



**COPPE/UFRJ**

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS CONTÍNUOS DE  
PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS

Rogério Luz Pagano

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr

Verônica Maria de Araujo Calado

Rio de Janeiro

Maio de 2009

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS CONTÍNUOS DE  
PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS

Rogério Luz Pagano

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr, D.Sc.

---

Prof. Verônica Maria de Araujo Calado, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr, D.Sc.

---

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

---

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

---

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2009

Pagano, Rogério Luz

Modelagem, Simulação e Otimização de Processos Contínuos de Produção de Materiais Compósitos/ Rogério Luz Pagano – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XIX, 173 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr

Verônica Maria de Araujo Calado

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 155-173.

1. Cinética de Cura. 2. Estimção de Parâmetros. 3. Enrolamento Filamentar. 4. Pultrusão. I. Biscaia Jr, Evaristo Chalbaud *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“... uma ciência unicamente feita tendo em vista aplicações é impossível; as verdades só são fecundas se forem ligadas umas às outras. Se nos prendemos somente àquelas das quais se espera um resultado imediato, faltarão os elos intermediários, e não haverá mais cadeia.”*

**(Jules-Henri Poincaré, O valor da ciência, capítulo V  
– A análise e a física)**

# AGRADECIMENTOS

Enfim a tese está finalizada! Depois de tanto tempo superando os desafios para poder escrever a primeira frase dos agradecimentos não posso deixar de mostrar minha gratidão àqueles que contribuíram para isso. Infelizmente, ou felizmente, a lista é grande, e, deste modo, fico temeroso de esquecer o nome de alguém.

Devo iniciar com os meus orientadores na graduação, a Prof. Eunice e o Prof. Pedro Leite, pois foi durante essa época que entrei diretamente em contato com o mundo científico, apesar de nem imaginar àquela época que um dia eu iria seguir esse caminho. A idéia de fazer a pós-graduação foi fortemente influenciada por três amigos “quase irmãos” que tive a sorte de conhecer durante o nível médio: Euler, Fabiane e Vitor, que mostraram o caminho a ser percorrido e que isso seria possível para mim, um “matuto” do interior Sergipano. A vinda para a COPPE não foi fácil, principalmente, por não ter conseguido entrar na primeira inscrição que realizei, mas tudo conspirou para que no ano seguinte tudo desse certo. Eu e Cris, minha esposa, na época noiva, chegamos ao Rio, desse modo, ela sabe tudo que passei, na realidade passamos, para finalizar essa tese. Não tenho palavras para agradecê-la por tudo, pela ajuda, cumplicidade, carinho, paciência por sempre ler meus trabalhos e por quase decorar minhas apresentações de seminários e da defesa de tese. Te amo “broquinha”. O apoio incondicional da família foi muito importante para mim, por parte de meus irmãos, Regiane, Roosevelt e Ronaldo, bem como dos meus pais, Darcy e Selma. Aqui, não posso deixar de apresentar meus agradecimentos a família de Cris, que por sinal também é minha, por todo o incentivo creditado. Não irei citar nomes devido a extensão da árvore genealógica, mas fiquem certos que amo todos vocês!

Apesar das dificuldades encontradas aqui no Rio, a vida foi se tornando mais fácil devido à comunidade sergipana que encontrei na COPPE, mas especificamente no PEMM. Os nomes Milena, Ledjane, Angélica, Jeremias, Michele, Shirleny, Isabel, Iranildes, Marcelo, Marília, Nilson, dentro outros, me fizeram se sentir no CT da Universidade Federal de Sergipe, uma verdadeira colônia sergipana. Dá para perceber que me sinto muito a vontade no PEMM, meu segundo programa de Pós-graduação, pois Cris faz seu doutorado em Biomateriais, deste modo, devo deixar os meus sinceros agradecimentos por toda a paciência que tiveram comigo. Aos que me aturaram lá, Euler, Márcia, Emanuel, Sinara, Helena, Dóris e as alunas de IC, vocês terão um lugar reservado no céu. Como disse um dia à Prof. Glória, eu era quase um aluno de IC lá. Já que estou falando dos laboratórios do

PEMM, devo agradecer ao Prof. Bastian por me deixar utilizar o seu laboratório para alguns experimentos.

O meu lar na UFRJ no decorrer do doutorado foi o LABTeR no LADEQ, assim, devo agradecer a Rosana e o Cleber por todo o apoio que me concederam durante o doutorado. Também aos alunos de IC do laboratório, Saulo, Amanda e Andréia, pelo auxílio na parte final da tese com alguns experimentos. Apesar de estar alocado no LABTeR, no PEQ, o meu laboratório era o LMSCP, “O Lar dos Trogloditas”, onde sempre recorria para tirar dúvidas e discutir os mais diversos assuntos, aos antigos e novos moradores os meus sinceros agradecimentos, pois todas as discussões que tive ai nesse recanto influenciaram na minha formação. Só para lembrar de alguns que atormentei e os fiz perder algum tempo: Domingos Fabiano, Schwaab, Christian, André, Eduardo Lemos, Eduardo Lima, José Paixão e, recentemente, João Batista, dentre outros. Tenho que destacar aqui um agradecimento especial aos Eduardo’s (Lima e Lemos), pois passamos praticamente pelas disciplinas juntos, resolvendo listas, fazendo trabalhos, tirando dúvidas, ..., além de termos em comum o mesmo orientador. O Lima pode ser lembrado pela frase “tudo que ele toca funciona!!”, enquanto que no meu caso “tudo que ele toca queima, computador, memória, HD’s”, brincadeiras a parte, sempre admirei a simplicidade com que ele resolvia os problemas. O Lemos sempre foi meu apoio na parte numérica, principalmente nos resíduos ponderados, onde ele cansou de corrigir os índices de minhas equações. Agora me lembro da frase que o Lemos me recordou no ultimo e-mail, “divide por dois que funciona!”, quando ele me pediu para olhar um programa em FORTRAN, devo confessar que foi sorte, mas funcionou.

Por fim, mas não menos importante, muito pelo contrário, devo agradecer a todos os professores que tomaram parte na minha formação. Aqui devo destacar dois professores em um caráter muito especial, os meus orientadores, o Prof. Evaristo e a Prof. Verônica. Por terem confiado no meu potencial e me concedido a bolsa de estudos, a qual também eu devo agradecer a CAPES. Tenho que destacar a paciência que tiveram comigo, sempre me passando tranquilidade e me mostrando o caminho a seguir, até mesmo no momento em que achei que a tese não tinha mais jeito eles acharam uma solução. As responsabilidades que passavam para mim as vezes me assustavam mas sempre me ensinavam muito. Serei sempre grato por tudo!

A todos que de alguma forma contribuíram com esta tese, mas fui incapaz de lembrar neste texto, meus pedidos, inicialmente, de desculpas e de agradecimento.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS CONTÍNUOS DE  
PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS

Rogério Luz Pagano

Maio/2009

Orientadores: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr

Verônica Maria de Araujo Calado

Programa: Engenharia Química

O campo de aplicações dos materiais compósitos na atualidade exige um conhecimento mais detalhado de todas as etapas do seu processamento para, deste modo, serem desenvolvidos materiais específicos para cada situação em particular. O estudo de modelagem e simulação desses processos está diretamente relacionado a esse desenvolvimento. Assim, o objetivo desta tese compreende a modelagem e simulação de dois processos contínuos, enrolamento filamentar e pultrusão, por meio do método das linhas e de volumes finitos, além de um estudo para encontrar um ciclo ótimo de cura utilizando o algoritmo de enxame de partículas. Na sequência da tese, os parâmetros que formam o modelo cinético de cura, juntamente com a entalpia de reação, foram estimados. Devido a uma grande discussão na literatura sobre a confiabilidade dos métodos disponíveis para a determinação desses parâmetros, ao serem aplicados para os modos de análise isotérmico e não-isotérmico, uma nova abordagem foi apresentada. Essa abordagem propõe a utilização de um sistema algébrico-diferencial para realizar a estimação desses parâmetros independentemente do modo de análise. Os bons resultados encontrados na predição da taxa cinética de cura, bem como na concordância entre os parâmetros estimados, tanto pelo modo isotérmico quanto não-isotérmico, corroboram a eficácia desta nova abordagem.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MODELING, SIMULATION AND OPTIMIZATION OF CONTINUOUS PROCESS OF  
COMPOSITE MATERIAL MANUFACTURING

Rogério Luz Pagano

May/2009

Advisors: Evaristo Chalbaud Biscaia Jr  
Verônica Maria de Araujo Calado

Department: Chemical Engineering

The field of application of composite materials requires a detailed knowledge of all steps of their manufacturing in order to develop specific materials for each particular situation. The study of modeling and simulation of processes is directly related to all that steps. So, the objective of present thesis includes the modeling and simulation of two continuous processes, filament winding and pultrusion, through the method of lines and finite volume, and a study to find an optimum cure cycle using the Particle Swarm Optimization algorithm. As a next step of thesis, all parameters of cure kinetic model along with the ultimate reaction heat were estimated. Due to a large discussion in literature about the reliability of methods available to estimate these parameters, using isothermal and non-isothermal analysis, a new approach was presented. This approach proposes the use of a differential-algebraic system to perform the estimation of these parameters regardless of analysis method. The good agreement between theoretical results and experimental data of cure kinetics rate and the acquiescence between the estimated parameters as isothermal as non-isothermal analysis method, corroborate the effectiveness of this new approach.

# ÍNDICE GERAL

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. RESINAS POLIMÉRICAS .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2. CINÉTICA DE CURA.....</b>	<b>12</b>
<b>2.3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS .....</b>	<b>23</b>
<b>2.4. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....</b>	<b>40</b>
<i>PULTRUSÃO.....</i>	<i>40</i>
<i>ENROLAMENTO FILAMENTAR.....</i>	<i>44</i>
<b>2.5. OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....</b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO 3 - MODELAGEM MATEMÁTICA .....</b>	<b>58</b>
<b>3.1. CINÉTICA DE CURA.....</b>	<b>58</b>
<b>3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS DE PULTRUSÃO E DE ENROLAMENTO FILAMENTAR.....</b>	<b>66</b>
MODELO BIDIMENSIONAL (MÉTODO DAS LINHAS).....	67
<i>MÉTODO DE VOLUMES FINITOS.....</i>	<i>78</i>
<b>CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>85</b>
<b>4.1. EXPERIMENTOS REALIZADOS NO DSC.....</b>	<b>85</b>
<b>4.2. EXPERIMENTO DE CURA DE UMA PLACA PLANA.....</b>	<b>86</b>
<b>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>87</b>
<b>5.1. MÉTODO DAS LINHAS.....</b>	<b>87</b>
<i>PROCESSO DE PULTRUSÃO .....</i>	<i>87</i>
<i>PROCESSO DE ENROLAMENTO FILAMENTAR .....</i>	<i>94</i>
<b>5.2. MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS .....</b>	<b>101</b>
<i>PROCESSO DE PULTRUSÃO .....</i>	<i>101</i>
<i>PROCESSO DE ENROLAMENTO FILAMENTAR .....</i>	<i>117</i>
<b>5.3. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ENROLAMENTO FILAMENTAR.....</b>	<b>118</b>

