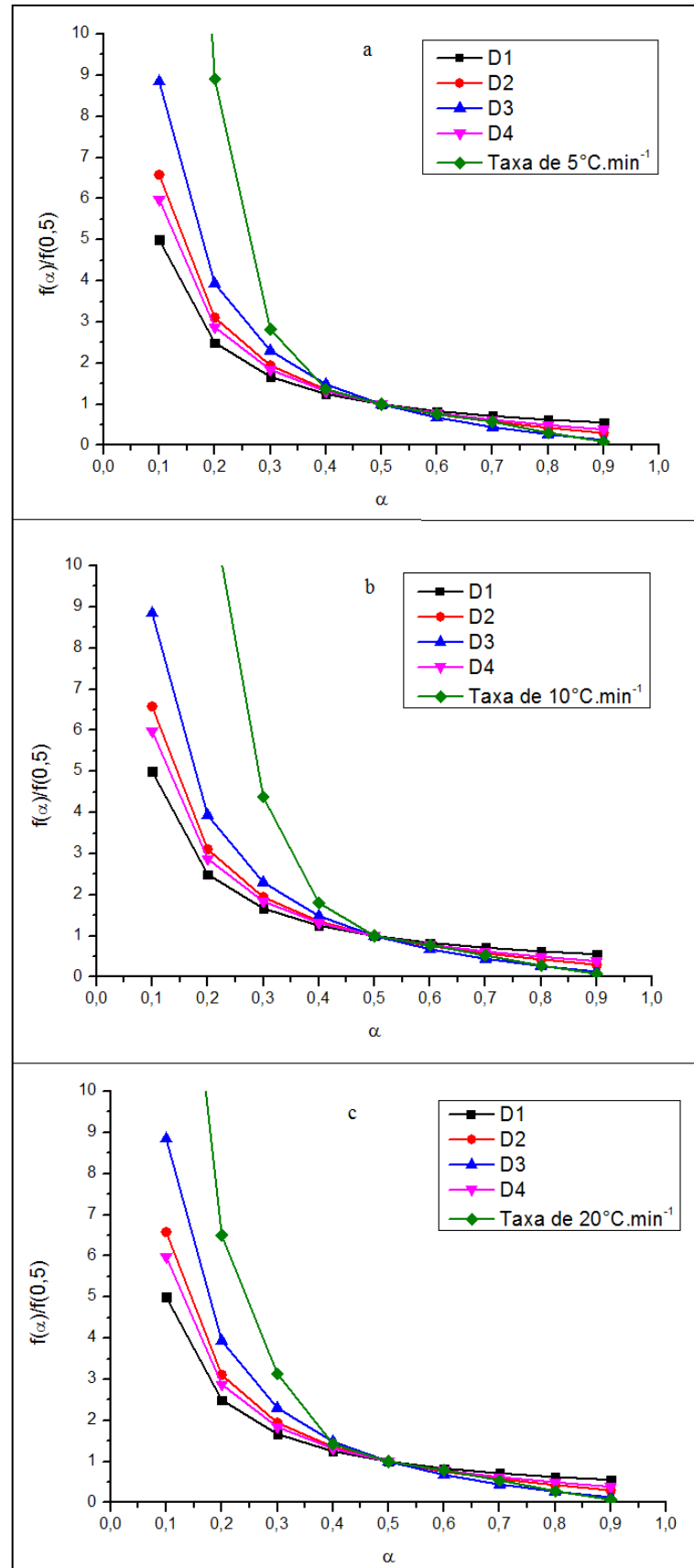


Figura 22 – Determinação do mecanismo de degradação para a resina poliéster tradicional pelo método de curvas mestras para a taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a), $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b) e $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (c).

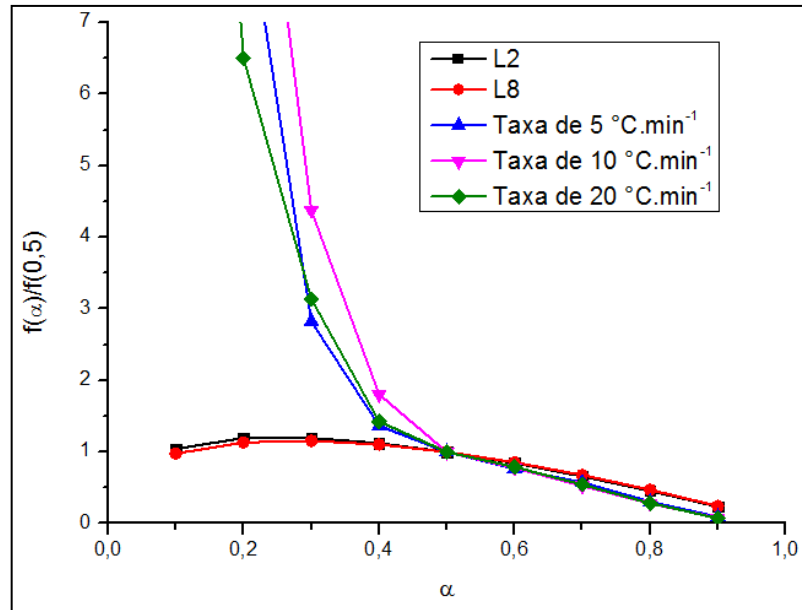


Figura 23 – Determinação do mecanismo de degradação para a resina poliéster tradicional pelo método de curvas mestras para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹.

O grupo *L* consiste em mecanismos de cisão aleatória. Quando se aquece um polímero, pode-se causar a ruptura da cadeia principal, da ligação dos átomos substituintes ou das cadeias laterais [92]. A cisão aleatória é o mecanismo de degradação comumente atribuído na pirolise de uma série de polímeros [93], causando divisão aleatória ao longo das cadeias poliméricas, produzindo fragmentos cada vez menores que eventualmente volatilizam se forem pequenos o suficiente [94]. Por estas razões, este mecanismo pode provavelmente ser considerado válido.

4.3.2 Resina poliéster alternativa

4.3.2.1 Método de Criado

A Figura 24(a) apresenta a comparação das curvas teóricas dos mecanismos de degradação e da curva obtida para a resina poliéster alternativa para a taxa de 5 °C.min⁻¹. Houve algumas similaridades entre os mecanismos teóricos e a curva obtida para a resina poliéster alternativa para esta taxa. Em alguns casos o mecanismo foi determinado por proximidade dos valores de $Z(\alpha)$, como para α entre 0,1 – 0,4, mecanismo A2 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,5$, mecanismo A3 (nucleação e crescimento), e para $\alpha=0,9$, mecanismo A3 (nucleação e crescimento). Também houve casos nos quais o mecanismo foi determinado por semelhança de curvas. Isto aconteceu para α entre 0,6 – 0,8, mecanismo A4 (nucleação e crescimento). Os outros mecanismos (*D1, D2, D3, D4, F1, F2, F3, R1, R2* e *R3*) não apresentaram similaridade.

