

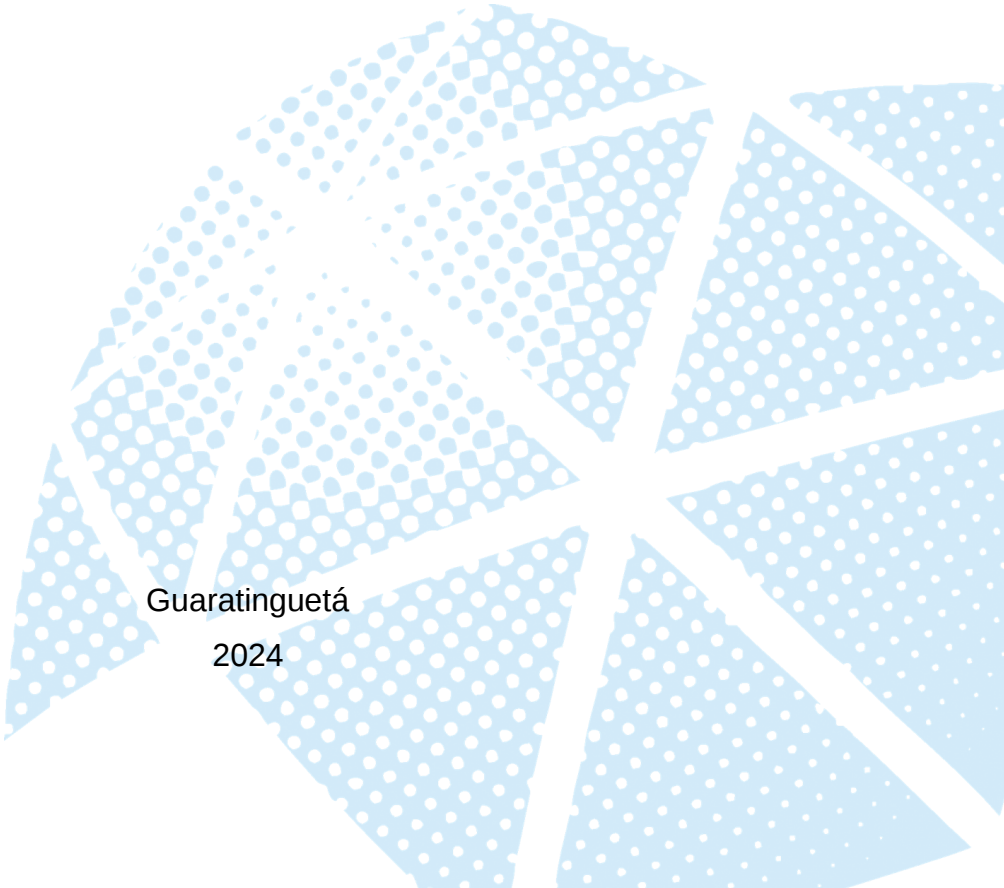
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Faculdade de Engenharia e Ciências - Campus de Guaratinguetá

ARTHUR FREITAS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA E DOS
PARÂMETROS CINÉTICOS DE CURA DE UM ADESIVO ESTRUTURAL
BASEADO EM EPÓXI COM APLICAÇÃO NO SETOR DE ÓLEO E GÁS**

Guaratinguetá

2024



ARTHUR FREITAS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA E DOS
PARÂMETROS CINÉTICOS DE CURA DE UM ADESIVO ESTRUTURAL
BASEADO EM EPÓXI COM APLICAÇÃO NO SETOR DE ÓLEO E GÁS**

Trabalho de conclusão de curso
apresentada à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Faculdade de
Engenharia e Ciências de Guaratinguetá,
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia de Materiais.

Orientador: MSc. Carlos Eduardo Moraes

Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri
Botelho

Guaratinguetá

2024

S237a	Santos, Arthur Freitas dos Avaliação do comportamento de degradação térmica e dos parâmetros cinéticos de cura de um adesivo estrutural baseado em epóxi com aplicação no setor de óleo e gás / Arthur Freitas dos Santos - Guaratinguetá, 2024. 59 f : il. Bibliografia: f. 54-59 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2024. Orientador: MSc. Carlos Eduardo Moraes Coorientador: : Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho 1. Adesivos. 2. Análise térmica. 3. Resinas epóxi. I. Título. CDU 665.93
-------	---

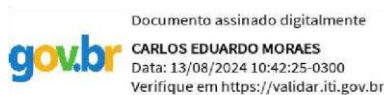
ARTHUR FREITAS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA E DOS
PARÂMETROS CINÉTICOS DE CURA DE UM ADESIVO ESTRUTURAL
BASEADO EM EPÓXI COM APLICAÇÃO NO SETOR DE ÓLEO E GÁS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, Guaratinguetá, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

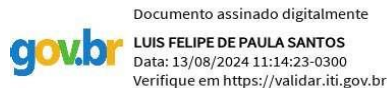
Data da defesa: 27 / 05 / 2023

Banca Examinadora:



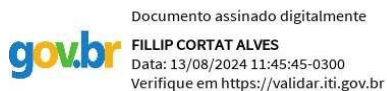
MSc. Carlos Eduardo Moraes

UNESP – Faculdade de Engenharia e Ciências - Campus de Guaratinguetá/SP



Dr. Luis Felipe de Paula Santos

IPT - Instituto de Pesquisas Técnicas - Laboratório de Estruturas Leves,
Departamento de Materiais Avançados - São José dos Campos/SP



MSc. Fillip Cortat Alves

UNESP - Faculdade de Engenharia e Ciências - Campus de Guaratinguetá/SP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos meus pais *Ducelia da Silveira Freitas* e *José Gonçalves dos Santos*, pelo suporte incondicional e amor que foram fundamentais durante toda a minha jornada acadêmica. Seu encorajamento constante foi essencial para superar os desafios e alcançar meus objetivos.

À minha namorada *Juliana Santos Gomes*, por estar ao meu lado em todos os momentos, por sempre ter me encorajado a superar meus próprios limites e por ser meu porto seguro durante todo o processo.

Aos meus irmãos da *República Mau Mau*, com quem tive o prazer de conviver todos os dias ao longo de cinco anos, entre festas, resenhas e inclusive desentendimentos, que me ajudaram a crescer de uma forma que eu não poderia conseguir em nenhum outro lugar. Incluo nesta parte a *Dona Madalena*, foi a minha segunda mãe durante este período.

Ao meu orientador MSc. *Carlos Eduardo Moraes*, cuja paciência, sabedoria e dedicação foram cruciais no desenvolvimento deste trabalho. Sua orientação precisa e os valiosos comentários enriqueceram significativamente minha experiência de pesquisa.

Ao meu coorientador *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho* pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

À ANP, FAPESP e MCTI, pelo apoio financeiro através do programa PRH 34.1 FEG/UNESP.

“Até um homem de mente fraca quer ser como os outros homens. Uma criança pode não saber se alimentar, ou o que comer, mas ela conhece a fome.”

Daniel Keyes.

RESUMO

Atualmente, no setor de óleo e gás, a otimização dos processos de união de materiais por meio do uso de adesivos estruturais e o desenvolvimento de novas técnicas de adesivagem são áreas de estudo prioritárias. Embora técnicas como a soldagem ainda sejam valorizadas por sua robustez em condições extremas de pressão e pela versatilidade de aplicação, a exposição a condições ambientais severas representa um risco significativo à segurança, especialmente devido à susceptibilidade à corrosão acelerada. Os adesivos estruturais emergem como uma alternativa promissora, oferecendo vantagens como o aumento da razão resistência/peso, a capacidade de unir materiais dissimilares, a melhor distribuição dos estresses mecânicos por toda a área da junta, e a redução da concentração de tensões. Além disso, eles mitigam riscos à segurança dos trabalhadores, eliminando faíscas que poderiam causar explosões em contato com gases e petróleo provenientes da exploração em plataformas. Dado que a técnica de união adesiva ainda é utilizada de maneira relativamente simples, o estudo das propriedades térmicas e cinéticas das juntas adesivas é de suma importância para o aprimoramento da técnica e para a expansão de seu uso em aplicações mais complexas. Este estudo, portanto, visa avaliar os comportamentos térmicos e cinéticos de decomposição e cura de um adesivo estrutural baseado em epóxi, aplicado na indústria de óleo e gás. Para isso, foram realizadas análises por Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A cinética de decomposição foi estudada utilizando o modelo de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), enquanto a cinética de cura foi investigada por meio do modelo de Borchardt e Daniels. Esses estudos são cruciais para compreender e prever o desempenho do adesivo sob diferentes condições operacionais, contribuindo para a segurança e eficácia das operações no setor de óleo e gás.

Palavras-chave: adesivos estruturais; análise térmica; modelos cinéticos.

ABSTRACT

Currently, in the oil and gas sector, the optimization of material bonding processes through the use of structural adhesives and the development of new adhesive bonding techniques are considered priority areas of study. While techniques such as welding are still highly valued for their robustness under extreme pressure conditions and the versatility of application, exposure to harsh environmental conditions poses significant safety risks, particularly due to the susceptibility to accelerated corrosion. Structural adhesives emerge as a promising alternative, offering advantages such as an increased strength-to-weight ratio, the ability to bond dissimilar materials, better distribution of mechanical stresses across the joint area, and reduced stress concentrations. Moreover, they mitigate risks to worker safety by eliminating sparks that could cause explosions when in contact with gases and oil from platform exploration. Given that adhesive bonding techniques are still relatively simple in their application, the study of the thermal and kinetic properties of adhesive joints is crucial for improving the technique and expanding its use in more complex applications. Therefore, this study aims to evaluate the thermal and kinetic behaviors of decomposition and curing of an epoxy-based structural adhesive used in the oil and gas industry. For this purpose, analyses were conducted using Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The decomposition kinetics were studied using the Ozawa-Flynn-Wall (OFW) model, while the curing kinetics were investigated using the Borchardt and Daniels model. These studies are essential for understanding and predicting the adhesive's performance under various operational conditions, thereby contributing to the safety and efficiency of operations in the oil and gas sector.

Keywords: structural adhesives; thermal analysis; kinetic models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Adesivo antes da cura no molde	31
Figura 2 – Curvas de: (a) TG e (b) DTG para o adesivo sem pós-cura	37
Figura 3 – Curvas de: (a) TG e (b) DTG para o adesivo com pós-cura	38
Figura 4 – Curvas isoconversionais para o adesivo: (a) sem pós-cura; (b) com pós-cura	39
Figura 5 – Variação da Energia de ativação em relação ao grau de conversão	41
Figura 6 – Tempo de meia vida em relação a temperatura	42
Figura 7 – Curvas de DSC para: (a) 2,5 °C/min; (b) 5 °C/min e (c) 10 °C/min	44
Figura 8 – Curvas de Arrhenius para: (a) 2,5 °C/min; (b) 5 °C/min e (c) 10 °C/min	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros dos eventos cinéticos para o adesivo sem pós-cura	36
Tabela 2 – Parâmetros dos eventos cinéticos para o adesivo com pós-cura	36
Tabela 3 – Parâmetros isoconversionais para o adesivo sem pós-cura	40
Tabela 4 – Parâmetros isoconversionais para o adesivo com pós-cura	41
Tabela 5 – Comparativo do tempo de meia para os adesivos sem e com pós-cura	43
Tabela 6 – Valores de entalpia para diversas taxas de aquecimento	45
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para o método de Borchardt e Daniels	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society For Testing And Materials
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Derivada da curva de TGA
OFW	Ozawa/Flynn/Wall
TGA	Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

E_a	Energia de Ativação
β	Taxa de aquecimento
T	Temperatura
A	Fator pré-exponencial de Arrhenius
R	Constante universal dos gases
a	Valor tabelado dependente de E_a e T
ΔH	Calor de reação
n	Ordem de reação
k	Constante de reação
$d\alpha/dt$	Taxa de conversão
α	Grau de conversão
$k(T)$	Constante de velocidade da reação na temperatura T
T_g	Temperatura de transição vítrea
m	Inclinação da reta
b	Interceptação da reta
T_c	Temperatura para a taxa de aquecimento média
E	Energia de ativação de Arrhenius
E_e	Energia de ativação de Arrhenius estimada
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida
t_f	Vida útil do material a uma temperatura T
T_f	Valor tabelado dependente de E_a
dH/dt	Taxa de calor
ΔH_T	Calor de reação restante
T_i	Temperatura de início de degradação
T_f	Temperatura final de degradação
E_{ap}	Energia de ativação aproximada

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	13
1.2	MOTIVAÇÕES	16
1.3	OBJETIVOS.....	17
1.3.1	Objetivo geral.....	17
1.3.2	Objetivos específicos	17
2.	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	SETOR DE ÓLEO E GÁS	18
2.2	ADESIVOS ESTRUTURAIS.....	19
2.2.1	Adesivos estruturais no setor de óleo e gás	20
2.2.2	Adesivos epóxi.....	21
2.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	23
2.3.1	Termogravimetria (TGA).....	24
2.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	26
2.4	MODELOS CINÉTICOS PARA A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	27
2.4.1	Modelo Ozawa/Flynn/Wall	28
2.4.2	Modelo de Borchardt e Daniels.....	29
3.	MATERIAS E MÉTODOS	31
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	31
3.2	MÉTODOS APLICADOS	31
3.2.1	Processos de cura e pós-cura do adesivo	31
3.2.2	Análise térmica	32
3.2.2.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	32
3.2.2.1.1	<i>Norma ASTM E1641-18 (método Ozawa/Flynn/Wall).....</i>	32
3.2.2.1.2	<i>Determinação do tempo de meia vida</i>	33
3.2.2.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	33
3.2.2.2.1	<i>Norma ASTM E2041-03 (método de Borchardt e Daniels).....</i>	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Análise termogravimétrica.....	36
4.1.1	Norma ASTM E1641-18 (Modelo de OFW).....	39
4.2	Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial.....	44
4.2.1	Norma ASTM E2041-03 (Modelo de Borchardt e Daniels)	46
5.	CONCLUSÃO	52
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
6.	REFERÊNCIAS	54

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O setor de óleo e gás, principalmente nas operações *offshore*, não apenas se posiciona como uma das líderes em inovações em engenharia, mas também se mantém em uma incessante busca por otimização de processos (HASSANI; SILVA; KAABI, 2017). Como uma das colunas vertebrais da economia global, o setor de óleo e gás responde por uma parcela significativa do fornecimento de energia, que atende às demandas crescentes e diversificadas de uma população global em expansão. Desde o seu início, os líderes e profissionais deste setor têm optado predominantemente pela utilização de materiais metálicos em suas operações, uma escolha que reflete tanto a durabilidade quanto a confiabilidade desses materiais (LEÓN *et al.*, 2021).