<b>5.4. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS .....</b>	<b>125</b>
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>152</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>155</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Quantidade de resina termoplástica consumida por habitante no Brasil (ABIQUIM, 2009). .....	2
Figura 1. 2. Composições do sistema resina/fibra mais estudados na literatura (ABRÃO <i>et al.</i> , 2007). .....	3
Figura 2. 1. Estruturas químicas do (a) óxido de etileno e do (b) grupamento diglicidil. ....	8
Figura 2. 2. Esquema de produção do DGEBA. ....	8
Figura 2. 3. Esquema reacional da polimerização da resina DGEBA. ....	11
Figura 2. 4. Reações envolvidas na cura de uma resina epoxídica. ....	14
Figura 2. 5. Um típico perfil de uma análise no DSC. ....	20
Figura 2. 6. Resultados obtidos da estimação dos parâmetros utilizando dados isotérmicos e não-isotérmicos: (a) valor do somatório para o método isoconversional e (b) Energia de ativação. ....	36
Figura 2. 7. Energia de ativação com limites de confiança de <i>t-Student</i> e corrigido para um sistema com 3 taxas de aquecimento. ....	39
Figura 2. 8. Esquema do processo de pultrusão. ....	41
Figura 2. 9. Esquema do processo de enrolamento filamental. ....	45
Figura 2. 10. Configurações de enrolamento utilizadas no processo: (a) configuração polar, (b) configuração helicoidal e (c) configuração transversal (SHEN, 1995). ....	46
Figura 2. 11. Esquema do processo de enrolamento filamental utilizado por WANG e LOU (2003). ....	49
Figura 3. 1. Métodos utilizados para a estimação de parâmetros. ....	62
Figura 3. 2. Geometria utilizada para a modelagem bidimensional do processo de enrolamento filamental. ....	74
Figura 3. 3. Geometria e contornos da malha utilizadas para simulação. ....	80
Figura 3. 4. Geometria adotada para a simulação do processo tridimensional para o enrolamento filamental. ....	82
Figura 5.1. Teste de convergência para o método das linhas aplicado ao processo de pultrusão. ....	88
Figura 5. 2. Resultados obtidos para a simulação do processo de pultrusão pelo método das linhas com o ciclo de cura $\Theta_{w1}$ . (a) Comparação com dados experimentais em $r = 0$ , (b) Grau	

de cura simulado nos pontos de colocação e (c) Temperatura simulada nos pontos de colocação.....	91
Figura 5. 3. Resultados obtidos para a simulação do processo de pultrusão pelo método das linhas com o ciclo de cura $\Theta_{w2}$ . (a) Comparação com dados experimentais em $r = 0$ , (b) Grau de cura simulado nos pontos de colocação e (c) Temperatura simulada nos pontos de colocação.....	92
Figura 5. 4. Temperatura no centro do compósito em diferentes velocidades de tracionamento.....	93
Figura 5. 5. Temperatura no centro do compósito em diferentes frações volumétricas de resina.....	93
Figura 5. 6. Teste de convergência para o método das linhas aplicado ao processo de enrolamento filamentar.....	95
Figura 5. 7. Exemplo de um ciclo de cura do processo de enrolamento filamentar.....	96
Figura 5. 8. Comparação entre resultados simulados obtidos pelo método das linhas e os dados experimentais de CALIUS <i>et al.</i> (1990) para o cilindro F-4.....	98
Figura 5. 9. Comparação entre resultados simulados obtidos pelo método das linhas e os dados experimentais de CALIUS <i>et al.</i> (1990) para o cilindro F-5.....	99
Figura 5. 10. Comparação entre dados experimentais e o modelo teórico para os raios de 10, 30, 50 e 100 cm.....	100
Figura 5. 11. Grau de cura para a placa plana. (a) curva não-isotérmica para cada tempo de reação e (b) comparação entre o resultado teórico e experimental.....	101
Figura 5. 12. Teste de convergência de malha utilizando o ANSYS-CFX <sup>®</sup> 11.0 para o processo de pultrusão.....	103
Figura 5. 13. Resultados obtidos para a simulação do processo de pultrusão pelo método dos volumes finitos com o ciclo de cura $\Theta_{w1}$ . (a) Temperatura e (b) Grau de cura simulados..	104
Figura 5. 14. Resultados obtidos para a simulação do processo de pultrusão pelo método dos volumes finitos com o ciclo de cura $\Theta_{w2}$ . (a) Temperatura e (b) Grau de cura simulados..	105
Figura 5. 15. Perfis de temperatura no compósito em: (a) 0,5 min, (b) 1 min, (c) 3 min e (d) 5 min.....	107
Figura 5. 16. Perfis de grau de cura no compósito em: (a) 0,5 min, (b) 1 min, (c) 3 min e (d) 5 min.....	108
Figura 5. 17. Valores de temperatura no compósito para 4 pontos radiais internos em: (a) 0,5 min, (b) 1 min, (c) 3 min e (d) 5 min.....	111

Figura 5. 18. Perfis de grau de cura no compósito para 4 pontos radiais internos em: (a) 0,5 min, (b) 1 min, (c) 3 min e (d) 5 min. ....	112
Figura 5. 19. Geometria e contornos da malha utilizada para simulação da viga tipo H. ..	113
Figura 5. 20. Segunda geometria utilizada: (a) dimensões da viga utilizada nas simulações e (b) localização dos pontos onde os resultados serão apresentados. ....	113
Figura 5. 21. Valores de grau de cura obtidos para o compósito. (a) $Q_1 = Q_2 = 3,2 \text{ kW m}^{-2}$ e $Q_3 = 3,0 \text{ kW m}^{-2}$ e (b) $Q_1 = Q_2 = 4,8 \text{ kW m}^{-2}$ e $Q_3 = 4,5 \text{ kW m}^{-2}$ . ....	114
Figura 5. 22. Perfis de temperatura no compósito e molde. (a) temperatura no compósito e (b) temperatura no molde para $Q_1 = Q_2 = 3,2 \text{ kW m}^{-2}$ e $Q_3 = 3,0 \text{ kW m}^{-2}$ , (c) temperatura no compósito e (d) temperatura no molde para $Q_1 = Q_2 = 4,8 \text{ kW m}^{-2}$ e $Q_3 = 4,5 \text{ kW m}^{-2}$ . ....	115
Figura 5. 23. Perfis de temperatura e grau de cura no interior do compósito: utilizando $Q_1 = Q_2 = 3,2 \text{ kW m}^{-2}$ e $Q_3 = 3,0 \text{ kW m}^{-2}$ (a) temperatura e (b) grau de cura; utilizando $Q_1 = Q_2 = 4,8 \text{ kW m}^{-2}$ e $Q_3 = 4,5 \text{ kW m}^{-2}$ (c) temperatura e (d) grau de cura. ....	116
Figura 5. 24. Perfis de (a) temperatura e (b) grau de cura no compósito para o processo de enrolamento filamentar. ....	118
Figura 5. 25. (a) Grau de cura, (b) temperatura e (c) função objetivo do processo de enrolamento filamentar utilizando os parâmetros cinéticos de CALIUS, LEE e SPRINGER (1990). ....	123
Figura 5. 26. (a) Grau de cura, (b) temperatura e (c) função objetivo do processo de enrolamento filamentar com ciclo de cura otimizado. ....	124
Figura 5. 27. Dados experimentais utilizados na estimação dos parâmetros: (a) dados utilizados no método I (b) dados utilizados no método II (c) e (d) dados utilizados no método III. ....	126
Figura 5. 28. Dados experimentais e taxa de cura estimada pelo método I: (o) taxa de cura experimental e (—) taxa de cura estimada. ....	129
Figura 5. 29. Dados experimentais e taxa de cura estimada pelo método II: (o) taxa de cura experimental e (—) taxa de cura estimada. ....	129
Figura 5. 30. Dados experimentais e taxa de cura estimada pelo método III: (o) taxa de cura experimental e (—) taxa de cura estimada. ....	130
Figura 5. 31. Região de confiança dos parâmetros, encontrada pelo método I usando o PSO (a cruz refere-se ao parâmetro estimado). ....	131
Figura 5. 32. Região de confiança dos parâmetros, encontrada pelo método II usando o PSO (a cruz refere-se ao parâmetro estimado). ....	132

Figura 5. 33. Região de confiança dos parâmetros, encontrada pelo método III usando o PSO (a cruz refere-se ao parâmetro estimado).....	133
Figura 5. 34. Parâmetros dimensionais estimados para a resina DER 331 e suas regiões de confiança.....	137
Figura 5. 35. Aplicação do método de Ozawa para os dados não-isotérmicos.....	138
Figura 5. 36. Aplicação do método de Kissinger para os dados não-isotérmicos. ....	138
Figura 5. 37. Valores de temperatura utilizados para o método isoconversional. ....	139
Figura 5. 38. Resultados do método isoconversional (a) valor mínimo do somatório e (b) energia de ativação.....	140
Figura 5. 39. Resultados teóricos e experimentais da taxa de calor para o caso isotérmico: (a) 333 K, (b) 353 K, (c) 373 K e (d) 393 K. ....	142
Figura 5. 40. Resultados teóricos e experimentais da taxa de calor para o caso não-isotérmico: (a) 5 k min <sup>-1</sup> , (b) 10 K min <sup>-1</sup> , (c) 15 K min <sup>-1</sup> e (d) 20 K min <sup>-1</sup> . ....	143
Figura 5. 41. Região de confiança para os parâmetros estimados no caso isotérmico. ....	144
Figura 5. 42. Região de confiança para os parâmetros estimados no caso não-isotérmico. ....	145
Figura 5. 43. Dependência do calor específico com a temperatura: (a) resina pura e (b) resina curada.....	147
Figura 5. 44. Resultados teóricos e experimentais da taxa de calor para o caso isotérmico considerando a dependência do calor específico com a temperatura: (a) 333 K, (b) 353 K, (c) 373 K e (d) 393 K. ....	149
Figura 5. 45. Resultados teóricos e experimentais da taxa de calor para o caso não-isotérmico considerando a dependência do calor específico com a temperatura: (a) 5 k min <sup>-1</sup> , (b) 10 K min <sup>-1</sup> , (c) 15 K min <sup>-1</sup> e (d) 20 K min <sup>-1</sup> . ....	150

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. 1. Comparativo das propriedades de alguns materiais (RETO, 2006).....	4
Tabela 2. 1. Principais agentes reticulantes (GIRARDREYDET <i>et al.</i> , 1995) .....	9
Tabela 2. 2. Principais resinas epoxídicas .....	10
Tabela 5. 1. Dimensões e propriedades físicas dos materiais (SANTIAGO <i>et al.</i> , 2003)....	89
Tabela 5. 2. Dimensões utilizadas nas simulações (CALIUS <i>et al.</i> , 1990) .....	94
Tabela 5. 3. Propriedades físicas dos materiais (CALIUS <i>et al.</i> , 1990) .....	96
Tabela 5. 4. Propriedades físicas da resina e das fibras (HAN <i>et al.</i> , 1986).....	106
Tabela 5. 5. Parâmetros cinéticos do modelo autocatalítico (HAN <i>et al.</i> , 1986).....	109
Tabela 5. 6. Calor de reação isotérmico para o sistema DGEBA/TETA.....	127
Tabela 5. 7. Parâmetros adimensionais estimados pelos três métodos .....	127
Tabela 5. 8. Valores dimensionais estimados pelos três métodos .....	128
Tabela 5. 9. Comparação entre os valores do termo de acúmulo teórico e experimental....	146
Tabela 5. 10. Parâmetros estimados com o método III para dados isotérmicos e não-isotérmicos .....	146
Tabela 5. 11. Parâmetros estimados para dados isotérmicos e não-isotérmicos considerando a dependência do calor específico com a temperatura.....	148

