



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Efeito da taxa de aquecimento em reações de cura de um sistema epóxi**

*Autora: Bruna dos Santos*

*Orientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo*

Porto Alegre, julho de 15

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Resina Epóxi	3
2.2 Reação de Cura	3
2.2.1 Mecanismo	4
2.2.2 Efeito difusivo	5
2.2.3 Monitoramento da cura	5
2.3 Modelos de cura de epóxi	6
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Modelo fenomenológico	11
3.2 Modelo empírico	13
3.3 Experimental	13
3.3.1 Preparo da resina não curada	13
3.3.2 Obtenção do $\Delta H_{\text{total}}$	13
3.3.3 Obtenção do grau de cura	14
3.3.4 Estabilidade Térmica	14
4 Resultados	14
4.1 Determinação do grau de cura	14
4.2 Parâmetros a partir de dados isotérmicos	18
4.3 Parâmetros a partir de dados não isotérmicos	19
4.4 Método Málek	21
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	24
6 Referências	25
Apêndice A	a

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus pelas oportunidades que me permitiram chegar onde cheguei.

Agradeço a todos aqueles que fizeram parte da jornada da qual se completa mais uma etapa com este trabalho.

Aos meus pais, Rita e Edilson, por cuidarem de mim, me apoiarem e sempre acreditarem no meu sucesso. Agradeço os conselhos, o carinho e a compreensão em momentos de ausência.

À minha irmã, Eduarda, pelos momentos de diversão e por desde pequena ter compreendido quando não pude estar presente.

Ao meu namorado por sempre ser meu companheiro, me apoiar e incentivar meus sonhos.

Aos meus amigos e à minha família, que fazem os desafios mais simples de serem superados com sua presença animadora e cuja troca de experiências torna a vida mais rica. Agradeço em especial à Patrícia, por ter compartilhado tantos momentos ao meu lado.

A todos professores que tive a oportunidade de conviver, agradeço não apenas os conhecimentos passados, mas o entusiasmo que me inspira na profissão que escolhi. Agradeço especialmente ao professor Nilo, por sua orientação no desenvolvimento deste trabalho e pela oportunidade de ampliar meus horizontes profissionais com a experiência do intercâmbio.

Agradeço ao DEQUI, à Polymer Engineering Bayreuth e ao LAPOL pelas oportunidades, pela experiência e pelo aprendizado adquirido que foram fundamentais na minha formação profissional e pessoal.

## Resumo

Neste trabalho foi estudada a cura do sistema epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) com agente de reticulação 4,4'-diamino-difenil-sulfona (4,4'-DDS) através de análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em condições não isotérmicas. A cinética da reação foi analisada a partir do modelo fenomenológico proposto por Corsetti *et al.* (2013). Este modelo apresenta a vantagem de não ter parâmetros que dependam da temperatura na estimação e é de simples aplicação, uma vez que não necessita de monitoramento da concentração dos grupos funcionais envolvidos. Através da comparação dos parâmetros deste modelo calculados a partir de dados isotérmicos e de dados não isotérmicos, avaliou-se a influência da taxa de aquecimento no comportamento da cura. O modelo fenomenológico apresentou alto coeficiente de determinação (0,997) e se mostrou sensível à variação na taxa de aquecimento. A energia de ativação da reação não catalisada foi o parâmetro que teve maior variação quando comparados os valores calculados isotermicamente e não isotermicamente, indicando sua sensibilidade à variação na mobilidade das cadeias, podendo servir de indicativo para tal. Foi aplicado também o modelo empírico de Šesták-Berggren, escolhido através do método Málek (1992), amplamente utilizado na literatura neste tipo de sistema epóxi. Apesar de modelo haver permitido bom ajuste dos dados experimentais, observou-se que o comportamento dos desvios apresentados com relação aos dados experimentais na parte final da reação variou muito em função da taxa de aquecimento utilizada. Isto pode ser atribuído ao fato de o modelo não incluir um fator difusivo, como ocorre no caso do modelo fenomenológico.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Grupo Epóxi (adaptado deGiugno(1997)) .....	3
<b>Figura 2.2:</b> Estrutura química do DGEBA (adaptado de Kersting (2004)) .....	3
<b>Figura 2.3:</b> Estrutura química do 4,4'-DDS (adaptado de Corsetti(2012)) .....	4
<b>Figura 2.4:</b> Mecanismo da reação epóxi-amina (adaptado de Corsetti(2012)) .....	4
<b>Figura 2.5:</b> Algoritmo de determinação do modelo cinético mais adequado (adaptado de Málek(1992)).....	8
<b>Figura 4.1:</b> Curva de DSC da cura total a 2°C/min.....	15
<b>Figura 4.2:</b> Curva de DSC do segundo aquecimento para cura total .....	15
<b>Figura 4.3:</b> FTIR da resina antes e após a cura .....	16
<b>Figura 4.4:</b> Curvas de aquecimento da resina não curada (primeiro aquecimento) e curada (segundo aquecimento).....	17
<b>Figura 4.5:</b> Análise termogravimétrica do sistema.....	17
<b>Figura 4.6:</b> Grau de cura em diferentes taxas de aquecimento .....	18
<b>Figura 4.7:</b> Comparação entre modelo Corsetti (2013) com parâmetros calculados isotermicamente e dados experimentais .....	19
<b>Figura 4.8:</b> Comparação entre modelo Corsetti (2013) com parâmetros calculados para cura não isotérmica e dados experimentais .....	21
<b>Figura 4.9:</b> Energia de ativação em função do grau de cura.....	21
<b>Figura 4.10:</b> Gráficos das funções $\gamma(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas .....	22
<b>Figura 4.11:</b> Comparação entre modelo SB e dados experimentais.....	23

**Lista de Tabelas**

<b>Tabela 2.1:</b> Modelos utilizados no método Málek (adaptado pela autora) .....	7
<b>Tabela 2.2:</b> Parâmetros do Modelo Šesták-Berggren obtidos por diferentes autores ...	8
<b>Tabela 3.1:</b> Condições iniciais para os grupos funcionais envolvidos na cura (eq/g)....	11
<b>Tabela 3.2:</b> Equações utilizadas na estimação de parâmetros .....	12
<b>Tabela 3.3:</b> Análise dos graus de liberdade .....	12
<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros cinéticos estimados a partir de dados isotérmicos .....	18
<b>Tabela 4.2:</b> Condições para estimação de parâmetros a partir de dados não isotérmicos.....	19
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados da estimação de parâmetros .....	20
<b>Tabela 4.4:</b> Parâmetros do modelo de Málek .....	22

**Lista de Símbolos**

$\alpha$	grau de reticulação
$\alpha_g$	grau de reticulação no ponto de gel
$\alpha_M$	grau de reticulação no ponto máximo da função $y$
$\alpha_p$	grau de reticulação no ponto máximo da reação
$\alpha_p^\infty$	grau de reticulação no ponto máximo da função $z$
$\beta$	taxa de aquecimento
$\pi(x)$	temperatura reduzida de Málek
$A$	fator pré-exponencial de Arrhenius
$A_c$	fator pré-exponencial de Arrhenius referente à cura catalisada
$A_u$	fator pré-exponencial de Arrhenius referente à cura não catalisada
$C$	parâmetro relativo ao fator difusivo
$C_{ap}$	concentração de amina primária
$C_{as}$	concentração de amina secundária
$C_{at}$	concentração de amina terciária
$C_{apo}$	concentração inicial de amina primária
$C_e$	concentração de epóxi
$C_{eo}$	concentração inicial de epóxi
$C_{oh}$	concentração de grupos hidroxila
$C_p$	calor específico
$E_a$	energia de ativação
$E_{ac}$	energia de ativação referente à reação catalisada
$E_{au}$	energia de ativação referente à reação não catalisada
$f$	fator difusivo
$H$	entalpia de reação
$h(\alpha)$	equação cinética genérica
$\Delta H_{total}$	calor da reação de cura total

$k$	constante cinética
$k_a$	constante cinética global
$k_c$	constante cinética da reação catalisada
$k_u$	constante cinética da reação não catalisada
$m$	parâmetro de Šesták-Berggren
$n$	parâmetro de Šesták-Berggren
$p$	parâmetro de Šesták-Berggren
$R$	constante universal dos gases ideais
$R^2$	coeficiente de determinação
$T$	temperatura
$t$	tempo
$x(T)$	energia de ativação reduzida
$y(\alpha)$	equação do método Málek
$z(\alpha)$	equação do método Málek



**Lista de Abreviaturas e Siglas**

4,4'-DDS	4,4'-diamino-difenil-sulfona
D2	<i>2D-diffusion Model</i>
D3	<i>Jander Equation Model</i>
D4	<i>Ginstling-BrounhteinModel</i>
DGEBA	Diglicidil éter de Bisfenol A
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EMSO	<i>Environmental for Modeling, Simulation and Optimization</i>
FTIR	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
g/eq	Gramas por equivalente
JMA	<i>Johnson-Mehl-AvramiModel</i>
R2	<i>3D-reaction Model</i>
R3	<i>3D-reaction Model</i>
RO	<i>ReactionOrderModel</i>
RPM	Rotações por Minuto
SB	<i>Šesták-BerggrenModel</i>
TGA	Análise Termogravimétrica



## 1 Introdução

Resinas epóxi têm grande importância industrial devido às suas características (como boa resistência mecânica e química, aderência a diferentes materiais, estabilidade dimensional e facilidade de processamento) e também à ampla diversidade de formulações possíveis. Para garantir as propriedades desejadas, a resina epóxi, assim como outras resinas do tipo termofixas, necessita passar por reação de cura para que sejam formadas reticulações entre as moléculas de polímero e, assim, uma rede tridimensional polimérica, diminuindo a mobilidade entre as cadeias e aumentando sua massa molar, viscosidade e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Esta reação ocorre sob a ação da temperatura e na presença de um agente de cura, que tem papel fundamental na cinética da reação, nas condições de processamento e nas propriedades finais da resina termofixa.

Uma vez que as características finais de uma resina epóxi são determinadas por sua composição, bem como condições de cura e técnicas de processamento, torna-se de grande importância o estudo de diferentes formulações e cinética de reação para prever o comportamento de uma resina epóxi em um processo real de cura e servir de guia na sua fabricação, em termos de otimização de formulação e de processo.