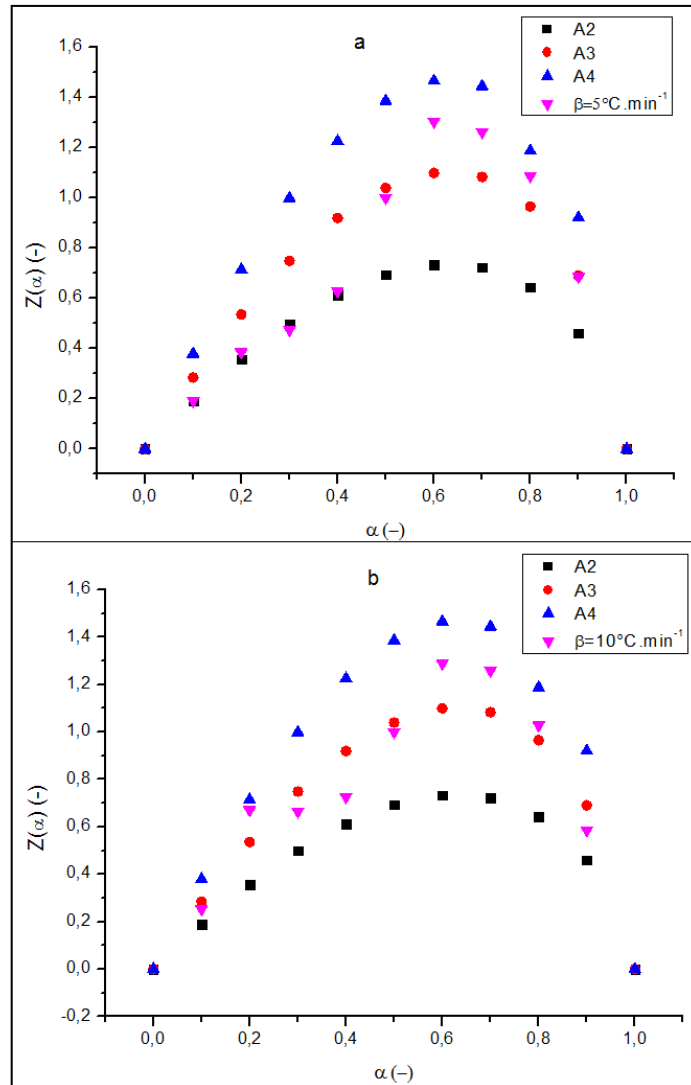


Figura 24 – Mecanismos de degradação teóricos e a curva obtida para a resina poliéster alternativa para a taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) e para a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b).

A Figura 24(b) apresenta um gráfico comparando as curvas teóricas dos mecanismos de degradação e a curva obtida para a resina poliéster alternativa para a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Houve algumas similaridades para a resina alternativa para esta taxa. Em alguns casos o mecanismo foi determinado por proximidade dos valores de $Z(\alpha)$, como para $\alpha = 0,1$, mecanismo A3 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,2$, mecanismo A4 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,3$, mecanismo A3 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,4$, mecanismo A2 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,5$, mecanismo A4 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,8$, mecanismo A3 (nucleação e crescimento), e para $\alpha = 0,9$, mecanismo entre A2 e A3 (nucleação e crescimento). Houve um caso onde o mecanismo foi determinado por similaridade de curvas, como para α entre $0,6 - 0,7$, mecanismo A4 (nucleação e crescimento). Os outros mecanismos (*D1, D2, D3, D4, F1, F2, F3, R1, R2 e R3*) não apresentaram similaridade.

A Figura 25 apresenta um gráfico comparando as curvas teóricas dos mecanismos de degradação e a curva obtida para a resina poliéster alternativa para a taxa de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Houve similaridades para a resina alternativa para esta taxa. A determinação do mecanismo por proximidade dos valores de $Z(\alpha)$ ocorreu para α entre 0,1 e 0,2, mecanismo A3 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,3$, mecanismo A2 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,4$, mecanismo A2 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,5$, mecanismo A3 (nucleação e crescimento), para $\alpha = 0,8$, mecanismo A4 (nucleação e crescimento), e para $\alpha = 0,9$, mecanismo A3 (nucleação e crescimento). Também houve determinação do mecanismo por similaridade de curvas para α entre 0,6 – 0,7 com o mecanismo A4 (nucleação e crescimento). Os outros mecanismos (*D1*, *D2*, *D3*, *D4*, *F1*, *F2*, *F3*, *R1*, *R2* e *R3*) não apresentaram similaridade. Como para a resina tradicional [39-47], por este material não apresentar cristais, este mecanismo de degradação pode ser descartado.

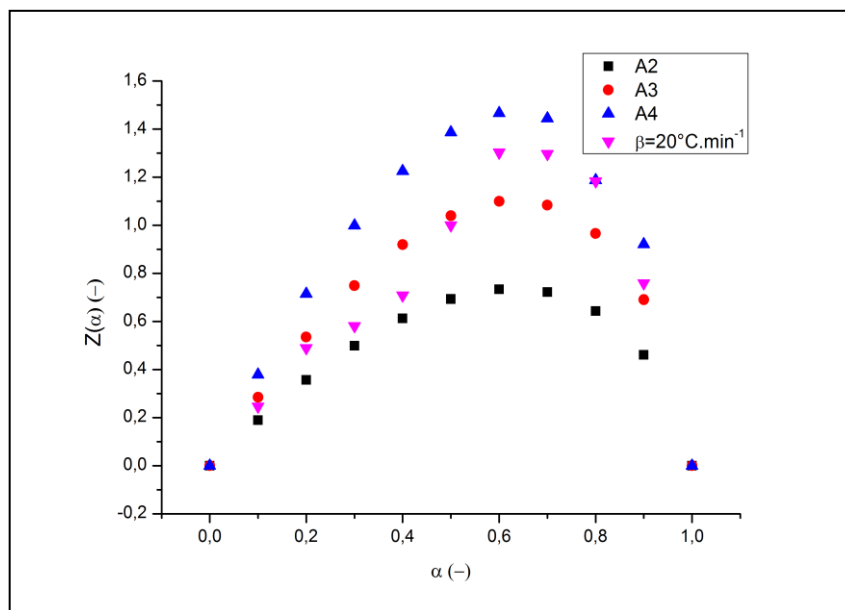


Figura 25 – Mecanismos de degradação teóricos e a curva obtida para a resina poliéster alternativa para a taxa de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.2.2 Mecanismo de Coats-Redfern

As Figuras 26 e 27 apresentam os gráficos mostrando as curvas obtidas para todos os grupos de mecanismos para as taxas de 5, 10 e $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Como ocorreu para a resina poliéster tradicional, as curvas não indicaram mudança de mecanismo com a taxa de aquecimento, portanto a escolha a taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ não deve implicar em alteração na determinação do provável mecanismo de degradação.

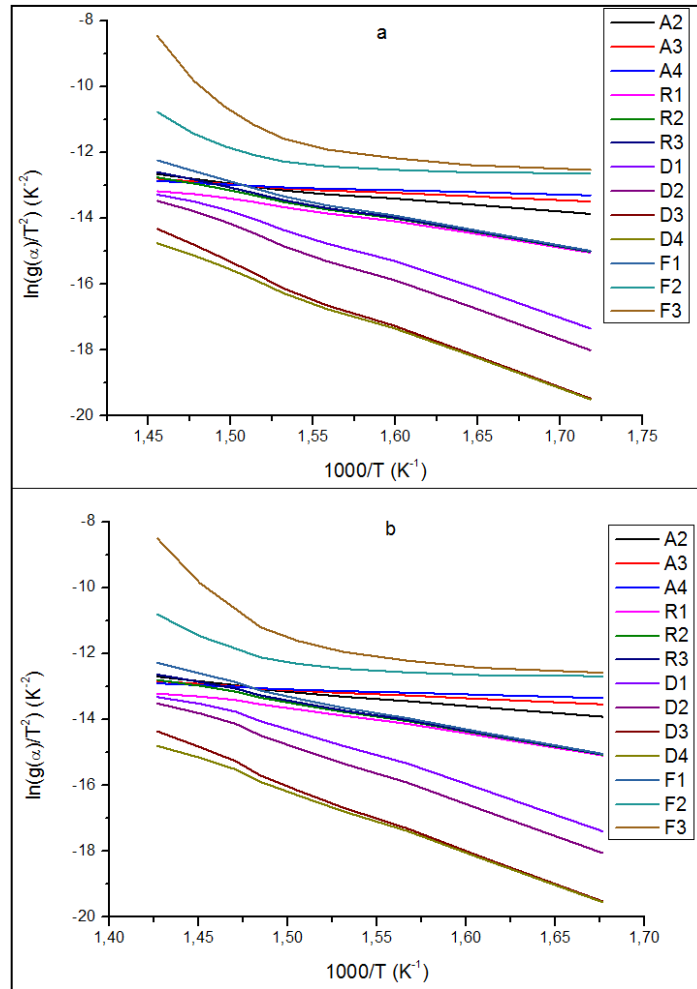


Figura 26 – Determinação dos mecanismos de degradação teóricos (Grupos A, R, D e F) para a resina alternativa pelo método de Coats-Redfern para a taxa de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) e para a taxa de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b).

