



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO  
CIENTÍFICA – PIBIC

**APLICAÇÃO DE MODELOS ALGÉBRICOS-  
DIFERENCIAIS NO ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO  
DE CURA DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS  
ASSOCIADOS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS-  
PARTE II**

**Estudo cinético não-isotérmico de compósitos  
poliméricos com nanopartículas metálicas**

Relatório Final  
Período da bolsa: agosto de 2019 a julho de 2020

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica  
PIBIC/CNPq

Orientador: Rogério Luz Pagano  
Autora: Naira Jamilly Oliveira Santos

# SUMÁRIO

<b>1. Introdução.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>3</b>
<b>3. Metodologia.....</b>	<b>3</b>
<b>4. Resultados e discussões.....</b>	<b>10</b>
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>16</b>
<b>6. Perspectivas de futuros trabalhos.....</b>	<b>17</b>
<b>7. Referências bibliográficas.....</b>	<b>17</b>
<b>8. Outras atividades.....</b>	<b>19</b>

## 1. Introdução

A procura permanente por produtos mais leves, resistentes e de menor custo tem intensificado os estudos sobre os materiais compósitos. Esses materiais são formados pela união de dois ou mais componentes a fim de se otimizar o produto obtido, com a finalidade de que esse possua características físico-químicas específicas oriundas dos materiais originalmente utilizados (PAGANO, 2009). Como há diversos tipos de materiais que podem ser combinados, a possibilidade de se obter compósitos com propriedades cobiçadas é gigantesca.

Assim, os compósitos poliméricos, objeto deste trabalho, são formados pela combinação de resinas poliméricas/epoxídicas com fibras de vidro, metais, carbono ou aramida. Esses materiais possuem excelentes propriedades aplicáveis no setor aeroespacial, na indústria automobilística e em estruturas na área civil (LI e ZHANG, 2016) tanto na construção como o mobiliário, sendo parte de revestimentos, adesivos, filmes, espumas, pavimentação, portas, mesas etc. (ALMEIDA, 2012). No entanto, suas propriedades finais dependem principalmente da resina epóxi e do agente endurecedor utilizados durante a polimerização.

As resinas epoxídicas são os polímeros termorrígidos mais utilizados. Zhong (2018) desenvolveu revestimentos com resina epóxi para fabricar superfícies superhidrofóbicas mecanicamente robustas com excelente capacidade de autolimpeza, boa resistência mecânica e alta estabilidade térmica aplicáveis em indústrias e no dia a dia.

O Diglicidil Éter de Bisfenol-A (DGEBA) é uma das resinas epoxídicas que possui grande destaque, com 75% das resinas epóxi produzidas em todo o mundo baseadas nela (FACHE *et al.*, 2015). Além disso, os principais endurecedores epóxi incluem mercaptanos, ácidos carboxílicos, anidridos, aminas e fenóis (FACHE *et al.*, 2015). O agente de cura/endurecedor empregado na cinética com o DGEBA, utilizada por este trabalho, é a amina Trietilenotetramina (TETA) e a reação de cura é descrita por modelos cinéticos.

A partir disso, o trabalho foi realizado no sentido de desenvolver um software que estime os parâmetros cinéticos não isotérmicos do processo de cura do sistema reacional de DGEBA, resina epóxi, e TETA, agente

endurecedor, sob a presença de nanopartículas magnéticas. Dessa forma, utilizou-se a sub-rotina DASSL para resolver um sistema algébrico-diferencial composto por quatro modelos cinéticos, um pacote computacional (ESTIMA) para estimar os parâmetros de cada modelo em estudo e um algoritmo heurístico de otimização (PSO) em linguagem computacional FORTRAN.

## 2. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho foram:

- Obter dados experimentais não-isotérmicos da literatura para o sistema reacional DGEBA (Diglicidil éter de bisfenol A) / TETA (Trietilenotetramina) /NPM (Nanopartículas Magnéticas) em diferentes taxas de aquecimento;
- Estimar os parâmetros cinéticos não-isotérmicos para o sistema reacional DGEBA/TETA/NPM para diferentes taxas de aquecimento;
- Determinar as regiões de confiança para todos os parâmetros estimados e realizar um estudo de correlação paramétrica;
- Estender a abordagem aplicada ao sistema reacional DGEBA/TETA/NPM para diferentes mecanismos.

## 3. Metodologia

A fim de se estimar os parâmetros cinéticos do processo de cura de resinas poliméricas com nanopartículas metálicas em regime não isotérmico foi realizada uma análise dos dados experimentais presentes na literatura para descobrir os que mais se assemelhavam com o objetivo do trabalho. A obtenção de dados experimentais foi impossibilitada devido ao período de pandemia.

Sendo assim, os dados experimentais utilizados foram os de Jouyandeh et al. (2019) que realizaram um estudo de um sistema reacional de DGEBA como resina epóxi e TETA como agente endurecedor, com o auxílio do equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para observar a influência de 0,1% de fração mássica de nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopadas com Ni a diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20°C/min).

Um sistema de equações algébrico-diferenciais (EAD) foi desenvolvido para estimar os parâmetros de modelos mecanicistas presentes na literatura, sendo composto pelos balanços diferenciais de massa e energia e restrições

algébricas impostas ao sistema original.