A variável de maior interesse no estudo da reação de cura é o grau de reticulação, ou grau de cura, que está atrelado a todos os parâmetros de equações diferenciais que regem a dinâmica deste sistema. A reticulação é usualmente estudada por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), que permite monitorar o calor gerado na reação, exotérmica, a partir do qual pode-se obter o grau de reticulação se o calor gerado na cura total do sistema for determinado.

A reação de cura no calorímetro pode ser efetuada de forma isotérmica ou não isotérmica. A cura isotérmica costuma ser preferida no caso de estudo da cinética, pois os parâmetros cinéticos obtidos são mais acurados. Porém, a análise não isotérmica é igualmente essencial, pois além de permitir obter toda a informação cinética da reação em um número menor de ensaios, tem aplicação direta no desenvolvimento de ciclos de cura e a utilização de uma gama mais abrangente de temperatura.

Inúmeros autores propuseram diferentes modelos para prever o grau de reticulação de sistema epóxi utilizando DSC, porém, a maioria empírica e sem considerar as diferentes etapas da reação de cura. Desta forma, os modelos empíricos são simples e envolvem poucos parâmetros cinéticos, mas também não são capazes de fornecer um entendimento completo da cinética da reação. Assim, é de grande importância desenvolver modelos fenomenológicos que abrangem os parâmetros cinéticos de reação e balanços materiais dos grupos funcionais envolvidos de forma a promover o entendimento desta reação em diferentes condições e permitir seu aprimoramento.

Neste trabalho, foi estudado o sistema epóxi de éter diglicidílico de bisfenol-A (DGEBA) tendo como agente de cura a 4,4'-diamino-difenil-sulfona (4,4'-DDS). A reação de cura do referido sistema ocorre em etapas, sendo a primeira etapa a abertura dos anéis do grupo epóxi sob ação da temperatura.

O interesse neste trabalho surgiu de um trabalho prévio de uma cooperação entre o Departamento de Engenharia Química da UFRGS e o Departamento de Polímeros da

Universidade de Bayreuth, na Alemanha, no qual foi proposto um modelo matemático fenomenológico que simula o comportamento da resina durante a cura isotérmica e cujos parâmetros não dependem da temperatura para sua estimação.

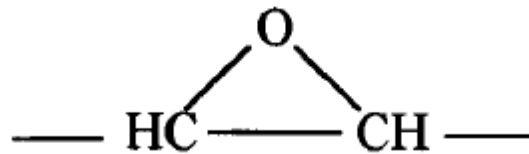
Sabendo da importância das condições de cura para as propriedades finais do material, o objetivo deste trabalho é adequar e validar o modelo proposto anteriormente para cura não isotérmica, onde a variável é a taxa de aquecimento durante a reação, e ainda compará-lo com um modelo empírico já consolidado na literatura.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Resina Epóxi

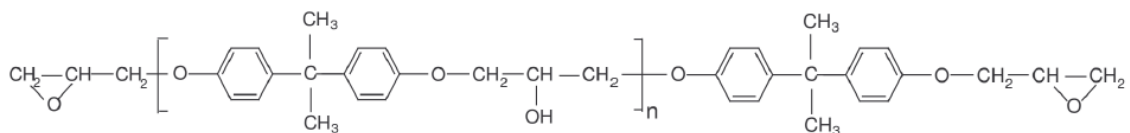
Resina epóxi é um tipo de resina termorrígida amplamente utilizada industrialmente que se destaca por sua adaptação a variados processos industriais, tendo como algumas das propriedades boa adesão a diversos substratos, boa resistência a intempéries, alta resistência elétrica, resistência química e propriedades mecânicas variando entre altamente flexível a alta resistência e dureza, dependendo do agente reticulante, condições de cura, entre outros fatores (Wan *et al.*, 2010; Ghaffari *et al.*, 2012; Wan *et al.*, 2011).

O termo resina epóxi é bastante abrangente e refere-se a resinas curadas e não curadas caracterizadas pela presença do grupo óxido de etileno, também denominado oxirano ou epóxi, apresentado na Figura 2.1 (Corsetti, 2012).



**Figura 2.1:** Grupo Epóxi (adaptado de Giugno(1997))

As resinas epóxi comerciais foram primeiramente sintetizadas a partir da reação de bisfenol A e epicloridrina por Pierre Castan, na Suíça, em 1938, da qual resultava o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), cuja estrutura está representada na Figura 2.2 (Kersting, 2004).



**Figura 2.2:** Estrutura química do DGEBA (adaptado de Kersting (2004))

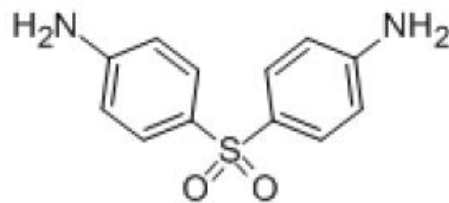
As resinas formadas a partir de bisfenol A e epicloridrina podem apresentar variadas viscosidades, dependendo da quantidade de bisfenol A. As propriedades de cura para estas resinas são praticamente as mesmas, com o detalhe de que a viscosidade aumenta e atua diretamente nas propriedades físicas do material (Kersting, 2004; Giugno, 1997).

### 2.2 Reação de Cura

A cura de resinas termofixas envolve a transformação de líquido de baixa massa molar em rede polimérica tridimensional, amorfa e de alta massa molar através de reação exotérmica (Van Assche *et al.* 1995). O comportamento reológico do sistema é controlado por efeitos decorrentes de mudanças estruturais na cadeia (efeito da reação química) e variação na mobilidade molecular provocada pela variação de temperatura (efeito difusivo) (Giugno, 1997);

A reação de cura inicia-se com a abertura do anel e prossegue com a adição das moléculas subsequentes à cadeia, formando a rede. Para que esta reação ocorra, muitas vezes, se faz necessária a utilização de um agente de cura, que pode ser catalítico, normalmente ácidos ou bases de Lewis, ou corretivo, que atua como comonomero da reação (Giugno, 1997).

Diversos compostos podem servir de agentes de cura de epóxi, tais como aminas, fenóis e mercaptanos, sendo amina o grupo mais utilizado na literatura, por sua alta funcionalidade (Giugno, 1997; Corsetti, 2012). Dentre as aminas, pode ser destacada a 4,4'-diamino-difenil sulfona (4,4'-DDS), por sua funcionalidade igual a quatro conferida pela presença de duas aminas primárias nas posições terminais da molécula, como pode ser observado na Figura 2.3.



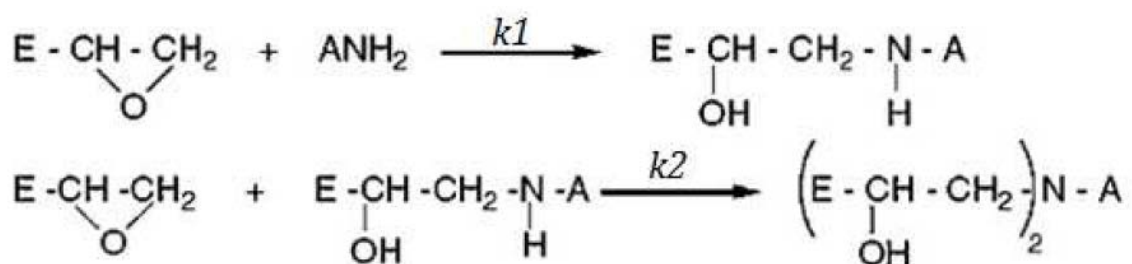
**Figura 2.3:** Estrutura química do 4,4'-DDS (adaptado de Corsetti(2012))

### 2.2.1 Mecanismo

Segundo Finzel (1995), a reação envolvendo DGEBA e 4,4'-DDS é regida por dois passos principais, representados na Figura 2.4, que ocorrem de forma consecutiva:

i) primeiramente, ocorre a reação entre o grupo epóxi do DGEBA e o hidrogênio presente na amina do 4,4'-DDS, formando um grupo hidroxila ligado ao carbono interno ao anel epóxi e tornando a amina, antes primária, secundária;

ii) após, ocorre a reação entre o hidrogênio da amina secundária gerada e outro grupo epóxi do DGEBA, formando novo grupo hidroxila e tornando a amina terciária.



**Figura 2.4:** Mecanismo da reação epóxi-amina (adaptado de Corsetti(2012))

Com o progresso da reação, os grupos hidroxila formados autocatalisam a cura. A reação envolvendo a amina primária ocorre aproximadamente duas vezes mais rapidamente do que aquela envolvendo a amina secundária. Assim, a constante cinética da primeira tem o dobro do valor da segunda.

É possível, ainda, que ocorra homopolimerização, que se trata da reação de eterificação entre os grupos hidroxilas formados e o anel epóxi; porém, estudos indicam que em condições estequiométricas de cura, esta reação não ocorre significativamente (Finzel *et al.* 1995).

Em uma reação de cura homogênea podemos relacionar o andamento da reação com o grau de reticulação da resina e, ainda, com a concentração dos grupos epóxi na mistura reacional, conforme a Equação 2.1 (Rodrigues, 1991; Corsetti, 2012),

$$C_e = C_{eo} \cdot (1 - \alpha) \quad (2.1)$$

onde:  $C_e$  e  $C_{eo}$  são as concentrações de epóxi em um certo instante de tempo e no instante inicial, respectivamente, e  $\alpha$  é o grau de reticulação.

Quanto à dependência da reação com a temperatura, expressa-se a constante de velocidade,  $k$ , através da equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (2.2)$$

onde  $A$  é o fator pré-exponencial de Arrhenius,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura.

### 2.2.2 Efeito difusivo

À medida que a reação ocorre, há aumento na massa molar e, conseqüentemente, na viscosidade do sistema. Desta forma, há um ponto, chamado ponto de gel, em que o polímero passa de líquido viscoso para gel elástico, com viscosidade tendendo ao infinito. Com a diminuição da mobilidade dos grupos funcionais causados pelo aumento da viscosidade, os efeitos difusivos passam a controlar a reação. Segundo Flory apud Núñez (1998), o ponto de gel de um sistema de polimerização com epóxi bifuncional e agente de cura tetrafuncional está em 58% da reticulação total do sistema.

