



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



## ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

### ESTUDO DE BIORESINAS EPÓXI COM ENDURECEDOR DO TIPO ANDRIDO

Giulio Tremea Toso

181945

Orientador Brasil: Prof. PhD. Sandro Campos Amico (UFRGS)  
Orientador França: Prof. Dr. Jean-Pierre Habas (ICG)

Dezembro 2014



## RESUMO

As resinas epóxi são polímeros termofixos amplamente utilizados atualmente, com um grande campo de aplicações. O produto final formado é habitualmente obtido através da reação entre um composto diepoxidado e um endurecedor diamina, provenientes da indústria petroquímica. Nos últimos anos, houve um aumento na pesquisa de bioresinas em razão dos incentivos à utilização de materiais provenientes de fontes renováveis e também em razão dos perigos à saúde, em função da utilização destes produtos. Um exemplo de material com origem renovável é o óleo de linhaça epoxidado (ELO), que pode ser utilizado na substituição de uma resina petroquímica com propriedades térmicas e mecânicas similares. O objetivo deste trabalho foi obter uma bioresina com boas propriedades físico-químicas pela combinação otimizada de dois materiais renováveis (óleo de linhaça epoxidado e glicerol glicidil éter [GE]) e um endurecedor do tipo anidrido (metil anidrido tetrahidroftálico [MTHPA]). As características analisadas foram focadas em resultados relevantes para aplicações industriais, a partir de análises: calorimétrica, termomecânica, cinética e reológica. Os resultados indicam que é possível obter uma bioresina epóxi aplicável ao setor industrial. A formulação com 10%ELO;90%GE se mostrou a melhor dentre os avaliados.

## **ABSTRACT**

The epoxy resin is a thermoset polymer largely used nowadays, with a wide field of applications. The final product is typically obtained by the reaction between a diepoxy compound and a diamine hardener, both from the petrochemical industry. In recent years, there has been an increase in the research of bioresins because of incentives for the use of materials from renewable resources and also because of health hazards related to the use of those products. An example of a renewable material is the epoxidized linseed oil (ELO) which can be used as a substitute for the petrochemical resin with similar thermal and mechanical properties. The objective of this study was to obtain a bioresin with good physic-chemical properties by the optimized combination of two renewable materials (epoxidized linseed oil and glycerol glycidyl ether [GE]) and an anhydride hardener (methyltetrahydrophthalic anhydride [MTHPA]). The analyzed characteristics focused on relevant results for industrial applications, and the analyses included: calorimetry, thermomechanical, kinetic and rheological analyses. The results indicate that it is possible to obtain an epoxy resin applicable to the industrial sector. The best epoxy bioresin was the one with 10%ELO;90%GE.

## ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	5
2.	OBJETIVO.....	6
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
3.1	Epóxi .....	7
3.1.1	Características Gerais .....	8
3.1.2	Endurecedores .....	9
3.1.3	Restrições Ambientais e de Segurança.....	13
3.2.	Óleos Vegetais.....	14
3.2.1	Características Gerais .....	14
3.2.2	Epoxidação de Óleos Vegetais.....	17
3.3	Correativos Epoxidados .....	18
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
4.1	Materiais .....	20
4.2	Métodos .....	21
4.2.1	Estudo da Reação dos Componentes .....	21
4.2.2	Preparação dos Corpos de Prova .....	22
4.3	Caracterização .....	24
4.3.1	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	24
4.3.2	Análise Termomecânica .....	24
4.3.3	Análise Cinética.....	25
4.3.4	Análise Reológica.....	26
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5.1	Temperatura de Transição Vítreia (Tg).....	27
5.2	Tempo de Gel .....	32

5.2 Viscosidade.....	35
6. CONCLUSÕES.....	37
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	38
8. REFERÊNCIAS .....	39

## 1. INTRODUÇÃO

As resinas epóxi podem ser consideradas a classe mais importante dentro dos materiais termofixos. Elas se destacam devido à possibilidade de aplicação em diversos ramos industriais como: revestimentos, tintas e como matriz para materiais compósitos devido às ótimas propriedades térmicas e mecânicas. Além disso, existem inúmeras formas de processamento para estas resinas [1]. As propriedades da resina epóxi já reticuladas são dependentes da estrutura do agente de reticulação (endurecedor), do tempo e da temperatura de cura, entre outros fatores [2].

Apesar das ótimas propriedades, as resinas epóxis provêm de fontes não renováveis. E, na área de polímeros, materiais de fontes renováveis vêm ganhando grande interesse devido à rarefação de matérias-primas fósseis [3]. Um importante exemplo neste sentido é a utilização de óleos vegetais modificados como substitutos de resinas epóxis. Os triglicerídeos presentes nesses óleos possuem uma grande variedade de ligações insaturadas que podem ser facilmente epoxidadas através de métodos específicos [4]. Estes pontos epoxidados são similares aos encontrados nas resinas petroquímicas, e podem levar à cura da resina na presença de um endurecedor.

Os óleos epoxidados apresentam grande perspectivas na substituição das resinas epóxi. Entretanto, comparado com as resinas petroquímicas, os grupamentos epóxis obtidos apresentam grande dificuldade de acesso para as moléculas do endurecedor, devido à estruturação dos óleos. Isto acarreta em uma reatividade menor e por consequência temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) insuficiente para aplicações de alta solitação. Para contornar este problema, pode-se utilizar moléculas mais reativas que também têm origem renovável, denominadas de correativos, sendo o principal exemplo o glicerol epoxidado, que é originalmente um subproduto da produção do biodiesel [5]. Estes correativos apresentam segmentos moleculares mais curtos que favorecem a acessibilidade dos agentes de cura.

## **2. OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo a produção otimizada de uma bioresina epóxi de aplicação industrial a partir do óleo de linhaça epoxidado e o correativo glicerol glicidil éter. Também é objetivo deste trabalho investigar o uso de um endurecedor do tipo anidrido, pouco estudado na literatura para a reticulação de bioresinas. Além disso, pretende-se determinar uma temperatura e um tempo de cura ideal de modo a atingir a reticulação no menor tempo possível.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Epóxi

A primeira resina epóxi teve produção simultânea nos Estados Unidos e Europa, durante os anos 30 e início dos anos 40. Os créditos ao desenvolvimento são usualmente ligados a Pierre Castan da Suíça e a S.O Greenlee, nos Estados Unidos, que estudaram a reação entre o bisfenol A com e epicloridrina. Inicialmente, as resinas eram usadas na área de moldagens e revestimentos. Esses mesmos materiais bases são empregados na formulação da maioria das resinas epóxi atuais [6].

A resina epóxi pode ser definida como uma molécula contendo mais de um grupamento epóxi, o qual pode ser endurecido em um polímero útil. O grupamento epóxi (Figura 1), também conhecido por grupo glicídilico, e apresenta esse nome devido a sua característica estrutural, com um átomo de oxigênio fora da cadeia de carbonos. Epi significa “no lado de fora”, e a segunda parte vem da palavra oxigênio [7].

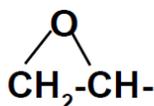


FIGURA 1: Grupo epóxi [7].

A resina epóxi pode ser produzida através de uma simples reação química de componentes químicos comuns (Figura 2). Variando a concentração dos reagentes bisfenol A e epicloridrina, pode-se obter resinas epóxi com diferentes pesos moleculares. Uma resina epóxi com um peso molecular de 340 u é líquida à temperatura ambiente, enquanto uma resina com peso molecular de 1000 u é sólida na mesma condição. A massa molecular irá definir a aplicação da resina epóxi [7].

As resinas epóxi apresentam uma grande variedade de aplicações, sendo em alguns casos de elevado nível técnico, ou seja: indústria aeronáutica e automotiva (fixação de estruturas e painéis), esportes (raquetes, quadros de bicicletas) e indústria eletrônica (capacitores, fabricação de circuitos internos). A resina epóxi atende bem as exigências desses setores pois apresenta um equilíbrio único de propriedades químicas

e mecânicas (resistência à tração, resistência à compressão, resistência ao impacto, elevada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), elevada resistência química, e baixa absorção de umidade), podendo ser utilizada em diversos processos de produção [8].

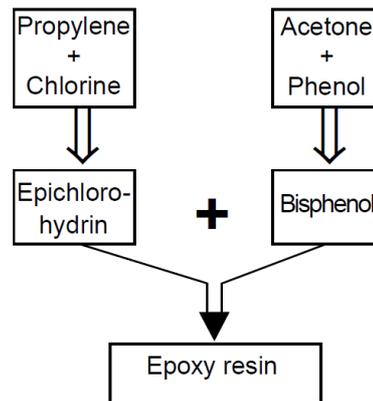


FIGURA 2: Reação geral para a produção da resina epóxi [7].

### 3.1.1 Características Gerais

Existem vários tipos de resinas epóxi. Normalmente, destacam-se dois grupos principais: resinas glicidil epóxis e não-glicidil epóxis. As primeiras podem ser divididas em glicidil-éter, glicil-éster e glicidil-amina. As outras são alifáticas ou cicloalifáticas. As resinas glicidil epóxi são preparadas por uma reação de condensação, partindo de um composto di-hidróxi apropriado, e de um ácido dibásico ou de uma amina; ou também da epicloridrina. O material mais importante na reação é a epicloridrina que, com exceção às resinas cicloalifáticas, é usada como precursor para quase todas as resinas comerciais. Por outro lado, as resinas não-glicidil são formadas pela peroxidação de ligações insaturadas olefínicas [9].

Para a conversão da resina epóxi em um termorrígido, é necessária uma mistura reacional com um componente químico conhecido como endurecedor. Como exemplos de endurecedores para resinas epóxi, tem-se: aminas, amidas, anidridos, imidazóis, complexos de trifluoreto de boro, fenóis e óxidos metálicos. Endurecedores do tipo amina e amida são normalmente utilizados à temperatura ambiente. Para outros tipos

de endurecedores, como os anidrílicos, é normalmente necessário temperatura acima de 150 °C [7].

A reação entre o grupo epóxi e o endurecedor acontece de forma veloz no início da reação devido à numerosa presença de moléculas reativas, e à alta mobilidade das moléculas quando combinadas, devido à baixa viscosidade da mistura. À medida que a molécula completa de epóxi é formada, o número de moléculas reativas diminui proporcionalmente ao aumento da viscosidade. Conseqüentemente, a velocidade da reação diminui gradativamente [7].

### 3.1.2 Endurecedores

Na maioria dos casos, para se obter uma resina epóxi reticulada, é necessária a reação entre um prépolímero com uma molécula conhecida como endurecedor para formar a rede tridimensional. Como o grupamento epóxi apresenta uma alta reatividade, eles podem reagir com um grande número de substâncias, visto a variedade de endurecedores disponíveis [10].

No momento da seleção do sistema resina e endurecedor, a aplicação ou uso final define as características que deverão ser construídas em um sistema particular. Resinas epóxi com endurecedores podem ser formulados para atender diferentes características finais do material reticulado, tal como a estabilidade do sistema, cinética da reação, forma física, temperatura vítrea, desempenho mecânico e resistência às substâncias químicas. O tempo de reticulação pode variar de segundos a dias; Alguns sistemas ativados por calor, pode durar de meses a anos à temperatura ambiente [11].