A diversidade das atividades neste setor abrange desde a complexa extração de petróleo, nas profundezas do subsolo oceânico, a processos meticulosos de refinamento, e culmina no transporte e em outras etapas vitais de produção (MORAES, 2021). Em ambientes marinhos hostis, onde as condições são extremamente desafiadoras, as abordagens tradicionais para a junção de materiais mantêm sua importância. A soldagem é particularmente valorizada por sua robustez, com uma longa história de fornecer uniões metálicas capazes de resistir a variações significativas de pressão e temperatura, bem como à corrosão marinha (LEÓN *et al.*, 2021). Por outro lado, métodos mais antigos, como o uso de parafusos e rebites, continuam sendo fundamentais, de forma a garantirem conexões seguras e versáteis que facilitam a montagem e desmontagem das estruturas e oferecem uma flexibilidade necessária (MELHEM, 2018). Essas técnicas comprovadas são essenciais para assegurar a durabilidade e funcionalidade das estruturas marítimas diante de rigorosas condições operacionais.

A soldagem, enquanto técnica consolidada na indústria, apresenta desafios notáveis quando observada sob a perspectiva da integridade estrutural. A natureza fundamental das soldas é frequentemente identificada como um ponto crítico de vulnerabilidade nas estruturas. Estas zonas de união são particularmente sensíveis às tensões, manifestando-se frequentemente como regiões propensas a possíveis fraturas ou rupturas (MORAES, 2021). A situação se agrava quando levamos em

consideração os ambientes marinhos adversos: a salinidade, a pressão, as variações térmicas e outros fatores exógenos amplificam os processos de corrosão e oxidação, comprometendo ainda mais a durabilidade das soldas (LUCA, 2014).

O processo de soldagem, que envolve a aplicação controlada de calor para fundir materiais, é um foco significativo tanto em estudos quanto na aplicação prática. Este processo térmico é essencial para criar juntas metálicas fortes e duradouras. O aquecimento localizado e a subsequente resfriamento durante a soldagem podem introduzir tensões residuais no material, predispondo-o a falhas prematuras (LUCA, 2014). Além dos desafios puramente estruturais, há também preocupações de segurança significativas. Em contextos petrolíferos, onde a presença de gases inflamáveis é um risco inerente, as atividades de soldagem apresentam perigos significativos que não se limitam somente à segurança operacional (FREITAS *et al.*, 2001). O processo de soldagem, gera faíscas que podem atuar como catalisador para ignições indesejadas, o que leva a uma ameaça de incêndio ou explosões que podem ter sérias consequências, não só para a integridade física das instalações, mas também para o meio ambiente, dada a potencialidade de vazamentos de petróleo e contaminação associada. Além disso, a solda em tais ambientes fica suscetível à processos de corrosão acelerada devido à interação das juntas com as condições salinas e compostos corrosivos presentes no ambiente, o que compromete a durabilidade e a resistência a longo prazo das estruturas submetidas a essas condições extremas. Esses riscos ambientais demandam protocolos de segurança rígidos e tecnologias de soldagem adaptadas para mitigar o perigo de faíscas e controlar a exposição a gases nocivos (ERMAKOV *et al.*, 2020).

Diante desses complexos desafios, a indústria tem buscado alternativas mais robustas, seguras e eficientes. Nesse contexto, a união por adesivos estruturais se estabelece como uma técnica avançada de grande relevância na indústria moderna. A ausência de necessidade de tratamentos térmicos é apenas uma das muitas vantagens deste método, que inclui a distribuição uniforme de tensões e uma relação resistência/peso otimizada, aspectos fundamentais para a integridade e durabilidade das estruturas. Adicionalmente, essa técnica oferece a flexibilidade de aderir materiais distintos, incluindo metais, plásticos e compósitos, promovendo uma integração estrutural que métodos tradicionais como soldagem e fixação mecânica podem limitar. Os adesivos estruturais também contribuem para a melhoria da eficiência energética e da resistência à corrosão, ao evitar a criação de pontos de

concentração de tensão que podem ser propensos a falhas. Além disso, permitem um acabamento mais estético das juntas, o que é particularmente vantajoso em aplicações onde a aparência do produto é crucial. Essas características tornam a união por adesivos estruturais uma escolha preferencial para diversas aplicações, desde a indústria automotiva até a construção de aeronaves, onde a integridade e eficiência das junções são vitais. Estas não só eliminam a necessidade de tratamentos térmicos, mas também apresentam vantagens como a distribuição uniforme de tensões, boa relação resistência/peso e a capacidade versátil de unir diferentes materiais (MENDES; BRANDI, 2005; PACKHAM, 2011; SILVA *et al.*, 2007). As técnicas de análise térmica evidenciam que esses materiais possuem boa estabilidade térmica, possuem outras propriedades importantes como a temperatura de transição vítrea (T_g) adequadas para o uso nessa indústria, contribuindo para uma boa performance mesmo em variações de temperatura, tornando-os adequados para ambientes adversos (ABDEL-MONSEF *et al.*, 2020)

A adoção de novas abordagens e a incorporação de novos materiais no contexto industrial demandam um rigor meticuloso em sua avaliação, mais ainda quando esses materiais são esperados para atuar em ambientes adversos e desafiadores. "Dessa forma, os adesivos estruturais, especialmente os baseados em epóxi, emergem como soluções promissoras, com potencial para superar limitações de técnicas convencionais, como a soldagem (TEIXEIRA DE FREITAS *et al.*, 2016). No entanto, a caracterização completa desses adesivos, em termos de sua resposta térmica, é fundamental para assegurar sua viabilidade a longo prazo (COSTA *et al.*, 2005).

A análise térmica desempenha um papel fundamental no estudo e compreensão dos comportamentos e propriedades dos materiais quando submetidos a diferentes condições térmicas (COSTA *et al.*, 2005). Esse conjunto de técnicas, que engloba uma variedade de métodos e instrumentos, permite aos pesquisadores avaliar transições de fase, estabilidade térmica, e reações endotérmicas ou exotérmicas (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Em contextos industriais e de pesquisa, a análise térmica pode ser vital para determinar a viabilidade de um material para aplicações específicas, garantindo que suas propriedades se mantenham dentro das especificações desejadas sob condições operacionais variadas, sendo essencial no campo do setor de óleo e gás, especialmente ao se considerar as rigorosas condições operacionais e de segurança presentes nas operações *offshore*.

As técnicas de análise térmica quando realizadas nestes adesivos sugerem uma resistência acentuada às flutuações de temperatura (COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005; SILVA *et al.*, 2007), o que aumenta ainda mais seu potencial de aplicação na indústria *offshore* e outras áreas similares. Neste sentido, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA) se estabelecem como ferramentas cruciais para o estudo das propriedades e comportamento dos adesivos estruturais. Enquanto o DSC costuma ser aplicado, entre outras, na determinação de transições térmicas, tais como fusão, cristalização e cura do material (COSTA *et al.*, 2003), a TGA provê informações sobre a estabilidade térmica do adesivo, ao identificar eventos como decomposição térmica ou volatilização de componentes (ESTEVES *et al.*, 2017). Estas técnicas, quando aplicadas em conjunto, permitem uma visão holística da performance do material em diversas condições termo ambientais, constituindo assim um alicerce robusto para a tomada de decisões de seleção, formulação e processamento (COSTA *et al.*, 2003).

Para fornecer dados mais detalhados sobre os mecanismos que governam essas transições, modelos cinéticos como o Ozawa/Flynn/Wall (OFW) e Borchardt e Daniels são empregados. Esses modelos são matematicamente formulados para descrever a velocidade de uma reação em função de variáveis como a temperatura, e permitem uma interpretação matizada dos dados térmicos (LEIVA; CRNKOVIC; SANTOS, 2006), o que facilita a determinação da cinética de decomposição, bem como o tempo de vida útil (*shelf-life*) do material, sendo estas informações muito significativas especialmente em ambientes como plataformas *offshore*, onde os materiais estão expostos a condições extremas.

1.2 MOTIVAÇÕES

As principais razões que justificam a elaboração do presente trabalho são:

- a) Avaliar a viabilidade da utilização dos adesivos estruturais no setor de óleo e gás, como alternativa as técnicas convencionais de união estrutural;
- b) Contribuir para a ciência dos materiais, proporcionando um melhor entendimento dos parâmetros cinéticos dos adesivos, o que pode otimizar a aplicação destes materiais em outros campos da engenharia;

c) Contribuir com a sustentabilidade, eficiência e segurança dos processos de união estrutural em plataformas *offshore*, atuando na mitigação de problemas como tratamentos térmicos e faíscas relacionadas ao processo da soldagem.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

O estudo visa compreender e avaliar a cinética de cura e de decomposição de um adesivo estrutural a base de epóxi que possui aplicação no setor de óleo e gás. Pretende-se investigar como um processo de pós cura influencia a cinética de decomposição do material, além do tempo de vida útil (*shelf-life*). Foram avaliados também os parâmetros cinéticos de cura do adesivo, além de verificada a influência da taxa de aquecimento nos resultados obtidos e por fim, avaliado como o adesivo se comporta em função da temperatura, com o intuito de otimizar sua aplicação e desempenho em ambientes desafiadores.

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos compreendem:

- a) Estudar a cinética de decomposição térmica dos adesivos de acordo com a norma ASTM E1641, aplicando o método de Ozawa/Flynn/Wall;
- b) Determinar o tempo de vida útil do adesivo, estabelecendo uma previsão de desempenho e segurança para aplicações em longo prazo no setor de óleo e gás.
- c) Obter a temperatura e a entalpia de cura dos adesivos estruturais por meio da técnica de DSC, a fim de identificar as condições ótimas para o processo de cura;
- d) Aplicar o método de Borchardt e Daniels baseado norma ASTM E2041 para determinação dos parâmetros cinéticos de cura do adesivo;
- e) Analisar a cinética de cura dos adesivos, a partir dos dados obtidos por meio do DSC para entender a dinâmica e os mecanismos que regem este processo;

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SETOR DE ÓLEO E GÁS

O setor de óleo e gás representa um pilar fundamental no panorama energético mundial, tendo um papel central na sustentação da economia global ao influenciar diretamente os movimentos e as estratégias geopolíticas de inúmeras nações. Este setor engloba uma cadeia complexa e integrada de atividades que começa na investigação geológica, passa pela prospecção e extração de petróleo bruto e gás natural, e culmina no refino, processamento e venda de inúmeros produtos derivados (MORAES, 2021). Geograficamente, a amplitude das operações desta indústria é colossal. A busca por reservas de óleo e gás natural leva empresas e profissionais a se aventurarem em ambientes terrestres e marítimos, desde os vastos desertos arenosos até as profundezas oceânicas, que incluem regiões polares e zonas de alta biodiversidade. Tais ambientes, muitas vezes inóspitos e desafiadores, demandam a aplicação de tecnologias de ponta, robustas e altamente especializadas, para garantir não apenas a eficácia das operações, mas também a segurança de todos os envolvidos (LEÓN *et al.*, 2021).

Contudo, a magnitude e a relevância do setor de óleo e gás não a tornam imune a desafios. A flutuação constante dos preços do petróleo, a pressão internacional por práticas mais sustentáveis, a imposição de normas ambientais rigorosas e a urgência em mitigar as emissões de gases de efeito estufa são apenas algumas das inúmeras questões que este setor precisa enfrentar diariamente (HASSANI; SILVA; KAABI, 2017). Dentro deste panorama intrincado, surge a importância dos adesivos estruturais. Estes materiais, muitas vezes subestimados, desempenham um papel vital na construção, consolidação e reparo das vastas infraestruturas associadas à exploração e produção de hidrocarbonetos. Seja na junção de tubos em profundidades oceânicas, na integração de equipamentos em plataformas *offshore* ou na restauração de estruturas comprometidas, a função destes adesivos é incontestável. E, dadas as circunstâncias extremas a que estão expostos — como altas temperaturas, pressões intensas e a constante ameaça de corrosão —, torna-se imperativo que tais adesivos sejam desenvolvidos com especificações rigorosas, garantindo sua durabilidade e eficácia no longo prazo (RAZAVI SETVATI *et al.*, 2014).

2.2 ADESIVOS ESTRUTURAIS

Os adesivos estruturais representam uma categoria especializada dentro do vasto mundo dos adesivos e colas. Estes são compostos formulados especificamente para unir substratos, garantindo uma ligação robusta, duradoura e altamente resistente a diversas condições (COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005). A capacidade de resistir a cargas elevadas e tensões mecânicas, distinguindo-se de adesivos comuns que são mais voltados para fixações temporárias ou aplicações menos exigentes, é uma de suas características mais notáveis (OSNES; MCGEORGE, 2009). A origem do uso de adesivos para conectar materiais é antiga, demonstrando a engenhosidade humana desde os tempos pré-históricos. Na Idade da Pedra, as comunidades primitivas aproveitavam substâncias como resinas de árvores e alcatrões naturais para fixar pontas de pedra em hastes de madeira, o que resultou em ferramentas rudimentares e armas de caça. Civilizações antigas, como os egípcios, refinaram essas técnicas, ao utilizar colas derivadas de animais, principalmente gelatinas, para montar móveis ornamentados e para embalsamar corpos (RAZAVI SETVATI *et al.*, 2014).

O Renascimento e a Revolução Industrial trouxeram consigo avanços significativos na química e na engenharia, o que levou à invenção de adesivos mais sofisticados. Estes eram capazes de atender às crescentes demandas de setores industriais emergentes. A virada do século XX foi particularmente revolucionária para a evolução dos adesivos. O surgimento de adesivos sintéticos - entre os quais se destacam os de poliuretano, epóxi e cianoacrilato - representou um marco, ao proporcionar resistências e propriedades nunca alcançadas por adesivos tradicionais (RAZAVI SETVATI *et al.*, 2014). A necessidade de construções aeronáuticas mais leves e a expansão da indústria automotiva durante o século XX incentivaram a busca por alternativas aos métodos de junção tradicionais, como soldagem e rebitagem. Neste cenário, os adesivos estruturais surgiram como a solução ideal, possibilitando a combinação de materiais dissimilares, melhoria do design aerodinâmico e redução do peso geral de suas aplicações (SILVA *et al.*, 2007). Hoje, a utilização de adesivos estruturais é vista em quase todos os setores industriais. Eles desempenham papéis cruciais na fabricação de automóveis, aeronaves, equipamentos eletrônicos, construção civil e, claro, no setor de óleo e gás. O estudo contínuo e a pesquisa em sua composição e aplicação prometem avanços ainda mais significativos no futuro, à

medida que a humanidade busca soluções mais eficientes, sustentáveis e duráveis em engenharia e construção (PACKHAM, 2011).