A equação mais utilizada para considerar os efeitos difusivos na cura de epóxi foi proposta por Chern e Poehlein *apud* Corsetti *et al.* (2013), onde o fator difusivo ( $f$ ) é função do grau de reticulação ( $\alpha$ ).

$$f = \frac{1}{1 + e^{-C(\alpha - \alpha_g)}} \quad (2.3)$$

onde  $\alpha_g$  representa o grau de reticulação quando se forma uma rede polimérica tridimensional, ponto de gel, e  $C$  é uma constante.

### 2.2.3 Monitoramento da cura

A forma de quantizar a cura de resinas termofixas é através do grau de cura. Em termos de calor de reação, este pode ser representado pela Equação 2.4.

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_{total}} \cdot \int H(t) dt \quad (2.4)$$

onde  $\Delta H_{total}$  é o calor liberado pela reação quando se atinge 100% de reticulação.

Medidas de  $\alpha$  em função do tempo, a temperatura constante, ou em função da temperatura, utilizando-se um programa de aquecimento durante a cura, são curvas utilizadas na estimação de parâmetros cinéticos da reação (Rodrigues, 1991). A técnica mais amplamente utilizada para obter estas curvas é a calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Em uma análise de DSC mede-se a energia necessária para manter a amostra e o sistema de referência em equilíbrio térmico em função do tempo ou da temperatura, quando ambos são sujeitos a condições idênticas de aquecimento ou resfriamento em um calorímetro (Rodrigues, 1991).

A reação de cura no DSC pode ser realizada de forma isotérmica ou não isotérmica. A cura isotérmica costuma ser preferida no caso de estudo da cinética, pois os termos cinéticos obtidos são mais acurados. Porém, a análise não isotérmica é igualmente essencial, pois além de possibilitar obter toda a informação cinética da reação em um número menor de ensaios, é útil para o desenvolvimento de ciclos de cura e, com isso, possibilita o aprimoramento da reação visando propriedades necessárias para a aplicação desejada (Wan *et al.*, 2011; Ghaffari *et al.*, 2012).

### 2.3 Modelos de cura de epóxi

Na literatura é possível encontrar diversos modelos, empíricos e fenomenológicos, focados em descrever as reações de cura das resinas epóxi, isotermicamente ou com variação de temperatura. A maioria das reações de cura podem ser escritas da seguinte forma (Málek, 1992):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot h(\alpha) \quad (2.5)$$

onde  $h(\alpha)$  é a expressão matemática do modelo cinético.

O modelo cinético mais simples é o modelo da ordem da reação (RO), cuja  $h(\alpha)$  é apresentada a seguir:

$$h(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.6)$$

onde  $n$  é a ordem da reação.

Outro modelo cinético empírico consolidado é o proposto por Šesták-Berggren *apud* Málek (1992), que acrescenta um termo em relação ao modelo RO, conforme demonstrado a seguir.

$$h(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (2.7)$$

onde  $n$  e  $m$  são parâmetros calculados experimentalmente.

Além destes modelos empíricos, Málek (1992) reuniu modelos considerados básicos e frequentemente citados a época e propôs um algoritmo de escolha de modelo de forma empírica. Este método foi utilizado por diversos autores por ser considerado simples e consistente na escolha do modelo cinético mais adequado para diferentes sistemas de cura (Bu *et al.* 2014; Rosu *et al.*, 2002; Málek, 1992). Os modelos utilizados no método de Málek são apresentados na Tabela 2.1.



**Tabela 2.1:** Modelos utilizados no método Málek (adaptado pela autora)

<i>Modelos</i>	<i>Símbolo</i>	<i>h(α)</i>
Johnson-Mehl-Avrami	JMA(n)	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$
2D-reaction	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$
3D-reaction	R3	$(1-\alpha)^{1/3}$
2D-diffusion	D2	$1/[- \ln(1-\alpha)]$
Jander eqn.	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{2/3}]$
Ginstling-Brounhtein	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$
Šesták-Berggren	SB	$\alpha^m(1-\alpha)^n$
Reaction Order	RO	$(1-\alpha)^n$

O método Málek consiste na construção de duas equações dependentes do grau de cura,  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$ , em experimentos dinâmicos a diferentes taxas de aquecimento, que serão utilizadas na determinação do modelo cinético e na estimação dos parâmetros.

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (2.8)$$

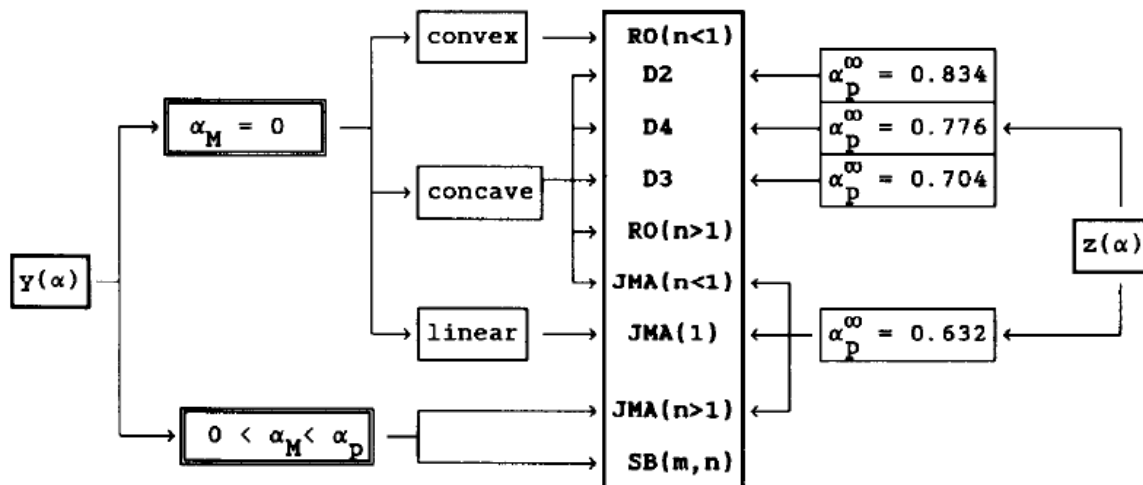
$$z(\alpha) = \pi(x) \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{T}{\beta} \quad (2.9)$$

onde:  $\beta$  é a taxa de aquecimento e  $\pi$  é uma função da energia de ativação reduzida:

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (2.10)$$

$$x = \frac{-E_a}{R \cdot T} \quad (2.11)$$

O algoritmo apresentado no artigo de Málek(1992) pode ser visualizado na Figura 2.5., onde  $\alpha_p$  é a conversão no pico da reação de cura,  $\alpha_M$  é a conversão no ponto máximo da função  $y(\alpha)$ , e  $\alpha_p^\infty$  é a conversão no ponto máximo da função  $z(\alpha)$ .



**Figura 2.5:** Algoritmo de determinação do modelo cinético mais adequado (adaptado de Málek(1992))

Para aplicação do método, é necessário conhecer a energia de ativação a priori. Para isto, apresentam-se na literatura diferentes modelos de estimação que utilizam dados de cura não isotérmica, dentre os quais se destaca o modelo isoconversional proposto por Friedman *apud* Montserrat e Málek (1993). Neste, a energia de ativação é obtida a partir da linearização da derivada da equação cinética:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[A \cdot h(\alpha)] - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2.12)$$

Montserrat e Málek(1993) aplicaram o método em um sistema DGEBA e anidrido metiltetrahidroftálico. Posteriormente, Wan *et al.* (2010) o utilizaram em um sistema DGEBA e 1,6-diaminohexano-n,n,n,n-tetra(3-aminopropil). Mais recentemente, Bu *et al.* (2014) estudaram a cura de uma resina novolac com hexametiletermanina também com o método de Málek. Para todos os casos, o modelo escolhido foi SB uma boa aproximação do comportamento experimental foi obtida. Os parâmetros obtidos para este modelo são apresentados na Tabela 2.2 .

**Tabela 2.2:** Parâmetros do Modelo Šesták-Berggren obtidos por diferentes autores

<i>Autor</i>	<i>Resina</i>	<i>Agente de Cura</i>	<i>E<sub>a</sub></i> [kJ/mol]	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>lnA</i>
Montserrat e Málek (1992)	DGEBA	Anidrido metiltetrahidroftálico	73	1.42	0.490	15.9
Rosu <i>et al.</i> (2002)	DGEBA	Diglicidil éter de hidroquinona	69.5	1.75	0.0284	17.953
Wan <i>et al.</i> (2010)	DGEBA	N,N,N,N-tetra(3-aminopropil)-1,6-diaminohexano	58.8	1.44	0.460	18.802
Bu <i>et al.</i> (2014)	Novolac Fenólica	Hexametileno-éter-amina	77.7	1.22	0.540	22.54

Modelos empíricos destacam-se por sua simplicidade na obtenção dos parâmetros com um número reduzido de experimentos apresentando uma boa aproximação do comportamento da cura. Porém, para uma melhor compreensão da reação, faz-se

necessário considerar a contribuição das diferentes etapas da reação, bem como a contribuição dos diferentes grupos funcionais envolvidos, efeitos difusivos e homopolimerização, de forma que modelos fenomenológicos mostram-se mais adequados para esta finalidade.

Conforme comentado anteriormente, a cura da resina pode ser relacionada com a concentração de grupos epóxi presentes no sistema. Porém, na busca de um modelo fenomenológico que descreva o comportamento da resina ao longo da cura, faz-se necessário levar em conta os balanços de massa diferenciais em função da cinética da reação dos grupos funcionais que regem o sistema. Estas equações cinéticas são apresentadas a seguir:

$$\frac{d(C_{ap})}{dt} = 2 \cdot k_a \cdot C_{ap} \cdot C_e \cdot f \quad (2.13)$$

$$-\frac{d(C_{as})}{dt} = -2 \cdot k_a \cdot C_{ap} \cdot C_e \cdot f + k_a \cdot C_{as} \cdot C_e \cdot f \quad (2.14)$$

$$\frac{d(C_{at})}{dt} = k_a \cdot C_{as} \cdot C_e \cdot f \quad (2.15)$$

$$\frac{d(C_{oh})}{dt} = 2 \cdot k_a \cdot C_{ap} \cdot C_e \cdot f + k_a \cdot C_{as} \cdot C_e \cdot f \quad (2.16)$$

$$-\frac{d(C_e)}{dt} = 2 \cdot k_a \cdot C_{ap} \cdot C_e \cdot f + k_a \cdot C_{as} \cdot C_e \cdot f \quad (2.17)$$

onde  $C_{ap}$ ,  $C_{as}$ ,  $C_{at}$ ,  $C_e$  e  $C_{oh}$  são as concentrações de amina primária, secundária e terciária, epóxi e hidroxila, respectivamente.  $f$  é o fator difusivo de Chern e Poehlein. E  $k_a$  é a constante global da velocidade da reação.

