

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO

PAULO EDUARDO FERREIRA

**ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE CURA EM SISTEMAS
POLIMÉRICOS BASEADOS EM RESINA EPÓXI**

São Paulo

2005

Paulo Eduardo Ferreira

Estudo cinético da reação de cura em sistemas poliméricos
baseados em resina epóxi

PAULO EDUARDO FERREIRA

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE CURA EM SISTEMAS
POLIMÉRICOS BASEADOS EM RESINA EPÓXI

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas
Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, para obtenção
do título de Mestre em Processos Industriais.

Área de concentração: Desenvolvimento e otimização de
processos industriais

Orientador: Dr. João Guilherme Rocha Poço

São Paulo

2005

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Centro de Informação Tecnológica do
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

F383e Ferreira, Paulo Eduardo

Estudo cinético da reação de cura em sistemas poliméricos baseados em resina epóxi. / Paulo Eduardo Ferreira. São Paulo, 2005.

97p.

Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Desenvolvimento e Otimização de Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr João Guilherme Rocha Poço.

1. Resina epóxi 2. Tinta em pó 3. Reação de cura 4. Análise térmica 5. Cinética química 6. Calorimetria exploratória diferencial – DSC 7. Sistema epóxi-dicianodiamida 8. Sistema epóxi-fenólico 9. Polimerização 10. Tese I. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Centro de Aperfeiçoamento Tecnológico II. Título

Aos meus amados pais Paulo e LÍvia.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão a algumas pessoas que contribuíram para que os objetivos estabelecidos para este projeto de mestrado profissional fossem atingidos.

Ao Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço, pela orientação inteligente e objetiva e pelo incentivo durante o projeto.

Aos meus familiares, pelos sábios conselhos que me permitiram conciliar de forma muito positiva as atividades deste projeto com minha vida profissional.

Aos meus amigos, pelas palavras de incentivo.

RESUMO

A cinética de reação de uma resina epóxi do tipo diglicidil éter de bisfenol-A curada com diferentes endurecedores foi estudada por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os sistemas estudados consistiram em duas amostras da resina epóxi misturadas em quantidades estequiométricas com os endurecedores (ou agentes de cura) dicianodiamida e fenólico.

Os dados obtidos experimentalmente por meio de ensaios dinâmicos, com diferentes razões de aquecimento, e isotérmico, a determinadas temperaturas, foram aplicados nos modelos cinéticos de Borchardt e Daniels, Kissinger e isotérmico de ordem n .

Os parâmetros obtidos por meio de modelos cinéticos foram utilizados na construção de curvas de cura para ambos os sistemas. As curvas de cura teóricas obtidas foram então comparadas com as curvas experimentais, obtidas via calorimetria exploratória diferencial por meio da combinação das técnicas isotérmica e dinâmica.

Parâmetros das reações, como entalpia e faixa de temperatura, também foram determinados.

Palavras-chave: Resina epóxi; Reações de cura; Cinética química; DSC; Modelos cinéticos;

ABSTRACT

Kinetic study of the curing reactions of polymer systems based on epoxy resins.

Kinetics of the reactions of an epoxy resin from diglycidylether of bisphenol-A cured with different hardeners were studied by means of differential scanning calorimetry (DSC).

The studied systems consisted of two samples of the epoxy resin mixed in stequiometric quantities with dicyandiamide and phenolic hardeners.

The experimental data obtained from dynamic runs using various heating rates and isothermal runs at previously selected temperatures were applied to the following kinetic models: Borchardt and Daniels, Kissinger and isothermal of *n*th-order

The parameters obtained through the models, activation energy and pre-exponential factor, were used to calculate the curing curves for both systems. The resulting theoretical curves were then compared to the experimental curves, which were obtained by DSC through a combination of dynamic and isothermal runs.

Reactions parameters such as enthalpy and temperature interval were also determined.

Key words: Epoxy resin; Curing reactions; Chemical kinetics; DSC; Kinetic models;

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1.	Mecanismo de aplicação eletrostática por efeito corona (YE & DOMNICK, 2003).....	21
Figura 2.2	Processo de formação de filme em tintas em pó (LEE et al, 1999).....	22
Figura 2.3	Esquema interno de uma extrusora (DILLON, 2002).....	24
Figura 2.4	Processo de fabricação de tintas em pó (DOW PLASTICS, 2004).....	25
Figura 2.5	Estrutura química do grupo glicidila.....	27
Figura 2.6	Estrutura química de uma resina epóxi tipo DGEBA.....	28
Figura 2.7	Estrutura química de uma resina epóxi fenol novolac.....	28
Figura 2.8	Estrutura química de uma resina epóxi cresol novolac.....	28
Figura 2.9	Estrutura química de um endurecedor fenólico.....	29
Figura 2.10	Mecanismo de cura epóxi-fenólico.....	29
Figura 2.11	Reação geral de adição entre grupo amina e o anel epoxídico (DEGUSSA FINE CHEMICALS,2004).....	30
Figura 2.12	Estrutura química da dicianodiamida.....	30
Figura 2.13	Mecanismo de cura epóxi-amina (FLAMMERSHEIM, 1998).....	31
Figura 2.14	Variação da temperatura de transição vítrea com a massa molecular do polímero formado durante uma reação de cura.....	32
Figura 2.15	Variação da temperatura de transição vítrea em função da conversão durante uma reação de cura.....	32

Figura 2.16	Esquema de uma célula de DSC do tipo fluxo de calor (BLAINE, 2005).....	37
Figura 2.17	Esquema de uma célula de DSC do tipo compensação de potência (BLAINE, 2005).....	38
Figura 2.18	Representação dos parâmetros obtidos para aplicação no modelo de Borchardt e Daniels.....	40
Quadro 3.1	Propriedades físico-químicas da resina epóxi selecionada (DOW PLASTICS, 2004).....	46
Quadro 3.2	Propriedades físico-químicas da dicianodiamida.....	46
Quadro 3.3	Propriedades físico-químicas do endurecedor fenólico (DOW PLASTICS, 2004).....	47
Quadro 3.4	Quantidades relativas de resina e endurecedor utilizadas nas amostras.....	47
Figura 3.5	Determinação dos parâmetros de <i>onset</i> e <i>endset</i> (BELDER & RUTTEN & PERERA, 2001).....	49
Figura 3.6	Exemplo curvas de conversão para experimentos dinâmicos com DSC (ROȘU et al, 2002).....	50
Figura 4.1	Curvas obtidas via experimentos dinâmicos com DSC para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	52
Figura 4.2	Curvas de conversão em função da temperatura para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	54
Figura 4.3	Transição vítrea do sistema epóxi-dicianodiamida com eliminação de tensões residuais.....	55
Figura 4.4	Avaliação do efeito cinético de compensação para os experimentos dinâmicos com dicianodiamida.....	56
Figura 4.5	Análise cinética pelo modelo de Kissinger para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	57
Figura 4.6	Curva isotérmica a 180°C para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	58

Figura 4.7	Curva isotérmica a 200°C para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	59
Figura 4.8	Curva de Arrhenius para os experimentos DSC isotérmicos com o sistema epóxi-dicianodiamid.....	60
Figura 4.9	Curva de conversão para a temperatura isotérmica de 180°C com o sistema epóxi-dicianodiamida.....	61
Figura 4.10	Efeito cinético de compensação envolvendo os experimentos dinâmicos, isotérmico e com as técnicas combinadas.....	64
Figura 4.11	Relação entre a energia de ativação e conversão da reação para cura isotérmica a 180°C do sistema epóxi- dicianodiamida.....	65
Figura 4.12	Curvas de conversão teóricas para o sistema epóxi-dicianodiamida a 180°C, calculadas a partir dos experimentos dinâmicos de DSC	65
Figura 4.13	Curvas de conversão teóricas para o sistema epóxi-dicianodiamida a 200°C, calculadas a partir dos experimentos dinâmicos de DSC.....	66
Figura 4.14	Comparação entre curvas de conversão simuladas por meio dos experimentos dinâmicos e curva experimental para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	66
Figura 4.15	Comparação entre as curvas de conversão isotérmicas obtidas experimentalmente e simuladas para o sistema epóxi-dicianodiamida para a temperatura de 180°C.....	67
Figura 4.16	Curvas dinâmicas obtidas para o sistema epóxi-fenólico.....	68
Figura 4.17	Curvas de conversão em função da temperatura para o sistema epóxi-fenólico.....	69
Figura 4.18	Transição vítrea do sistema epóxi-fenólico sem eliminação de tensões residuais.....	70
Figura 4.19	Transição vítrea do sistema epóxi-fenólico com eliminação de tensões residuais.....	70
Figura 4.20	Análise cinética pelo método de Kissinger para o sistema epóxi-fenólico.....	72

Figura 4.21	Curva isotérmica para a temperatura de 110°C para o sistema epóxi-fenólico.....	73
Figura 4.22	Curva isotérmica para a temperatura de 130°C para o sistema epóxi-fenólico.....	73
Figura 4.23	Análise de Arrhenius para os experimentos isotérmicos com o sistema epóxi-fenólico.....	74
Figura 4.24	Curva de conversão experimental para cura isotérmica a 110°C com o sistema epóxi-fenólico.....	76
Figura 4.25	Relação entre a energia de ativação e conversão da reação para cura isotérmica a 110°C do sistema epóxi-fenólico.....	77
Figura 4.26	Curva de conversão experimental para cura isotérmica a 130°C com o sistema epóxi-fenólico.....	78
Figura 4.27	Relação entre a energia de ativação e conversão da reação para cura isotérmica a 130°C do sistema epóxi-fenólico.....	79
Figura 4.28	Curvas de conversão teóricas para o sistema epóxi-fenólico a 110°C, calculadas a partir dos experimentos dinâmicos.....	80
Figura 4.29	Curvas de conversão teóricas para o sistema epóxi-fenólico a 130°C, calculadas a partir dos experimentos dinâmicos.....	81
Figura 4.30	Comparação entre curvas de conversão simuladas por meio dos experimentos dinâmicos e curva experimental para o sistema epóxi-fenólico a 110°C.....	82
Figura 4.31	Comparação entre as curvas de conversão isotérmicas, obtida experimentalmente e simulada para o sistema epóxi-fenólico a 110°C.....	82
Figura 4.32	Comparação entre curvas de conversão simuladas por meio de experimentos dinâmicos e curva experimental para o sistema epóxi-fenólico a 130°C.....	83
Figura 4.33	Comparação entre as curvas de conversão isotérmicas obtidas experimentalmente e simuladas para o sistema epóxi-fenólico a 130°C.....	83

Quadro 5.1	Dados das reações obtidos por meio de calorimetria exploratória diferencial.....	84
Quadro 5.2	Resumo dos resultados obtidos pelas análises cinéticas.....	85
Figura 6.1	Curva obtida via DSC para a amostra epóxi-dicianodiamida sem extrusão.....	89
Figura 6.2	Curva dinâmica a 5°C/min para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	90
Figura 6.3	Curva dinâmica a 10°C/min para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	90
Figura 6.4	Curva dinâmica a 15°C/min para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	91
Figura 6.5	Curva dinâmica a 20°C/min para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	91
Figura 6.6	Curva dinâmica a 5°C/min para o sistema epóxi-fenólico.....	92
Figura 6.7	Curva dinâmica a 10°C/min para o sistema epóxi-fenólico.....	93
Figura 6.8	Curva dinâmica a 15°C/min para o sistema epóxi-fenólico.....	93
Figura 6.9	Curva dinâmica a 20°C/min para o sistema epóxi-fenólico.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Evolução das tintas em pó ao longo das últimas décadas (KIEFER, 2003).....	20
Tabela 2.2	Comparativo entre as principais classes de tintas em pó.....	26
Tabela 2.3	Influência do volume livre em algumas propriedades dos materiais poliméricos.....	33
Tabela 2.4	Técnicas empregadas em análise térmica e parâmetros medidos (MOTHÉ & de AZEVEDO, 2002).....	35
Tabela 4.1	Dados da reação fornecidos pelo software de análise térmica para os experimentos dinâmicos com dicianodiamida.....	53
Tabela 4.2	Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de Borchardt e Daniels para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	55
Tabela 4.3	Análise cinética pelo modelo de Kissinger para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	57
Tabela 4.4	Dados obtidos nos experimentos isotérmicos para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	59
Tabela 4.5	Resultados obtidos pelo método dinâmico para cura isotérmica a 180°C para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	61
Tabela 4.6	Progresso da reação de cura isotérmica a 180°C para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	62
Tabela 4.7	Parâmetros cinéticos da cura isotérmica a 180°C para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	63
Tabela 4.8	Dados da reação fornecidos pelo software de análise térmica para os experimentos dinâmicos com endurecedor fenólico.....	68
Tabela 4.9	Parâmetros cinéticos obtidos por meio do modelo de Borchardt e Daniels para o sistema epóxi-fenólico.....	71
Tabela 4.10	Análise cinética pelo método de Kissinger para o sistema epóxi-fenólico.....	71
Tabela 4.11	Dados obtidos nos experimentos isotérmicos para o sistema epóxi-fenólico.....	74
Tabela 4.12	Resultados obtidos pelo método dinâmico para cura isotérmica a 110°C para o sistema epóxi-fenólico.....	75

Tabela 4.13	Progresso da reação de cura isotérmica a 110°C para o sistema epóxi-fenólico.....	75
Tabela 4.14	Parâmetros cinéticos da cura isotérmica a 110°C para o sistema epóxi-fenólico.....	76
Tabela 4.15	Resultados obtidos pelo método dinâmico para cura isotérmica a 130°C para o sistema epóxi-fenólico.....	77
Tabela 4.16	Progresso da reação de cura isotérmica a 130°C para o sistema epóxi fenólico.....	78
Tabela 4.17	Parâmetros cinéticos da cura isotérmica a 130°C para o sistema epóxi-fenólico.....	79

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da curva de análise térmica na equação (1)
α	Conversão da reação (%)
β	Taxa de aquecimento nos experimentos dinâmicos com DSC (°C/min)
$d\alpha/dt$	Taxa de reação, variação da conversão com o tempo
dH/dt	Altura do pico da curva DSC na temperatura T (mW)
ΔH_0	Calor total desprendido na reação, correspondente à integral da curva DSC (mW)
ΔH	Calor total na equação (1) (cal)
ΔH_T	Calor desprendido até uma temperatura T , correspondente à integral da curva DSC até uma certa temperatura (mW)
E_a	Energia de ativação (kJ/mol)
$f(\alpha)$	Função representando o mecanismo da reação
$g(\alpha)$	Função para a conversão em modelos cinéticos integrais
K	Coeficiente de transferência de calor na equação (1) (cal/°C min)
k_i	Constante isocinética
$k(T)$	Constante de velocidade
m, n	Ordem de reação
R	Constante geral dos gases (8,314 J / mol K)
t	Tempo (min)
T	Temperatura (°C)
T_i	Temperatura isocinética
Z	Fator de frequência ou fator pré-exponencial

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO	16
---------------------------	----

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Tintas em pó	18
2.1.1 Introdução.....	18
2.1.2 Início e evolução da tecnologia.....	19
2.1.3 Aplicação eletrostática.....	21
2.1.4 Formação do filme.....	22
2.1.5 Princípios de formulação.....	23
2.1.6 Processo de fabricação.....	24
2.1.7 Aplicações e mercados.....	26
2.2 Sistemas epoxídicos utilizados em tintas em pó	27
2.2.1 Resinas epóxi.....	27
2.2.2 Sistemas de cura.....	29
2.2.2.1 Agente de cura fenólico.....	29
2.2.2.2 Dicianodiamida e o mecanismo epóxi amina.....	30
2.3 Reações de cura	31
2.4 Análise térmica e cinética química	34
2.4.1 Introdução.....	34
2.4.2 O experimento de Borchardt e Daniels.....	36
2.4.3 Calorimétrica exploratória diferencial: considerações sobre equipamento.....	36
2.4.4 Modelos cinéticos.....	38
2.4.3.1 Borchardt e Daniels.....	39
2.4.3.2 ASTM E698.....	41
2.4.3.3 Kissinger.....	41
2.4.3.4 Isotérmico.....	42
2.5 O efeito cinético de compensação.....	43

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
3.1 Introdução	45
3.2 Sistemas estudados	45
3.3 Preparação das amostras	47
3.4 Experimentos com DSC	48
3.4.1 Experimentos dinâmicos.....	48
3.4.2 Experimentos isotérmicos.....	49
3.4.3 Experimentos com técnicas combinadas.....	50
3.5 Curvas de conversão	50

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 Sistema epóxi-dicianodiamida	52
4.1.1 Experimentos dinâmicos.....	52
4.1.1.1 Determinação da temperatura de transição vítrea.....	54
4.1.1.2 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Borchardt e Daniels.....	55
4.1.1.3 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger.....	56
4.1.2 Experimentos isotérmicos.....	58
4.1.3 Experimentos com técnicas combinadas.....	61
4.1.4 Simulação de cura isotérmica por meio das curvas de conversão.....	65
4.2 Sistema epóxi-fenólico	67
4.2.1 Experimentos dinâmicos.....	68
4.2.1.1 Determinação da temperatura de transição vítrea.....	69
4.2.1.2 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Borchardt e Daniels.....	71
4.2.1.3 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger.....	71
4.2.2 Experimentos isotérmicos.....	72
4.2.3 Experimentos com técnicas combinadas.....	75
4.2.4 Simulação de cura isotérmica por meio das curvas de conversão.....	80

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES	84
5.1 Sistema epóxi-dicianodiamida	86
5.2 Sistema epóxi-fenólico	87
5.3 Conclusões gerais e recomendações	87

REFERÊNCIAS	89
--------------------------	----

ANEXOS	92
---------------------	----

Anexo A Avaliação da influência do processo de extrusão na preparação das amostras.....	92
Anexo B Curvas DSC dinâmicas para o sistema epóxi-dicianodiamida.....	93
Anexo C Curvas DSC dinâmicas para o sistema epóxi-fenólico.....	95

Capítulo 1

1 Introdução

Atualmente o setor de tintas em pó é o segmento de maior crescimento no mercado de tintas industriais e decorativas, devido principalmente às questões ambientais e ao alto rendimento no processo de aplicação. Ambas as vantagens são advindas principalmente do fato de que as tintas em pó não utilizam solventes orgânicos em sua composição.

As formulações de tintas em pó consistem de um sistema de cura formado por resina e endurecedor, o qual é responsável pelas principais propriedades do revestimento final, além de pigmentos, aditivos e cargas minerais.

O processo de aplicação dá-se por pulverização eletrostática, onde as partículas de pó adquirem carga elétrica negativa por meio de um campo elétrico (efeito corona), e depositam-se sobre o substrato aterrado. Para que ocorra a formação do filme de revestimento, faz-se necessária a aplicação de energia, geralmente na forma de calor. Inicialmente, o material em pó depositado torna-se líquido e flui sobre o substrato. Devido à contínua formação de ligações reticulares (reação de cura), a massa molecular do material aumenta até que o escoamento cesse. Por fim, a reação continua até que o filme esteja completamente curado.

A reação de cura das tintas em pó consiste numa polimerização semelhante à que ocorre na vulcanização da borracha, na qual grupos funcionais de um monômero reagem com um agente reticulante formando uma estrutura tridimensional. Durante a reação, o aumento no número de ligações formadas, caracterizado pelo aumento na densidade de reticulação, causa a elevação da massa molecular do material até um valor considerado infinito.

Devido a propriedades como resistência química, elétrica e térmica, além de ótima adesão a diferentes tipos de materiais, as resinas epoxídicas encontram larga utilização como adesivos, laminados e revestimentos. Especificamente neste último campo, as resinas epóxi encontram sua principal aplicação na proteção anticorrosiva. Produtos derivados desses polímeros possuem, além da resistência química, excelentes propriedades mecânicas como resistência ao impacto e flexibilidade (deformação sem propagação de trincas).

As principais resinas epóxi utilizadas no segmento de tintas em pó são as do tipo DGEBA (diglicidil éter de bisfenol-A) e as novolacas. As primeiras são as mais comumente utilizadas, e apresentam um equilíbrio entre propriedades mecânicas e de resistências química e térmica. As resinas novolacas são multifuncionais, ou seja, apresentam mais anéis epoxídicos (também chamados grupos glicidila) além dos dois situados nas extremidades das moléculas. Por essa razão estas resinas geram revestimentos com densidade de reticulação maiores que as do tipo DGEBA, e conseqüentemente com maiores resistências química e térmica.

Na família de revestimentos que têm por base uma resina epóxi, a aplicação final do produto acabado não é determinada apenas pelo tipo de resina escolhida, mas também pelo tipo de endurecedor, também chamado agente de cura. Existem no mercado de tintas em pó duas classes de produtos largamente utilizados como agentes de cura para resinas epóxi: a dicianodiamida e os endurecedores fenólicos.

A dicianodiamida é conhecida entre os químicos formuladores de tintas em pó como um produto que gera revestimentos com alta densidade de reticulação e, conseqüentemente, alta resistência a solventes. Outra característica bastante acentuada neste tipo de endurecedor é a dificuldade de processamento, pois possui baixa solubilidade no meio ligante (resina).

Os endurecedores fenólicos são sempre utilizados quando o revestimento possui altos requisitos de resistência mecânica, principalmente flexibilidade, pois possuem uma estrutura molecular linear de cadeia longa.

A relação entre o processo de formação do filme e a performance do revestimento torna os estudos das reações de cura importantes no desenvolvimento de produtos. No segmento de tintas em pó, uma das vantagens de se conhecer o comportamento de uma reação de cura é a possibilidade de se fazer previsões sobre o tempo necessário para se atingir determinada conversão em uma temperatura selecionada.

Para realização do presente trabalho, a técnica escolhida para estudar uma reação de cura foi a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a qual é baseada no princípio de que a taxa de reação é proporcional à diferença entre o fluxo de calor que entra e sai de uma amostra a ser analisada.

O objetivo dos experimentos é estudar as reações de cura de uma resina epóxi envolvendo os endurecedores dicianodiamida e fenólico por meio de análise térmica. Foi possível, por meio das técnicas experimentais e dos modelos escolhidos, determinar parâmetros cinéticos e faixa de temperatura em que a reação ocorre, a energia liberada e definir um modelo que represente a cura isotérmica dos produtos em qualquer temperatura.

Capítulo 2

2 Revisão bibliográfica

2.1 Tintas em pó

Os materiais classificados como tintas, segundo FAZENDA e DINIZ (1995), podem ser definidos como composições líquidas, geralmente viscosas, constituídas por um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato.

A utilização de tintas pela humanidade remonta há milhares de anos. Conforme descrevem FAZENDA e DINIZ (1995), o principal objetivo dos materiais utilizados primordialmente como tintas era de melhoria estética nas peças revestidas. Posteriormente, em áreas onde as condições climáticas eram mais severas, as tintas começaram a ser aplicadas com o propósito de conferir proteção contra a deterioração pela ação do tempo.

2.1.1 Introdução

A definição dada por FAZENDA e DINIZ (1995) é bastante completa se aplicada às tintas líquidas, mas torna-se obsoleta se utilizada para descrever a classe de tintas em geral, devido ao desenvolvimento das tintas em pó.

O conceito de revestimento de superfícies utilizando material polimérico sólido em pó surgiu na década de 50, mas só a partir dos anos 70 é que esta tecnologia apresentou significativo crescimento, impulsionado pela necessidade de redução dos índices de poluição da água e do ar.

Questões relativas ao meio-ambiente são, de fato, as principais vantagens das tintas em pó, pois estas dispensam a utilização de solventes em sua formulação.

Dentre outras vantagens das tintas em pó, segundo FAZENDA (1995, vol.2, cap.27), destacam-se ainda:

- alto rendimento: tintas líquidas são constituídas em até 40% por solventes, que se perdem por evaporação durante a secagem. As partículas de tinta em pó não aderidas à superfície podem ser reaproveitadas por meio de um sistema de recirculação, tornando-se bastante comum uma linha de aplicação atingir rendimentos de até 98%.
- processos de aplicação simples, que podem ser facilmente automatizados.
- redução considerável do risco de incêndio e do porte da instalação de aplicação, por dispensar a instalação da zona de *flash off* (evaporação de solvente).

Entretanto, a utilização de tintas em pó apresenta também algumas restrições, como a dificuldade na padronização de cor e na pintura de partes internas de objetos.

Os principais componentes das tintas em pó utilizadas atualmente são a resina e o endurecedor, entretanto pigmentos e aditivos possuem grande importância nas propriedades do revestimento. A reação de reticulação, que consiste na formação de ligações químicas entre as moléculas de resina promovida pelo endurecedor, é o fenômeno responsável pela formação do revestimento.

O processo de aplicação dá-se por atração eletrostática entre as partículas sólidas da tinta, as quais são carregadas eletricamente, e o substrato, que deve possuir condutividade elétrica.

A cura pode ser realizada utilizando-se estufas, câmaras de radiação ultravioleta ou por infravermelho, sendo que o processo mais comumente utilizado emprega estufas de convecção de calor.

As tintas em pó apenas atingem suas propriedades ótimas após o filme de revestimento formado estar completamente curado. O grau de cura adquire grande importância, pois influencia as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e a resistência ao intemperismo.

2.1.2 Início e evolução da tecnologia

O advento das tintas em pó ocorreu em meados da década de 50. Os produtos iniciais eram formados por materiais termoplásticos, principalmente vinílicos e poliolefinas, não sofrendo nenhuma transformação química durante a formação do revestimento. O processo de produção era simples, e a aplicação do material era realizada por leito fluidizado. Entretanto, as propriedades do revestimento eram insatisfatórias, gerando uma transição para as formulações termoconvertíveis.

A tecnologia de tintas em pó termoconvertíveis surgiu no final da década de 50 nos Estados Unidos, envolvendo produtos constituídos por uma mistura seca de resina sólida, endurecedor e pigmentos, também aplicados por um processo de leito fluidizado (FAZENDA, 1995, vol.2, cap.27).

A primeira patente norte-americana foi obtida em 1958, sendo os direitos exclusivos sobre o processo licenciados à *The Polymer Corp.* em Reading, na Pensilvânia.

Na época, a tecnologia possuía grandes limitações técnicas. A principal delas era a heterogeneidade da mistura sólida, fazendo com que seus componentes fossem segregados por tamanho e peso, alterando a composição da mistura à medida que esta era aplicada. O resultado era uma grande inconsistência nas propriedades do revestimento, além de um péssimo acabamento superficial. Técnicas de produção eram ineficazes e não eram aperfeiçoadas, gerando baixo volume de produção.

O quadro começou a evoluir a partir da década de 60, graças a importantes avanços realizados pela Shell na área de formulação. Conforme descreve FAZENDA (1995, vol.2, cap.27), a empresa desenvolveu um novo processo de produção

denominada método da fusão, onde as matérias-primas (ainda constituídas apenas por resina epóxi, endurecedor e pigmentos) eram misturadas a uma temperatura acima do ponto de amolecimento da resina e do endurecedor, mas insuficiente para dar início à reação de cura.

O método da fusão deu origem, em 1964, ao processo de extrusão, atualmente responsável pela totalidade da produção mundial de tintas em pó. Em 1962 foi a vez do processo de aplicação sofrer um significativo avanço tecnológico, com a introdução do sistema de pintura por revólver eletrostático.

Na década de 70 começaram a ser desenvolvidas formulações alternativas à epoxídica, destinadas a aplicações específicas: sistemas híbridos, baseados em resinas poliéster, sistemas poliéster puro, acrílicos e poliuretanos.

Na década de 80, os revestimentos do tipo poliéster puro curados com triglicidil isocianurato (TGIC) firmaram-se como padrão para aplicações que exigem resistência ao intemperismo. De forma geral, este sistema atingiu esta condição por apresentar propriedades balanceadas durante manufatura, aplicação, formação do filme e performance de revestimento. Dentre suas vantagens, destacam-se a boa homogeneidade durante o processo de extrusão, a formação de filmes com camadas de espessura regular e a excelente durabilidade pós-cura.

A partir da década de 90 começou a crescer a busca por agentes de cura alternativos, motivada por preocupações relativas à toxicidade do TGIC. O sistema a se estabelecer como a principal alternativa atóxica utiliza β -hidroxialquilamidas como agentes de cura. Os processos de aplicação também sofreram grandes avanços neste período, com o surgimento de linhas industriais extremamente automatizadas e rápidas.

As tintas em pó termoconvertíveis podem representar uma opção bastante atrativa em muitas aplicações industriais devido às excelentes propriedades do revestimento, como aderência ao substrato, resistência química e estabilidade térmica (NEAG & PRIME, 1991).

A tabela 2.1 apresenta uma síntese de como se deu a evolução da tecnologia de tintas em pó ao longo das décadas.

Tabela 2.1- Evolução das tintas em pó ao longo das últimas décadas (KIEFER, 2003)

Década	Química utilizada	Processo de manufatura	Modo de aplicação
50	Poliamida/vinil/Poliiolefinas	Moagem / mistura	Leito fluidizado
60	Epóxi	Extrusão	Pulverização eletrostática
70	Poliéster, híbridos, aditivos de fluidez	Moinhos classificadores	Cabines com ciclone, pulverização tribo
80	Acrílico, blendas termoplásticas, aditivos de aparência	Lotes reduzidos, controle de cor por computador	Cura por IR, filmes com espessura fina

Tabela 2.1 (cont.) - Evolução das tintas em pó ao longo das últimas décadas (KIEFER, 2003)

Década	Química utilizada	Processo de manufatura	Modo de aplicação
90	Silicones, metálicos, cura por radiação ultravioleta, PVDE, poliésteres avançados, agentes de cura e resinas inovadores	Leitos de lama, controle de distribuição de tamanhos de partícula	Automatização, rápidas mudanças de cor, “coil coating”, sistemas de alimentação inovadores

2.1.3 Aplicação eletrostática

Tintas em pó são comumente aplicadas em substratos metálicos na forma de partículas discretas, por pulverização eletrostática. A superfície a ser revestida é aterrada, formando um pólo positivo com potencial zero. As partículas de pó, já com um perfil granulométrico definido, são transportadas por uma corrente de ar e adquirem carga elétrica negativa ao passarem por um conjunto de eletrodos existentes na extremidade da pistola eletrostática, pela ionização do ar (efeito corona).

O equipamento é composto por um sistema gerador do campo eletrostático, pela pistola corona, por um reservatório de leito fluidizado onde o material em pó é armazenado e uma bomba de efeito Venturi, que realiza a sucção do material.

Existe ainda uma variação do sistema de aplicação descrito acima, onde as partículas de pó adquirem carga elétrica por fricção com uma superfície, geralmente constituída de PTFE e localizada no interior da pistola. Este sistema é conhecido como “tribo”.