Segundo Lima (2018), o balanço de massa para esse sistema reacional é dado pela equação 1 e o balanço de energia pela 2, considerando que não há perda de calor por convecção:

$$\frac{d\alpha}{dt} = R_\alpha \quad (1)$$

sendo  $R_\alpha$  a taxa da cinética da reação, uma função da constante cinética de Arrhenius e do grau de conversão da reação.

$$m_e C_p \frac{dT}{dt} = Q + m_e (-\Delta H) R_\alpha \quad (2)$$

em que  $m_e$  é massa da amostra utilizada,  $C_p$  é o calor específico da amostra,  $Q$  é a taxa de calor retido pelo DSC,  $(-\Delta H)$  é a entalpia total do sistema e  $R_\alpha$  é a expressão da cinética de cura.

Adicionalmente, a equação de Arrhenius é descrita através da seguinte relação (Equação 3):

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

sendo que  $A$  e  $E$  são parâmetros cinéticos, em que  $A$  corresponde ao fator pré-exponencial e  $E$  à energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura absoluta.

Por fim, para adimensionar os modelos matemáticos foram utilizadas as seguintes relações:

$$\sigma_i = \frac{E_i}{RT_0} \quad (4a)$$

$$\xi_i = \ln(t_0 A_i) - \sigma_i \quad (4b)$$

$$\tau = \frac{t}{t_0} \quad (4c)$$

$$\theta = \frac{(T - T_0)}{T_0} \quad (4d)$$

$$q = \frac{Q}{m_e C_p T_0} \quad (4e)$$

$$\eta = \frac{(-\Delta H)}{C_p T_0} \quad (4f)$$

sendo  $i$  um índice que indica se a taxa de reação é catalítica  $c$  ou não catalítica  $nc$ ,  $\sigma_i$  energia de ativação adimensional,  $T_0$  uma temperatura de referência,  $t_0$  um tempo de referência,  $\xi_i$  o fator pré-exponencial adimensional,  $\tau$  o tempo adimensional,  $\theta$  a temperatura adimensional,  $q$  o calor adimensional fornecido pelo DSC,  $\eta$  a entalpia adimensional.

A constante da cinética adimensional pode ser obtida pelas Equações 4a – 4d e representada da seguinte forma (Equação 5):

$$K_i = e^{(\xi_i + \frac{\sigma_i \theta}{1 + \theta})} \quad (5)$$

Logo, as Equações 1 e 2 podem ser expressas de forma adimensional, respectivamente, pelas equações 6 e 7. De maneira que esta última foi obtida utilizando as relações adimensionais presentes nas Equações 4d – 4f:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = r_\alpha \quad (6)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = q + \eta r_\alpha \quad (7)$$

em que  $r_\alpha$  refere-se à equação da taxa da reação cinética adimensional.

Como, segundo Pagano (2009), o cálculo do grau de cura ( $\alpha$ ) pode indicar valores maiores que 1 e isso ocasionaria erros na integração do modelo autocatalítico por ser fisicamente impossível, uma restrição algébrica (Equação 8) foi adicionada para que essa ultrapassagem não ocorra.

$$\alpha^* = 1 - e^{-10^5 \alpha} \quad (8)$$

A taxa de aquecimento é definida pela Equação (9):

$$\frac{dT}{dt} = \Phi \quad (9)$$

em que onde  $\Phi$  é a taxa de aquecimento em  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

Essa equação pode ser adimensionada dispondo-se da relação adimensional da Equação 10 e reescrita pela Equação 11.

$$\beta = \Phi \frac{t_0}{T_0} \quad (10)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \beta \quad (11)$$

com  $\beta$  sendo a taxa de aquecimento adimensional e descrita pela Equação 11.

A restrição algébrica do balanço de energia é obtida substituindo a Equação 7 na Equação 11:

$$q + \eta r_{\alpha} = \beta \quad (12)$$

Deste modo, o sistema algébrico-diferencial a ser solucionado é composto pelas Equações 6, 8, 11 e 12, expostas novamente a seguir:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = r_{\alpha} \quad (6)$$

$$\alpha^* = 1 - e^{-10^5 \alpha} \quad (8)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \beta \quad (11)$$

$$q + \eta r_{\alpha} = \beta \quad (12)$$

Aliado a isso, fez-se um estudo sobre modelos presentes na literatura. Os modelos empíricos caracterizam-se por desenvolver as equações de reação

a partir da regressão de dados cinéticos, enquanto os mecanicistas são obtidos a partir do balanço de espécies químicas que participam da reação.

Os modelos cinéticos foram escolhidos sustentados no trabalho de Lima (2018): o modelo semi-empírico de Horie *et al.* (1970) por ser consagrado na literatura e considerado o modelo mais simples; dois modelos mecanicistas baseados no método do modelo anterior e em Dusek *et al.* (1975), os quais obtiveram boas respostas no trabalho de Lima (2018) e um modelo puramente empírico (KAMAL *et al.*, 1973) consagrado a título de comparação.

Os modelos apresentam duas taxas específicas de reação fundamentadas na Equação 3: a catalítica  $K_c$  e a não catalítica  $K_{nc}$ , em que foram adimensionados com base na Equação 5. Além disso, cada modelo exhibe parâmetros específicos por conta da taxa de reação  $r_\alpha$  e equações diferenciais que levam em conta a concentração das aminas primária e secundária do balanço da reação. Essas últimas, portanto, complementarão o sistema de equações algébrico-diferenciais, com as Equações 6, 8, 11 e 12, para solucionar a estimação de parâmetros da cinética de cura do sistema reacional DGEBA/TETA/NPM de  $Fe_3O_4$  dopadas com Ni.

Assim, os modelos cinéticos na forma adimensional serão apresentados detalhadamente a seguir. O primeiro modelo baseia-se no de Horie *et al.* (1970), mas com algumas simplificações. Como dito anteriormente, é o único modelo semi-empírico utilizado e segundo Lima (2018) é considerado o mais simples por apresentar apenas cinco parâmetros e não ter adição de nenhuma equação diferencial.