# NOMENCLATURA

Calor de reação liberado até o instante $t$	$\Delta H_t$
Calor de reação residual	$\Delta H_R$
Calor específico do sistema reacional	$c_P$
Calor total liberado durante a cura, entalpia total da reação	$\Delta H_T$
Calor total liberado durante um experimento isotérmico	$\Delta H_{ISO}$
Coefficiente de perda de calor por convecção	$h$
Comprimento do molde	$L$
Concentração molar de amina primária	$a_1$
Concentração molar de amina secundária	$a_2$
Concentração molar de grupos epóxi	$e$
Concentração molar de grupos hidroxilas	$[OH]$
Condutividade térmica	$k$
Constante cinética definida por $B = b/e_0$	$B$
Constante cinética do modelo autocatalítico	$K_1$
Constante cinética do modelo autocatalítico	$K_2$
Constante da taxa de reação para o consumo de amina primária	$k'_1$
Constante da taxa de reação para o consumo de amina secundária	$k'_2$
Constante da taxa para o consumo de amina primária pela reação autocatalítica	$k_1$
Constante da taxa para o consumo de amina secundária pela reação autocatalítica	$k_2$
Constante da taxa para o consumo de grupos hidroxilas pela reação autocatalítica	$k_3$
Energia de ativação relacionada a constante de $K_1$	$E_1$
Energia de ativação relacionada a constante de $K_2$	$E_2$
Entalpia específica do sistema reacional	$H$

Fator pré-exponencial da constante de $K_1$	$A_1$
Fator pré-exponencial da constante de $K_2$	$A_2$
Fluxo de calor adimensional	$q$
Fluxo de calor aplicado no molde de aquecimento, $i = 1, 2$ e $3$	$Q_i$
Fluxo de calor estimado para o $i$ -ésimo ponto experimental	$Q_{est}^i$
Fluxo de calor medido no DSC	$Q$
Fluxo de calor obtido no $i$ -ésimo ponto experimental	$Q_{exp}^i$
Fração mássica	$w$
Função objetivo	$F_{obj}$
Massa utilizada no experimento	$m_e$
Modelo adimensional para a taxa de cura	$r_\alpha$
Modelo para a taxa de cura	$R_\alpha$
Número de Damköhler	$Da$
Número de Nusselt	$Nu$
Ordem de reação do modelo autocatalítico	$m$
Ordem de reação do modelo autocatalítico	$n$
Preço da energia consumida	$P_e$
Preço da resina por unidade de massa	$P_p$
Raio do compósito	$R$
Raio externo do compósito	$r_{ext}$
Raio interno do compósito	$r_{int}$
Raio interno do mandril	$r_0$
Razão de reatividade, $k_2/k_1 = k_2'/k_1'$	$r$
Razão entre a taxa de reação não catalítica e catalítica	$b$
Taxa de consumo de amina primária pela reação autocatalítica	$r_1$
Taxa de consumo de amina secundária pela reação autocatalítica	$r_2$
Taxa de consumo de grupos hidroxilas pela reação autocatalítica	$r_3$
Taxa de cura estimada pelo modelo para o $i$ -ésimo ponto experimental	$r_{est}^i$

Taxa de cura obtida no $i$ -ésimo ponto experimental	$r_{\text{exp}}^i$
Taxa de reação para o consumo de amina primária	$r_1'$
Taxa de reação para o consumo de amina secundária	$r_2'$
Temperatura absoluta	$T$
Temperatura ambiente	$T_\infty$
Temperatura de referência adotada	$T_0$
Temperatura de transição vítrea	$T_g$
Temperatura no ponto de taxa máxima	$T_p$
Tempo	$t$
Valor numérico da função objetivo	$F_{\text{obj}}$
Variável axial	$z$
Variável radial	$r$
Velocidade de tracionamento no processo de pultrusão	$v_z$
Vetor velocidade	$U$

### **Letras gregas**

Calor total de reação adimensional	$\eta$
Coefficiente de perda de calor por convecção adimensional	$\gamma$
Concentração adimensional de amina primária	$\lambda_1$
Concentração adimensional de amina secundária	$\lambda_2$
Condutividade térmica adimensional	$\kappa$
Difusividade térmica	$\delta$
Energia de ativação adimensional com $i = 1, 2$	$\sigma_i$
Entalpia adimensional	$\varepsilon$
Fator de exotermicidade	$\Phi$
Fator pré-exponencial adimensional com $i = 1, 2$	$\xi_i$
Fração volumétrica	$\phi$
Função objetivo adimensional	$\Omega$

Grau de cura calculado utilizando $r_{\text{exp}}^i$ e $\Theta_{\text{exp}}^i$	$\alpha_{\text{cal}}^i$
Grau de cura isotérmico	$\alpha^{\text{ISO}}$
Grau de cura ou grau de conversão	$\alpha$
Massa específica	$\rho$
Raio adimensional	$\zeta$
Taxa de aquecimento	$\varphi$
Taxa de aquecimento adimensional	$\beta$
Temperatura adimensional	$\Theta$
Temperatura ambiente adimensional	$\Theta_{\infty}$
Temperatura no $i$ -ésimo ponto experimental	$\Theta_{\text{exp}}^i$
Tempo adimensional	$\zeta$
Tempo de referência	$\tau$

### Subscritos

Resina	R
Fibra	f
Mandril	m
Superfície do compósito	w

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Um material compósito é formado pela junção de dois ou mais materiais distintos, de modo que as propriedades finais do produto obtido possuem características físico-químicas provenientes dos materiais originais utilizados na sua manufatura. Em relação aos compósitos poliméricos, dois materiais são geralmente utilizados: uma resina polimérica e um elemento de reforço. Além disso, é muito comum a introdução de cargas e aditivos no sistema.

A produção de compósitos pela indústria brasileira vem crescendo sobremaneira. As resinas aplicadas nesse campo são as mais diversas possíveis e influenciam diretamente nas propriedades finais do produto. Elas podem ser classificadas em dois grupos, termorrígidas ou termoplásticas, e a principal diferença entre esses dois tipos concerne à propriedade de remoldagem do produto. As termoplásticas voltam a apresentar fluidez ao serem submetidas a um aquecimento, podendo, desse modo, serem utilizadas na moldagem de outras estruturas. No caso das termorrígidas, uma vez que as suas cadeias estão ligadas quimicamente por ligações cruzadas, elas se degradam sob aquecimento, não retornando mais à forma líquida. As resinas termorrígidas mais utilizadas são as epoxídicas, poliésteres, éster vinílicas e fenólicas. Com relação às resinas termoplásticas, podemos citar poli(metilmacrilato), poli(éter éter cetona), poli(etileno) de baixa e alta densidades, poli(éter cetona cetona), dentre outras (CALADO e ADVANI, 2000).

Nos últimos anos, uma pequena elevação no consumo de produtos derivados de resinas termoplásticas pode ser observada na Figura 1.1. Contudo, o índice alcançado pelo Brasil (26,1 kg de produto por habitante) no último ano apresentado na Figura 1.1 ainda está bem abaixo de outros países que há mais tempo investem nessa área. Nos Estados Unidos, estima-se que esse valor esteja em torno de 100 kg de produto/habitante, enquanto a França apresenta esse índice em torno de 60 kg de produto/habitante. Essa diferença de consumo é um indicativo do potencial de crescimento que o setor brasileiro pode alcançar. Só para uma melhor análise, podemos perceber que no período de 1997 a 2007, o consumo *per capita* no Brasil subiu aproximadamente 40%. Quando observamos a relação entre 2006 e 2007, o aumento do consumo fica em torno de 7%.

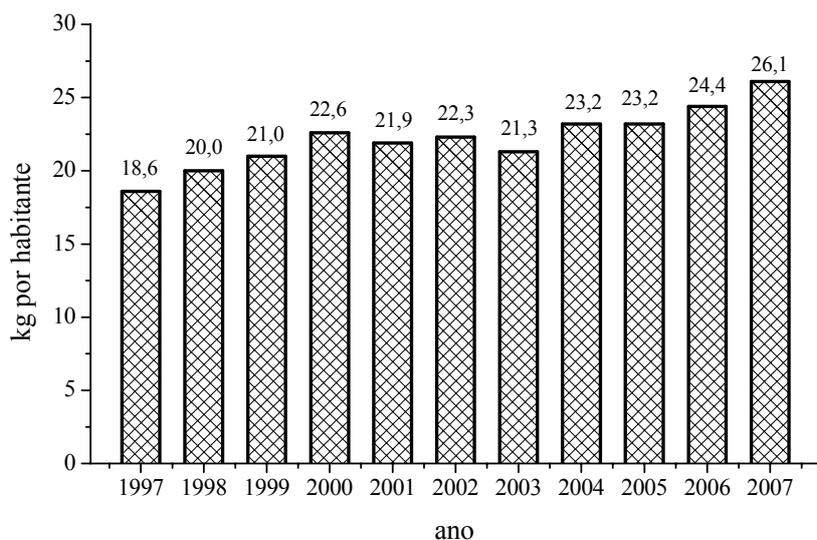


Figura 1. 1. Quantidade de resina termoplástica consumida por habitante no Brasil  
(ABIQUIM, 2009).

As fibras exercem um papel fundamental na fabricação dos compósitos poliméricos, pois elas melhoram os baixos valores das propriedades mecânicas que as resinas curadas isoladamente apresentam. Em relação às fibras utilizadas nesses compósitos,

as de vidro se mantêm como as mais utilizadas, pois apresentam um índice em torno de 90% do total de fibras consumidas no setor. Essa característica está diretamente ligada ao baixo custo dessa fibra. Outros reforços utilizados são as fibras vegetais, de carbono, aramida e cerâmicas. Os sistemas fibras/resinas mais encontrados na literatura estão resumidos na Figura 1. 2. Como pode ser observado, 70% dos trabalhos encontrados na literatura de compósitos poliméricos utilizam a fibra de vidro como reforço no compósito. O sistema fibra de vidro/resina epóxi constitui o objeto de estudo da maioria dos trabalhos referentes ao tema, seguido pelos sistemas fibra de carbono/resina epóxi e fibra de vidro/resina poliéster.

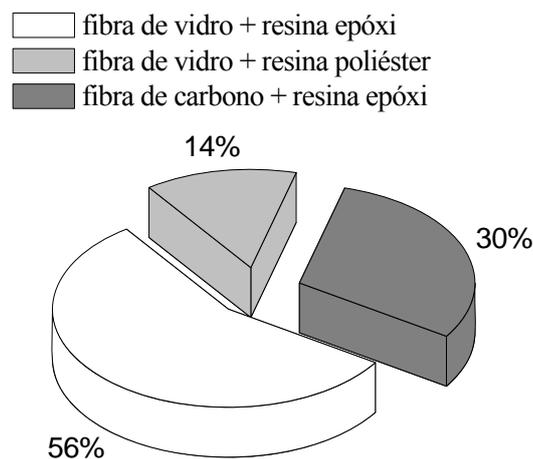


Figura 1. 2. Composições do sistema resina/fibra mais estudados na literatura (ABRÃO *et al.*, 2007).