A figura 2.1 ilustra o mecanismo de aplicação das tintas em pó por efeito corona.

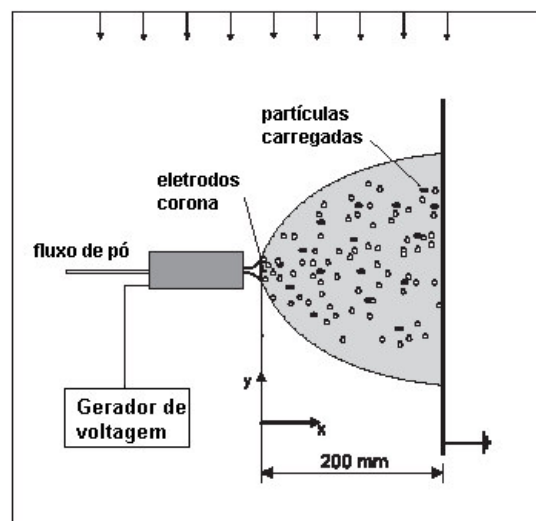


Figura 2.1 - Mecanismo de aplicação eletrostática por efeito corona (YE & DOMNICK, 2003)

2.1.4 Formação do filme

Após aderir ao substrato, as partículas passam do estado sólido para líquido pela aplicação de energia, tornando-se aptas a fluir e escoar sobre a superfície, formando um filme contínuo. Após um determinado período de tempo, a massa molecular do material aumenta a ponto de cessar o escoamento sobre o substrato, ocorrendo a chamada gelificação. A reação química entre as moléculas do polímero e do endurecedor continua, ocasionando a solidificação do filme.

O processo de formação do filme pode ser então dividido nas fases de coalescência das partículas de pó, nivelamento da camada líquida e formação da estrutura rígida do filme (LEE et al, 1999). Na fase de coalescência ocorre a passagem do material do estado sólido para o líquido; a fase de nivelamento consiste no escoamento do líquido sobre a superfície do substrato e por fim a fase de solidificação representa a complementação da reação de cura. A figura 2.2 ilustra as fases de formação do revestimento.

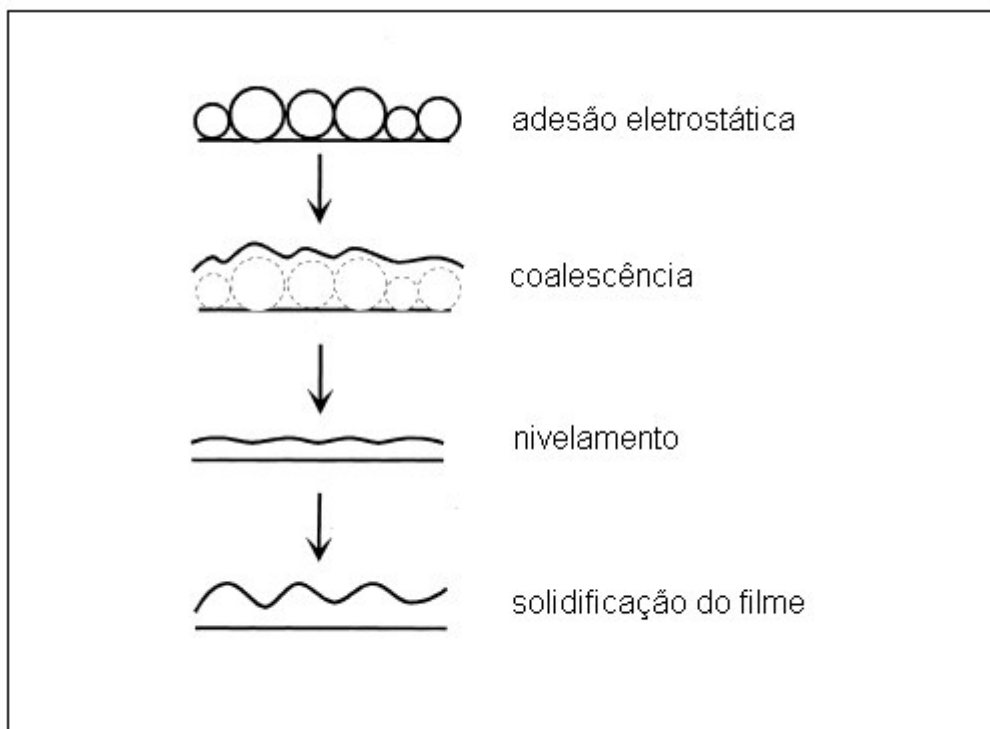


Figura 2.2 – Processo de formação de filme em tintas em pó (LEE et al, 1999).

Os fatores que governam a fase de coalescência são a temperatura de amolecimento da tinta, a viscosidade da tinta quando no estado liquefeito e o tamanho das partículas sólidas. O processo de nivelamento é influenciado pela viscosidade ao fundido da resina (viscosidade da resina quando no estado líquido), além de sua tensão superficial e a espessura de camada de pó depositada sobre o substrato (LEE et al, 1999).

2.1.5 Princípios de formulação

Os contínuos avanços em formulação de tintas em pó representados pelo desenvolvimento de novas matérias-primas resultaram em crescimento desta linha de produtos para novos mercados.

A correta formulação de um produto consiste em um equilíbrio das propriedades desejadas, principalmente no que tange a um aspecto de filme contínuo e sem defeitos, adesão ao substrato, resistência mecânica e resistência química.

As tintas em pó são classificadas quanto ao sistema polimérico básico que as compõe, ou seja, o tipo de resina utilizada: epóxi, poliéster, híbrida (epóxi-poliéster), poliuretano e acrílica. O sistema composto por resina e endurecedor (ou agente de cura) é o mais importante em uma formulação, pois é ele que define as principais características do produto acabado.

Entretanto, as formulações contêm ainda diversos outros componentes, todos com uma função bem definida no balanceamento das propriedades do produto acabado.

Catalisadores ou aceleradores são utilizados para alterar as características de cura do produto, como, por exemplo, reduzir a temperatura de cura ou diminuir o tempo necessário para cura completa em determinada temperatura.

Já os chamados aditivos de superfície visam promover a formação do filme de revestimento sem o aparecimento de defeitos na superfície deste. Os destaques nessa classe de matérias-primas são os aditivos baseados em acrilatos, utilizados na redução da tensão superficial do filme líquido (e conseqüentemente otimização da umectação do substrato) e os aditivos desgaseificantes como a benzoína, cuja função é a remoção de “bolhas” de material volatilizado durante o processo de cura.

Outros aditivos bastante importantes são os antioxidantes, responsáveis por inibir o amarelecimento (formação de coloração amarelada) do filme quando longos períodos de cura são utilizados. Este fenômeno é bastante pronunciado em produtos curados em estufas de circulação de ar, devido aos gases combustão formados principalmente por óxidos de nitrogênio.

Os pigmentos têm basicamente a função estética de conferir cor ao produto. Dentre eles destacam-se o dióxido de titânio (pigmento branco) e o negro de fumo (pigmento preto). Para tintas cromáticas existe uma infinidade de opções divididas em pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Por fim, as formulações de tinta em pó contêm ainda uma quantidade de cargas minerais, principalmente sulfato de bário e carbonato de cálcio, com o objetivo de reduzir custos.

Em resumo, tintas em pó são constituídas essencialmente por: resina, endurecedor, aditivos (de superfície e antioxidante), pigmentos e carga mineral.

2.1.6 Processo de fabricação

Praticamente a totalidade dos processos de manufatura de tintas em pó fundamenta-se em uma etapa de extrusão.

A cadeia produtiva pode ser dividida nas etapas de pesagem de matérias-primas, pré-mistura, extrusão, micronização (ou moagem) e peneiramento.

Inicialmente as matérias-primas são pesadas segundo uma determinada formulação para, em seguida, serem misturadas em um equipamento apropriado, como um moinho de facas. Esta etapa de pré-mistura deve promover uma homogeneização perfeita, resultando numa massa uniforme de material.

Após a pré-mistura, o material passa à etapa de extrusão propriamente dita, onde a homogeneização das matérias-primas é completada e os componentes são dispersos no meio ligante (resina). A dispersão é realizada na extrusora pelo fornecimento de calor e aplicação de força cisalhante por meio de rotação dos elementos de rosca.

A dispersão adequada do agente de cura é um fator crítico nesta etapa do processo, pois este deve estar uniformemente distribuído na pasta de resina a fim de que o revestimento final tenha uniformidade em suas propriedades.

As temperaturas na extrusora devem ser controladas para inibir a reação entre a resina e o endurecedor.

A estrutura de uma extrusora é ilustrada na figura 2.3. O equipamento é dividido em duas zonas: uma fria, onde o material é alimentado, e outra mantida a uma temperatura próxima ao ponto de amolecimento da resina. As partes denotadas como 1, 2 e 3 representam, respectivamente, as áreas de alimentação, compactação e mistura. Na área de compactação ocorre a aglomeração e amolecimento do material pela aplicação de força cisalhante e às vezes calor. A área de mistura representa a “fusão” da resina e dispersão dos componentes.

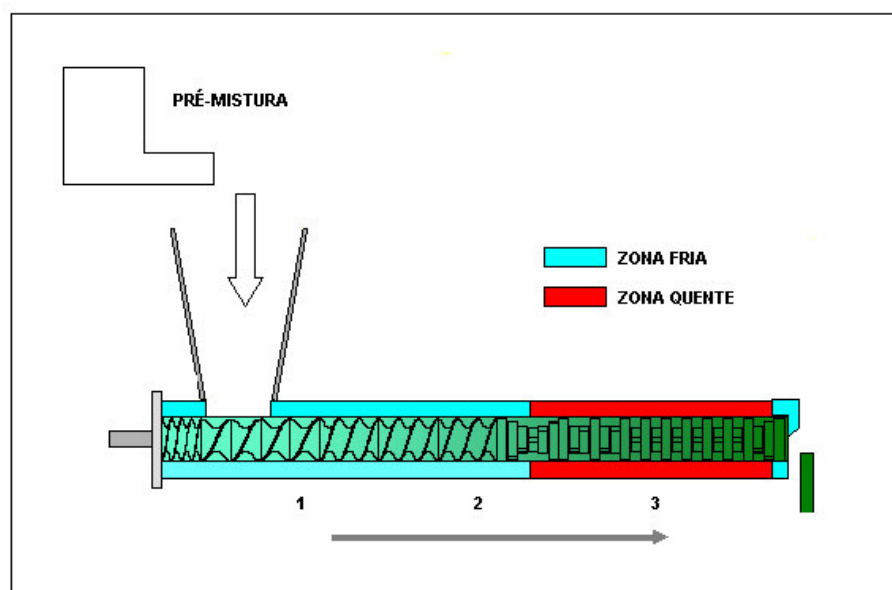


Figura 2.3 – Esquema interno de uma extrusora (DILLON, 2002).

Após deixar o canhão da extrusora, o material pastoso e quente é resfriado em rolos (calandras) e depositado sobre uma cinta na forma de uma folha plana contínua. Tanto as calandras como a cinta de transporte são resfriadas com água gelada.

O material resfriado e rígido é quebrado em pequenos flocos, para que possa ser transferido aos moinhos.

A etapa final do processo é o ajuste da distribuição de tamanhos de partícula, ou perfil granulométrico. Os flocos ou “chips” de material são transferidos por gravidade a um moinho (rotor) de martelos. O material particulado gerado pela quebra dos “chips” é transportado por um soprador até uma peneira, onde é classificado. O material particulado finamente dividido gerado no processo é coletado por meio de um sistema composto por ciclones e filtro de mangas.

O processo de fabricação de tintas em pó é ilustrado na figura 2.4.

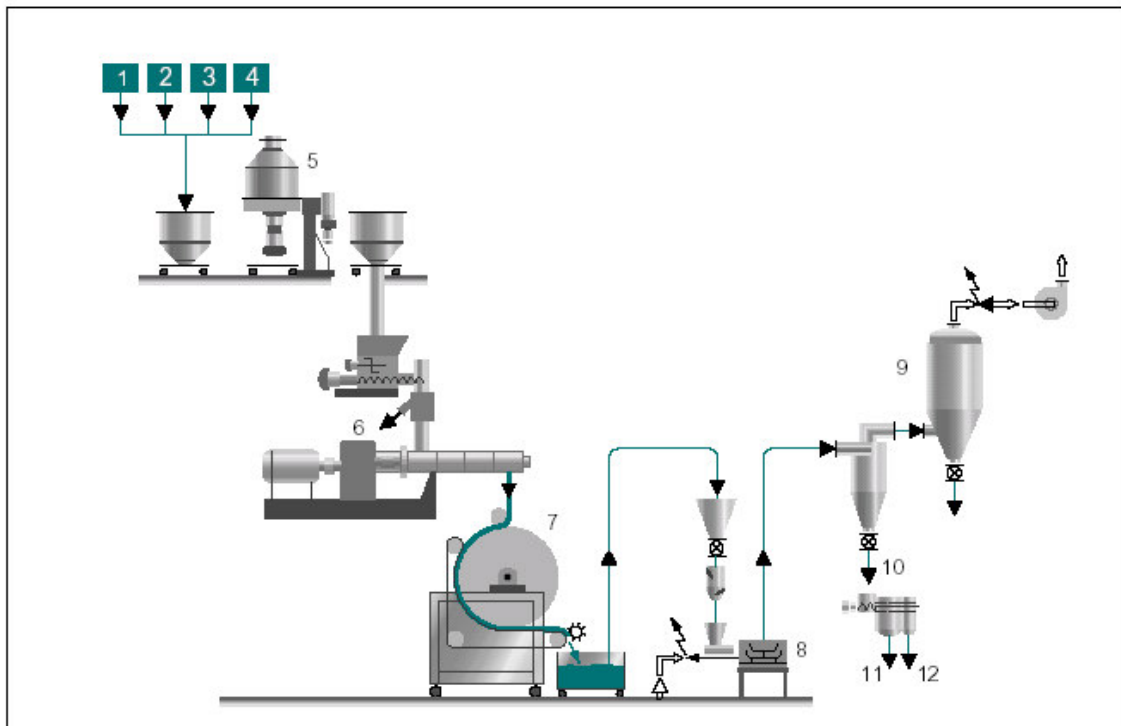


Figura 2.4 – Processo de fabricação de tintas em pó (DOW PLASTICS, 2004)
 Notação: 1,2,3,4 – adição de matérias-primas / 5 – pré-mistura / 6 – extrusão / 7 - resfriamento por calandra / 8 – moagem / 9 – coletor de finos / 10 – material proveniente do ciclone / 11 – produto final / 12 – material não peneirado e descartado.

2.1.7 Aplicações e mercados

As tintas em pó possuem um vasto campo de aplicação, apesar das limitações impostas pela necessidade de condutividade elétrica do substrato e das altas temperaturas necessárias para cura do material.

O mercado a que o produto se destina é o que determina suas principais características e, conseqüentemente, o tipo de formulação a ser utilizada.

As tintas em pó à base de poliéster tiveram sua aplicação voltada para arquitetura, pois apresentam excelente resistência à ação de intempéries (luz solar e luz ultravioleta).

Os produtos epoxídicos, devido à sua excelente resistência química, tiveram sua aplicação voltada à proteção anticorrosiva. As características de rigidez dielétrica das resinas epóxi também contribuíram para a aplicação destes produtos em isolamento elétrico.

Os sistemas híbridos, por sua vez, reúnem características medianas quanto à resistência à corrosão e ao intemperismo, bem como um custo bastante atrativo. Estes produtos são largamente utilizados no revestimento de eletrodomésticos.

As tintas em pó do tipo poliuretânico e acrílico praticamente não são utilizadas no mercado brasileiro, mas encontram alguma utilização em alguns países. As tintas baseadas em poliuretano são utilizadas como alternativas às tintas poliéster principalmente na Europa, pois apresentam boa resistência à ação do tempo. Já as tintas acrílicas em pó encontram aplicação nos Estados Unidos no mercado automotivo, em especial como vernizes para pintura de rodas.

A tabela 2.2 apresenta um comparativo entre algumas propriedades das classes de tintas em pó tratadas nesta seção.

Tabela 2.2 – Comparativo entre as principais classes de tintas em pó

Propriedade	Poliéster	Epóxi	Híbrido	Poliuretano	Acrílico
Resistência ao intemperismo	Muito bom	Muito ruim	Ruim	Bom	Excelente
Resistência à corrosão	Bom	Excelente	Bom	Bom	Bom
Resistência ao impacto	Excelente	Excelente	Excelente	Bom	Ruim
Flexibilidade	Excelente	Excelente	Excelente	Bom	Razoável
Adesão ao substrato	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Resistência a ácidos	Bom	Excelente	Muito bom	Razoável	Razoável
Resistência a álcalis	Razoável	Excelente	Muito bom	Ruim	Ruim
Resistência a solventes	Bom	Excelente	Muito bom	Razoável	Razoável

2.2 Sistemas epoxídicos utilizados em tintas em pó

Conforme relatado na seção anterior, as tintas em pó do tipo epoxídico têm como principal característica a resistência à corrosão. Entretanto, propriedades como adesão a substratos metálicos e resistência mecânica são também de suma importância. O balanço das propriedades desejadas num revestimento, com algumas sendo otimizadas em detrimento de outras, é conseguido pela escolha correta de resina e endurecedor.

Existe atualmente uma grande variedade de resinas epóxi e agentes de cura disponíveis, sendo que o sistema mais utilizado são as resinas tipo DGEBA (diglicidil éter de bisfenol-A) curadas com dicianodiamida.

2.2.1 Resinas epóxi

Uma resina epóxi pode ser definida como um composto líquido, sólido ou pastoso que possui dois ou mais grupos 1,2-epóxi (ou também chamados grupos glicidila). O grupo glicidila, característico das resinas epóxi, é ilustrado na figura 2.5.

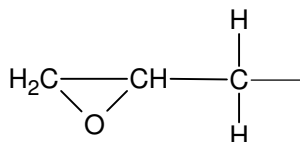


Figura 2.5 – Estrutura química do grupo glicidila

Esta classe de polímeros é largamente utilizada na indústria, destacando-se aplicações como adesivos, revestimentos e laminados nas indústrias de tintas, automotiva, aeroespacial e de embalagens.

Os principais tipos de resinas epóxi utilizadas em tintas são as de bisfenol-A e as chamadas novolacas.

A resina de bisfenol-A (DGEBA – diglicidil éter de bisfenol-A) é a mais utilizada comercialmente, sendo sintetizada pela reação do bisfenol-A, composto resultante da combinação de acetona com dois grupos fenólicos, e a epocloridrina, a qual é produzida a partir de propileno e cloro (FAZENDA, 1995, vol.1, cap.5).

As resinas do tipo DGEBA apresentam boa flexibilidade e resistência química. A estrutura química deste produto é apresentada na figura 2.6.

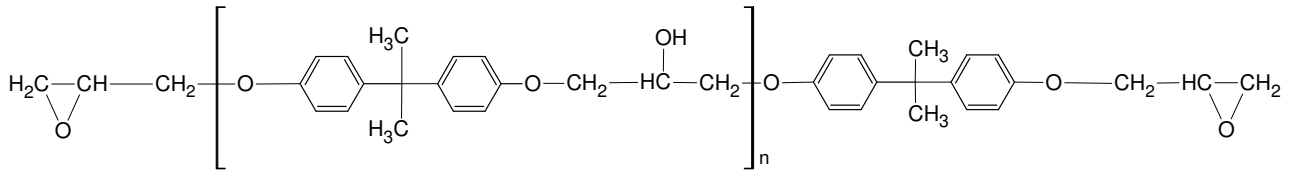


Figura 2.6 – Estrutura química de uma resina epóxi tipo DGEBA

As resinas novolacas são divididas em epóxi fenol novolac e epóxi cresol novolac. Ambas são multifuncionais (contém múltiplos grupos glicídila), e portanto geram revestimentos com alto grau de reticulação. Sendo assim, os produtos baseados nestas resinas apresentam estabilidade térmica e química maiores que aqueles baseados nas resinas tipo DGEBA.

Resinas epóxi são produzidas pela reação de uma resina fenólica com epícloridrina. A resina fenólica é sintetizada a partir de fenol e formaldeído. A figura 2.7 apresenta a estrutura química de uma resina epóxi fenol novolac.

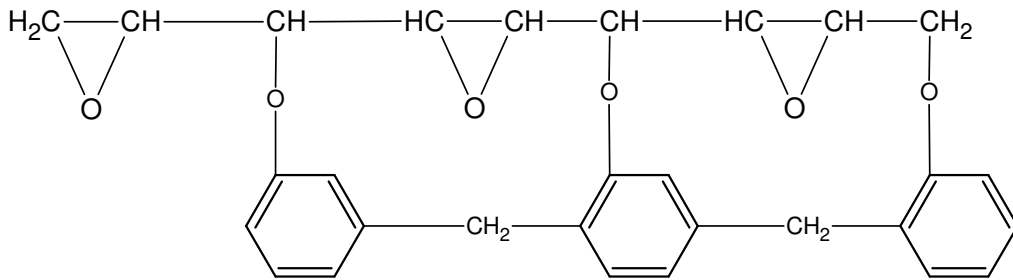


Figura 2.7 – Estrutura química de uma resina epóxi fenol novolac.

As resinas epóxi cresol novolac apresentam estabilidade térmica e resistência química ainda maiores que as epóxi fenol novolac, devido à presença de grupos metila. A figura 2.8 apresenta a estrutura química de uma resina epóxi cresol novolac.

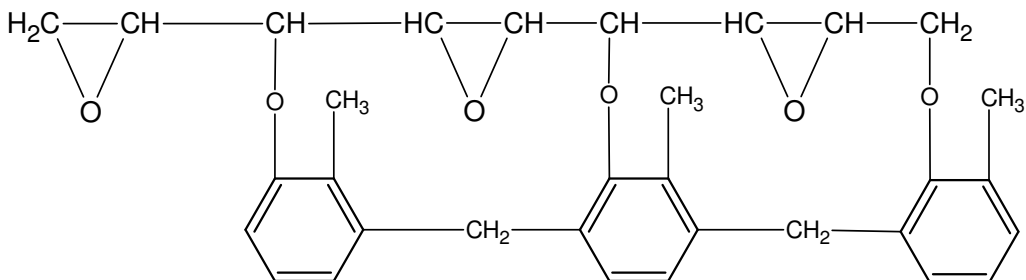


Figura 2.8 – Estrutura química de uma resina epóxi cresol novolac

2.2.2 Sistemas de cura

O processo de cura em sistemas epoxídicos envolve uma reação dos grupos epóxi terminais da resina com os grupos ativos ou funcionais do endurecedor.

A escolha do agente de cura é determinante para o sucesso de determinada aplicação, pois é este que determina o tipo de ligação a ser formada e o grau de reticulação entre as cadeias de resina.

2.2.2.1 Agente de cura fenólico

Compostos fenólicos utilizados na reticulação de resinas epóxi possuem a estrutura apresentada na figura 2.9.

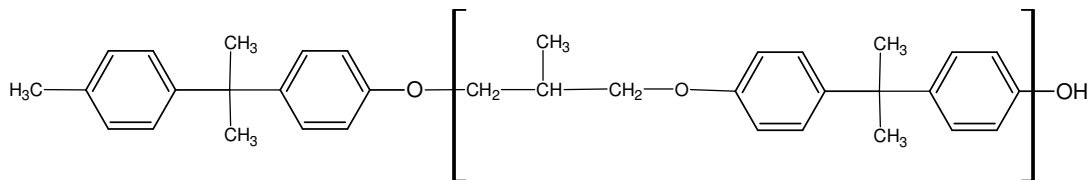


Figura 2.9 - Estrutura química de um endurecedor fenólico

A reação entre a resina epóxi e o endurecedor fenólico é normalmente catalisada, pois sua taxa de reação é baixa em condições economicamente viáveis de temperatura. Entretanto, os grupos epóxi da resina reagem rapidamente com os grupos hidroxila do endurecedor fenólico na presença de catalisadores básicos.

A reação é iniciada com o catalisador reagindo com o grupo fenólico, formando como intermediário um íon fenóxido, o qual reage com o anel epoxídico, gerando um íon alcóxido. Este, por fim, reage com outro grupo fenólico, repetindo o ciclo até que todos os grupos hidroxila sejam consumidos. As reações que compõem o mecanismo epóxi-fenólico são mostradas na figura 2.10.

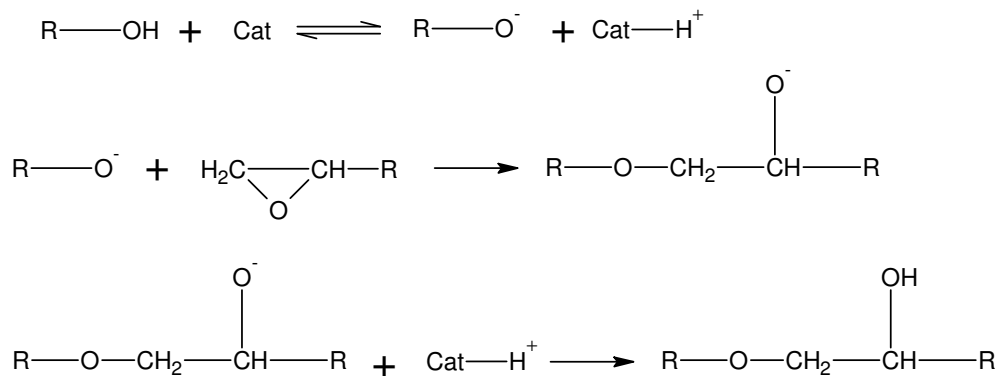


Figura 2.10 – Mecanismo de cura epóxi-fenólico

2.2.2.2 Dicianodiamida e o mecanismo epóxi-amina

Os agentes de cura de uso industrial mais importantes contêm em sua molécula grupos amina ativos, os quais formam unidades 2-hidróxi aminas quando reagidos com o anel epoxídico (DEGUSSA FINE CHEMICALS, 2004). A reação geral de adição pode ser descrita pela figura 2.11.

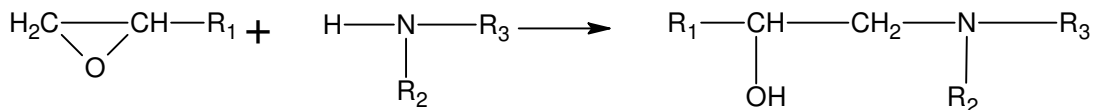


Figura 2.11 – Reação geral de adição entre grupo amina e o anel epoxídico (DEGUSSA FINE CHEMICALS, 2004).

A dicianodiamida é o endurecedor para resina epóxi para cura a altas temperaturas mais utilizado no mundo (DEGUSSA FINE CHEMICALS, 2004). Devido a sua baixa basicidade e pouca solubilidade na resina, a reação de cura com epóxi só ocorre a temperaturas a partir de 180°C. A molécula de dicianodiamida é apresentada na figura 2.12.

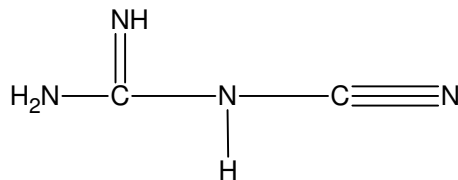


Figura 2.12 – Estrutura química da dicianodiamida (FAZENDA,1995).

A molécula de dicianodiamida, como pode ser observado acima, contém 3 grupos com nitrogênio e hidrogênio que podem reagir com um anel epoxídico. O mecanismo de cura é bastante complexo, envolvendo reações de adição tanto com o anel epoxídico quanto com o grupo hidroxila existente na molécula de resina epóxi, e simultaneamente essas reações catalisam a reação entre dois grupos epóxi (FAZENDA,1995).

A complexidade do mecanismo de reação faz com que a cura com dicianodiamida não siga uma estequiometria exata, e a baixa solubilidade na resina epóxi tende a influenciar a cinética da reação. Uma maior temperatura de cura auxilia na dissolução da dicianodiamida, assim, facilita a reação desta com epóxi e aumenta a velocidade da reação. (HONG & CHANG, 2004).

O sistema epóxi-dicianodiamida curado consiste principalmente de uma eterificação favorecida a baixas temperaturas e uma reação epóxi-amina favorecida a altas temperaturas (LIN et al, 1986, apud HONG & CHANG, 2004).

As principais reações envolvidas na cura de uma resina epóxi com endurecedor amínico podem ser representadas pelo mecanismo apresentado na figura 2.13.

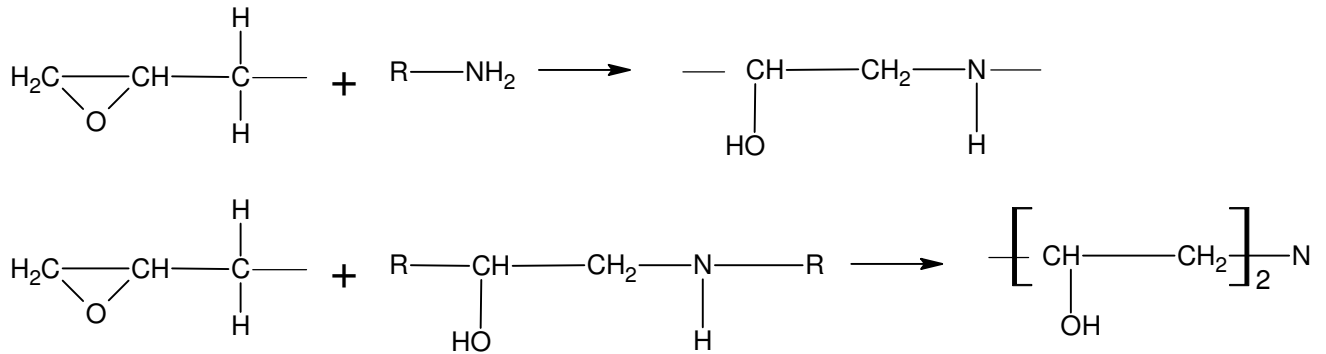


Figura 2.13 – Mecanismo de cura epóxi-amina (FLAMMERSHEIM, 1998)

2.3 Reações de cura

Uma reação de cura ou reticulação pode ser definida como uma polimerização, exotérmica, na qual grupos funcionais em um monômero reagem com um agente de cura formando ligações cruzadas em uma estrutura tridimensional.

A existência desta classe de reações químicas foi inicialmente observada por Charles Goodyear em 1839, numa tentativa de obter uma borracha mais facilmente processável. Acidentalmente, Goodyear deixou uma mistura contendo látex e enxofre em um forno, resultando numa massa que não amolecia quando aquecia nem se tornava quebradiça quando resfriada.