2.2.1 Adesivos estruturais no setor de óleo e gás

Os adesivos estruturais desempenham um papel indispensável no setor de óleo e gás, ao responder de maneira eficiente às demandas complexas deste setor vital. Em ambientes onde a junção de tubulações se faz necessária, especialmente em situações em que métodos tradicionais como soldagem não são ideais, os adesivos oferecem uma solução robusta e durável. O setor de óleo e gás não se limita apenas a esses ambientes; ela se estende a regiões que vão desde as frias profundezas árticas até locais de perfuração em águas profundas, quentes e sob alta pressão. Nestes contextos, é imperativo que os adesivos mantenham sua integridade, necessitando exibir uma resistência formidável a uma variedade de condições extremas. Adicionalmente, sua exposição contínua a hidrocarbonetos e outros produtos químicos agressivos exige uma resistência química excepcional. A durabilidade também é uma consideração de suma importância; em muitas situações, a substituição ou reparo de um adesivo pode ser um procedimento tanto custoso quanto demorado (OSNES; MCGEORGE, 2009). Com uma perspectiva voltada para o futuro, à medida que o setor de óleo e gás busca maior eficiência e segurança em suas operações, a relevância e demanda por adesivos estruturais mais avançados e adaptáveis continuará a crescer. A sustentabilidade também se torna uma preocupação central, o que impulsiona a pesquisa e desenvolvimento de adesivos mais ecológicos que, idealmente, não comprometerão a qualidade ou desempenho. Em resumo, enquanto o setor de óleo e gás evolui, os adesivos estruturais permanecerão como componentes essenciais, ao garantir operações eficientes, seguras e duradouras (ABDEL-MONSEF *et al.*, 2020).

2.2.2 Adesivos epóxi

Adesivos de epóxi são um tipo de adesivo termorrígido que são amplamente utilizados em uma variedade de aplicações industriais devido à sua excelente resistência química, adesão superior a uma variedade de substratos, resistência ao calor e durabilidade (ZHANG, 2020). Devido a essas características, eles encontram aplicações extensivas em indústrias de alto desempenho, onde são frequentemente submetidos a condições extremas de temperatura, pressão e exposição a produtos químicos corrosivos.

Os adesivos de epóxi são compostos por duas partes principais: a resina epóxi e o endurecedor (ou cura) agente. As resinas epóxi são monômeros ou pré-polímeros que contêm um ou mais grupos epóxi (também chamados de grupos oxirano), que são altamente reativos devido à tensão do anel epóxi de três membros (PROLONGO *et al.*, 2018). O endurecedor, por outro lado, contém grupos funcionais que são reativos para com os grupos epóxi. Quando misturados, a resina e o endurecedor reagem para formar um reticulado tridimensional, que converte o sistema de um estado líquido ou viscoso a um sólido duro. Os adesivos de epóxi são altamente versáteis em termos de formulação. A escolha da resina epóxi e do agente de cura pode ser manipulada para modificar as propriedades finais do adesivo curado. Por exemplo, diferentes tipos de resinas epóxi e endurecedores podem ser selecionados para conferir maior resistência à umidade, melhor adesão a substratos específicos, ou maior resistência ao calor (OMAR *et al.*, 2017).

A reação de cura dos adesivos de epóxi é uma área de grande interesse e estudo. Durante a cura, os grupos epóxi na resina reagem com os grupos funcionais no endurecedor para formar uma rede polimérica reticulada. Esta reação exotérmica, que geralmente é acelerada pelo calor, resulta na formação de um material sólido com propriedades mecânicas, térmicas e químicas melhoradas (COSTA *et al.*, 2003). Os adesivos epóxi para aplicações na indústria de petróleo e gás são formulados para resistir a altas temperaturas, pressões extremas e ambientes corrosivos. Eles devem manter suas propriedades adesivas e resistência mecânica nessas condições, além de resistir à decomposição térmica e química. Para entender como esses adesivos funcionam sob essas condições, é importante compreender sua química, comportamento térmico e mecanismos de cura (COSTA *et al.*, 2005).

A formulação de adesivos de epóxi para a indústria de petróleo e gás envolve a escolha cuidadosa das resinas de epóxi e dos agentes de cura (OSNES; MCGEORGE, 2009). Esses componentes são selecionados com base em suas propriedades e na aplicação específica do adesivo. Por exemplo, para aplicações que requerem alta resistência térmica, resinas de epóxi que são estáveis a altas temperaturas e agentes de cura que promovem a formação de redes poliméricas densas podem ser usados (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). A resistência química dos adesivos de epóxi também é uma consideração importante na formulação. A presença de químicos corrosivos, como ácidos e sais, na indústria de petróleo e gás pode levar à degradação dos adesivos. Portanto, adesivos de epóxi utilizados nesta indústria são geralmente formulados com resinas e endurecedores que são resistentes a esses químicos. A taxa de cura, o grau de reticulação e a morfologia da rede polimérica formada podem ser ajustados por meio da escolha da resina e do agente de cura, bem como das condições de cura, tais como temperatura e tempo. A análise de DSC pode ser usada para estudar a cinética de cura do adesivo, o que oferece informações importantes sobre o processo de cura e as propriedades do adesivo curado.

As propriedades dos adesivos de epóxi após a cura são de grande interesse para a indústria de petróleo e gás. O desempenho do adesivo sob condições operacionais reais depende dessas propriedades, que incluem resistência à tração, resistência ao cisalhamento, resistência à temperatura, resistência química e resistência à umidade. Estes podem ser avaliados a partir de uma série de testes, tais como ensaios de tração, ensaios de cisalhamento, ensaios de resistência ao calor, ensaios de resistência química e ensaios de absorção de água. No entanto, apesar de sua resistência e durabilidade, os adesivos de epóxi não são imunes à degradação. A degradação térmica dos adesivos de epóxi é um fenômeno que ocorre quando são expostos a altas temperaturas por longos períodos. Durante a degradação térmica, a rede polimérica do adesivo pode começar a se romper, o que resulta em uma perda de propriedades físicas e mecânicas. A cinética de decomposição térmica do adesivo pode ser estudada através da análise de TGA, que pode fornecer informações valiosas sobre a estabilidade térmica do adesivo e o tempo de vida útil em condições de alta temperatura.

2.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica compreende um conjunto de técnicas usadas para estudar as propriedades dos materiais em função da temperatura. Estas técnicas são amplamente empregadas em diversos campos de pesquisa e indústrias, pois fornecem dados importantes sobre as mudanças de fase, estabilidade térmica, cinética de reações, entre outras características dos materiais (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). A necessidade de realizar análise térmica emerge de várias considerações. Inicialmente, entender como um material se altera em resposta a variações de temperatura é fundamental para qualquer processo que envolva aquecimento, resfriamento ou uma combinação dos dois. Por exemplo, a produção industrial, a estabilidade de medicamentos e alimentos, ou o desenvolvimento de novos materiais, todos exigem um entendimento aprofundado do comportamento térmico dos componentes envolvidos (LEIVA; CRNKOVIC; SANTOS, 2006).

Além disso, a análise térmica fornece informações sobre a estrutura molecular e a composição de um material. Ao observar pontos específicos, como a temperatura em que um polímero começa a se degradar ou a temperatura em que uma substância passa de um estado sólido para um líquido, os cientistas podem inferir detalhes sobre a natureza molecular e a pureza da substância. Assim, estas técnicas são inestimáveis para o controle de qualidade e para pesquisa e desenvolvimento em várias indústrias (COSTA *et al.*, 2003). Mais ainda, realizar análise térmica permite identificar e caracterizar eventos térmicos que podem não ser perceptíveis por meio de observações visuais ou outras técnicas analíticas. A capacidade de detectar transições de fase, reações químicas ou processos de liberação de gases em temperaturas específicas ajuda a evitar falhas no material, a otimizar processos e a inovar em formulações (RIBEIRO; BOTELHO; COSTA, 2014).

Dentre as principais Técnicas de Análise Térmica, é possível citar a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que mede as diferenças de calor absorvido ou liberado por uma amostra em comparação com uma referência, ao serem aquecidas ou resfriadas sob a mesma taxa de variação de temperatura. Assim, é possível determinar transições endotérmicas e exotérmicas, como fusão, cristalização e reações química; e a Análise Termogravimétrica (TGA) que monitora a mudança de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é aquecida, mantida a uma temperatura constante ou resfriada.

Isso permite identificar eventos como evaporação, degradação ou oxidação (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). A análise térmica é crucial em várias indústrias, como a farmacêutica, para determinação da pureza, estabilidade e comportamento de cristalização de substâncias ativas; de polímeros, na análise da degradação térmica, temperaturas de fusão e cristalização, e de energia, para investigação de propriedades térmicas de materiais usados em células de combustível ou baterias (ZHANG, 2020). As técnicas de análise térmica são apreciadas pela sua sensibilidade, precisão e capacidade de fornecer dados detalhados sobre o comportamento térmico dos materiais. No entanto, é fundamental que os operadores estejam cientes das limitações inerentes a cada técnica e das possíveis interferências que podem afetar os resultados (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica com princípio baseado na medida das alterações na massa de uma amostra ao ser submetida a variações controladas de temperatura em uma atmosfera específica (como ar, nitrogênio, oxigênio ou outro gás inerte ou reativo). Durante um ensaio de termogravimetria, uma amostra é submetida a um programa controlado de aquecimento, resfriamento ou patamar de temperatura, e qualquer mudança de massa é registrada continuamente (GERASSIMIDOU *et al.*, 2020). Estas mudanças de massa podem ser resultado de processos como a evaporação de um solvente, a decomposição térmica, a oxidação, a redução ou até mesmo reações químicas que ocorrem durante o aquecimento (BLANCO; SIRACUSA, 2021).

A aplicação da termogravimetria é vasta, mas um de seus usos primordiais é a identificação e caracterização detalhada dos materiais. No contexto dos compostos orgânicos, por exemplo, a técnica pode precisamente apontar a temperatura na qual a amostra começa a se decompor. Esta decomposição pode ser um indicativo da estabilidade do material ou da presença de componentes voláteis. No caso de polímeros, a termogravimetria pode revelar informações sobre sua estabilidade térmica, o que é crucial para entender o comportamento do polímero em aplicações de alta temperatura (COSTA *et al.*, 2003). Outra razão importante para a realização da termogravimetria é a otimização de processos industriais. Compreender o comportamento térmico de uma substância pode ajudar na escolha das melhores

condições para operações como a calcinação, a pirólise e outras reações térmicas (QUINI, 2011).

As curvas obtidas a partir da termogravimetria (TGA) são referidas como curvas de TGA ou termogramas. Elas representam graficamente a variação percentual de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. A análise das características destas curvas permite identificar e quantificar fenômenos térmicos associados às transformações químicas ou físicas que a amostra sofre ao ser aquecida ou resfriada (BLANCO; SIRACUSA, 2021). A seguir, são apresentadas as principais características e informações que podem ser extraídas das curvas de TGA:

a) Variação de Massa: A curva de TGA tipicamente mostra a porcentagem de massa retida pela amostra em função da temperatura. Quando a amostra perde massa, a curva desce; quando a amostra ganha massa (muito menos comum), a curva sobe.

b) Etapa de Desidratação: Muitos materiais, como os hidratos, perdem água quando aquecidos. Esta perda de água pode ser claramente identificada na curva de TGA como uma diminuição acentuada da massa.

c) Decomposição Térmica: A decomposição térmica de uma substância é frequentemente acompanhada por uma perda de massa significativa. Ao observar a temperatura em que ocorre esta perda de massa na curva de TGA, é possível determinar a estabilidade térmica da substância.

d) Análise Atmosférica: Mudanças na atmosfera durante o ensaio (por exemplo, de nitrogênio para oxigênio) podem resultar em diferentes comportamentos nas curvas de TGA, permitindo a detecção de processos de oxidação ou redução.

e) Quantificação de Componentes: Em algumas amostras, é possível quantificar os componentes com base nas etapas observadas na curva de TGA. Por exemplo, um composto que perde um certo percentual de sua massa a uma temperatura específica pode ser identificado e quantificado.

f) Derivada da TGA (DTG): Uma técnica complementar é a análise da derivada da curva de TGA (conhecida como DTG). Esta análise destaca as taxas de variação de massa, permitindo identificar com precisão os picos associados a diferentes eventos térmicos. Os picos em uma curva DTG correspondem às temperaturas nas quais ocorrem as maiores taxas de perda de massa.

2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica analítica que mede as diferenças de calor entre uma amostra e uma referência em função da temperatura ou do tempo, enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento. A DSC é usada para investigar uma variedade de transições térmicas em materiais, sendo amplamente empregada na análise de polímeros, fármacos, alimentos, entre outros (COSTA; REZENDE; BOTELHO, 2005).

Durante uma análise de DSC, tanto a amostra quanto uma referência (geralmente um material inerte) são aquecidas ou resfriadas simultaneamente a uma taxa constante. O diferencial de calor necessário para garantir que ambas mantenham a temperatura é continuamente medido e registrado (ESTEVES *et al.*, 2017). Se a amostra passa por uma transição endotérmica (como fusão) ou exotérmica (como cristalização), a diferença de calor entre a amostra e a referência irá mudar, resultando em um pico ou vale no gráfico de calor *versus* temperatura. A DSC oferece uma série de vantagens e informações importantes para a pesquisa e desenvolvimento, controle de qualidade e otimização de processos:

a) Transições de Fase: pode identificar com precisão temperaturas de fusão e cristalização no caso de termoplásticos, temperatura de cura no caso de termorrígidos, além da transição vítrea. Estas informações são cruciais para a compreensão das propriedades físicas de um material.

b) Reações Químicas: Algumas reações químicas, como a cura de resinas ou a decomposição térmica, são acompanhadas de liberação ou absorção de calor.

c) Compatibilidade e Interação de Componentes: Em formulações com múltiplos componentes, a DSC pode detectar interações entre os constituintes, fornecendo informações sobre a compatibilidade e estabilidade da mistura.

d) Estudo de Cura: No campo dos adesivos e resinas, a DSC ajuda a entender os processos de cura, permitindo otimizar as condições de processamento.

