

Estudo cinético da reação de cura do sistema dgeba/teta associado com nanopartículas magnéticas

Kinetic study of the curing reaction of the dgeba/theta system associated with magnetic nanoparticles

DOI:10.34117/bjdv7n10-225

Recebimento dos originais: 18/09/2021

Aceitação para publicação: 18/10/2021

Naira Jamilly Oliveira Santos

Graduanda em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFS), Cidade Univ. Prof. José Aloísio de Campos, Av. Marechal Rondon, s/n, Jd. Rosa Elze, São Cristóvão/SE, CEP 49100-000
E-mail: jamillyoliveira@academico.ufs.br

Pedro Henrique R. O. dos Santos

Graduando em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFS), Cidade Univ. Prof. José Aloísio de Campos, Av. Marechal Rondon, s/n, Jd. Rosa Elze, São Cristóvão/SE, CEP 49100-000
E-mail: pedro.eq@academico.ufs.br

Antônio Santos Silva

Doutor em Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PEQ/UFS), Cidade Univ. Prof. José Aloísio de Campos, Av. Marechal Rondon, s/n, Jd. Rosa Elze, São Cristóvão/SE, CEP 49100-000
E-mail: ass@academico.ufs.br

Rogério Luz Pagano

Doutor em Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PEQ/UFS), Cidade Univ. Prof. José Aloísio de Campos, Av. Marechal Rondon, s/n, Jd. Rosa Elze, São Cristóvão/SE, CEP 49100-000
E-mail: rpagano@academico.ufs.br

RESUMO

Os compósitos poliméricos trazem alternativas mais sustentáveis nos processos químicos por possuírem características próprias dos materiais que os originam. Para este fim, faz-se necessário o estudo cinético da reação de cura envolvida. Assim, o mecanismo descrito pelo sistema algébrico-diferencial e os modelos cinéticos foram resolvidos com o auxílio da DASSL e os parâmetros foram estimados aplicando-se o ESTIMA. Por fim, concluiu-se o modelo mecanicista como o mais adequado para este sistema.

Palavras-chave: Cinética de cura, Resina epóxi, nanopartículas magnéticas, DASSL, ESTIMA.

ABSTRACT

The polymeric composites bring more sustainable alternatives in the chemical processes for having their own characteristics of the materials that originate them. For this purpose, the kinetic study of the curing reaction involved is necessary. Thus, the mechanism

described by the differential-algebraic system and the kinetic models were solved with the help of DASSL and the parameters were estimated by applying ESTIMA. Finally, the mechanistic model was concluded to be the most suitable for this system.

Keywords: Curing kinetics, Epoxy resin, magnetic nanoparticles, DASSL, ESTIMA.

1 INTRODUÇÃO

A procura por produtos mais leves, resistentes e de menor custo tornou os compósitos poliméricos bastante úteis por possuírem propriedades muito cobiçadas. Alguns detêm alta rigidez, baixa densidade e elevada resistência à corrosão a depender da resina epóxi e do agente endurecedor utilizados (Li e Zhang, 2016). Esses materiais possuem diversas aplicações, desde a utilização em raquetes de tênis, pás de rotores de helicópteros, extremidades de foguetes e na fuselagem e asas de aviões, como é o caso do Boeing 787 (Callister Jr., 2013). Além disso, contribuem significativamente para a redução de emissão de CO₂ e economia de combustível em função de proporcionarem produtos mais leves (Delogu et al, 2016).

Essas diversas aplicações são possíveis pôr os compósitos serem frutos da polimerização entre resinas epóxis e materiais endurecedores, os quais dispõem a eles características físico-químicas específicas bastante desejadas (Pagano, 2008). Deste modo, o emprego dos compósitos mostra-se muito eficaz e com um futuro promissor. Assim, o estudo cinético da reação de cura desse sistema apresenta-se como ponto crucial.