### Modelo 01:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (K_{nc} + K_c\alpha) (1 - \alpha)^2 \quad (13)$$

$$\text{Lembrando-se que } K_{nc} = e^{(\xi_{nc} + \frac{\sigma_{nc}\theta}{1+\theta})} \text{ e } K_c = e^{(\xi_c + \frac{\sigma_c\theta}{1+\theta})}.$$

Os Modelos 02 e 03 são mecanicistas e fundamentados em Horie *et al.* (1970), mas possui algumas considerações diferentes. No Modelo 01, a razão de reatividade  $r$  é uma constante enquanto que no Modelo 02 é um parâmetro que denota a razão de reatividade das aminas secundárias em reações às



primárias, sendo expresso pela Equação 14.

$$r = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (14)$$

onde  $k_1, k_2, k'_1$  e  $k'_2$  são constantes cinéticas presentes no esquema da reação.

Além disso, o Modelo 04 leva em conta a concentração constante da amina secundária na reação, dispondo-se pelo balanço de massa como a Equação 15.

$$\lambda_2 = 1 - \alpha - \lambda_1 \quad (15)$$

sendo  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , respectivamente, as concentrações adimensionais dos átomos de hidrogênio das aminas primárias e secundárias.

Este Modelo também se baseia em Dusek *et al.* (1975) e por isso, adiciona mais um parâmetro  $s$  ao sistema para registrar as interações fracas entre as moléculas de amina pura presentes na reação. Isso foi preciso por a solubilidade dos produtos originados durante a polimerização apresentarem interações mais fortes do que os monômeros da amina inicial. Sendo assim, uma diferenciação referente a concentração adimensional dos átomos de hidrogênio dos monômeros da amina  $\lambda_0$  é imposta no sistema de equações. Dessa forma, o Modelo 02 caracteriza-se tanto por apresentar o efeito da razão de reatividade simplificado de Horie *et al.* (1970) como o efeito do monômero de Dusek *et al.* (1975), possuindo assim, sete parâmetros a serem estimados.

### **Modelo 02:**

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha)[\lambda_1(1 - r) + r(1 - \alpha) - \lambda_0(1 - s)] \quad (16)$$

$$\frac{d\lambda_0}{d\tau} = -4\lambda_0s(K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha) \quad (17)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\tau} = -2(\lambda_1 - \lambda_0(1 - s))(K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha) \quad (18)$$

O Modelo 03 apresenta os mesmos sete parâmetros e as mesmas equações do Modelo 02, mas distingue-se por possuir uma diferenciação a mais para expressar a concentração da amina secundária. Logo, ambos Modelos caracterizam-se da mesma maneira exceto que, neste último, o efeito da razão de reatividade de Horie *et al.* (1970) não é simplificado pelo motivo já explicitado anteriormente.

**Modelo 03:**

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha)[\lambda_1(1 - r) + r(1 - \alpha) - \lambda_0(1 - s)] \quad (19)$$

$$\frac{d\lambda_0}{d\tau} = -4\lambda_0s(K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha) \quad (20)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\tau} = -2(\lambda_1 - \lambda_0(1 - s))(K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha) \quad (21)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\tau} = -(r\lambda_2 - \lambda_1 - \lambda_0(1 - s))(K_{nc} + K_c\alpha)(1 - \alpha) \quad (22)$$

O Modelo 04 é um método proposto por Kamal *et al.* (1973) baseado em experimentos onde a ordem da reação é representada pela soma dos parâmetros cinéticos  $m$  e  $n$ .

**Modelo 04:**

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (K_{nc} + K_c\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (23)$$

Destarte, o presente trabalho desenvolveu um software com o intuito de aplicar o sistema algébrico-diferencial e os quatro modelos apresentados. As equações foram solucionadas pelo SOLVER DASSL, um código com um sequenciamento de comandos que retorna uma quantidade variável de valores ou nenhum valor (subrotina) e soluciona sistemas algébrico-diferenciais até

índice 1, disponível abertamente online.

O sistema em estudo foi implementado em linguagem FORTRAN e utilizou o ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993) para estimar os parâmetros cinéticos. Este por sua vez, baseia-se no algoritmo heurístico do Enxame de Partículas (PSO) combinado ao método determinístico de Gauss-Newton para encontrarem o mínimo da função de mínimos quadrados, ponto ótimo da Função-Objetivo, e assim determinar o valor dos parâmetros. Apenas a taxa de reação é necessária na abordagem algébrico-diferencial, sem necessitar ter conhecimento sobre a entalpia e o grau de conversão da reação de cura.

Além disso, o tempo de referência  $t_0$  foi tratado como o tempo final de cada experimento (25,04 ; 13,95 ; 8,82 e 7,05 min), a temperatura de referência definida como  $T_0 = 230$  K e a capacidade calorífica como sendo  $c_p = 14.10^3$  J  $\text{kg}^{-1}$   $\text{K}^{-1}$ .

Por fim, realizou-se uma análise da Região de Confiança para verificar a confiabilidade dos parâmetros estimados.

#### **4. Resultados e discussões**

O programa forneceu além dos parâmetros estimados, o valor da Função-Objetivo minimizada e o fluxo de calor estimado em função do tempo.