Quanto à constante de velocidade da reação, esta pode ser escrita em termos de velocidade de reação autocatalisada ( $k_c$ ) e não catalisada ( $k_u$ ) pelos grupos hidroxila, conforme as etapas discutidas anteriormente.

Assim,

$$k_a = k_u + k_c \cdot C_{oh} \quad (2.18)$$

Finzel *et al.* (1995) propuseram um modelo que considera a cinética completa da cura da epóxi. O sistema utilizado foi DGEBA e 4,4'-DDS e os dados utilizados para a estimação dos parâmetros foram obtidos a partir de reações de cura realizadas em DSC com acompanhamento de FTIR dinâmico, pois a formulação do modelo requeria conhecer a concentração dos grupos funcionais ao longo da reação. O modelo apresentou boa representação dos dados experimentais para diferentes proporções de DGEBA/DDS, porém, com temperatura fixada, pois os parâmetros do modelo escolhido pelos autores para representar o efeito difusivo eram afetados pela temperatura.

Corsetti *et al.* (2013) desenvolveram uma metodologia de estimação de parâmetros para o modelo fenomenológico da reação do sistema DGEBA/DDS através do software EMSO realizando monitoramento da cura isotérmica em DSC em diferentes temperaturas. Os experimentos foram realizados utilizando proporções estequiométricas, para evitar homopolimerização. Complementarmente, foram realizadas análises de FTIR para comprovar a cura da resina na estimação da entalpia total da reação de cura. As

predições do modelo apresentaram boa concordância com os dados de grau de reticulação obtidos nas curvas de DSC. Para dar ao modelo um caráter preditivo, foi escolhido o fator difusivo de Chern e Poehlein.

Estes modelos fenomenológicos foram baseados em dados de cura isotérmica, contudo o estudo da cinética da reação não isotérmica é igualmente essencial, pois permite um melhor desenvolvimento de ciclos de cura e a utilização com segurança de uma maior faixa de temperatura de trabalho, visando otimizar as propriedades do produto final (Wan *et al.* 2011). No entanto, foi observado que a literatura carece de modelos fenomenológicos e métodos de estimação de parâmetros voltados para cura não isotérmica, ou ainda, de estudo da influência da variação da temperatura nos parâmetros cinéticos da reação de cura de resinas epóxi.

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Modelo fenomenológico

O modelo matemático fenomenológico estudado neste trabalho foi primeiramente descrito por Corsetti *et al.*(2013), que utilizaram dados experimentais de cura isotérmica para a estimação de parâmetros cinéticos.

O modelo foi escrito no software EMSO, por apresentar linguagem descritiva que torna mais simples a construção dos modelos, além de possuir uma ferramenta para estimação de parâmetros, que disponibiliza também a matriz de covariância dos parâmetros estimados.

O volume de controle considerado foi de um reator em batelada, por se tratar de um cadinho de DSC. Portanto, não há corrente de entrada ou de saída e a taxa de variação de massa dos grupos envolvidos deve-se somente à reação química. O balanço de massa foi escrito em função dos grupos funcionais, cuja unidade é equivalentes por grama (eq/g) e cujas equações diferenciais foram apresentadas nas Equações 2.13 a 2.17. As condições iniciais utilizadas são apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Condições iniciais para os grupos funcionais envolvidos na cura (eq/g)

Variável	Cap	Cas	Cat	Coh	Ce
C(t=0)	0,00398	0	0	0	0,00398

Para possibilitar a estimação dos parâmetros, foi necessário reescrever as equações de modo a tornarem-se função do grau de cura, uma vez que os dados obtidos do DSC são da evolução do grau de cura com o tempo ao longo da reação. Assim, primeiramente substituiu-se a Equação 2.1 na Equação 2.17, obtendo-se a seguinte equação intermediária.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_a \cdot f \cdot (1 - \alpha) \cdot (2C_{ap} - C_{as}) \quad (3.1)$$

Para então escrever a taxa de variação da concentração de epóxi em função do grau de cura, foram feitas as seguintes considerações:

- i. foram utilizadas quantidades estequiométricas de amina primária e epóxi, portanto no instante inicial ( $C_{apo}$  e  $C_{eo}$ , respectivamente):

$$C_{eo} = C_{apo} \quad (3.2)$$

- ii. o consumo de grupos epóxi pode significar tanto consumo de amina primária quanto formação de amina terciária, desta forma, podemos escrever:

$$(C_{eo} - C_e) = (C_{apo} - C_{ap}) + C_{at} \quad (3.3)$$

- iii. o somatório das concentrações de aminas primária, secundária e terciária, em qualquer instante de tempo, é igual à concentração de amina primária no instante inicial:

$$C_{apo} = C_{ap} + C_{as} + C_{at} \quad (3.4)$$

De posse destas informações, podemos reescrever a Equação 3.1.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_a \cdot f \cdot C_{eo} \cdot (1 - \alpha) \cdot (2 - \alpha) \quad (3.5)$$

Diferente da estimaco realizada por Corsetti *et al.*(2013), neste trabalho foi necessário acrescentar ao modelo a equaco que descreve a dependência da temperatura com o tempo durante a cura não isotérmica, dada por:

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (3.6)$$

onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento utilizada no DSC.

As equaces finais são sumarizadas na Tabela 3.2, onde  $E_{au}$  e  $E_{ac}$  são as energias de ativaco da reaco autocatalisada e não catalisada, respectivamente.

**Tabela 3.2:** Equaces utilizadas na estimaco de parâmetros

Equaco	Variável Avaliada
$\frac{d(C_{ap})}{dt} = 2 \cdot k_a \cdot C_{ap} \cdot C_e \cdot f$	Concentraco de amina primária
$-\frac{d(C_{as})}{dt} = -2 \cdot k_a \cdot C_{ap} \cdot C_e \cdot f + k_a \cdot C_{as} \cdot C_e \cdot f$	Concentraco de amina secundária
$\frac{d(C_{at})}{dt} = k_a \cdot C_{as} \cdot C_e \cdot f$	Concentraco de amina terciária
$\frac{d(C_{oh})}{dt} = 2 \cdot k_a \cdot C_{ap} \cdot C_e \cdot f + k_a \cdot C_{as} \cdot C_e \cdot f$	Concentraco de hidroxila
$\frac{d\alpha}{dt} = k_a \cdot f \cdot C_{eo} \cdot (1 - \alpha) \cdot (2 - \alpha)$	Converso a partir da concentrao de epxi
$\frac{dT}{dt} = \beta$	Variaco da temperatura
$k_u = A_u \cdot e^{\frac{-E_{au}}{R \cdot T}}$	Constante cinética da reaco não catalisada
$k_c = A_c \cdot e^{\frac{-E_{ac}}{R \cdot T}}$	Constante cinética da reaco catalisada
$k_a = k_u + k_c \cdot C_{oh}$	Constante cinética global da reaco
$\alpha = \frac{(C_{eo} - C_e)}{C_{eo}}$	Grau de cura
$f = \frac{1}{1 + e^{-c(\alpha - \alpha_g)}}$	Fator difusivo

Para possibilitar a estimaco dos parâmetros, foi realizada, ainda, uma análise dos graus de liberdade, de forma que todas as variáveis que fazem parte do modelo foram classificadas em especificaces, constantes, parâmetros ou tem seu valor provindo de uma equaco. Esta classificaco pode ser verificada na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Análise dos graus de liberdade

Equaces	Especificaces	Constantes	Parâmetros
$C_{ap}, C_{as}, C_{at}, C_{oh}, C_e, k_a, k_u, T, \alpha, f$	$r, t$	$R$	$A_u, A_c, E_{au}, E_{ac}, C, \alpha_c$

Foram utilizadas as curvas de DSC com taxa de aquecimento de 5 e 10°C/min para a estimação de parâmetros e de 15 e 20°C/min para validação do modelo. Foram utilizados, ainda, os parâmetros estimados por Corsetti *et al.*(2013) a partir de experimentos isotérmicos para avaliar se estes eram adequados à cura não isotérmica.

### 3.2 Modelo empírico

O método Málek(1992)de determinação de modelo cinético é amplamente utilizado na literatura. Portanto, neste trabalho, optou-se por fazer um comparativo da adequação deste método empírico em relação ao modelo fenomenológico proposto.

O modelo de determinação da energia de ativação escolhido para este trabalho foi aquele recomendado por Málek em seu trabalho em 1992, Isoconversional, que utiliza a Equação 2.12 para determinar a energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius. Desta forma, foram realizadas curvas de DSC com taxa de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min e foi determinada a energia de ativação em diferentes graus de cura, para comprovar a sua constância. Este valor corresponde à reação global, uma vez que o modelo empírico não considera reação catalisada e não catalisada.

De posse do valor da energia de ativação, foram construídos os gráficos de  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$ , pelas Equações 2.8 e 2.9, para, através de seu formato e valor máximo, determinar o modelo cinético mais adequado dentre os propostos, conforme o algoritmo apresentado na Figura 2.5.

### 3.3 Experimental

#### 3.3.1 Preparo da resina não curada

Foi utilizado o *grade* de DGEBA Epikote 828, produzido pela empresa Momentive, e cuja massa molar é 189g/eq. Como agente de cura, foi utilizado 4,4-DDS' produzido pela Sigma-Aldrich, com massa molar 62g/eq.

Foi escolhida a proporção 1:1, em termos de grupo funcional, para que houvesse um grupo epóxi para cada grupo amina primária no sistema, evitando, desta forma, homopolimerização e proporcionando elevado grau de reticulação. Para a preparação da mistura 1:1 foram utilizados 10g de resina e 3,8g de 4,4'-DDS.

Devido à alta viscosidade da resina a temperatura ambiente, foi necessário aquecê-la em forno a 45°C durante 1 hora antes de proceder a pesagem, para melhor homogeneização da mistura. Esta temperatura foi escolhida de modo a ficar suficientemente abaixo de 100°C, temperatura a qual verifica-se o início da cura da resina (Corsetti *et al.*, 2013). Após pesados individualmente os componentes, o sistema foi misturado em equipamento de mistura centrífuga a 2500rpm por 2 minutos.