Em virtude disso, o trabalho utilizou uma das resinas epoxídicas de grande relevância, o diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), base de 75% das resinas epóxi produzidas em todo o mundo (Fache *et al.*, 2015). Adicionado a ela, aplicou uma amina, um dos principais endurecedores epóxi (Fache *et al.*, 2015), como agente endurecedor, a Trietilenotetramina (TETA). Ademais, nanopartículas magnéticas foram associadas para observar seus efeitos sobre a reação de cura, visto que fornecem boa parte das suas propriedades físico, químico e mecânicas ao sistema durante a polimerização.

Sabe-se que a reação de cura é descrita por modelos cinéticos e que a complexidade do mecanismo faz com que ele seja regido por pelo menos dois valores distintos de energia de ativação. Por isso, a determinação de todos os parâmetros envolvidos na cinética de cura faz-se necessária para uma boa descrição do fluxo de calor associado à reação.

Esse mecanismo envolvido no modelo cinético gera equações diferenciais que representam os balanços de massa e energia. Dessa maneira, quando analisados esses balanços e as restrições impostas pela taxa de aquecimento, obtém-se um sistema de equações algébrico-diferenciais (EAD). Além disso, os parâmetros cinéticos a serem estimados estão presentes nos modelos empíricos e mecanicistas a serem estudados.

Portanto, o trabalho tem o foco de solucionar o sistema reacional de DGEBA/TETA associado com nanopartículas magnéticas e estimar os parâmetros cinéticos não isotérmicos do processo de cura a fim de verificar qual modelo cinético é o mais adequado. Para isso, utilizou-se, em linguagem computacional FORTRAN, a subrotina DASSL para solucionar o sistema EAD e o pacote computacional ESTIMA para estimar os parâmetros cinéticos de cada modelo estudado (Barroso *et.al.*, 2021).

2 MATERIAL E MÉTODOS

A fim de estimar os parâmetros cinéticos desejados, obteve-se os dados experimentais a partir de Jouyandeh *et al.* (2019). Esses dados não puderam ser alcançados em laboratório durante a execução deste trabalho por conta da pandemia. O estudo realizado por Jouyandeh *et al.* (2019) analisa a influência de 0,1% de fração mássica de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 dopadas com Ni em um sistema reacional de DGEBA como resina epóxi e TETA como agente endurecedor a diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Destarte, desenvolveu-se o sistema de equações algébrico-diferenciais (EAD) a seguir (Pagano, 2010; Lima, 2018).

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = r_{\alpha} \quad (1)$$

$$\alpha^* = 1 - e^{-10^5 \alpha} \quad (2)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \beta \quad (3)$$

$$q + \eta r_{\alpha} = \beta \quad (4)$$

em que r_{α} é a taxa adimensional da cinética da reação, função da constante cinética de Arrhenius e do grau de conversão da reação; α^* é uma restrição algébrica para evitar que o cálculo do grau de cura (α) assumira valores maiores que 1, o que é fisicamente impossível; β é a taxa de aquecimento adimensional e a Equação 4 é uma restrição algébrica do balanço de energia.

Assim, realizou-se um estudo sobre os modelos empíricos e mecanicistas presentes na literatura. Estes são obtidos através do balanço de espécies químicas

participantes da reação, e aqueles descrevem as equações de reação a partir da regressão de dados cinéticos. Aliado a isso e sustentando-se no trabalho desenvolvido por Lima (2018), optou-se pelos seguintes modelos por alcançarem resultados significativos. O modelo semi-empírico de Horie *et al.* (1970), consagrado na literatura e considerado o modelo mais simples, e o modelo puramente empírico Kamal *et al.* (1973), baseado em experimentos, foram escolhidos para a estimação. Além disso, utilizou-se um modelo mecanicista baseado no efeito da razão de reatividade simplificado (parâmetro r) de Horie *et al.* (1970) e no efeito do monômero (parâmetro s) de Dusek *et al.* (1975). Os parâmetros r e s foram adicionados ao novo modelo e expressam a razão de reatividade das aminas secundárias em relação às primárias e as interações fracas entre as moléculas de amina pura presentes na reação, respectivamente.