Embora não tenham sido levadas em conta no levantamento realizado por ABRÃO *et al.* (2007), as fibras naturais têm recebido atenção especial, principalmente devido à busca de novas tecnologias que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental. No Brasil, um destaque deve ser dado à utilização de fibras naturais de origem vegetal, em razão da enorme variedade de plantas disponíveis, as quais podem fornecer

fibras com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas, além de ser uma fonte de recurso renovável (MARINELLI *et al.*, 2008).

Devido, principalmente, à elevada resistência à corrosão, proporcionada por agentes químicos ou exposição à salinidade marítima ou intempéries, além de propriedades de alta resistência mecânica, elétrica e térmica e devido ao baixo peso, as principais aplicações de compósitos poliméricos estão nos setores petroquímico (*e.g.*, guarda-corpo, tubulações de água e pisos de plataformas *offshore*), químico, esportivo, automobilístico, aeronáutico, militar *etc* (RETO, 2006, REZENDE e BOTELHO, 2000). Uma característica importante é a capacidade que esses compósitos apresentam em substituir o aço em áreas onde a corrosão é elevada. Uma comparação entre as principais propriedades que corroboram essa afirmação é apresentada na Tabela 1. 1.

Tabela 1. 1. Comparativo das propriedades de alguns materiais (RETO, 2006)

Propriedade/Material	Poliéster/ fibra de vidro	Aço Comum	Aço inox	Alumínio
Alongamento (%)	2	38	55	35
Massa específica (kg m <sup>-3</sup> )	1400 a 1800	7870	7920	2710
Resistência à compressão (MPa)	176,5	191,2	205,9	- †
Resistência à flexão (MPa)	196,1	191,2	240,3	137,3

† valor não informado

De uma forma geral, as principais vantagens dos compósitos poliméricos são a alta resistência mecânica, o baixo peso e o baixo coeficiente de expansão térmica, ou seja, grande estabilidade dimensional. Outras características que devem ser destacadas são as propriedades de absorção de impacto e resistência aos raios ultravioletas, além de serem excelentes isolantes elétricos. A utilização de resinas fenólicas também proporciona ao

produto resistência a altas temperaturas, da ordem de 900 °C, com baixa emissão de fumaça e gases tóxicos.

Aplicações, desde a produção de grades, calhas e tubos até a produção de grandes tanques para armazenamento de água ou combustíveis e torres de resfriamento, são somente mais alguns exemplos das inúmeras aplicações desses materiais. Desse modo, estudar os processos de produção desde a cinética da reação de cura até a otimização do produto final é essencial para a obtenção de compósitos dentro de especificações cada vez mais rigorosas. Com intuito de alcançar este objetivo, no próximo capítulo, será abordada uma breve revisão da literatura sobre a reação de cura e estimação dos parâmetros cinéticos, além dos principais trabalhos sobre a modelagem, simulação e otimização desses processos. O terceiro capítulo aborda a modelagem matemática do processo, inicialmente pela formulação utilizada para a estimação de parâmetros do modelo cinético, seguida da modelagem bi e tridimensional de ambos os processos. Na sequência de capítulos, o quarto é destinado a uma breve descrição do procedimento experimental adotado para o estudo cinético. O quinto é dedicado à discussão dos resultados obtidos e o sexto às conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

## **1.1. Objetivos**

Os objetivos da tese podem ser divididos em três tópicos, detalhados abaixo:

1. Estimar os parâmetros cinéticos do modelo matemático da reação de cura de uma resina epoxídica.

Objetivos Específicos:

- Realizar ensaios isotérmicos no equipamento DSC (*Differential Scanning Calorimeter*) em quatro faixas de temperaturas;
- Estimar os parâmetros cinéticos de um modelo autocatalítico e obter suas regiões de confiança;
- Realizar ensaios não isotérmicos no equipamento DSC com diferentes taxas de aquecimento;
- Estimar os parâmetros cinéticos de um modelo autocatalítico para os dados não isotérmicos e obter suas regiões de confiança;

2. Realizar a simulação dos processos de pultrusão e enrolamento filamental.

Objetivos Específicos:

- Resolver o modelo bidimensional dos processos de pultrusão e de enrolamento filamental por meio do método das linhas com aplicação do método de colocação ortogonal para discretizar a direção radial;
  - Resolver o modelo tridimensional transiente para os processos de pultrusão e enrolamento filamental por meio do método de volumes finitos;
3. Realizar a otimização dos processos de pultrusão e enrolamento filamental, encontrando assim o ponto ótimo de operação para ambos os processos, definindo, desse modo, o ciclo ótimo de cura.

# CAPÍTULO 2

## REVISÃO DA LITERATURA

Uma descrição dos principais trabalhos referentes à cinética da reação de cura, modelagem, simulação e otimização dos processos de produção de compósitos é abordada neste capítulo. Inicialmente, os principais tópicos sobre a cinética de reação das resinas poliméricas são apresentados e a estimação de parâmetros através de dados isotérmicos e não isotérmicos é discutida. Em seguida, os principais trabalhos sobre a modelagem, simulação e otimização dos processos de produção são revisados.

### 2.1. Resinas Poliméricas

As resinas poliméricas podem ser classificadas como termorrígidas (*e.g.*, epóxi, poliésteres, fenólicas e poliamidas) e termoplásticas (*e.g.*,acrílica, nylon, poliestireno e polietileno) (DAVE e LOOS, 2000, ALAUDDIN *et al.*, 1995). Contudo, neste trabalho, somente as resinas termorrígidas serão abordadas para estudo. A reação de polimerização dessas resinas, conhecida como reação de cura, é um processo exotérmico que irá conferir as propriedades finais do futuro material compósito.

A resina termorrígida escolhida para estudo neste trabalho foi do tipo epoxídica. O grupamento epóxi, o qual dá nome à resina, é um anel composto por dois átomos de carbono e um de oxigênio. O composto mais simples que representa esse grupamento é o óxido de

etileno, também conhecido trivialmente por oxirano, Figura 2.1. Já o radical formado por esse composto é referenciado na literatura como grupamento diglicidil.



Figura 2. 1. Estruturas químicas do (a) óxido de etileno e do (b) grupamento diglicidil.

A resina epoxídica utilizada neste trabalho é conhecida como diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e uma das rotas de produção dessa resina é a reação entre o Bisfenol A e a Epicloridrina. O esquema de produção dessa resina está apresentado na Figura 2.2.

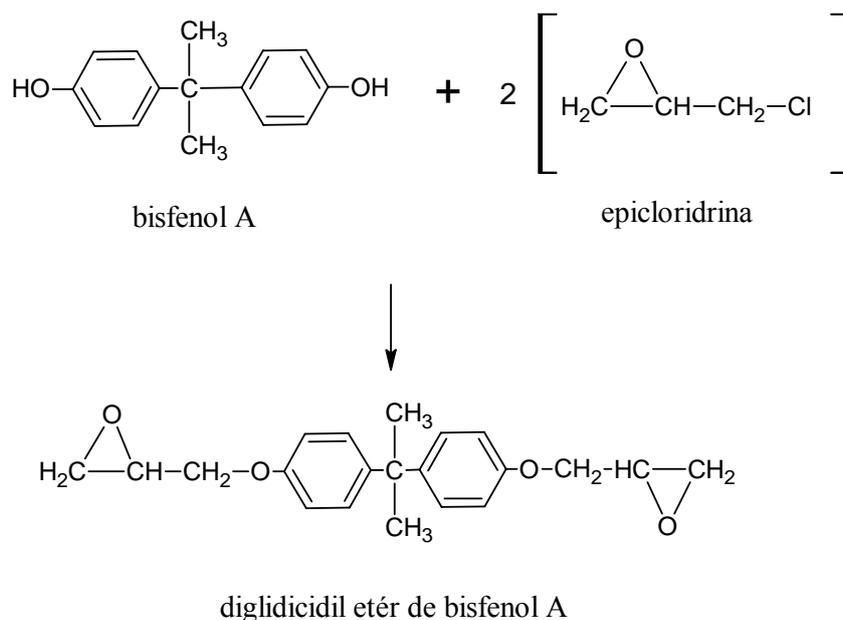
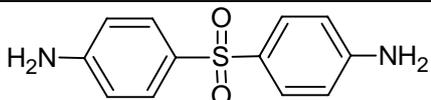
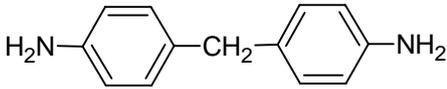
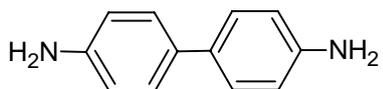
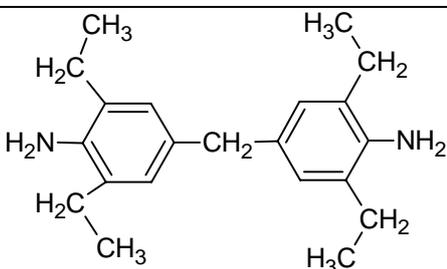
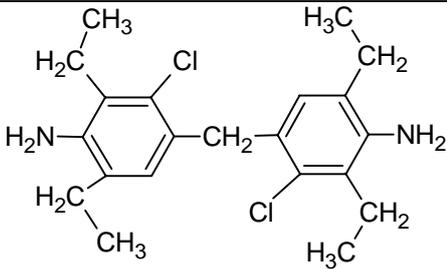
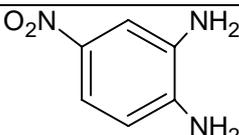


Figura 2. 2. Esquema de produção do DGEBA.

A cura desse tipo de resina se promove pela sua reação com um grupo doador de elétrons, os quais serão aqui denominados agentes de cura ou reticulantes. Alguns dos principais agentes reticulantes e resinas epoxídicas utilizadas na literatura estão esquematizados nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2. 1. Principais agentes reticulantes (GIRARDREYDET *et al.*, 1995)

Monômero	Fórmula	MM* (g mol <sup>-1</sup> )	Tg** (°C)
4,4' diamino difenil sulfonato (DDS)		238	175
4,4' metileno dianilina (MDA)		198	88
p-fenileno diamina (PDA)		108,1	– †
DABP, 4,4' diamino bifenil		184,2	– †
4,4' metileno bis [2,6- dietileno anilina] (MDEA)		310,5	88
4,4' metileno bis [3-cloro 2,6- dietileno anilina] (MCDEA)		380	92
Trietileno tetramina (TETA)	$H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$	146,2	– †
4-nitro-1,2-fenildiamina (4-NPDA) †		153	– †

† valor não encontrado

\* massa molar do monômero

\*\* temperatura de transição vítrea do composto

† (ZHANG e VYAZOVKIN, 2006)

O estudo cinético neste trabalho será restrito ao sistema DGEBA e TETA. A reação de polimerização que ocorre entre essas duas espécies está representada pelo esquema apresentado na Figura 2.3.

