

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NA CINÉTICA DE REAÇÃO DE CURA DA RESINA EPÓXI

VARANDAS, Juliana Silva^{1M}; LIMA, Walber Alves Cruz^{2M}; Calado, Verônica Maria de Araújo^{3D}; PAGANO, Rogério Luz^{4D}

¹Universidade Federal de Sergipe (UFS) - Campus São Cristóvão – Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ)
julianavarandas0@gmail.com

²Universidade Federal de Sergipe (UFS) - Campus São Cristóvão – Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ)
walber05@gmail.com

³Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – Escola de Química (EQ/UFRJ)
calado@eq.ufrj.br

⁴Universidade Federal de Sergipe(UFS) - Campus São Cristóvão – Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ)
rpagano@ufs.br

RESUMO

A adição de nanotubos de carbono em compósitos poliméricos a base de resina epóxi vem sendo bastante estudada em função das vantagens do compósito obtido, como a melhoria da rigidez e estabilidade térmica do sistema. O controle da reação de cura desse sistema é de extrema importância pois interfere na qualidade do produto final. Desta forma, este trabalho teve o objetivo de avaliar a influência da adição dos nanotubos nos parâmetros cinéticos da reação de cura de uma resina epóxi. Para isso, utilizou-se o Modelo de Kamal e o de Horie, os quais foram implementados juntamente com os balanços de massa e energia e resolvidos pela sub-rotina DASSL, em linguagem de programação FORTRAN, e os parâmetros foram estimados pelo algoritmo Enxame de Partículas. Os modelos adequaram-se bem aos dados experimentais e o efeito dos nanotubos de carbono foi notado na redução da energia de ativação, pois estes funcionam como catalisadores.

PALAVRAS-CHAVE: nanotubos de carbono, resina epóxi, cinética de cura, estimativa de parâmetros.

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos são os compósitos de uso mais amplo por apresentarem propriedades como alta rigidez, baixa densidade, elevada resistência à corrosão, facilidade de fabricação e baixo custo¹. O desenvolvimento de compósitos poliméricos de resinas epóxi com nanotubos de carbono (CNT, do inglês *carbon nanotubes*) atraiu muita atenção nos últimos anos devido à estrutura única e propriedades excepcionais dos CNTs como cargas de reforço. A vantagem dessa adição no polímero inclui maior resistência, melhora na rigidez, melhor estabilidade térmica e condutividade elétrica superior².

A obtenção do compósito polimérico com as propriedades desejadas depende, dentre outros aspectos, das condições em que a reação de cura ocorre e do seu eficiente controle. Os parâmetros cinéticos dessa reação fornecem informações fundamentais sobre a estrutura final do produto, propriedades e processabilidade. Com isso, o estudo desses parâmetros torna-se um papel crucial para a etapa de processamento e controle das propriedades dos produtos finais, principalmente nos casos em que são exigidas aplicações especiais, como alta estabilidade térmica³. Com esse intuito, este trabalho teve o objetivo de avaliar a influência da adição de nanotubos de carbono na cinética de cura da resina epóxi.

2. METODOLOGIA

Os dados experimentais necessários para a modelagem cinética foram obtidos por uma Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e estão disponíveis no trabalho de Qiu². Os valores coletados referem-se aos dados da reação entre uma resina epóxi e nanotubos de carbono aminados em ensaios não isotérmicos nas taxas de 2,5; 5,0 e 10,0 °C·min⁻¹.

A abordagem dos cálculos para os balanços de massa e energia partiu do pressuposto de que os reagentes estão em um reator batelada ideal. O sistema de equações algébrico-diferenciais da reação de cura a ser solucionado, com suas condições iniciais, correspondem às Equações (1) a (4):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = r_{\alpha} \quad \alpha(0) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \beta \quad \theta(0)=0 \quad (2)$$

$$\alpha^* - 1 - e^{-10^5 \alpha} = 0 \quad (3)$$

$$\eta r_\alpha + q - \beta = 0 \quad (4)$$

em que α é o grau de conversão, r é a taxa adimensional da cinética de reação, β é a taxa de aquecimento adimensional, θ é a temperatura adimensional, η é a entalpia adimensional e q é o fluxo de calor adimensional. Com relação às particularidades de cada modelo, a taxa da cinética da reação de cura r_α , apresentará parâmetros e equações específicas.