#### 3.3.2 Obtenção do $\Delta H_{total}$

Para o cálculo do grau de cura em função do tempo foi necessário obter o calor gerado em uma reação de cura onde 100% dos grupos funcionais reagiram, ou seja, grau de cura de 100%. Para isto, foi realizada varredura em DSC da resina não curada até temperatura alta o suficiente e em baixa taxa de aquecimento para que a reação seja completa e, ainda, nova rampa de aquecimento pós-cura.

Para haver confirmação de que a reação foi completa, foi realizada análise de FTIR nas resinas antes e após o ensaio de DSC, de 400 a  $4000\text{cm}^{-1}$ , focando-se no pico característico do grupo epóxi em  $915\text{cm}^{-1}$ , o qual deve desaparecer, pois na resina 100% curada estes grupos terão reagido na sua totalidade e não irão mais absorver neste comprimento de onda. Também foi monitorado o pico em  $1500\text{cm}^{-1}$ , característico da absorção aromática, usado como referência interna.

O procedimento experimental no DSC foi o seguinte: i) rampa de aquecimento em DSC, de 25 a  $300^{\circ}\text{C}$ , utilizando uma taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; ii) resfriamento imediato até  $25^{\circ}\text{C}$  e isoterma de 5min nesta temperatura; iii) rampa de aquecimento de 25 a  $300^{\circ}\text{C}$ , utilizando uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Desta forma, as amostras foram submetidas primeiramente a aquecimento lento, para que houvesse tempo para a reação se completar, até a temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$ , para garantir que estivesse acima da temperatura de transição vítrea, segundo literatura (Corsetti *et al.*, 2012). Na segunda etapa, a amostra foi submetida a uma isoterma para que resfriasse completamente. Por fim, foi realizado novo aquecimento para verificar qualquer calor residual de reação. Com este procedimento, ainda, foi possível obter os calores específicos da resina antes e após a cura.

### 3.3.3 Obtenção do grau de cura

Para obtenção do grau de cura da resina em condições não isotérmicas de reação, foram realizadas curvas de DSC em diferentes taxas de aquecimento, sendo elas 5, 10, 15 e  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . As amostras foram aquecidas de 25 até  $350^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio.

O DGEBA Epikote828 foi escolhido para permitir a comparação com o trabalho de Corsetti *et al.* (2013). Quanto à temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$ , foi escolhida aquela na qual foi observado pico completo de reação para todas as taxas de aquecimento, porém, foram utilizados os dados apenas até a temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$ , pois em análise termogravimétrica observou-se que a partir desta temperatura a resina perde estabilidade térmica. E quanto às taxas, foi feita pesquisa bibliográfica e escolhidas aquelas mais usuais neste tipo de estudo.

### 3.3.4 Estabilidade Térmica

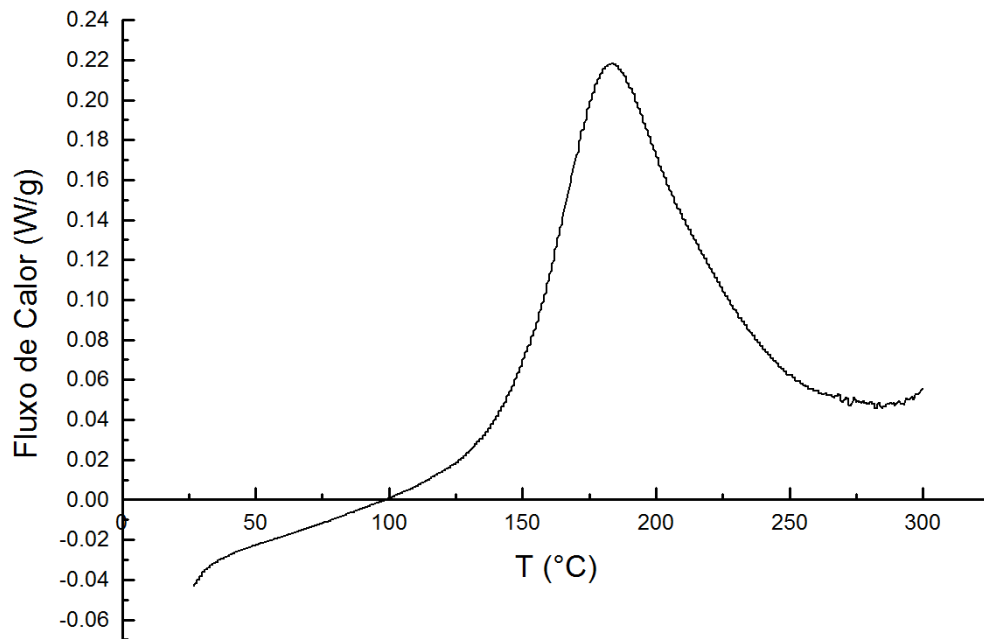
Para averiguar a estabilidade térmica da resina na faixa de temperatura estudada, foi realizada análise termogravimétrica (TGA) do sistema DGEBA/DDS nas mesmas proporções utilizadas nas análises de DSC. Foi utilizada curva de 25 até  $400^{\circ}\text{C}$  com taxa de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de nitrogênio.

## 4 Resultados

### 4.1 Determinação do grau de cura

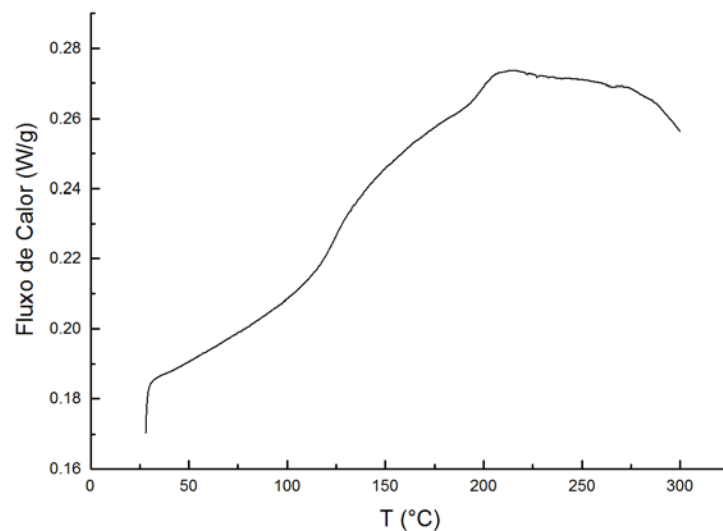
Conforme descrito anteriormente, para obter a evolução do grau de cura ao decorrer da reação, é necessário determinar primeiramente o calor total da reação. Para tal, foi realizada a cura da resina a  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e realizada integração com a utilização de uma spline. Por convenção, o pico exotérmico é representado no sentido positivo, conforme Figura 4.1.



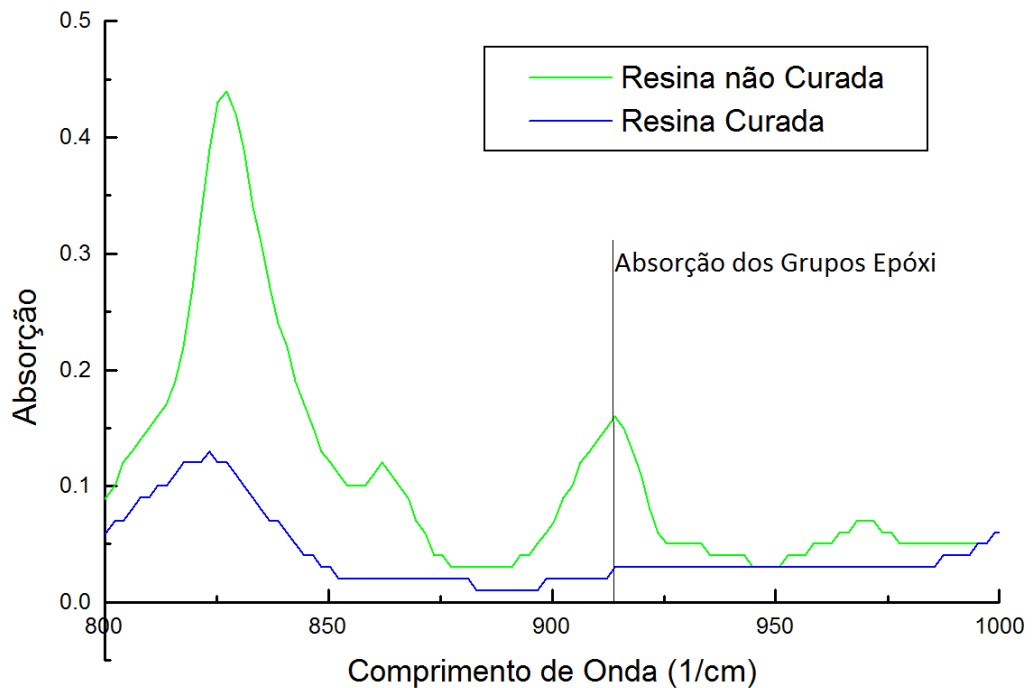


**Figura 4.1:** Curva de DSC da cura total a 2°C/min

Para garantir a cura total, a amostra passou por novo ciclo de aquecimento, representado na Figura 4.2, onde podemos perceber novo pico exotérmico. Após esta etapa de segundo aquecimento, foi realizada análise de FTIR para comprovar o desaparecimento do pico característico dos grupos epóxi, em  $915\text{cm}^{-1}$ , conforme verificasse na Figura 4.3. Portanto, o valor calculado de  $378,65\text{J/g}$  representa o calor total da reação e está de acordo com aquele encontrado por Corsetti (2013), de  $368,87\text{J/g}$ .