Tabela 2. 2. Principais resinas epoxídicas

Resina Epóxi	Fórmula Estrutural	MM* (g mol <sup>-1</sup> )	EEW** (g eq <sup>-1</sup> )
BGPPO <sup>†</sup> , óxido de bis (3- diglicidiloxil) fenilfosfine		286,2	154,6
RDGE <sup>†</sup> resorcinol diglicidil éter		222	120-135
DGEBA <sup>†</sup> , diglicidil éter de bisfenol A		340,4	182-192
DGEBF <sup>†</sup> , diglicidil éter de bisfenol F		312	160-170
DGEBP <sup>†††</sup> , diglicidil éter de bisfenol P		298,3	- ‡
TGETPM <sup>†</sup> , triglicidil éter de trifenol metano		460	182,3
TGDDM <sup>††</sup> , Tetraglicidil 4,4' diamino fenil metano		422,5	- ‡

‡ valor não encontrado

\* massa molar do monômero

\*\* *epoxide equivalent weight*† (GAREA *et al.*, 2006)†† (MUSTO *et al.*, 2000)

††† (ZHANG e VYAZOVKIN, 2006)

A reação do monômero (DGEBA) com o agente reticulante (TETA) promove o surgimento de ligações cruzadas no polímero. A densidade das ligações, bem como a sua morfologia, está estreitamente relacionada com as propriedades físicas e mecânicas do

produto curado. Para um maior entendimento desse fenômeno, os detalhes sobre o mecanismo dessa reação são tratados no próximo tópico.

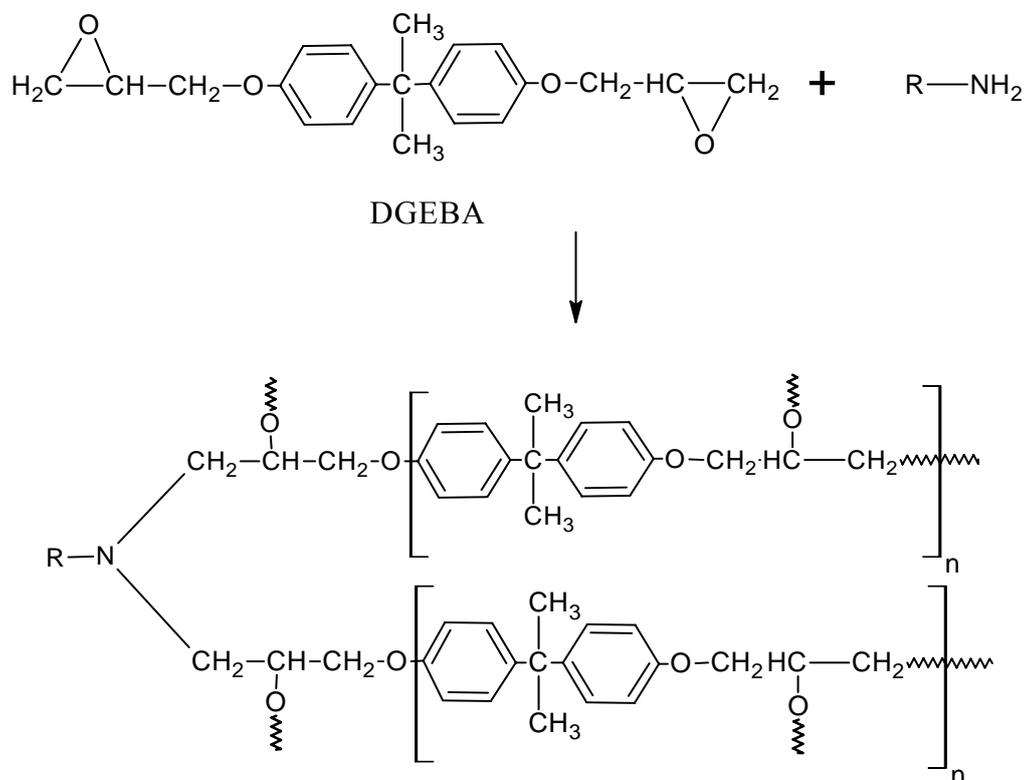


Figura 2. 3. Esquema reacional da polimerização da resina DGEBA.

Uma forma de calcular a quantidade estequiométrica de resina e de agente reticulante, que devem ser misturados, pode ser encontrada no manual do fornecedor (DOW CHEMICAL COMPANY, 1999). A primeira etapa consiste em calcular o peso equivalente de hidrogênios na amina (*Amine H Equivalent Weight*), que é definido como a razão entre a massa molecular da amina e a quantidade de hidrogênios dos grupamentos amina disponíveis para a reação, ou seja:

$$AHE = \text{massa molecular da amina} / \text{número de hidrogênios ativos}$$

Para o caso do agente reticulante TETA, temos:

$$AHE = 146,2 / 6 = 24,4$$

A etapa seguinte seria calcular a razão estequiométrica entre os compostos, aplicando a seguinte fórmula

$$phr = AHE/EEW$$

em que *phr* é a razão, em massa, entre a quantidade de agente reticulante e resina (*parts by hundred parts of resin*) e o valor *EEW* (*epoxide equivalent weight*) está apresentado na Tabela 2.2 para alguns tipos de resina. O *EEW* é definido como sendo a massa de resina, em gramas, que possui 1 g de equivalente, sendo o seu valor determinado experimentalmente para cada tipo de resina (GAREA *et al.*, 2006). Para o caso de uma mistura entre DGEBA e TETA, teríamos uma razão estequiométrica, ou seja, um *phr* de aproximadamente 13.

## 2.2. Cinética de Cura

O mecanismo de cura de resinas poliméricas pode ser estudado por duas vertentes: a mecanicista e a empírica (CALADO e ADVANI, 2000). Na primeira, o processo é observado em um nível microscópico e, desse modo, a cinética proposta depende do mecanismo de cada reação elementar que ocorre no processo, já na abordagem empírica, a cinética é descrita por uma reação global. Embora seja uma descrição sucinta do processo, essa última abordagem descreve satisfatoriamente o processo de cura. Apesar de ser dada neste trabalho uma maior atenção a abordagem empírica, uma breve descrição da vertente mecanicista é útil por fornecer um melhor entendimento das reações envolvidas durante a cura de uma resina polimérica.

Algumas vantagens da utilização de modelos cinéticos mecanicistas são destacadas por CHIAO (1990). Primeiramente, ao contrário de um modelo empírico, modificações na formulação da resina que não alterem o mecanismo não necessitariam de correções nos

valores dos parâmetros, como por exemplo, modificações na razão estequiométrica entre os grupamentos epóxi e amina. Outro ponto está relacionado com a ampla caracterização do sistema reacional pelo modelo cinético mecanicista, pois enquanto um modelo global determina uma conversão global, o mecanicista caracteriza todos os constituintes que compõem o sistema reacional. Por fim, o autor destaca a superioridade na capacidade de extrapolação de que a cinética mecanicista possui em comparação a um modelo empírico, o qual é válido somente dentro da faixa de temperatura utilizada na estimação.

Vários mecanismos têm sido propostos na literatura para descrever a reação entre o grupamento amina, agente reticulante usualmente utilizado para a cura do sistema, e uma resina epóxi. O mecanismo geralmente aceito para esse sistema reacional está representado pelas reações  $M_1$  e  $M_2$  na Figura 2.4 (SWIER e VAN MELE, 2003, PAZABUIN *et al.*, 1997, MIJOVIC *et al.*, 1992), apesar de que seja um consenso na literatura que nesse sistema podem ocorrer três tipos de reações: (i) reação entre o grupo epóxi e o hidrogênio da amina primária ( $M_1$ ), (ii) reação entre o grupo epóxi e o hidrogênio da amina secundária ( $M_2$ ) e (iii) a reação de esterificação entre o grupo epóxi e o grupo hidroxila ( $M_3$ ) (GIRARDREYDET *et al.*, 1995). As reações  $M_1$  e  $M_2$  são catalisadas pela presença do grupo hidroxila formado durante a cura. Esse fenômeno fornece uma característica autocatalítica ao sistema. Desse modo, dois caminhos são possíveis para os mecanismos  $M_1$  e  $M_2$ : um não catalítico, representado pelas constantes  $k_1'$  e  $k_2'$ , e outro catalítico, representado pelas constantes  $k_1$  e  $k_2$  (COLE, 1991).

Embora alguns autores afirmem que a reação  $M_3$  deve ser inserida no mecanismo, a dedução apresentada neste trabalho será baseada somente nos mecanismos  $M_1$  e  $M_2$ . Dessa forma, considerando que cada reação ocorre como uma etapa elementar, as expressões das taxas cinéticas para o mecanismo proposto podem ser escritas como

$$r_1' = k_1'[e][a_1] \quad (2.1.a)$$

$$r_1 = k_1[e][a_1][OH] \quad (2.1.b)$$

$$r_2' = k_2'[e][a_2] \quad (2.1.c)$$

$$r_2 = k_2[e][a_2][OH] \quad (2.1.d)$$

$$r_3 = k_3[e][OH] \quad (2.1.e)$$

sendo  $e$  a concentração corrente de grupo epóxi,  $a_1$  e  $a_2$  as concentrações de átomos de hidrogênio nas aminas primárias e secundárias, respectivamente, e  $[OH]$  é a concentração de grupos hidroxilas.

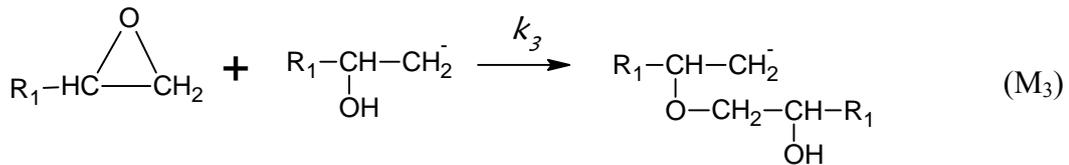
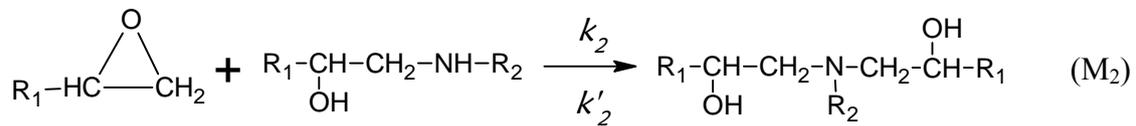
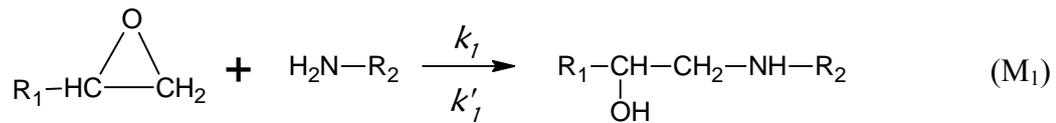


Figura 2. 4. Reações envolvidas na cura de uma resina epoxidica.

Utilizando as taxas cinéticas, dadas pelo sistema de Equações (2.1), a cinética de cura para um sistema epoxidico pode ser matematicamente descrita pelas seguintes equações diferencias ordinárias (ZVETKOV, 2002, HORIE *et al.*, 1970, CHIAO, 1990, MIJOVIC *et*

*al.*, 1992, COLE, 1991), que representam os balanços de massa dos reagentes em um reator batelada ideal:

$$-\frac{da_1}{dt} = k_1 [b + (e_0 - e)] ea_1 \quad (2.2.a)$$

$$-\frac{da_2}{dt} = k_1 [b + (e_0 - e)] e(ra_2 - a_1) \quad (2.2.b)$$

$$-\frac{de}{dt} = k_1 [b + (e_0 - e)] e(ra_2 + a_1) \quad (2.2.c)$$

em que  $e_0$  é a concentração inicial de grupo epóxi,  $r = k_2/k_1 = k'_2/k'_1$  é a razão de reatividade e  $b$  é um parâmetro envolvendo a razão entre a constante de taxa não catalítica e catalítica,  $b = k'_1/k_1 + [\text{OH}]_0$ , sendo  $[\text{OH}]_0$  é a concentração inicial de grupos hidroxila.