2.4 MODELOS CINÉTICOS PARA A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

O conceito de modelos cinéticos para a decomposição térmica está intrinsecamente ligado à compreensão das reações que ocorrem quando um material é aquecido e começa a se degradar. Na química e na ciência dos materiais, a cinética se refere à taxa de reações e aos fatores que as influenciam. Ao examinar a decomposição térmica de um material, estamos essencialmente observando como a estrutura e a composição do material mudam ao longo do tempo sob a influência de uma fonte de calor (ZHANG, 2020). A decomposição térmica é, muitas vezes, uma reação complexa que pode envolver múltiplas etapas e diversos intermediários. Modelos cinéticos são ferramentas matemáticas usadas para descrever e prever a progressão dessas reações ao longo do tempo. Estes modelos podem ser fundamentados em equações diferenciais que descrevem a taxa de mudança da concentração de um reagente ou produto em relação ao tempo. A forma e os parâmetros destas equações podem oferecer informações sobre a natureza da reação, como sua ordem, sua energia de ativação e o mecanismo da reação (MARQUES *et al.*, 2020). Dois conceitos fundamentais na cinética de decomposição térmica são:

a) Energia de Ativação (E_a): Esta é a energia necessária para que a reação ocorra. Em termos simples, pode-se imaginar a energia de ativação como uma barreira energética que deve ser superada para que os reagentes se transformem em produtos. Em decomposição térmica, essa energia é frequentemente fornecida na forma de calor.

b) Ordem da Reação: Refere-se à dependência da taxa da reação em relação à concentração dos reagentes. Por exemplo, uma reação de primeira ordem depende da concentração de um único reagente, enquanto uma reação de segunda ordem depende do produto das concentrações de dois reagentes.

Os modelos cinéticos para decomposição térmica são geralmente derivados de experimentos, como análises termogravimétricas, onde a massa de uma amostra é monitorada enquanto ela é submetida a um perfil controlado de temperatura. Com base nos dados experimentais, as equações cinéticas podem ser ajustadas e os parâmetros, como a energia de ativação e a ordem da reação, podem ser determinados (MURAVYEV *et al.*, 2021). Eles oferecem uma maneira de prever o comportamento de um material em diferentes condições térmicas, o que é crucial para

muitas aplicações industriais, desde a produção de polímeros até a indústria alimentícia e farmacêutica. Além disso, esses modelos podem auxiliar na otimização de processos, permitindo que os pesquisadores e engenheiros modifiquem as condições de reação para alcançar os resultados desejados de maneira eficiente e segura (ZHANG, 2020).

2.4.1 Modelo Ozawa/Flynn/Wall

O Modelo Ozawa/Flynn/Wall é fundamental na análise cinética de processos térmicos, especialmente quando se deseja compreender e quantificar as mudanças que materiais sofrem ao serem submetidos a variações de temperatura. A capacidade de determinar a energia de ativação de um processo sem a necessidade de conhecer o mecanismo exato de reação ou a função cinética é o que o torna um método tão amplamente adotado em ciência dos materiais e análise térmica (OZAWA, 1965).

Os trabalhos pioneiros de Flynn e Wall, e a subsequente contribuição de Ozawa, buscavam um método simplificado para determinar a energia de ativação utilizando análises termogravimétricas (TGA). Esta abordagem foi, posteriormente, estendida e adaptada para a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), ampliando seu escopo de aplicação (FERREIRA *et al.*, 2017). Neste modelo, está a Equação de Doyle, que foi reconfigurada por Flynn, Wall e Ozawa para introduzir uma simplificação. Eles propuseram que, ao plotar a temperatura de pico (ou a temperatura em que ocorre uma determinada fração de decomposição) contra o logaritmo da taxa de aquecimento, a energia de ativação pode ser obtida a partir da inclinação da reta resultante, sem que haja necessidade de se determinar a ordem da reação (ESTEVES *et al.*, 2017).

A expressão matemática do modelo é definida baseado equação 1.

$$\ln \beta = -\frac{0,457E_a}{RT} + \left\{ \left(\frac{AE_a}{f(a)R} \right) - 2,315 \right\} \quad (1)$$

Sendo β a taxa de aquecimento; T a temperatura do pico em análises DSC ou a temperatura correspondente a uma fração específica de decomposição em TGA; A o fator pré-exponencial de Arrhenius, que, em teoria, é uma constante para uma

dada reação, mas, na prática, pode variar com a temperatura; E_a a energia de ativação a ser determinada; R a constante universal dos gases; e A um valor tabelado dependente de E_a e T .

Um dos grandes atrativos deste modelo é sua simplicidade combinada com sua capacidade de fornecer informações valiosas sobre a energia de ativação sem mergulhar nas complexidades da ordem da reação. No contexto da análise térmica, isso é uma grande vantagem, pois muitos materiais podem ter mecanismos de decomposição complexos ou desconhecidos (CARVALHO *et al.*, 2020). Especialmente na pesquisa de novos materiais ou na análise de falhas de materiais existentes, o modelo Ozawa/Flynn/Wall se mostra extremamente útil. Permite que os pesquisadores identifiquem rapidamente a estabilidade térmica de um material e compreendam como ele pode reagir em diferentes condições de temperatura. Contudo, é essencial reconhecer as limitações e os pressupostos do modelo. Por exemplo, a amostra deve ser isotérmica durante a análise, o que significa que sua temperatura deve ser uniforme em todos os pontos. Isso garante que os dados obtidos sejam representativos do comportamento geral do material (COSTA *et al.*, 2003).

Diversos estudos têm utilizado o método OFW para investigar a degradação térmica de adesivos epóxi em diferentes condições. Por exemplo, Zhang *et al.* (2024) investigou o efeito dos tratamentos térmicos de pós-cura na estabilidade térmica de adesivos epóxi utilizando o modelo OFW. Seus resultados mostraram que o tratamento de pós-cura aumentou a densidade de reticulação dos adesivos, resultando em uma maior energia de ativação e, conseqüentemente, em uma melhor resistência térmica. Li *et al.* (2021) realizou um estudo que explorou a cinética de decomposição de adesivos epóxi em diferentes atmosferas utilizando o modelo OFW. Foi observado que a energia de ativação variava significativamente entre atmosferas oxidativas e inertes, o que destaca o impacto das condições ambientais na estabilidade térmica dos adesivos.

2.4.2 Modelo de Borchardt e Daniels

O método de Borchardt e Daniels é amplamente utilizado para analisar a cinética de cura em processos térmicos, representando o primeiro método para calcular parâmetros cinéticos através de uma única varredura (RODRIGUES;

HIRAYAMA; ANCELOTTI JUNIOR, 2021). Este método se destaca pela sua facilidade e rapidez, ao permitir a determinação de vários parâmetros cinéticos

Antes desse desenvolvimento, geralmente se realizavam múltiplas varreduras em diferentes taxas de aquecimento para construir um perfil cinético completo de uma reação. A inovação trazida por Borchardt e Daniels simplificou significativamente esse processo, permitindo a obtenção rápida de dados cinéticos chave, como a energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (A), o calor de reação ($-H$), a ordem de reação (n), e a constante de reação (k) utilizando apenas uma varredura de DSC (BORCHARDT; DANIELS, 1957).

A equação geral método é definida baseado a equação 2.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Sendo $\frac{d\alpha}{dt}$ a taxa de conversão; α o grau de conversão; $k(T)$ a constante de velocidade da reação na temperatura T ; e o parâmetro n , a ordem da reação.

O método utiliza a área sob o pico exotérmico em um gráfico DSC para calcular a entalpia total da reação e a posição do pico para determinar a temperatura de reação sob uma taxa de aquecimento constante. Com esses dados, aplica-se a equação de Arrhenius para extrair os parâmetros cinéticos essenciais para entender e modelar as reações químicas sob condições controladas (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013).

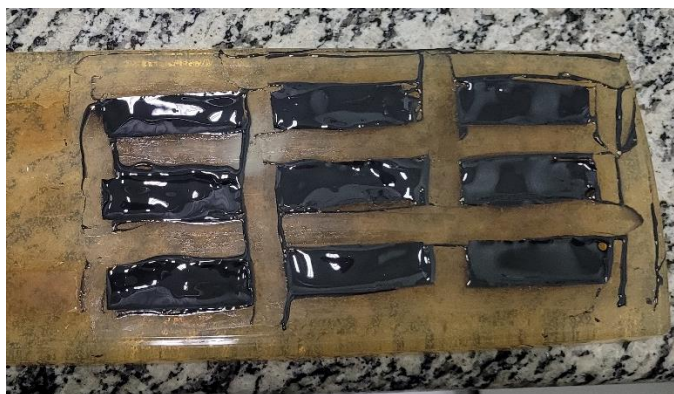
Rodrigues *et al.* (2021) investigou a influência de diferentes agentes de cura na cinética de cura de adesivos epóxi. O estudo revelou que o modelo de Borchardt e Daniels é eficaz para quantificar as mudanças na taxa de cura e na eficiência dos agentes de cura, o que é crucial para ajustar os parâmetros de processamento e melhorar a performance do adesivo em aplicações industriais. Liang *et al.* (2022) investigou a cinética de cura de adesivos epóxi em condições de alta pressão. A aplicação do modelo de Borchardt e Daniels permitiu aos pesquisadores compreender como a pressão influencia a taxa de reticulação e a formação da estrutura final do adesivo. Os achados sugerem que o modelo é uma ferramenta valiosa para a análise e otimização de adesivos utilizados em ambientes de alta pressão.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Na preparação das amostras para este estudo, foi utilizado o adesivo de epóxi *Aeropaste 1003*, fornecido pela empresa Solvay. A mistura da resina com o endurecedor foi realizada na proporção de 2 para 1, baseado as especificações fornecidas pelo fabricante. Não foram informados nomes específicos para cada componente do adesivo, de forma que a resina é denominada *Part A* e o endurecedor *Part B*. A figura 1 ilustra a mistura resina/endurecedor no molde.

Figura 1 - Adesivo antes da cura no molde



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

3.2 MÉTODOS APLICADOS

3.2.1 Processos de cura e pós-cura do adesivo

Após alcançar uma mistura homogênea, o material foi vertido em um molde de silicone, onde foi deixado para curar à temperatura ambiente durante um período de 24 horas. Uma parte das amostras curadas à temperatura ambiente foi submetida a um tratamento de pós-cura. Este processo foi realizado em uma estufa programada para manter uma temperatura constante de 80 °C durante uma hora. Este passo é essencial para compreender o impacto deste tratamento térmico sobre a performance final do adesivo.

3.2.2 Análise térmica

3.2.2.1 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

Para avaliar a estabilidade térmica das amostras, foi realizada uma análise termogravimétrica usando o equipamento de TGA/DTA modelo 6200 da marca SII *Nanotechnology*. Cada amostra, com massa de aproximadamente 5 mg, foi colocada em um porta amostra de platina. As curvas TG/DTG foram registradas sob 5 taxas de aquecimento: 2, 5, 10, 15 e 20 °C/min, baseado na norma ASTM E1641-18, com o intuito de estimar a energia de ativação e demais parâmetros associados à cinética de degradação. A faixa de temperatura da análise foi de 30 a 1000 °C. Todas as análises foram conduzidas em uma atmosfera oxidante (ar sintético), mantendo um fluxo de 100 mL/min.

3.2.2.1.1 *Norma ASTM E1641-18 (método Ozawa/Flynn/Wall)*

Para cada uma das curvas térmicas obtidas via análise de TGA, foi determinada a temperatura absoluta na conversão constante, α , utilizando níveis de conversão inferiores a 10% e não superiores a 20%, segundo a norma. Definidas as temperaturas e níveis de conversão, obtém-se o logaritmo da taxa de aquecimento expressa em $K \cdot \text{min}^{-1}$ versus o inverso da temperatura absoluta em K na qual o nível de conversão desejado é alcançado. Dessa forma, obtém-se uma linha reta, a qual é aplicada a regressão linear, para ajuste da reta e determinação da inclinação (m), descrito na equação 3. A partir dos dados obtidos, é calculada uma estimativa da energia de ativação usando a equação 4, fazendo uso do valor do coeficiente angular determinado e um valor de $b = 0.457 K \cdot \text{min}^{-1}$ nesta primeira iteração, baseado na norma.

$$m = \Delta \log [\beta] / \Delta (1 / T) \quad (3)$$

$$E = -(R / b) \Delta \log [\beta] / \Delta (1 / T) \quad (4)$$

Após a primeira iteração, calcula-se o valor para E/RT_c , onde T_c é a temperatura na conversão constante para a taxa de aquecimento mais próxima do ponto médio das taxas de aquecimento experimentais. Usando o valor para E_e/RT_c obtido, é feita uma nova estimativa de b segundo os procedimentos descritos em norma. O valor é submetido novamente a equação 2, obtendo-se E , relatado como a energia de ativação de Arrhenius. Para o estudo da decomposição térmica, é utilizada a taxa de aquecimento de 10 °C/min, tratando-se esta do ponto médio da taxa de aquecimento experimental. Logo, a comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho é baseada nesta taxa de aquecimento. A partir dessa taxa, é calculada o fator pré-exponencial, A , usando a Equação 5 e o valor do expoente, a , obtido da norma para o valor de E_e/RT_c determinado anteriormente.

$$A = (-\beta R / E)(\ln [1 - \alpha] 10^a \quad (5)$$

3.2.2.1.2 *Determinação do tempo de meia vida*

Após a determinação da energia de ativação envolvida no processo de decomposição do material, é possível calcular o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) como função da temperatura por meio da equação 6.

$$\log(t_f) = \frac{E_a}{2,303.R.T_f} + \log \frac{E_a}{R.\beta} - a \quad (6)$$

Com base nos dados coletados, ao traçar o tempo de meia vida em relação à temperatura, é possível também obter a curva que correlaciona o tempo de meia vida com a temperatura, fornecendo uma visualização clara da relação entre essas duas variáveis.