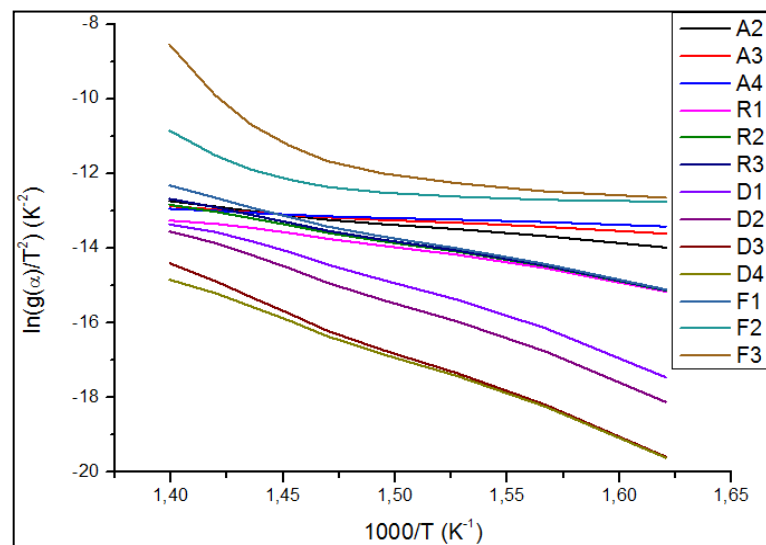


Figura 27 – Determinação dos mecanismos de degradação teóricos (Grupos A, R, D e F) para a resina alternativa pelo método de Coats-Redfern para a taxa de $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Tabela 12 apresenta os valores de E_a , E_{ISO} e $|r^2|$ para todos os grupos de mecanismos para a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Levando em conta somente os mecanismos com os maiores valores de $|r^2|$ (maiores que 0,99 [10]), os mecanismos mais prováveis para a taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ seriam $R1$, $R2$, $R3$, $D1$, $D2$, $D3$ e $D4$. Para a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, os mecanismos mais prováveis seriam $R1$, $R2$, $R3$, $D1$, $D2$, $D3$ e $D4$. E para a taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ os mecanismos mais prováveis seriam $R2$, $R3$, $D2$, $D3$, $D4$ e $F1$.

Entretanto, foram observados, para todas as taxas, alguns mecanismos onde E_a diferiu muito em relação ao valor de E_{ISO} . Por isso, comparou-se os valores de $|r^2|$, E_a e E_{ISO} para cada mecanismo para determinar o mais provável. Com isso, o mecanismo de degradação mais provável para a taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foi o $D3$, para a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, foi o $D3$, e para a taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foi o $D2$. Mesmo com a diferença observada para a taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, é importante salientar que o mecanismo mais provável de degradação é do grupo D . Isto indica que provavelmente ocorre difusão.

Tabela 12 – E_a e $|r^2|$ para todos os mecanismos de degradação para a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Mecanismo de degradação	E_a (kJ.mol ⁻¹)	E_{ISO} (kJ.mol ⁻¹)	$ r^2 $
<i>A2</i>	40	163	0,99122
<i>A3</i>	23	163	0,97444
<i>A4</i>	15	163	0,96217
<i>R1</i>	63	163	0,99400
<i>R2</i>	76	163	0,99814
<i>R3</i>	80	163	0,99568
<i>D1</i>	138	163	0,99546
<i>D2</i>	153	163	0,99888
<i>D3</i>	172	163	0,99610
<i>D4</i>	159	163	0,99878
<i>F1</i>	91	163	0,98538
<i>F2</i>	54	163	0,61756
<i>F3</i>	120	163	0,67539

4.3.2.3 Curvas mestras

Assim como para a resina poliéster tradicional, comparou-se pelo método de curvas mestras, os mecanismos de degradação dos grupos *D* e *L*. A Figura 28 apresenta as curvas teóricas do grupo *D* e o resultado para cada taxa de aquecimento utilizada neste trabalho (5, 10 e 20 °C.min⁻¹).

Comparando o valor de $f(\alpha)/f(0,5)$ obtido para cada taxa com os valores teóricos do grupo *D* (*D1*, *D2*, *D3* e *D4*), observou-se que se ajustaram melhor para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹ os mecanismos de degradação *D3*, *D3* e *D2*, respectivamente. Como também ocorreu para a resina tradicional, os formatos da curva experimental e das curvas teóricas para cada taxa foram similares. Ou seja, novamente o grupo *D* foi o mais provável mecanismo de degradação.

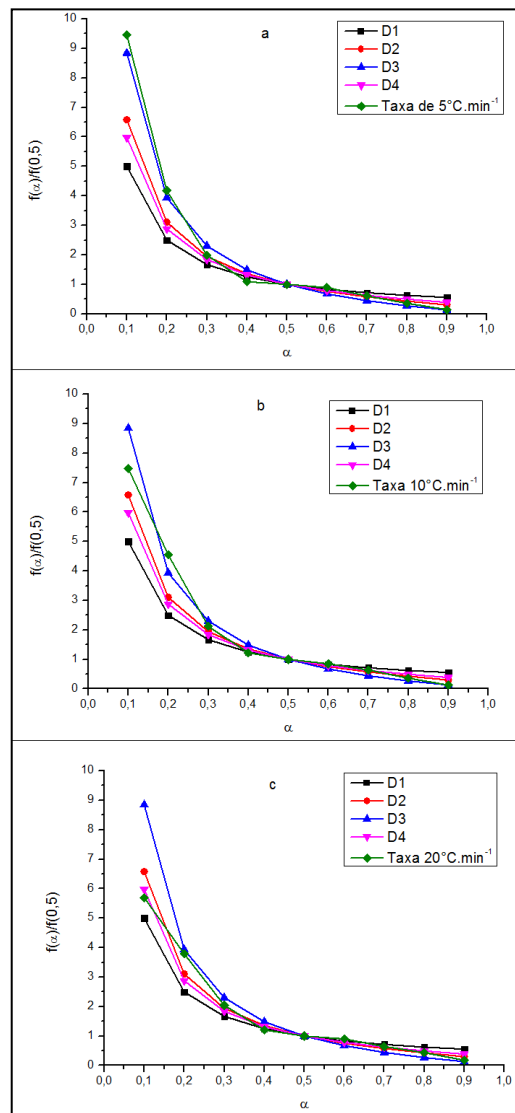


Figura 28 – Determinação do mecanismo de degradação para a resina poliéster modificada pelo método de curvas mestras para a taxa de 5 °C.min⁻¹ (a), 10 °C.min⁻¹ (b) e 20 °C.min⁻¹ (c).

A Figura 29 apresenta as curvas teóricas do grupo L e o resultado para cada taxa de aquecimento utilizada neste trabalho (5, 10 e 20 °C.min⁻¹). Comparou-se o valor de $f(\alpha)/f(0,5)$ obtido para cada taxa com os valores teóricos do grupo L (de $L2$ até $L8$) e o mecanismo que se mostrou o mais adequado para todas as taxas utilizadas foi o $L2$. Entretanto, é importante mencionar que a similaridade entre as curvas ocorreu somente para valores de α acima de 0,4. Como apresentado para a resina tradicional, o mecanismo por cisão aleatória pode ser considerado válido, juntamente com o grupo de mecanismo D .