A definição exata dos parâmetros  $r$  e  $b$  apresenta algumas variações na literatura. Idealmente, a razão de reatividade,  $r$ , possui um valor unitário visto que os valores de reatividade para os átomos de hidrogênio na amina primária e secundária são iguais, ou seja,  $k_1 = k_2$  e  $k'_1 = k'_2$ . Por outro lado, teoricamente, a reatividade dos átomos de hidrogênio de uma amina primária é supostamente o dobro da reatividade do átomo de hidrogênio de uma amina secundária; desse modo,  $r = 1/2$  ou  $k_1 = 2k_2$  e  $k'_1 = 2k'_2$  (ZVETKOV, 2002). Em relação ao parâmetro  $b$ , alguns autores observaram que este possui uma dependência com a temperatura, indicando uma iniciação bimolecular competitiva (GIRARDREYDET *et al.*, 1995, VERCHERE *et al.*, 1990), sendo definido como apresentado anteriormente,  $b = k'_1/k_1 + [\text{OH}]_0 = k'_2/k_2 + [\text{OH}]_0$ . Outros autores não observaram uma dependência com a temperatura e, nesses casos, descreveram o parâmetro matematicamente como sendo proporcional à concentração inicial de grupos hidroxilas  $b = k'_1/k_1 [\text{OH}]_0 = k'_2/k_2 [\text{OH}]_0$  (HORIE *et al.*, 1970, LOPEZ-QUINTELA *et al.*, 1998).

A razão de reatividade é um importante parâmetro cinético que influencia a morfologia e as propriedades das ligações cruzadas (MIJOVIC *et al.*, 1992). Por definição, a razão de reatividade é uma medida da relação entre o consumo de átomos de hidrogênio da amina secundária e primária no mesmo grupo amina. Essa medida é conhecida na literatura como efeito de substituição. Um efeito de substituição negativo significa um decréscimo da reatividade dos átomos de hidrogênio da amina secundária. Assim, teríamos um valor de  $r$  menor que a unidade,  $r < 1$ , enquanto que a ausência do efeito de substituição implica em igual reatividade do hidrogênio nas aminas primárias e secundárias,  $r = 1$ . Teoricamente, a importância do efeito de substituição está relacionada com a morfologia das ligações cruzadas. Para um sistema no qual o efeito de substituição seja nulo, espera-se a formação de um sistema de ligações tridimensionais aleatórias devido a todos os átomos de hidrogênio possuírem a mesma reatividade. Enquanto que, para o caso do hidrogênio da amina primária apresentar uma maior reatividade, intuitivamente, espera-se que no início da cura ocorra uma predominância de cadeias lineares e, subsequentemente, o surgimento de ligações cruzadas no sistema (MIJOVIC *et al.*, 1992).

Voltando ao sistema de Equações (2.2), que descreve o mecanismo de reação, podemos utilizar as relações  $(e_0 - e)/e_0 = \alpha$ ,  $a_1/e_0 = \lambda_1$  e  $a_2/e_0 = \lambda_2$  para adimensionar o sistema de EDO's. A variável  $\alpha$ , definida pela relação acima, representa o grau de conversão da reação de cura e, nesta tese, será chamada de grau de cura. Desse modo, temos

$$-\frac{d\lambda_1}{dt} = K_2 (B + \alpha)(1 - \alpha)\lambda_1 \quad (2.3.a)$$

$$-\frac{d\lambda_2}{dt} = K_2 (B + \alpha)(1 - \alpha)(r\lambda_2 - \lambda_1) \quad (2.3.b)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_2 (B + \alpha)(1 - \alpha)(r\lambda_2 + \lambda_1) \quad (2.3.c)$$

sendo  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  as concentrações normalizadas de átomos de hidrogênio nas aminas primárias e secundárias, respectivamente, e  $K_2 = k_1 e_0^2$  e  $B = b/e_0$  constantes cinéticas.

Uma forma mais usual do sistema de Equações (2.3) surge com a substituição da concentração de átomos de hidrogênio da amina secundária por  $\lambda_2 = R_0 - 2\lambda_1 - \alpha$ , em que  $R_0$  estabelece uma relação entre a concentração molar inicial de amina primária e grupos epóxi, definida como sendo  $R_0 = 2a_{10}/e_0$ . Essa expressão para a concentração de átomos de hidrogênio da amina secundária surge da combinação dos balanços de massa para os grupos epóxi e amina, a saber,  $a_{10} = a_1 + a_2 + a_3$  e  $e_0 = e + a_2 + 2a_3$ , sendo  $a_{10}$  e  $e_0$  as concentrações iniciais de átomos de hidrogênio da amina primária e grupos epóxi, respectivamente. Assim, podemos reescrever a equação da taxa de cura como

$$\frac{d\alpha}{dt} = [\lambda_1 + r(R_0 - 2\lambda_1 - \alpha)] K_2 (B + \alpha)(1 - \alpha) \quad (2.4)$$

Nesse ponto, para realizar mais uma simplificação no modelo, podemos considerar que a resina e a amina estejam em uma relação estequiométrica,  $R_0 = 2a_{10}/e_0 = 1$ , e que o valor da razão de reatividade possa ser considerado igual a  $r = 1/2$ . A aplicação dessas condições fornece o modelo de HORIE *et al.* (1970):

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_2 (B + \alpha)(1 - \alpha)(R_0 - \alpha), \quad (2.5)$$

substituindo a relação estequiométrica

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (2.6)$$

em que  $K_1 = k_1 e_0 b$ .

Embora esse modelo tenha sido deduzido por meio do mecanismo da cura de uma resina epóxi, muitos trabalhos na literatura apresentam resultados experimentais que não seguem a Equação (2.6). Por esse motivo, KAMAL e SOUROUR (1973) propuseram um modelo empírico para reação de cura do sistema epóxi-amina da forma

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (2.7)$$

Nesse modelo fenomenológico, as constantes de taxa,  $K_1$  e  $K_2$  são descritas segundo uma relação tipo Arrhenius:

$$K_i = A_i e^{\frac{-E_i}{RT}} \quad (2.8)$$

em que  $A_i$  é o fator de frequência ou fator pré-exponencial,  $E_i$  é a energia de ativação com  $i = 1, 2$  e  $R$  é a constante universal dos gases .

Apesar do caráter semi-empírico da Equação (2.7), TALBOT (2004) mostrou que é possível relacionar esta equação com o modelo de HORIE *et al.* (1970), mas com certas restrições aos expoentes  $m$  e  $n$ .

A determinação dos parâmetros cinéticos da cura de resinas poliméricas é geralmente efetuada por meio de dados experimentais provenientes da técnica de calorimetria diferencial de varredura, *Differential Scanning Calorimeter* – DSC. Esse tipo de análise pode ser realizado em dois modos: isotérmico e não isotérmico. No primeiro, a reação da amostra ocorre ao longo do tempo em uma temperatura constante; já no modo não isotérmico, a amostra é submetida a um aquecimento entre duas temperaturas com uma taxa de aquecimento constante,  $\varphi$ , até o fim da reação.

Muitos autores, em seus trabalhos, classificam os modos de análises citados anteriormente como isotérmicos e dinâmicos (BARRAL *et al.*, 2000a, ALONSO *et al.*, 2004, UM *et al.*, 2002, PIELICHOWSKI *et al.*, 2000, JUBSILP *et al.*, 2006). Eles cometem um erro de nomenclatura, pois os dois modos de análises são dinâmicos – a taxa de calor experimental é sempre medida em função do tempo de análise. Nos dois modos de análise, os experimentos não são realizados em estado estacionário; mesmo no caso isotérmico, admitindo um controle perfeito, o experimento é conduzido com uma variação da taxa de energia liberada pela amostra em função do tempo. Desse modo, neste trabalho esses dois modos de análise serão denominados como isotérmicos e não isotérmicos, conforme definidos anteriormente.

Durante um processo não isotérmico de cura, o fluxo de calor, ( $Q$ ), é monitorada com o tempo e a hipótese básica para análise dos dados é que esse fluxo de calor é proporcional à taxa de reação, ( $d\alpha/dt$ ), independente do mecanismo real do processo. Um típico perfil de uma corrida não isotérmica pode ser observado na Figura 2.5. O calor total de reação é calculado como sendo proporcional à área da curva, como mostrado no detalhe da Figura 2.5. Matematicamente, pode-se escrever:

$$\Delta H_T = \frac{1}{m_e} \int_0^{t_f} Q(t) dt \quad (2.9)$$

em que  $m_e$  é a massa da amostra utilizada no experimento não isotérmico.

Em baixas temperaturas, em um experimento isotérmico, o calor liberado durante o experimento não alcança o valor total. Assim, o grau de cura, redefinido na Equação (2.10), é obtido pela razão entre a quantidade de calor liberado,  $\Delta H_t$ , em um tempo  $t$  a uma certa temperatura  $T$  (modo isotérmico), e o calor total da reação,  $\Delta H_T$ , determinado pela Equação (2.9). A taxa de cura é definida pela Equação (2.11).

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} = \frac{1}{m_{e_{iso}} \Delta H_T} \int_0^t Q(t) dt \quad e \quad (2.10)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{m_{e_{iso}} \Delta H_T} Q(t) \quad (2.11)$$

em que  $m_{e_{iso}}$  é a massa da amostra utilizada no experimento isotérmico.

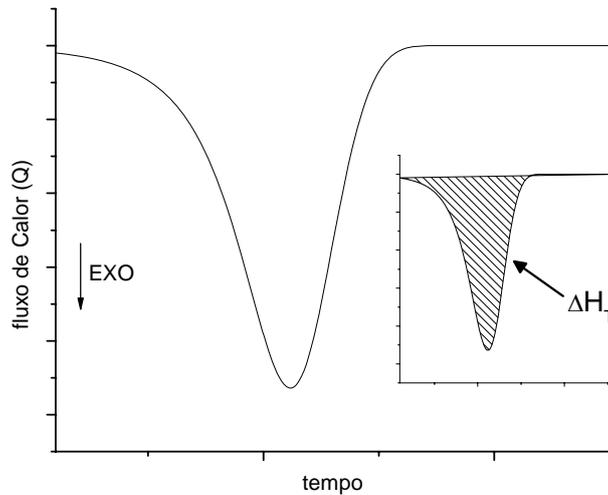


Figura 2. 5. Um típico perfil de uma análise no DSC.

Em um processo isotérmico, as amostras podem não apresentar uma cura total devido à vitrificação - nome dado ao fenômeno que ocorre no estágio final de cura onde esse processo passa a ser controlado pela difusão das moléculas do endurecedor/catalisador no interior da rede tridimensional. Assim, torna-se necessário um processo adicional para concluir a reação de cura. Uma corrida não isotérmica é então realizada para medir a quantidade de calor residual na amostra. Nesse processo, o calor total de reação,  $\Delta H_T$ , é calculado como sendo:

$$\Delta H_T = \Delta H_{ISO} + \Delta H_R \quad (2.12)$$

sendo  $\Delta H_{ISO}$  o calor gerado durante uma corrida isotérmica na temperatura T e  $\Delta H_R$  o calor residual obtido pelo ensaio não isotérmico. ATARSIA e BOUKHILI (2000) mostraram resultados que comprovam que o calor total obtido em uma corrida não isotérmica e os valores dos calores isotérmicos e residuais confirmam a Equação (2.12).