3.2.2.2 **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas no equipamento Q20, da TA Instruments. Nesse caso, uma massa de aproximadamente 5 mg da amostra foi colocada em um porta amostra de alumínio hermético. Foram feitas 3 varreduras dinâmicas, sob taxas de aquecimento de 2,5; 5 e 10 °C/min, em uma faixa de

temperatura de 20 a 200 °C, em atmosfera de nitrogênio mantida a um fluxo de 40 mL/min. Embora a norma ASTM E2041-03, referente ao método de Borchardt e Daniels exija somente uma varredura, foi realizada um número maior a fim de se avaliar a influência da taxa de aquecimento na cinética de cura do adesivo.

3.2.2.2.1 Norma ASTM E2041-03 (método de Borchardt e Daniels)

Em cada curva obtida após os ciclos dinâmicos, foi obtida a entalpia de cura, correspondente a área sob a curva, por meio do software de análise do equipamento. Foi feita também a integração na curva de DSC, de forma a se obter uma curva de porcentagem da área total. Após a manipulação dos dados, foram selecionadas as temperaturas correspondentes a 10 e 90% da área de pico, isto é, as temperaturas em que o adesivo atingiu 10 e 90% de cura, respectivamente. Após isso, foi selecionado um intervalo de temperatura com no mínimo 10 valores igualmente espaçados dentro dos limites de 10 e 90% de cura. Em cada ponto, foi identificado a taxa de calor (dH/dt), temperatura (T) e calor de reação restante ($-H_T$). Para cada ponto, ou fração de área, foi determinada a fração restante, baseado equação 7, e a taxa restante de conversão, baseado equação 8.

$$(1 - \alpha) = \frac{\Delta H_T}{\Delta H} \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)}{\Delta H} \quad (8)$$

Para cada valor determinado, foi calculado o inverso da temperatura absoluta e o logaritmo natural da taxa de reação. Definido os valores, foram calculados os parâmetros cinéticos, baseado o método A da norma. A ordem de reação pode ser de valor 1 ou 2, buscando sempre a melhor otimização. Primeiro, foi calculado $n \ln(1 - \alpha)$ para cada valor anteriormente determinado. Depois calculou-se o logaritmo do inverso da temperatura, baseado equação 9.

$$\ln[k(T)] = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - n \ln[1 - \alpha] \quad (9)$$

A partir dos dados calculados, é possível obter um gráfico ao plotar-se $\ln[k(T)]$ versus $1/T$. Com a reta obtida, aplicando-se uma regressão linear, é possível obter os valores dos coeficientes angulares e lineares. Do valor da inclinação da reta, pode-se obter o valor da energia de ativação, a partir da equação 10.

$$E_a = -m.R \quad (10)$$

Sendo R a constante universal dos gases. O fator pré-exponencial é obtido baseado equação 10, a partir da interceptação da reta.

$$\ln(A) = b \quad (11)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As Tabelas 1 e 2 indicam os valores obtidos com a análise termogravimétrica quanto a temperatura de início de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f), perda de massa e resíduo, para o adesivo sem e com pós-cura, respectivamente.

Tabela 1 - Parâmetros dos eventos cinéticos para o adesivo sem pós-cura

Taxa de aquecimento	1° Evento térmico			2° Evento Térmico			3° Evento Térmico			Resíduo
	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa	
2°C/min	196,9	356,4	17,80%	356,4	461,4	38,70%	461,4	537,4	35,10%	6,60%
5°C/min	218,4	378,2	21,70%	368,2	470,5	34,00%	470,5	584,0	30,30%	12,30%
10°C/min	216,5	397,3	26,50%	397,3	497,3	34,40%	497,3	616,1	27,60%	10,30%
15°C/min	219,3	404,2	27,70%	404,2	503,1	32,90%	503,1	644,7	24,90%	13,60%
20°C/min	234,5	415,4	31,50%	415,4	503,2	30,40%	503,2	643,1	26,50%	10,50%

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

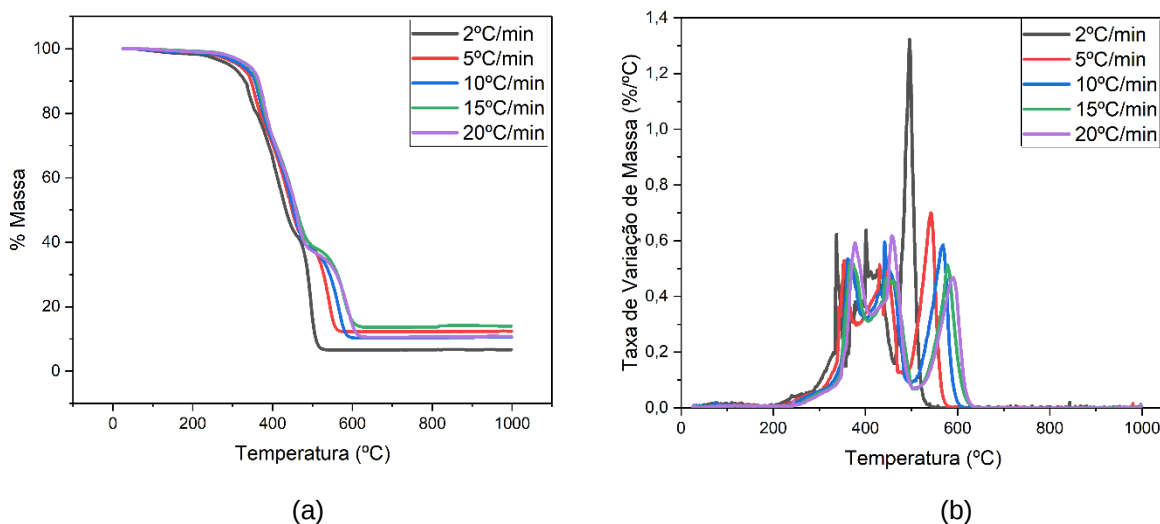
Tabela 2 - Parâmetros dos eventos cinéticos para o adesivo com pós-cura

Taxa de aquecimento	1° Evento térmico			2° Evento Térmico			3° Evento Térmico			Resíduo
	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa	
2°C/min	190,8	371,5	21,70%	371,5	465,0	35,50%	465,0	540,3	31,90%	9,20%
5°C/min	234,2	385,9	22,70%	385,9	476,1	32,50%	476,1	572,9	30,40%	12,80%
10°C/min	228,3	395,8	25,50%	395,8	509,5	36,40%	509,5	621,0	22,80%	14,20%
15°C/min	234,5	400,5	26,30%	400,5	529,5	38,90%	529,5	624,7	21,50%	11,90%
20°C/min	237,2	411,4	30,20%	411,4	538,1	37,00%	538,1	656,3	20,80%	11,00%

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

As Figuras 2a e 2b ilustram as curvas de TG e DTG respectivamente, para o adesivo sem pós-cura.

Figura 2 - Curvas de: (a) TG e (b) DTG para o adesivo sem pós-cura



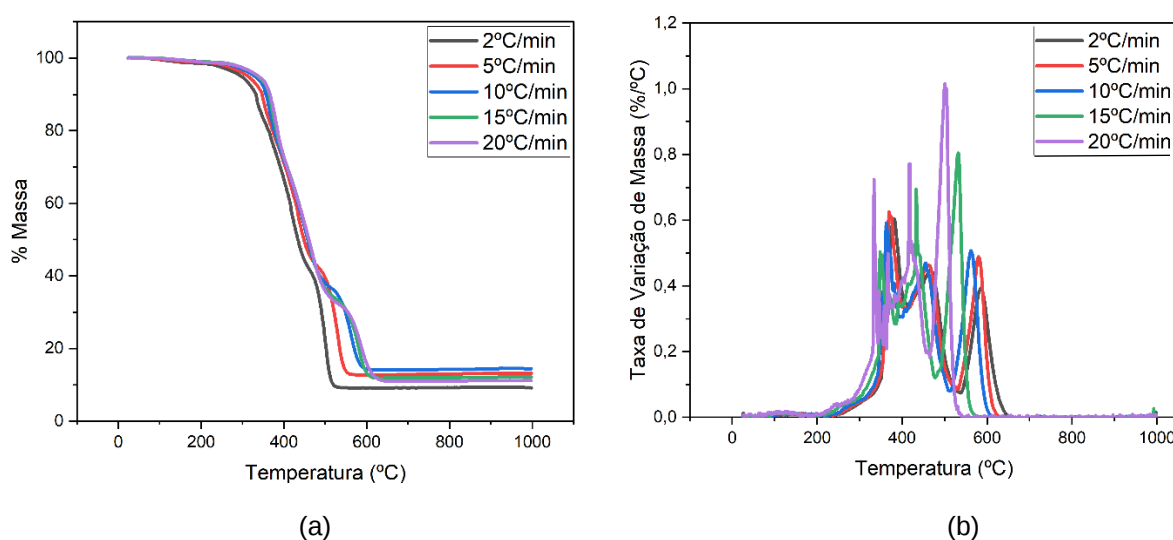
Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Verifica-se a boa estabilidade térmica do adesivo, cuja temperatura de início de degradação se dá em aproximadamente em 217 °C. À medida que observamos um aumento na taxa de aquecimento, torna-se evidente que o início da decomposição térmica tende a deslocar-se para temperaturas mais elevadas. A presença de três picos de decomposição nas curvas de DTG indicam que o processo de degradação térmica do adesivo ocorre em pelo menos 3 etapas. A primeira etapa de degradação ocorre entre 217 °C e 390 °C. Este intervalo de temperatura está em concordância com o que é geralmente obtido para adesivos à base de epóxi (ZHANG, 2020), sendo algo próximo dos 232 °C, em que a resina epóxi, o principal componente do adesivo, começa a perder suas propriedades. A segunda etapa de decomposição ocorreu entre 388 °C e 487 °C, sendo relacionada a decomposição de outros componentes do adesivo além da resina epóxi, como diversos aditivos que oferecem ao adesivo características como flexibilidade e resistência. A última etapa de degradação térmica é observada entre 487 °C e 605 °C. Durante esta etapa, a decomposição avança ainda mais, de forma a afetar outros elementos da composição química do adesivo. Isso é um indicativo de que a composição química do adesivo possui diferentes componentes que dão as características intrínsecas ao material, o que resulta em uma complexa estrutura química (FERREIRA, 2017). O adesivo então

atinge sua decomposição total a uma temperatura média de 605 °C, com resíduo 10,6%. Esse resíduo final geralmente é composto de carbono e outros componentes que resistem às elevadas temperaturas nas quais a análise ocorreu.

Por outro lado, ao analisarmos as curvas do adesivo que passou pelo procedimento de pós-cura, ilustradas baseado Figuras 3a e 3b, percebe-se uma alteração nas faixas de temperatura, o que ocorre devido ao aumento do volume de ligações cruzadas na estrutura do adesivo.

Figura 3 - Curvas de: (a) TG e (b) DTG para o adesivo com pós-cura



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Neste caso, a temperatura de início de degradação se dá próxima a 225 °C. Assim como no adesivo sem pós-cura, a decomposição ocorreu em pelo menos 3 etapas. A primeira fase, referente a decomposição da resina epóxi, ocorre em média entre 225 °C e 393 °C, uma faixa de valores ainda em concordância com o que a literatura indica para adesivos à base de epóxi. A segunda etapa de decomposição se concentra entre 393 °C e 503 °C e a última etapa é observada entre 503 °C e 603 °C. De maneira geral, a degradação do adesivo com pós-cura se mostrou mais intensa, com temperatura final média de decomposição em 603 °C, refletindo também no resíduo final, que apresentou um aumento, alcançando uma média de 11,82%. Este resultado sugere que o tratamento de pós-cura pode contribuir para uma elevação na resistência térmica do material, de forma a elevar as temperaturas em que os eventos ocorrem e, conseqüentemente, num aumento no resíduo resultante quando submetido a altas temperaturas. O tratamento de pós-cura introduz mudanças significativas no

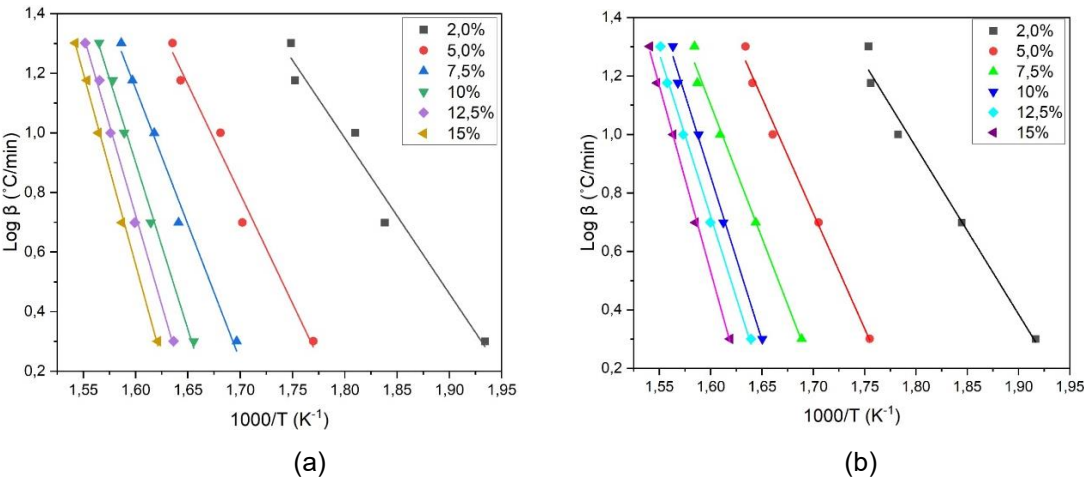
comportamento térmico do adesivo estrutural quando comparado ao adesivo que não passou por tal processo. A razão deste fenômeno pode ser atribuída à formação de ligações cruzadas adicionais na estrutura polimérica do adesivo (COSTA, 2005), tornando-o inicialmente mais resistente ao calor. As implicações destas observações são substanciais, uma vez que permitem afirmar que o processo de pós-cura exerce uma influência marcante sobre o adesivo, levando a melhoria da sua estabilidade térmica (ESTEVES, 2017). Esta estabilidade aprimorada se manifesta a partir de uma decomposição que ocorre de maneira mais tardia (COSTA, 2005), sugerindo que a estrutura molecular do adesivo é fortalecida, com maior resistência à degradação sob condições de alta temperatura.

Tanto para o adesivo com pós-cura quanto para o sem tratamento, observa-se que as somas das perdas de massa e do resíduo não totalizam 100%, mas apresentam valores ligeiramente menores. Essa diferença pode estar relacionada a perdas de massa não detectadas e à adsorção de gases, como oxigênio ou umidade, antes ou durante a análise. Esses gases podem não ser completamente liberados durante o aquecimento, resultando em uma massa residual ligeiramente diferente do esperado (NDIWE, 2022).