**Figura 4.2:** Curva de DSC do segundo aquecimento para cura total



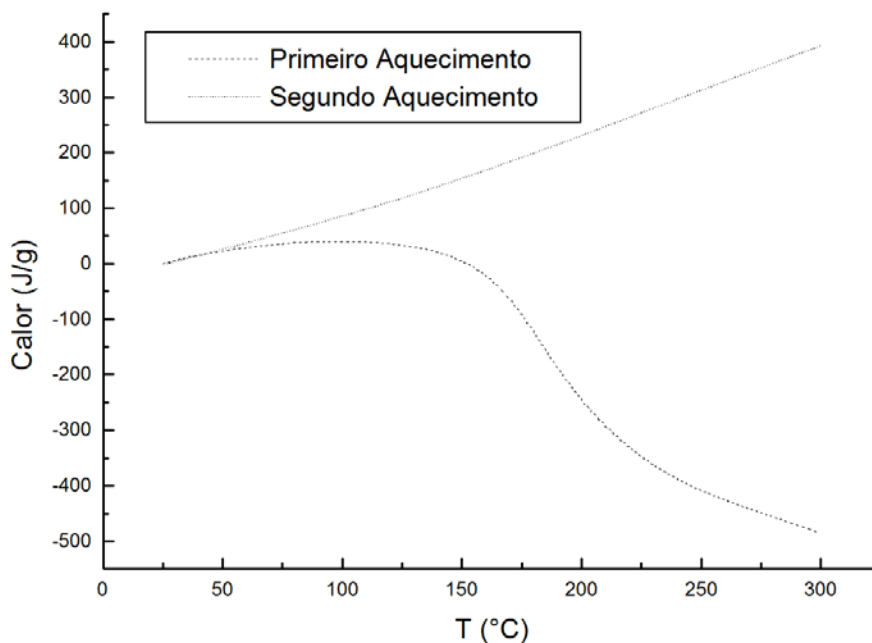
**Figura 4.3:** FTIR da resina antes e após a cura

Para verificar se existe diferença entre o calor específico ( $C_p$ ) dos reagentes e produtos da reação de cura que deva ser levada em consideração na modelagem, foram calculados os valores de  $C_p$  da resina antes da cura e após a cura. Foi feita a integração do fluxo de calor obtido pelo DSC (apresentado nas figuras 4.1 e 4.2) com relação à temperatura e o  $C_p$  é obtido a partir da equação:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (4.1)$$

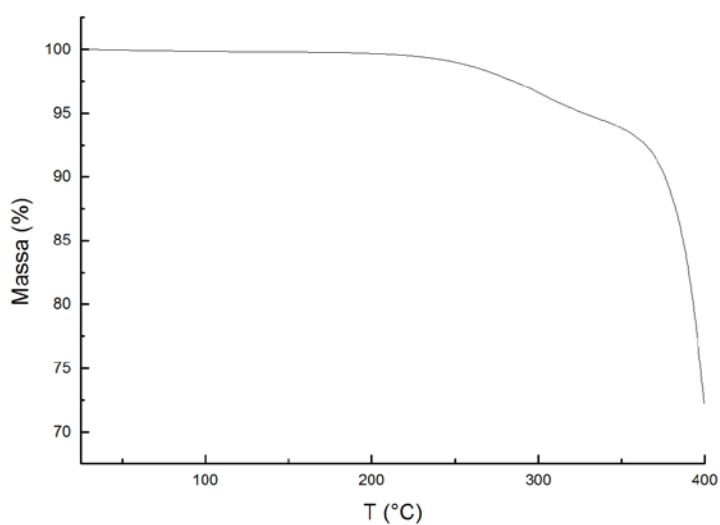
onde  $H$  é o calor da reação em J/g.

Podemos observar na Figura 4.4 o calor em função da temperatura durante a cura da resina e após, em um segundo aquecimento. O calor específico foi calculado na região entre 25°C e 40°C, onde não há influência do calor de reação. Os valores obtidos foram de 1,03J/g°C para resina antes da cura e 1,07J/g°C, demonstrando que não há variação significativa com a reação.



**Figura 4.4:** Curvas de aquecimento da resina não curada (primeiro aquecimento) e curada (segundo aquecimento)

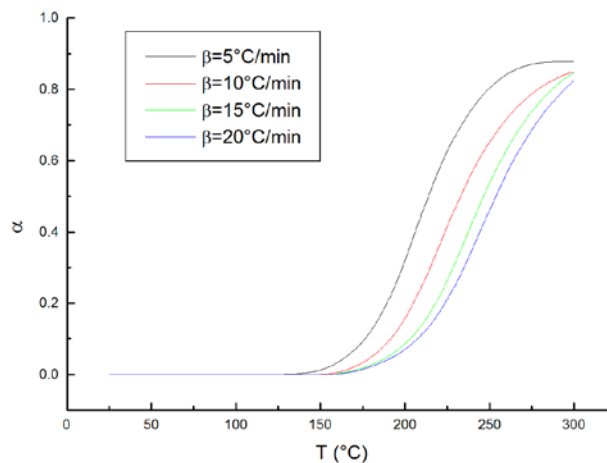
Para analisar a estabilidade térmica da resina na faixa de temperatura trabalhada, esta foi submetida a TGA. Podemos verificar na Figura 4.4 que não há perda de massa significativa até 300°C, tendo sido este, então, o resultado usado para estabelecer a faixa de temperatura de trabalho a ser utilizada nas reações não isotérmicas, conforme mencionado na Seção 3.3.4.



**Figura 4.5:** Análise termogravimétrica do sistema

Posteriormente foram realizadas as reações não isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento, sendo que os termogramas obtidos são apresentados no Apêndice A.

A partir destes termogramas foi feita a integração ao longo do tempo, para obter o calor de reação em função do tempo, pela Equação 2.4, obtendo-se o grau de cura em função da temperatura. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.6, na qual se observa que é possível alcançar graus de cura mais elevados em temperaturas mais baixas quando se utiliza taxas de aquecimento mais lentas. Verifica-se, ainda, que não foi possível alcançar 100% de cura nestas condições.



**Figura 4.6:** Grau de cura em diferentes taxas de aquecimento

#### 4.2 Parâmetros a partir de dados isotérmicos

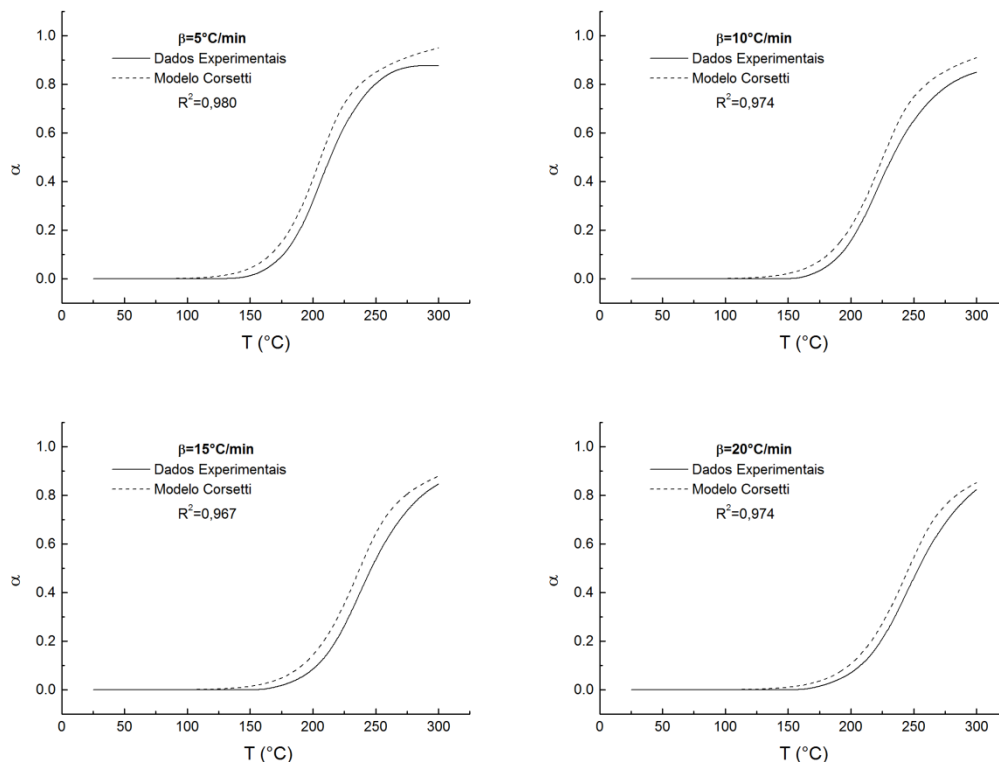
Como primeira aproximação, foi realizada simulação do modelo proposto por Corsetti *et al.* (2013), utilizando os parâmetros estimados pelo mesmo em condições isotérmicas de cura. Estes parâmetros são apresentados na Tabela 4.1. Com exceção da energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius, que são dados da literatura (Finzel *et al.*, 1995), todos os parâmetros foram estimados experimentalmente.

**Tabela 4.1:** Parâmetros cinéticos estimados a partir de dados isotérmicos

Parâmetro [unidade]	Valor
$E_{au}$ [kJ/mol]	69,18
$E_{ac}$ [kJ/mol]	51,41
$A_u$ [eq <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> s]	$8,04 \times 10^6$
$A_c$ [eq <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> s]	$3,69 \times 10^7$
$C$ [ ]	12,23
$\alpha_G$ [ ]	0,74

Os resultados obtidos para as diferentes taxas podem ser verificados na Figura 4.7. Observa-se que, com a utilização do modelo com parâmetros estimados a partir de dados isotérmicos, obteve-se uma predição qualitativamente correta, porém com erro sistemático, apesar do valor elevado de  $R^2$  médio (0,974). O valor da temperatura na qual se inicia a reação, que não é um parâmetro do modelo, também é predito razoavelmente como pode ser observado na Figura 4.7. Para procurar entender estes resultados, foi feita

estimação de parâmetros utilizando as curvas com rampa de temperatura, conforme será descrito na seção seguinte.



**Figura 4.7:** Comparação entre modelo Corsetti (2013) com parâmetros calculados isotermicamente e dados experimentais

### 4.3 Parâmetros a partir de dados não isotérmicos

A estimação dos parâmetros cinéticos a partir dos dados de cura não isotérmica foi realizada no software EMSO a partir da ferramenta *Estimate*. Foram selecionados dados com taxa de aquecimento 5, 10 e 15°C/min para a estimação de parâmetros e 20°C/min para a validação do modelo.