Como comentado anteriormente, a vitrificação impede a cura total da resina em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, fornecendo grau de cura abaixo da unidade. Dessa maneira, uma outra forma de abordar o processo seria através do grau de cura isotérmico,  $\alpha^{ISO}$ , o qual é definido por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\Delta H_{ISO}}{\Delta H_T} \frac{1}{m_{e_{iso}} \Delta H_{ISO}} \left( \frac{dQ}{dt} \right)_T = \frac{\Delta H_{ISO}}{\Delta H_T} \left( \frac{d\alpha^{ISO}}{dt} \right) \quad (2.13)$$

em que  $d\alpha^{ISO}/dt$  é a taxa de cura isotérmica, definida como:

$$\frac{d\alpha^{ISO}}{dt} = \frac{1}{m_{e_{iso}} \Delta H_{ISO}} \left( \frac{dQ}{dt} \right)_T \quad (2.14)$$

Conseqüentemente, a cinética de cura para cada corrida isotérmica seria descrita por uma equação do tipo:

$$\frac{d\alpha^{ISO}}{dt} = k(T) f(\alpha^{ISO}) \quad (2.15)$$

Um estudo sobre a influência do fenômeno de vitrificação sobre a cura de uma resina epóxi foi desenvolvido por KIM e KIM (1994). Dados não isotérmicos foram utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos e o ajuste foi realizado utilizando uma regressão não-linear multivariável. Os autores introduziram uma expressão cinética modificada para prever o efeito da vitrificação, mostrada a seguir:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\varphi} (K_1 + K_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n \quad (2.16 - a)$$

$$K_1 = A_1 \exp \left[ \frac{C(T - T_g - D)}{B + |T - T_g - D|} \right] \exp \left( \frac{-E_1}{RT} \right) \quad (2.16 - b)$$

$$K_2 = A_2 \exp \left[ \frac{C(T - T_g - D)}{B + |T - T_g - D|} \right] \exp \left( \frac{-E_2}{RT} \right) \quad (2.16 - c)$$

em que  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea e os parâmetros B, C e D devem ser ajustados.

Outro caminho para estudar a difusão das moléculas do endurecedor durante o fenômeno da vitrificação aparece em recentes trabalhos (BARRAL *et al.*, 2000a, VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 1996, BARRAL *et al.*, 1999, BARRAL *et al.*, 2000b). As relações propostas para descrever a vitrificação seguem o princípio de que deve existir uma constante cinética efetiva global,  $k_{ef}$ , a qual possa ser expressa em termos de  $k_d$ , constante cinética na etapa difusionalmente controlada, e  $k_c$ , constante cinética intrínseca do processo:

$$k_{ef}^{-1} = k_c^{-1} + k_d^{-1} \quad (2.17)$$

De acordo com VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI (1996), a constante  $k_d$  seguiria uma lei tipo Arrhenius; logo,

$$k_d = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (2.18)$$

devendo os parâmetros  $D_0$  e  $E_d$  serem ajustados. Por um outro caminho, BARRAL *et al.* (2000a) e BARRAL *et al.* (2000b) sugerem que existe um valor crítico de grau de cura,  $\alpha_c$ , a partir do qual o processo se torna difusionalmente controlado. Após atingido esse valor, a constante  $k_d$  deveria ser expressa por:

$$k_d = k_c \exp[-C(\alpha - \alpha_c)] \quad (2.19)$$

Assim, combinando as Equações (2.17) e (2.19), obtemos o fator de difusão:

$$f(\alpha) = \frac{k_{ef}}{k_c} = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (2.20)$$

Segundo os autores, quando  $\alpha$  é menor que o valor crítico,  $\alpha < \alpha_c$ , o fator de difusão é aproximadamente unitário; ou seja, a reação é cineticamente controlada e o efeito da difusão pode ser negligenciado. Entretanto, à medida que o valor de  $\alpha$  se aproxima de  $\alpha_c$ , a taxa de reação diminui e o fator de difusão tende a zero. Desse modo, a taxa de reação real pode ser calculada como sendo igual à taxa de reação multiplicada pelo fator de difusão.

### 2.3. Estimação de Parâmetros Cinéticos

A obtenção dos parâmetros cinéticos pode ser realizada utilizando os dados provenientes de corridas não isotérmicas do DSC ou, mais comumente, pelo uso de dados de corridas isotérmicas. No entanto, o uso do modo não isotérmico para essa finalidade é bastante atraente, primeiro pela facilidade da obtenção dos dados experimentais e, segundo, pela rapidez quando comparado com o isotérmico. Entretanto, a utilização de corridas não isotérmicas para a obtenção de parâmetros promoveu várias discussões sobre o tema (PRIME, 1970, HILL, 1970, MACCALLU e TANNER, 1970, DUTTA e RYAN, 1979, KRATOCHVIL e SESTAK, 1973, SIMMONS e WENDLANDT, 1972).

As dissensões entre os autores partiram das definições dos termos provenientes da derivada total do grau de cura. Para alguns autores, como MACCALLU e TANNER (1970) e PRIME (1970), o grau de cura seria função do tempo e da temperatura,  $\alpha = \alpha(T, t)$ .

Assim:

$$d\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T dt + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t dT \quad (2.21)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T + \varphi \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t \quad (2.22)$$

em que  $\varphi = \frac{dT}{dt}$  é a taxa de aquecimento do sistema.

Contudo, toda essa discussão parte de uma premissa errônea, na qual o grau de cura em uma corrida não isotérmica possuiria como variáveis independentes o tempo e a temperatura. Como a taxa de aquecimento no modo não isotérmico é predefinida e constante em todo o curso da análise, a temperatura não seria uma variável independente no processo.

Outros autores, como KISSINGER (1956) e HILL(1970), afirmaram que a taxa de variação do grau de cura com a temperatura, em um tempo fixo, é nula, ou seja,  $(\partial\alpha/\partial T)_t = 0$ . Isso gera uma simplificação da Equação (2.22), implicando que a taxa de cura do sistema é numericamente igual à taxa de cura isotérmica. Assim, a equação resultante é

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T \quad (2.23)$$

SIMMONS e WENDLANDT (1972) concordaram com essa simplificação e apresentaram uma manipulação para corroborar com a Equação (2.23).

Uma interpretação termodinâmica para tentar justificar a Equação (2.22) foi apresentada por KRATOCHVIL e JAROSLAVSESTAK (1973). Os autores ratificaram a existência da derivada temporal isotérmica e afirmaram que a controvérsia com relação às derivadas  $(\partial\alpha/\partial T)_t$  e  $(\partial\alpha/\partial t)_T$  era consequência de uma interpretação inadequada do sistema reacional.

DUTTA e RYAN (1979) deduziram uma equação para a taxa de cura usando uma expansão em série. Os autores rearranjaram a Equação (2.22) da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left( \frac{\partial\alpha}{\partial t} \right)_T \left[ 1 + \varphi \frac{(\partial\alpha/\partial T)_t}{(\partial\alpha/\partial t)_T} \right] \quad (2.24)$$

Com as manipulações apresentadas no trabalho para uma cinética do tipo autocatalítica,  $(\partial\alpha/\partial t)_T = (K_1 + K_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$ , obtiveram a seguinte expressão geral para a taxa não isotérmica:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left( \frac{\partial\alpha}{\partial t} \right)_T \left[ 1 - \varphi \left( \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma(n+j)}{j!\Gamma(n)} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-K_1)^i}{(K_2)^{i+1}} \left( \frac{i(E_1 - E_2) - E_2}{RT^2} \right) \frac{\alpha_{j+1-(i+1)m}}{j+1-(i+1)m} \right) \right] \quad (2.25)$$

No entanto, a Equação (2.24) e, conseqüentemente, a Equação (2.25), ainda se baseiam na premissa errônea da dependência do grau de cura com a temperatura, além de ser complicada para sua utilização em um processo de estimação de parâmetros.

Atualmente, a determinação de parâmetros cinéticos utilizando dados não isotérmicos está sendo utilizada por muitos autores (HE, 2001, ATARSIA e BOUKHILI, 2000, SBIRRAZZUOLI *et al.*, 2006, ALONSO *et al.*, 2004, JUBSILP *et al.*, 2006, ROSU *et al.*, 2002). Os métodos utilizados estão fundamentados na equação

$$\frac{d\alpha}{dt} = \varphi \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \quad (2.26)$$

Os três principais métodos de estimação de parâmetros cinéticos por meio de dados não isotérmicos são abordados a seguir. O método de BORCHARDT e DANIELS (1957) foi um dos primeiros a ser publicado e, recentemente, utilizado. Esse modelo se fundamenta

em uma corrida não isotérmica para analisar a reação de cura, supondo uma cinética de ordem  $n$ ,  $(d\alpha/dt)_T = K_1 (1-\alpha)^n$ , sendo expresso pela Equação (2.23).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A_1) - \frac{E_1}{RT} + n \ln(1-\alpha) \quad (2.27)$$

Os dados são ajustados por uma regressão múltipla para obter os parâmetros  $A_1$ ,  $E_1$  e  $n$ . É um método prático por fornecer informações com uma única corrida não isotérmica. Entretanto, segundo ALONSO *et al.* (2004), os resultados obtidos por esse método para resinas termorrígidas superestimam os valores dos parâmetros cinéticos. Outro detalhe muito importante é que esse método não considera a taxa de aquecimento no ajuste, conduzindo a grandes erros, pois os experimentos não isotérmicos com diferentes taxas de aquecimento fornecem curvas diferentes como resultados, conseqüentemente, diferentes parâmetros cinéticos.

Outro método utilizado é o de OZAWA (1965). É um método interessante por poder considerar uma cinética de cura genérica para a reação,  $(d\alpha/dt)_T = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} f(\alpha)$ :

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A_1}{\varphi} \int_{T_0}^{T_p} e^{-\frac{E_1}{RT}} dT \quad (2.28)$$

sendo  $\alpha_p$  o grau de cura do sistema no pico exotérmico e  $T_p$  é a temperatura do pico exotérmico.

Geralmente, a taxa de reação é quase nula a baixas temperaturas; desse modo, a seguinte aproximação  $\int_{T_0}^{T_p} \exp(-E_1/RT) dT = \int_0^{T_p} \exp(-E_1/RT) dT$  é válida. Uma aproximação de DOYLE (1961), válida no intervalo de  $20 \leq E_1/RT \leq 60$  foi utilizada para resolver essa integral. Logo,

$$\int_0^{T_p} e^{-\frac{E_1}{RT}} dT \cong \frac{E_1}{R} P\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (2.29)$$

sendo

$$\log\left[P\left(\frac{E_1}{RT}\right)\right] = -2,315 - 0,4567\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (2.30)$$

Combinando as Equações (2.28), (2.29) e (2.30) obtemos:

$$\log \varphi = -2,315 - 0,4567\left(\frac{E_1}{RT}\right) + \log\left(\frac{A_1 E_1}{R}\right) - \log[F_\alpha] \quad (2.31)$$

em que  $F_\alpha$  é uma constante descrita por:

$$F_\alpha = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\xi}{f(\xi)}$$

Outro inconveniente desse método aparece na determinação de  $F_\alpha$ , pois sem conhecer a função  $f(\xi)$ , podemos determinar somente a energia de ativação por meio da relação linear entre  $\log(\eta)$  e a temperatura recíproca.