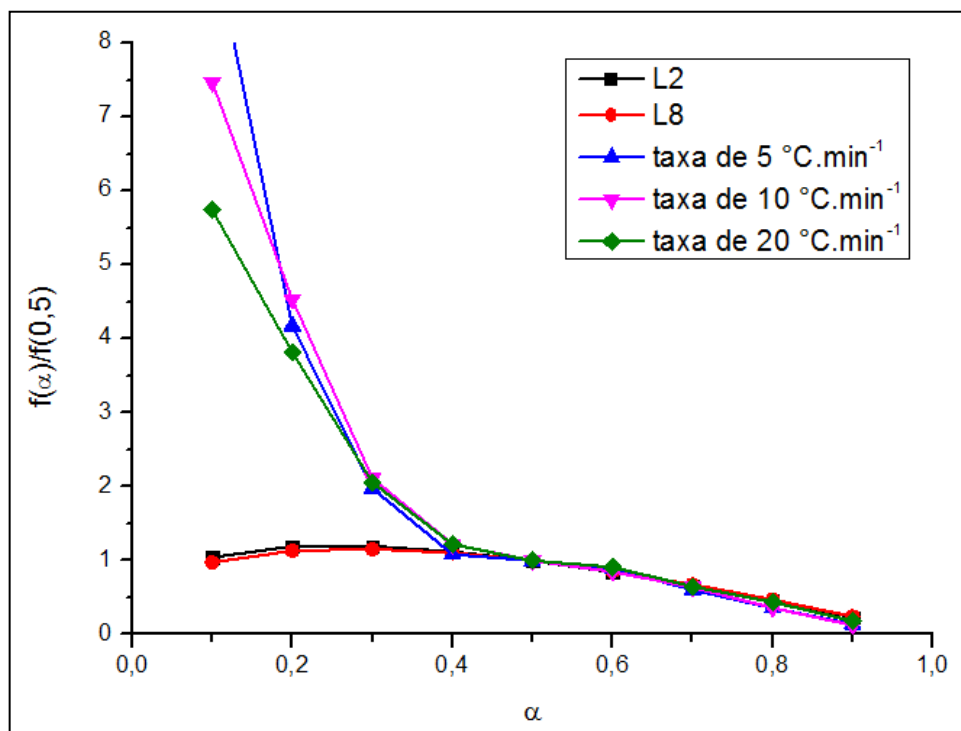


Figura 29 – Determinação do mecanismo de degradação para a resina poliéster modificada pelo método de curvas mestras para as taxas de 5, 10 e 20 °C.min⁻¹.

4.4 F-STATISTICS

As Figuras 30 e 31 apresentam as curvas experimentais e simuladas com o *software* “*Netzsch – Thermokinetics*” para as taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 °C.min⁻¹ para as resinas poliésteres insaturadas tradicional e alternativa, respectivamente. Nesta seção, uma taxa a mais é apresentada, a de 40 °C.min⁻¹, com o intuito de seguir as recomendações da ICTAC [9] e comprovar que a análise cinética pode ser feita tanto com 3 como com 4 taxas sem diferença significativa no valor obtido de E_a . Deste modo, taxas menores, que demandam maior tempo de análise, poderiam não ser necessárias em alguns casos na descrição do comportamento global das amostras.

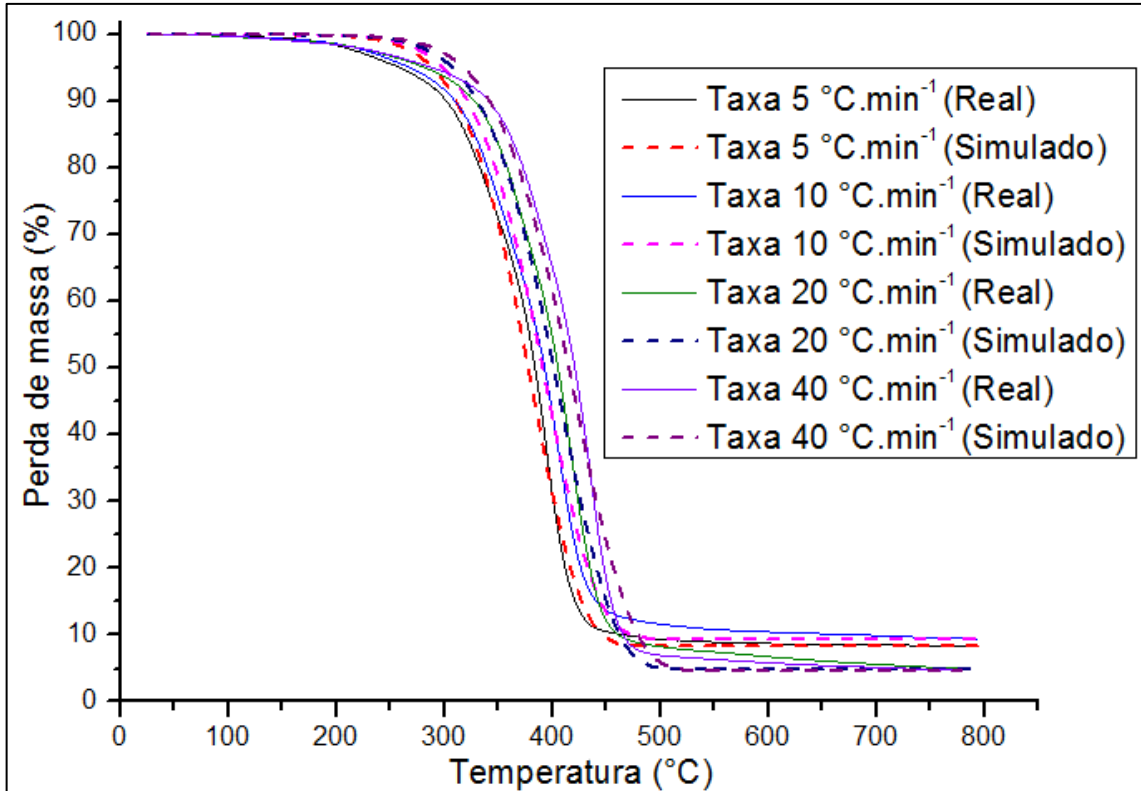


Figura 30 – Curvas experimentais (linha) e simuladas (pontos) com o software “Netzsch – Thermokinetics” para as taxas de 5, 10, 20 e 40 °C.min⁻¹ para a resina tradicional.

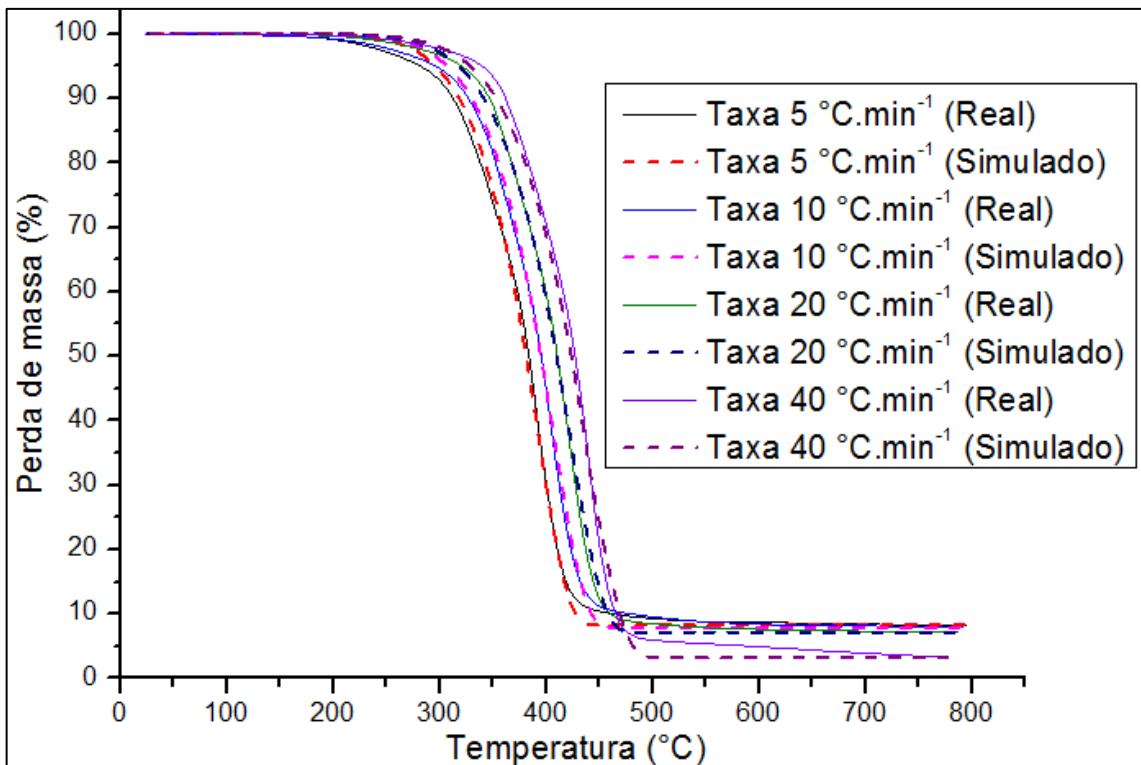


Figura 31 – Curvas experimentais (linha) e simuladas (pontos) com o software “Netzsch – Thermokinetics” para as taxas de 5, 10, 20 e 40 °C.min⁻¹ para a resina alternativa.