Os endurecedores podem agir entre 15 e 200 °C, dependendo da natureza química. Normalmente são classificados em dois grupos: endurecedores do tipo ácido e endurecedores do tipo básico [12]. Endurecedores do tipo ácido: São utilizados com uma razão de 30 a 150% em relação ao peso da resina. São geralmente anidridos ácidos carboxílicos (anidrido hexaidroftálico (HHPA), metil anidrido tetraidroftálico (MTHPA) e anidrido metil ná dico (NMA)). Endurecedores do tipo básico: São utilizados com uma razão de 5 a 100% em relação ao peso da resina, sendo na maioria:

- Aminas aromáticas: p-p'etileno dianilina (MDA), metafenileno diamina (MPDA).
- Aminas alifáticas ou cicloalifáticas: dietileno triamina (DETA), trietileno tetramina (TETA), isofofonadiazina (IPDA).
- Poliaminoamidas.
- Adutos de aminas.

### 3.1.2.1 Endurecedores do Tipo Amina

A grande variação de formulações à base de epóxi acabou permitindo o uso de um número significativo de endurecedores. As aminas alifáticas podem reagir muito rapidamente à temperatura ambiente e são utilizadas em aplicações mais comuns ou onde não há necessidade de pós-cura. As aminas aromáticas reagem mais lentamente e necessitam de uma temperatura mais elevada. A reação de adição entre o pré-polímero e a amina conduz à formação de uma rede tridimensional reticulada quimicamente. A morfologia e as propriedades dessa rede são definidas pela natureza dos monômeros iniciais (comprimento das cadeias, rigidez, impedimento estérico) e pelos mecanismos cinéticos da reação [13].

De maneira geral, as reações epóxi-amina podem ser definidas por três princípios fundamentais (Figura 3):

- A reação entre uma amina primária com um grupo epóxi gera um álcool secundário e uma amina secundária (Eq. 1).
- A amina secundária reage com um grupo epóxi para formar uma amina terciária e outro álcool secundário (Eq. 2).
- Uma reação de esterificação (Eq. 3) pode ocorrer em temperaturas maiores que 150 °C devido às elevadas taxas de conversão ou na presença de um excesso de grupos epóxi. No caso de uma mistura estequiométrica de monômeros epóxi/amina alifática, essa reação é negligenciável.

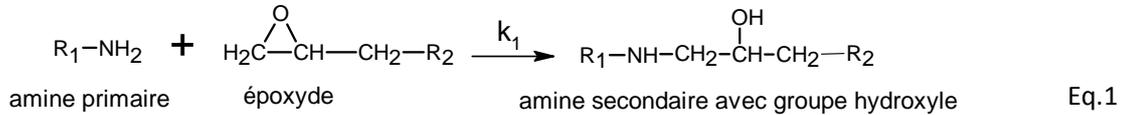
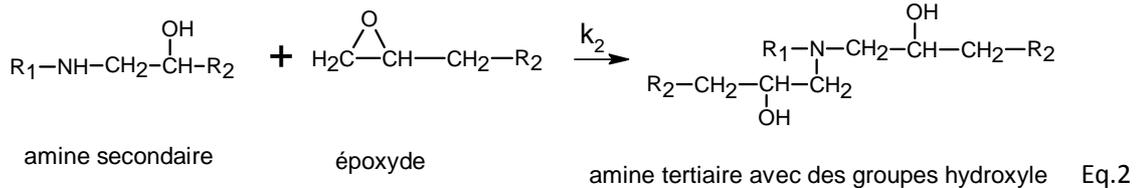
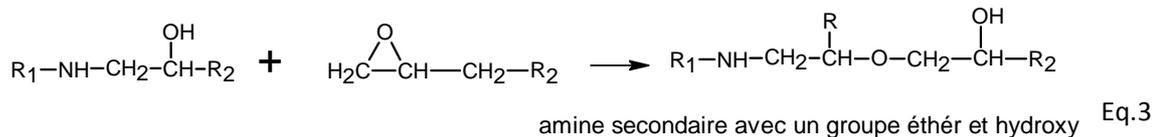
**(1) Réaction époxy -amine primaire****(2) Réaction époxy-amine secondaire****(3) Reaction d'éthérification**

FIGURA 3: Esquema reacional entre grupamento epóxi e amina [13].

Numerosas combinações podem ocorrer pois a estrutura da epóxi pode conter de uma três pontos reativos, e a amina pode conter vários grupos de nitrogênio-hidrogênio. O número e a distância dos grupos reativos pode também influenciar o rendimento da reação [14].

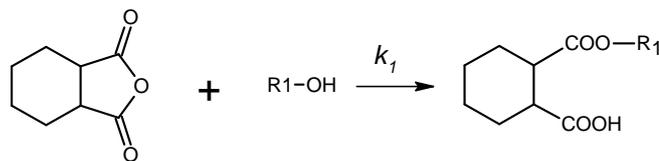
**3.1.2.2 Endurecedores do Tipo Anidrido**

Os anidridos são a segunda grande família de endurecedores utilizados industrialmente, atrás apenas das aminas. Eles estão disponíveis em variadas formas físicas por diferentes fornecedores. A maioria dos produtos utilizados em aplicações com epóxi são líquidos de baixa ou média viscosidade, entretanto, alguns anidridos sólidos também estão disponíveis [15-17].

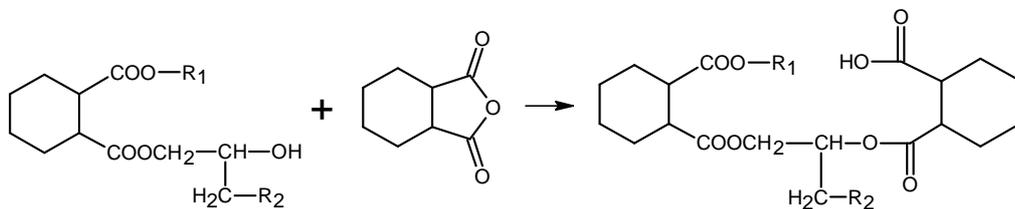
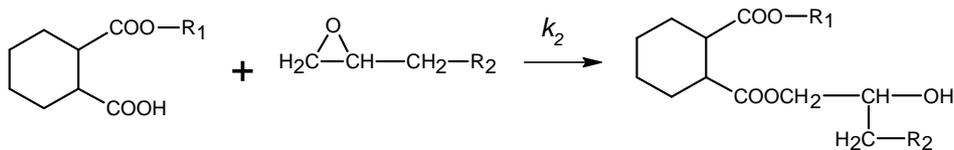
O mecanismo de reação entre um endurecedor do tipo anidrido e a resina epóxi é complexo, pois ocorrem três reações concorrentes (Figura 4):

1. O anidrido reage com as hidroxilas do epóxi para formar um éster.
2. O éster contendo um grupo livre de carboxila está disponível para reagir com o ciclo epoxidado, gerando outra hidroxila.
3. A hidroxila novamente formada pode reagir com outro anidrido ou, em presença de um grupo ácido livre, pode reagir com outro epóxi para formar uma ligação éter [18].

#### Initiation



#### Esterification



#### Etherification

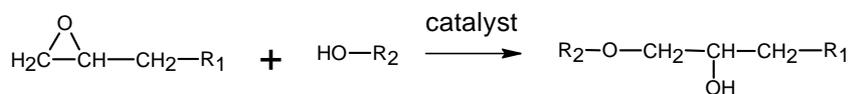


FIGURA 4: Esquema reacional de um sistema epóxi-HHPA [16].

As formulações contendo anidrido requerem investigação pois a razão desejada de anidrido e epóxi pode variar bastante dependendo dos materiais escolhidos, da concentração de hidroxilas e da presença de um catalisador ou um acelerador. Para acelerar a reticulação, geralmente são utilizados catalisadores que habitualmente são aminas terciárias (Figura 5) ou imidazóis, utilizados entre 0,5 e 3% [14].

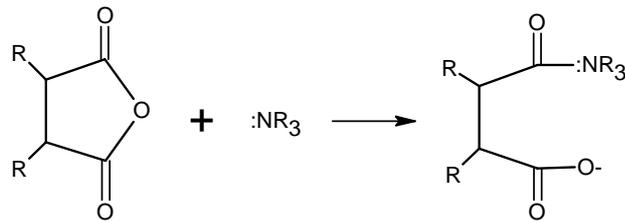


FIGURA 5: Reação entre um anidrido com uma amina terciária [19].

### 3.1.3 Restrições Ambientais e de Segurança

Polímeros são quantitativamente os produtos mais importantes da indústria química com aplicabilidade em diversas áreas do dia-a-dia e a grande maioria dos polímeros são produzidos utilizando recursos fósseis. Além disso, devido a sua utilização generalizada em artigos de consumo utilizados uma única vez e descartados, polímeros contribuem muito para o aumento da quantidade de resíduos sólidos, consequência da sua característica não degradável. A resina epóxi se encaixa neste perfil e incentivos ao desenvolvimento de polímeros provenientes de fontes renováveis são necessários para minimizar seu impacto ambiental [20].

Outra característica que incentiva ainda mais a utilização de fontes renováveis neste caso é que se trata de resinas do tipo bisfenol A. De fato, a resina do tipo diglicidil éter de bisfenol A é a resina epóxi mais comum devido às ótimas propriedades e ao custo porém vários estudos ligam inúmeras doenças à longa exposição ao bisfenol A, como a obesidade [21], disfunção da tireóide [22], câncer [23] e asma [24]. A contaminação normalmente está ligada à dieta, através da injeção de alimento ou água contaminada, devido ao emprego na produção de recipientes para alimentos. Alguns países europeus já baniram a utilização de resinas epóxi com bisfenol A como matéria-prima para produtos que serão utilizados em contato com alimentos.

### 3.2. Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são conhecidos usualmente pela utilização na indústria agroalimentar, mas existem outras aplicações como, por exemplo, na produção de revestimentos, tintas, plastificantes, lubrificantes e produtos agrotóxicos [25].

Para produzir os óleos vegetais são usados grãos ou frutas. Todos os grãos e frutas possuem óleos, mas apenas alguns têm características oleaginosas, que possibilitam a produção industrial dos óleos. Os grãos mais conhecidos para a produção de óleos são: amendoim, mamona, soja e girassol [26].

Nas últimas décadas, os óleos vegetais vêm sendo empregados em alguns setores industriais. O óleo de linhaça é utilizado nas áreas de pinturas e revestimentos. Este óleo possui a estrutura de um triglicerídeo com um elevado teor dos ácidos linoleico e linolênico, com isso ele seca mais rapidamente que outros óleos e é mais adequado para a aplicação de revestimentos. Os óleos de soja, de canola e de girassol são utilizados em processos de polimerização. Outro exemplo, o óleo de mamona pode ser modificado quimicamente para possuir grupos hidroxilas e assim ser usado na produção de poliuretanos [27].