Assim, adicionado ao sistema de equações algébrico-diferenciais estão os parâmetros cinéticos de cada modelo a serem estimados. As Equações 5 e 6 correspondem ao modelo de Horie *et al.* (1970) e Kamal *et al.* (1973), respectivamente.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_{nc} + K_c\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (6)$$

sendo m e n parâmetros cinéticos que somados defendem a ordem da reação; K_c e K_{nc} são as constantes cinéticas catalítica e não catalítica, representadas pela Equação 7.

$$K_i = e^{(\xi_i + \frac{\sigma_i\theta}{1+\theta})} \quad (7)$$

onde i é um índice que indica se a taxa de reação é catalítica c ou não catalítica nc ; ξ_i é o fator pré-exponencial adimensional, σ_i é a energia de ativação adimensional e θ é a temperatura adimensional.

A adição do parâmetro s no modelo mecanicista fez-se necessária por observar que a solubilidade dos produtos oriundos da polimerização apresenta interações mais fortes do que os monômeros da amina inicial. Portanto, a concentração adimensional dos átomos de hidrogênio dos monômeros da amina (λ_0 e λ_1) também deve ser incluída no sistema. As Equações 8 a 10 descrevem esse modelo.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha) [\lambda_1(1 - r) + r(1 - \alpha) - \lambda_0(1 - s)] \quad (8)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -4\lambda_0s(K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha) \quad (9)$$

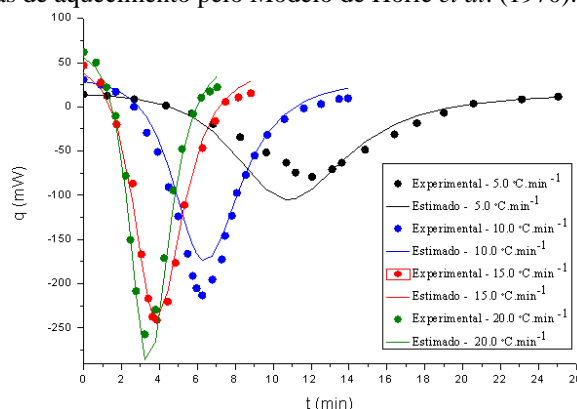
$$\frac{d\lambda_1}{dt} = -2(\lambda_1 - \lambda_0(1 - s))(K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha) \quad (10)$$

Desta forma, as equações apresentadas foram solucionadas empregando-se a DASSL, sub-rotina disponível gratuitamente online, visto que a mesma é empregada para resolver sistemas algébrico-diferenciais até índice 1. Por fim, os parâmetros cinéticos foram estimados utilizando-se o ESTIMA (Noronha *et al.*, 1993), fundamentado no algoritmo heurístico de otimização do Enxame de Partículas (PSO). Ambos foram implementados em linguagem computacional FORTRAN.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resolução do sistema na DASSL para cada modelo forneceu o fluxo de calor estimado q (mW) em função do tempo t (minutos) a diferentes taxas de aquecimento. A partir desse método, pode-se comparar graficamente os dados experimentais com a estimativa realizada a fim de se confirmar qual dos Modelos descreveu melhor a cinética. Os gráficos foram gerados e estão dispostos nas Figuras 1, 2 e 3.

Figura 1. Análise comparativa do fluxo de calor em função do tempo entre os dados experimentais e os estimados nas quatro taxas de aquecimento pelo Modelo de Horie *et al.* (1970).



A análise gráfica permite observar que os modelos se aproximaram muito à curva dos dados experimentais com mínimas variações numa mesma taxa. Além disso, infere-se que a taxa de 15,0 °C.min⁻¹ das Figuras 1 e 3 foram as que mais se assemelharam a do perfil ideal, descrevendo um ajuste superior ao dos outros.