A transição vítrea é a região de temperatura onde um material amorfo passa de uma fase vítrea para uma fase borrachosa quando aquecido, ou vice-versa quando resfriado (FOREMAN et al, 2005). A temperatura de transição vítrea é um parâmetro extremamente importante no estudo de reações de cura. Diversos trabalhos existentes na literatura de análise térmica apontam a evolução desta característica como um indicativo eficaz na avaliação do progresso destas reações.

Durante uma reação de cura o sistema passa de uma mistura líquida de baixa massa molecular para uma macromolécula reticulada tridimensional (SCHAWÉ, 2001). O aumento no número de ligações formadas, ou seja, caracterizado pelo aumento na densidade de reticulação, causa a elevação da massa molecular do material até um valor considerado infinito. Devido ao aumento da massa molecular, a temperatura de transição vítrea do material também se eleva com o progresso da reação até atingir um valor máximo, dado pela temperatura de transição vítrea do filme curado. A figura 2.14 mostra o comportamento geral da temperatura de transição vítrea em relação ao aumento da massa molecular do polímero.

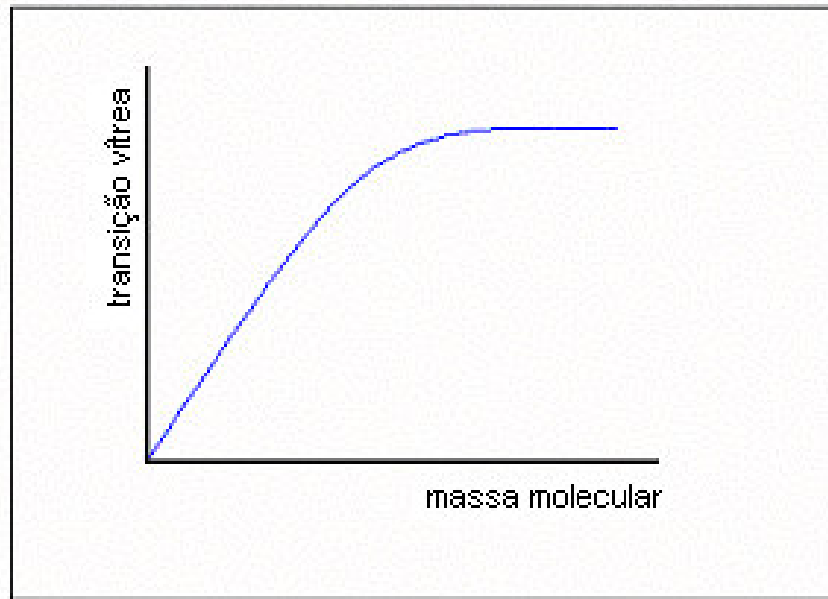


Figura 2.14 – Variação da temperatura de transição vítrea com a massa molecular do polímero formado durante uma reação de cura.

A figura 2.15 mostra um comportamento padrão da temperatura de transição vítrea ao longo de uma reação de cura de um polímero termoconvertível, evoluindo de um valor inicial T_0 (material não reagido, conversão zero) até T_1 (material completamente curado, conversão de 100%). Por meio desta curva, pode-se utilizar a temperatura de transição vítrea para avaliar o progresso da reação.

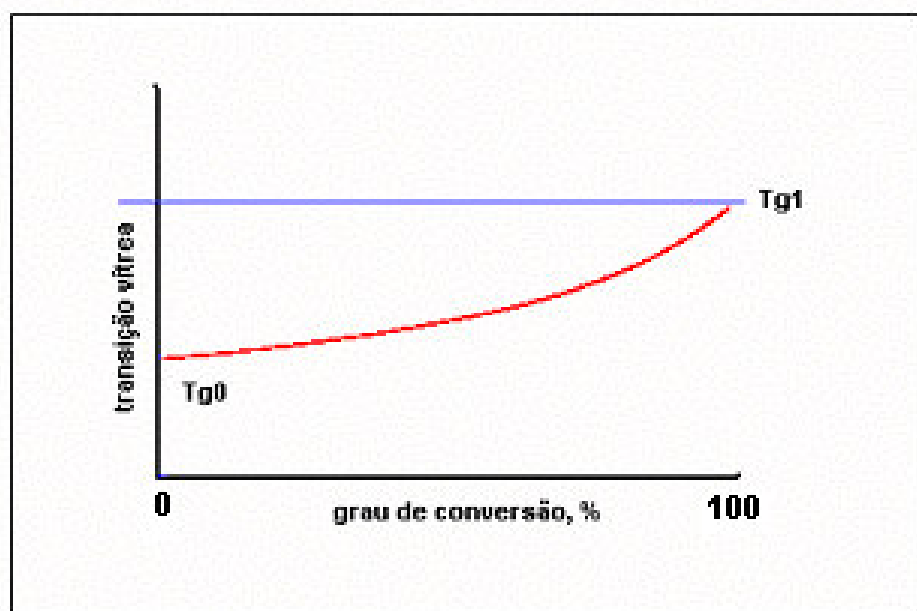


Figura 2.15 – Variação da temperatura de transição vítrea em função da conversão durante uma reação de cura

O comportamento da temperatura de transição vítrea ao longo de uma reação de cura é comumente explicado pela teoria do volume livre, o qual basicamente representa o grau de mobilidade que as moléculas do polímero possuem para deslocarem-se na matriz polimérica. Com o aumento do volume livre, as moléculas possuem maior mobilidade e a transição da fase vítrea para um estado borrachoso exige menor fornecimento de energia. O aumento da mobilidade entre as moléculas de polímero dado pelo conceito de volume livre também explica outras propriedades do material, como flexibilidade e viscosidade. A tabela 2.3 apresenta a influência da diminuição e do aumento do volume livre em algumas propriedades de um material polimérico.

Tabela 2.3 – Influência do volume livre em algumas propriedades dos materiais poliméricos

Propriedade do polímero	Volume livre	
	Diminui	Aumenta
Temperatura de transição vítrea	aumenta	diminui
Densidade de reticulação	aumenta	diminui
Flexibilidade	diminui	aumenta
Resistência à solvente	aumenta	diminui
Viscosidade	aumenta	diminui
Dureza	aumenta	diminui

A transição vítrea possui também elevada importância no desenvolvimento de formulações na área de tintas em pó. Destacam-se os seguintes aspectos:

- define a temperatura máxima de operação, ou seja, a condição térmica limitante a que o filme de revestimento curado pode ser submetido sem que sua performance se altere;
- define a máxima temperatura na qual o produto em pó pode ser estocado, sem que ocorra processo de aglomeração;
- controla o processo de formação do filme (reticulação);

Redes ou cadeias poliméricas formadas por reações de reticulação têm sua estrutura e propriedades determinadas basicamente pela densidade de reticulação, a qual é influenciada pela funcionalidade do monômero e define as propriedades viscoelásticas e mecânicas do polímero. Assim, polímeros com baixa densidade de reticulação, como os elastômeros, apresentam elevada elasticidade e flexibilidade. Já os materiais com alta densidade, como os polímeros termoconvertíveis, são infusíveis, insolúveis e dimensionalmente estáveis quando submetidos a solicitações mecânicas.

A funcionalidade do monômero indica o número de grupos funcionais ativos e, assim, quantas ligações este monômero pode gerar. Para realizar ligações em três dimensões, o monômero deve ter funcionalidade maior que 2. Conseqüentemente, a funcionalidade determina a potencial densidade de reticulação que o polímero pode atingir.

Existem dois conceitos importantes e que devem ser considerados no estudo de reações de cura: gelificação e vitrificação.

Gelificação é um fenômeno característico do processo de cura de um polímero termoconvertível, ocorrendo em um estágio bem definido durante a reação. O ponto de gelificação marca a transição de um estado líquido para um estado borrachoso ou gelificado, marcando a primeira aparição da estrutura reticulada tridimensional (NÚÑES et al, 2002). Entretanto, o material ainda não está curado, sendo necessária a continuidade da reação para que a matriz polimérica forme uma estrutura tridimensional completamente reticulada.

Vitrificação é a passagem de um líquido viscoso ou gel elástico para um estado vítreo, ocorrendo quando a temperatura de transição vítrea coincide com a temperatura de cura. O ponto de vitrificação marca a transição no mecanismo da reação, passando de um controle pela cinética química para um controle por difusão.

A taxa de reação é controlada pela atividade dos grupos funcionais e pela mobilidade dos mesmos. Durante seus primeiros estágios, quando a velocidade de deslocamento dos grupos reativos é muito maior que a taxa de colisões entre estes, a reação é controlada pela reatividade química destes grupos, ou seja, pela cinética química. Com o progresso da reação, ocorre uma ramificação das cadeias até que o sistema atinja a gelificação, fazendo com que a mobilidade dos centros reativos torne-se restrita e a reação seja controlada pela difusão.

A perda de mobilidade e o controle por difusão da reação é o principal fator que limita o grau de conversão a temperaturas de cura menores que a temperatura de transição vítrea do material totalmente curado.

2.4 Análise térmica e cinética química

2.4.1 Introdução

A análise térmica envolve uma série de técnicas experimentais que medem variações em uma determinada propriedade de um material, quando este é submetido a um programa controlado de temperatura. No caso da calorimetria exploratória diferencial, a variável monitorada é a diferença no fluxo de calor que entra e sai da amostra, em comparação com uma referência.

Em um sistema de calorimetria exploratória diferencial, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é amplificado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador (MOTHÉ & de AZEVEDO, 2002).

O programa de temperatura utilizado nas técnicas de análise térmica pode ser aplicado de três formas: isotérmico, taxa constante e taxa variável. O programa isotérmico consiste em realizar o experimento a uma temperatura constante. Já o programa com taxa constante envolve uma rampa linear de aquecimento ou resfriamento. A última opção é conhecida como razão controlada (CRTA ou *control*

rate thermal analysis) e vem apresentando crescente utilização em análise térmica. Este processo utiliza o retorno (ou *feedback*) do sinal medido para controlar a temperatura da amostra, e este sinal é comparado com um valor determinado. A diferença entre ambos é utilizada para alterar a potência da célula de aquecimento de forma que esta mesma diferença venha a ser minimizada, constituindo, portanto, uma razão variável de aquecimento.

Os programas isotérmico e de taxa constante são mais empregados atualmente, e alguns autores divergem sobre qual o método mais adequado para análise térmica de reações químicas. PIMENTEL & ARBILLA (1998) consideram, em um trabalho sobre cinética não-isotérmica aplicada à transição de fase em sólidos, que os métodos dinâmicos apresentam melhores resultados, pois a maior parte das reações ocorre com absorção ou liberação de calor, o que afeta a temperatura do sistema. KESSLER & WHITE (1998) reforçam as vantagens de experimentos dinâmicos sobre os isotérmicos, com o argumento de que é possível um significativo avanço da reação até que o experimento atinja a temperatura isotérmica programada.

Uma vantagem da técnica isotérmica em relação à dinâmica refere-se à diferenciação entre reações autocatalíticas e de ordem n . Segundo NEAG (1995), estas reações apresentam curvas praticamente indistinguíveis. Por meio de um experimento isotérmico simples pode-se distinguir a natureza do mecanismo da reação: no caso da reação ser autocatalítica, o pico máximo (ponto onde a velocidade da reação é máxima ocorre um certo tempo depois de atingida a temperatura isotérmica; para cinética de ordem n , este pico ocorre imediatamente após a temperatura isotérmica ser atingida.

A temperatura de transição vítrea pode ser facilmente determinada por meio de um experimento dinâmico em calorimetria exploratória diferencial, entretanto existe uma dependência com a taxa de aquecimento. Segundo FOREMAN et al (2005), a temperatura de transição vítrea de um material geralmente aumenta com o aumento na taxa de aquecimento devido a uma maior sensibilidade do equipamento em taxas mais altas de aquecimento. Esta maior sensibilidade, ainda segundo FOREMAN et al (2005), ocorre porque o sinal do fluxo de calor associado com a mudança da capacidade calorífica do material durante a transição vítrea aumenta com um aumento correspondente no ruído.

Existe uma grande variedade de técnicas disponíveis, cada uma baseada na medida de um determinado parâmetro. A tabela 2.4.1 apresenta as principais técnicas de análise térmica, e seu correspondente parâmetro medido.

Tabela 2.4 – Técnicas empregadas em análise térmica e parâmetros medidos (MOTHÉ & de AZEVEDO, 2002)

Técnica	Parâmetro medido
Termogravimetria (TG)	Varição de massa (Δm)
Termogravimetria derivada (DTG)	Varição de massa (dm / dt)
Análise Térmica Diferencial (DTA)	Varição da temperatura
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	Varição de entalpia
Análise Mecânica-Térmica (TMA)	Varição de comprimento ou volume
Análise Mecânica-Dinâmica (DMA)	Varição da frequência
Detecção de Gases Desprendidos (EGD)	Condutividade térmica

2.4.2 O experimento de Borchardt e Daniels

A utilização de técnicas de análise térmica em estudos de cinética de reações teve como precursor o trabalho de BORCHARDT E DANIELS (1957), originalmente desenvolvido para reações homogêneas em fase líquida.

Os experimentos foram realizados em um sistema composto por 2 células com agitadores inseridas em um banho térmico. A primeira célula continha os reagentes diluídos e a segunda, o solvente puro. O sistema é posto em aquecimento e as temperaturas das células e do banho monitoradas, obtendo-se a temperatura da célula de reagentes e a diferença entre esta e a temperatura na célula de referência.

As hipóteses assumidas foram as seguintes:

- a temperatura no interior das células é uniforme
- a transferência de calor dá-se apenas por condução
- os coeficientes de transferência de calor para a célula com reagentes e para a célula de referência são iguais.
- As capacidades caloríficas dos 2 líquidos (reagentes diluídos e solvente) são também equivalentes.

A modelagem matemática dos experimentos resultaram na equação:

$$\Delta H = K \cdot A \quad (1)$$

onde ΔH representa a quantidade de calor envolvida, K indica o coeficiente de transferência de calor e A representa a área sobre a curva obtida.

A equação (1) indica que o calor total envolvido na reação é diretamente proporcional à área da curva de análise térmica. Essa conclusão é a base para a análise térmica diferencial (DTA) e para análise calorimétrica diferencial (DSC).

O modelo derivado do trabalho de BORCHARDT & DANIELS (1957) será analisado no item 2.4.4.1.

2.4.3 Calorimetria exploratória diferencial: considerações sobre equipamento.

Os equipamentos de DSC podem ser classificados em dois tipos: fluxo de calor e compensação de potência.

Nos equipamentos do tipo fluxo de calor, amostra e referência são aquecidas por uma única fonte e a temperatura de ambas é medida individualmente por termopares. A curva calorimétrica é apresentada na forma de diferença de

temperatura entre a amostra e a referência em função do tempo ou da temperatura (MOTHÉ & de AZEVEDO, 2002).

BLAINE (2005), em um boletim técnico publicado por um fabricante de equipamentos de análise térmica, destaca como princípio básico envolvendo equipamentos de DSC utilização de sensores de temperatura como transdutores primários, ou seja, o parâmetro diretamente medido é a temperatura, sendo o fluxo de calor derivado da diferença entre as temperaturas da amostra e da referência.

Os equipamentos comumente utilizados em calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentam diversas similaridades e, apesar das inúmeras marcas e modelos existentes, baseiam-se no mesmo princípio: a determinação de fluxo de calor diferencial como função de temperatura.

No caso do tipo compensação de potência, ainda segundo MOTHÉ & de AZEVEDO (2002), a amostra e a referência são aquecidas individualmente. Qualquer diferença entre as temperaturas da amostra e da referência é corrigida por meio de ajustes nas potências dos aquecedores individuais.

A figura 2.16 apresenta um diagrama de uma célula de DSC do tipo fluxo de calor. O disco termoeletrico representa o meio de transferência de calor para a amostra e a referência, as quais estão inseridas em “painéis” suportadas em plataformas situadas sobre o disco. Os sensores de temperatura (termopares) estão situados numa junção entre o disco termoeletrico e um disco de cromo, o qual cobre a face inferior de cada plataforma.

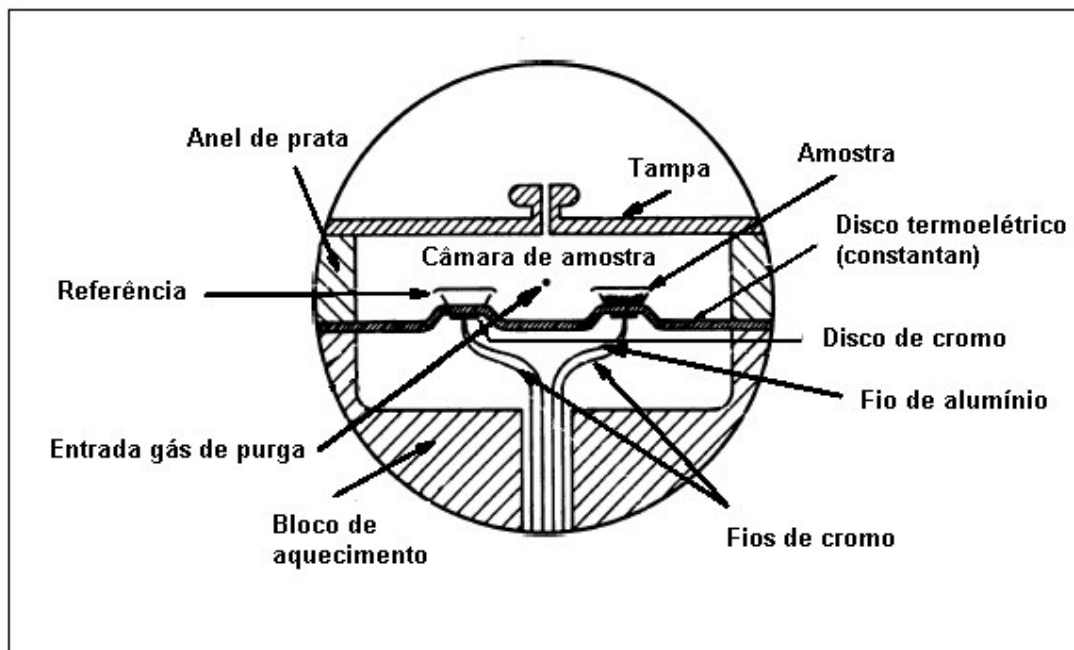


Figura 2.16: Esquema de uma célula de DSC do tipo fluxo de calor (BLAINE, 2005)

A figura 2.17 apresenta um diagrama de uma célula de DSC do tipo compensação de potência, onde os aquecedores individuais são responsáveis por minimizar a diferença de temperatura entre amostra e referência.

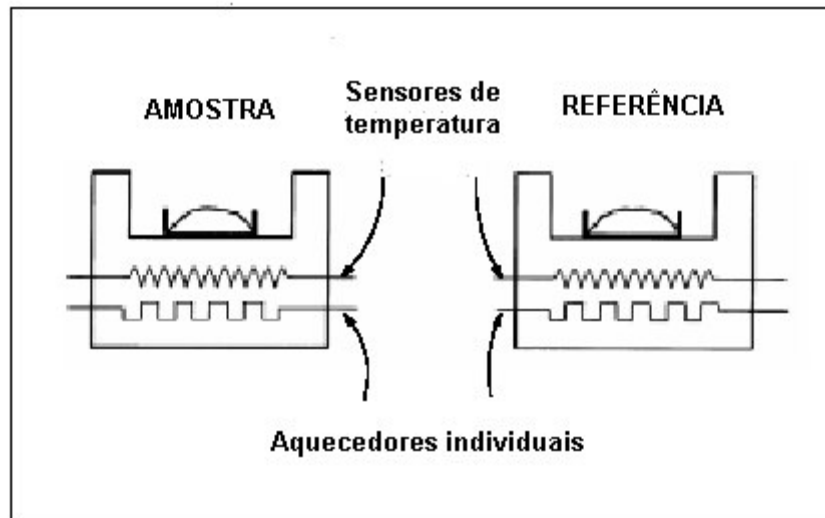


Figura 2.17: Esquema de uma célula de DSC do tipo compensação de potência (BLAINE, 2005)

2.4.4 Modelos cinéticos

Um estudo cinético de uma determinada reação consiste em avaliar a dependência da velocidade desta reação com variáveis como temperatura, concentração e tempo.

A velocidade de uma reação pode ser definida como a variação da conversão em função do tempo ($d\alpha/dt$), por meio da seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

onde $k(T)$ é a constante de velocidade dependente da temperatura e $f(\alpha)$ uma função que relaciona a velocidade da reação com a conversão.

A maioria dos modelos cinéticos considera que a constante $k(T)$ depende da temperatura conforme a equação de Arrhenius. Implementando essa relação na equação 1, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

onde Z é a fator pré-exponencial de Arrhenius.

A equação (3) é base para derivação dos modelos cinéticos aplicados em análise térmica, e é diretamente utilizada em experimentos isotérmicos.

Para experimentos dinâmicos, $d\alpha/dt = d\alpha/dT \cdot dT/dt$. Assim, a equação (3) torna-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{Z}{\beta} \right) \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

onde β representa a taxa de aquecimento empregada.

Os modelos dinâmicos derivados da equação acima são classificados como diferenciais. Rearranjando a equação acima e integrando entre $\alpha = 0$ em $T = T_0$ e $\alpha = \alpha$ em $T = T$, tem-se:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} \cdot d\alpha = \int_{T_0}^T \frac{Z}{\beta} \cdot e^{-E_a/RT} dT \quad (5)$$

Já os modelos dinâmicos originados pela equação (5) são classificados como integrais.

2.4.3.1 Borchardt & Daniels (B/D) – ASTM E 2041 (2003)

O método proposto por Borchardt e Daniels (MOTHÉ & de AZEVEDO, 2002) permite a determinação dos parâmetros cinéticos energia de ativação, fator pré-exponencial, constante de velocidade, ordem de reação e entalpia de reação por meio de um único experimento com taxa de aquecimento constante.

O modelo assume que a reação segue cinética de ordem n , ou seja, a conversão é descrita pela função $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. Considera-se ainda que a constante de velocidade depende apenas da temperatura segundo a equação de Arrhenius.

A equação cinética para este modelo pode ser então descrita como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

Aplicando-se logaritmo natural na equação (6) obtém-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln Z - \frac{Ea}{RT} + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad (7)$$

A equação (7) pode ser solucionada por regressão linear múltipla da forma geral $ax + by + c = z$. Os dados de $\frac{d\alpha}{dt}$ e $(1-\alpha)$ são obtidos diretamente pela curva de análise térmica.

O software de análise térmica STARe, utilizado na análise das curvas obtidas nos experimentos com DSC, aplica diretamente o modelo de Borchardt & Daniels segundo a metodologia descrita neste item.

Uma representação esquemática dos dados obtidos por meio da curva de análise térmica é apresentada na figura 2.18, sendo ΔH_0 o calor total desprendido na reação (área total da curva), ΔH_T o calor desprendido até a temperatura T (área parcial da curva), dH/dt a altura do pico na temperatura T .

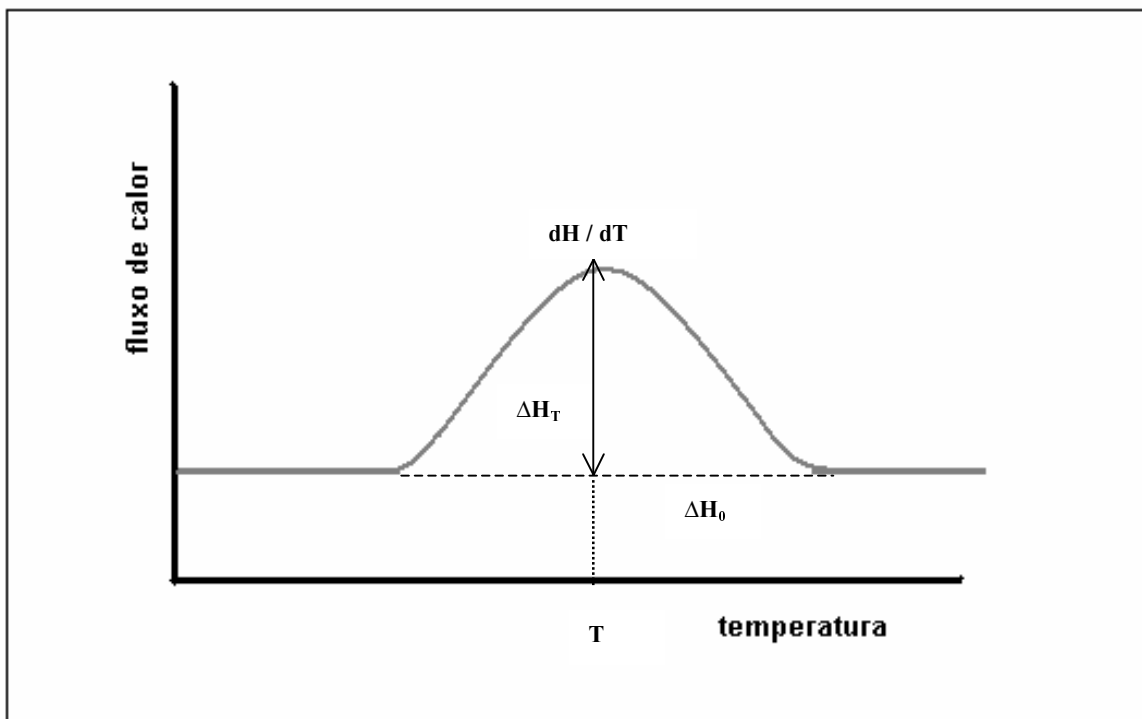


Figura 2.18 – Representação dos parâmetros obtidos para aplicação no modelo de Borchardt e Daniels

A velocidade da reação $d\alpha/dt$ é determinada dividindo-se a altura do pico pela área total da curva. Já a conversão pode ser calculada pela relação entre a área parcial e total da curva. Além da aplicação no modelo de B/D, o cálculo da conversão pela relação entre as áreas possibilita a obtenção da curva de conversão experimental para os processos dinâmicos.

2.4.3.2 ASTM E698 (2005) – Método por aquecimento a múltiplas taxas

O modelo cinético ASTM E698 é derivado do método de taxa programada variável de Ozawa (OZAWA, 1976, apud MOTHÉ & de AZEVEDO, 2002), o qual requer um mínimo de três experimentos dinâmicos a diferentes taxas de aquecimento. Os parâmetros cinéticos são determinados assumindo-se uma relação linear entre o logaritmo da taxa de aquecimento e a temperatura absoluta recíproca ($1/T$) do pico da curva de análise térmica.

O método baseia-se em 3 considerações:

- o pico máximo da curva obtida experimentalmente representa o ponto de conversão constante e independente da taxa de aquecimento
- reação segue cinética de primeira ordem
- a constante de velocidade obedece à equação de Arrhenius

A equação utilizada para descrever o método é:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (1 - \alpha) \quad (8)$$

Plotando-se o logaritmo natural da taxa de aquecimento em função da temperatura absoluta recíproca do pico obtém-se informações que permitem calcular os parâmetros cinéticos da reação.

O método envolve cálculos iterativos, e é matematicamente complicado se comparado a outros modelos baseados no princípio da isoconversão, como Kissinger e Ozawa.

2.4.3.3 Kissinger

O método proposto por Kissinger também requer um mínimo de três experimentos com taxa de aquecimento constante. A energia de ativação pode ser obtida por meio da velocidade máxima da reação, onde a segunda derivada é nula.

Assim, a uma taxa constante de aquecimento, no pico exotérmico de temperatura tem-se: $d^2\alpha/dt^2 = 0$

A equação (3) pode também ser descrita como:

$$\ln k = \ln[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^n] = \ln Z - Ea/RT \quad (9)$$

Kissinger propôs que a energia de ativação da reação fosse determinada por meio da seguinte equação:

$$-\ln(\beta \cdot T_p^2) = -\ln(Z \cdot R/Ea) + \frac{1}{T_p} \cdot \frac{Ea}{R} \quad (10)$$

A equação acima mostra que plotando-se $-\ln(\beta \cdot T_p^2)$ em função de $1/T_p$ obtém-se Ea/R pelo coeficiente angular da reta.

2.4.3.4 Isotérmico – ASTM E 2070 (2003)

Mecanismos de reações de cura de cura podem ser descritas como cinética de ordem n e autocatalíticas.

O método de Borchardt e Daniels (B/D) apresenta bons resultados quando aplicado em reações simples, mas não se mostra preciso em reações autocatalíticas e cristalização de polímeros. No caso de reações autocatalisadas, onde o produto da reação atua como catalisador da mesma, modelos baseados em experimentos isotérmicos apresentam resultados mais precisos. Uma forma muito utilizada para $f(\alpha)$ foi proposta por Sestak-Berggren (SESTÁK & BERGGREN, 1971 apud ROŞU et al, 2002):

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n \quad (11)$$

Procedendo-se ao logaritmo da equação (11), obtém-se

$$\log(d\alpha/dt) = \log k + n \cdot \log \alpha^{m/n} \cdot (1-\alpha) \quad (12)$$

2.5 Efeito cinético de compensação

O chamado efeito cinético de compensação consiste numa interrelação entre os valores da energia de ativação e o fator de frequência de uma reação, onde uma mudança em um destes parâmetros é compensada pela mudança no outro (POÇO, 2001). A interrelação entre a energia de ativação e o fator de frequência é caracterizada pela equação (13):

$$\ln Z = aE + b \quad (13)$$

A equação (13) pode também ser colocada na forma conhecida como relação de Cremer-Constable (POÇO, 2001):

$$\ln Z = \ln k_i + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_i} \quad (14)$$

onde k_i é conhecida como constante isocinética ($b = \ln k_i$), e T_i ($a = 1/(RT_i)$) como temperatura isocinética.

Segundo GALWEY (1977, apud GALWEY, 2004), a temperatura isocinética representa a temperatura onde, em um mecanismo complexo, as reações apresentam o mesmo valor para a constante de velocidade ($k(T)$).

O efeito de compensação é, portanto, identificado pela adequação dos valores do fator de frequência e da energia de ativação na relação descrita pela equação (13).

Segundo GALWEY & BROWN (1997), o efeito cinético de compensação é muito estudado em catálise heterogênea e processos de decomposição no estado sólido.

KOGA (1994) classifica os tipos de efeito de compensação entre parâmetros cinéticos obtidos via análise térmica em três diferentes categorias:

- propriedades físico-químicas da amostra: variação nas propriedades da amostra gera um efeito de compensação empírico e difícil de ser quantificado.
- procedimento experimental: mudanças nas condições experimentais utilizadas, como massa da amostra e taxa de aquecimento, geram um efeito de compensação.
- modelo cinético envolvido: parâmetros cinéticos calculados utilizando-se modelos inadequados apresentam efeito de compensação.