A utilização crescente dos óleos vegetais vem sendo impulsionada pela diminuição dos recursos petroquímicos e por uma maior preocupação com a preservação do meio ambiente. Outros fatores importantes são a emissão de compostos orgânicos voláteis e os problemas ligados ao descarte ou reciclagem das resinas. Com isso, nos últimos anos, tem havido um crescimento da utilização dos óleos vegetais na produção de resina e outros materiais poliméricos capazes de substituir produtos de origem petroquímica.

#### 3.2.1 Características Gerais

Os óleos vegetais são constituídos por uma mistura de 95% de triglicerídeos e de 5% de ácidos graxos livres, ceras, impurezas, etc. Os triglicerídeos são tri-ésteres oriundos da combinação do glicerol com ácidos graxos (Figura 6). Vários tipos de

ácidos graxos podem formar os triglicerídeos, normalmente com diferentes ácidos na composição. Essa diferença nos ácidos irá influenciar as características físico-químicas dos óleos. Por exemplo, a temperatura de fusão de um triglicerídeo varia em função da presença de ligações duplas e da localização das insaturações nos ácidos graxos.

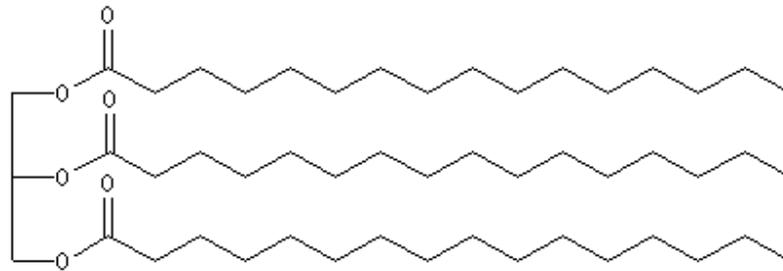


FIGURA 6: Estrutura geral de um triglicerídeo.

Os ácidos graxos mais comuns nos óleos vegetais são:

- Ácidos graxos saturados: Não possuem ligação dupla na cadeia carbônica. O teor e posição desses ácidos graxos irá definir a textura do óleo. Quanto mais rico for o óleo em ácidos graxos saturados, mais viscoso ele será à temperatura ambiente. O ácido graxo mais conhecido é o ácido oleico (Figura 7).
- Ácidos graxos insaturados: Possuem uma ou mais ligações duplas na cadeia carbônica e podem ser mono- ou poli-insaturados. São mais usualmente encontrados nos óleos vegetais que os saturados. O ácido graxo mono-insaturado mais comum é o ácido oleico (Figura 7), que apresenta uma ligação dupla na cadeia carbônica. Esse ácido graxo é o mais abundante em nosso organismo, com fórmula química  $C_{18}H_{34}O_2$ . Os principais ácidos graxos poli-insaturados nos óleos vegetais são os ácidos linoleico e ácido linolênico. O ácido linoleico é constituído de uma molécula de 18 átomos de carbono e duas ligações duplas. O óleo de linhaça, por exemplo, possui 15-24% do ácido linoleico (Figura 7) na sua composição. O ácido linolênico possui dois isômeros:  $\alpha$ -linolênico e  $\gamma$ -linolênico, o primeiro faz parte do grupo Omega-3. A fórmula química é  $C_{18}H_{30}O_2$  com massa molar de 279,43 g/mol. É um ácido carboxílico com 18 carbonos e três ligações duplas (Figura 7) e é o principal ácido constituinte do óleo de linhaça (35-60%).

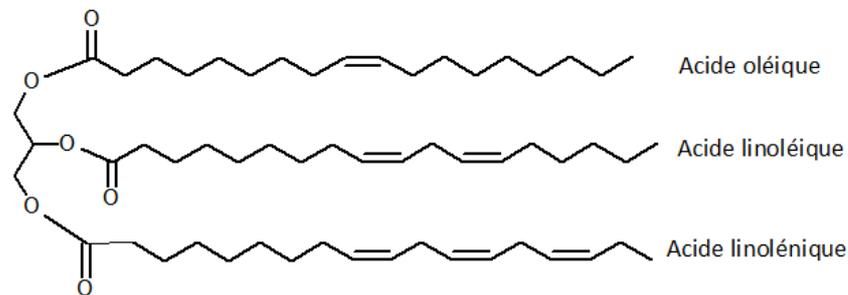


FIGURA 7: Estrutura química dos ácidos graxos presentes no óleo de linhaça.

- Ácidos graxos incomuns: São ácidos graxos poli-insaturados com ligações duplas conjugadas ou separadas, ácidos graxos de acetileno (ligação tripla) ou ácidos graxos de função secundária. A principal função secundária são álcoois, mas há também cetonas, grupos epóxis e ácidos graxos cíclicos.

São exemplos de ácido graxo incomum:

(a) Ácido vernólico: É constituído de 18 átomos de carbono, de uma ligação dupla e de um grupamento epóxi. O óleo vernólico (Figura 8) pode servir como precursor de monômeros do nylon-11 e nylon-12.

(b) Ácido eleostearico: Contém três ligações duplas conjugadas, por isso tem uma secagem mais rápida que o óleo de linhaça. O eleostearico (Figura 8) constitui 70% do óleo de tungue.

(c) Ácido ricinoleico: É derivado do ácido oleico e apresenta um grupo  $\text{OH}^-$  no 12º carbono, além de uma insaturação. O óleo de mamona é constituído de 87% desse ácido (Figura 8) combinado na forma de triglicéride. A hidroxila aporta ao óleo elevada viscosidade, estabilidade e miscibilidade a solventes polares.

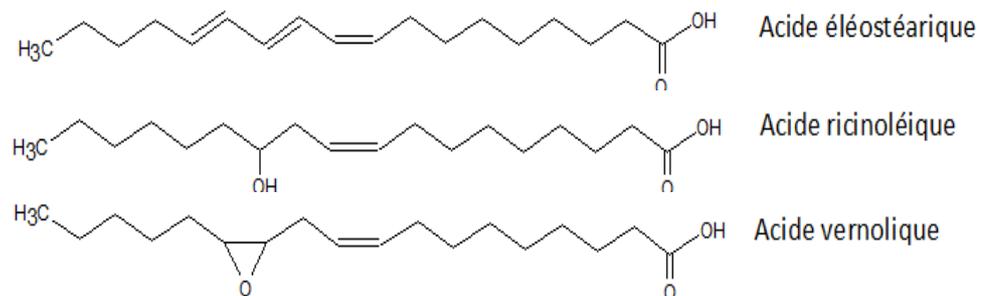


FIGURA 8: Ácidos graxos incomuns.

### 3.2.2 Epoxidação de Óleos Vegetais

Os óleos vegetais possuem vários locais potencialmente reativos em sua estrutura, como as insaturações e a função éster. As principais reações que podem ocorrer são epoxidação, oxidação, ozonólise e dimerização. Estas reações permitem o desenvolvimento de polímeros ou produtos químicos básicos.

A epoxidação é considerada uma transformação comum para produzir plastificantes e estabilizantes. Os ácidos graxos epoxidados e seus derivados são muito utilizados como aditivos para polímeros, com aplicação na área de retardantes de chama, estabilizadores de calor, antioxidantes e outros. Por esses motivos, nas últimas décadas, um grande destaque vem sendo dado em relação à epoxidação de óleos vegetais para a obtenção a partir de matérias-primas renováveis.

A epoxidação de óleos vegetais pode acontecer por diferentes abordagens, a partir da reação com óleo peracético, dioxirano e de peróxido de hidrogênio. Óleos como o de linhaça, soja, girassol, canola, mamona são epoxidados pelos métodos acima [25]. Mais recentemente, houve estudos sobre o desenvolvimento de novos métodos de epoxidação de óleos vegetais com o uso de catalisadores à base de tungstênio [9], alumínio [26] e Ti-MCM-41 [27], por exemplo.

A reação de epoxidação depende da pureza e do número de grupamentos epóxi. O principal inconveniente dos óleos vegetais é a pequeno teor de ligações duplas, em torno de 7%, que geram produtos epoxidados com características diferentes devido à possibilidade da formação de mono-, di-, ou tri-epóxis.

A reação com perácido é o método industrial mais comum de epoxidação de óleos vegetais, baseado na reação de Prileschajew (Figura 9), o qual utiliza perácidos orgânicos. Esta reação deve ocorrer em solução ácida para evitar reações secundárias. É necessário grande cuidado em relação ao pH e à temperatura da solução, pois se não houver controle os ciclos epoxidados formados podem reagir novamente com o perácido e se abrirem.

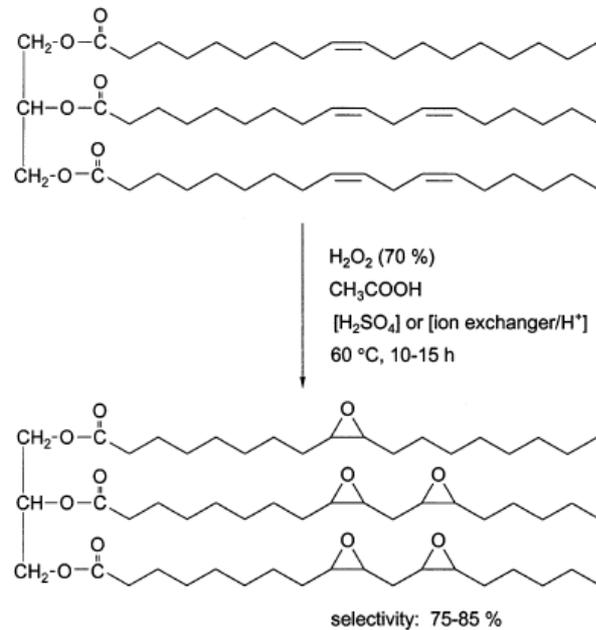


FIGURA 9: Método de epoxidação Prileschajew com perácidos [2].

### 3.3 Correativos Epoxidados

Além da epoxidação dos óleos vegetais, outros materiais renováveis podem passar por este processo e consequentemente serem usado como substitutos das resinas epóxi. As moléculas podem ser obtidas a partir da produção do biodiesel (glicerol e poliglicerol epoxidados) ou a partir da produção de açúcar (sorbitol). Em relação aos óleos vegetais epoxidados, esta classe de materiais não teve ainda um grande desenvolvimento para aplicações industriais [28].

Glicerol e sorbitol (Figura 10) são polióis alifáticos que podem ser obtidos facilmente e com baixo custo. Recentemente, o glicerol vem recebendo grande destaque por ser um subproduto que representa 10% da produção do biodiesel através da transesterificação de óleos vegetais. Assim, a partir do aumento da produção de biodiesel através de óleos, haverá uma grande oferta de glicerol no mercado e novas aplicações devem ser encontradas. Estudos recentes mostram oportunidades de utilização do glicerol na modificação do próprio biodiesel ou na área de produção de resinas termofixas, através da reação de epoxidação [29].