Um outro ponto de análise, a partir da resolução do modelo, é a estimativa dos parâmetros cinéticos. A utilização do ESTIMA apresenta o ponto ótimo da Função-Objetivo, o mínimo da função de mínimos quadrados. Assim, verifica-se qual modelo apresentou um menor valor da Função-objetivo, visto que, em geral, quanto menor esse valor, melhor é considerada a estimativa dos parâmetros cinéticos. A Tabela 1 apresenta os valores encontrados da Função-objetivo para cada modelo em estudo.

Figura 2. Análise comparativa do fluxo de calor em função do tempo entre os dados experimentais e os estimados nas quatro taxas de aquecimento pelo Modelo de Kamal *et al* (1973).

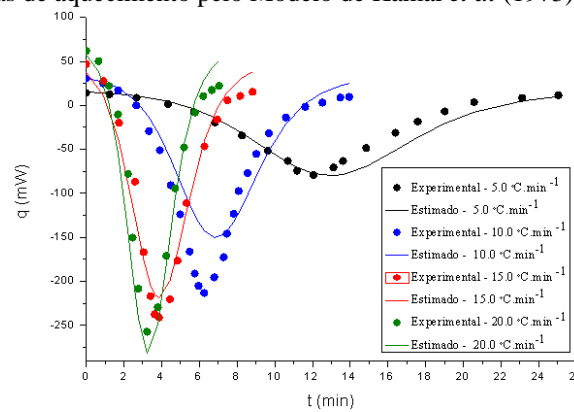


Figura 3. Análise comparativa do fluxo de calor em função do tempo entre os dados experimentais e os estimados nas quatro taxas de aquecimento pelo Modelo mecanicista.

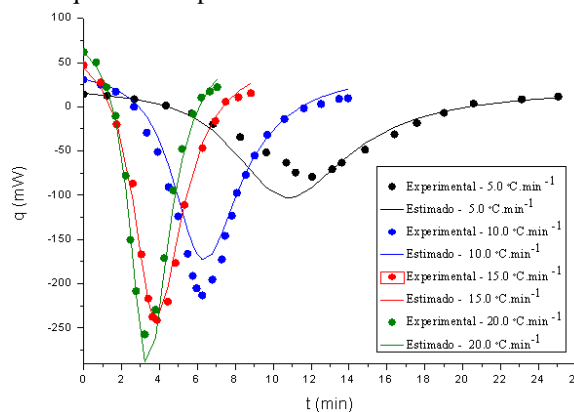


Tabela 1. Valor da Função-objetivo para cada modelo estudado.

Modelo	Função-objetivo
Horie <i>et al.</i> (1970)	3,33
Kamal <i>et al</i> (1973)	6,99
Mecanicista	2,78

Observa-se que o Modelo mecanicista foi o que melhor descreveu a cinética, pois possui o menor valor da Função-objetivo, 2,78. Por outro lado, Kamal *et al* (1973) apresentou um valor alto, demonstrando que seu ajuste não foi bom.

Os parâmetros cinéticos obtidos também foram analisados a fim de verificar se estão dentro das faixas permitidas pela literatura. A Tabela 2 mostra os parâmetros cinéticos dimensionais estimados para cada modelo: energias de ativação e fatores pré-exponenciais da reação não-catalítica (E_{NC} e A_{NC}) e catalítica (E_C e A_C); bem como, a Tabela 3 apresenta seus parâmetros adimensionais (r , s , m , n).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos dimensionais estimados para cada modelo.

Modelo	E_{NC} $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}^{-1}}\right)$	E_C $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}^{-1}}\right)$	A_{NC} $\left(\frac{1}{\text{min}}\right)$	A_C $\left(\frac{1}{\text{min}}\right)$
Horie <i>et al.</i> (1970)	58,12	32,76	17,06.1 0 ⁶	41,1 8.10 ³
Kamal <i>et al.</i> (1973)	75,89	29,04	17,12 .10 ⁹	0,06 7
Mecanicista	52,56	33,96	14,0.10 5	20,5 2.10 ³

Tabela 3. Parâmetros cinéticos adimensionais estimados de cada modelo.