Além do efeito de compensação, outro fator importante em análise cinética é uma possível dependência da energia de ativação com a conversão da reação. Segundo GALWEY (2004), muitos estudos cinéticos reportam esta dependência, e uma das explicações possíveis seria a complexidade da reação, onde mais de uma etapa contribui para o processo de formação do produto.

Tanto para os experimentos isotérmicos como não-isotérmicos, uma dependência de um ou ambos os parâmetros de Arrhenius com a conversão da reação é um indicativo de complexidade que precisa ser avaliado. (VYAZOVKIN & WIGHT, 1998, apud SEWRY & BROWN, 2002).

SEWRY e BROWN (2002) apresentam ainda outra explicação para a dependência entre energia de ativação e conversão: caso a forma da função para a conversão da reação ($f(\alpha)$) seja erroneamente selecionada como, por exemplo, $g(\alpha)$, ocorrerá um erro na energia de ativação a qual irá variar com a conversão, devido às diferenças entre as duas funções.

O efeito de compensação é um padrão de comportamento cinético largamente reportado e para o qual ainda não existe uma explicação teórica aceita (GALWEY & BROWN, 1997).

Capítulo 3

3 Metodologia Experimental

3.1 Introdução

A parte experimental do presente trabalho foi dividida em duas etapas. Primeiro, a preparação das amostras, realizada reproduzindo com exatidão o processo de fabricação de tintas em pó. O processo de extrusão constitui a etapa mais importante de toda a preparação da amostra, e exige controle rígido de parâmetros de processo, como as temperaturas no interior da extrusora e torque imposto à amostra pela rosca do equipamento. No que tange às matérias-primas utilizadas, os sistemas químicos selecionados sejam talvez os principais representantes do mercado nacional de revestimentos em pó baseados em resinas epóxi atualmente.

A segunda etapa da parte experimental consistiu na avaliação da cura por calorimetria exploratória diferencial das amostras, a fim de se determinar características das reações, como entalpia, e os parâmetros cinéticos. Os dados obtidos foram analisados por meio de modelos cinéticos bastante conhecidos, e os resultados utilizados na discussão de possíveis relações entre a cinética de reação e as características finais quanto à performance em resistência química e mecânica dos revestimentos.

Nas análises de DSC, foram utilizadas as técnicas dinâmica, na qual aplica-se uma taxa constante de aquecimento, isotérmica, realizada à temperatura constante, e uma combinação das duas técnicas anteriores, onde a amostra é submetida a um período isotérmico seguida de uma análise dinâmica.

3.2 Sistemas estudados

Foram selecionados dois sistemas para estudo baseados na mesma resina epóxi, utilizando-se dois diferentes endurecedores, representando as reações epóxi-amina e epóxi-fenol.

A resina epóxi utilizada foi a DER 664U fabricada pela Dow Química. Esta resina é um produto padrão do tipo diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), obtido a partir da reação de condensação entre bisfenol-A e epícloridrina.

No quadro 3.1 são apresentadas as principais características da resina epóxi utilizada.

Quadro 3.1 – Propriedades físico-químicas da resina epóxi selecionada (DOW PLASTICS, 2004)

Resina epóxi DER 664U	
Equivalente epoxídico (g/eq): ^a	860-930
Viscosidade ao fundido a 150°C (mPa.s): ^b	5500-10200
Ponto de amolecimento (°C): ^c	104-110
Densidade 25°C (g/ml): ^d	1,18
a – ASTM D – 1652 b – ASTM D – 4287 c – RPM 108 – C d – ASTM D – 4052	

Os endurecedores selecionados foram a dicianodiamida fabricada pela Huntsman com o nome comercial de Aradur 986 e um endurecedor fenólico pré-catalisado com 2-metil-imidazol fabricado pela Dow Química sob o nome comercial de DEH 84. Algumas das propriedades características desses endurecedores encontram-se nos quadros 3.2 e 3.3.

Quadro 3.2 – Propriedades físico-químicas da dicianodiamida

Aradur 986	
Equivalente de hidrogênio (g/eq):	12-14
Ponto de fusão (°C):	210
Densidade 25°C (g/ml):	1,4

Quadro 3.3 – Propriedades físico-químicas do endurecedor fenólico ((DOW PLASTICS, 2004)

DEH 84	
Equivalente de hidrogênio (g/eq): ^a	235-265
Ponto de amolecimento (°C): ^b	83-90
Viscosidade ao fundido a 150°C (mPa.s): ^c	290-470
a – EG-C-QA-LM-7184 b – RPM 108 – C c – ASTM 4287	

3.3 Preparação das amostras

As amostras dos sistemas estudados foram preparadas da seguinte maneira:

Em primeiro lugar são determinadas por meio de cálculo estequiométrico as quantidades de resina e endurecedor para uma reação de um equivalente de resina epóxi com um equivalente do endurecedor.

Por cálculo estequiométrico, determinaram-se as quantidades relativas de resina e endurecedor para preparar 2 kg de amostra.

O quadro 3.4 apresenta as quantidades de resina e endurecedor para cada amostra.

Quadro 3.4 – Quantidades relativas de resina e endurecedor utilizadas nas amostras

Sistema	Relação mássica resina / endurecedor	Quantidade de resina, kg	Quantidade de endurecedor, kg
Epóxi-dicianodiamida	95 / 5	1,9	0,10
Epóxi-fenólico	79 / 21	1,58	0,42

Em seguida, esses componentes são misturados e homogenizados em um moinho de facas semelhante a um liquidificador doméstico por um tempo de aproximadamente dois minutos em temperatura ambiente.

Após a homogeneização, a mistura é processada numa extrusora de dupla rosca fabricada pela Werner-Pfleiderer a uma temperatura de 90°C.

A temperatura da extrusão deve ser próxima ao ponto de amolecimento da resina e do endurecedor, em geral maiores que a temperatura de transição vítrea, a fim de facilitar a mistura promovida pela extrusora. Entretanto, uma possível elevação da temperatura causada pelo alto atrito promovido dentro da extrusora pode provocar a polimerização (reação de reticulação entre a resina e o endurecedor) já na etapa de extrusão.

A massa pastosa que deixa a extrusora é lançada diretamente sobre uma bancada refrigerada e prensada por um cilindro maciço de aço inox formando um laminado rígido. Essa operação tem por objetivo promover um rápido resfriamento da amostra e assim inibir progresso da reação.

Após o resfriamento da massa extrudada, as amostras foram moídas no mesmo equipamento usado para misturar a resina e o endurecedor. Finalmente o material foi peneirado em malha com abertura de 112 µm.

3.4 Experimentos de DSC

As amostras dos sistemas em estudo foram submetidas à calorimetria exploratória diferencial em um equipamento da marca Metler Toledo modelo DSC 822e, acoplada a uma unidade de resfriamento com gás freon (*intracooler*). As técnicas empregadas foram as de experimentos dinâmicos, isotérmicos e uma combinação das duas anteriores, utilizando sempre nitrogênio como gás de purga. Antes de iniciar os experimentos, o equipamento foi aferido com padrões de índio e chumbo.

3.4.1 Experimentos dinâmicos

Os experimentos dinâmicos foram realizados com quatro taxas de aquecimento constantes a 5, 10, 15 e 20 °C por minuto.

Os dados obtidos foram analisados utilizando-se os modelos de Borchardt & Daniels, baseado em cinética de ordem n , e Kissinger, baseado no princípio da isoconversão. Ambos os modelos foram descritos nos itens 2.4.3.1 e 2.4.3.3.

O método de Borchardt & Daniels pôde ser aplicado diretamente à curva de DSC por meio do software STARe, fornecido juntamente com o equipamento pelo fabricante.

Por meio dos experimentos dinâmicos puderam ser avaliadas as faixas de temperatura nas quais as reações estudadas ocorrem.

A figura 3.5 apresenta o modo como os parâmetros de *onset* e *endset* são determinados diretamente da curva de análise térmica.

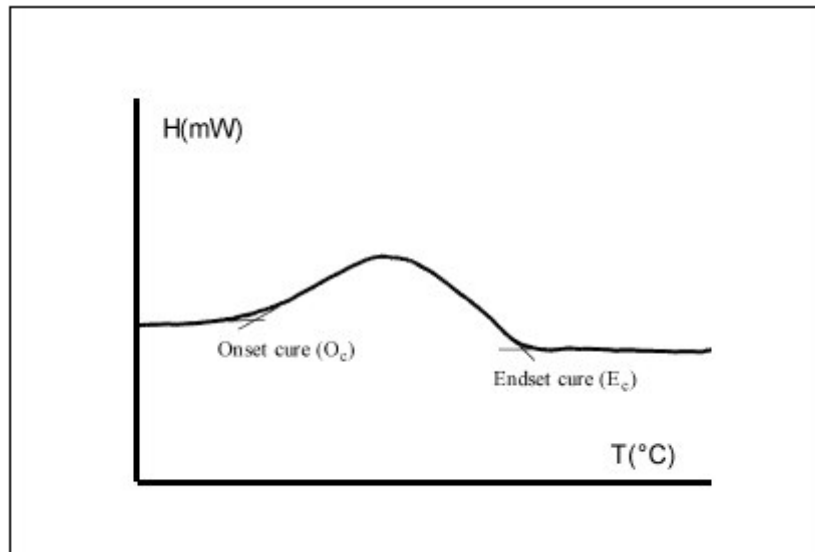


Figura 3.5 – Determinação dos parâmetros de *onset* e *endset*, (BELDER, RUTTEN, PERERA, 2001)

Os experimentos dinâmicos também foram utilizados para avaliação da temperatura de transição vítrea das amostras. O programa de aquecimento empregado envolveu uma etapa inicial para eliminação de tensões residuais na estrutura da amostra, também chamada de *história térmica*. Esta etapa consistiu em uma rampa de aquecimento até uma temperatura acima da transição vítrea do material e posterior resfriamento até a temperatura ambiente. Após este ciclo, a amostra é posta novamente em aquecimento para determinação da temperatura de transição vítrea. Este procedimento visa minimizar a chamada “relaxação entálpica”, a qual consiste em um pico endotérmico logo após a transição vítrea.

3.4.2 Experimentos isotérmicos

Os experimentos isotérmicos foram realizados com pré-aquecimento da célula de DSC na temperatura selecionada, seguido pela rápida inserção da amostra dentro da célula. Imediatamente após a amostra ser posicionada, iniciou-se a coleta de dados até a completa cura do material.

As temperaturas utilizadas nos experimentos foram selecionadas para cada sistema a ser estudado com base nos intervalos definidos pelas temperaturas de “*onset*” e “*endset*” de cura, determinadas por meio dos experimentos dinâmicos descritos no item anterior.

Para o sistema epóxi-dicianodiamida os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 180, 190, 200 e 210°C.

No caso do sistema epóxi-fenólico as temperaturas selecionadas foram 100, 110, 120, e 130°C.

3.4.3 Experimentos com técnicas combinadas

Neste caso, os experimentos consistiram numa combinação das técnicas dinâmica e isotérmica.

As amostras foram parcialmente curadas durante diferentes períodos de tempo, numa temperatura pré-selecionada. A temperatura selecionada para o sistema epóxi-dicianodiamida foi de 180°C, e para o sistema epóxi-fenólico foi de 110°C.

Após os períodos de cura isotérmica, as amostras foram analisadas dinamicamente a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

3.5 Curvas de conversão

As curvas de conversão podem ser determinadas experimentalmente por análise calorimétrica ou calculadas a partir dos parâmetros obtidos por meio de modelos cinéticos.

As curvas experimentais foram determinadas de duas formas. A primeira foi pela análise das curvas obtidas nos experimentos dinâmicos, por meio da relação entre a entalpia de reação em uma dada temperatura e a energia total liberada durante a cura da amostra. Este procedimento é descrito no item 2.4.3. Um comportamento bastante comum para estas curvas é o obtido por ROŞU et al (2002), apresentado na figura 3.6.

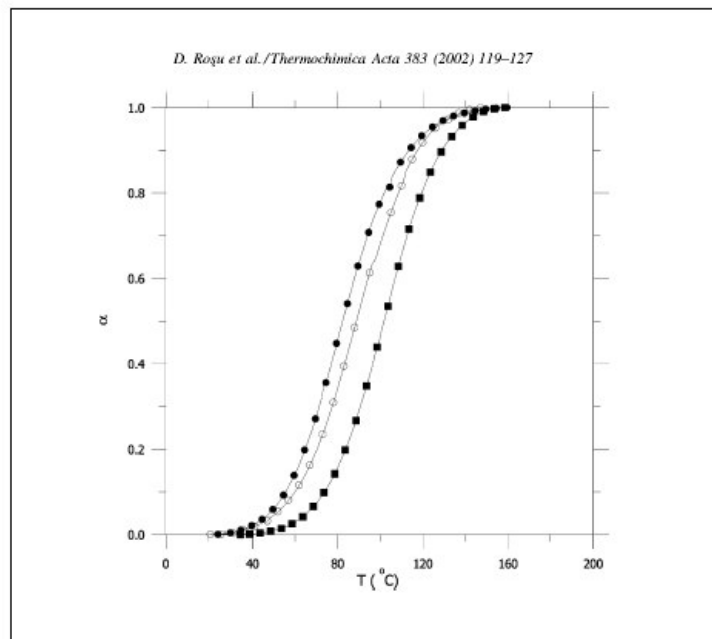


Figura 3.6 – Curvas de conversão para experimentos dinâmicos com DSC (ROŞU et al, 2002)

O segundo método foi por meio da combinação das técnicas isotérmica e dinâmica. Neste caso, o calor residual das amostras parcialmente curadas isotermicamente foi determinado por um experimento dinâmico. A conversão atingida correspondente ao tempo de cura isotérmico é definida pela relação do calor residual com o calor total de reação, obtido nos experimentos dinâmicos iniciais (sem cura isotérmica prévia). A curva obtida é em função do tempo a uma determinada temperatura.

As curvas de conversão teóricas (previsões) foram calculadas aplicando-se os parâmetros cinéticos na resolução da equação 2.

Assumindo a forma $(1-\alpha)^n$ para a função $f(\alpha)$, a equação 2 pode ser reescrita como:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot t \quad (15)$$

Isolando-se a variável t e utilizando a constante de velocidade da equação 13, obtém-se o tempo necessário para atingir uma determinada conversão por meio da equação 16:

$$t = k \cdot \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \quad (16)$$

Capítulo 4

4 Resultados e Discussão

4.1. Sistema epóxi – dicianodiamida

4.1.1 Experimentos dinâmicos

As curvas obtidas nos experimentos dinâmicos foram avaliadas com o software STARe, o qual fornece diretamente características da reação como entalpia e temperatura de pico, além de parâmetros cinéticos como energia de ativação e ordem de reação.

A figura 4.1 apresenta as curvas dinâmicas exotérmicas correspondentes à reação de cura obtidas via calorimetria exploratória diferencial para o sistema epóxi-dicianodiamida.

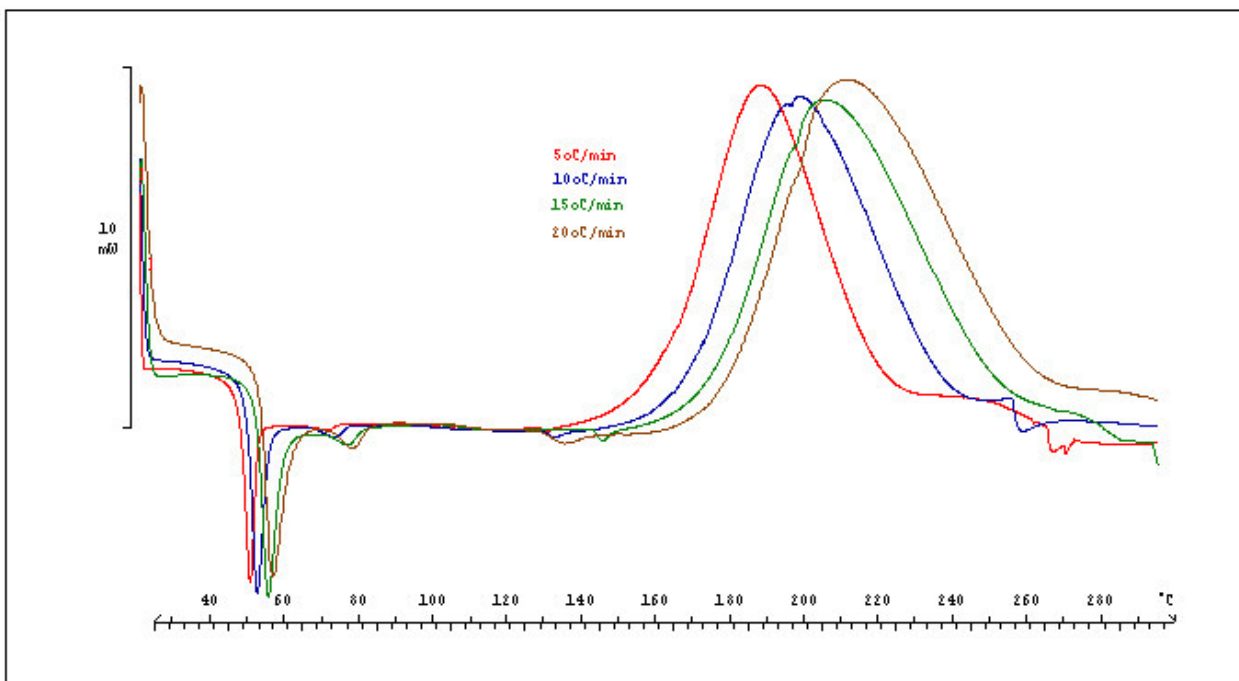


Figura 4.1 – Curvas obtidas via experimentos dinâmicos com DSC para o sistema epóxi-dicianodiamida

Algumas características importantes da reação de cura (faixa de temperatura e calor de reação) obtidas nos experimentos dinâmicos são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dados da reação fornecidos pelo software de análise térmica para os experimentos dinâmicos com dicianodiamida

Taxa de aquecimento °C/min	Calor de reação, J/g	Temperatura do pico exotérmico, °C	Temperatura de início da reação, °C	Temperatura final da reação, °C
5	117	193	167	224
10	119	203	177	240
15	124	210	179	257
20	119	215	189	265

Os dados obtidos mostram que a reação se inicia (“onset”) em temperaturas na faixa de 170 a 190°C, o que está de acordo com a literatura sobre sistemas epóxi curados com dicianodiamida.

A energia liberada pela reação pode ser considerada independente da razão de aquecimento a qual a amostra é submetida.

Pode-se observar que com a elevação da taxa de aquecimento a reação passa a iniciar-se a uma temperatura mais alta. A temperatura do pico exotérmico, que representa a temperatura na qual a taxa de reação é máxima, também eleva-se com o aumento da taxa de aquecimento. Esse deslocamento das curvas para o sentido do aumento da temperatura quando se eleva a taxa de aquecimento é reportado em muitos trabalhos consultados na literatura sobre reações de cura em DSC.

De acordo com MOTHÉ & de AZEVEDO (2002), para altas razões de aquecimento obtém-se maior sensibilidade nas análises termocalorimétricas, e conseqüentemente maior exatidão na determinação das temperaturas registradas na amostra. A influência da taxa de aquecimento na sensibilidade nas análises com DSC também é reportada por FOREMAN et al (2005) e apresentada na seção 2.4.1. Entretanto, a questão da variação da sensibilidade é um fator puramente instrumental, e o deslocamento das curvas de análise térmica com a elevação da taxa de aquecimento inclui também o deslocamento do pico exotérmico da reação. A variação da temperatura correspondente ao pico exotérmico consiste na base dos modelos cinéticos fundamentados no princípio da isoconversão. A explicação para o deslocamento das curvas é dada pela inércia térmica, ou seja, um atraso no aquecimento da célula. Assim, à medida que a razão de aquecimento é aumentada, a difusão de calor no interior da célula ocorre de forma mais lenta.

A figura 4.2 apresenta as curvas de conversão em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento empregadas nos experimentos dinâmicos.

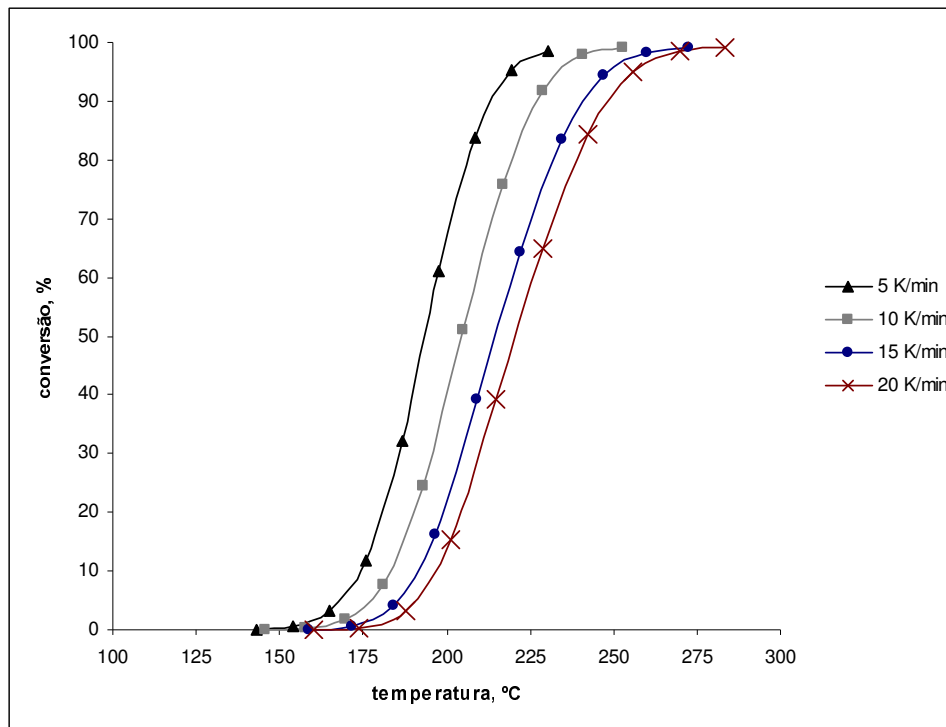


Figura 4.2 – Curvas de conversão em função da temperatura para o sistema epóxi-dicianodiamida

4.1.1.1 Determinação da temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea para o sistema epóxi-fenólico foi determinada por meio de um experimento dinâmico a uma razão de aquecimento de 10°C/min.

O programa de aquecimento empregado para eliminar as tensões residuais foi o seguinte:

- 1- aquecimento de 25 a 90°C, a uma razão de 10°C/min;
- 2- temperatura mantida constante a 90°C por 1,5 minutos;
- 3- resfriamento de 90 a 25°C, a uma razão de -10°C/min;
- 4- aquecimento de 25 a 300°C, a uma razão de 10°C/min;

A figura 4.3 apresenta a curva DSC da transição vítrea para o sistema epóxi-dicianodiamida.

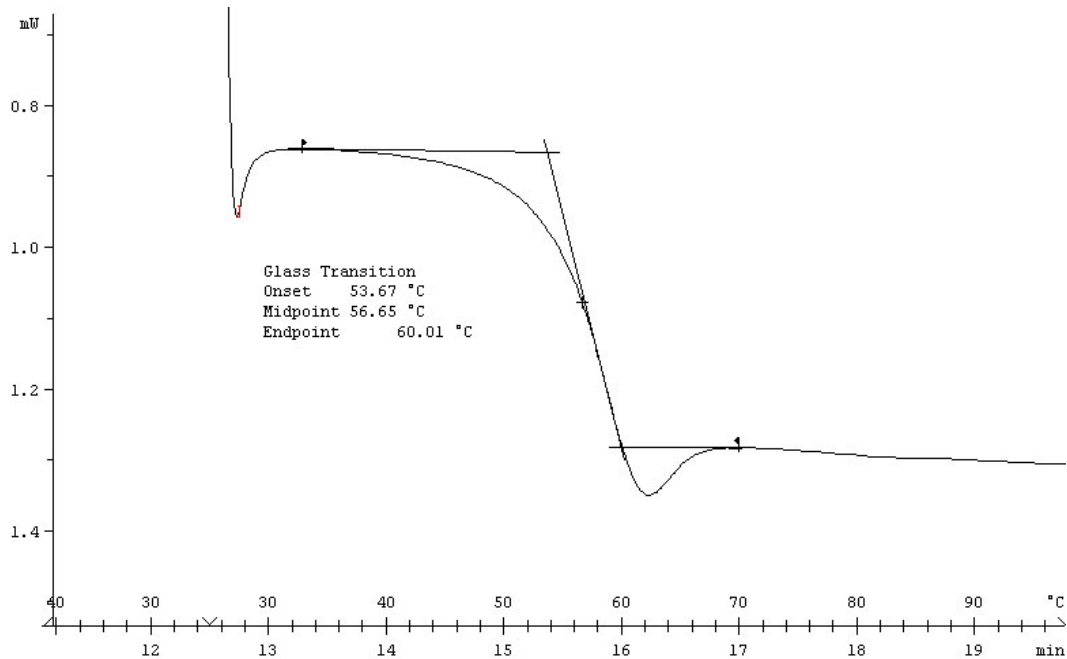


Figura 4.3 – Transição vítrea do sistema epóxi-dicianodiamida com eliminação de tensões residuais

4.1.1.2 Determinação de parâmetros cinéticos pelo método de Borchardt e Daniels

A tabela 4.2 apresenta os valores de energia de ativação, ordem de reação e fator pré-exponencial para os experimentos realizados, fornecidos pelo software STARe de análise térmica. O modelo utilizado é o de Borchardt e Daniels (cinética de ordem n), descrito na seção 2.4.3.1.

Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de Borchardt e Daniels para o sistema epóxi-dicianodiamida

Taxa de aquecimento (°C/min)	Energia de ativação (kJ/mol)	Ordem de reação	Fator pré-exponencial (ln Z)
5	177	1,77	40,79
10	154	1,75	34,56
15	138	1,78	30,04
20	127	1,70	27,21

Segundo os dados obtidos, a reação possui ordem aproximadamente igual a 1,75. Observa-se também na tabela acima a existência de uma dependência entre os parâmetros cinéticos energia de ativação e fator pré-exponencial com a taxa de aquecimento.

O comportamento da energia de ativação ao variar-se a taxa de aquecimento é avaliado na figura 4.4, onde estão plotados os valores de energia de ativação (E_a) e logaritmo do fator exponencial ($\ln Z$), num diagrama conhecido como Cremer-Constable.

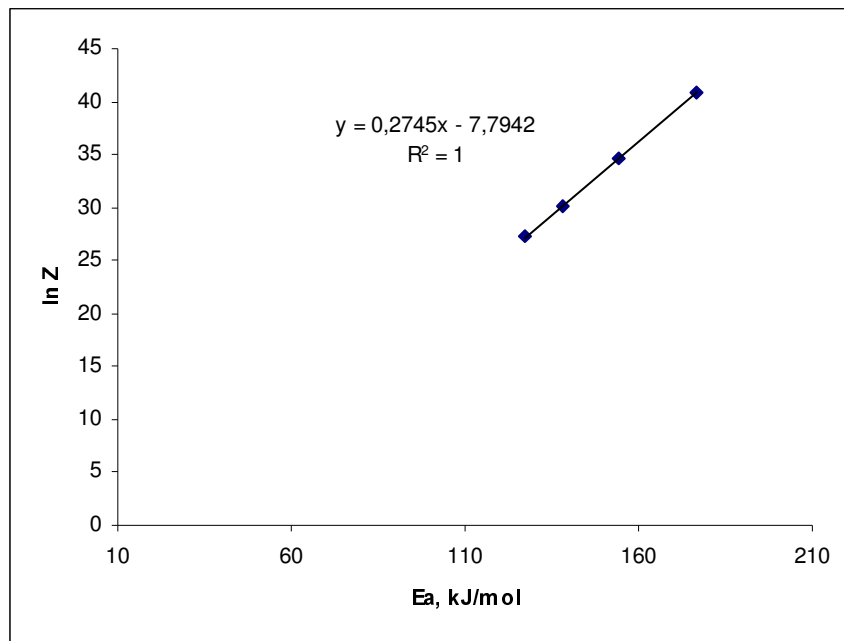


Figura 4.4 – Avaliação do efeito cinético de compensação para os experimentos dinâmicos com dicianodiamida (Diagrama de Cremer-Constable)

O gráfico anterior mostra que a existência bem definida do efeito cinético de compensação, o que explica os diferentes valores de energia de ativação e fator pré-exponencial encontrados nas curvas dinâmicas.

Os valores obtidos via regressão linear para as constantes a e b , cujo significado foi discutido na seção 2.5 (equação (13)), foram de 0,2745 e -7,7942, respectivamente.

4.1.1.3 Determinação de parâmetros cinéticos pelo modelo de Kissinger

Os resultados apresentados na tabela 4.1 também foram analisados utilizando-se o modelo de Kissinger, descrito na seção 2.4.3.3. Os valores obtidos são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Análise cinética pelo modelo de Kissinger para o sistema epóxi-dicianodiamida

Taxa de aquecimento (°C/min)	$1/T_p$ (K ⁻¹)	$A = -\ln(\beta/T_p^2)$	Energia de ativação E_a (kJ/mol)
5	0,002147	10,678	107,96
10	0,002100	10,029	
15	0,002070	9,653	
20	0,002047	9,387	

Os dados acima foram plotados na figura 4.5. O valor do coeficiente angular corresponde à relação entre a energia de ativação e a constante geral dos gases.