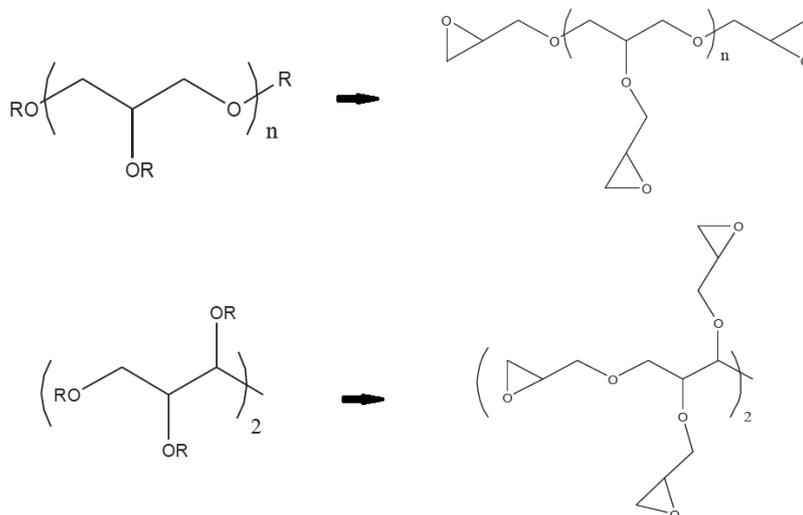


FIGURA 10: Epoxidação de moléculas à base de glicerol e sorbitol.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

O óleo de linhaça epoxidado utilizado foi fornecido pela empresa ARD (Agro Industrie Recherche et Développement). Seu nome comercial é Vikoflex® 7190. Na Tabela 1 são especificadas as propriedades físicas do óleo de linhaça epoxidado (ELO).

TABELA 1: Propriedades físicas do óleo de linhaça epoxidado.

<b>Porcentagem de Oxigênio Oxirano</b>	<b>9,0% Min</b>
<b>Índice de acidez</b>	<b>0,5 Max</b>
<b>Massa específica 25 °C</b>	<b>1,03</b>
<b>Índice de refração 25 °C</b>	<b>1,4765</b>
<b>Cor - APHA</b>	<b>225 Máx.</b>
<b>Ponto de fulgor</b>	<b>343 °C</b>
<b>Odor</b>	<b>Baixo</b>

O glicerol glicidil éter (GE) foi utilizado como correativo para a preparação da resina. Este material foi fornecido pela Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l. Sua massa molecular é de 204,22 g/mol de fórmula química  $C_9H_{16}O_5$ . O GE é líquido à temperatura ambiente.

O principal endurecedor utilizado foi o metil anidrido tetrahidroftálico (MTHPA). Como catalisador para este endurecedor foi feito uso do metilimidazol (2MI). Além deste sistema foi usado um endurecedor do tipo amina, com nome de isoforonadiamina (IPDA). Todos os componentes acima foram fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l. A resina epóxi comercial Epolam 2022 e seu endurecedor do tipo amina foram fornecidos pela empresa AXSON France.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Estudo da Reação dos Componentes

Antes da preparação da resina, foi realizado um estudo preliminar em relação às reações dos componentes. A Figura 11 representa uma possível rota da reação de abertura do endurecedor do tipo anidrido e sua reação posterior com o grupamento epóxi do correativo ou do óleo. Pode-se esperar que depois da primeira reação entre MTHPA e catalisador, as moléculas de endurecedor terão dois pontos reativos para se ligar a dois grupamentos epóxi diferentes.

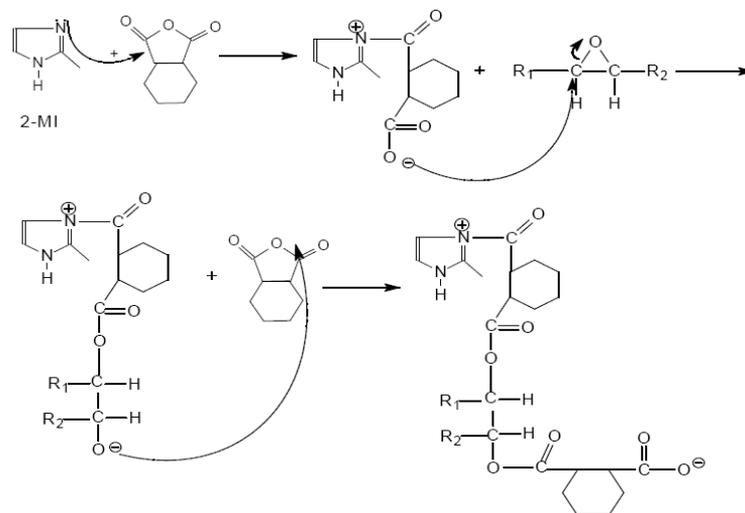


FIGURA 11: Reação entre o anidrido e o catalisador [30].

A molécula que seria formada da reação entre o correativo, o óleo vegetal epoxidado e o endurecedor do tipo anidrido está representada na Figura 12. Esta molécula indica a formação da rede tridimensional da resina termofixa, obtendo assim suas características específicas. Como comentado anteriormente, pode-se observar os três grupamentos epóxis presentes no correativo e os seis presentes no óleo epoxidado. Também é esperada uma maior facilidade das moléculas de endurecedor de reagirem com o correativo devido ao menor impedimento estéreo.

Para o cálculo das quantidades de cada componente (ELO, GE, MTHPA e 2MI) vários fatores foram levados em consideração, entre eles o número de grupamentos

epóxi do correativo e do óleo, os pontos reativos da molécula do endurecedor e a massa molar de todos os componentes envolvidos. A quantidade de catalisador foi determinada como 3% da massa total de endurecedor, conforme dados do fornecedor.

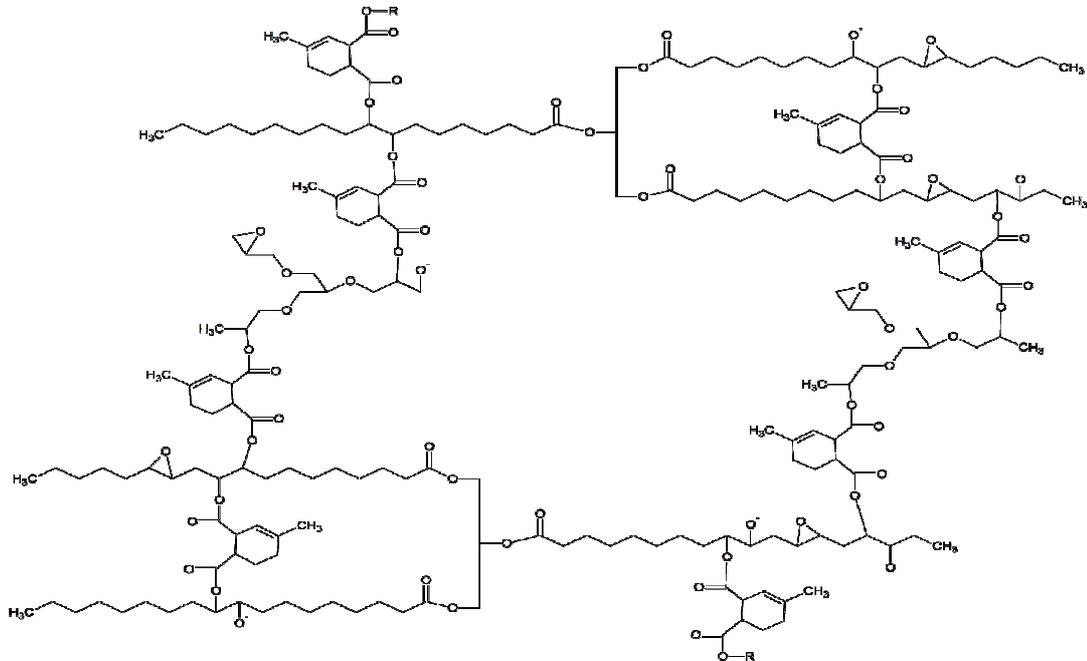


FIGURA 12: Formação da rede tridimensional da resina.

#### 4.2.2 Preparação dos Corpos de Prova

A Figura 13 apresenta um fluxograma com as proporções entre ELO e GE utilizadas em todos os testes. O GE foi utilizado majoritariamente na mistura devido à sua maior reatividade para assim alcançar resultados superiores de Tg. Como observado na rede tridimensional da resina, a molécula de GE tem uma maior facilidade para reagir com o endurecedor por ser uma molécula menos impedida estereamente.

Para os testes de tempo de gel e viscosidade, misturou-se apenas os componentes epoxidados e a resina comercial com o endurecedor. Para estes testes, utilizou-se um total de 5 g. Primeiramente a mistura entre GE e ELO foi misturada por 5 min em um agitador magnético. Após isso, o endurecedor e o catalisador foram adicionados à mistura e agitados por mais 5 min. A mistura final foi encaminhada para os ensaios. Assim, pode-se acompanhar as propriedades durante a cura dos materiais.

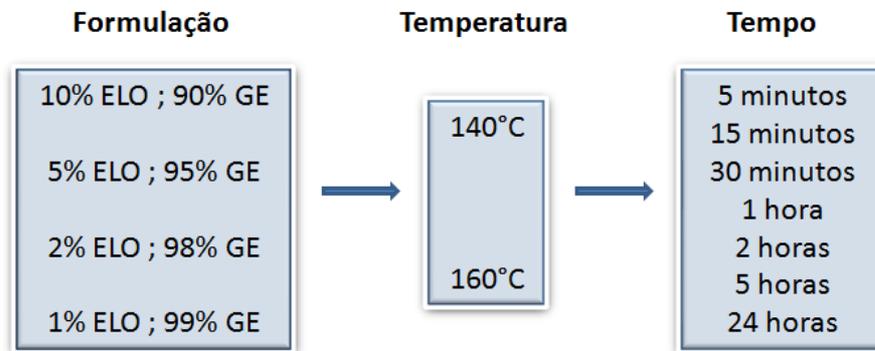


FIGURA 13: Apresentação das variáveis utilizadas no processo de preparação da resina.

Para as análises termomecânicas e de calorimetria exploratória diferencial (DSC), as misturas foram curadas em altas temperaturas dentro de uma estufa e permaneceram por tempos diferentes, como mostra a Figura 13. As duas temperaturas foram escolhidas em busca de tempo de cura mais baixo possível, pois isto é importante do ponto de vista econômico. Os diferentes tempos foram escolhidos para se determinar o tempo mínimo para alcançar uma estabilidade nos valores de T<sub>g</sub>.

Para estes dois testes, os corpos de prova foram produzidos a partir de 30 g de mistura. Os tempos de mistura adotados foram iguais às misturas anteriores. Antes de ser colocada na estufa, a mistura foi colocada dentro de capsulas de alumínio de cinco centímetros de diâmetro. Todas as bolhas de grande diâmetro, formadas no processo de mistura, foram eliminadas com a ajuda de uma agulha. A estufa foi pré-aquecida na temperatura de cura. Após alcançar o tempo de cozimento pré-determinado, as amostras foram retiradas e deixadas resfriar por 24 h. A Figura 14 mostra o corpo de prova pronto.

Para a análise termomecânica foi necessária a confecção de corpo de prova específico (10 mm de largura e 30 mm de altura) utilizando uma serra elétrica manual.



FIGURA 14: Aspecto da amostra após a cura.