Modelo	r	s	M	N
Horie <i>et al.</i> (1970)	-	-	-	-
Kamal <i>et al.</i> (1973)	-	-	0,303	1,968
Mecanicista	0,888	1,009	-	-

O estudo realizado por Jouyandeh *et al.* (2019), o qual retirou-se os dados experimentais, não contempla informações acerca das energias de ativação e da entalpia do sistema. Assim, a análise será realizada através de dados encontrados na literatura para um sistema reacional DGEBA/m-PDA.

Percebe-se que em todos os valores obtidos dos parâmetros dimensionais, os relacionados aos modelos de Horie *et al.* (1970) e mecanicista obtiveram valores próximos, enquanto o de Kamal *et al.* (1973) foi o que mais se distanciou, afirmando que ele está bem longe de conseguir descrever a cinética, já exposto pelo seu valor da Função-objetivo.

Os valores das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais de Horie *et al.* (1970) e do mecanicista não apresentaram grandes variações entre cada modelo. Os parâmetros E_{NC} e E_C de ambos modelos possuem valores numa faixa válida (40 a 80 kJ mol⁻¹) presente na literatura (Zvetkov, 2001; Sbirrazuoli *et al.*, 2006; Zvetkov *et al.*, 2014; Lima, 2018; Santos, 2016). Além disso, os fatores pré-exponenciais A_{NC} e A_C também se encontram num intervalo aceitável (10² a 10⁸ min⁻¹) pela literatura (Zvetkov, 2001; Corsetti *et al.*, 2013; Lima, 2018; Santos, 2016).

Analisando os valores do parâmetro m e n da Tabela 3, observa-se que m está fora do intervalo aceitável (entre 0,67 e 1) e n está numa faixa válida (entre 1 e 2) pela literatura (Zvetkov, 2005). Assim, confirma-se mais uma vez que o Modelo Kamal *et al.* (1973) não descreve a cinética como se deveria. No entanto, olhando os parâmetros r e s depreende-se que o valor de r próximo a 1 reagiu como o esperado por Zvetkov (2005) com valores

próximos a 1,4, bem como o de n com o valor igual a 1 frente a valores menores ou iguais a 1 da literatura (Zvetkov, 2005).

4 CONCLUSÃO

O ajuste realizado em cada modelo, bem como a estimação dos parâmetros cinéticos, permitiu analisar e deduzir que os modelos de Horie *et al.* (1970) e o mecanicista foram os que mais se destacaram e descrevem perfeitamente a cinética estudada. No entanto, o modelo de Kamal *et al.* (1973) não supriu o que se esperava e o modelo mecanicista possuiu o menor valor da Função-objetivo, sobressaindo-se entre os demais. A implementação do sistema proposto no ESTIMA determinou uma Função-objetivo de 2,78 para o modelo mecanicista e os seguintes valores de energias de ativação não-catalítica e catalítica, fatores pré-exponenciais não-catalítico e catalítico e os parâmetros r e s, respectivamente: 52,56 kJ mol⁻¹; 33,96 kJ mol⁻¹; 14,0.10⁵ min⁻¹; 20,52.10³ min⁻¹; 0,888 e 1,0.

AGRADECIMENTOS

Gratidão ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio e incentivo financeiro para a realização deste trabalho, à CAPES, à Universidade Federal de Sergipe (UFS) e ao Laboratório de Modelagem e Simulação de Processos (LAMSIM) da UFS por corroborarem para que esta pesquisa pudesse ser desenvolvida.