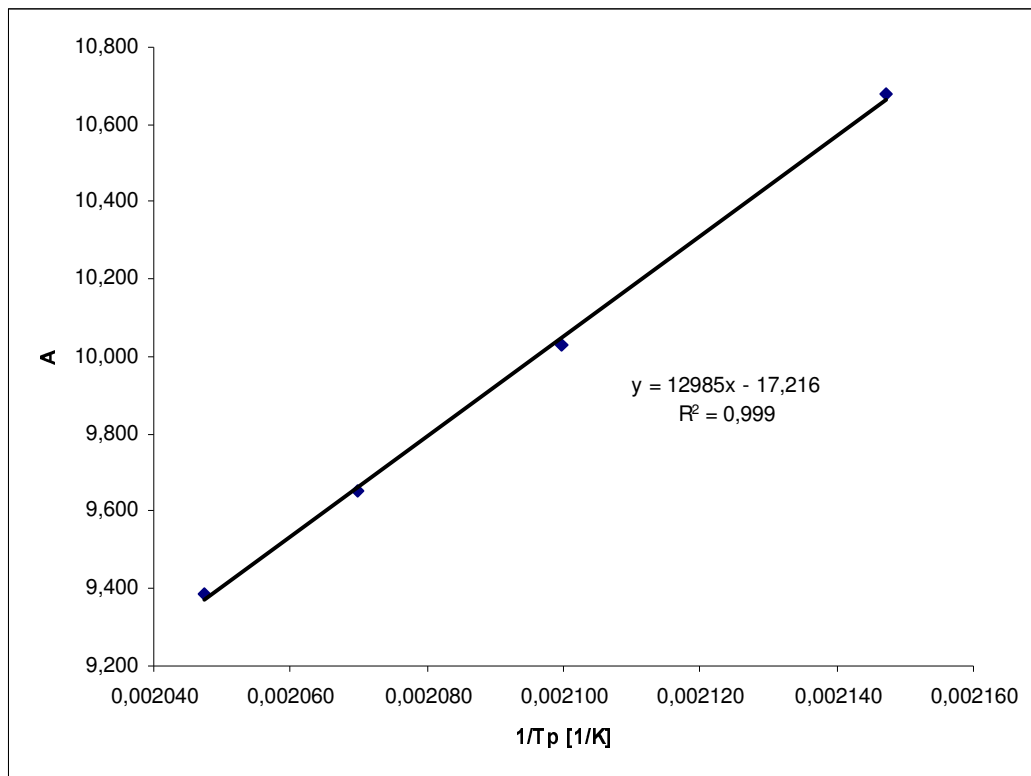


Figura 4.5 – Análise cinética pelo modelo de Kissinger para o sistema epóxi-dicianodiamida

O coeficiente angular obtido foi de 12985. Dividindo pela constante geral dos gases ideais (8,314 J/mol K) obtém-se uma energia de ativação de 107,96 kJ/mol. O coeficiente linear tem relação com o fator pré-exponencial e com uma função $f(\alpha)$. O fator pré-exponencial não pôde ser determinado pela regressão linear.

O valor obtido para a energia de ativação é muito inferior aos obtidos pelo método de Borchardt e Daniels aplicado aos experimentos dinâmicos. Segundo SBIRRAZZUOLI & VYAZOVKIN (2002), o método de Kissinger apresenta boa aplicabilidade em reações envolvendo uma única etapa, onde a conversão é independente da temperatura. No caso de uma reação envolvendo várias etapas a aplicabilidade do método é limitada.

4.1.2 Experimentos isotérmicos

As curvas obtidas por meio dos experimentos isotérmicos apresentam velocidade máxima no instante de tempo igual a zero, indicando que o mecanismo de reação segue o modelo de ordem n . As figuras 4.6 e 4.7 apresentam as curvas isotérmicas para as temperaturas de 180°C e 200°C.

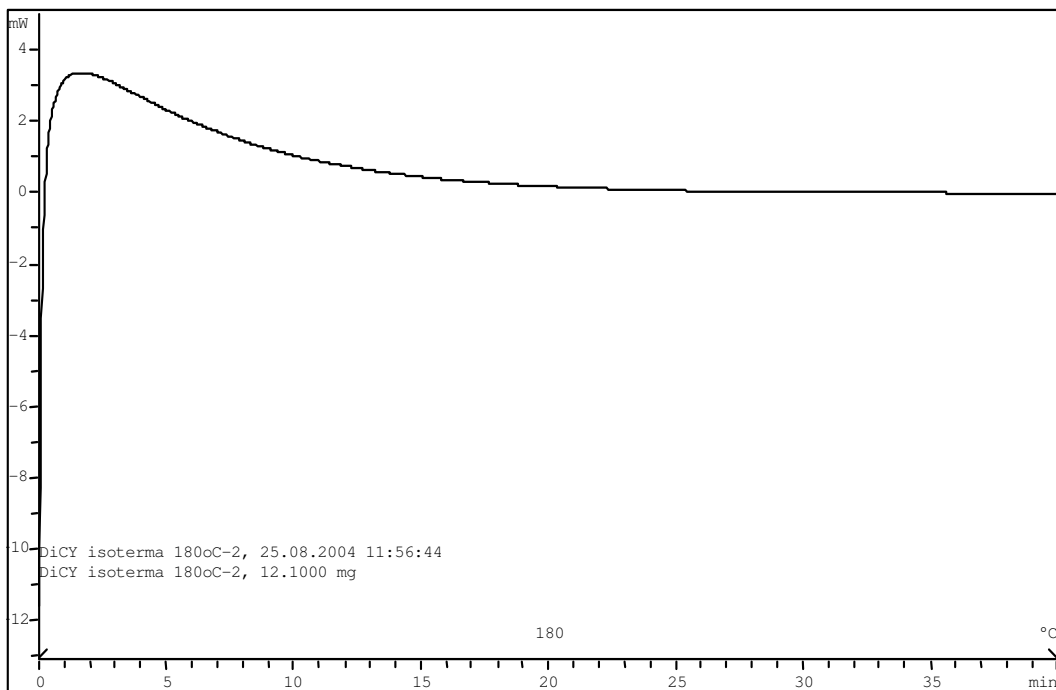


Figura 4.6 – Curva DSC isotérmica a 180°C para o sistema epóxi-dicianodiamida

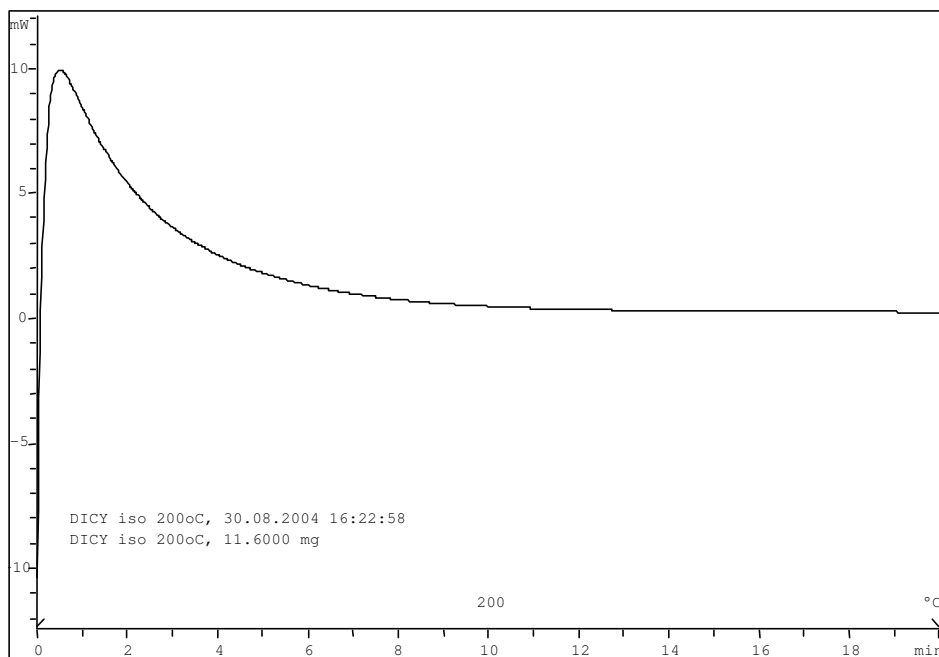


Figura 4.7 – Curva DSC isotérmica a 200°C para o sistema epóxi-dicianodiamida

O comportamento das curvas isotérmicas obtidas, no que se refere à posição do pico máximo, não obedece ao exposto na literatura sobre reações de cura epóxi-amina. Entretanto alguns trabalhos sobre a cura de resinas epóxi com dicianodiamida, como HONG & WU (1998), reportam comportamentos muito semelhantes para as curvas obtidas com experimentos isotérmicos.

Pode-se observar também um pico exotérmico mais intenso para a temperatura de 200°C: o fluxo de calor medido atinge 10 mW, contra aproximadamente 3,5 mW para a temperatura de 180°C. Além disso, o tempo verificado para que a curva retorne à linha base é consideravelmente menor para a temperatura de 200°C. Isso indica a forte dependência da reação com a temperatura, embora o aumento da solubilidade da dicianodiamida em temperaturas elevadas também possa influir na velocidade da reação.

Os dados experimentais, fornecidos diretamente pelo software STARe, são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Dados obtidos nos experimentos isotérmicos para o sistema epóxi-dicianodiamida

Temperatura (°C)	Calor de reação (J/g)	ln k(T)	Ordem de reação
180	118,42	-5,92	0,73
190	114,36	-5,28	0,83
200	122,85	-4,87	0,94
210	118,85	-4,53	1,00

Os valores de reação são comparáveis aos obtidos nos experimentos dinâmicos apresentados no item 4.1.1. A variação na ordem da reação pode ser atribuída à maior dissolução da dicianodiamida em temperaturas mais elevadas, como é relatado por HONG & WU (1998) e HONG & CHAN (2004). Nos experimentos dinâmicos, devido ao aumento gradativo na temperatura, as diferenças de solubilidade da dicianodiamida entre as diferentes taxas de aquecimento empregadas podem ser negligenciadas.

A energia de ativação e o fator pré-exponencial foram calculados pela análise de Arrhenius, plotando-se $\ln k(T)$ em função de $1/T$. O gráfico de Arrhenius para os experimentos isotérmicos é apresentado na figura 4.8.

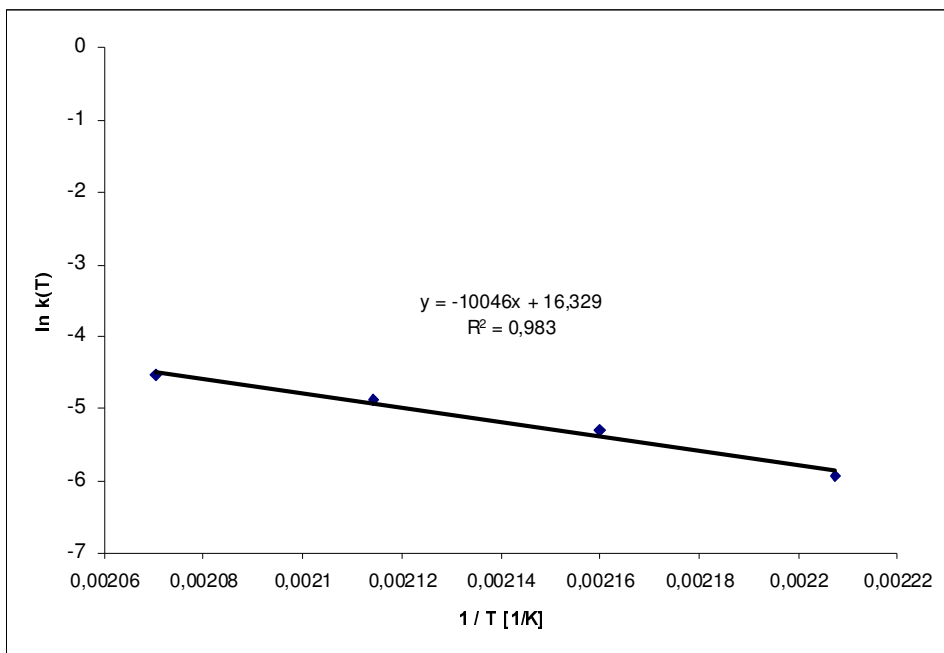


Figura 4.8 – Curva de Arrhenius para os experimentos DSC isotérmicos com o sistema epóxi-dicianodiamida

Os resultados obtidos foram os seguintes:

E_a	83,52 kJ/mol
$\ln Z$	16,33

A análise isotérmica utilizando cinética de ordem n apresenta um terceiro valor para a energia de ativação, consideravelmente menor do que os obtidos com os experimentos dinâmicos. Entretanto, este valor (e o correspondente fator pré-exponencial) encontra-se alinhado com os obtidos nos experimentos dinâmicos no diagrama de Cremer-Constable, e portanto sob o efeito de compensação.

4.1.3 Experimentos com técnicas combinadas

Os experimentos foram utilizados para avaliar a reação de cura isotérmica utilizando-se o método de aquecimento dinâmico. Foram analisadas um total de 6 amostras para a temperatura 180°C, cada amostra exposta à temperatura isotérmica por um período definido de tempo.

A tabela 4.5 apresenta os dados obtidos por análise dinâmica para cada amostra parcialmente curada a uma temperatura de 180°C.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos pelo método dinâmico para cura isotérmica a 180°C para o sistema epóxi-dicianodiamida

Amostra	Tempo de cura, em minutos	Calor de reação, em J/g	Temperatura de transição vítrea, em °C	Temperatura de pico, em °C
1	1	85,19	50	204
2	2	68,91	54	196
3	5	42,85	69	207
4	7	29,75	71	203
5	10	15,66	81	202
6	12	7,35	85	202
7	15	0	85	---

A amostra 7 não apresentou pico de reação, por já estar completamente curada.

Conforme esperado, o calor de reação diminui à medida que o tempo de cura aumenta, pois as amostras atingiram maior grau de conversão e resta menos material a ser reagido.

A temperatura de transição vítrea do material aumenta com o progresso da reação, devido ao aumento das ligações reticulares formadas. O valor obtido para o material totalmente curado foi de 85°C.

O progresso da reação pode ser avaliado por meio do grau de conversão atingido para cada período de tempo de cura parcial isotérmica. A conversão pode ser calculada dividindo-se o calor de reação obtido para cada amostra pelo valor obtido nos experimentos dinâmicos, onde o material não passou por cura parcial prévia. A tabela 4.6 apresenta os valores de conversão em função do tempo para cura isotérmica a 180°C.

Tabela 4.6 – Progresso da reação de cura isotérmica a 180°C para o sistema epóxi-dicianodiamida

Tempo de cura, em minutos	Conversão, em %
1	28
2	42
5	64
7	75
10	87
12	94
15	100

Plotando-se os valores da tabela acima, obtém-se a curva de cura experimental do material para a temperatura de 180°C, apresentada na figura 4.9.

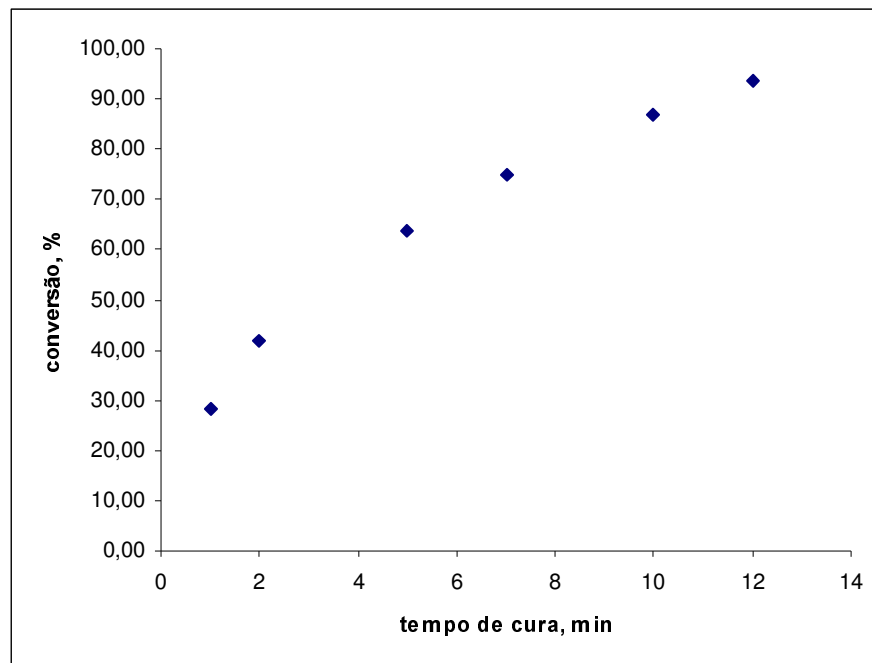


Figura 4.9 – Curva de conversão experimental para a temperatura isotérmica de 180°C com o sistema epóxi-dicianodiamida

Os parâmetros cinéticos fornecidos pelo software STARe são apresentados na tabela 4.7. Os valores foram determinados aplicando-se o modelo de Borchardt e Daniels ao pico de cura residual de cada amostra, previamente submetida à cura parcial isotérmica.

Tabela 4.7 - Parâmetros cinéticos da cura isotérmica a 180°C para o sistema epóxi-dicianodiamida

Amostra	Energia de ativação, em kJ/mol	ln Z	Ordem de reação
1	142	31,33	1,6
2	120	26,01	1,55
3	85	16,48	1
4	77	14,59	0,95
5	88	17,31	1,05
6	95	19,23	0,99

Observa-se que a ordem da reação não se mantém constante ao longo dos experimentos: a partir da amostra 3, que representa uma conversão de aproximadamente 60%, a ordem da reação passa a ser unitária. Já nos estágios iniciais da reação, esta possui um valor próximo ao obtido nos experimentos dinâmicos.

A variação na ordem da reação poderia ser resultante de uma transição de controle cinético para controle difusivo, caracterizando assim uma reação de pseudo-primeira ordem. Um aumento do controle difusivo numa reticulação seria razoável, visto que o aumento no número de ligações resulta numa grande diminuição na mobilidade dos grupos reativos. Uma outra possibilidade seria que a primeira etapa do mecanismo seria a completa reação dos grupos amínicos da dicianodiamida, e a segunda, a homopolimerização da resina epóxi por meio de grupos hidroxila formados pela abertura do anel epoxídico. A etapa de homopolimerização poderia ser considerada de primeira ordem.

A exemplo do que aconteceu nos experimentos dinâmicos quando a razão de aquecimento foi elevada, a energia de ativação e o fator pré-exponencial também apresentam um efeito de compensação. Neste caso, o fenômeno ocorre quando o tempo de cura é variado, ou seja, mantendo-se taxa de aquecimento e temperatura da reação constantes. Entretanto, inserindo-se os dados de energia de ativação e fator pré-exponencial ao diagrama de Cremer-Constable apresentado na figura 4.3, observa-se que estes ainda se alinham sob o efeito de compensação. Este diagrama é apresentado na figura 4.10. Nela, estão plotados os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos com os experimentos dinâmicos, isotérmicos e com as técnicas combinadas.

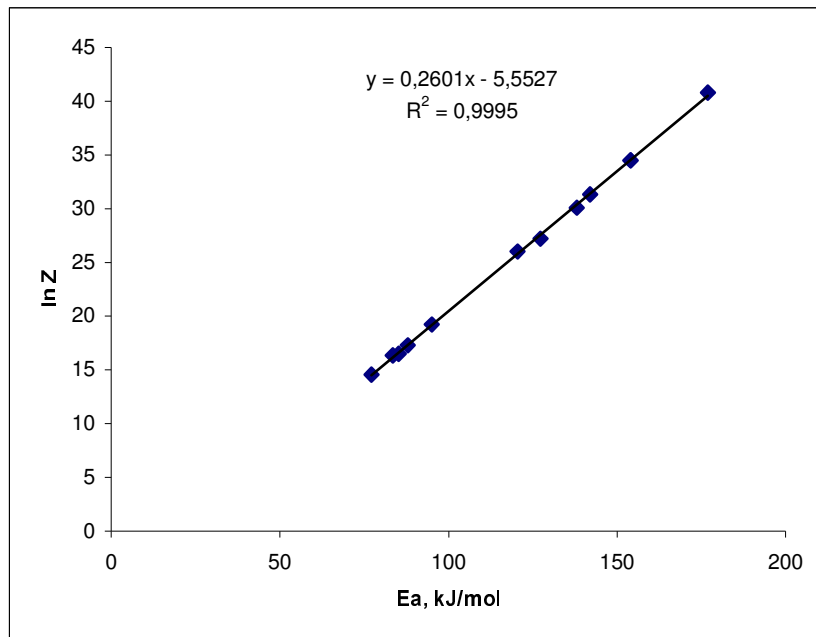


Figura 4.10 – Efeito cinético de compensação envolvendo os experimentos dinâmicos, isotérmico e com as técnicas combinadas.

A regressão linear aplicada no gráfico da figura 4.10 resultou nos seguintes valores para os parâmetros a e b (equação (13)): $a = 0,2601$; $b = -5,5527$.

Os resultados obtidos nos experimentos com a combinação das técnicas dinâmica e isotérmica mostram uma dependência da energia de ativação com a conversão da reação. A figura 4.11 apresenta esta relação.

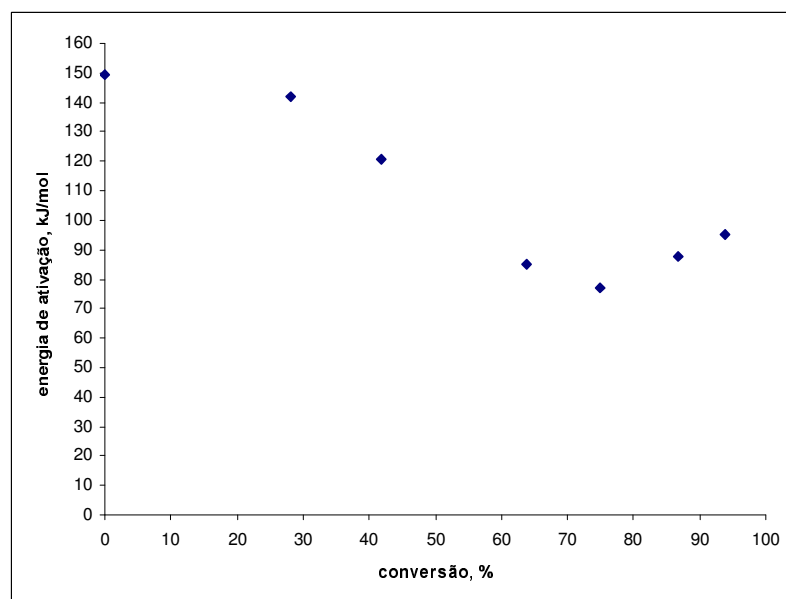


Figura 4.11 – Relação entre a energia de ativação e conversão da reação para cura isotérmica a 180°C do sistema epóxi-dicianodiamida

O comportamento obtido para a energia de ativação ao longo da reação mostra um período inicial de leve decréscimo, até uma conversão próxima a 30%. Após este valor registra-se um decréscimo praticamente linear até 75% de conversão, a partir do qual a energia de ativação entra em um regime de crescimento. Uma possível interpretação para este comportamento seria que a energia de ativação decresce como consequência da diminuição dos grupos reativos devido ao progresso da reação epóxi-amina (e possivelmente homopolimerização). O processo de elevação da energia de ativação pode ser atribuído ao ponto de gel, onde a matriz polimérica torna-se rígida e os grupos reativos remanescentes são “congelados” em suas posições, resultando num intenso controle por difusão.

4.1.4 Simulação de cura isotérmica por meio das curvas de conversão

Com os parâmetros cinéticos obtidos, foram simuladas as curvas de conversão para as temperaturas de 180°C e 200°C para cada uma das taxas de aquecimento utilizadas nos experimentos dinâmicos. As ordens de reação obtidas foram consideradas iguais para as taxas de aquecimento utilizadas, tomando-se o valor médio para cálculo das curvas de conversão.

As figuras 4.12 e 4.13 apresentam as curvas de conversão simuladas para cada taxa de aquecimento empregada. As curvas foram calculadas utilizando-se os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de Borchardt e Daniels aplicados à equação (16).

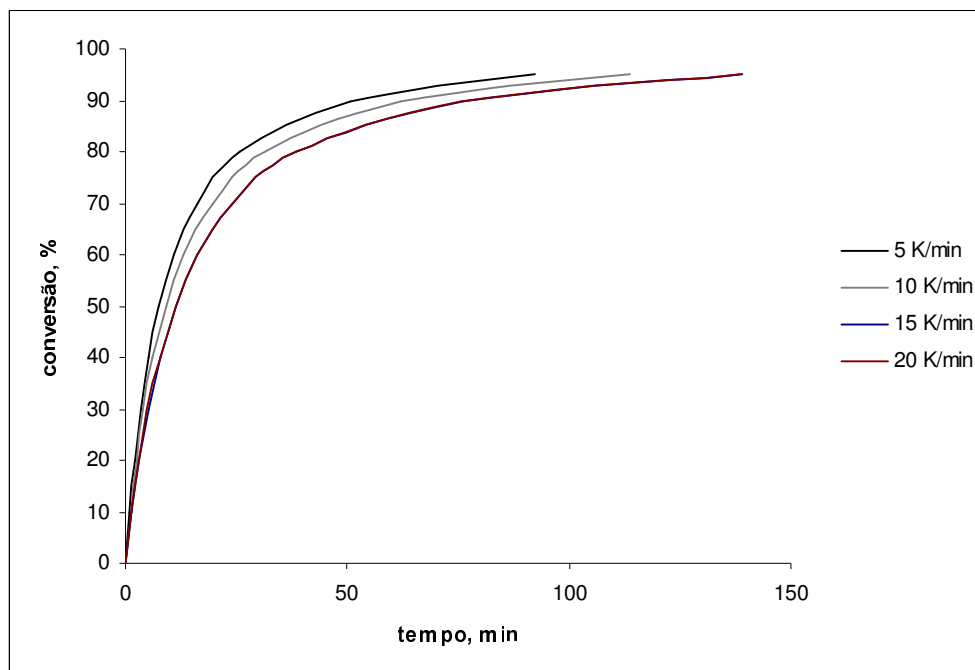


Figura 4.12- Curvas de conversão teóricas para o sistema epóxi-dicianodiamida a 180°C, calculadas a partir dos experimentos dinâmicos de DSC

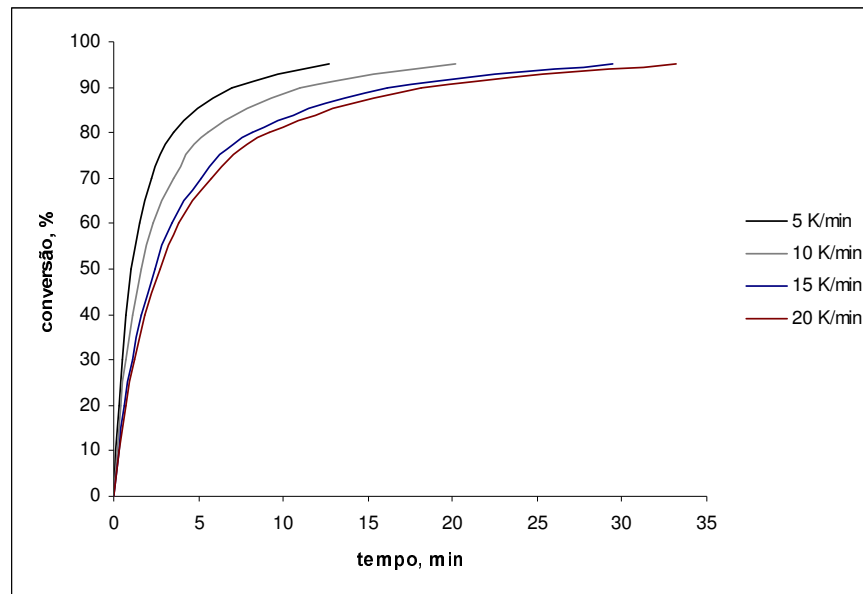


Figura 4.13 – Curvas de conversão teóricas para o sistema epóxi-dicianodiamida a 200°C, calculadas a partir dos experimentos dinâmicos de DSC

As curvas de conversão simuladas mostram que a reação é mais rápida para as taxas de aquecimento menores. Outro fato observado é que as curvas tendem a se sobrepor com a elevação da taxa de aquecimento, o que de fato aconteceu para a temperatura de 180°C: as curvas para 15 e 20°C/min estão praticamente sobrepostas na figura 4.12.

A figura 4.14 mostra uma comparação entre as curvas simuladas utilizando-se os parâmetros cinéticos obtidos nos experimentos dinâmicos e a curva experimental obtida nos experimentos com técnicas combinadas.

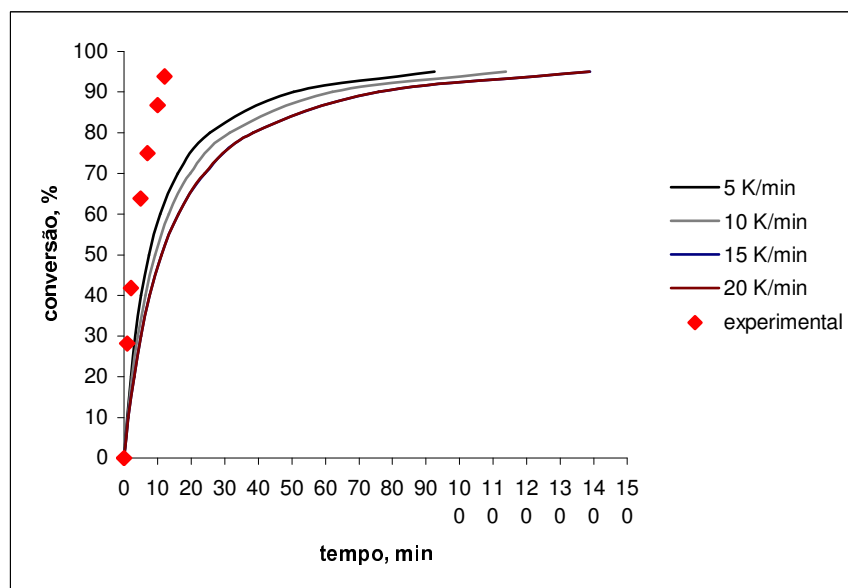


Figura 4.14 – Comparação entre curvas de conversão simuladas por meio dos experimentos dinâmicos e curva experimental para o sistema epóxi-dicianodiamida a 180°C

Observa-se que as curvas teóricas apresentam desvios acentuados em comparação com a curva experimental. Pode-se afirmar que os experimentos dinâmicos não são adequados para simular processos de cura isotérmica de resinas epóxi curadas com dicianodiamida.

As curvas de conversão isotérmicas são apresentadas na figura 4.15. A curva experimental foi obtida nos experimentos com as técnicas combinadas. A curva teórica isotérmica foi determinada por meio dos parâmetros cinéticos obtidos pela análise de Arrhenius das curvas experimentais isotérmicas (figura 4.8) aplicados na equação (16).