As Figuras 1, 2, 3 e 4 mostram os gráficos de fluxo de calor  $q$  (mW) em função do tempo  $t$  (minutos) para cada modelo estudado a diferentes taxas de aquecimento (5,0; 10,0; 15,0 e 20 °C.min<sup>-1</sup>) obtidos a partir dos dados estimados e experimentais. Utilizou-se esse método gráfico com o intuito de comparar o ajuste realizado com o experimental e assim, verificar se o Modelo aplicado realmente foi adequado.

Figura 1 - Análise comparativa do fluxo de calor em função do tempo entre os dados experimentais e os estimados pelo Modelo 01 nas quatro taxas de aquecimento: (a)  $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (b)  $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (c)  $15,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e (d)  $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

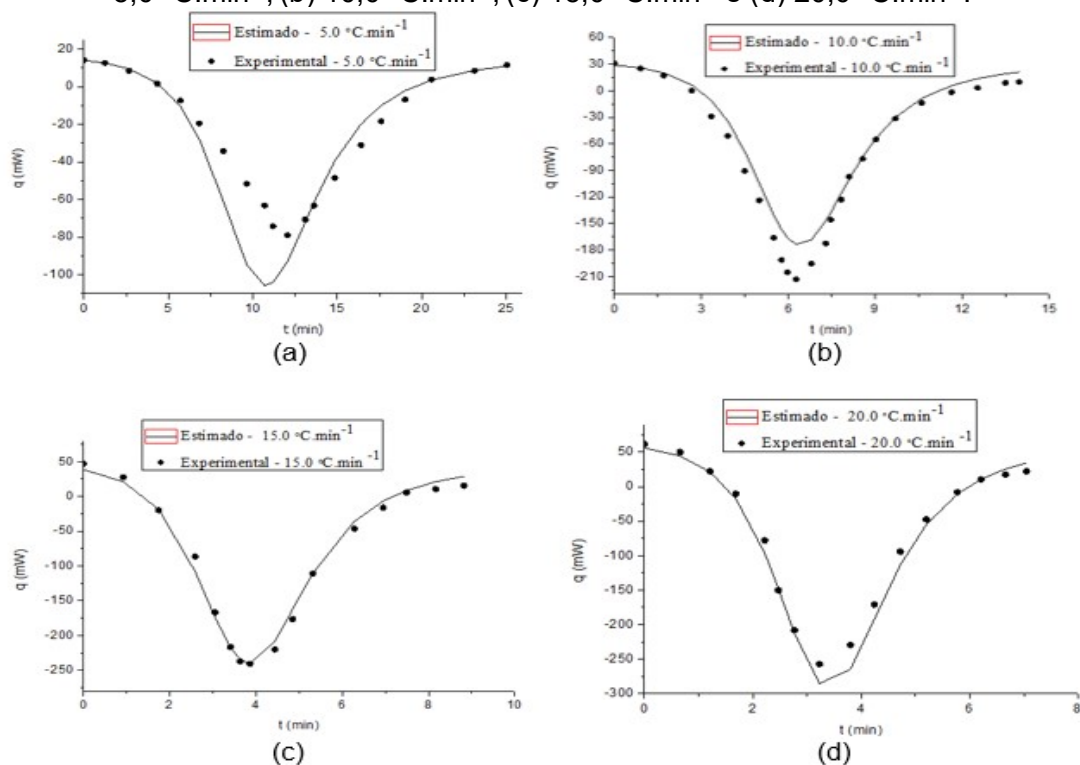


Figura 2 - Análise comparativa do fluxo de calor em função do tempo entre os dados experimentais e os estimados pelo Modelo 02 nas quatro taxas de aquecimento: (a)  $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (b)  $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (c)  $15,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e (d)  $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