REFERÊNCIAS

- Barroso, A. B.; S., A. S.; Silva, C. F.; Pagano, R. L. Estimação de parâmetros de uma estação de tratamento de efluentes aplicando o Algoritmo Particle Swarm Optimization. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 8, p. 81740-81751, 2021. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n8-404>
- Callister Jr, William D.; Rethwisch, David G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- Corsetti, R. R.; Neumeyer, T.; May, M.; Jandrey, D.; Altstaedt, V.; Cardozo, S.M. Modeling and estimation of parameters for the curing of an epoxy/amine system. *Polymer Testing*, v. 32, p. 647–654, 2013.
- Delogu, M.; Zanchi, L.; Maltese, S.; Bonoli, A.; Pierini, M. Environmental and economic life cycle assessment of a lightweight solution for an automotive component: A comparison between talc-filled and hollow glass microspheres-reinforced polymer composites. *Journal of Cleaner Production*, v. 139, p. 548-560, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.079>.
- Fache M, Montéréal C, Boutevin B, Caillol S. Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable sources. *European Polymer Journal*, v. 73, p. 344-362, 2015.
- Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Mita, I.; Kambe, H. J. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III Curing reaction of epoxides with amines. *Polym. Sci.A-8*, 1970.
- Jouyandeh, M.; Ganjali, M. R.; Ali, J. A.; Aghazadeh, M.; Stadler, F. J.; Saeb, M. R. Curing epoxy with electrochemically synthesized NixFe3-xO4 magnetic nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 136, 105198, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.044>
- Kamal, M. R.; Sourour, S.; Ryan, M. Integrated thermo-rheological analysis of the cure of thermosets. *SPE Technical Paper*, v. 19, p. 187-191, 1973.
- Li, H.; Zhang B. Improved models of viscosity and relaxation modulus for epoxy resin during cure. *Polym Eng Sci*, 56: 617-621, 2016. <https://doi-org.ez20.periodicos.capes.gov.br/10.1002/pen.24286>
- Lima, W. A. C.; Andrade, L. S.; Oliveira, W. S.; Pagano, R. L.; Santana, P. L.; Calado, V. M. A. Estimação de parâmetros cinéticos da reação de cura do sistema DGEBA - mPDA. *SCIENTIA PLENA*, v. 14, p. 1-10, 2018.
- Noronha, F. B.; Pinto, J.C.; Monteiro J.L. et al. ESTIMA: Um pacote computacional para estimação de parâmetros e projeto de experimentos. *Relatório Técnico PEQ/COPPE*, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1993.
- Pagano, R. L.; Calado, V. M. A.; Tavares, F. W.; Biscaia, E. C. Cure kinetic parameter estimation of thermosetting resins with isothermal data by using particle swarm optimization. *European Polymer Journal*, v. 44, p. 2678-2686, 2008.

Pagano, R. L.; Calado, V. M. A.; Tavares, F. W.; Biscaia, E. C. Parameter estimation of kinetic cure using DSC non-isothermal data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 4, p. 560-574, 2010.

Santos, D. S. C.; De Jesus, L. F. S.; Santana, P. L.; Calado, V. M. A.; Biscaia, E. C.; Pagano, R. L. Determinação de parâmetros cinéticos utilizando modelos empíricos e mecanicistas. *Scientia Plena*, v. 12, p. 054215-1-054215-10, 2016.

Sbirrazzuoli, N.; Mititelu-mija, A.; Vincent, L.; Alzina, C. Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures. *Thermochimica Acta*, v. 447, p. 167–177, 2006.

Zvetkov, V. L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines.: I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine. *Polymer*, v. 42, p. 6687-6697, 2001.

Zvetkov, V. L. Mechanistic modeling of the epoxy-amine reaction: Model derivations. *Thermochimica Acta*, v. 435, n. 1, p. 71–84, 2005.

Zvetkov, V. L.; SIMEONOVA-IVANOVA, E.; DJOUMALIISKY, S. Microwave curing of initially compatible epoxy–poly(ethylene terephthalate) blends: DSC kinetic study and nano-structure analysis. *Thermochimica Acta*, v. 595, p. 43–50, 2014.