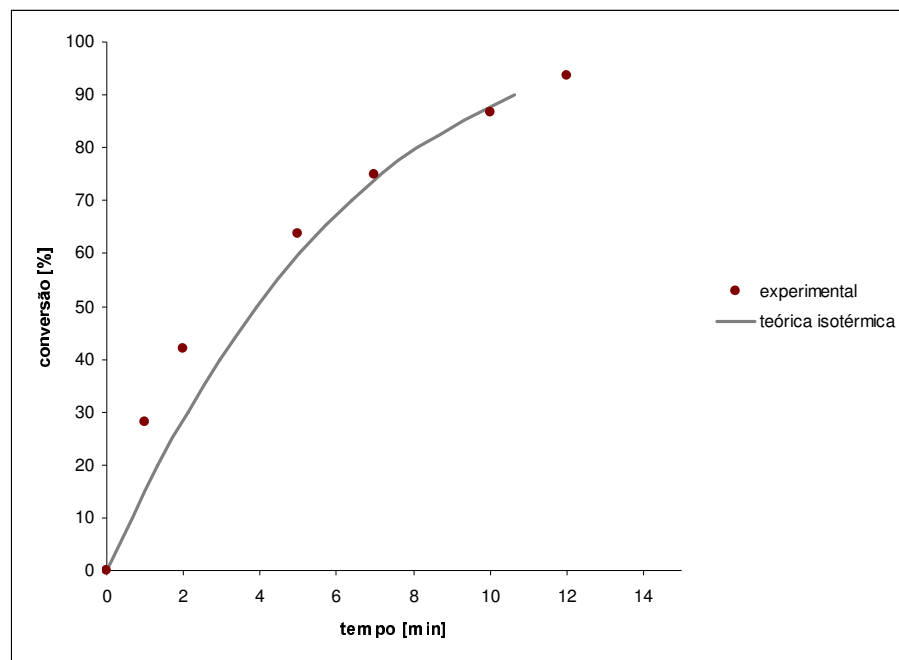


Figura 4.15 – Comparação entre as curvas de conversão isotérmicas obtidas experimentalmente e simulada para o sistema epóxi-dicianodiamida para a temperatura de 180°C

Observa-se que as curvas isotérmicas são mais próximas da experimental do que as obtidas via análise dinâmica. Entretanto, os desvios são mais acentuados até uma conversão de aproximadamente 60%. A partir deste valor, as curvas praticamente se sobrepõem. HONG & WU (1998) observaram comportamento semelhante em uma reação de cura epóxi-dicianodiamida, onde as curvas de conversão isotérmicas experimental e calculada (modelo cinético de ordem n) apresentavam excelente correlação a partir de conversões entre 74-84%.

4.2 Sistema epóxi-fenólico

Os resultados obtidos para o sistema epóxi-fenólico foram analisados seguindo a mesma metodologia aplicada ao sistema epóxi-dicianodiamida. Entretanto, os experimentos dinâmicos mostraram que a reação neste caso ocorre em um intervalo diferente de temperatura.

4.2.1 Experimentos dinâmicos

As curvas de DSC resultantes da análise dinâmica da reação de cura do sistema epóxi-fenólico são apresentadas na figura 4.16.

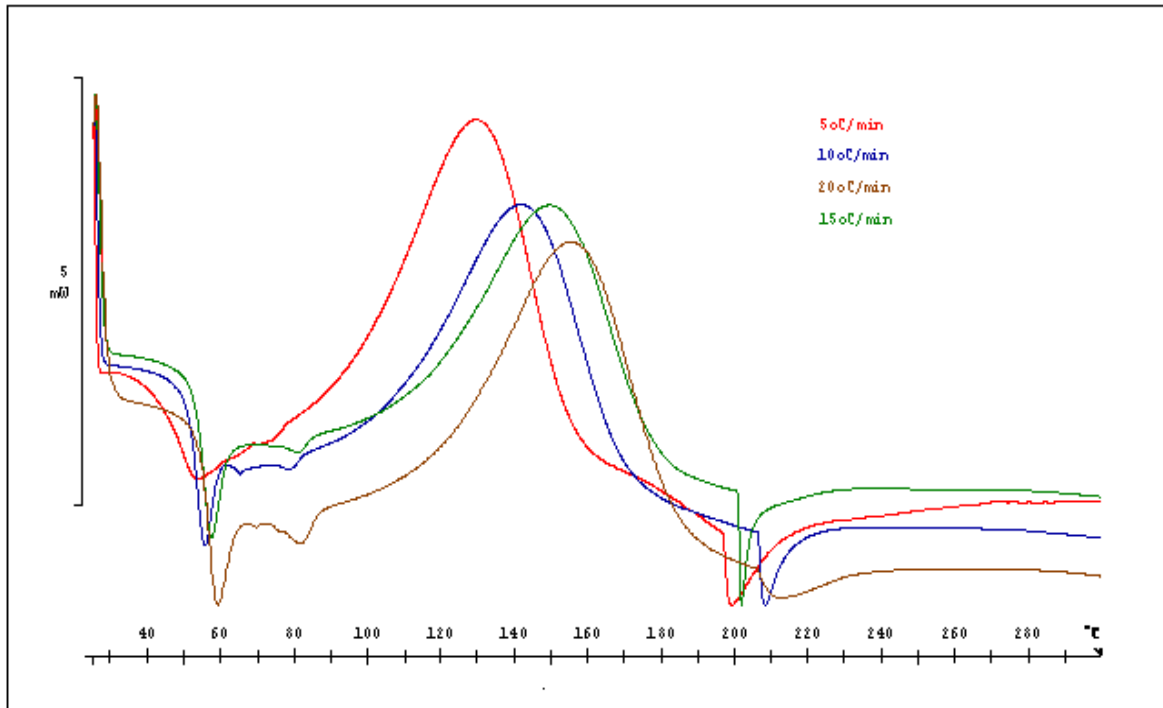


Figura 4.16 – Curvas dinâmicas obtidas para o sistema epóxi-fenólico

Os resultados obtidos experimentais fornecidos pelo software STARe são apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Dados da reação fornecidos pelo software de análise térmica para os experimentos dinâmicos com endurecedor fenólico

Taxa de aquecimento (°C/min)	Calor de reação (J/g)	Temperatura do pico exotérmico (°C)	Temperatura de início da reação (°C)	Temperatura final da reação (°C)
5	73	130	93	155
10	74	142	103	170
15	73	150	110	178
20	74	155	115	184

Os dados experimentais para o sistema epóxi-fenólico apresentam o mesmo comportamento que o sistema curado com dicianodiamida quando a taxa de aquecimento é elevada.

A figura 4.17 apresenta as curvas de conversão em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento empregadas nos experimentos dinâmicos, com o sistema epóxi-dicianodiamida.

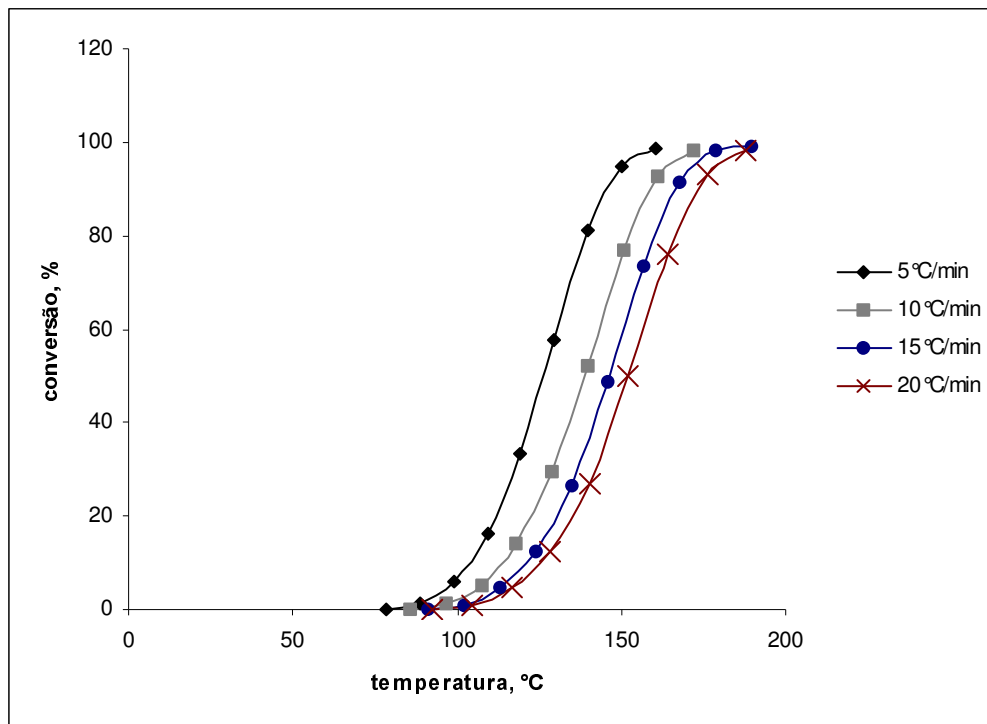


Figura 4.17 – Curvas de conversão em função da temperatura para o sistema epóxi-fenólico

4.2.1.1 Determinação da temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea para o sistema epóxi-fenólico foi determinada por meio de um experimento dinâmico a uma razão de aquecimento de 10°C/min, a exemplo do que foi realizado com o sistema epóxi-dicianodiamida.

O programa de aquecimento empregado para eliminar as tensões residuais foi o seguinte:

- 1- aquecimento de 25 a 70°C, a uma razão de 10°C/min;
- 2- temperatura mantida constante a 70°C por 1,5 minutos;
- 3- resfriamento de 70 a 25°C, a uma razão de -10°C/min;
- 4- aquecimento de 25 a 300°C, a uma razão de 10°C/min;

Nas figuras 4.18 e 4.19 pode-se observar a diferença na transição vítrea da amostra quando esta é determinada por meio de programas de aquecimento sem eliminação das tensões residuais e com eliminação das mesmas.

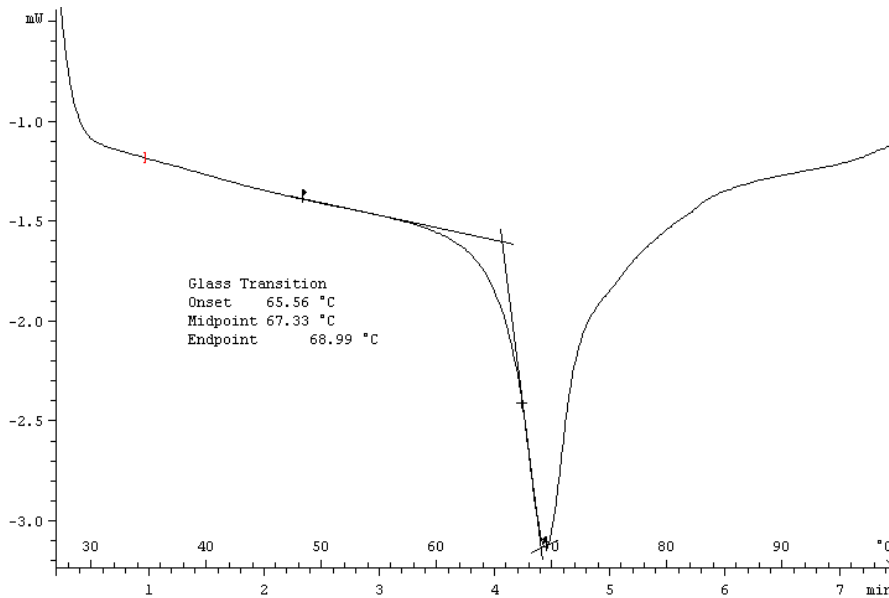


Figura 4.18 – Transição vítrea do sistema epóxi-fenólico sem eliminação de tensões residuais

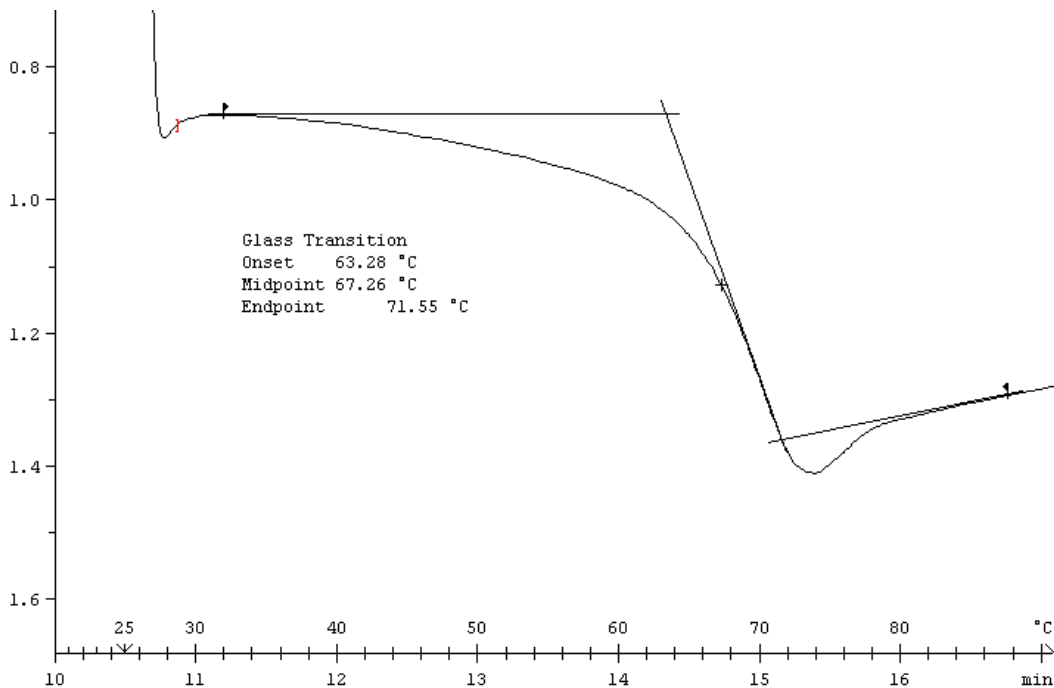


Figura 4.19 – Transição vítrea do sistema epóxi-fenólico com eliminação de tensões residuais

4.2.1.2 Determinação de parâmetros cinéticos pelo método de Borchardt e Daniels

A tabela 4.9 apresenta os valores calculados de energia de ativação, ordem de reação e fator pré-exponencial para os experimentos realizados.

Tabela 4.9 – Parâmetros cinéticos obtidos por meio do modelo de Borchardt e Daniels para o sistema epóxi-fenólico

Taxa de aquecimento (°C/min)	Energia de ativação (kJ/mol)	Ordem de reação	Fator pré-exponencial (ln Z)
5	86	1,04	20,32
10	86	1,05	20,39
15	89	1,05	21,12
20	89	1,05	20,99

No caso do sistema fenólico, não se observa um efeito de compensação, sendo que as energias de ativação e ordens de reação são bastante semelhantes para todas as taxas de aquecimento utilizadas experimentalmente.

4.2.1.3 Determinação de parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger

Os resultados obtidos com o Método de Kissinger são apresentados na tabela 4.10. Na figura 4.20 estão plotados os valores do parâmetro A em função do inverso da temperatura absoluta de pico.

Tabela 4.10 – Análise cinética pelo método de Kissinger para o sistema epóxi-fenólico

Taxa de aquecimento (°C/min)	$1 / T_p \times 1000$ (K ⁻¹)	$A = -\ln (\beta / T_p^2)$	Energia de ativação (kJ / mol)
5	2,483	10,387	69,8
10	2,408	9,755	
15	2,364	9,387	
20	2,332	9,126	

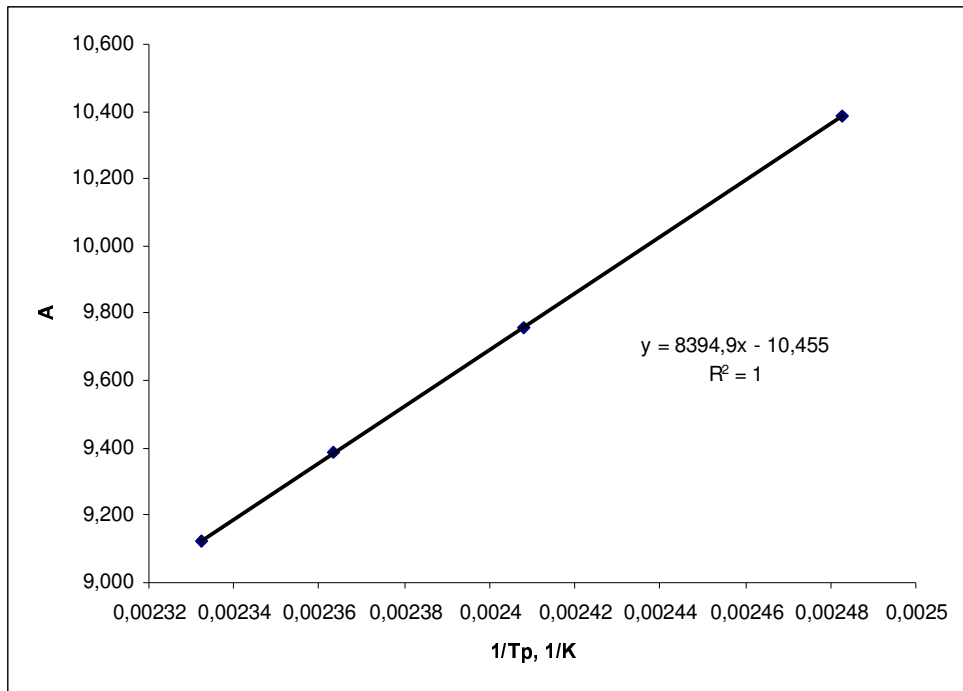


Figura 4.20 – Análise cinética pelo método de Kissinger para o sistema epóxi-fenólico

O valor para a energia de ativação obtido pelo método de Kissinger difere do obtido com o método de Borchardt & Daniels aplicado aos experimentos dinâmicos.

4.2.2 Experimentos isotérmicos

Os experimentos isotérmicos para o sistema epóxi-fenólico foram realizados nas temperaturas de 100°C, 110°C e 130°C.

As curvas obtidas por experimentos isotérmicos apresentam taxa máxima de reação no instante de tempo igual a zero, ou seja, apresentam o mesmo comportamento do sistema anterior, indicando que o mecanismo de reação segue o modelo de ordem n . As figuras 4.21 e 4.22 apresentam as curvas isotérmicas para as temperaturas de 110°C e 130°C.

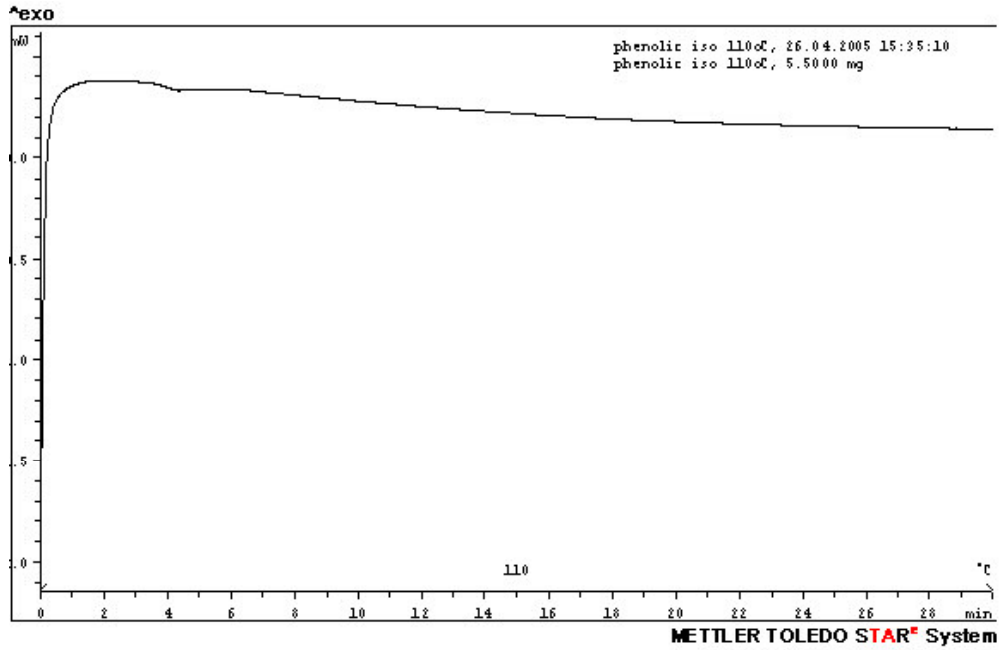


Figura 4.21 – Curva isotérmica para a temperatura de 110°C para o sistema epóxi-fenólico

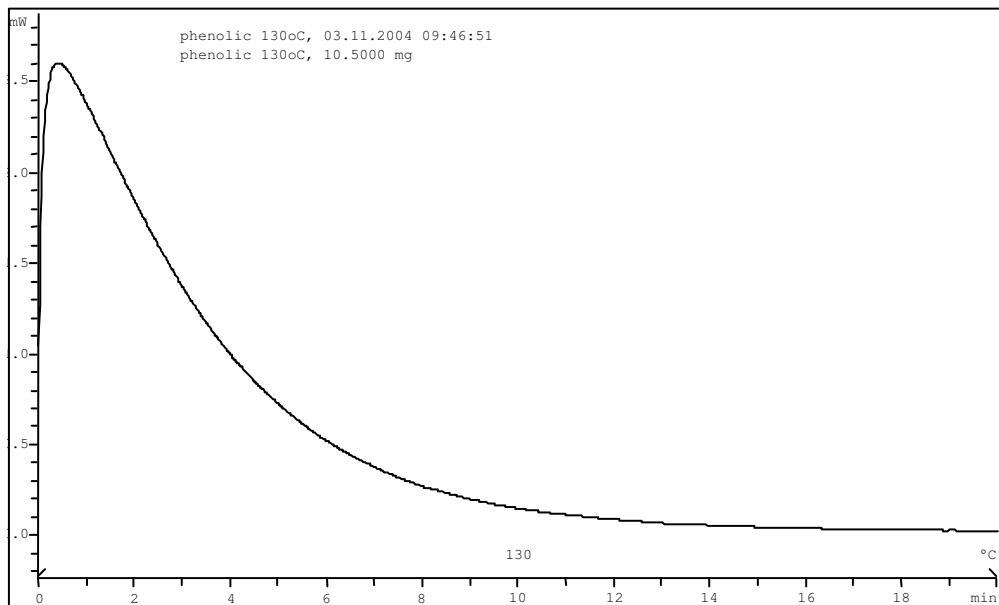


Figura 4.22 – Curva isotérmica para a temperatura de 130°C para o sistema epóxi-fenólico

A tabela 4.11 apresenta os resultados obtidos a partir dos experimentos isotérmicos, fornecidos pelo software STARe.

Tabela 4.11 – Dados obtidos nos experimentos isotérmicos para o sistema epóxi-fenólico

Temperatura (°C)	Calor de reação (J/g)	ln k(T)	Ordem de reação
100	42	-6,54	0,65
110	32	-6,10	0,65
130	24	-4,94	0,65

Os parâmetros cinéticos energia de ativação e fator pré-exponencial foram obtidos por meio da análise de Arrhenius. O diagrama é apresentado na figura 4.23.

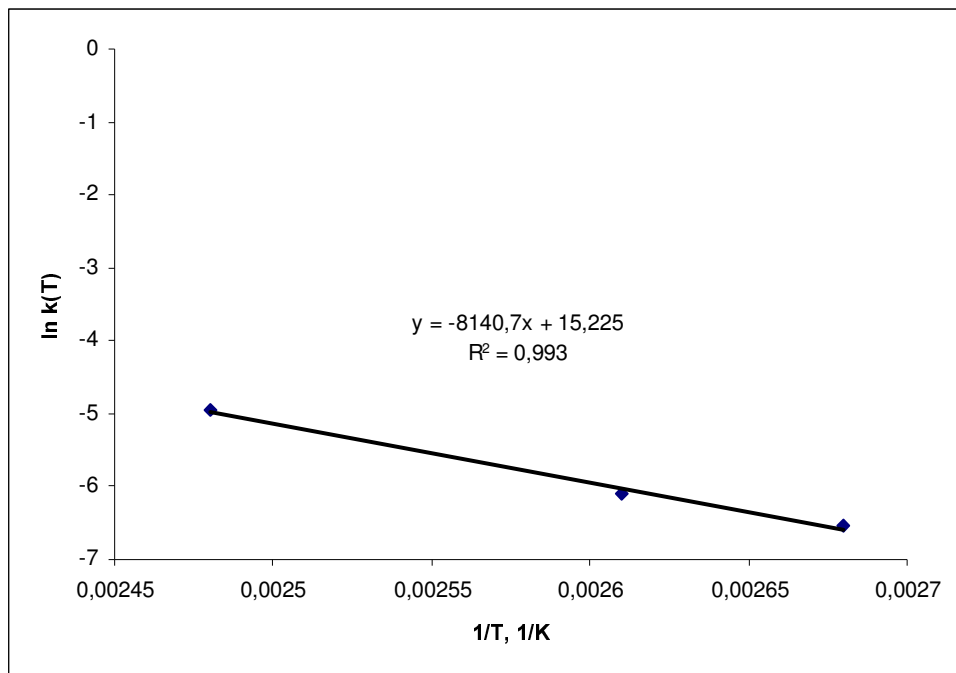


Figura 4.23 – Análise de Arrhenius para os experimentos isotérmicos com o sistema epóxi-fenólico

A energia de ativação encontrada foi de 67,7 kJ/mol, a qual é muito próxima ao valor encontrado pelo método de Kissinger.

4.2.3 Experimentos com técnicas combinadas

Nos experimentos para o sistema epóxi-fenólico foram analisadas 8 amostras na temperatura de 110°C e 7 amostras a 130°C. Os resultados foram analisados da mesma forma que para o sistema epóxi-dicianodiamida.

A tabela 4.12 apresenta os dados obtidos por análise dinâmica para cada amostra parcialmente curada a uma temperatura de 110°C.

Tabela 4.12 – Resultados obtidos pelo método dinâmico para cura isotérmica a 110°C para o sistema epóxi-fenólico

Amostra	Tempo de cura, em minutos	Calor de reação, em J/g	Temperatura de transição vítrea, em °C	Temperatura de pico, em °C
1	0	74	50	142
2	1	50	54	141
3	5	26	65	139
4	8	25	70	140
5	10	25	73	140
6	12	17	78	140
7	14	12	78	140
8	18	6	82	138

Os dados da tabela 4.12 apresentam o mesmo comportamento que os obtidos para o sistema epóxi dicianodiamida e que são característicos de uma reação de cura, ou seja, aumento da temperatura de transição vítrea como o aumento da conversão e diminuição do calor de reação residual com o aumento do período de tempo de exposição à cura isotérmica. As temperaturas do pico exotérmico quase não se alteram com os períodos de cura parcial isotérmica.

A curva de conversão experimental é obtida plotando-se os dados de conversão e tempo de cura. A tabela 4.13 apresenta os dados de conversão, calculados pela relação entre o calor residual da amostra pelo calor total liberado sem exposição inicial à cura isotérmica.

Tabela 4.13 – Progresso da reação de cura isotérmica a 110°C para o sistema epóxi-fenólico

Tempo de cura, em minutos	Conversão, em %
0	0
1	32
5	64
8	66
10	67
12	77
14	84
18	92

Os dados da tabela 4.13 são plotados para obtenção da curva de cura experimental, apresentada na figura 4.24.

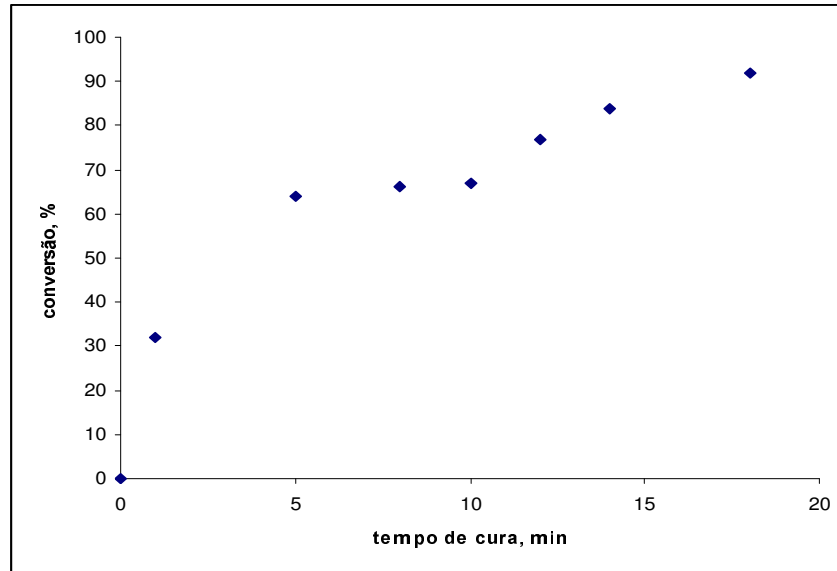


Figura 4.24 – Curva de conversão experimental para cura isotérmica a 110°C com o sistema epóxi-fenólico

A curva mostrada na figura 4.24 apresenta um período de crescimento até uma conversão próxima a 65% com comportamento semelhante ao obtido para o sistema epóxi-dicianodiamida. Entretanto, pode-se observar um período de conversão aproximadamente constante, onde não ocorre reação.

Os parâmetros cinéticos obtidos pela análise das curvas dinâmicas com o software STARe são apresentados na tabela 4.14. Os valores foram determinados aplicando-se o modelo de Borchardt e Daniels ao pico de cura residual de cada amostra, previamente submetida à cura parcial isotérmica.

Tabela 4.14 – Parâmetros cinéticos da cura isotérmica a 110°C para o sistema epóxi-fenólico

Amostra	Energia de ativação, em kJ/mol	ln Z	Ordem de reação
1	86	20,39	1,05
2	81	18,79	1,01
3	87	20,72	0,96
4	87	20,73	1,15
5	86	20,53	1,34
6	88	21,08	1,26
7	88	20,95	1,09
8	92	22,3	0,98

De acordo com os dados da tabela 4.14, nota-se que a energia de ativação não sofre grandes variações ao longo da reação, apenas nos estágios finais quando a conversão atinge 85%. A ordem da reação, com exceção para as amostras 4, 5 e 6, mantém-se próxima a um.

A variação da energia da reação com a conversão é apresentada na figura 4.25.