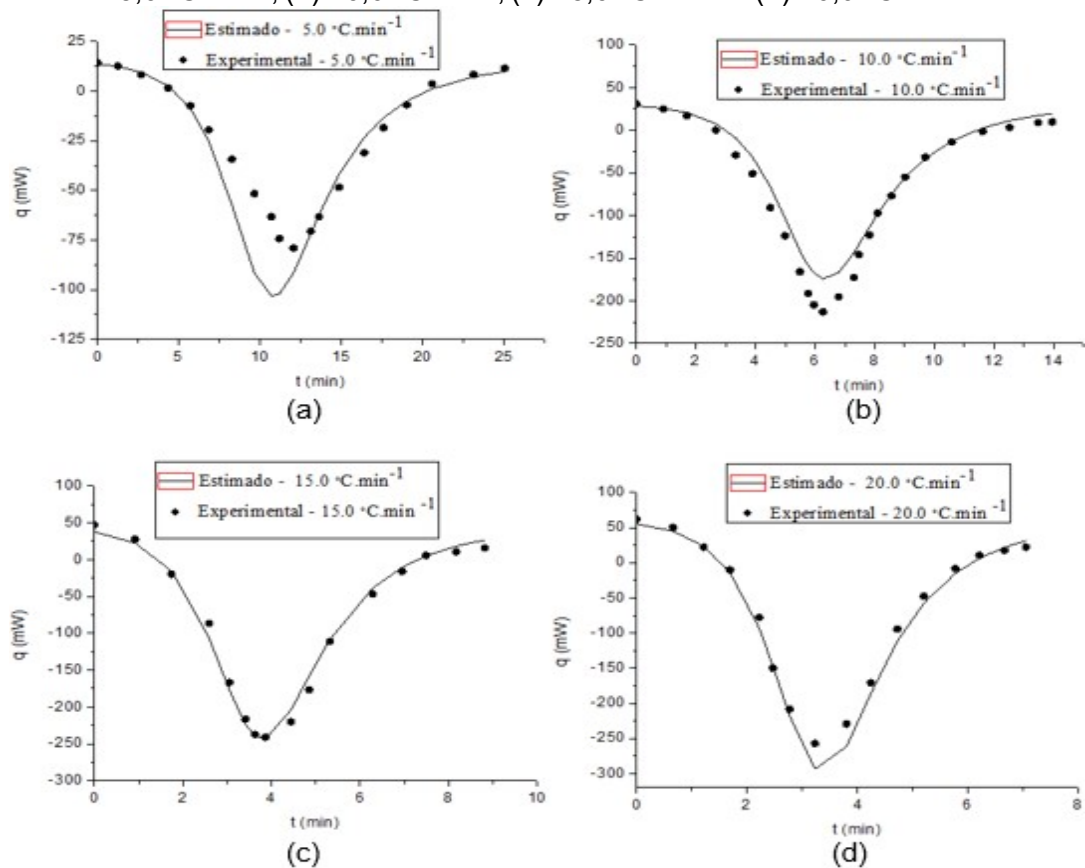


Figura 3 - Análise comparativa do fluxo de calor em função do tempo entre os dados experimentais e os estimados pelo Modelo 03 nas quatro taxas de aquecimento: (a)  $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (b)  $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (c)  $15,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e (d)  $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

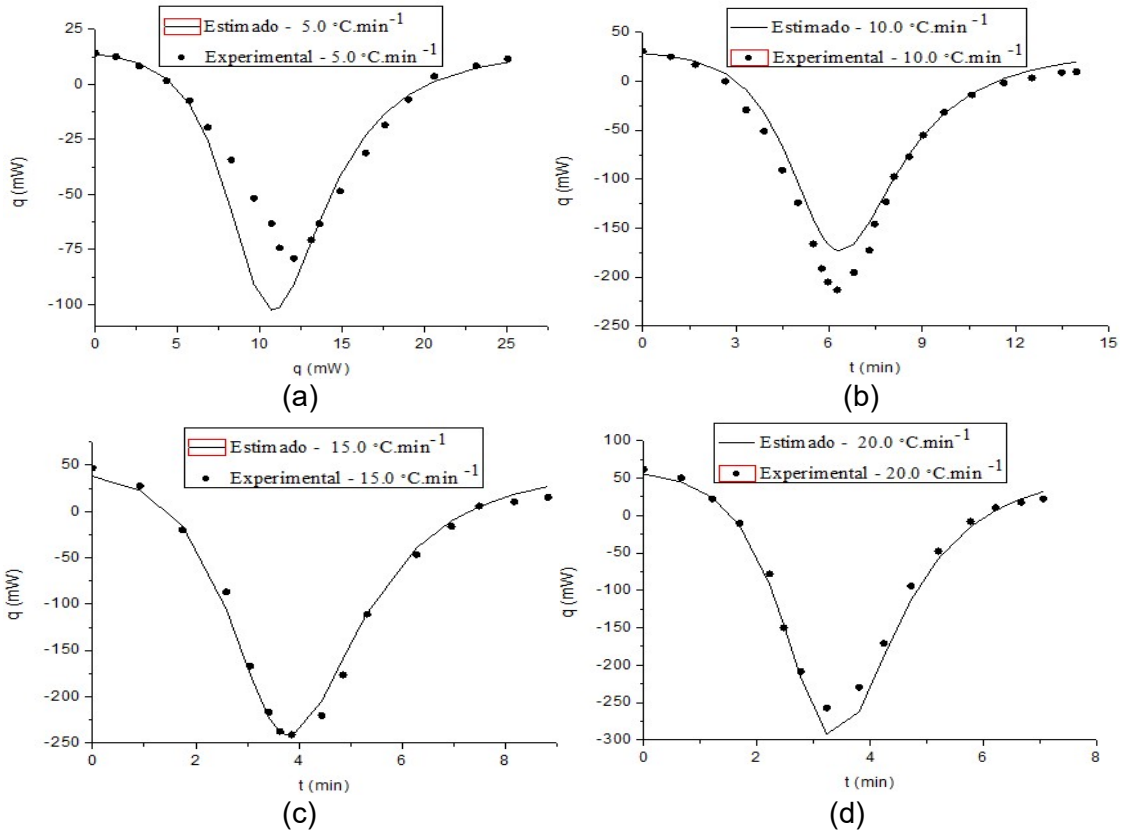
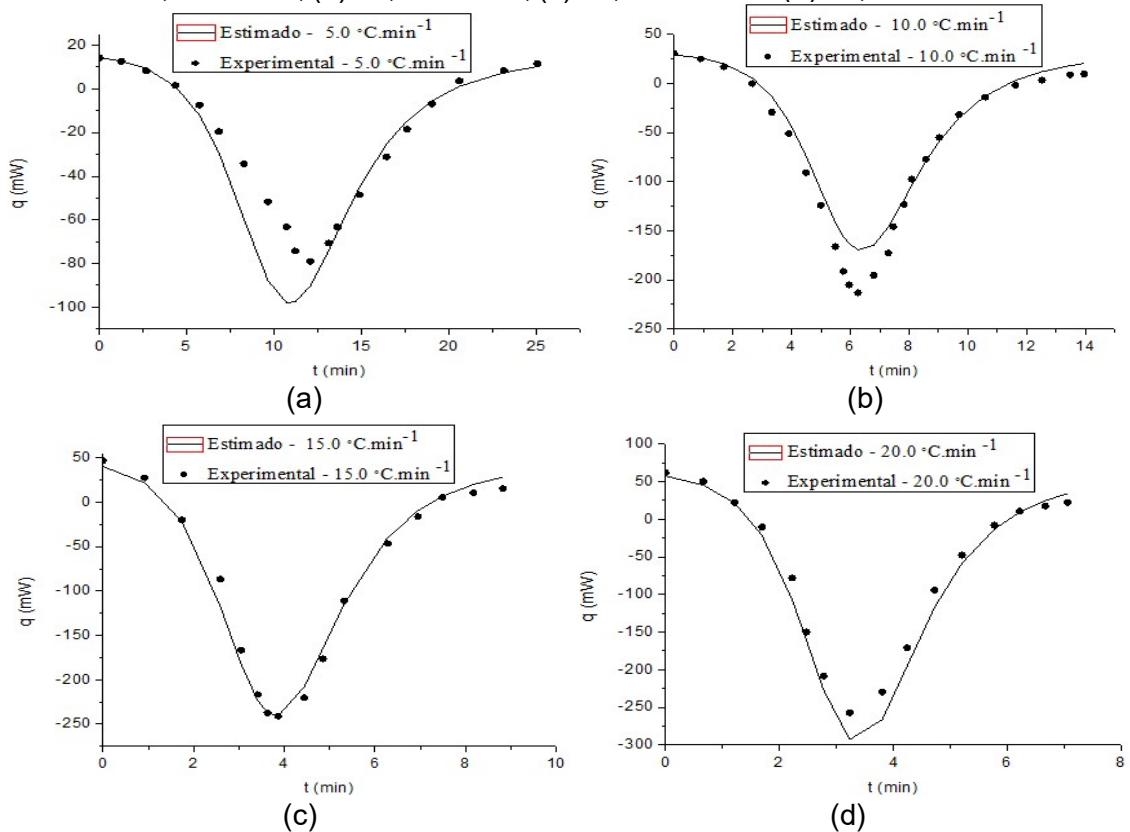