### 4.3 Caracterização

#### 4.3.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*, DSC) foi empregada para determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e observar alguma sub-reação entre os componentes. As análises foram realizadas em atmosfera inerte utilizando o calorímetro Mettler Toledo Star1, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de -20 °C a 200 °C. A massa das amostras retiradas do disco de resina (Figura 14) foi de aproximadamente 10 mg, sendo condicionadas dentro de uma panela padrão de alumínio. Com auxílio do software do aparelho foi possível determinar a temperatura de inflexão da curva, ou seja, a  $T_g$ .

#### 4.3.2 Análise Termomecânica

As análises termomecânicas para determinar a  $T_g$  dos polímeros foram conduzidas em um reômetro dinâmico com tensão controlada (AR2000Ex da empresa TA Instruments). Os módulos de cisalhamento complexos ( $G^* = G' + G''$ ) de cada amostra curada de polímero foram caracterizadas no modo dinâmico usando a geometria de torção retangular (Figura 15). A taxa de aquecimento foi de 3 °C/min, de -50 °C a 200 °C e com frequência angular oscilante constante ( $\omega = 1$  rad/s). Como mencionado acima, as amostras para o ensaio foram de 40 mm x 10 mm x 2 mm.

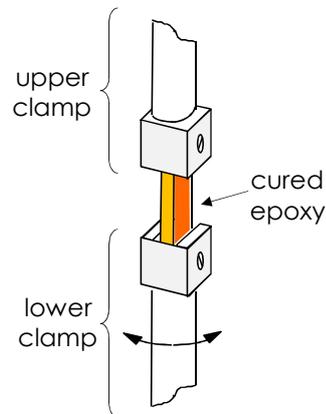


FIGURA 15: Geometria de torção retangular.

#### 4.3.3 Análise Cinética

A análise cinética foi realizada em um reômetro dinâmico com tensão controlada (AR2000Ex da empresa TA Instruments). O tempo de gel da mistura reativa foi medido a partir da utilização da geometria de placas paralelas (Figura 16). O diâmetro da placa inferior era 25 mm, e o da placa superior era de 10 mm para evitar efeito das laterais na medida. Foi feita a caracterização da mistura reativa através de um sistema evolutivo do estado líquido ao sólido. As temperaturas utilizadas foram 50, 100, 120 e 140 °C, e a frequência angular foi mantida constante ( $\omega = 1 \text{ rad/s}$ ).



FIGURA 16: Análise cinética utilizando geometria de placas paralelas.

#### 4.3.4 Análise Reológica

A análise reológica também foi realizada no reômetro dinâmico de tensão controlada (AR2000Ex da empresa TA Instruments) e teve por objetivo determinar a viscosidade de diferentes sistemas de reticulação. Neste caso, foi utilizada a geometria de cone-placa, que se destaca pois a distância entre as placas pode ser considerada igual a zero, assim a taxa de deformação é constante na mistura reativa que se encontra entre o cone e a placa. O ângulo de contato deve ser bem pequeno, não superior a  $4^\circ$ . Em um primeiro momento foi realizada uma varredura de temperatura de 20 a 200 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e taxa de cisalhamento constante de  $50 \text{ s}^{-1}$ . Posteriormente, foi medida a viscosidade a uma temperatura constante de 25 °C, com variação da taxa de cisalhamento de 0,1 a  $500 \text{ s}^{-1}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Temperatura de Transição Vítrea (T<sub>g</sub>)

Em comparação as resinas petroquímicas, o óleo de linhaça epoxidado apresenta maior dificuldade para acesso do endurecedor nas funções reativas epóxi e por consequência apresenta uma menor T<sub>g</sub>. Para melhorar esta situação, é necessário a utilização de moléculas menores e com fácil acesso para o endurecedor. Para a continuação da proposta de materiais de origem renovável, as moléculas de glicerol, poliglicerol e sorbitol são as mais indicadas. Assim neste trabalho uma mistura entre glicerol epoxidado e óleo de linhaça epoxidado, a princípio compatível, foi produzida capaz de reagir com a mesma classe de endurecedor.

Assim, para avaliação da melhor proporção entre GE e ELO, a T<sub>g</sub> foi a principal característica avaliada. A T<sub>g</sub> é uma característica ligada a fase amorfa dos materiais, quando presente. Ele representa uma transição reversível entre um estado rígido e um estado elastomérico, isto é, a passagem de uma organização mais travada das moléculas para uma organização mais livre. A T<sub>g</sub> é uma propriedade muito importante para a avaliação das resinas termofixas, pois em quase todos os casos as resinas são utilizadas abaixo da T<sub>g</sub> e um valor mais elevado representa maiores oportunidades de aplicação.

O primeiro método utilizado para avaliação da T<sub>g</sub> foi à calorimetria diferencial explanatória. A técnica de DSC (Figura 17) mede a diferenças de troca de calor entre uma amostra de referência e a amostra analisada. A partir desta medida é possível observar todas as reações endo e exotérmicas que ocorrem com a amostra à medida que ocorre a varredura de temperatura. Com este ensaio é possível determinar a T<sub>g</sub> através da determinação do ponto de inflexão da queda endotérmica presente no ensaio.

A Figura 18 apresenta o gráfico com todos os dados obtidos através do DSC. Nesta primeira parte do trabalho foi apenas investigado a temperatura de 140°C, pois ainda não havia conhecimento dos resultados. A formulação 1%ELO;99%GE apresenta

o maior valor de Tg. Esta situação é em razão do menor tamanho da molécula de GE, assim a molécula do endurecedor chega mais facilmente no grupamento epóxi e as ligações são mais favoráveis. Além disso, é possível observar que após de uma hora de cozimento a Tg não varia significativamente. Assim, podemos definir uma hora como tempo ideal de cozimento.

Apesar dos vários resultados obtidos, a análise de DSC não se apresentou como o melhor método de análise da Tg. Como é possível observar na Figura 17, existem várias inflexões no gráfico. Isto pode levar a um erro na determinação da Tg. Estas inflexões podem ser explicadas pela presença dos dois componentes, ELO e GE, que apresentam diferentes temperaturas de transição vítrea. Assim, foi um teste alternativo para a determinação da Tg.

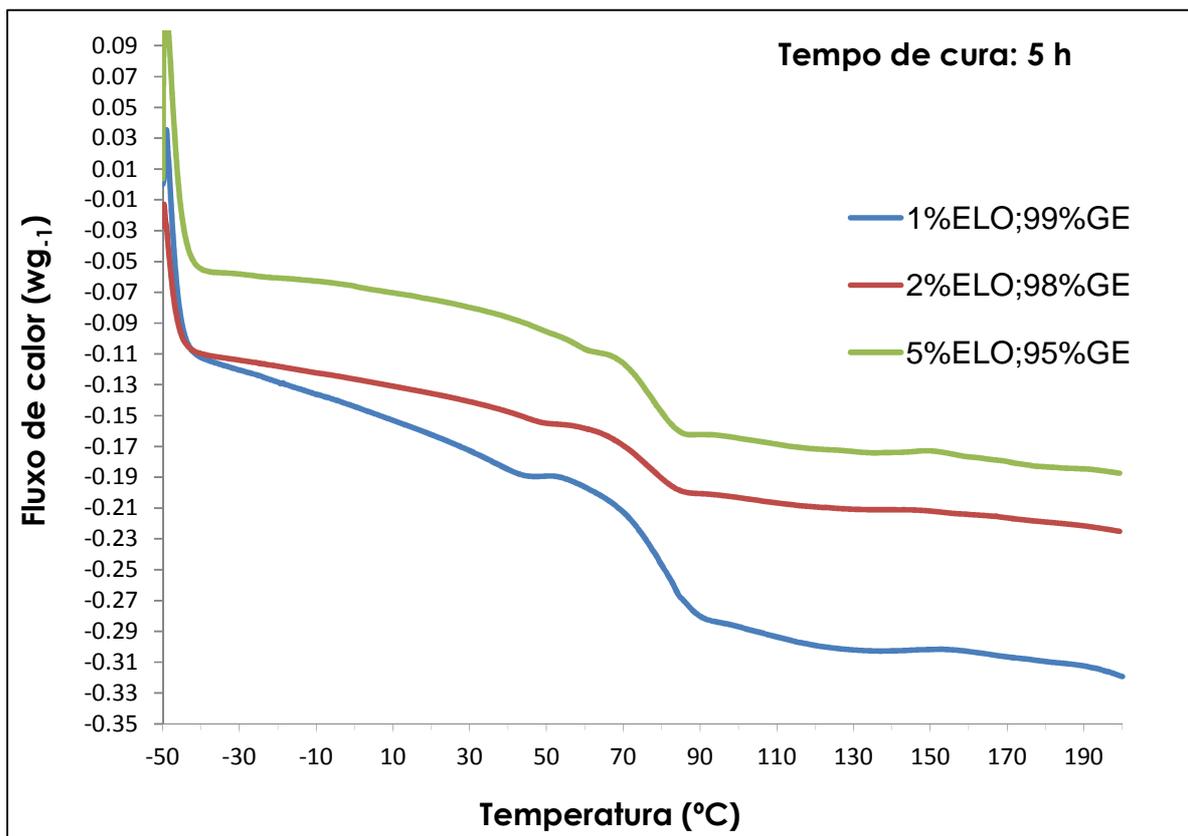


FIGURA 17: DSC de diferentes misturas entre ELO e GE.

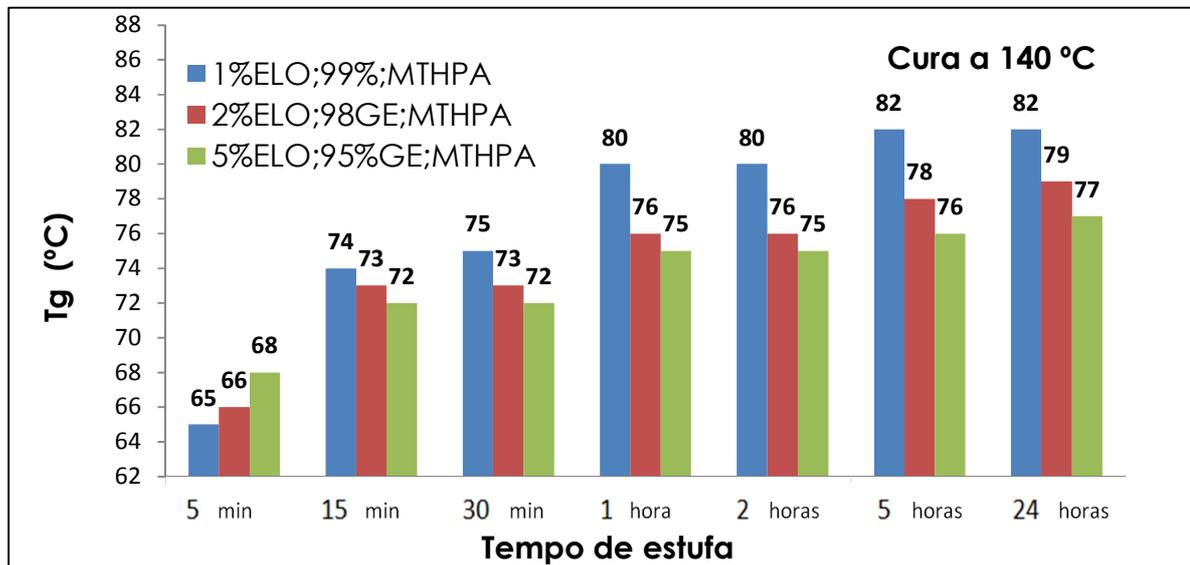


FIGURA 18: Resultado da Tg das misturas por DSC.