Como condição inicial, foram utilizados os resultados obtidos por Corsetti *et al.* (2013), uma vez que estes geraram uma boa aproximação para a mesma resina com cura isotérmica. Também foram utilizados os valores de  $E_{au}$  e  $A_u$  da literatura. As aproximações iniciais e os limites estabelecidos para a região de busca para cada parâmetro são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Condições para estimação de parâmetros a partir de dados não isotérmicos

Parâmetro [unidade]	Condição Inicial	Limite Inferior	Limite Superior
$E_{ac}$ [kJ/mol]	51,41	20	100
$A_c$ [eq <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> s]	$3,69 \times 10^7$	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^{11}$
$C$ [ ]	12,23	1	300
$\alpha_G$ [ ]	0,74	0,30	0,90

A estimação ocorreu sem erros e levou a convergência da função objetivo. Os resultados com seus respectivos desvios padrão podem ser observados na Tabela 4.3.

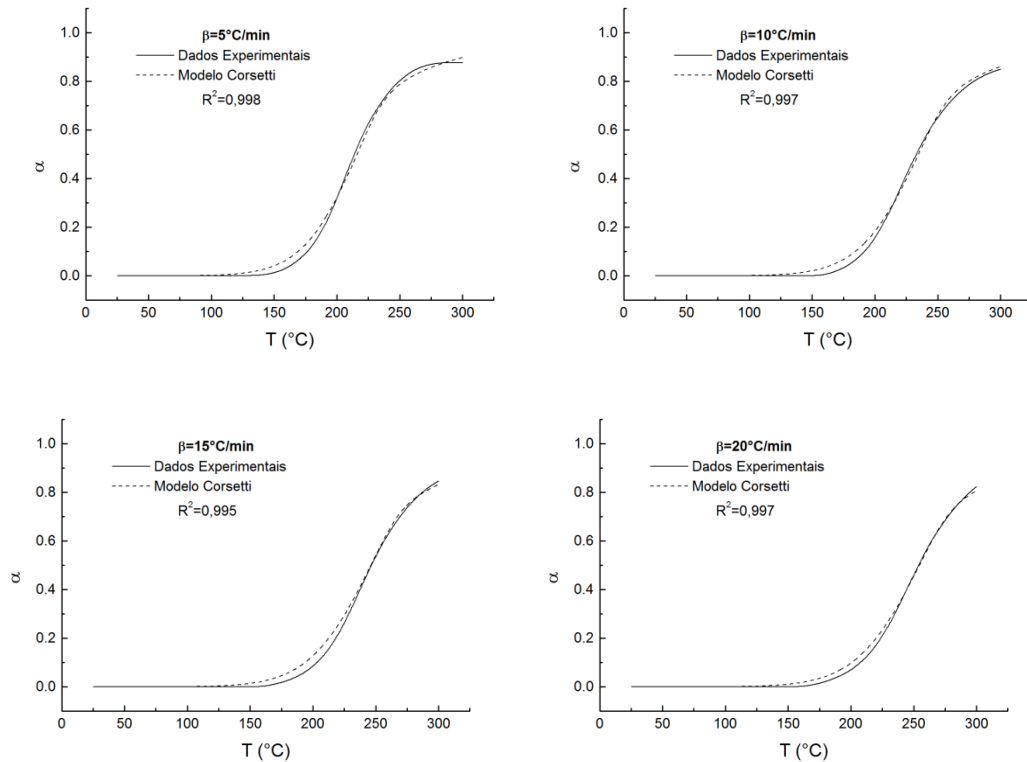
**Tabela 4.3:** Resultados da estimação de parâmetros

Parâmetro [unidade]	Valor Estimado	Desvio Padrão Percentual
$E_{ac}$ [kJ/mol]	72,52	3,1%
$A_c$ [eq <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> s]	$8,41 \times 10^7$	34,0%
$C$ [ ]	17,8691	2,6%
$\alpha_G$ [ ]	0,7478	0,3%

Os desvios padrão obtidos foram baixos, com exceção do parâmetro  $A_c$ , que foi estimado com um desvio padrão de 34%. Para analisar a qualidade da estimação, foi feito teste de sensibilidade no qual se obteve uma variação de apenas 0,02% no valor médio de  $\alpha$  com um acréscimo ou decréscimo de 10% no valor de  $A_c$ . Isto indica baixa sensibilidade das predições do modelo ao valor do parâmetro  $A_c$  na faixa de temperaturas estudada, indicando que a variabilidade mais elevada na estimação deste parâmetro não deve comprometer a capacidade preditiva do modelo.

Na Figura 4.8 é feita a comparação entre os valores de grau de cura calculados pelo modelo e valores experimentais para as quatro taxas de aquecimento utilizadas. A diferença entre estes valores foi pequena ( $R^2$  médio de 0,997) e foi da mesma ordem para o ajuste (taxas de aquecimento de 5, 10 e 15°C/min) e a predição (20°C/min). Porém, observa-se que há, em todos os casos, uma defasagem entre os resultados no início da reação, obtendo-se um  $R^2$  médio de 0,979 quando considerados apenas os dados até 50% de cura. Este resultado pode indicar que os valores considerados para energia de ativação e fator pré-exponencial da reação não catalisada, característica do início da cura e retirados da literatura, não eram adequados. Contudo, devido à alta correlação entre os parâmetros, tornou-se inviável a estimação conjunta de todos, tendo-se obtido altos desvios padrão e baixos  $R^2$  na tentativa. Assim, deveriam ser realizados experimentos adicionais específicos para a estimação de um valor mais preciso para este parâmetro.

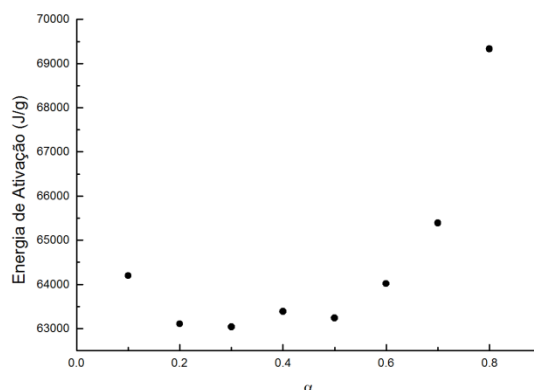
O parâmetro que sofreu impacto mais significativo na estimação utilizando dados não isotérmicos, em relação ao seu valor estimado isotermicamente, foi  $E_{ac}$ . Este mesmo tipo de comportamento foi observado por Prime apud Montserrat(1993) para energia de ativação aparente da reação global de sistemas epóxi e indica maior influência da baixa mobilidade dos grupos funcionais envolvidos nas reações. Este resultado explica também o erro sistemático negativo observado nas predições a partir parâmetros provindos de dados de reações não isotérmicas, onde o modelo estima grau de cura sempre mais elevado do que o observado experimentalmente para uma mesma temperatura (conforme Figura 4.7). Além disso, o aumento no valor do parâmetro  $C$ , relacionado com o fator difusivo, reforça esta hipótese.



**Figura 4.8:** Comparação entre modelo Corsetti (2013) com parâmetros calculados para cura não isotérmica e dados experimentais

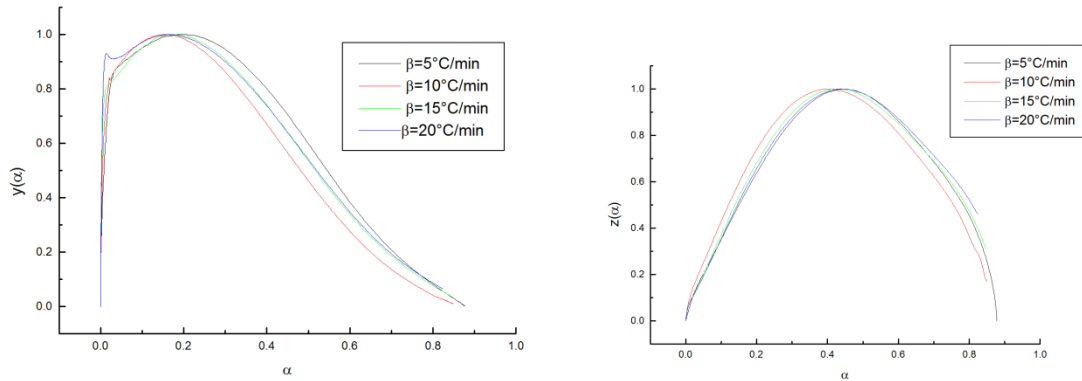
#### 4.4 Método Málek

Os parâmetros necessários para o método proposto por Málek (1992), descritos na seção 2.3, foram calculados utilizando o Excel. Primeiramente, foi necessário calcular o valor da energia de ativação global. Para isto, foi utilizado o método isoconversional a cada 10% de cura para também conferir sua constância ao longo da reação. O valor encontrado para a energia de ativação global foi de 63,768kJ/g com desvio padrão de 1,3%, desconsiderando-se o ponto referente a 80% de cura, uma vez que os valores mais confiáveis são aqueles próximos ao ponto máximo da reação (Montserrat & Málek, 1993), que no caso estudado está em aproximadamente 40% de cura, e o ponto  $\alpha$  igual a 0,8 é aquele que mais se afasta do valor médio, conforme observa-se na Figura 4.9.



**Figura 4.9:** Energia de ativação em função do grau de cura

Os diagramas de  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  são apresentados na Figura 4.10. Sabendo que as médias de  $\alpha_p$ ,  $\alpha_{p\infty}$  e  $\alpha_m$  são, respectivamente, 0,399, 0,428 e 0,175, temos a situação  $0 < \alpha_m < \alpha_p$  e  $\alpha_{p\infty} < 0,632$ . Assim, segundo a Figura 2.5, o modelo a ser utilizado é SB.