Figura 4 - Análise comparativa do fluxo de calor em função do tempo entre os dados experimentais e os estimados pelo Modelo 01 nas quatro taxas de aquecimento: (a)  $5,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (b)  $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (c)  $15,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e (d)  $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



Observa-se, que todos os modelos obtiveram bastante semelhança à curva dos dados experimentais sendo, portanto, representados de maneira excelente com variações bem pequenas numa mesma taxa. A taxa de  $15,0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  foi a qual mais se aproximou do perfil ideal, apresentando um ajuste melhor que as outras.

Além de analisar os ajustes de dados, deve-se também verificar se os parâmetros obtidos estão dentro das faixas permitidas pela literatura e se condizem com a realidade. Assim como, examinar o valor da Função-objetivo fornecido pela estimacão para uma análise mais detalhada, em conjunto com os parâmetros, para observar qual modelo descreveu melhor a cinética.

A Tabela 1 apresenta o número de parâmetros a serem estimados e o ponto ótimo obtidos na estimacão de cada modelo estudado.

Tabela 1 – Número de parâmetros cinéticos trabalhados e valor da Função-objetivo para cada modelo.

<b>Modelo</b>	<b>Número de parâmetros</b>	<b>Função-objetivo</b>
01	5	3,328
02	7	3,209
03	7	3,208
04	7	3,477

Os modelos apresentaram o valor da Função-objetivo muito próximo, variando entre 3,21 e 3,48, confirmando o que foi apresentado pelos gráficos do ajuste de dados. Em outras palavras, os modelos descreveram a cinética de modo satisfatório, uma vez que quanto menor o valor da Função-objetivo, melhor é considerada a estimacão dos parâmetros cinéticos.

Somente a partir da função-objetivo não foi possível definir qual modelo descreveu melhor os dados experimentais, desta forma, é imprescindível uma análise dos parâmetros estimados. Logo, a Tabela 2 apresenta os parâmetros dimensionais para cada modelo fornecidos pela simulacão: entalpia do sistema reacional ( $\Delta H$ ), energias de ativacão e fatores pré-exponenciais da reacão não-catalítica ( $E_{NC}$  e  $A_{NC}$ ) e catalítica ( $E_C$  e  $A_C$ ). Assim como, a Tabela 3 exhibe os parâmetros adimensionais ( $r, s, m, n$ ) para cada modelo.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos dimensionais estimados para cada modelo.

<b>Modelo</b>	<b>E<sub>NC</sub></b> <b>(kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>E<sub>C</sub></b> <b>(kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>NC</sub></b> <b>(min<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>C</sub></b> <b>(min<sup>-1</sup>)</b>	<b>ΔH</b> <b>(J g<sup>-1</sup>)</b>
01	59,040	32,020	2,318.10 <sup>7</sup>	3,229.10 <sup>4</sup>	-4625,569
02	56,389	36,785	9,676.10 <sup>6</sup>	1,893.10 <sup>5</sup>	-4675,058
03	55,490	37,208	6,632.10 <sup>6</sup>	2,150.10 <sup>5</sup>	-4661,830
04	57,563	39,364	1,058.10 <sup>7</sup>	2,841.10 <sup>5</sup>	-4733,744

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos adimensionais característicos de cada modelo.

<b>Modelo</b>	<b>r</b>	<b>s</b>	<b>m</b>	<b>N</b>
01	-	-	-	-
02	0,641	0,891	-	-
03	0,660	0,935	-	-
04	--	-	0,770	1,9998

Jouyandeh *et al.* (2019) quando analisou seus resultados experimentais, não apresentou dados de forma explícita sobre as energias de ativação e a entalpia do sistema. Sendo assim, os valores encontrados presentes nas Tabelas 2 e 3 serão analisados a partir do que se encontra na literatura para o sistema reacional estudado DGEBA/m-PDA.