O próximo teste realizado para a determinação da Tg foi à análise termomecânica. A análise termomecânica (Figura 19) mede os módulos de elasticidade ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) de cisalhamento do material com a variação da temperatura. A máquina utilizada para esta análise realiza uma torção retangular em corpo de prova de dimensões reduzidas. A Tg pode ser determinada pelo máximo correspondente ao módulo viscoso. É possível observar na Figura 19 que, no caso da análise termomecânica, não há dois picos presentes nos valores do módulo viscoso. Isto demonstra que há uma menor possibilidade de erro da determinação da Tg por este método.

Neste momento do trabalho, foram adicionadas mais duas variáveis: Cura a 160 °C e formulação de 10%ELO;90%GE. O cozimento a 160°C foi estudado para ver a possibilidade de menores tempos de cura, isto é, estabilidade da Tg em um menor tempo. Este fator é muito importante quando buscamos uma possibilidade de aplicação na área industrial, onde não só as propriedades são requeridas. Em relação à adição da 4ª formulação, foi ligada a um interesse em verificar os valores de Tg quando

aumentamos ainda mais a quantidade de ELO. Devido a problemas de disponibilidade da análise, não foi possível realizar o teste com todos os tempos investigados no DSC.

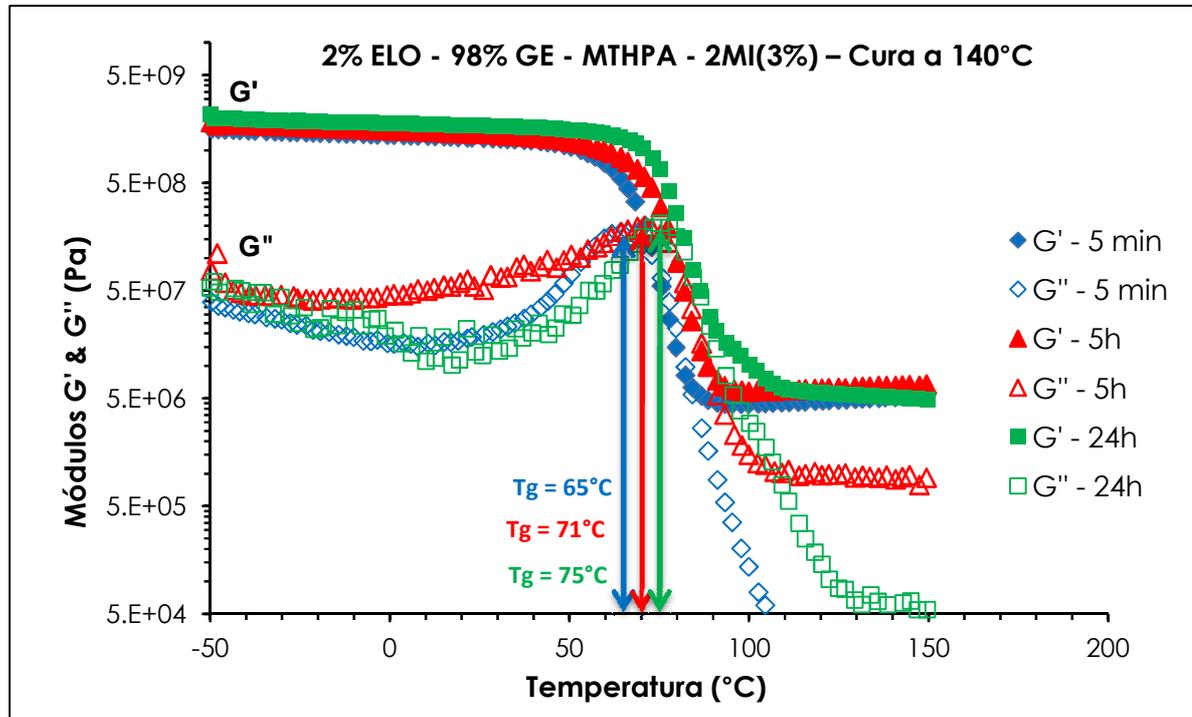


FIGURA 19: Análise termomecânica de diferentes tempos de cura.

O gráfico da Figura 20 demonstra que com a permanência de cinco horas na estufa com temperatura de 140 °C já temos uma reticulação quase completa se comparamos com os resultados de 24 h. É possível observar também que não há uma grande variação no valor da Tg entre as formulações, tendo em conta o fato que a incerteza do ensaio é de 3 °C. Assim, a formulação com 10%ELO;90%GE é uma boa escolha entre todas. Esta formulação é menos exotérmica (menos voláteis liberados), menor possibilidade de retração e um menor preço no total.

Se compararmos os gráficos das Figuras 20 e 21, podemos ver que um tempo de cozimento de cinco horas não apresenta uma grande diferença no valor da Tg, mesmo tendo utilizado uma temperatura mais elevada. Voltando novamente a uma aplicação industrial, isto significaria um menor consumo de energia com um resultado muito similar. Se levamos o tempo de cura de cinco minutos podemos ver a 160°C,

temos valores de Tg superiores. Este resultado pode ser bem interessante em uma situação onde o tempo de cura deve ser bem pequeno com um resultado satisfatório.

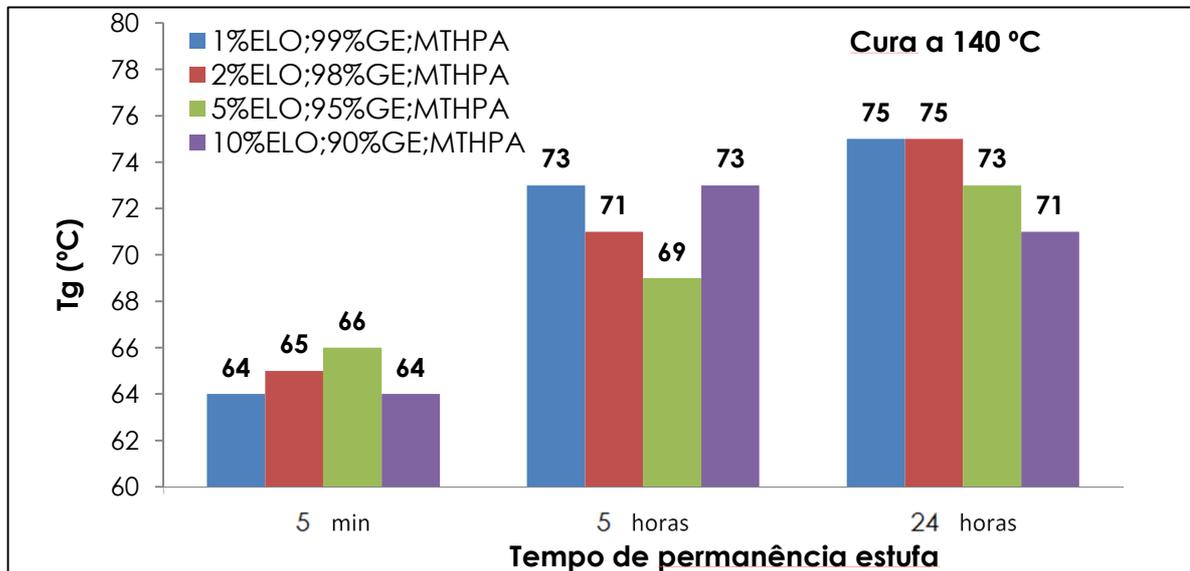


FIGURA 20: Resultado da Tg das misturas com cura a 140 °C por análise termomecânica.

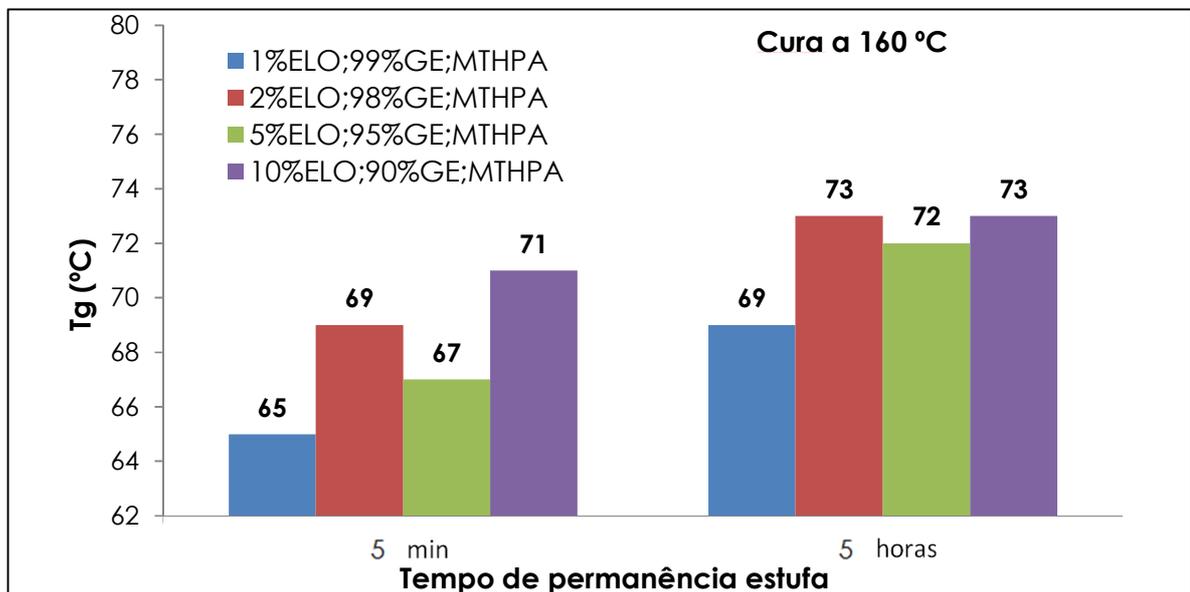


FIGURA 21: Resultado da Tg das misturas com cura a 160 °C por análise termomecânica.

## 5.2 Tempo de Gel

O ensaio cinético foi realizado em um reômetro que mede os módulos de elásticos ( $G'$ ) e ( $G''$ ) de cisalhamento na temperatura que o tempo de gel é procurado. O tempo de gel ( $t_{gel}$ ) é encontrado no momento onde o valor do módulo elástico ultrapassa o valor do módulo viscoso. O tempo de gel representa o tempo a partir do qual rede tridimensional macromolecular começa a se formar. É uma característica muito importante no momento da produção da resina termofixa. Ele representa o tempo que podemos manipular a resina após a mistura com o endurecedor.

Foram realizados testes com duas formulações: 2%ELO;98%GE (Figura 22) e 10%ELO;90%GE (Figura 23). Esta escolha foi feita para ter a possibilidade de avaliar a influência do aumento de ELO na composição. Como citado acima, o teste cinético é feito a uma temperatura constante. As temperaturas escolhidas para o teste foram de 50,100,120 e 140°C.