Observa-se nos gráficos divergências entre as curvas simulada e experimental, principalmente no início e no fim da degradação do polímero, para as duas resinas, porém mais acentuada para a resina tradicional. Estas divergências ocorrem, principalmente, por conta de múltiplas/consecutivas etapas simultâneas as quais não se ajustam a um único mecanismo de degradação. Outra possibilidade é que, no começo e no fim do processo, há reações complexas que podem ocorrer, aumentando a complexidade da modelagem do comportamento. Assim, pode-se focar a análise onde a perda de massa é mais significativa, ou seja, na faixa de conversão entre 0,2 – 0,8, por exemplo.

As Tabelas 13, 14, 15 e 16 apresentam os possíveis mecanismos de degradação, o valor de F (valor obtido para cada mecanismo) e o F_{crit} (valor teórico, onde se $F \leq F_{crit}$, este é um mecanismo estatisticamente válido) para as duas resinas estudadas. A E_a e o $\ln(A)$ calculados pelo *software* para a resina poliéster insaturada tradicional foram de 189 kJ.mol⁻¹ e 13s⁻¹, respectivamente, e para a resina alternativa foram de 170kJ.mol⁻¹ e 10 s⁻¹, respectivamente.

Comparando esses valores com os previamente mostrados neste trabalho (calculados manualmente), vê-se que estão próximos para E_a , tanto para a resina tradicional: 189 (simulado) contra 192 (calculado), como para a resina alternativa: 170 (simulado) contra 163 (calculado). O mesmo não ocorreu para os valores de $\ln(A)$, que foi para a resina tradicional 13 (simulado) e 21 (calculado), e para a resina alternativa, 10 (simulado) e 16 (calculado). A grande discrepância entre os valores obtidos pode ser justificada pelo modo como estes dados são obtidos, pelo intercepto da reta.

Tabela 13 – Valores de $F_{test} < 3$ para a resina poliéster insaturada tradicional.

Mecanismo de degradação	F	F_{crit}
<i>An</i>	1,00	1,05
<i>D3</i>	1,06	1,05
<i>D3F</i>	1,09	1,05
<i>D4</i>	1,30	1,05
<i>D2</i>	1,52	1,05
<i>D1F</i>	1,56	1,05
<i>D1</i>	2,28	1,05
<i>Fn</i>	2,87	1,05
<i>Cnb</i>	2,87	1,05
<i>F2</i>	2,88	1,05

Tabela 14 – Valores de $F_{test} > 3$ para a resina poliéster insaturada tradicional.

Mecanismo de degradação	F	F_{crit}
<i>F1</i>	4,77	1,05
<i>C1b</i>	4,77	1,05
<i>R3</i>	6,29	1,05
<i>R2</i>	7,20	1,05
<i>A2</i>	14,94	1,05
<i>B3</i>	20,98	1,05
<i>B1</i>	31,05	1,05
<i>Bna</i>	57,90	1,05

Sobre os mais prováveis mecanismos de degradação, para a resina tradicional foi considerado o mecanismo *An*. Mas como os mecanismos de degradação do grupo A foram descartados pois não apresentam significado físico neste estudo, o mecanismo mais provável seria o *D3*, mesmo estando abaixo do F_{crit} , mas muito próximo do ponto de corte, pois o mecanismo *D* apresenta boa aproximação na faixa de conversão mais significativa. Isto confirmaria o que foi concluído pelo método de Coats-Redfern e por meio do uso das curvas mestras. Para a resina alternativa, o mais provável mecanismo considerado válido foi o *D3F*, sendo que este modelo segue o modelo Fickiano de três dimensões [46]. Neste caso, o valor de F para o modelo *An* foi acima do F_{crit} muito alto (1,38 contra 1,06), podendo ser descartado. Confirma-se assim o que foi determinado para esta resina pelos métodos de Coats-Redfern e por meio das curvas mestras.

Tabela 15 – Valores de $F_{test} < 3$ para a resina poliéster insaturada alternativa.

Mecanismo de degradação	Valor de F	F_{crit}
<i>D3F</i>	1,00	1,06
<i>D1F</i>	1,10	1,06
<i>D4</i>	1,11	1,06
<i>D3</i>	1,15	1,06
<i>D2</i>	1,27	1,06
<i>An</i>	1,38	1,06
<i>D1</i>	2,14	1,06

Tabela 16 – Valores de $F_{test} > 3$ para a resina poliéster insaturada alternativa.

Mecanismo de degradação	Valor de F	F_{crit}
<i>Fn</i>	3,47	1,06
<i>Cnb</i>	3,47	1,06
<i>F2</i>	3,74	1,06
<i>F1</i>	5,32	1,06
<i>C1b</i>	5,33	1,06
<i>R3</i>	7,79	1,06
<i>R2</i>	9,41	1,06
<i>A2</i>	24,74	1,06
<i>Bna</i>	36,07	1,06
<i>A3</i>	38	1,06
<i>B1</i>	62,13	1,06

4.5 PREDIÇÃO DO TEMPO DE VIDA

Para várias aplicações de materiais poliméricos, prever a vida útil do produto é de grande importância pelos custos ocasionados por falha prematura do material em uso. Para exemplificar, nos EUA, regulamentações federais exigem estimativas de vida útil de componentes utilizados em reatores nucleares. E em empresas de energia, necessita-se conhecer quanto tempo isolamentos de transformadores e linhas de transmissão irão durar. A análise termogravimétrica (TGA) fornece um método para acelerar o teste de vida de polímeros, de maneira que, em um tempo curto seja possível prever o tempo útil de uso do material/componente [95].

A Figura 32(a)-(b) apresenta os resultados para as resinas poliéster tradicional e alternativa, respectivamente, e é possível concluir que a perda de massa foi menor para a resina poliéster alternativa para as isotermas de 200, 220, 240, 260 e 280 °C. Isto só não foi notado para a isoterma de 300 °C pois esta temperatura deve ser muito elevada para o intervalo de tempo utilizado (10000 min). A resina poliéster alternativa apresentou uma maior estabilidade térmica, perdendo uma massa menor durante um determinado intervalo de tempo a uma determinada temperatura (isoterma).