Desta forma, a partir da Tabela 2 percebe-se que os valores das energias de ativação e entalpia não houveram grandes variações entre cada modelo. Para os parâmetros E<sub>NC</sub> e E<sub>C</sub> da Tabela 2, encontra-se na literatura valores para a energia de ativação numa faixa de 40 a 80 kJ mol<sup>-1</sup> e todos os modelos utilizados situam-se dentro desse intervalo (ZVETKOV, 2001; SBIRRAZUOLI *et al.*, 2006; ZVETKOV *et al.*, 2014).

Os fatores pré-exponenciais A<sub>NC</sub> e A<sub>C</sub> também encontram-se numa faixa válida (10<sup>2</sup> a 10<sup>8</sup> min<sup>-1</sup>) descrita pela literatura (ZVETKOV, 2001; CORSETTI *et al.*, 2013). No entanto, a estimativa da entalpia forneceu valores muito acima dos encontrados na literatura, entre -190 a -553 J g<sup>-1</sup>, (ZVETKOV, 2001).

Para o parâmetro  $r$  da Tabela 3, os valores foram todos menores que 1 e bastante próximos. Assim, os átomos de hidrogênio das aminas primárias são mais reativos que os átomos das secundárias. Como nos seus estudos Zvetkov (2005) avaliou valores próximos a 1,4 para  $r$ ; pode-se dizer que os estimados estão em concordância com a literatura.

Do mesmo modo, Zvetkov (2005) afirmou que para o parâmetro  $s$  espera-se valores menores ou iguais a 1. Logo, os modelos mais uma vez encontram-se de acordo com a literatura.

De acordo com Lima (2018), a soma dos parâmetros  $m$  e  $n$  deve-se situar entre 2 e 3. Além disso, segundo Zvetkov (2005),  $m$  deve encontrar-se entre 0,67 e 1 e  $n$  entre 1 e 2. Portanto, como  $m = 0,770$ ,  $n = 1,9998$  e a soma correspondendo a 2,7698, pode-se concluir que os parâmetros estimados cumprem com o proposto pela literatura.

Afim de verificar a confiabilidade dos parâmetros estimados, contruiu-se a Região de Confiança para o Modelo 01, por ser o mais simples, visto que todos os modelos apresentaram uma boa descrição da cinética. As Figuras 5 e 6 apresentam, respectivamente, a Região de Confiança entre a Energia de Ativação e o Fator pré-exponencial não catalíticos e catalíticos, na forma adimensional.

Figura 5 – Região de Confiança entre as formas adimensionais da Energia de Ativação e do Fator pré-exponencial não catalíticos para o Modelo 1.

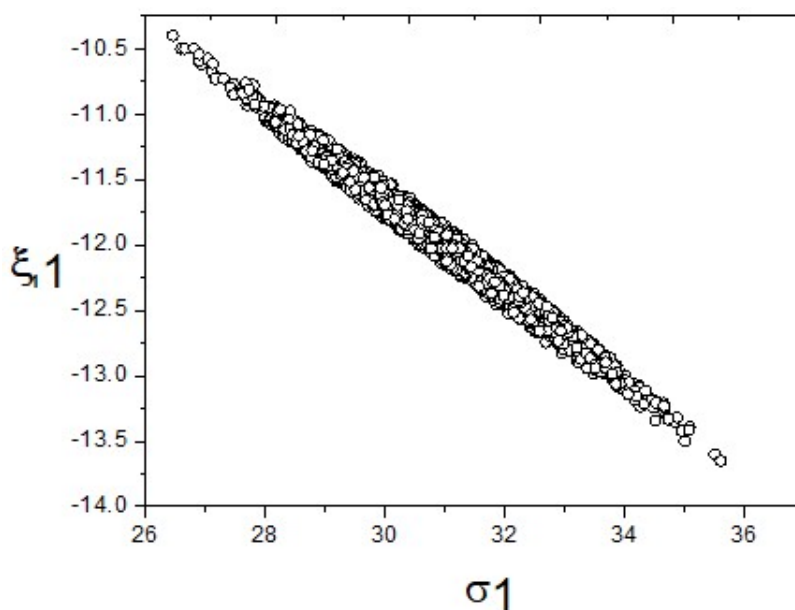
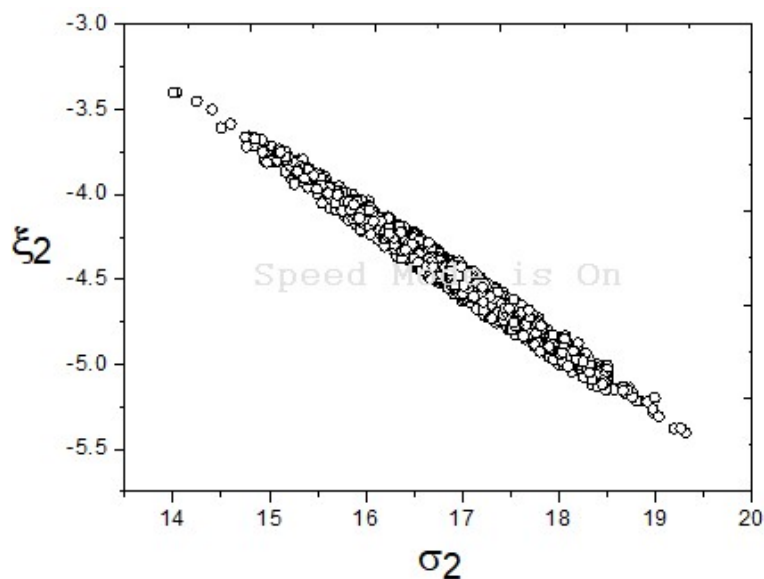




Figura 6 – Região de Confiança entre as formas adimensionais da Energia de Ativação e do Fator pré-exponencial catalíticos para o Modelo 1.