**Figura 4.10:** Gráficos das funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas

Substituindo a Equação 2.7 na Equação 2.5 e linearizando obtém-se:

$$\ln \left[ e^{\frac{E\alpha}{RT}} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln A + n \ln[\alpha^p \cdot (1 - \alpha)] \quad (4.2)$$

onde:

$$p = \frac{\alpha_m}{1 - \alpha_m} = \frac{m}{n} \quad (4.3)$$

Desta forma, obtêm-se os parâmetros  $n$  e  $\ln A$ , a partir do coeficiente angular e linear desta reta, respectivamente, na região de  $\alpha$  entre 0,06 e 0,8. Os valores destes parâmetros com suas respectivas médias e desvios padrão podem ser verificados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Parâmetros do modelo de Málek

$\beta$	$n$	$m$	$\ln A$
5°C/min	2,518	0,628	11,08
10°C/min	2,712	0,507	11,01
15°C/min	2,346	0,497	10,80
20°C/min	2,240	0,452	10,74
Média	2,454	0,521	10,91
Desvio Padrão	8,4%	14,5%	1,5%

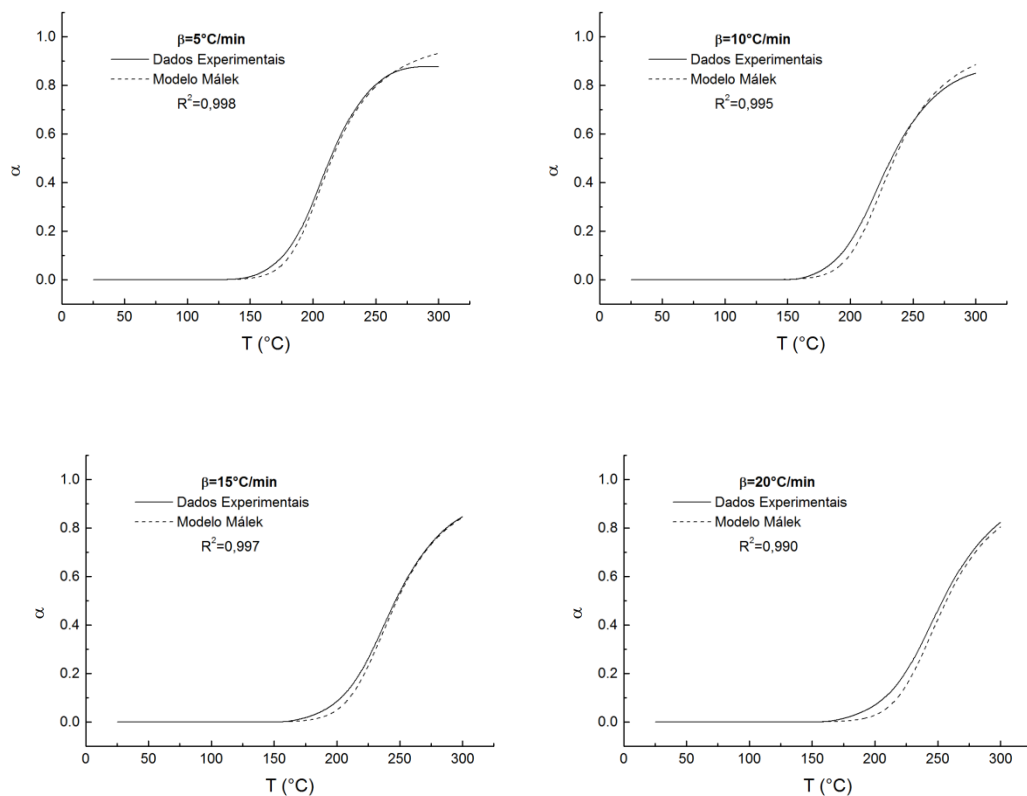
De posse destes valores, obtemos a Equação 4.4 e podemos construir os gráficos de  $\alpha$  em função da temperatura para comparar com os dados experimentais, apresentados na Figura 4.11.

$$\frac{d\alpha}{dt} = 54584,2 \cdot e^{-\frac{63768}{RT}} \alpha^{0,521} \cdot (1 - \alpha)^{2,454} \quad (4.4)$$



Podemos verificar que em todos os casos o valor de  $\alpha$  previsto pelo modelo está sempre abaixo do real na fase inicial da cura, indicando que o valor da energia de ativação global calculado está abaixo do real para as reações de amina primária, característica da fase inicial da reação.

Observa-se, também, que o tipo de desvio com relação aos resultados experimentais varia com a taxa de aquecimento. Até a taxa de 15 °C/min, o grau de cura predito ao final da reação vai se aproximando ao experimental. Em 20 °C/min, o valor predito, que antes era maior do que o experimental, passa a ser mais baixo. Este comportamento pode ser devido a que o modelo empírico não inclui o fator difusivo, cuja influência varia bastante com a taxa de aquecimento, como discutido anteriormente.



**Figura 4.11:** Comparação entre modelo SB e dados experimentais

Este resultado também ilustra o que foi dito anteriormente com relação à limitação imposta pela natureza empírica do modelo, pois, apesar de permitir uma aproximação matemática da resposta do processo ( $R^2$  médio de 0,995), os resultados gerados pelo modelo não permitem a avaliação direta dos efeitos de difusão, que constituem um mecanismo importante na reação, principalmente em sua etapa final.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi estudada a cura do sistema epóxi DGEBA com agente de reticulação 4,4'-DDS focando-se no impacto que a taxa de aquecimento ao longo da reação gera nos parâmetros cinéticos.

Foi realizada com sucesso a validação para a cura não isotérmica de um modelo fenomenológico aplicado anteriormente para a cura isotérmica, estimando-se os parâmetros mais adequados para descrever o caso com taxa de aquecimento. Observou-se que a energia de ativação é o parâmetro que sofre maior impacto com a mudança da situação isotérmica para não isotérmica, demonstrando que no caso da resina epóxi em questão a energia de ativação deixa de ser um parâmetro puramente relacionado ao caráter químico da reação e passa a ser diretamente relacionado também à mobilidade dos grupos funcionais, o qual pode facilmente ser expandida para outros sistemas poliméricos.

O modelo fenomenológico escolhido neste trabalho apresenta a vantagem de não depender do monitoramento de grupos funcionais ao longo da reação para a estimação dos parâmetros, o que o torna de simples aplicação. Os resultados obtidos descreveram a reação satisfatoriamente e com sensibilidade à variação da taxa de aquecimento; assim, foi de grande importância sua validação para a cura não isotérmica, uma vez que esta condição é a mais utilizada em processos industriais.

Foi realizada ainda, a comparação com um modelo empírico amplamente utilizado para descrever a cura de sistemas epóxi. Foi observado que o modelo descreve matematicamente bem os valores de grau de cura ao longo da reação, porém, houve variação nos valores dos desvios do grau de cura obtidos pelo modelo em relação aos dados experimentais com a mudança de taxa de aquecimento utilizada, principalmente na fase final da reação. Este resultado pode ser atribuído ao fato do modelo não incluir a dependência da reação em relação ao fator difusivo, importante neste tipo de reação.

Como sugestões para trabalhos futuros, mostra-se de grande valia relacionar os resultados de grau de reticulação com propriedades do produto final, através de ensaios mecânicos de corpos de prova da resina curada em diferentes condições. Seria interessante, também, aplicar o método estimação dos parâmetros para diferentes sistemas epóxi, para avaliar a influência da estrutura química no valor destes parâmetros.

## 6 Referências

- Bu, Z., Hu, J., & Li, B. (2014). Novel silicon-modified phenolic novolac resins: Non-isothermal curing kinetics, and mechanical and thermal properties of their biofiber-reinforced composites. *Thermochimica Acta*, 575, pp. 244-253.
- Corsetti, R. R. (2012). Modelagem e Estimação de Parâmetros em Reações de Cura de um Sistema Epóxi. *Trabalho de Conclusão de Curso/Universidade Federal do Rio Grande do Sul*.
- Corsetti, R. R., Neumeyer, T., May, M., Jandrey, D., Altstaedt, V., & Cardozo, N. S. (2013). Modeling and estimation of parameters for the curing of an epoxy/amine system. *Polymer Testing*, 32, pp. 647-654.
- Finzel, M. C., Delong, J., & Hawley, M. C. (1995). Effect of Stoichiometry and Diffusion on an Epoxy/Amine Reaction Mechanism. *Journal of Polymer Science*, 33, pp. 673-689.
- Ghaffari, M., Ehsani, M., Khonakdar, H. A., Van Assche, G., & Terryn, H. (2012). Evaluation of curing kinetic parameters of an epoxy/polyaminoamide/nano-glassflake system by non-isothermal differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 533, pp. 10-15.
- Giugno, I. C. (1997). Estudo do Envelhecimento Físico de Sistemas Epoxidílicos Estequiométricos DGBA/DDM através de Análise Térmica. *Dissertação de Mestrado/Universidade Federal do Rio Grande do Sul*.
- Kersting, D. F. (2004). Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo Processo de Pultrusão. *Dissertação de Mestrado/Universidade Federal do Rio Grande do Sul*.
- Málek, J. (1992). The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica Acta*, 200, pp. 257-269.
- Montserrat, S., & Málek, J. (1993). A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. *Thermochimica Acta*, 228, pp. 47-60.
- Núñez, L., Fraga, F., Núñez, M., Villanueva, & M. (1998). Effects of Diffusion on the Kinetic Study and TT Cure Diagram for an Epoxy/Diamina System. *Journal of Applied Polymer Science*, 70, pp. 1931-1938.
- Rodrigues, M. R. (1991). Estudo da Reação de Cura da Resina Epóxi (Araldit F) com Anidrido Ftálico e Trietilamina como indicador. *Dissertação de Mestrado/Universidade Federal do Rio Grande do Sul*.
- Rosu, D., Cascaval, C., Mustata, F., & Ciobanu, C. (2002). Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochimica Acta*, 383, pp. 119-127.
- Van Assche, G., Van Hemelrijck, A., Rahier, H., & Van Mele, B. (1995). Modulated differential scanning calorimetry: isothermal cure and vitrification of thermosetting systems. *Thermochimica Acta*, 268, pp. 121-142.

- Wan, J., Bu, Z.-Y., Xu, C.-J., Fan, H., & Li, B.-G. (2011). Model-fitting and model-free nonisothermal curing kinetics of epoxy resin with a low-volatile five-armed starlike aliphatic polyamine. *Thermochimica Acta*, 525, pp. 31-39.
- Wan, J., Li, B.-G., Fan, H., Bu, Z.-Y., & Xu, C.-J. (2010). Nonisothermal reaction kinetics of DGEBA with four-armed starlike polyamine with benzene core (MXBDP) as novel curing agent. *Thermochimica Acta*, 510, pp. 46-52.
- Wan, J., Li, B.-G., Fan, H., Bu, Z.-Y., & Xu, C.-J. (2010). Nonisothermal reaction, thermal stability and dynamic mechanical properties of epoxy system with novel nonlinear multifunctional polyamine hardener. *Thermochimica Acta*, 511, pp. 51-58.

## Apêndice A

Neste apêndice serão apresentados os resultados de DSC nas diferentes taxa de aquecimento estudadas neste trabalho. Sendo o primeiro pico endotérmico referente à fusão do reagente e o pico exotérmico referente à cura da epóxi.