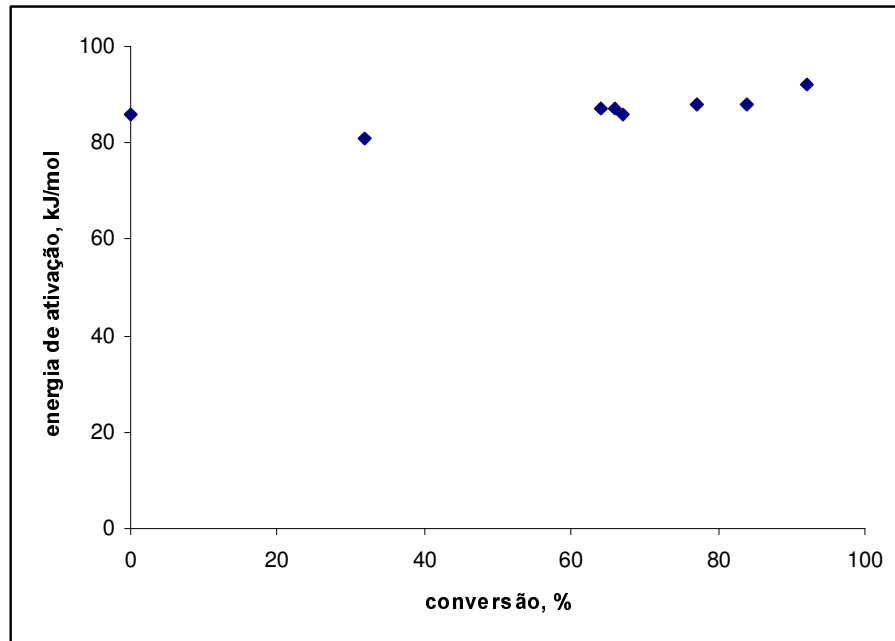


Figura 4.25 – Relação entre a energia de ativação e conversão da reação para cura isotérmica a 110°C do sistema epóxi-fenólico

Na figura 4.25 pode-se visualizar o decréscimo na energia de ativação para uma conversão de aproximadamente 85%. Este fato também ocorreu para o sistema epóxi-dicianodiamida, mas para uma conversão diferente. A explicação pode ser também atribuída ao ponto de gel.

Os resultados para a temperatura de 130°C são apresentados na tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Resultados obtidos pelo método dinâmico para cura isotérmica a 130°C para o sistema epóxi-fenólico

Amostra	Tempo de cura, em minutos	Calor de reação, em J/g	Temperatura de transição vítrea, em °C	Temperatura de pico, em °C
1	0	74	50	142
2	1	38	64	14
3	2	28	70	140
4	3	18	76	141
5	4	11	79	142
6	5	8	80	142

Os dados para obtenção da curva de conversão são apresentados na tabela 4.16. A curva é apresentada na figura 4.26.

Tabela 4.16 – Progresso da reação de cura isotérmica a 130°C para o sistema epóxi-fenólico

Tempo de cura, em minutos	Conversão, em %
0	0
1	49
2	62
3	75
4	85
5	89

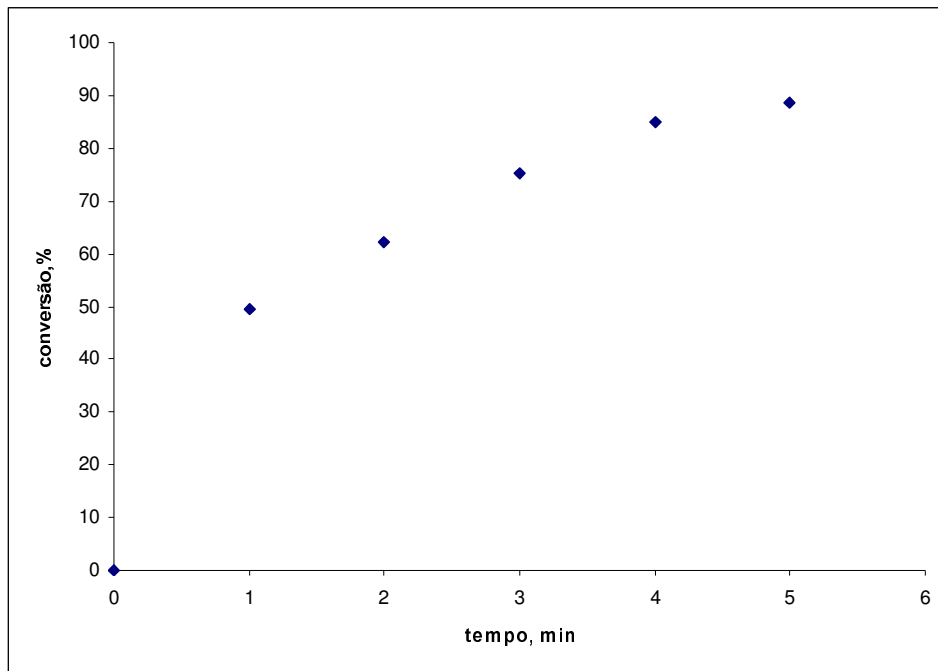


Figura 4.26 – Curva de conversão experimental para cura isotérmica a 130°C com o sistema epóxi-fenólico

A curva de conversão obtida para a temperatura de 130°C mostra uma grande elevação na conversão nos primeiros segundos de reação, indicando que esta ocorra instantaneamente em seus primeiros estágios.

O período de conversão constante observado nos experimentos na temperatura de 110°C não ocorre na curva de cura obtida para a temperatura de 130°C. A presença de 2-metil-imidazole na amostra provavelmente seja a responsável por esta diferença, pelo fato de este atuar como iniciador da reação, além de participar da mesma como agente de cura. Na temperatura de 110°C, possivelmente a fase anterior ao período de conversão aproximadamente constante

ocorra sob ação de 2-metil-imidazole. Na fase seguinte, onde a cura é completada, a reação prossegue com a ativação dos grupos hidroxila do endurecedor fenólico pela adição de energia. O período de conversão constante provavelmente consista na fase onde o sistema ainda não adquiriu energia para ativação dos grupos ativos do endurecedor fenólico.

Os parâmetros cinéticos obtidos pela análise das curvas dinâmicas com o software STARe são apresentados na tabela 4.17. Os valores foram determinados aplicando-se o modelo de Borchardt e Daniels ao pico de cura residual de cada amostra, previamente submetida à cura parcial isotérmica.

Tabela 4.17 – Parâmetros cinéticos da cura isotérmica a 130°C para o sistema epóxi-fenólico

Amostra	Energia de ativação, em kJ/mol	ln Z	Ordem de reação
1	85	20,39	1,05
2	80	20,73	1,15
3	80	20,53	1,34
4	86	21,08	1,26
5	99	20,95	1,09
6	96	17,16	0,9

A variação da energia da reação com a conversão para a temperatura de 130°C é apresentada na figura 4.27.

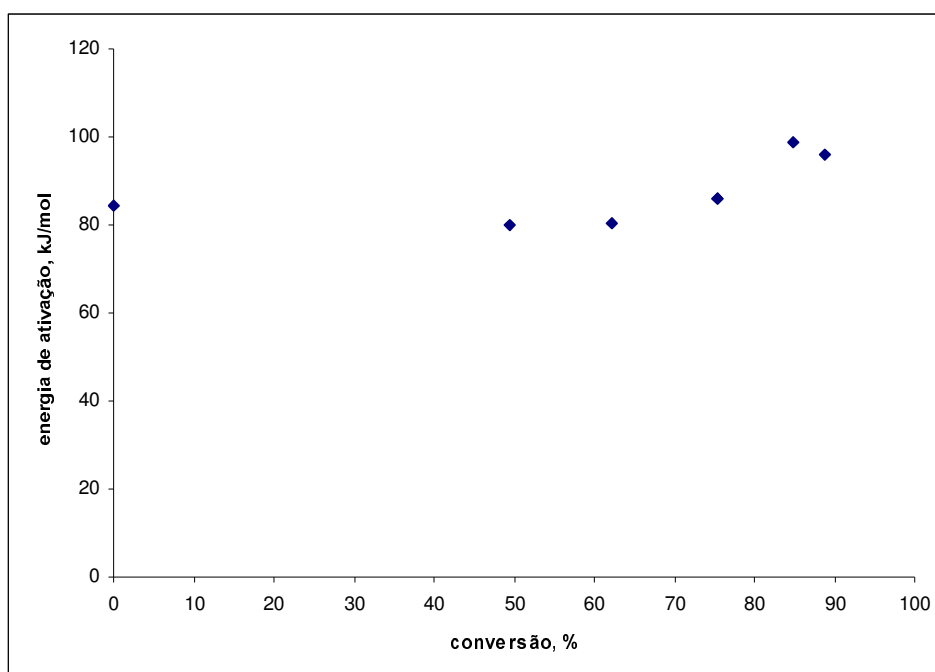


Figura 4.27 – Relação entre a energia de ativação e conversão da reação para cura isotérmica a 130°C do sistema epóxi-fenólico

A exemplo do que ocorreu para a temperatura de 110°C, a energia de ativação não sofre grandes variações com o aumento do tempo de cura até um determinado valor de conversão, quando sofre um aumento. Neste caso, também estima-se que este aumento seja causado pela gelificação da matriz polimérica. Os valores de energia de ativação encontrados para a temperatura de 130°C são semelhantes aos encontrados para a temperatura de 110°C.

4.2.4 Simulação de cura isotérmica por meio das curvas de conversão

As curvas de conversão para as temperaturas de 110°C e 130°C para cada uma das taxas de aquecimento utilizadas nos experimentos dinâmicos com o sistema epóxi-fenólico foram simuladas.

As figuras 4.28 e 4.29 apresentam as curvas de conversão simuladas para cada taxa de aquecimento empregada. As curvas foram calculadas utilizando-se os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de Borchardt e Daniels.

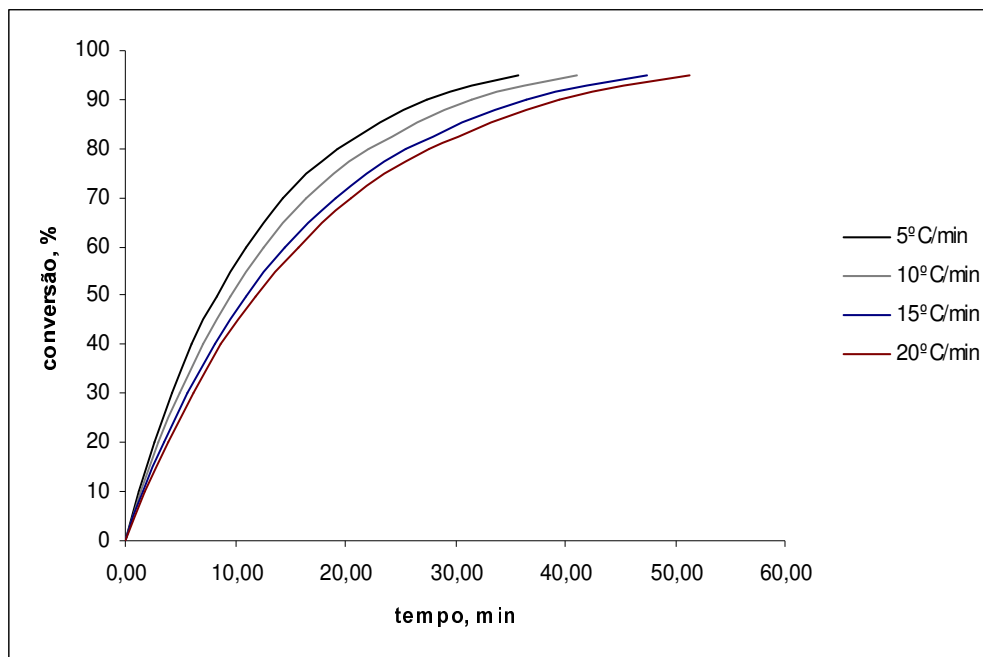


Figura 4.28 – Curvas de conversão teóricas para o sistema epóxi-fenólico a 110°C, calculadas a partir dos experimentos dinâmicos

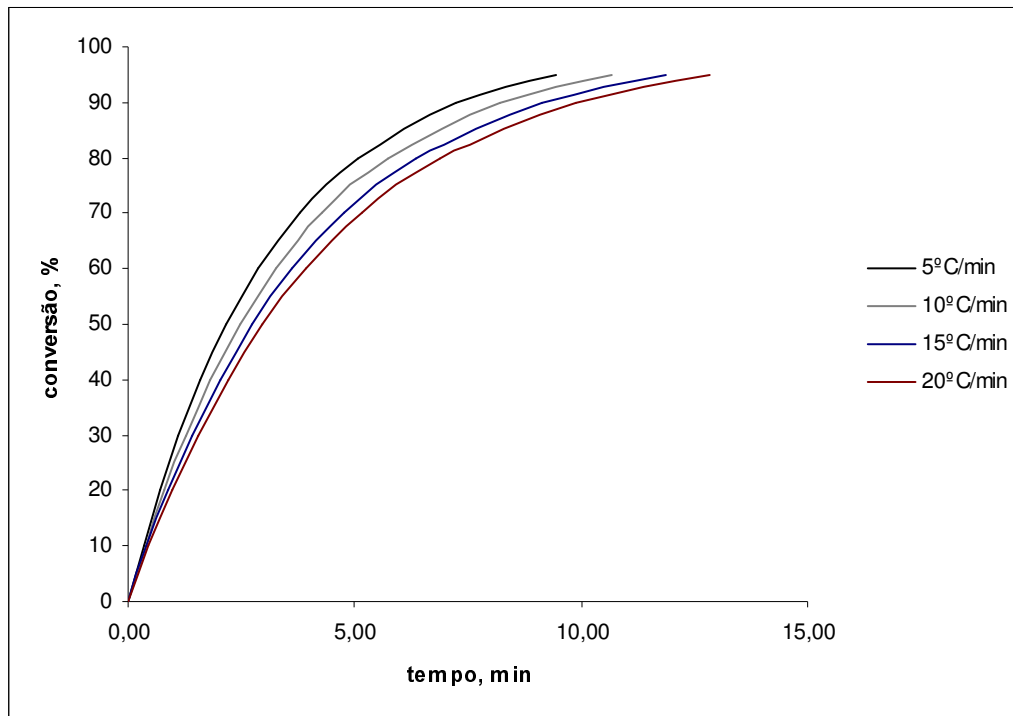


Figura 4.29 – Curvas de conversão teóricas para o sistema epóxi-fenólico a 130°C, calculadas a partir dos experimentos dinâmicos

As curvas de conversão simuladas mostram que a reação é mais rápida para as taxas de aquecimento menores, como também foi observado para o sistema epóxi-dicianodiamida.

As curvas experimentais obtidas nos experimentos com técnicas combinadas (avaliação de calor residual após cura isotérmica) são comparadas com as teóricas, estas obtidas com os parâmetros cinéticos calculados nas análises dinâmicas e isotérmica.

As figuras 4.30 e 4.31 apresentam as comparações para a temperatura de 110°C, respectivamente com as curvas obtidas via análise dinâmica e isotérmica.

As figuras 4.32 e 4.33 apresentam as comparações para a temperatura de 130°C, respectivamente com as curvas obtidas via análise dinâmica e isotérmica.

Pode-se observar em todas as curvas que a análise isotérmica apresenta-se mais adequada na simulação da cura do sistema epóxi-fenólico, apesar de apresentar alguns desvios.

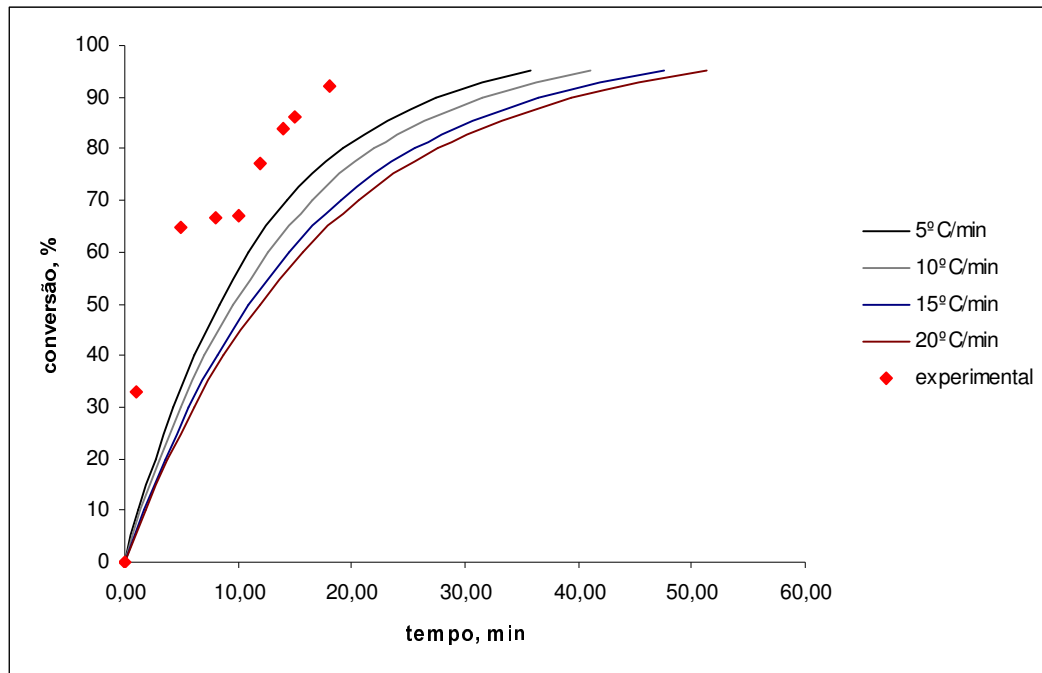


Figura 4.30 – Comparação entre curvas de conversão simuladas por meio dos experimentos dinâmicos e curva experimental para o sistema epóxi-fenólico a 110°C

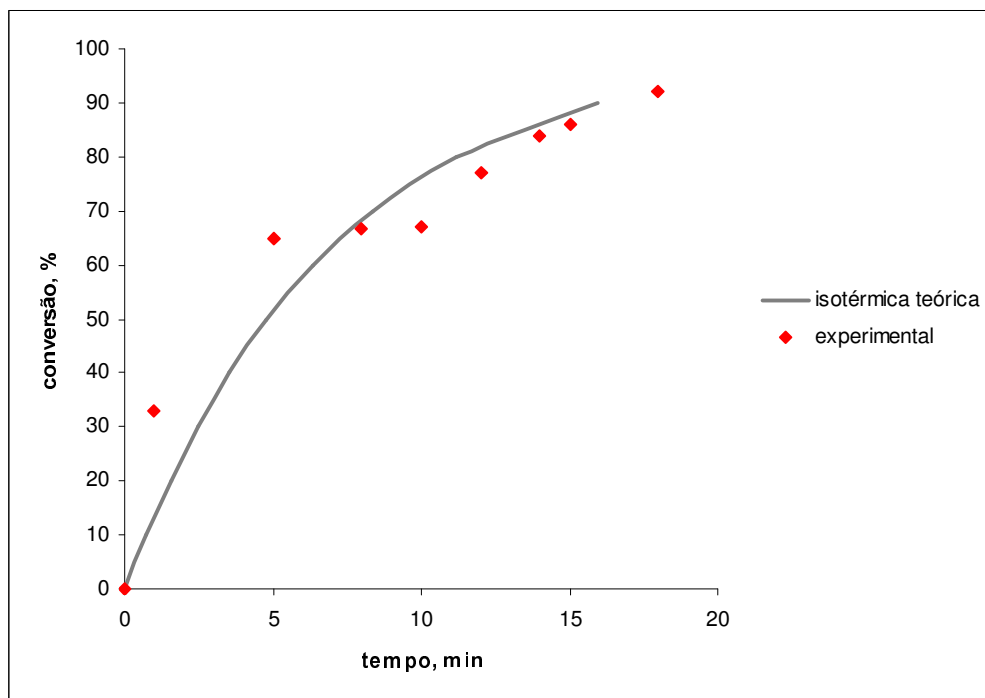


Figura 4.31 – Comparação entre as curvas de conversão isotérmicas, obtidas experimentalmente e simulada para o sistema epóxi-fenólico a 110°C

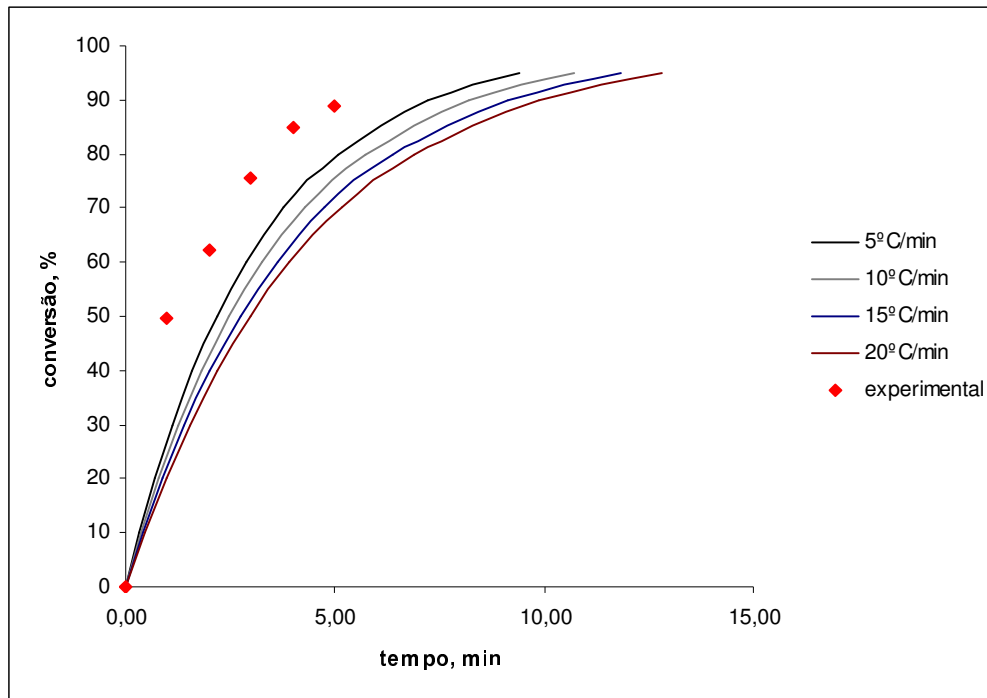


Figura 4.32 – Comparação entre curvas de conversão simuladas por meio dos experimentos dinâmicos e curva experimental para o sistema epóxi-fenólico a 130°C

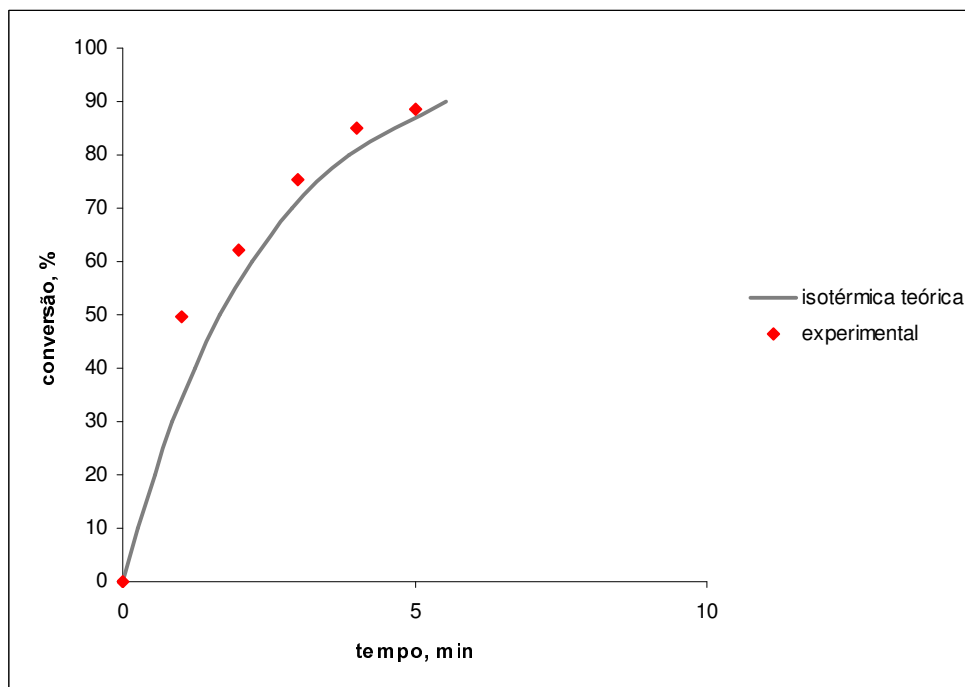


Figura 4.33 – Comparação entre as curvas de conversão isotérmicas obtidas experimentalmente e simuladas para o sistema epóxi-fenólico a 130°C

Capítulo 5

5 Conclusões

Uma grande quantidade de experimentos em calorimetria exploratória diferencial foi realizada com os sistemas selecionados para estudo. Os resultados obtidos são apresentados nos quadros 5.1 e 5.2. O quadro 5.1 apresenta características gerais dos dois eventos térmicos estudados, como entalpia (calor de reação) e transição vítrea. O quadro 5.2 apresenta os resultados obtidos utilizando-se os dados cinéticos aplicados em ambos os casos.

Quadro 5.1 – Dados das reações obtidos por meio de calorimetria exploratória diferencial

Característica	Epóxi-dicianodiamida	Epóxi-fenólico
Faixa de temperatura a 10°C/min	170 a 240°C	100°C a 170°C
Temperatura de pico exotérmico a 10°C/min	193°C	142°C
Calor de reação	Aproximadamente 120 kJ/mol	Aproximadamente 75 kJ/mol
Temperatura de transição vítrea a 10°C/min	Aproximadamente 57°C	Aproximadamente 67°C

Quadro 5.2 – Resumo dos resultados obtidos pelas análises cinéticas

Análise	Epóxi-dicianodiamida	Epóxi-fenólico
Método dinâmico – B/D	Dependência dos parâmetros cinéticos com a taxa de aquecimento sob um efeito de compensação. A energia de ativação variou entre 176,93 e 127,35 kJ/mol	Pouca variação nos parâmetros cinéticos com mudança na taxa de aquecimento. Obtida energia de ativação de 83,52 kJ/mol
Método dinâmico – Kissinger	Obtida energia de ativação igual a 107,96 kJ/mol, inferior aos valores encontrados via B/D	Obtida energia de ativação igual a 69,8 kJ/mol, inferior aos valores encontrados via B/D
Isotérmica	Comportamento conforme cinética de ordem n. Obtida energia de ativação de 83,5 kJ/mol, abaixo dos valores obtidos via análises dinâmicas e sob efeito de compensação	Comportamento conforme cinética de ordem n. Obtida energia de ativação de 67,7 kJ/mol, próxima ao valor obtido via Kissinger
Combinação isotérmica e dinâmica	Dependência da energia de ativação com a conversão sob o efeito de compensação	Energia de ativação sofre pequena variação com a conversão
Simulação das curvas de conversão	Análise isotérmica simula melhor a situação real	Análise isotérmica simula melhor a situação real

5.1 Sistema epóxi-dicianodiamida

Os experimentos dinâmicos com o sistema epóxi-dicianodiamida mostraram que esta reação tem uma entalpia de aproximadamente 120 J/g, um valor próximo aos encontrados em alguns sistemas de cura epóxi-amina.

A ordem da reação obtida foi de 1,7. Verificou-se também que a reação se inicia a temperaturas próximas a 180°C, o que está de acordo com a literatura comercial para produtos baseados em dicianodiamida.

Pela análise cinética dos dados obtidos nos experimentos dinâmicos pelo modelo de Borchardt e Daniels não foi possível obter um valor para a energia de ativação da reação, devido a esta sofrer variações ao alterar-se a razão de aquecimento. Uma análise da dependência entre a energia de ativação e o fator exponencial mostrou a existência de um efeito de compensação entre os dois parâmetros. Os valores de energia de ativação variaram entre 127 e 177 kJ/mol.

A análise cinética dos dados obtidos nos experimentos dinâmicos seguindo o princípio da isoconversão (método de Kissinger) apresentou um resultado para a energia de ativação de 106 kJ/mol, o qual encontra-se fora dos limites obtidos pelo modelo de Borchardt e Daniels.

As curvas obtidas com experimentos isotérmicos exibiram um comportamento característico de uma reação com mecanismo de ordem n . Este resultado não confere com o exposto na literatura de que reações de cura epóxi-amina seguem um mecanismo autocatalítico. Os experimentos isotérmicos apresentaram entalpias próximas ao valor encontrado nos experimentos dinâmicos, entretanto a ordem de reação obtida é unitária.

A energia de ativação obtida no experimento isotérmico foi de 83 kJ/mol, a qual também difere dos resultados obtidos pelas análises anteriores, sendo consideravelmente inferior.

Os resultados obtidos com os experimentos via técnicas combinadas a 180°C mostram um efeito cinético de compensação entre a energia de ativação e o fator pré-exponencial. Desta vez, o efeito ocorreu com a variação do tempo de cura isotérmica.

Analisando-se todos os valores obtidos de energia de ativação e fator pré-exponencial por meio do diagrama de Cremer-Constable, pode-se observar que todos se alinham sob o efeito de compensação. Assim, este efeito é observado variando-se a taxa de aquecimento nos experimentos dinâmicos e o tempo de cura nos ensaios com técnicas combinadas. A existência de efeito de compensação requer um estudo mais detalhado para se determinar se este é real, decorrente do mecanismo da reação, ou imaginário

O comportamento da energia de ativação ao longo da reação mostra uma dependência desta com a conversão, indicando que o mecanismo envolve mais de uma etapa. O crescimento desta energia de ativação verificado após uma determinada conversão pode ser causado pelo alto grau de reticulação atingido pelo material, onde os grupos reativos ficam “congelados” na matriz polimérica e torna-se necessária adição de energia para vencer esta limitação de transporte. Pode-se

concluir que o ponto de gel para esta amostra dá-se em conversões próximas a 75%.

A simulação das curvas de conversão indica que os experimentos isotérmicos mostraram-se mais eficazes do que os dinâmicos na reprodução da curva experimental (obtida por meio de experimentos com técnicas combinadas).

5.2 Sistema epóxi-fenólico

As análises dinâmicas com o sistema epóxi-fenólico não apresentaram o efeito cinético de compensação quando a taxa de aquecimento foi elevada. Com os dados obtidos pela análise das curvas foram determinados os parâmetros cinéticos pelos modelos de Borchardt e Daniels e de Kissinger. O resultado obtido com o modelo de Kissinger foi consideravelmente inferior. A reação foi determinada como sendo de primeira ordem.

Os experimentos isotérmicos apresentaram calores de reação inferiores aos obtidos com os experimentos dinâmicos, além de uma ordem de reação de 0,65. Estas diferenças ainda necessitam ser estudadas mais detalhadamente.

A análise isotérmica das curvas apresentou um valor para a energia de ativação bastante semelhante ao obtido com o modelo de Kissinger aplicado aos dados dos experimentos dinâmicos.

Os experimentos com combinação das técnicas isotérmica e dinâmica mostraram que a energia de ativação não varia com a conversão, ao contrário do ocorrido com o sistema epóxi-dicianodiamida. Isto é um forte indicativo de que a reação com dicianodiamida envolve mais de uma etapa, e com endurecedor fenólico ocorre em apenas uma etapa.