Com os resultados presentes na Figura 24 é possível concluir que a diferença entre as formulações de 2%ELO;98%GE tem pequena influência no tempo de gelificação da resina para diferentes temperaturas de cura. Isso representa que, na fase de mistura, há um bom coeficiente de segurança em relação às quantidades pesadas.

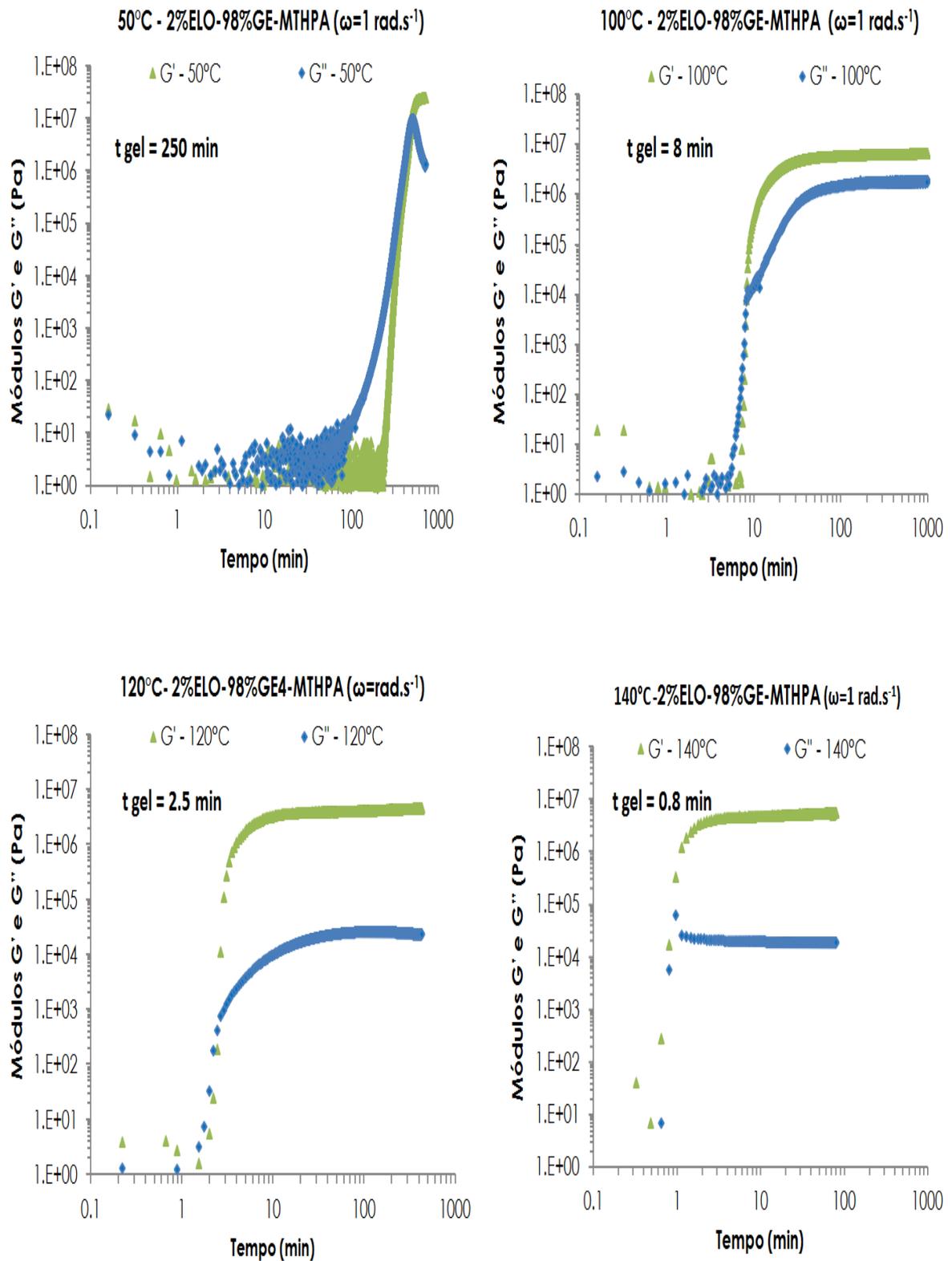


FIGURA 22: Análise cinética da formulação 2%ELO;98%GE.

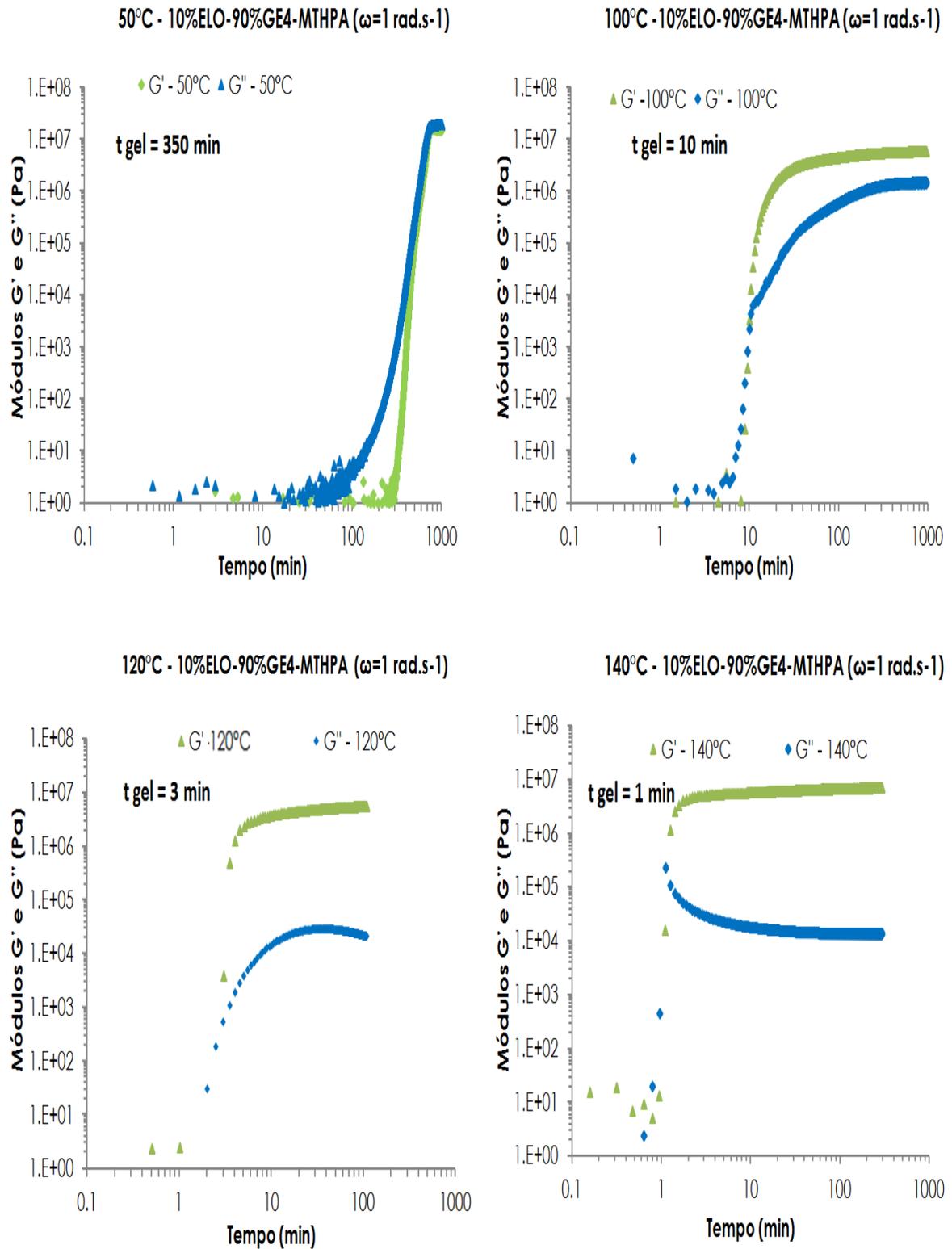


FIGURA 23: Análise cinética da formulação 10%ELO;90%GE.

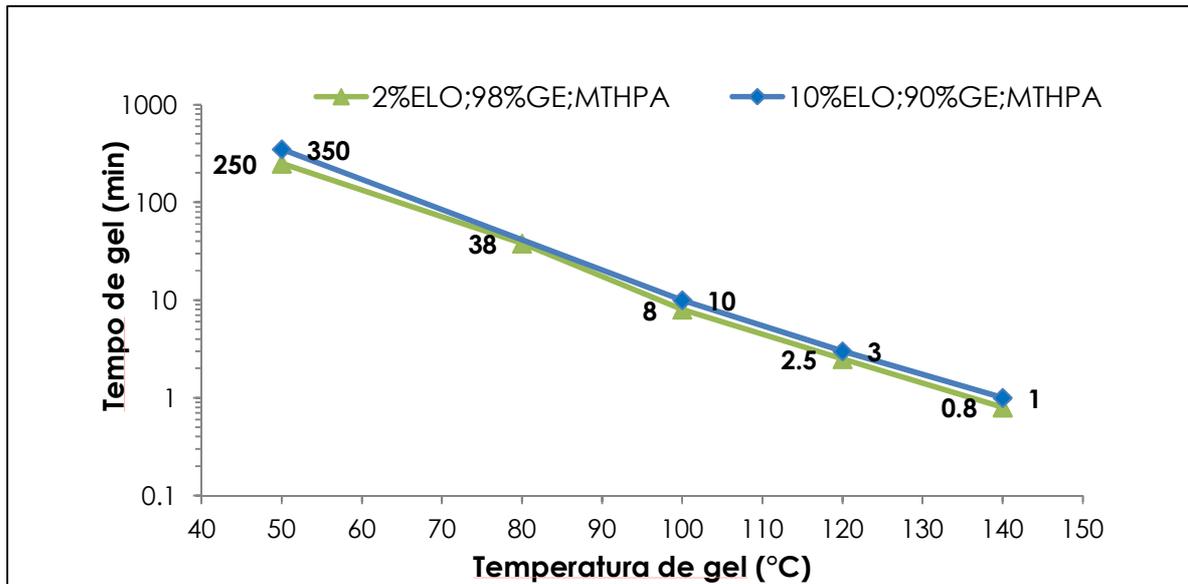


FIGURA 24: Resultados da análise cinética para tempo de gel.

## 5.2 Viscosidade

Nas aplicações industriais de resinas termofixas, principalmente na área de compósitos, a viscosidade é uma característica muito importante. É necessária que a viscosidade não tenha um valor elevado, de modo que a resina possa se impregnar bem nas fibras do compósito e que tenha uma fácil circulação dentro do molde. Uma característica ligada aos materiais em geral é a diminuição da viscosidade a medida que aumentamos a temperatura. Mas devido a utilização de uma resina termofixa, a partir de uma determinada temperatura, haverá um aumento no valor de viscosidade que está ligado ao início da reticulação (formação da rede tridimensional).