4.1.1 Norma ASTM E1641-18 (Modelo de OFW)

As Figuras 4a e 4b mostram as curvas isoconversionais para os adesivos epóxi sem e com processo de pós-cura, respectivamente, elaboradas pelo método Ozawa/Flynn/Wall (OFW). Estas curvas apresentam os graus de conversão desde um início de 2,5% até um máximo de 15%. Esse intervalo foi selecionado para observar as primeiras reações do adesivo à medida que ele é aquecido de maneira controlada.

Figura 4 - Curvas isoconversionais para o adesivo: (a) sem pós-cura; (b) com pós-cura



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

A partir do estudo das curvas isoconversionais, obtém-se os parâmetros descritos baseado Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Parâmetros isoconversionais para o adesivo sem pós-cura

α	m	E_{ap}	E_{ap}/RT	b	E_a (kJ/mol)
2,50%	5,2177	94,940	20,678	0,475	91,282
5%	7,3427	133,606	27,030	0,466	130,940
7,50%	9,1123	165,805	32,280	0,461	164,259
10%	11,206	203,902	38,991	0,456	204,215
12,50%	12,086	219,914	41,708	0,455	220,736
15%	12,819	233,251	43,912	0,454	234,639

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

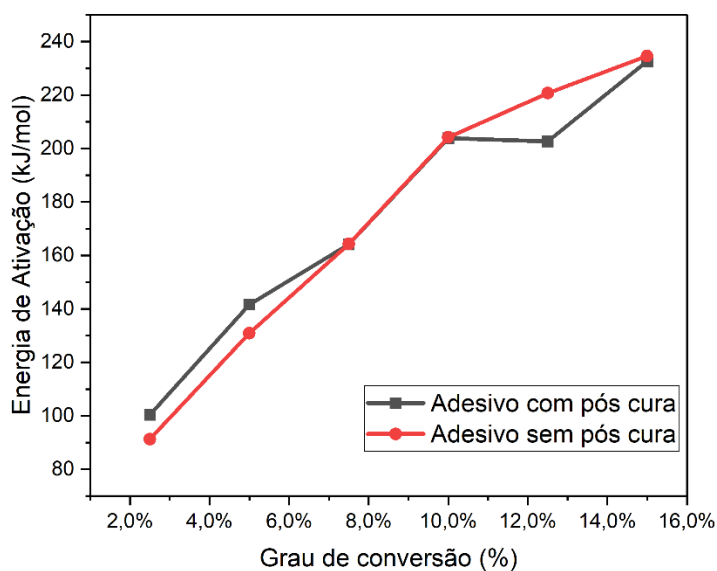
Tabela 4 - Parâmetros isoconversionais para o adesivo com pós-cura

α	m	E_{ap}	E_{ap}/RT	b	E_a (kJ/mol)
2,50%	5,7154	103,996	22,308	0,473	100,412
5%	7,8898	143,561	28,688	0,463	141,607
7,50%	9,1085	165,736	32,096	0,461	164,190
10%	11,185	203,519	38,899	0,456	203,832
12,50%	11,121	202,355	38,311	0,456	202,666
15%	12,712	231,304	43,525	0,454	232,680

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

A partir destes dados, pode-se estabelecer como a energia de ativação (E_a) para a degradação térmica varia com o grau de conversão, baseado ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Variação da Energia de ativação em relação ao grau de conversão



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

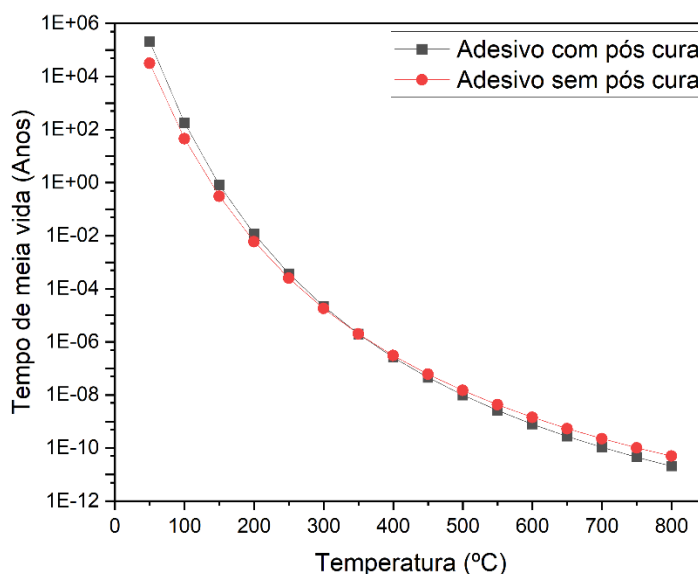
Neste estudo, foi utilizada a taxa de aquecimento de 10 °C/min para o cálculo dos fatores cinéticos, baseado procedimento descrito na norma. Comparando-se os valores para o adesivo sem e com pós-cura, para o adesivo que passou pelo processo, notou-se um aumento geral na energia de ativação, especialmente em

graus de conversão mais baixos. Isso significa que, após o processo de pós-cura, o adesivo necessita de mais energia para começar a se decompor quando comparado ao adesivo não tratado. Esse aumento da E_a é um indicativo de que o processo de pós-cura melhorou a estabilidade térmica do adesivo. Tal comportamento pode ser explicado considerando-se as mudanças na composição química ou na estrutura molecular dos adesivos causadas pelo processo de pós-cura. Este processo pode levar à formação de ligações cruzadas adicionais na estrutura polimérica do adesivo, tornando-o inicialmente mais resistente ao calor (YI *et al.*, 2021). No entanto, há uma inversão nesse padrão quando observamos taxas de conversão maiores. Neste ponto, o adesivo epóxi sem pós-cura apresenta valores maiores de energia de ativação, especialmente na faixa de conversão de 10 a 14%. Isso sugere que, em graus de conversão mais elevados, o adesivo sem pós-cura requer mais energia para iniciar a degradação do que o adesivo pós-cura.

Portanto, em taxas de conversão baixas, a estrutura mais robusta do adesivo com pós-cura resiste melhor ao calor, mas à medida que a degradação progride, as estruturas restantes no adesivo sem pós-cura podem ser mais difíceis de quebrar, o que aumenta a E_a necessária para sua decomposição. Esse padrão sugere que a pós-cura melhora a resistência inicial do adesivo ao calor (JUNIOR *et al.*, 2023), mas após uma certa quantidade de degradação, o adesivo não tratado pode, em algumas condições, tornar-se relativamente mais estável (SABINS *et al.*, 2021). Isso destaca a complexidade das reações térmicas em adesivos estruturais e a importância de entender como diferentes tratamentos afetam suas propriedades em várias fases de degradação, apontando para a importância de entender em profundidade como a pós-cura afeta diferentes tipos de adesivos, tanto positiva quanto negativamente, de forma que a compreensão dessas diferenças é crucial para otimizar o uso de adesivos em aplicações que envolvem altas temperaturas ou condições térmicas variadas.

A Figura 6 mostra o tempo de meia vida dos adesivos estruturais sem e com pós-cura em diferentes temperaturas, com base em um fator de conversão (α) de 5%.

Figura 6 - Tempo de meia vida em relação a temperatura



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Ao analisar-se as curvas, constata-se que à medida que a temperatura aumenta, o tempo de meia-vida do adesivo diminui, o que significa que sob condições mais extremas e temperaturas mais elevadas, o adesivo perde sua eficácia mais rapidamente, indicando uma menor durabilidade nessas situações. Esse padrão é uma evidência direta de como o calor afeta adversamente a estabilidade do adesivo ao longo do tempo (TAN *et al.*, 2021). Adicionalmente, pode-se notar que o adesivo que passou pelo processo de pós-cura mostra uma maior estabilidade térmica, especialmente na faixa de temperatura de 50 a 80 °C, isto é, sob temperaturas reais de operação, o processo de pós-cura melhora a resistência do adesivo ao calor, oferecendo maior integridade e eficácia, sendo uma vantagem considerável para aplicações no setor de óleo e gás que demandam alto desempenho e confiabilidade a longo prazo (YANG *et al.*, 2023; ZHARINOV *et al.*, 2022). A tabela 5 estabelece um comparativo para os valores de tempo de meia vida para o adesivo sem e com pós-cura, respectivamente, para 3 temperaturas diferentes.

Tabela 5 – Comparativo do tempo de meia para os adesivos sem e com pós-cura

Temperatura (°C)	$t_{1/2}$ (Anos)		Ganho Percentual no $t_{1/2}$
	Adesivo sem pós-cura	Adesivo com pós-cura	
25°C	1,87E+06	1,76E+07	841,71%
50°C	3,13E+04	2,11E+05	574,12%
80°C	4,97E+02	2,38E+03	378,07%

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Os dados da Tabela 5 evidenciam a melhoria da estabilidade do adesivo com pós-cura, de forma que em uma operação sob temperatura ambiente, por exemplo, o adesivo com pós-cura levaria aproximadamente 17,6 milhões de anos para perder metade de suas propriedades originais, enquanto que para o adesivo sem pós-cura, considerando a mesma temperatura, seriam necessários 1,87 milhão de anos, isto é, uma diferença de 15,6 milhões anos, ou ainda, um ganho de 841,71%. Levando a análise para a temperatura de 50 °C, o adesivo com pós-cura levaria 179.700 anos a mais do que o adesivo sem pós-cura, para degradar, representando um ganho de 574,12%, oferecendo maior durabilidade e confiabilidade, reduzindo custos de manutenção e impacto ambiental. A vantagem de durabilidade do adesivo também ocorre na temperatura de 80 °C, próxima a T_g do adesivo, de forma que o material com pós-cura necessita de 1883 anos a mais para degradar, com um ganho percentual de 378,07%.

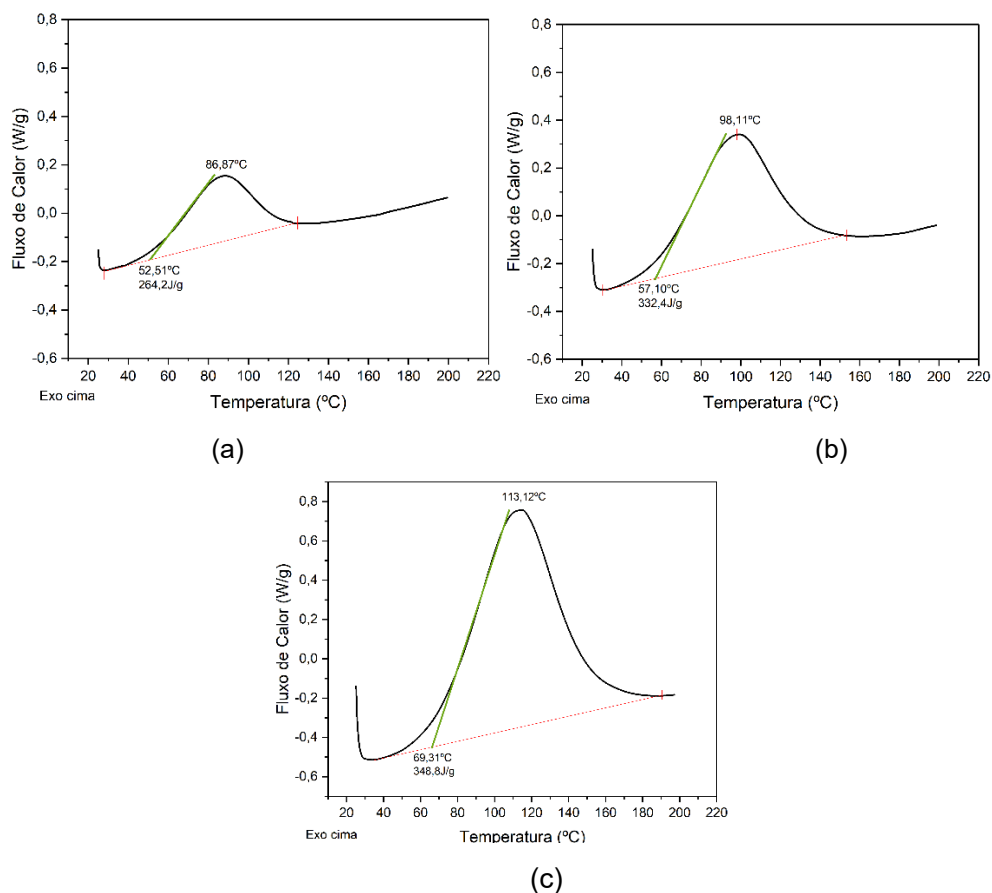
Essa melhoria pode ser atribuída à formação de ligações mais fortes e estruturas mais resistentes durante o processo de pós-cura (GONZÁLEZ-POCIÑO *et al.*, 2019). É válido salientar que o cálculo de tempo de meia-vida oferece uma indicação da robustez do adesivo, mas na prática, o desempenho do adesivo pode ser influenciado por muitos outros fatores ambientais e de aplicação que podem acelerar a degradação (GUALBERTO; DO CARMO AMORIM; COSTA, 2021).

Além disso, uma análise mais detalhada revela que, em taxas de conversão mais elevadas, mesmo o adesivo com pós-cura se torna mais suscetível à decomposição. Isso indica que, embora a pós-cura fortaleça o adesivo em condições reais de uso, em condições extremas de calor, o adesivo começa a perder essa resistência adicional (FILHO *et al.*, 2023). Esse cenário destaca a importância de compreender profundamente como tratamentos como a pós-cura influenciam a performance de adesivos sob variadas condições térmicas e estágios de uso.

4.2 ANÁLISE POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A partir da análise DSC, obtêm-se as curvas ilustradas baseado Figuras 7a, 7b e 7c.

Figura 7 – Curvas de DSC para: (a) 2,5 °C/min; (b) 5 °C/min e (c) 10 °C/min



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Para cada curva, é possível obter os valores de entalpia, dispostos baseado tabela 6.