A análise de calor residual após cura isotérmica na temperatura de 110°C mostrou um período de conversão praticamente constante. Uma provável causa seria a ação do composto 2-metil-imidazole, o qual atua como iniciador e endurecedor em reações envolvendo resina epóxi.

5.3 Conclusões gerais e recomendações

Para os sistemas químicos estudados, a técnica de análise isotérmica via DSC mostrou-se mais adequada na modelagem das curvas de cura a temperatura constante. Entretanto, este modelo necessita ser testado quanto à sua aplicabilidade na simulação de situações reais de cura isotérmica. Estas situações podem ser descritas como aplicações em substratos metálicos com cura em fornos de convecção de calor, onde parâmetros como taxa de aquecimento provida pelo forno, diferença de calor específico entre a tinta e o substrato e a espessura da camada de tinta devem ser considerados.

No caso do sistema epóxi-dicianodiamida, não foi possível determinar os parâmetros cinéticos da reação devido à ocorrência de um efeito de compensação entre a energia de ativação e o fator de frequência. Possíveis razões para a ocorrência deste efeito seria a complexidade do mecanismo da reação e a escolha de uma forma inadequada para a função $f(\alpha)$. Ambas as razões são evidenciadas pela ocorrência de uma variação da energia de ativação com a conversão, observada nos experimentos com técnicas combinadas.

No caso do sistema epóxi-fenólico, não foi observado efeito de compensação, tampouco variação da energia de ativação com a conversão da reação.

A determinação das causas da ocorrência do efeito de compensação no sistema epóxi-dicianodiamida é a principal recomendação para futuros estudos. É recomendada também a utilização de técnicas analíticas que permitam elucidar o mecanismo desta reação e a determinação de uma forma da função $f(\alpha)$ que melhor represente a cinética envolvida.

Referências

ASTM E698 Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials, ASTM, 2005.

ASTM E2041 Standard Test Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using the Borchardt and Daniels Method, ASTM, 2003.

ASTM E2070 Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods, ASTM, 2003.

BELDER, E.G.; RUTTEN, H.J.J.; PERERA, D.Y., Cure characterization of powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, 42, p142-149, 2001.

BLAINE, R.L., **The case for a generic definition of differential scanning calorimetry**. Disponível em <http://www.tainst.com/main.asp?n=2&id=147>. Acesso em: 2005.

BORCHARDT, H.J. & DANIELS, F., The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, 79, p41-45, 1957.

DEGUSSA FINE CHEMICALS. **Dyhard®**. Disponível em: http://www.finechemicals.de/service/dyhard_eng_de.pdf. Acesso em 2004.

DILLON, M.J., **Advances in twin screw extruders for powder coating applications**. APV Baker - Industrial Extruder Division, 2002.

DOW PLASTICS. Epoxy powder coatings: powder coatings basics brochure. Disponível em: <http://www.dow.com/epoxy/tech/index.htm>. Acesso em: 2004.

FAZENDA, J.M.R. & DINIZ, F.D. Introdução, história e composição básica. In: **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI), 1995. Vol.1, cap. 1.

FAZENDA, J.M.R. Resinas epoxídicas. In: **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI), 1995. Vol.1, cap. 5.

FAZENDA, J.M.R. Tintas em pó. In: **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI), 1995. Vol.2, cap. 27.

FLAMMERSHEIM, H.J. Kinetics and mechanism of the epoxide-amine polyaddition. **Thermochimica Acta**, 310, p153-159, 1998.

FOREMAN, J; Sauerbrunn, S.R.; Marcozzi, C.L., **Exploring the sensitivity of thermal analysis techniques to the Glass Transitions**. Disponível em <http://www.tainst.com/main.asp?n=2&id=147>. Acesso em 2005.

GALWEY, A., Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal. **Thermochimica Acta**, 413, p139-183, 2004.

GALWEY, A. & BROWN, M. E., Arrhenius parameters and compensation behaviour in solid-state decompositions. **Thermochimica Acta**, 300, p107-115, 1997.

HONG, S.G. & CHAN, C.K. The curing behaviors of the epoxy/dicyandiamide system modified with epoxidized natural rubber. **Thermochimica Acta**, 417, p99-106, 2004.

HONG, S.G. & WU, C.S. DSC and FTIR analysis of the curing behaviors of epoxy/SICY/solvent open systems. **Thermochimica Acta**, 316, p167-175, 1998.

KESSLER, M.R. & WHITE, S.R., Cure kinetics of ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Vol.40, p2373-2383, 2002.

KIEFER, S.L., **Powder coating development opportunities to fuel growth**. Rohm and Haas Powder Coatings, 2003. Disponível em: http://www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Item/0,1846,105009,00.html

KIM, H. & CHAR, K. Dielectric changes during the curing of epoxy resin based on the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with diamine. **Bull. Korean Chem.Soc.**, Vol.20, p1329-1334, 1999.

KOGA, N., A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by thermoanalytical study of solid-state reactions: the kinetic compensation effect. **Thermochimica Acta**, 244, p1-20, 1994.

LEE, S.S.; HANK, H.Z.Y.; HILBORN, J.G.; MANSON, J.E., Surface structure build-up in thermosetting powder coatings during curing. **Progress in Organic Coatings**, 36, p79-88, 1999.

MOTHÉ, C. G. & AZEVEDO, A. D., **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

NEAG, C.M., Coatings characterization by thermal analysis, ASTM Manual 17, 1995.

NEAG, C.M. & PRIME, R.B., Application of time/temperature superposition techniques to powder coating cure. **The Journal of Coatings Technology**, Vol.63, n797, 1991.

NÚÑEZ, L.; FRAGA, L.; NÚÑEZ, M.R.; VILLANUEVA, M.; RIAL, B., TTT Cure diagram epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A and m-xylylenediamine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol.70, p9-17, 2002.

PIMENTEL, A.S. & ARBILLA, G., Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos. **Química Nova**, 21, p263-266, 1998.

POÇO, J.G.R. **Estudo da síntese de dimetildiclorosilano a partir de cloreto de metila e silício**. 2001, 165 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ROȘU, D.; MUSTATA, F.; CAȘCAVAL, C.N., Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. **Thermochimica Acta**, 383, p119-127, 2002.

SBIRRAZZUOLI, N. & VYAZOVKIN, S., Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data, **Thermochimica Acta**, 388, p289-298, 2002.

SEWRY, J.D. & BROWN, M.E., "Model-free" kinetic analysis?, **Thermochimica Acta**, 390, p217-225, 2002.

SCHAWWE, J. E. K., Investigation of the influence of diffusion control on the curing reaction using DSC and temperature modulated DSC, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol.64, p599-808, 2001.

YE, Q & DOMNICK, J., On the simulation of space charge in electrostatic powder coating with a corona spray gun, **Powder Technology**, 135-136, 250-260, 2003.

Anexos

Anexo A – Avaliação da influência do processo de extrusão na preparação das amostras

A etapa de extrusão é considerada a mais importante no processo de fabricação de tintas em pó. Sua influência pôde ser analisada por meio de experimentos com calorimetria exploratória diferencial utilizando uma mesma amostra.

Durante o processo de preparação da amostra do sistema epóxi-dicianodiamida retirou-se uma pequena quantidade após a mistura mecânica e, portanto, sem extrusão. Esta pequena amostra foi também peneirada para homogeneização dos tamanhos de partícula.

A curva de DSC obtida com taxa de aquecimento de 10°C por minuto é apresentada na figura 6.1.

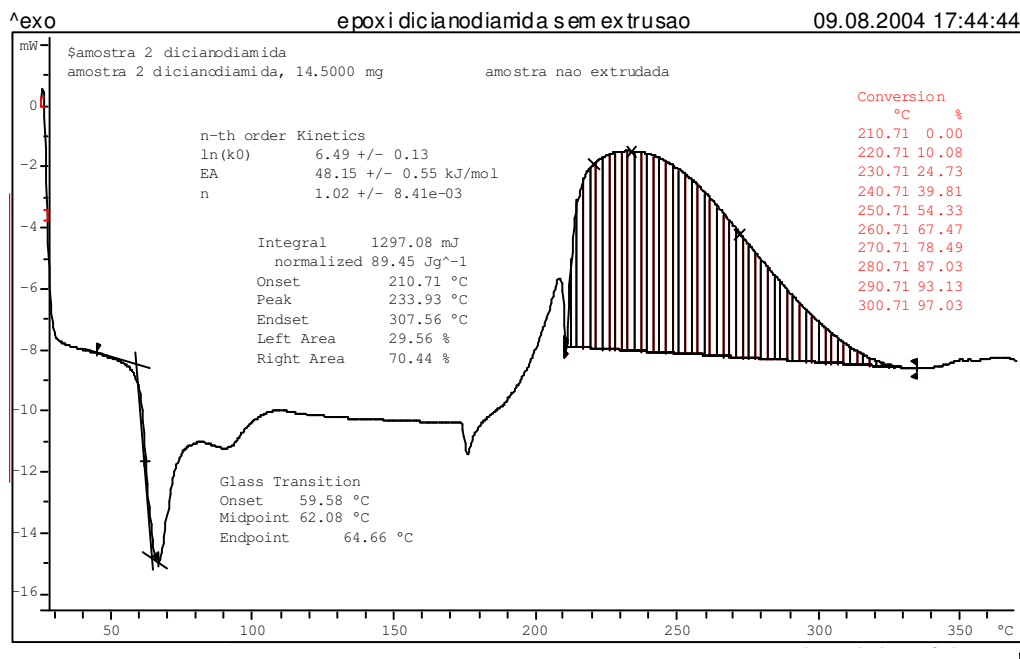


Figura 6.1 – Curva obtida via DSC para a amostra epóxi-dicianodiamida sem extrusão

Os parâmetros cinéticos obtidos com o experimento acima diferem fortemente dos resultados obtidos com a amostra extrudada. O menor calor de reação e a reduzida energia de ativação indicam que nem todo o material foi reagido, o que comprova a necessidade da etapa de extrusão para promover o contato entre os reagentes.

Anexo B – Curvas DSC dinâmicas para o sistema epóxi-dicianodiamida

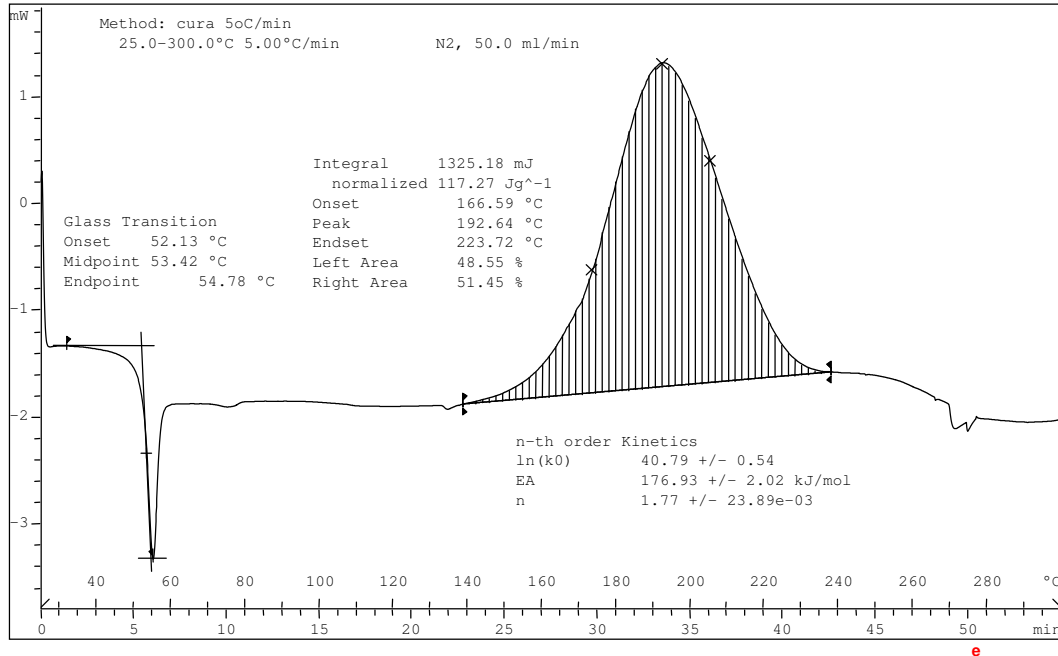


Figura 6.2 – Curva dinâmica a 5°C/min para o sistema epóxi-dicianodiamida

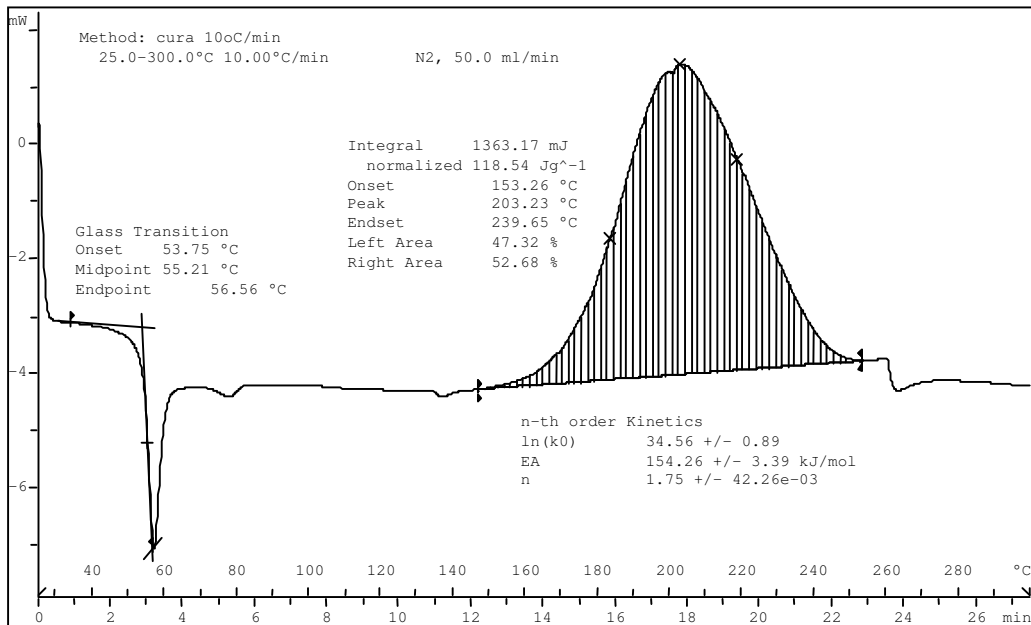


Figura 6.3 – Curva dinâmica a 10°C/min para o sistema epóxi-dicianodiamida

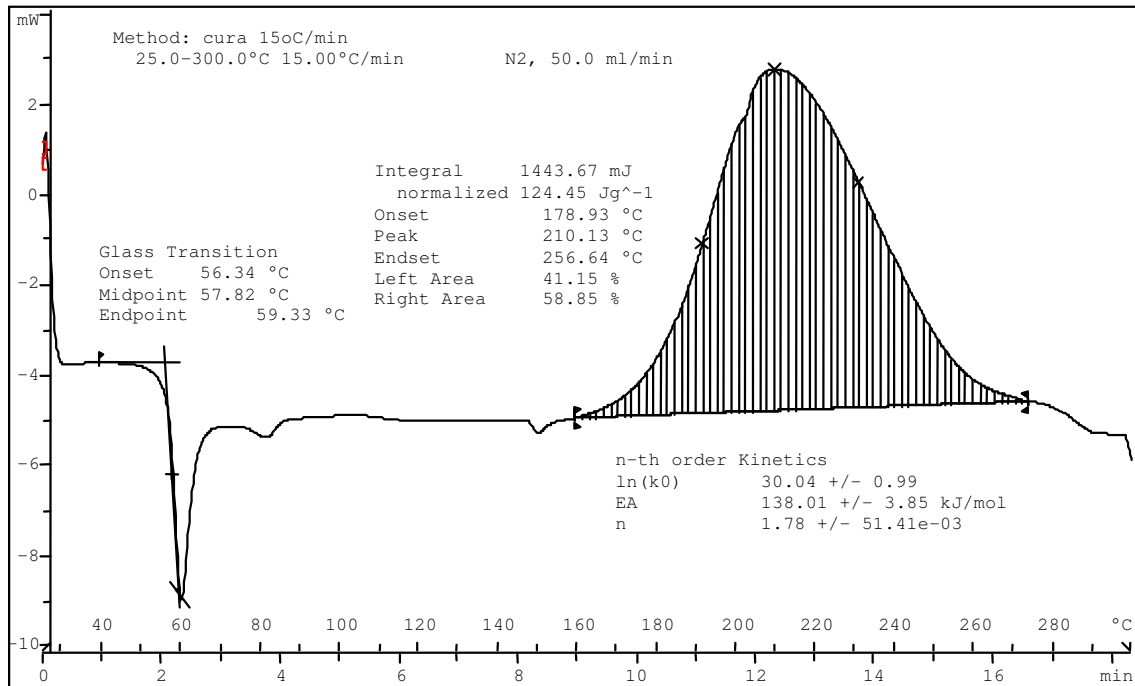


Figura 6.4 – Curva dinâmica a 15°C/min para o sistema epóxi-dicianodiamida

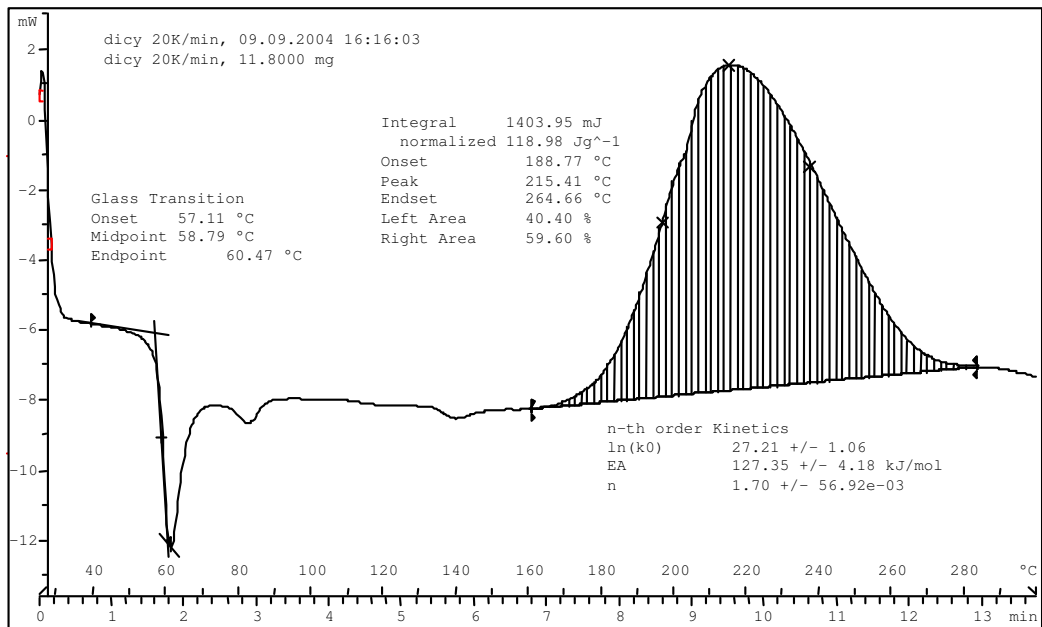


Figura 6.5 – Curva dinâmica a 20°C/min para o sistema epóxi-dicianodiamida

Anexo C – Curvas DSC dinâmicas para o sistema epóxi-fenólico

As figuras 6.9 a 6.12 apresentam as avaliações das curvas dinâmicas obtidas via DSC, realizadas pelo software de análise térmica STARe.

A temperatura de início da reação está próxima ao final da transição vítrea, não sendo possível visualizar a linha base antes do pico de reação.

Após a reação observa-se um pico endotérmico, possivelmente causado por algum contaminante na amostra.

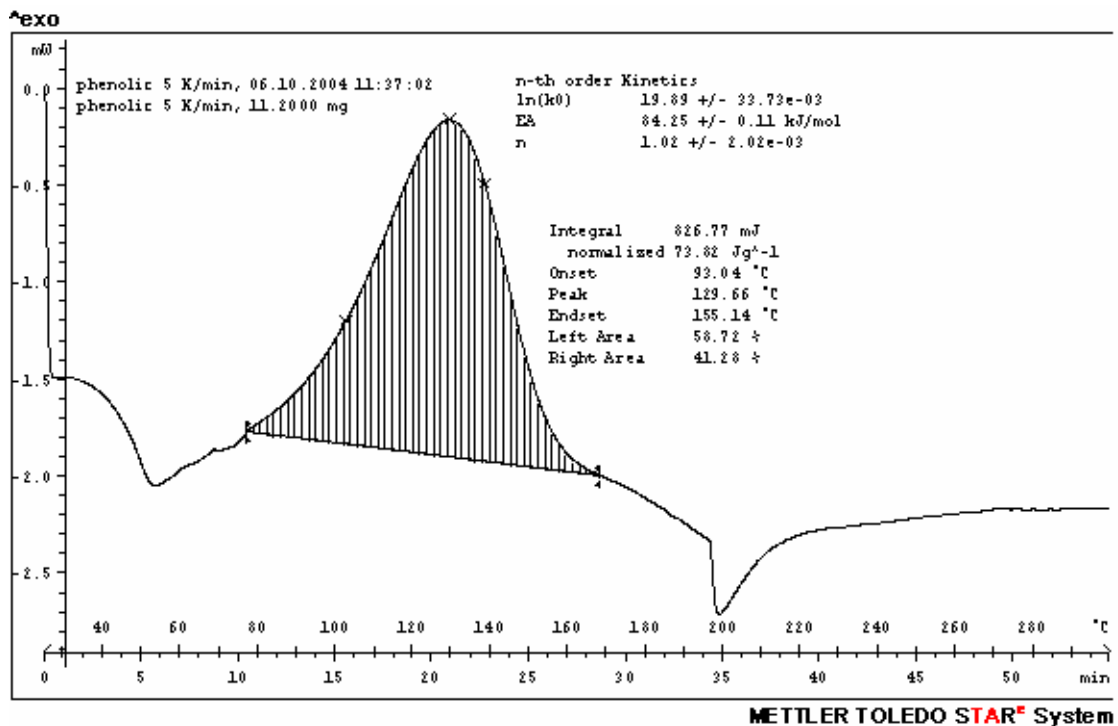


Figura 6.6 – Curva dinâmica a 5°C/min para o sistema epóxi-fenólico

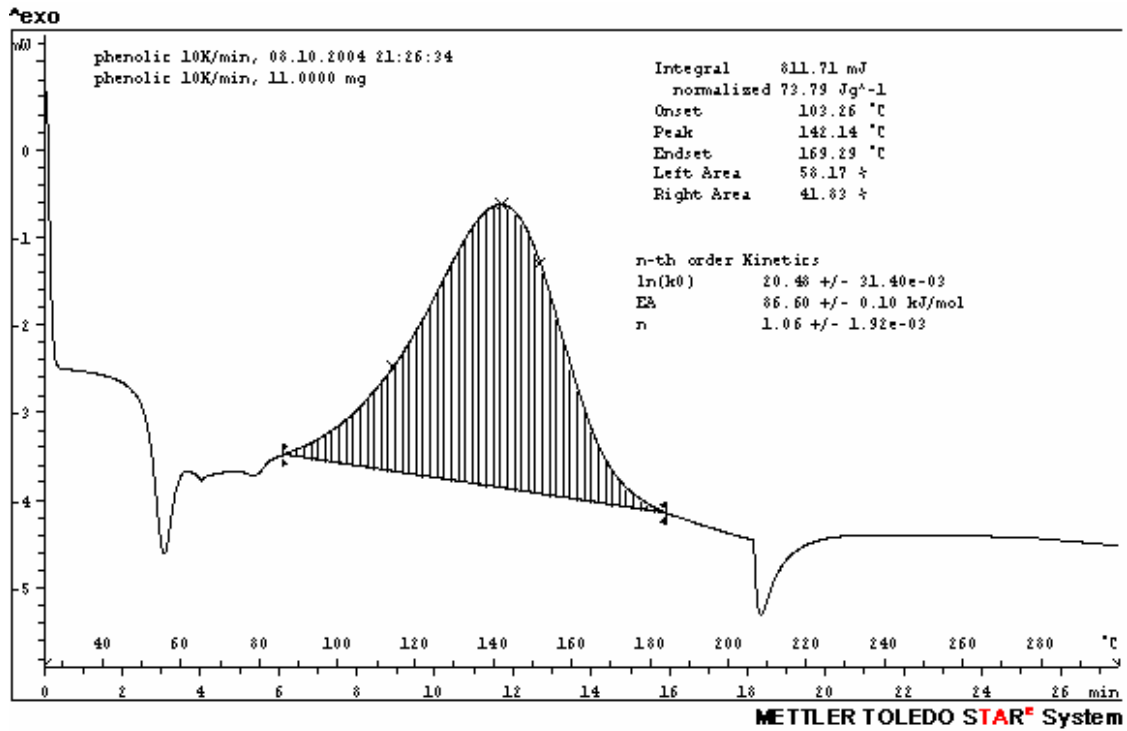


Figura 6.7 – Curva dinâmica a 10°C/min para o sistema epóxi-fenólico

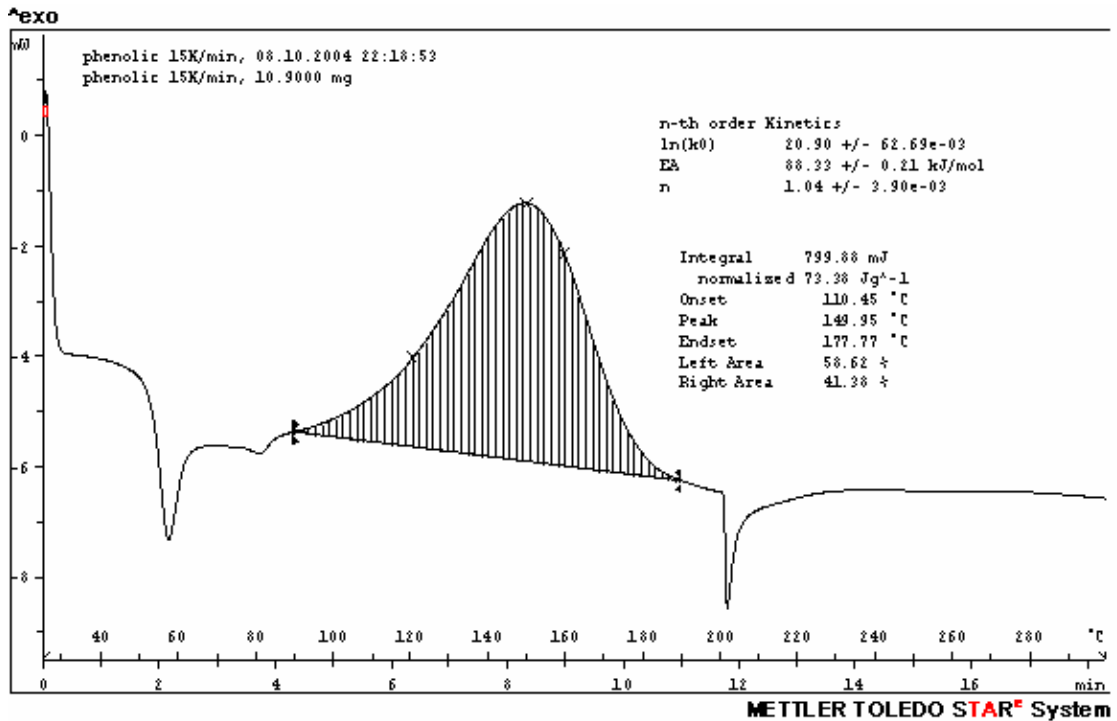


Figura 6.8 – Curva dinâmica a 15°C/min para o sistema epóxi-fenólico

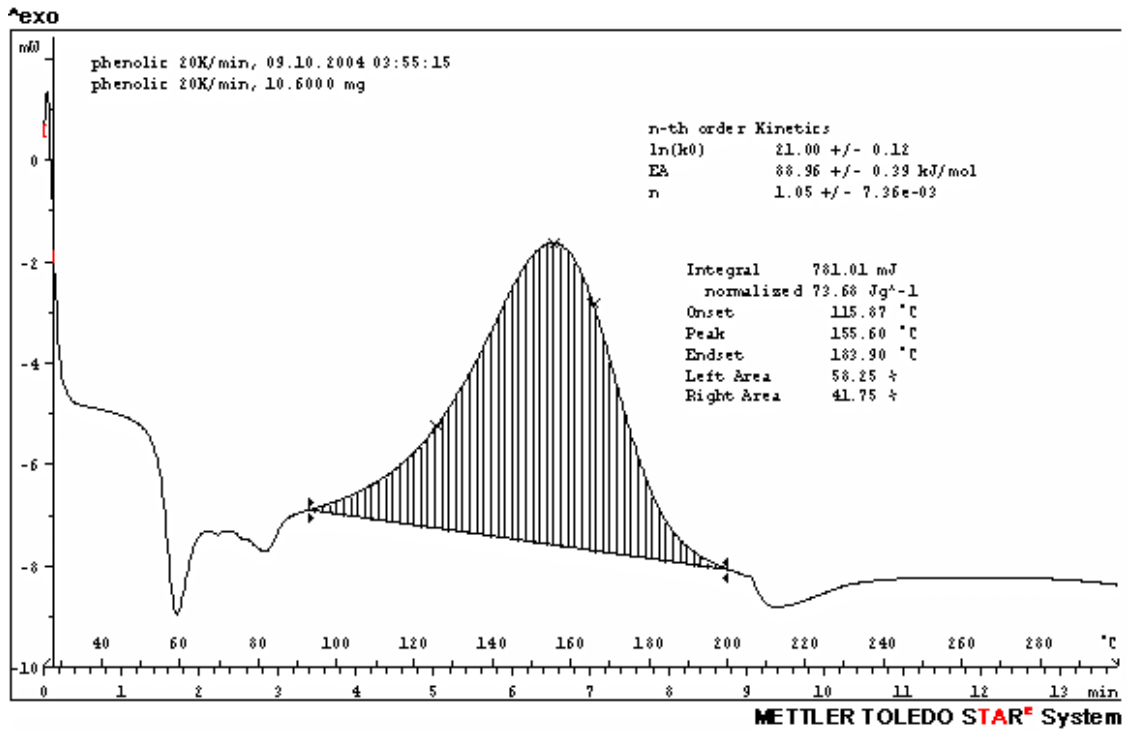


Figura 6.9 – Curva dinâmica a 20°C/min para o sistema epóxi-fenólico