Os modelos utilizados são descritos pelas Eq. 5a-c a 6 e foram resolvidos pela sub-rotina DASSL, estimando os parâmetros no programa ESTIMA. Esse software consiste no algoritmo determinístico de Gauss-Newton para encontrar o valor mínimo da função objetivo Mínimos Quadrados, associado ao algoritmo heurístico *Particle Swarm Optimization* (PSO) para estimação dos parâmetros dos modelos. Nesse sentido, foram implementados em linguagem de programação FORTRAN o Modelo com efeito da razão de reatividade da proposta original de Horie⁴ [Modelo 01] e o Modelo de Kamal⁵ [Modelo 02]. Todos os modelos cinéticos foram adimensionados e considerando as duas taxas de reações: não catalítica (K_{nc}) e catalítica (K_c).

Modelo 01: Modelo com efeito da razão de reatividade da proposta original de Horie.

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (K_{nc} + K_c \alpha)(1 - \alpha)[r\lambda_2 + \lambda_1] \quad (5a)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\tau} = -\lambda_1 [(K_{nc} + K_c \alpha)(1 - \alpha)] \quad (5b)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\tau} = -(r\lambda_2 - \lambda_1) [(K_{nc} + K_c \alpha)(1 - \alpha)] \quad (5c)$$

Modelo 02: Modelo de Kamal

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

Neste trabalho, a entalpia da reação é um parâmetro que foi estimado junto com os outros parâmetros cinéticos. A capacidade calorífica dessas resinas pode ser aproximada por $c_p = 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para o conjunto de dados experimentais utilizado. O tempo de referência foi considerado como o tempo total de cada experimento e a temperatura de referência $T_0 = 345\text{K}$.

A função de Mínimos Quadrados para a estimação dos parâmetros foi calculada pela Equação 7:

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^N (Q_{est}^i - Q_{exp}^i)^2 \quad (7)$$

em que f_{obj} é a função-objetivo, Q_{est}^i a taxa de calor estimada e Q_{exp}^i a taxa de calor experimental.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais do fluxo de calor (mW) em função do tempo (min) foram comparados do trabalho de Qiu² com aqueles calculados pelos dois modelos estudados. Na Figura 1 (a) têm-se os resultados do ajuste de dados não isotérmicos do fluxo de calor em função do tempo para o Modelo 01 nas três diferentes taxas (5,0; 10,0 e 20,0 °C·min⁻¹), sendo que na Figura 1 (b), tem-se os resultados para o Modelo 02. Os resultados do ajuste dos dados encontram-se na Tabela 1.

Figura 1: Ensaio não isotérmico da Mistura Reacional nas três taxas: a) Modelo 01; b) Modelo 02