Tabela 6 - Valores de entalpia para diversas taxas de aquecimento

Taxa de Aquecimento (°C/min)	ΔH (J/g)
2,5	264,2
5	332,4
10	348,8

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

O início da reação exotérmica é marcado pela temperatura inicial, isto é, representando o ponto em que o adesivo começa a manifestar termicamente a reação de cura, sendo o momento em que o processo químico é ativado. Com o aumento da temperatura a partir desse ponto, é notado um incremento no fluxo de calor, com um pico exotérmico característico. Este pico representa a reação principal de cura do

adesivo, durante a qual ocorre a liberação de energia associada à formação da matriz polimérica. O desprendimento de energia indica uma fase crítica de reticulação, quando as ligações cruzadas são formadas, dotando o adesivo de suas propriedades mecânicas e térmicas finais, como resistência e estabilidade.

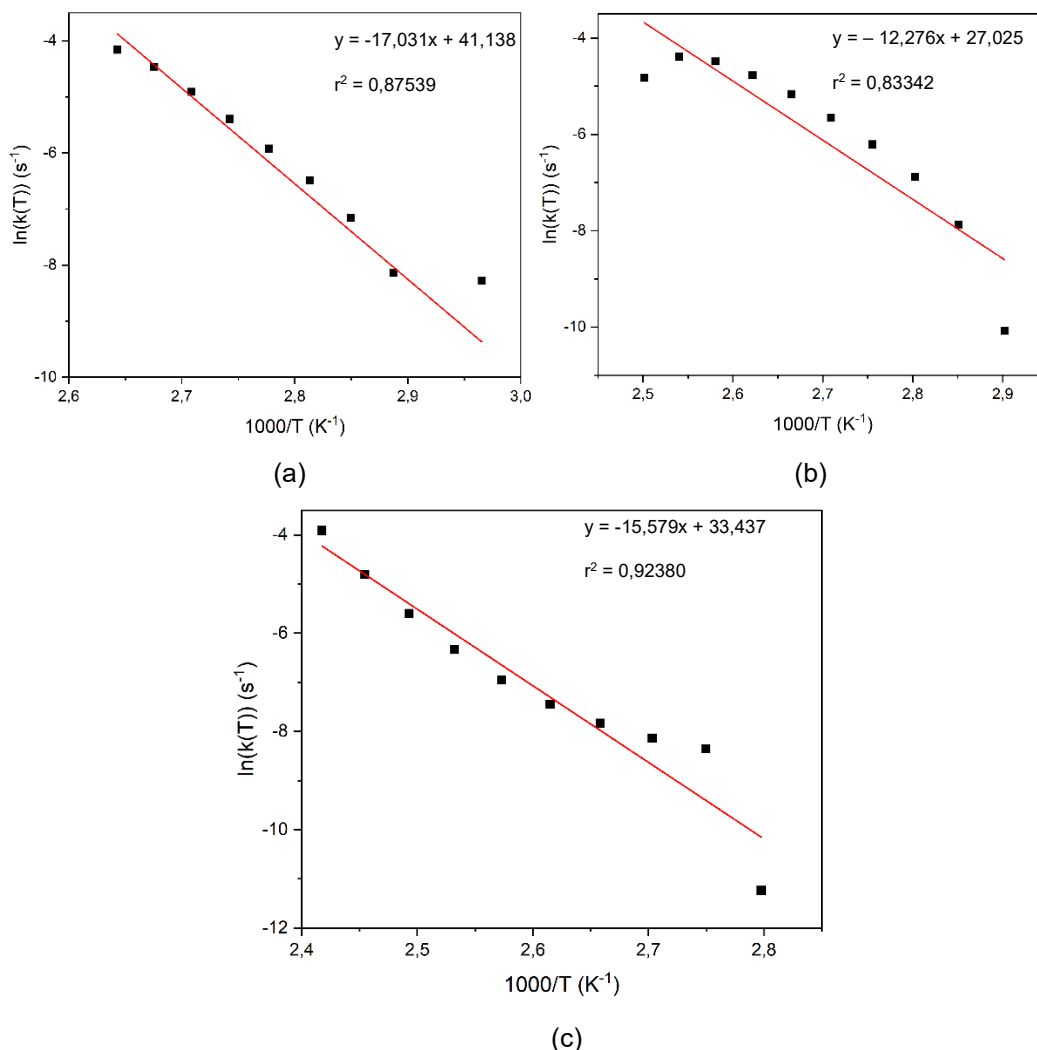
Ao analisar as três curvas, observa-se que baseado a taxa de aquecimento é elevada, a entalpia das transições térmicas também aumenta. A correlação positiva sugere que o adesivo possui uma resposta térmica que é intensificada com o incremento na velocidade de fornecimento de calor (EID *et al.*, 2022). A ausência de outros picos após o evento principal sugere que a maior parte da cura ocorre até esse ponto e que o adesivo alcança um estado praticamente estável após esta temperatura. Não há indicação de eventos endotérmicos como decomposição ou transição de fase que possam indicar instabilidade ou degradação do adesivo nessa faixa de temperatura.

A consistência da linha de base após o pico exotérmico sugere que o adesivo não exhibe reações significativas que alterem seu estado térmico. No entanto, é importante esclarecer que a estrutura polimérica criada é resistente a temperaturas mais elevadas apenas até o limite de sua estabilidade térmica, que marca o início da degradação do material. Para aplicações no setor de óleo e gás, é crucial reconhecer que o adesivo pode manter a integridade estrutural e funcionalidade até a sua temperatura de transição vítrea (T_g). Além deste ponto, embora sem degradar, o adesivo perderá rigidez devido ao movimento das cadeias poliméricas, à medida que transita de um estado vítreo (rígido) para um estado mais flexível (LAMM *et al.*, 2023), o que pode impactar sua integridade estrutural.

4.2.1 Norma ASTM E2041-03 (Modelo de Borchardt e Daniels)

A partir da aplicação dos cálculos da norma, obtiveram-se as curvas baseado Figuras 8a, 8b e 8c.

Figura 8 - Curvas de Arrhenius para: (a) 2,5 °C/min; (b) 5 °C/min e (c) 10 °C/min



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Em todas as taxas de aquecimento testadas, constatou-se que a curva apresenta um comportamento linear, o que é evidenciado pelo valor de r^2 médio de 0,87753, o que indica uma correlação forte. Este padrão está em conformidade com a literatura (VYAZOVKIN; KOGA; SCHICK, 2018), em relação adesivos baseados em epóxi, o que enfatiza a repetibilidade e a previsibilidade desses comportamentos em diferentes configurações experimentais. Essa linearidade indica a existência de um mecanismo de cura único e predominante no processo de polimerização do adesivo (JAQUES, 2020).

De maneira geral, o declive da reta ajustada, correspondente à energia de ativação, revela que a reação de cura do adesivo epóxi demanda um nível energético moderado para seu início. Dentro do setor de óleo e gás, onde adesivos estruturais desempenham papéis críticos na manutenção da integridade estrutural em condições

extremas, essa característica assume especial importância. Uma energia de ativação reduzida significa que esses adesivos podem ser curados de forma eficiente em um regime de temperatura mais baixo, o que previne potenciais prejuízos térmicos a materiais sensíveis ou a componentes já em operação, contribuindo para a eficiência energética e a redução de custos.

Além disso, a diminuição da energia de ativação implica em períodos de cura mais curtos em temperaturas de operação padrão. No setor de óleo e gás, onde o tempo é um fator crítico e as janelas de manutenção são curtas, a capacidade de acelerar a cura sem sacrificar a performance do adesivo é um avanço significativo. A redução do tempo de cura permite não apenas uma retomada mais rápida das operações, mas também diminui o tempo de inatividade das instalações ou equipamentos, resultando em ganhos expressivos de produtividade.

A habilidade de manter uma cura consistente da resina sob variadas faixas de temperatura não apenas otimiza a eficiência do processo, mas também assegura a qualidade final do produto, fatores decisivos para o sucesso em ambientes de produção rigorosos. A relação linear observada na curva também indica que a dependência da taxa de cura com a temperatura é consistente em todo o intervalo testado (REDMANN *et al.*, 2020), o que é vital para a previsibilidade do processo. Com a formulação correta e o regime de cura ajustado, a resina pode ser otimizada para curar de maneira mais rápida em temperaturas mais baixas, ou para ter um tempo de cura mais prolongado a temperaturas ainda menores, dependendo da necessidade específica de aplicação.

Em cenários práticos, se a energia de ativação é baixa, incrementos moderados na temperatura podem resultar em aumentos significativos na taxa de cura, como sugerido pela inclinação da reta. Isso significa que, para um adesivo epóxi destinado ao uso no setor de óleo e gás, em que condições operacionais podem variar, ajustar a temperatura de cura pode ser uma estratégia eficiente para alcançar tempos de cura ideais sem o risco de superaquecimento ou de comprometer a integridade do material.

Embora uma rápida cura possa ser vantajosa em relação a ganhos financeiros, um adesivo com menor energia de ativação pode ter sua integridade comprometida sob exposição a temperaturas elevadas não previstas, o que poderia levar a um amolecimento ou degradação do material, com a consequente alteração das propriedades mecânicas do adesivo e redução de sua resistência à tração e

aderência, o que pode resultar em falhas de adesão ou comprometimento da integridade estrutural do componente. Da mesma forma, um adesivo com alta energia de ativação pode ter excelente estabilidade térmica após a cura, mas pode ser desafiador de curar eficientemente sem a aplicação de calor adicional ou tempos de cura mais longos.

Ao analisar o impacto da taxa de aquecimento no processo de cura do adesivo, observa-se que um aumento na taxa de aquecimento resulta em uma ligeira redução da energia de ativação necessária para desencadear a reação de polimerização. Esse efeito pode ser atribuído a um efeito induzido pelo calor, em que um incremento mais rápido da temperatura facilita a superação das barreiras cinéticas. Como resultado, a reação de cura é iniciada com uma demanda energética significativamente menor, otimizando o processo e reduzindo o consumo de energia (YANYAN *et al.*, 2020). Os parâmetros cinéticos são descritos baseado tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para o método de Borchardt e Daniels

Taxa de aquecimento (°C/min)	E_a (kJ/mol)	$\ln A$ (s ⁻¹)	Ordem da reação (n)	- ΔH (J/g)
2,5	141,598	41,138	2	264,2
5	102,067	27,026	2	332,4
10	129,526	33,437	2	348,8

Fonte: Elaborado pelo Autor (2024)

Associando-se a entalpia em cada taxa de aquecimento, o aumento dos valores, leva a diminuição da energia de ativação e a um acréscimo no calor liberado durante o processo de cura. Tal fato decorre pelo calor total liberado em um processo reativo ser dependente da massa molar das cadeias poliméricas formadas, de forma que maiores energias liberadas podem ser associadas com maior eficiência no

processo de polimerização/cura, que por sua vez está relacionado com aumentos mais significativos da massa molar média das cadeias poliméricas (ZHANG, 2020).

O valor da ordem da reação foi definido a partir do r-quadrado das curvas de Arrhenius, aproximando-se o máximo do valor unitário, sem ultrapassar o valor de $n = 2$ e buscando o melhor ajuste das curvas. Para o adesivo estudado, a ordem de reação encontrada foi 2, indicando que a reação é bi molecular e depende da concentração dos reagentes, possivelmente, da resina epóxi e do agente de cura (MELLO JÚNIOR, 2023).

O fator pré-exponencial remete ao número de colisões eficazes entre as moléculas reagentes em cada unidade de tempo. Por meio dessas colisões frequentes, os reagentes adquirem a energia necessária — uma energia igual ou superior à energia de ativação (E_a) — para dar início ao processo de transformação em produtos na reação de cura. Observa-se que, em uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min, a colisão entre as moléculas ocorre com maior frequência, enquanto a energia de ativação tende a aumentar quando a taxa de aquecimento é diminuída. Existe, portanto, um balanço dinâmico entre a frequência de colisões efetivas e a energia de ativação requerida para a reação (VYAZOVKIN, 2021).

Ao comparar os valores com os resultados obtidos pelo método ASTM E1641-18, que sugerem que o adesivo com pós-cura exige mais energia para iniciar a degradação térmica em comparação com o adesivo sem pós-cura, particularmente em graus de conversão mais baixos, baseado indicado pela norma ASTM E2041-13, tanto a energia de ativação quanto o tempo de meia-vida dos adesivos variam em função da temperatura e do processo de pós-cura aplicado. Registra-se uma diminuição no tempo de meia-vida com o aumento da temperatura, o que indica uma redução na longevidade dos adesivos sob condições extremas – um fator decisivo no setor de óleo e gás, onde a estabilidade dos adesivos deve ser garantida apesar das oscilações de temperatura.

Ao combinar os dados das normas, observa-se que o tratamento de pós-cura eleva a resistência inicial ao calor dos adesivos epóxi. Contudo, a vantagem oferecida pela pós-cura pode ser atenuada em etapas avançadas de conversão e sob exposição a temperaturas mais altas por períodos estendidos. Essa observação revela a complexidade do desempenho dos adesivos estruturais, de forma a ressaltar a necessidade de projetar cuidadosamente os processos de cura e de pós-cura para

manter a eficácia e a durabilidade dos adesivos em ambientes operacionais rigorosos, como os encontrados no setor de óleo e gás.

5. CONCLUSÃO

A análise térmica dos adesivos estruturais revela aspectos fundamentais de suas propriedades e comportamentos sob diversas condições térmicas, crucial para aplicações no setor de óleo e gás. A partir de técnicas como Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), complementadas pelos modelos cinéticos Ozawa/Flynn/Wall (OFW) e Borchardt e Daniels, foi possível obter uma compreensão detalhada das reações térmicas dos adesivos.

Os resultados da TGA indicaram uma boa estabilidade térmica dos adesivos, com uma melhoria notável no adesivo submetido ao tratamento de pós-cura, que apresentou maior resistência a temperaturas elevadas. Este tratamento aumentou a energia de ativação para a degradação térmica, o que sugere que a formação de ligações cruzadas adicionais proporcionou uma barreira eficaz contra a decomposição inicial. No entanto, a estabilidade conferida pela pós-cura mostrou-se limitada em condições extremas, baseado demonstrado nas taxas de conversão mais elevadas onde a degradação ocorreu mais rapidamente.

A partir da análise por DSC, constatou-se que a energia de ativação varia com a taxa de aquecimento. Aumentar a taxa de aquecimento diminuiu a energia de ativação necessária, permitindo que a cura ocorresse mais rapidamente sem comprometer a integridade estrutural do adesivo. Esta previsibilidade é vital para a replicação precisa de processos, uma exigência chave no setor de óleo e gás.

