

**ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA DGEBA/m-PDA
POR MEIO DE UM MODELO MECANICISTA**

PAGANO, ROGÉRIO LUZ^{1D}; CALADO, VERONICA MARIA ARAÚJO^{2D}; **LIMA, WALBER ALVES CRUZ LIMA** ^{3M}
¹Universidade Federal de Sergipe (UFS) - Pós Graduação em Engenharia Química (PEQ), São Cristóvão/SE, Brasil. rogerioce@gmail.com
²Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - Escola de Química, Rio de Janeiro/RJ, Brasil. calado@eq.ufrj.br
³Universidade Federal de Sergipe(UFS) - Pós Graduação em Engenharia Química (PEQ), São Cristóvão/SE, Brasil. walber05@gmail.com

RESUMO

O estudo dos parâmetros cinéticos da reação exotérmica e complexa de cura fornece informações fundamentais na obtenção de polímeros mais resistentes e com propriedades desejadas. Esse estudo busca estimar parâmetros a partir de um modelo mecanicista de Dusek – Horie de uma reação estequiométrica entre uma resina polimérica e um agente endurecedor amina. Esse modelo foi inserido em um sistema de equações advindo dos balanços de massa e energia, simulados por meio da sub-rotina DASSL em FORTRAN por meio do software ESTIMA. O ajuste do modelo aos dados experimentais obtidos da análise DCS não isotérmica apresentaram parâmetros cinéticos em concordância com as faixas de valores relatadas na literatura, destacando a necessidade e a importância da utilização desse tipo de modelo que descreve a reação complexa de cura, baseada nos mecanismos e levando em consideração os fenômenos observados nessa reação como efeito da razão de reatividade e do monômero.

PALAVRAS-CHAVE: Cinética de cura, estimação de parâmetros, modelo mecanicista.

1. INTRODUÇÃO

Por serem produtos que possuem boa estabilidade térmica, alta rigidez e baixo peso, os compósitos de matriz polimérica constituídos de uma resina termorrígida e um agente endurecedor são materiais bastante comercializados no setor aeroespacial, na indústria automobilística, e em estruturas na área civil.¹ A fim de obter produtos com essas propriedades, destaca-se a importância durante o processamento desses compósitos poliméricos o conhecimento dos parâmetros cinéticos da reação. Com essa informação, serão obtidos mais resistentes termicamente e mecanicamente, otimizando o processo a baixo custo, menor tempo e em temperaturas não tão elevadas.²

A estimação dos parâmetros pode ser realizada por meio de modelos chamados de mecanicistas, que consideram cada etapa da reação de forma elementar, um desses modelos mecanicistas é o de Dusek *et al.* (1975),³ que em sua definição leva em consideração parâmetros que afetam a cinética, os quais estão relacionados com a reatividade de diferentes espécies, além da concentração de aminas primárias e secundárias. Nesse estudo, esse modelo foi adaptado a partir da proposta do mecanismo de Horie *et al.* (1970)⁴ e foi definido como o Modelo Estendido do Monômero.

A abordagem diferenciada desse estudo tem como objetivo principal estimar parâmetros cinéticos por meio do software ESTIMA, em linguagem de programação FORTRAN, unicamente pelos dados do fluxo de calor da análise DSC do sistema resina epóxi DGEBA e agente endurecedor m-PDA, a partir dos balanços de massa e energia definidos pelo sistema reacional e a cinética do modelo sugerido. Os dados obtidos no DSC são incorporados ao ESTIMA, que resolve as equações diferenciais por meio da subrotina DASSL e a estimação dos parâmetros por meio da combinação do método determinístico de Gauss-Newton e o método heurístico Enxame de Partículas (PSO).

2. METODOLOGIA

Nesse estudo a mistura reacional da reação de cura entre a resina epóxi (DGEBA) e um agente endurecedor do grupamento amina (m-PDA) foi preparada em duplicata e em proporção estequiométrica. Em seguida, utilizou-se a técnica experimental de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) para realizar ensaios não isotérmicos em 4 taxas de aquecimento (2,5; 5,0; 10 e 20 °C·min⁻¹). Os dados experimentais do fluxo de calor aplicado em miliWatts (a partir do potencial elétrico) em cada tempo (em minutos) foram incorporados ao software ESTIMA. Os cálculos teóricos consistem no equacionamento diferencial e algébrico dos balanços de massa e energia, considerando o sistema no DSC como um reator batelada ideal e a cinética da reação

definida pelo modelo mecanicista. O modelo foi resolvido pela sub-rotina DASL, estimando os parâmetros por meio do programa ESTIMA. Esse software consiste no algoritmo determinístico de Gauss-Newton para encontrar o valor mínimo da função objetivo dos mínimos quadrados associado ao algoritmo heurístico *Particle Swarm Optimization* (PSO) para estimação dos parâmetros do modelo.