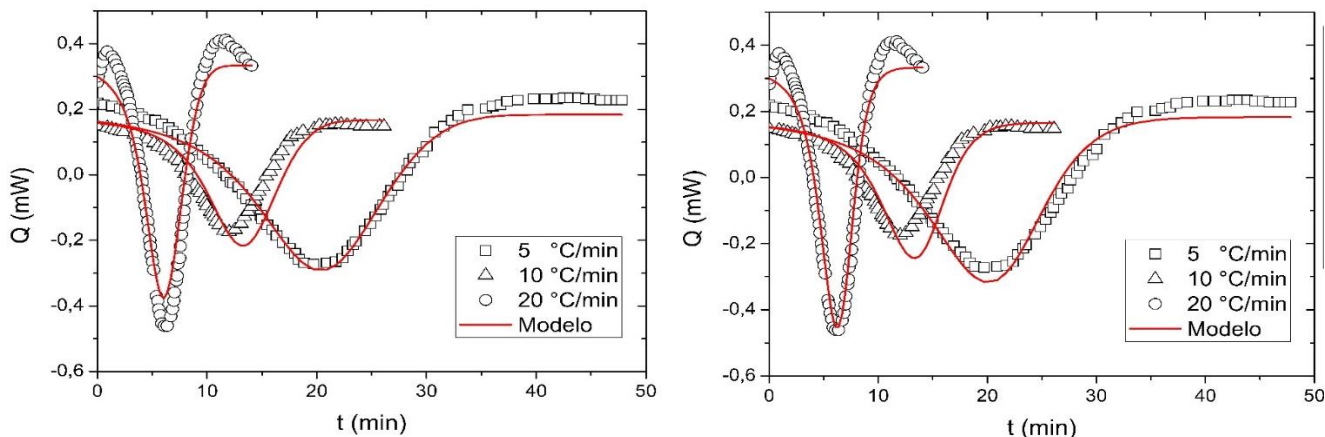


Tabela 1: Parâmetros dimensionais estimados para os dados não-isotérmicos.

Parâmetro	Modelo 01	Modelo 02
E1 (kJ·mol⁻¹)	25,26	17,06
E2 (kJ·mol⁻¹)	30,65	30,04
A1 (min⁻¹)	69,63	3,83
A2 (min⁻¹) 10⁻⁴	0,31	0,21
m	-	0,85
n	-	1,21
R	0,35	-
ΔH (J·g⁻¹)	187,37	192,67
Função Objetivo	0,038	0,031

Os valores da função objetivo e as curvas representadas nas figuras demonstram que os modelos conseguem ajustar de forma satisfatória os dados experimentais da reação, havendo uma diferença pouco significativa entre eles. Com relação à entalpia (ΔH), os valores calculados estão próximos ao esperado, pois a literatura diz que, nas reações de cura da resina epóxi, a faixa é de 190 a 550 J·g⁻¹. As energias de ativações calculadas, tanto supondo uma rota catalítica (E1) quanto uma rota não catalítica (E2), são significativamente mais baixas que os valores disponíveis na literatura para sistemas de resina epóxi pura. Experimentos realizados por Qiu³, chegaram a uma energia de ativação da resina pura de 51,6 kJ·mol⁻¹. Tal fato pode ser explicado pela influência dos CNTs na cinética de cura. Segundo Puglia⁶, os nanotubos de carbono agem como catalisadores, reduzindo a energia de ativação da reação e a temperatura inicial da cura. Os expoentes m e n, do Modelo 02, fornecem a ordem global da reação.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados apresentados nesse trabalho, pode-se concluir que o estudo da cinética da reação epóxi/N-NCT, a partir de DSC em ensaios não isotérmicos, atingiu os objetivos desejados ao aplicar diferentes modelos implementados em linguagem de programação FORTRAN. O valor da função objetivo final para todos os dois modelos não apresentou uma diferença considerável, além disso, ambos os modelos descreveram com boa precisão os dados experimentais, não fornecendo indícios de uma diferença significativa entre eles. Foi possível observar a influência dos nanotubos de carbono nos parâmetros cinéticos da reação de cura, pois estes funcionam como catalisadores, acelerando o início da reação.

5. REFERÊNCIAS

1. H. Li; B. Zhang. *Polym. Eng and Sci.* 2016, 621.
2. W. Chen; P. Li; Y. Yu; X. Yang. *J. Polym Sci.* 2008, 107(3), 1493–9.
3. J. Qiu; S. Wang. *Mat. Chem. Phy.* 2010, 121, 295.
4. K. Horie; H. Hiura; M. Sawada; I. Mita; H. J. Kambe. *J. Polym. Sci.* 1970, 8, 1357.
5. M. R. Kamal; S. Sourour; M. Ryan. *Tech Pap.* 1973, 19, 187.
6. D. Puglia; L. Valentini; I. Armentano; J. M. Kenny. *Diam. Rel. Mat.* 2003, 12, 827.