Além disso, a aplicação dos modelos cinéticos forneceu uma análise mais profunda. O modelo OFW destacou a eficácia da pós-cura em estabilizar a matriz polimérica contra a decomposição térmica inicial, enquanto o modelo de Borchardt e Daniels detalhou como a taxa de aquecimento influencia a cinética de cura, ajustando a energia de ativação e a eficiência do processo.

De modo geral, a pós-cura é uma etapa vital que melhora significativamente a performance dos adesivos estruturais, especialmente em ambientes desafiadores como os encontrados em operações *offshore*. A compreensão desses efeitos permite otimizar os processos de aplicação dos adesivos para maximizar sua eficácia e vida útil, enquanto se gerencia os riscos associados à degradação sob altas temperaturas.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros na análise térmica de adesivos estruturais, especialmente no setor de óleo e gás, sugere-se a exploração das seguintes áreas:

a) Análise dos Parâmetros Cinéticos Através de Outros Modelos: Explorar outros modelos cinéticos para analisar a decomposição térmica e a cura, como o modelo de Kissinger e o modelo de Coats-Redfern.

b) Influência de Diferentes Atmosferas na Análise Térmica: Estudar como diferentes atmosferas de análise (inerte ou outros gases) afetam a cinética de decomposição e cura dos adesivos.

c) Entender o Impacto da Temperatura nas Propriedades Mecânicas: Avaliar como variações de temperatura afetam as propriedades mecânicas dos adesivos, como a resistência à tração e a elasticidade, para otimizar seu uso em diferentes condições ambientais.

d) Estudo de Longevidade e Estabilidade a Longo Prazo: Examinar a durabilidade dos adesivos sob condições extremas, como altas temperaturas e exposição a produtos químicos corrosivos, para entender a estabilidade a longo prazo.

REFERÊNCIAS

ABDEL-MONSEF, S. *et al.* Effect of environmental conditioning on pure mode I fracture behaviour of adhesively bonded joints. **Theoretical and applied fracture mechanics**, Amsterdã, v. 110, p. 102826, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102826>. Acesso em 21 fev. 2024.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E2041**: Standard method for estimating kinetic parameters by differential scanning calorimeter using the Borchardt and Daniels method. West Conshohocken: ASTM, 2013.

BLANCO, I.; SIRACUSA, V. The use of thermal techniques in the characterization of bio-sourced polymers. **Materials**, Catania, v. 14, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14071686>. Acesso em 21 fev. 2024.

BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. **Journal of the american chemical society**, Wisconsin, v. 79, n. 1, p. 41–46, 1 jan. 1957. Disponível em: DOI: 10.1021/ja01558a009. Acesso em 15 jul. 2024.

CARVALHO, F. S. *et al.* Fractional kinetics on thermal analysis: application to lumefantrine thermal decomposition. **Journal of molecular modeling**, Berlim, v. 26, p. 1–9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04360-1>. Acesso em 23 fev. 2024.

CORTINELLI JUNIOR, D. S. *et al.* Avaliação da influência do tempo de estufa na resistência mecânica de juntas adesivas para aplicação em para-lamas agrícolas. *In*: BRAZILIAN CONGRESS ON MANUFACTURING ENGINEERING, 12, 2012, Brasília. **Proceedings of the 12th Brazilian Congress on Manufacturing Engineering Brasília**. [S.l.]: Springer, 2023.

COSTA, M. L. *et al.* Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 3, 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000300009>. Acesso em 23 fev. 2024.

COSTA, M. L. *et al.* Characterization of cure of carbon/epoxy prepreg used in aerospace field. **Materials research**, São Paulo, v. 8, n. 3, 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392005000300016>. Acesso 23 fev. 2024.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Estabelecimento de ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 3, 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282005000300014>. Acesso em 23 fev. 2024.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. [Material de apoio: Curso teórico/prático, lecionado no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo] São Carlos: Instituto de Química de São Carlos /IQSC. Universidade de São Paulo (USP), 2012. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013->

151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf. Acesso em 23 fev. 2024.

EID, S. *et al.* Modeling and validation of the enthalpy-temperature curve for phase change materials. **Materials science forum**, Bäch, v. 1050, p. 149–159, 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1050.149>. Acesso em 01 mar. 2024.

ERMAKOV, B. S. *et al.* The use of sprayed powders to create coatings in the welds of oilfield pipelines. **IOP conference series: Materials science and engineering**, São Petersburgo v. 826, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/826/1/012008>. Acesso em 22 fev. 2024.

ESTEVES, L. *et al.* Cinética de degradação termo-oxidativa do polipropileno (PP). A determinação do mecanismo através da análise termogravimétrica (TGA / DTG. **The journal of engineering and exact sciences**, Viçosa, 4(1), 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.18540/jcecvl4iss1pp0049-0058>. Acesso em: 23 mar. 2024.

FERREIRA, B. D. L. *et al.* Estudo cinético de decomposição térmica de espumas rígidas de poliuretano por rede neural artificial. **Química nova**, São Paulo, v. 40, n. 10, p. 1149–1157, 1 out. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170128>. Acesso em 25 mar. 2024.

FREITAS, C. M. DE *et al.* Acidentes de trabalho em plataformas de petróleo da Bacia de Campos, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de saúde pública**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 1, p. 117–130, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-311X2001000100012>. Acesso em: 01 mai. 2024.

GERASSIMIDOU, S. *et al.* Characterization and composition identification of waste-derived fuels obtained from municipal solid waste using thermogravimetry: A review. **Waste management and research**, Roterdão, v. 38, p. 942–965, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0734242x20941085>. Acesso em: 15 jun. 2024.

GONZÁLEZ-POCIÑO, A.; ALVAREZ-ANTOLIN, F.; ASENSIO-LOZANO, J. Improvement of adhesive wear behavior by variable heat treatment of a tool steel for sheet metal forming. **Materials**, Basel, v. 12, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/ma12172831>. Acesso em: 06 jul. 2024.

GUALBERTO, H. R.; CARMO AMORIM, F.; COSTA, H. R. M. A review of the relationship between design factors and environmental agents regarding adhesive bonded joints. **Journal of the brazilian society of mechanical sciences and engineering**, Rio de Janeiro, v. 43, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s40430-021-03105-2>. Acesso em: 02 fev. 2024.

HASSANI, H.; SILVA, E. S.; KAABI, A. M. AL. The role of innovation and technology in sustaining the petroleum and petrochemical industry. **Technological forecasting and social change**, Amsterdã, v. 119, p. 1–17, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.techfore.2017.03.003>. Acesso em: 05 jul. 2024.

JAKUES, N. G. **Cinética de cura não-isotérmica de resinas epóxi/casca do ovo:** uma alternativa de desenvolvimento de biocompósitos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2020. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/27225>. Acesso em 07 mai. 2024.

LAMM, L. *et al.* Modeling and simulation of time-dependent damage and failure within silicone-based, polymeric adhesives. **PAMM**, Weinheim, v. 22, 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/pamm.202200076>. Acesso: 05 abr. 2024.

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. DOS. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. **Química nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 940–946, set. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000500010>. Acesso em 04 mai. 2024.

LEÓN, A. *et al.* High-performance polymers for oil and gas applications. **Reactive and functional polymers**, Roterdão, v. 162, p. 104878, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104878>. Acesso em: 28 jun. 2024.

Liang, Q., *et al.* Effect of curing pressure on the curing behavior of an epoxy system: Curing kinetics and simulation verification. **Polymers**, Basel, 256, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125162>. Acesso em 17 mai. 2024.

LI, H., *et al.* Mechanism identification and kinetics analysis of thermal degradation for carbon fiber/epoxy resin. **Polymers**, Basel, 13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13040569>. Acesso em 15 mai. 2024.

LUCA, R. Descontinuidades na soldagem. **Soldagem – Coleção tecnológica SENAI**, São Paulo, v. 1ª ed, 2014. Disponível em: <https://infosolda.com.br/wp-content/uploads/Downloads/Artigos/metall/Descontinuidadesnasoldagem.pdf>. Acesso em 14 jun. 2024.

MARQUES, M. F. V *et al.* Kinetics of lumefantrine thermal decomposition employing isoconversional models and artificial neural network. **Journal of the brazilian chemical society**, Campinas, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190211>. Acesso em 08 jul. 2024.

MASSOLA FILHO, F. F. *et al.* Effect of polymerization activation mode and accelerated aging in the degree of conversion of self-adhesive resin cements. **Research, society and development**, Vargem Grande Paulista, [S. l.], v. 12, n. 4, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.33448/rsd-v12i4.41239>. Acesso em 02 jun. 2024.

MELLO JÚNIOR, C. L. H. **Estudo da cinética de cura e das propriedades mecânicas de um pré-impregnado de cura rápida para aplicações automotivas.** Dissertação (Mestrado) – Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, 2023. Disponível em:

<https://repositorio.unesp.br/items/b9fce1ae-7a24-4c67-a003-0f6aeaef5d8f>. Acesso em 01 abr. 2024.

MENDES, C. N. R. P.; BRANDI, S. D. **Contribuição ao desenvolvimento de projeto de carrocerias automotivas utilizando adesivo estrutural para junção de chapas metálicas**. Dissertação (Mestrado) – São Paulo: Universidade de São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em: http://www.automotiva-poliusp.org.br/wp-content/uploads/2013_fev.mendes_carlos.pdf. Acesso em: 09 jul. 2024.

MORAES, C. E. **Adesivos estruturais baseados em epóxi na indústria petroquímica: uma revisão**. Dissertação (Graduação) – Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, 2021. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/276f93e9-d29e-4ef5-b439-3319fe83fa4c>. Acesso em 23 jul. 2024.

MURAVYEV, N. V *et al.* The power of model-fitting kinetic analysis applied to complex thermal decomposition of explosives: reconciling the kinetics of bicyclo-HMX thermolysis in solid state and solution. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Budapeste, v. 147, p. 3195–3206, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-021-10686-6>. Acesso: 04 abr. 2024.

NDIWE, B., *et al.* Desorption behavior and thermogravimetric analysis of bio-hardeners. **Journal of renewable materials**, Henderson, 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.32604/jrm.2022.019891>. Acesso em 14 abr. 2024.

OSNES, H.; MCGEORGE, D. Experimental and analytical strength analysis of double-lap joints for marine applications. **Composites Part B: engineering**, Roterdão, v. 40, n. 1, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.07.002>. Acesso 08 abr. 2024.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, Chiyoda, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>. Acesso 08 jul. 2024.

PACKHAM, D. **Handbook of adhesion technology**. Cham: Springer, 2003. p. 69-93. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55411-2>. Acesso em 17 mar. 2024.

QUINI, J. G. **Adesivos estruturais uretânicos aplicados a combinações de compósitos, plásticos e metais**. Tese (Doutorado) – São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.85.2011.tde-16092011-130634>. Acesso em: 04 jul. 2024.

RAIMO, M. Growth of spherulites: foundation of the DSC analysis of solidification. **ChemTexts**, Zurique, v. 1, p. 1–21, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s40828-015-0013-1>. Acesso em 07 fev. 2024.

RAZAVI SETVATI, M. *et al.* A review on composite materials for offshore structures. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON OCEAN*, 33, 2014, Washington.

Proceedings [...], Winnipeg: IISD 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1115/OMAE2014-23542>. Acesso em 08 jun. 2024.

REDMANN, A. *et al.* Thermal curing kinetics optimization of epoxy resin in Digital Light Synthesis. **Additive manufacturing**, Roterdão, v. 32, p. 101018, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2019.101018>. Acesso em 04 abr. 2024.

RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. Estudo da cinética de decomposição de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 6, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1698>. Acesso em 05 jul. 2024.

RODRIGUES, V. DE C.; HIRAYAMA, D.; ANCELOTTI JUNIOR, A. C. The effects of residual organic solvent on epoxy: modeling of kinetic parameters by DSC and Borchardt-Daniels method. **Polímeros**, São Carlos, v. 31, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.09820>. Acesso em 04 mai. 2024.

SABINS, F. L. *et al.* Epoxy resin exhibits long-term durability and chemical stability as a well sealant. *In*: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON OILFIELD CHEMISTRY, 2021, Woodlands. **Proceedings** [...]. Woodlands: SPE, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/204374-MS>. Acesso em 28 jul. 2024.

SILVA, L. F. M. DA. *et al.* **Juntas adesivas estruturais**. Portugal: Publinústria, 2007.

SILVA, L. F. M.; ÖCHSNER, A.; ADAMS, R. **Handbook of Adhesion Technology**. Cham: Springer science and business media, 2011. p. 69-93. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55411-2>. Acesso em 17 mar. 2024.

TAN, W.; NA, J.; ZHOU, Z. Effect of service temperature on mechanical properties of adhesive joints after hygrothermal aging. **Polymers**, Basel, v. 13, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/polym13213741>. Acesso em: 07 abr. 2024.

TEIXEIRA DE FREITAS, S. *et al.* Interface adhesion assessment of composite-to-metal bonded joints under salt spray conditions using peel tests. **Composite structures**, Roterdão, v. 164, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.12.058>. Acesso em: 22 jul. 2024.

VYAZOVKIN, S. Determining preexponential factor in model-free kinetic methods: How and why?. **Molecules**, Basel, v. 26, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules26113077>. Acesso em 15 jun. 2024.

VYAZOVKIN, S.; KOGA, N.; SCHICK, C. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**: Recent advances, techniques and applications. Aberystwyth: Elsevier Science, v.6.

YANYAN, C. *et al.* A method of evaluating the curing kinetics of epoxy-binder-based polymer composite materials. **Polymer science**, Luisiana, v. 13, p. 164–168, 2020.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1134/S1995421220020240>. Acesso em 07 abr. 2024.

YI, M. *et al.* Movable cross-linking in adhesives: superior stretching and adhesion properties via a supramolecular sliding effect. **Acs applied materials and interface**, Washington, v. 6, p. 157–159, 2021. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:234870702>. Acesso em 15 mar. 2024.

ZHANG, X. Applications of kinetic methods in thermal analysis: A review. **Engineered science**, Roterdão, 14, 1-13 2021. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:225289267>. Acesso em 04 jul. 2024.

Zhang, X. *et al.* Modeling of curing and post-curing kinetics for a thermoset adhesive. **Thermochimica acta**, Roterdão, v. 1, p. 1–21, 2024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2024.179745>. Acesso em 08 jul. 2024.

ZHARINOV, M. A. *et al.* Thermally stable polyimide structural adhesives. **Polymer science**, Luisiana, v. 15, p. 143–149, 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1134/S1995421222020332>. Acesso em 08 jul. 2024.