No gráfico da Figura 25 é possível observar uma comparação entre a mistura ideal com endurecedor do tipo anidrido, a mesma mistura ideal com um endurecedor do tipo amina e com uma resina termofixa petroquímica também com um endurecedor do tipo amina. É possível observar que a mistura com endurecedor do tipo anidrido tem uma viscosidade mais elevada no início, mas a reticulação começa mais tarde. Este gráfico demonstra também que a 50 °C há viscosidade é relativamente baixa (~0,1 Pa.s) e, com isso, pode ser considerada uma boa temperatura de impregnação em um processamento.

Na Figura 26, podemos ver mais um gráfico comparando os três sistemas. Se for feita uma comparação da viscosidade a 25°C, a viscosidade mais elevada é do sistema utilizando o endurecedor MTHPA. É possível explicar esta situação através da viscosidade mais elevada do endurecedor MTHPA e do catalisador 2MI combinados em relação ao endurecedor do tipo amina que é utilizado nos outros dois casos.

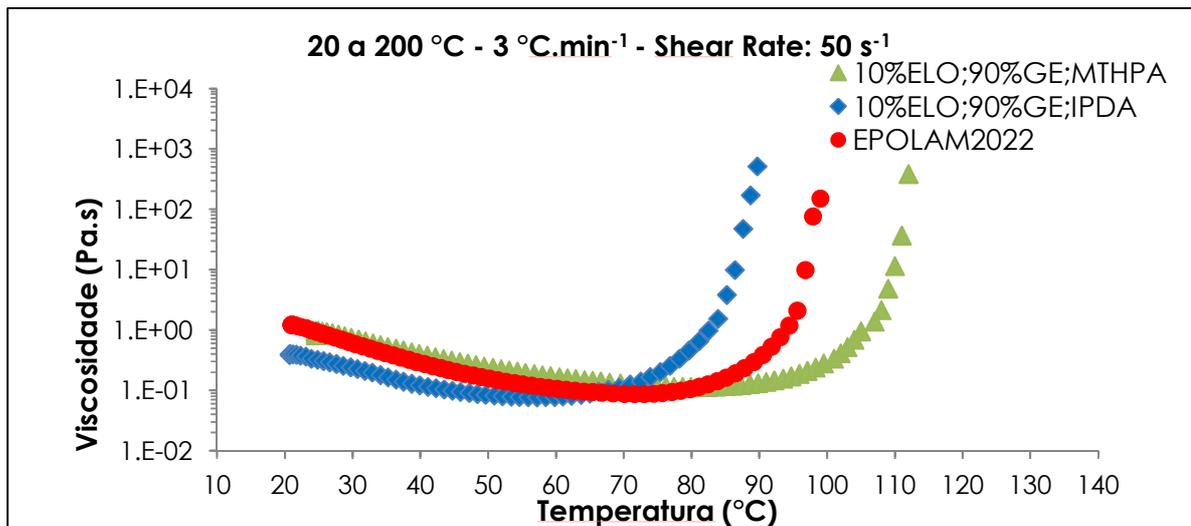


FIGURA 25: Viscosidade com taxa de cisalhamento constante de 50 s<sup>-1</sup>.

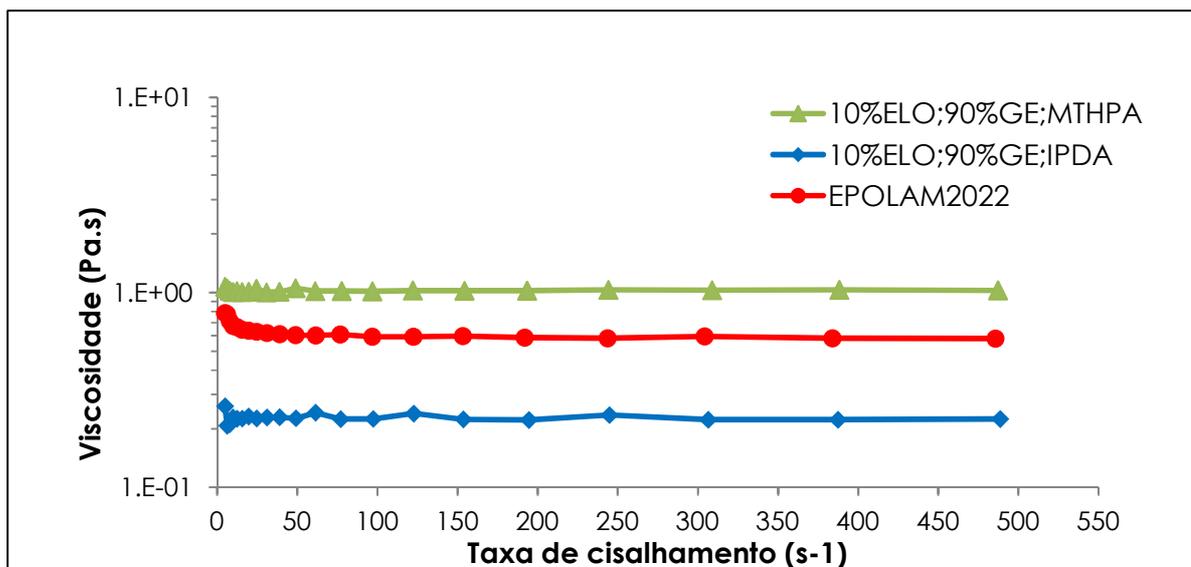


FIGURA 26: Viscosidade com temperatura constante de 25 °C.

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho realizou um estudo sobre a reticulação e as propriedades de bioresinas formadas a partir da mistura entre o óleo de linhaça epoxidado e o glicerol glicidil éter com a utilização de um endurecedor do tipo anidrido. A análise calorimétrica diferencial combinada com a análise termomecânica permitiu determinar a temperatura de transição vítrea de diferentes formulações, tempos e temperaturas de cura. Se compararmos os resultados obtidos com o estudo, é possível concluir que a formulação 10%ELO;90%GE é a mais interessante devido a um resultado de Tg próximos das outras formulações mesmo com uma quantidade inferior de ELO (mais barato).

Os resultados de cinética das bioresinas confirmam o bom resultado da formulação 10%ELO;90%GE, com um tempo de gel muito similar a uma formulação mais reativa 2%ELO;98%GE. Entretanto, a reologia demonstra uma desvantagem da utilização de um endurecedor do tipo anidrido. A viscosidade é quase dez vezes superior em relação a mesma formulação, mas com um endurecedor do tipo amina. Este resultado pode impedir a utilização em alguns casos de processamento.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros:

- 1) A utilização de um óleo epoxidado diferente como, por exemplo, óleo de soja epoxidado.
- 2) Realizar teste com correativos alternativos como, por exemplo, o sorbitol. Diferentemente o GE, o sorbitol tem origem na produção da indústria do açúcar.
- 3) Seguindo a mesma ideia de materiais de fontes renováveis, estudar a possibilidade da utilização de um endurecedor proveniente de uma fonte não extingüível.
- 4) Estudar a possibilidade da aplicação da bioresina na área de materiais compósitos, através da adição de um reforço.
- 5) Dentro da aplicação de materiais compósitos, pode-se pesquisar a perspectivas de utilização de um reforço de fibras naturais.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] Plazek, D. J.; Choy, I. - Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics 1986, 24, p.1303.
- [2] Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L. & Costa, A. P. O. - J. Am. Oil. Chem. Soc. 2002, 79, p.797.
- [3] Raquez, J. M.; Deleglise, M.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P. Prog. Polym. Sci. 2010, 35, p. 487–509.
- [4] Piazza, G. J.; Foglia, T. A. J Am Oil Chem. Soc. 2005, 82, p. 481–485.
- [5] Shibata, M.; Nakai, K. Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics 2010, 48, p. 425-433.
- [6] H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, 1967.
- [7] Augustsson, C., NM Epoxy Handbook, Nils Malmgreen AB, 2004.
- [8] Goodman S.H., Handbook of Thermoset Plastics, Noyes, 1986.
- [9] Castan P. Patente n. 518,057, 1933.
- [10] “Epoxy Curing Agents and Diluents,” Boletim Técnico n. 125-9613, Air Products, 1996.
- [11]“Formulating with Dow Epoxy Resin,” Boletim Técnico n. 296-346-1289, Dow Chemical, 1996, p 23.
- [12] Bardonnnet, P., Résines Époxydes (EP),1992.
- [13] Pascault J.P, Matériaux composite à base de polymères, Capítulo I : Chimie et mise en œuvre des mélanges réactifs. 1989.
- [14] Pascault J. P., Sautereau H., Verdu J., Williams R. J. J., Thermosettings polymers , Marcel Dekker Inc, 2002.

- [15] Rhodes P.S., *Advances in Anhydride Epoxy Systems*, 23rd International SAMPE Technical Conference, 1991.
- [16] Rocks, J; George, G.A.; Vohwinkel, F., Curing kinetics and thermomechanical behaviour of co-anhydride cured aminoglycidyl epoxy resins, *Polymer International*, 2003, 52 (11), p. 1758-1766.
- [17] De Miranda M.I., Bica, C., Samios, D., *Polymer* 1997, 38 (10) p 4943-4845.
- [18] Trostberg, SKW. , "Dyhard Epoxy Resin Hardeners", *Boletim Técnico D-8223*, p 6.
- [19] Montserrat S., Flaqt C., Calafell M., Andreu G., Mcilek J., Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system, *Thermochimica Acta* 1995, 269/270, p. 213-229.
- [20] Galia M., Espinosa L. M., Ronda J. C., Lligadas G., Cádiz V., Vegetable oil-based thermosetting polymers, *European Journal Of Lipid Science and technology*, 2009, 111.
- [21] Rezg R., El-Fazza S., Gharbi N., Mornagui B., Bisphenol A and human chronic diseases: Current evidences, possible mechanisms, and future perspectives, *Environment International*, 2014, 64, p. 83-90.
- [22] Zoeller R. T., Thyroid. September 2007, 17(9): 811-817.
- [23] Soto A. M., Sonnenschein C., *Nature Reviews Endocrinology*, 2010, 6, p. 363-370.
- [24] Donohue K. M., Prenatal and postnatal bisphenol A exposure and asthma development among inner-city children, *Journal Of Allergy And Clinical Immunology*, 2013, 131, p. 737-742.
- [25] Hodakowski L.E., Osborn C.L., Harris E.B. Polymerizable epoxide-modified compositions, *Patente*, n.119,640, 1975.
- [26] Sharma V., Kundu P.P. Addition polymers from natural oils— A review, *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, p. 983–1008.

[27] Tsujimoto T., Uyama H., Kobayashi S., Synthesis and Curing Behaviors of Cross-Linkable Polynaphthols from Renewable Resources, 2004, 37, p. 1777-1782,

[28] Takada Y., Shinbo K., Someya Y., Shibata M., Preparation and Properties of Bio-Based Epoxy Montmorillonite Nanocomposites Derived from Polyglycerol Polyglycidyl Ether and  $\epsilon$ -Polylysine, Wiley InterScience, 2009.

[29] Nouredini H., Dailey W. R., Hunt B.A., Production of ether of glycerol from crude glycerol, Papers in Biomaterials, 1998, 18.

[30] Xiao P., Sengupta P., Webster D. C., Biomacromolecules, 2011, 12, p. 2416-2418.