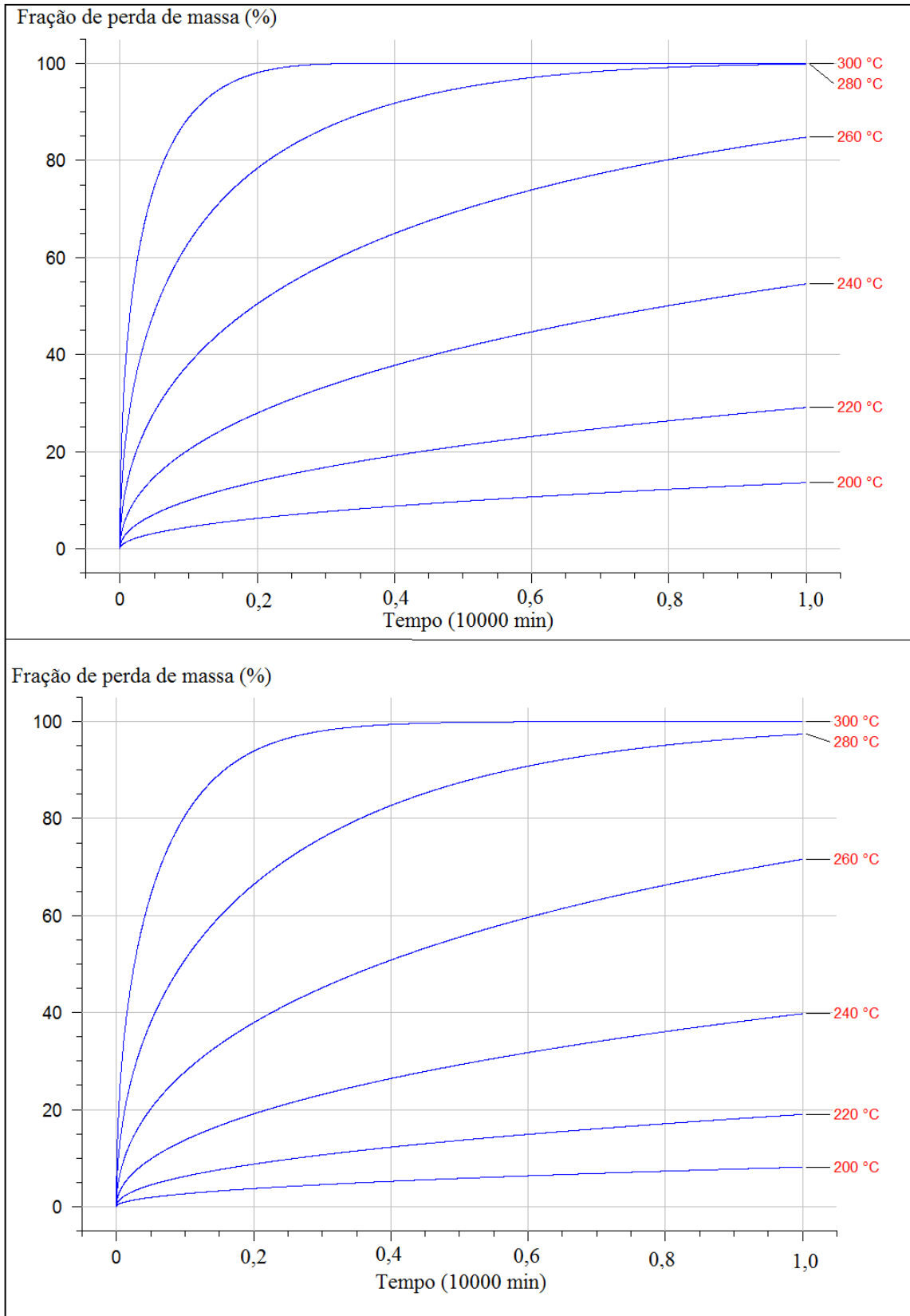


Figura 32 – Predição do tempo de vida para a resina poliéster tradicional (a) e para a resina poliéster alternativa(b).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram analisados a estabilidade térmica, a cinética e os mais prováveis mecanismos de degradação e ainda foram simuladas curvas de TGA e o tempo de vida de uma resina poliéster insaturada comercial utilizada no processo de moldagem por transferência de resina e uma resina alternativa proveniente de fontes renováveis.

A partir da análise dos resultados de estabilidade térmica pelo método proposto por Doyle, concluiu-se que a resina alternativa apresentou uma maior estabilidade térmica que a resina tradicional quando se analisou toda a curva de TGA (25 – 800 °C). Isto pode ser comprovado por conta das curvas de TGA da resina alternativa estarem deslocadas para maiores temperaturas.

Os parâmetros cinéticos foram calculados utilizando o modelo de Kissinger, de Friedman, de FWO e o de Coats-Redfern modificado. Os valores de E_a em função de α se mostraram menores para a resina alternativa em relação à resina tradicional.

Com relação aos mecanismos de degradação, os resultados obtidos para os três métodos utilizados (Criado, Coats-Redfern e curvas mestras) apresentaram diferenças. Para o método de Criado, o mecanismo de degradação mudou em função de α . Tanto para a resina tradicional quanto para a resina alternativa, o mecanismo de degradação mais provável para todas as taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C.min⁻¹) foi do grupo A, que consiste em nucleação e crescimento. Mas por conta de que o material de estudo não apresentar cristais em sua estrutura, este mecanismo pode ser descartado.

Pelo método de Coats-Redfern, o mecanismo mais provável para a resina tradicional foi o $D3$ para todas as taxas de aquecimento, ou seja, difusão. Para a resina alternativa, o mecanismo mais provável também foi o $D3$, exceto para a taxa de 20°C.min⁻¹, onde o mecanismo mais provável foi o $D2$, que também é difusão. Mesmo assim, todos os mecanismos se basearam no tipo D , e por ter apresentado relativa aproximação matemática e ter um significado físico plausível, este mecanismo de degradação foi considerado adequado.

Pelo método de curvas mestras, dois mecanismos de degradação foram identificados. O mecanismo $D3$ foi o mais provável para as duas resinas estudadas e para todas as taxas de aquecimento utilizadas, sendo este um forte indício que este mecanismo é dominante. O outro mecanismo foi o $L2$, do grupo que consiste em cisão aleatória. E, para as duas resinas e para todas as taxas de aquecimento, este mecanismo foi também considerado o mais provável, especialmente para $\alpha \geq 0,5$. Como aconteceu para o grupo D , este grupo mostrou aproximação matemática e apresenta um significado físico.

Por fim, foi definido que o processo de degradação das duas resinas se divide em difusão ($\alpha \leq 0,5$) e, após cisão aleatória ($\alpha > 0,5$).

Foram simuladas as curvas de TGA, além de E_a e $\ln(A)$. No caso das curvas de TGA, houve divergências entre a curva experimental e a simulada, especialmente no início e no fim do processo de degradação, possivelmente por conta de múltiplos mecanismos de degradação complexos que normalmente não podem ser definidos por um único mecanismo.

No caso de E_a , os valores calculados manualmente e os simulados foram próximos, e comprovou-se as recomendações da ICTAC, que indica que a análise cinética pode ser feita com 3 ou com 4 taxas sem diferença significativa nos valores de E_a . Já para $\ln(A)$, os valores diferiram, o que foi justificado pelo fato que dados são obtidos pelo cálculo manual do intercepto da reta.

Os mais prováveis mecanismos de degradação, todos foram confirmados por meio da simulação para todas as taxas. Os mecanismos de grupo L não estão presentes no *software*, por isso este método não foi comparado.

Finalmente, foram obtidas curvas de predição de tempo de vida com o *software* *NETZCH – THERMOKINETICS* para as duas resinas estudadas. Para uma mesma faixa de isoterma, viu-se que a resina alternativa perdeu uma fração de massa menor que a resina tradicional.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) Investigar mais detalhadamente o efeito das oleaginosas no processo de degradação térmica;
- b) Analisar, por DSC, a cinética de cura das resinas poliésteres ortoftálicas utilizadas neste trabalho, visando obter informações de tensões residuais e do processo de cura;
- c) Simular o comportamento em DSC utilizando modelos empíricos e modelos baseados nas reações de polimerização.