Para a resolução do sistema de equações algébrico-diferenciais, realizou-se o balanço de massa (Equação 1) e energia no calorímetro (Equação 2), impondo a restrição algébrica do grau de conversão (Equação 3) e a definição da taxa de aquecimento (Equação 4). Todas essas equações foram adimensionadas e algumas hipóteses foram realizadas para obter as Equações 1, 2, 3 e 4, em que não há perda de calor por convecção, ainda foi adotado que a variação de energia associada ao sistema ocorre em função do fluxo de calor fornecido pelo DSC e da energia gerada da reação, altamente exotérmica.

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

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \eta r_{\alpha} + q \quad (2)$$

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

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \beta \quad (4)$$

em que α é o grau de conversão da resina epoxy, r_{α} é a taxa de cura adimensional, τ é o tempo adimensional, θ é a temperatura adimensional, η é a entalpia de reação adimensional, q é a taxa de calor adimensional e β é a taxa de aquecimento adimensional. A taxa cinética depende do modelo cinético, que nesse estudo é o mecanicista de Dusek *et al.* (1975) adaptado a partir da proposta do mecanismo de Horie *et al.* (1970) (Equação 5a). Esse modelo considera a razão de reatividade e o efeito do monômero com a inserção dos parâmetros r e s , respectivamente. Em adicional, esse modelo também considera, em sua definição, três balanços de massa referentes às concentrações normalizadas dos átomos de hidrogênio dos monômeros da amina (λ_0), dos átomos de hidrogênios das aminas primárias (λ_1) e das aminas secundárias (λ_2) que adimensionadas adquirem a forma das Equações 5b, 5c e 5d, respectivamente.

- Modelo Estendido do Monômero: Modelo de Dusek *et al.* (1975) adaptado a partir da proposta do mecanismo de Horie *et al.* (1970)

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (k_{nc} + k_c \alpha)(1 - \alpha)[r\lambda_2 + \lambda_1 - \lambda_0(1 - s)] \quad (5a)$$

$$\frac{d\lambda_0}{d\tau} = -4\lambda_0 s [(K_{nc} + K_c \alpha)(1 - \alpha)] \quad (5b)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\tau} = -2(\lambda_1 - \lambda_0(1 - s)) [(K_{nc} + K_c \alpha)(1 - \alpha)] \quad (5c)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\tau} = -(r\lambda_2 - \lambda_1 + \lambda_0(1 - s)) [(K_{nc} + K_c \alpha)(1 - \alpha)] \quad (5d)$$

A constante k segue a conhecida Lei de Arrhenius. Os parâmetros dimensionais estimados foram as energias de ativação E_{NC} e E_C e os fatores pré-exponenciais A_{NC} e A_C das constantes cinéticas, a razão de reatividade “ r ”, o parâmetro semiempírico “ s ”, além da entalpia de reação ΔH .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os dados gerados a partir da reação da resina epóxi DGEBA com o m-PDA, em condições não isotérmicas por meio do DSC, o ajuste foi realizado ao modelo mecanicista. Os dados experimentais do fluxo de calor (mW) em função do tempo (min) em duplicata (1 e 2) foram comparados com os dados solucionados pelo software ESTIMA (valores estimados). Na Figura 1, tem-se, o ajuste de dados do modelo mecanicista estendido do monômero nas taxas de 2,5 e 5,0 em (a) e 10,0 e 20,0°C·min⁻¹ em (b).