As Regiões de Confiança foram construídas com 95% de nível de confiança, a partir dos valores adimensionais obtidos para os parâmetros cinéticos quando fixado a mínima função-objetivo encontrada.

As Figuras 5 e 6 reafirmam a altíssima correlação entre a Energia de Ativação e o Fator pré-exponencial, logo o cálculo estatístico não poderia ser realizado pelo desvio padrão, pois não há nenhuma conexão com a elipse padrão considerada na hipótese inicial e assim, assemelha-se a uma relação linear.

## 5. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos na estimação de parâmetros de um sistema reacional cinético DGEBA/m-PDA/Ni-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a diferentes taxas de aquecimento, este trabalho alcançou os objetivos esperados.

Apesar do estudo do ajuste de dados, da Função-objetivo e da análise dos parâmetros obtidos para a escolha de um modelo entre os quatro utilizados, todos os modelos estudados apresentaram resultados bastante satisfatórios e descreveram de forma excelente a cinética. No entanto, as entalpias estimadas não atingiram os valores aspirados encontrados na literatura.

O Modelo 1 é o mais simples dos estudados neste trabalho e é bastante consagrado na literatura por geralmente predizer bem diferentes tipos de cinética

de reação. Ele possui apenas cinco parâmetros que foram estimados: energias de ativação não-catalítica e catalítica correspondendo, respectivamente, a 59,040 e 32,020 kJ mol<sup>-1</sup>, fatores pré-exponenciais não-catalítico e catalítico ajustados a 2,318.10<sup>7</sup> e 3,229.10<sup>4</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente, e entalpia do sistema de -4625,569 J g<sup>-1</sup>. O menor valor apresentado pela Função-objetivo deste modelo foi de 3,328.

O estudo foi finalizado com a construção da Região de Confiança entre a Energia de Ativação e o Fator pré-exponencial não catalíticos e catalíticos adimensionais. Estes gráficos reafirmaram sobre a alta correlação destes parâmetros e o cuidado com a escolha do cálculo estatístico.

## 6. Perspectivas de futuros trabalhos

- Sugere-se realizar a estimação com os próprios dados experimentais para que se tenha acesso a todos os resultados referentes aos experimentos.
- Buscar outras análises estatísticas ou computacionais para que se conclua qual modelo descreve melhor a cinética para a reação utilizada.
- Realizar o mesmo estudo com diferentes nanomateriais como carbono, sílica ou outras nanopartículas magnéticas.

## 7. Referências bibliográficas

ALMEIDA, NUNO M. B. G. de. **Estudo estrutural de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de juta**. 2012. Relatório de Dissertação do MIEM - Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

CORSETTI, R. R.; NEUMEYER, T.; MAY, M.; JANDREY, D.; ALTSTAEDT, V.; CARDOZO, S.M. Modeling and estimation of parameters for the curing of na epoxy/amine system. **Polymer Testing**, v. 32, p. 647–654, 2013.

DUSEK, K.; ILAVSKI, M.; LUNAK, S. Curing of epoxy resins. I. Statistics of curing of diepoxides with diamines. **J. Polym. Sci. Polym. Symp.**, v. 53, p. 29-44, 1975.

FACHE M, MONTÉRÉMAL C, BOUTEVIN B, CAILLOL S. Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable sources. **European Polymer Journal**, n. 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  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  magnetic nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**. (2019).

LI, H.; ZHANG B. Improved Models of Viscosity and Relaxation Modulus for Epoxy Resin During Cure. **Polymer engineering and Science**, v. 56, 2016.

Noronha F. B., Pinto J.C., Monteiro J.L. et al. 1993, *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, RJ, Brasil.

PAGANO, R. L.; CALADO, V. M. A.; TAVARES, F. W.; BISCAIA JR., 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. **Modelagem, simulação e otimização de processos contínuos de produção de materiais compósitos**. 2009. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2009.

PAULO, S. (2012). *Introdução ao Fortran90*. Disponível na internet via: [www.cenapad.unicamp.br/servicos/treinamentos/apostilas/apostila\\_fortran90.pdf](http://www.cenapad.unicamp.br/servicos/treinamentos/apostilas/apostila_fortran90.pdf) f. Acesso em 20 de julho de 2019.

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.

ZHONG, MINZHEN; ZHANG, YING; LI, XIANGQI; WU, XIAO. Facile fabrication of durable superhydrophobic silica/epoxy resin coatings with compatible transparency and stability. **Surface and Coatings Technology**. v. 347, p. 191-198, 2018.

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, 2001, pp. 6687-6697.

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.

## 8. Outras atividades

- Participação no minicurso *Redação Científica* na VI SEMAC;
- Coautoria de um trabalho intitulado *Cultivo da microalga Chlorella vulgaris para sequestro de carbono* apresentado no XI Seminário de Pesquisa em Engenharia Química – SEPEQ 2019;
- Participação no I Circuito de Palestras da Engenharia Química (CIPEQ) online, realizado de 03/06/2020 a 29/06/2020 pelo Centro Acadêmico de Engenharia Química da UTFPR - Londrina;
- Participação no curso *Formação White Belt Six Sigma* realizado em julho de 2020 pela RL&Associados.