REFERÊNCIAS

- [1] KICKO-WALCZAK, E. New ecological polyester resins with reduced flammability and smoke evolution capacity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 2, p. 379-382, 1999.
- [2] KICKO-WALCZAK, E. Fire-retardants used for polyester resins. **Polymer**, v. 45, n. 11-12, 2000.
- [3] KICKO-WALCZAK, E. Kinetics of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability. **Journal of APPLIED POLYMER SCIENCE**, v. 88, n. 13, p. 2851-2857, 2003.
- [4] PIELICHOWSKI, J.; PIELICHOWSKI, K. Application of thermal analysis for the investigation of polymer degradation processes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 43, n. 2, p. 505-508, 1995.
- [5] FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**. New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1964. p. 183-195.
- [6] OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.
- [7] VYAZOVKIN, S.; BURNHAM A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C. e SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1-2, p. 1-19, 2011.
- [8] KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.
- [9] CRIADO, J. M.; MALEK, J.; ORTEGA, A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 147, n. 2, p. 377-385, 1989.
- [10] EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R.; ABBASI, M. H. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, n. 1, p. 217-221, 2008.
- [11] CELINA, M.; GILLEN, K. T.; ASSINK, R. A. Accelerated aging and lifetime prediction: review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 395-404, 2005.
- [12] MENDONÇA, P. T. R. **Materiais Compostos e Estruturas-Sanduiche: Projeto e Análise**. Manole, 2005.
- [13] CHANDA, M.; ROY, S. K. **Industrial Polymers, Specialty Polymers, and their Applications**. CRC press, 2008.
- [14] MARINUCCI, G. **Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia**. São Paulo: Artliber, 2011.

- [15] ABMACO. **Compósitos II: Tecnologia de Processos**. Ed. ABMACO, 2009.
- [16] MOREIRA, A. M. **Materiais de Construção I: Materiais Compósitos**. Departamento de Engenharia Civil, Instituto Politécnico de Tomar. Tomar, Portugal, 2009.
- [17] NETO, F.L.; PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais – Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.
- [18] NASSEH, J. **Métodos Avançados de Construção em Composites**. Barracuda Composites, 2007.
- [19] BUREAU, E.; CHEBLI, K.; CABOT, C.; SAITER, J. M.; DREUX, F.; MARAIS, S.; METAYER, M. Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene: influence of the styrene concentration. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 11, p. 2169-2176, 2001.
- [20] GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1-2, p. 158-164, 1996.
- [21] GRENET, J.; MARAIS, S.; LEGRAS, M. J. DSC and TSDC study of unsaturated polyester resin. Influence of the promoter content. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, n. 3, p. 719-730, 2000.
- [22] SILAEX. Imagem de resina ortoftálica. Disponível em: <<http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm>>. Acesso em: 24 julho 2018.
- [23] SILAEX. Imagem de resina isoftálica. Disponível em: <<http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm>>. Acesso em: 24 julho 2018.
- [24] GRASSIE, N.; KERR, W. W. The thermal depolymerization of polystyrene. Part 1. —The reaction mechanism. **Transactions of the Faraday Society**, v. 53, p. 234-239, 1957.
- [25] GRASSIE, N.; KERR, W. W. The thermal depolymerization of polystyrene. Part 2. —Formation of “weak links”. **Transactions of the Faraday Society**, v. 55, p. 1050-1055, 1959.
- [26] CAMERON, G. G.; GRASSIE, N. The thermal depolymerization of polystyrene. IV—Depolymerization in naphthalene and tetralin solutions. **Polymer**, v. 2, p. 367-373, 1961.
- [27] KUMAR, R. N.; STICKLER, D. B. Polymer-degradation theory of pressure-sensitive hybrid combustion. In: **Symposium (International) on Combustion**. Elsevier, 1971. p. 1059-1072.
- [28] BANSAL, R. K.; MITTAL, J.; SINGH, P. Thermal stability and degradation studies of polyester resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, n. 7, p. 1901-1908, 1989.
- [29] DOYLE, C. D. Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 77-79, 1961.
- [30] SAJKIEWICZ, P.; CARPANETO, L.; WASIAK, A. Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate). **Polymer**, v. 42, n. 12, p. 5365-5370, 2001.

- [31] FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau Standards**, v. 70, n. 6, p. 487-523, 1966.
- [32] BIANCHI, O.; OLIVEIRA, R. V. B.; FIORIO, R.; MARTINS, J. D. N.; ZATTERA, A. J. e CANTO, L. B. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami–Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. **Polymer Testing**, v. 27, n. 6, p. 722-729, 2008.
- [33] CHIANG, C. L.; CHANG, R. C.; CHIU, Y. C. Thermal stability and degradation kinetics of novel organic/inorganic epoxy hybrid containing nitrogen/silicon/phosphorus by sol–gel method. **Thermochimica Acta**, v. 453, n. 2, p. 97-104, 2007.
- [34] YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W. e XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 90-98, 2008.
- [35] JIANG, Z.; LIU, Z.; FEI, B.; CAI, Z. e YU, Y. The pyrolysis characteristics of moso bamboo. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 48-52, 2012.
- [36] ORNAGHI JR, H. L. **Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibras de sisal**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 128. 2014.
- [37] PATERSON, W. L. Computation of the exponential trap population integral of glow curve theory. **Journal of Computational Physics**, v. 7, n. 1, p. 187-190, 1971.
- [38] PÉREZ-MAQUEDA, L.; CRIADO, J. The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 3, p. 909-915, 2000.
- [39] YANG, J.; MCCOY, B. J.; MAFRAS, G. Kinetics of nonisothermal polymer crystallization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 39, p. 18550-18557, 2005.
- [40] YANG J.; MCCOY, B. J.; MAFRAS, G. Distribution kinetics of polymer crystallization and the Avrami equation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 6, p. 064901, 2005.
- [41] LIU, J.; WANG, J. J.; LI, H. H.; SHEN, D. Y.; ZHANG, J. M.; OZAKI, Y.; YAN, S. K. Epitaxial crystallization of isotactic poly (methyl methacrylate) on highly oriented polyethylene. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 2, p. 738-742, 2006.
- [42] BURNHAM, A. K.; WEESE, R. K.; WEEKS, B. L. A distributed activation energy model of thermodynamically inhibited nucleation and growth reactions and its application on the β – δ phase transition of HMX. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19432-19441, 2004.
- [43] GRAETZ, J.; REILLY, J. J. Decomposition kinetics of the AlH_3 polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22181-22185, 2005.

- [44] HROMADOVA, M.; SOKOLOVA, R.; POSPISIL, L.; FANELLI, N. Surface interactions of s-triazine-type pesticides. An electrochemical impedance study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 10, p. 4869-4874, 2006.
- [45] WU, C. Z.; WANG, P.; YAO, X. D.; LIU, C.; CHEN, D. M.; LU, G. Q.; CHENG, H. M. Effects of SWNT and metallic catalyst on hydrogen absorption/desorption performance of MgH₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22217-22221, 2005.
- [46] PETERSON, V. K.; NEUMANN, D. A.; LIVINGSTON, R. A. Hydration of tricalcium and dicalcium silicate mixtures studied using quasielastic neutron scattering. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 30, p. 14449-14453, 2005.
- [47] KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Complementary use of model-free and modelistic method in the analysis of solid-state kinetics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 20, p. 10073-10080, 2005.
- [48] KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-State kinetic models: basic and mathematical fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315-17328, 2006.
- [49] COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, n. 4941, p. 68, 1964.
- [50] SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PEREJÓM, A.; CRIADO, J. M. A new model for the kinetic analysis of thermal degradation of polymers driven by random scission. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 5, p. 733-739, 2010.
- [51] SESTÁK, J.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 3, n. 1, p. 1-12, 1971.
- [52] PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E. Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanisms. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 45, p. 12456-12462, 2006.
- [53] CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; GOTOR, F. J.; MALEK, J.; KOGA, N. A unified theory for the kinetic analysis of solid state reactions under any thermal pathway. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 3, p. 901-906, 2003.
- [54] SHARP, J. H.; BRINDLEY, G. W.; ACHAR, B. N. Numerical data for some commonly used solid state reaction equations. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 49, n. 7, p. 379-382, 1966.
- [55] HANCOOK, J. D.; SHARP, J. H. Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite, and BaCO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 2, p. 74-77, 1972.
- [56] WHEELER, B. R.; GALWEY, A. K. Decomposition reactions of nickel formate, nickel malonate, nickel maleate and nickel fumarate in oxygen. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 70, p. 661-670, 1974.
- [57] BROWM, M. E.; GALWEY, A. K. The distinguishability of selected kinetic models for isothermal solid-state reaction. **Thermal Acta**, v. 29, n.1, p. 129-146, 1979.