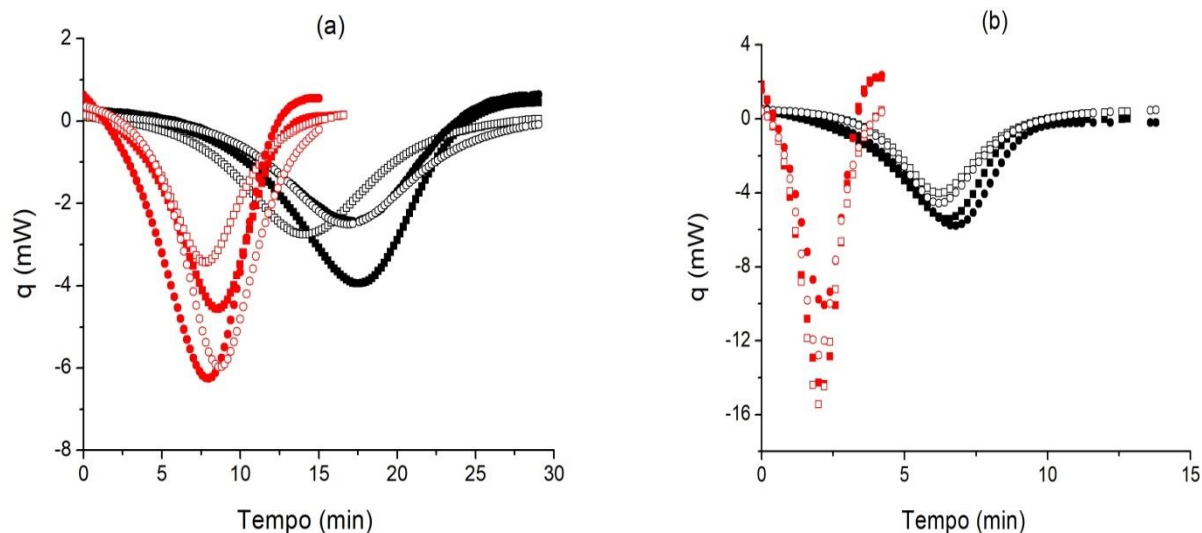
A partir da Figura 1, nota-se que o modelo apresentou um bom ajuste dos dados experimentais, principalmente para as taxas maiores (10 e 20°C·min⁻¹) com a função objetivo calculada, pelos mínimos quadrados, de 2,66. Os parâmetros cinéticos estimados apresentaram valor de energia de ativação na reação não catalítica de 60,24 kJ·mol⁻¹ e da catalítica de 50,62 kJ·mol⁻¹ ambas dentro da faixa que a literatura prevê, ^{5,6} em que a energia de ativação, compreende entre 45-60 kJ·mol⁻¹. Os fatores pré-exponenciais na literatura estão na faixa de 10² a 10⁹ s⁻¹, e na estimação com valores dentro da faixa de 37,54·10⁵ s⁻¹ e 14,38·10⁶ s⁻¹. Com relação à entalpia dessa reação exotérmica, o valor de -358,21 kJ·kg⁻¹ estimado concorda com a literatura que reporta o intervalo de -190 kJ·kg⁻¹ a -553 kJ·kg⁻¹.

No que se refere aos parâmetros adimensionais, r , conhecida como efeito da razão de reatividade define quanto à amina primária é mais reativa que a secundária. Com o valor de 2,18 estimado, indica que a amina secundária é mais reativa que a primária, ou seja, a amina secundária possui duas possibilidades para

reagir, diferente da amina primária que fornece apenas uma, na literatura são sugeridos valores de r maiores que um.⁷ Já com relação ao parâmetro semi-empírico s , com o valor estimado foi de 1,02, mede as fracas interações entre as moléculas de amina pura presentes na reação de cura. Esse parâmetro deve apresentar valores baixos, $s \leq 1$, pois assume-se que as interações entre os monômeros da amina são menos reativas que todas as interações entre os produtos que originam a resina curada, e serve para corrigir possíveis desvios dos modelos que consideram a razão de reatividade.⁷

Figura 1: Comparação entre os dados experimentais e dados estimados pelo ESTIMA para o Modelo mecanicista estendido do monômero nas quatro taxas*: (a) $2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Preto) e $5,0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Vermelho) e (b) $10,0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Preto) e $20,0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Vermelho).

*A curva com símbolos preenchidos representa os resultados estimados, enquanto a curva com os símbolos não preenchidos representam os dados experimentais.



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A estimação de parâmetros cinéticos da reação de cura de um sistema DGEBA/m-PDA em estequiometria por meio do software ESTIMA em linguagem de programação FORTRAN mostrou-se uma ferramenta eficaz em ajustar os dados experimentais gerados a partir da análise térmica DSC. Esse estudo permitiu avaliar um modelo mecanicista que representa esse sistema reacional complexo. A abordagem diferenciada solucionando o sistema algébrico diferencial oriundo de balanças de massa e energia mostrou-se eficaz na estimação dos parâmetros. O modelo mecanicista de Dusek *et al.* (1975) adaptado a partir da proposta do mecanismo de Horie *et al.* (1970) ao considerar a razão de reatividade e o efeito do monômero, apresentou uma boa alternativa ao ajuste de dados dessa cinética de cura. Por fim, deve-se destacar que esse modelo pode ser aplicado a uma gama maior de processos, como nos casos em que a reação não está em razão estequiométrica, além de verificar o consumo das aminas primárias e secundárias no decorrer da reação.

5. REFERÊNCIAS

1. H. Li; B. Zhang. Polymer Engineering and Science. 2016. 621.
2. Y.L. Liu; C.Y. Hsu; W.L. Wei; R.J. Jeng. Polymer. 2003. v. 44, p.5159-5167.
3. K. Dusek; M. Ilavski; S. Lunak. J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1975. 53, 29.
4. K. Horie; H. Hiura; M. Sawada; I. Mita; H.J. Kambe. Polym. Sci. 1970. A-8, 1357.
5. V. L. Zketkov; V. Calado. Thermochemica Acta 2013. n.560, pp. 95–103.
6. N. Sbirrazzuoli; A. Mititelu-Mija; L. Vincent; C. Alzina. Thermochemica Acta. 2006. 447, 167–177.
7. V. L. Zvetkov. Thermochem Acta. 2005. n. 435, pp. 71-84.