- [58] JONES, L. F.; DOLLIMORE, D.; NICKLIN, T. Comparison of experimental kinetic decomposition data with master data using a linear plot method. **Thermochimica Acta**, v. 13, n. 2, p. 240-245, 1975.
- [59] BROWN, M. E.; DOLLIMORE, D.; GALWEY, A. K. Thermochemistry of decomposition of manganese (II) oxalate dihydrate. **Thermochimica Acta**, v. 21, n. 1, p. 103-110, 1977.
- [60] SKVARA, F.; STAVA, V. Kinetic data from DTA measurements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 2, n. 3, p. 325-335, 1970.
- [61] CRIADO, J. M. Kinetic analysis of DTG data from master curves. **Thermochimica Acta**, v. 24, n. 1, p. 186-189, 1978.
- [62] READING, M. The kinetics of heterogeneous solid state decomposition reactions: A new way forward? **Thermochimica Acta**, v. 135, p. 37-57, 1988.
- [63] PÉREZ-MEQUEDA, L. A.; ORTEGA, A.; CRIADO, J. M. The use of master plots for discriminating the kinetic model of solid state reactions from a single constant-rate thermal analysis (CRTA) experiment. **Thermochimica Acta**, v. 277, p. 165-173, 1996.
- [64] KOGA, N.; SESTÁK, J.; MÁLEK, J. Distortion of the Arrhenius parameters by the inappropriate kinetic model function. **Thermochimica Acta**, v. 188, n. 2, p. 333-336, 1991.
- [65] MÁLEK, J.; CRIADO, J. M. Empirical kinetic models in thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 25-30, 1992.
- [66] GOTOR, F. J.; CRIADO, J. M.; KOGA, N. Kinetic analysis of solid-state reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 46, p. 10777-10782, 2000.
- [67] WESTERHOUT, R. W. J.; WAANDERS, J.; KUIPERS, J. A.; SWAAIJ, W. P. M. Kinetics of low-temperature pyrolysis of polyethylene, polypropene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 6, p. 1955-1964, 1997.
- [68] GAO, Z.; AMASAKI, I.; NAKADA, M. A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 67, n. 1, p. 1-9, 2003.
- [69] ABOULKAS, A.; EL BOUADILIA, A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1363-1369, 2010.
- [70] ZANCHET, A.; DEMORI, R.; DE SOUSA, F. D. B.; ORNAGHI JÚNIOR, H. L.; SCHIAVO L. S. A.; SCURACCHIO, C. H. Sugar cane as an alternative green activator to conventional vulcanization additives in natural rubber compounds: Thermal degradation study. **Journal of Cleaner Production**, 2018.
- [71] AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Non-isothermal kinetic studies on co-processing of vacuum residue, plastics, coal and petrocorp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 73, n. 2, p. 263-275, 2005.

- [72] PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; CRIADO, J. M. Evaluation of the integral methods for the kinetic study of thermally stimulated processes in polymer science. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 2950-2954, 2005.
- [73] BARRAL, L.; DIEZ, F. J.; GARCIA-GARABAL, S.; LOPEZ, J.; MONTERO, B.; MONTES, R.; RICO, M. Thermodegradation kinetics of a hybrid inorganic-organic epoxy system. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1662-1666, 2005.
- [74] SLOVÁK, V.; SUSÁK, P. Pitch pyrolysis kinetics from single TGA curve. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 249-252, 2004.
- [75] VALEV, L. T.; MARKOVSKA, I. G.; LYUBCHEV, L. A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. **Thermochimica Acta**, v. 406, n. 1-2, p. 1-7, 2003.
- [76] SRIKANTH, S.; CHAKRAVORTTY, M. Non-isothermal thermoanalytical studied on the salt roasting of chalcopyrite using KCl. **Thermochimica Acta**, v. 370, n. 1-2, p. 141-148, 2001.
- [77] DIEFALLAH, E. H.; GABAL, M. A.; EL-BELLIHI, A. A.; EISSA, N. A. Nonisothermal decomposition $\text{CdC}_2\text{O}_4\text{-FeC}_2\text{O}_4$ mixtures in air. **Thermochimica Acta**, v. 376, n. 1, p. 43-50, 2001.
- [78] JOSEPH, K.; SRIDHARAN, R.; GNANASEKARANT, T. Kinetics of thermal decomposition of $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Nuclear Materials**, v. 281, n 2-3, p. 129-139, 2000.
- [79] HU, H.; CHEN, Q.; YIN, Z.; ZHANG, P.; ZOU J.; CHE, H. Study on the kinetics of thermal decomposition of mechanically activated pyrites. **Thermochimica Acta**, v. 389, n. 1-2, p. 79-83, 2002.
- [80] ERCEG, M.; KRESIC, I.; VRANDECIC, N. S.; JAKIC, M. Different approaches to the kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene oxide). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 325-334, 2018.
- [81] ELEKEIROZ. Dados resina poliéster insaturada ortoftálica. Disponível em: <http://www.elekeiroz.com.br/wp-content/uploads/2016/09/C%C3%B3pia-de-C%C3%B3pia-de-Tabela-uceflex-2016-Portugues-20160908.pdf>. Acesso em: 24 julho 2018.
- [82] Netzsch Thermokinetics Software Manual, Selb: Netzsch-Geratebau; 2014.
- [83] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. [sl], 1999.
- [84] GALWEY, A. K. Is the science of thermal analysis kinetic based on solid foundations? A literature appraisal. **Thermochimica Acta**, v. 413, n 1-2, p. 139-183, 2004.
- [85] GALWEY, A. K. Compensation behavior recognized in literature reports of selected heterogeneous catalytic reactions: aspects of the comparative analyses and significance of published kinetic data. **Thermochimica Acta**, v. 294, n. 2, p. 205-219, 1997.
- [86] L'VOV, B. V. The physical approach to the interpretation of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of solids: the state of the art. **Thermochimica Acta**, v. 373, n. 2, p. 97-124, 2001.

- [87] TENG, H.; LIN, H.; HO, J. Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 9, p. 3974-3977, 1997.
- [88] GALWEY, A. K. Magnitudes of Arrhenius parameters for decomposition reactions of solids. **Thermochimica Acta**, v. 242, p. 259-264, 1994.
- [89] POLETTO, M.; JÚNIOR, H. L. O.; ZATTERA, A. J. Thermal decomposition of natural fibers: kinetics and degradation mechanisms. **Reaction and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials**, p. 515-545, 2015.
- [90] GOTOR, F. J.; MACIAS, M. O.; CRIADO, J. M. Simultaneous use of isothermal, nonisothermal, and constant rate thermal analysis (CRTA) for discerning the kinetics of the thermal dissociation of smithsonite. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 30, n. 9, p. 647-655, 1998.
- [91] ORANAGUI JÚNIOR, H. L.; ZATERRA, A. J.; AMICO, S. C. Thermal behavior and the compensation effect of vegetal fibers. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 189-201, 2014.
- [92] PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. **Thermal Degradation of Polymeric Materials**. Smithers Rapra Publishing, 2005.
- [93] BRUNS, M. C.; KOO, J. H.; EZEKOYE, O. A. Population-based models of thermoplastic degradation: using optimization to determine model parameters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 6, p. 1013-1022, 2009.
- [94] STAGGS, J. E. J. Population balance models for the thermal degradation of PMMA. **Polymer**, v. 48, n. 13, p. 3868-3876, 2007.
- [95] INSTRUMENTS, T. A. Thermal analysis application brief. **TA-125**, 1999.