KISSINGER (1957) desenvolveu outro método utilizando uma cinética de ordem n. A dedução do método aplica a definição de máximo de uma função,  $d^2\alpha/dt^2 = 0$  e supõe a taxa de aquecimento constante.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1(1-\alpha)^n e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (2.32)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \left(\frac{\varphi E_1}{RT^2} - A_1 n(1-\alpha)^{n-1} e^{-\frac{E_1}{RT}}\right) \frac{d\alpha}{dt} = 0$$

$$\frac{\varphi E_1}{RT_p^2} = A_1 n(1-\alpha_p)^{n-1} e^{-\frac{E_1}{RT_p}} \quad (2.33)$$

A partir da integração da Equação (2.33) obtemos a Equação (2.34)

$$-\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = \frac{E_1}{RT_p} - \ln\left(\frac{A_1R}{E_1}\right) \quad (2.34)$$

ou

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_1}{R} \quad (2.35)$$

É um método bastante aplicado na literatura, fornecendo, entretanto, somente a energia de ativação da reação e o fator pré-exponencial. Um detalhe a ser ressaltado é que esses três métodos são aplicados somente para resinas que seguem um modelo do tipo ordem n.

Para a estimação utilizando dados isotérmicos, RYAN e DUTTA (1979) descreveram uma técnica simples de estimação dos seis parâmetros do modelo autocatalítico. O método descrito utiliza informações de dois pontos do conjunto experimental, o ponto inicial e o ponto de taxa máxima, para resolver uma equação implícita no parâmetro  $m$  e assim determinar os parâmetros restantes. Inicialmente, calcula-se a constante  $K_1$ , levando em conta que em  $t = 0$ ,  $\alpha = 0$ ; ou seja:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t=0, \alpha=0} = K_1(T) \quad (2.36)$$

Logo,  $K_1$  é prontamente encontrado a partir dos dados experimentais. A fim de tomar informações do máximo da taxa, fazemos na Equação (2.7),  $d^2\alpha/dt^2 = 0$  e obtemos:

$$nK_1(T)\alpha_p^{1-m} + K_2(T)[m+n]\alpha_p - mK_2(T) = 0 \quad \text{e} \quad (2.37)$$

$$m = \frac{\ln \left[ \frac{m - 2\alpha_p}{(2 - m) K_1(T) \alpha_p^{1-m}} \left( \frac{d\alpha}{dt} \Big|_{t=t_p} - K_1(T) \right) \right]}{\ln \alpha_p} \quad (2.38)$$

sendo o subscrito p utilizado para indicar o valor do pico e o parâmetro  $n$  encontrado pela relação  $n = m - 2$ .

A Equação (2.38) é implícita em  $m$  e pode ser resolvida numericamente, determinando assim  $K_2$  pela Equação (2.37). A desvantagem desse método é, obviamente, utilizar somente dois pontos experimentais para determinar todos os parâmetros.

LEE e LEE (1994) propuseram um método gráfico de estimação dos parâmetros cinéticos da Equação (2.7). No entanto, os autores utilizaram a hipótese da cinética ser de segunda ordem. Um outro método iterativo foi proposto por KENNY (1994). O autor propôs um método analítico – gráfico, sem restringir a ordem da reação como feito anteriormente, não limitando assim o seu método. Esses métodos gráficos são bem simples e podem ser utilizados no campo didático, entretanto, foram propostos somente para determinar os parâmetros no modo isotérmico.

Outra linha de métodos, conhecidos como métodos isoconversionais - *isoconversional method* - ou métodos de cinética livre, considera que o fator pré-exponencial e a energia de ativação são funções do grau de cura do sistema. Uma característica importante dessa técnica é que nenhuma taxa cinética é utilizada para ajustar os dados; ou seja, a energia de ativação da reação pode ser calculada independentemente se o processo segue característica autocatalítica ou de ordem  $n$ . Os métodos de cinética livre mais conhecidos são o método de Friedman (FRIEDMAN, 1964) e o método de Ozawa-Flynn-Wall (SBIRRAZZUOLI *et al.*, 1997). Apesar de um nome diferente, os métodos

isoconversionais são semelhantes aos métodos utilizados para os resultados não isotérmicos descritos anteriormente, Ozawa, Kissenger e Daniels. Uma descrição desses métodos, bem como de outros menos aplicados na literatura de cinética de cura, tais como, o método de Malek (MALEK, 1989), Sestak-Berggren (SESTAK e BERGGREN, 1971), Johnson-Mehl-Avrami (AVRAMI, 1940, AVRAMI, 1939), Satava (SATAVA, 1971) e Zsako (ZSAKO, 1968), pode ser encontrada em SBIRRAZZUOLI, BRUNEL e ELEGANT (1992).

Alguns trabalhos que utilizaram os métodos descritos anteriormente são apresentados a seguir.

PRIME e SACHER (1972) utilizaram dados não isotérmicos para estimar os parâmetros cinéticos de um sistema formado por diglicidil éter de bisfenol-A/poliamida com o método de Kissenger. Os autores afirmaram que existem três reações na faixa de temperatura de 23 a 110 °C. A primeira reação ocorre em temperatura ambiente e está relacionada com o ataque do anel oxirano pelo grupamento amina. As outras duas ocorrem a temperaturas elevadas envolvendo o grupamento amida. Em um outro trabalho, PRIME (1973) aplicou a mesma metodologia para outros sistemas epoxídicos. Realizou o ajuste dos parâmetros e concluiu que o método de Kissenger subestima esses parâmetros. Entretanto, os sistemas epoxídicos tendem a seguir um modelo autocatalítico e não de ordem  $n$ , como é utilizado na formulação do método de Kissenger mostrado anteriormente. Esse detalhe deve comprometer a estimação dos parâmetros, como observado pelo autor.

LAM (1987) estudou a cinética de reação de uma resina poliéster por meio de dados isotérmicos e não isotérmicos. Para o ajuste de parâmetros, utilizou uma cinética do tipo autocatalítica. No entanto, supôs que a ordem da reação seria aproximadamente 2; ou seja,  $m+n = 2$ .

GONZALEZ-ROMERO e CASILLAS (1989) também utilizaram dados isotérmicos e não isotérmicos para estudar a cinética de reação de termorrígidos, mas, ao contrário de LAM (1987), não fixaram a ordem da reação.

Os parâmetros cinéticos da cura de uma resina epoxídica foram determinados pelos métodos de Barrett, Borchardt-Daniels e Kissinger (ROSU *et al.*, 2001). Os resultados dos três métodos apresentaram uma boa concordância entre si. Além disso, os autores destacaram a influência da taxa de aquecimento da corrida não isotérmica nos parâmetros cinéticos obtidos do processo em questão.

Uma comparação entre as energias de ativação estimadas utilizando dados isotérmicos e não isotérmicos foi realizada por HE (2001). O método de Kissinger foi utilizado para a obtenção da energia de ativação com os dados não isotérmicos enquanto que um método isoconversional foi utilizado para a estimativa com os dados isotérmicos. Os resultados apresentaram uma excelente concordância, embora nada tenha sido comentado para o fator pré-exponencial. Em um outro trabalho, ROSU *et al.* (2002) também utilizaram um método isoconversional para a estimativa dos parâmetros cinéticos para um modelo autocatalítico.

KIM *et al.* (2002) realizaram o estudo da cinética de uma resina epoxídica, utilizando para isso dados isotérmicos e não isotérmicos, embora somente os dados isotérmicos tenham sido utilizados para a estimativa das constantes cinéticas. Os dados foram subdivididos em duas regiões, antes e após a vitrificação. Os modelos, abordando a definição de grau de cura isotérmico, utilizados para cada região, foram

$$\frac{d\alpha^{ISO}}{dt} = K_1 (\alpha^{ISO})^m (1 - \alpha^{ISO})^n \quad \alpha^{ISO} \leq \alpha_{vitrificação} \quad (2.39 - a)$$

$$\frac{d\alpha^{ISO}}{dt} = K_2 (1 - \alpha^{ISO})^n \quad \alpha^{ISO} > \alpha_{vitrificação} \quad (2.39 - b)$$

Um outro ponto interessante nesse trabalho foi a adoção de uma lei tipo Arrhenius para as constantes  $m$  e  $n$ . Obtiveram um bom ajuste; entretanto, aparecem dois parâmetros adicionais a serem determinados.

CATALANI e BONICELLI (2005) também utilizaram corridas não isotérmicas para estimar a energia de ativação de uma resina epoxídica. Utilizaram para isso um método isoconversional e o método de Kissinger.

WANG *et al.* (2005) realizaram um estudo comparativo entre vários métodos isoconversionais, observando a consistência, robustez e acurácia de cada método.

SEIFI e HOJJATI (2005) realizaram a estimação de parâmetros para uma resina epoxídica utilizando dados isotérmicos e o modelo autocatalítico. Baseado na afirmação de alguns autores de que o calor residual ( $\Delta H_T - \Delta H_{ISO}$ ) diminui linearmente com o aumento de temperatura, esses autores realizaram o ajuste do grau de cura máximo em cada isoterma com a temperatura do experimento. Assim, utilizando a definição de grau de cura isotérmico, determinaram os parâmetros cinéticos. Propuseram dois ajustes para as constantes  $m$  e  $n$ : um linear e outro exponencial. Conseguiram, dessa forma, também prever o efeito da vitrificação do processo.

Recentemente, JUBSILP *et al.* (2006) e SBIRRAZZUOLI *et al.* (2006) também realizaram a estimação de parâmetros de resinas epoxídicas utilizando o método isoconversional avançado (*advanced isoconversional method*). Esse novo método, proposto por VYAZOVKIN (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996, VYAZOVKIN, 1997), foi classificado pelo autor inicialmente somente como método isoconversional. Esse método consiste em encontrar uma dependência da energia de ativação com o grau de cura, por meio

de dados experimentais obtidos com uma taxa de aquecimento constante, como resultado da minimização da Equação (2.40) (VYAZOVKIN, 1997)

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \varphi_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \varphi_i} \quad (2.40)$$

em que a função  $I(E_1, T_\alpha) = \int_0^{T_\alpha} \exp(-E_1/RT) dT$ .

O método surge da integração direta da equação de taxa

$$\frac{d\alpha}{dt} = \varphi \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) = k(T) f(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_1}{\varphi} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) f(\alpha)$$

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha^\circ} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A_1}{\varphi} \int_0^{T^\circ} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) dT$$

Definindo  $I(E_1, T^\circ) = \int_0^{T^\circ} \exp(-E_1/RT) dT$ , podemos escrever

$$g(\alpha) = (A/\varphi) I(E_1, T^\circ)$$

Considerando a hipótese de que o modelo de reação é independente da taxa de aquecimento (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996), podemos escrever a equação anterior para uma dada conversão em diferentes taxas de aquecimento como

$$(A_\alpha/\varphi_1) I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = (A_\alpha/\varphi_2) I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \dots = (A_\alpha/\varphi_n) I(E_\alpha, T_{\alpha,n}) \quad (2.41)$$

em que  $n$  é a quantidade de taxas de aquecimentos nas quais foram realizados os experimentos. Com base na Equação (2.41), percebemos que a Equação (2.40) é dada por

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \varphi_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \varphi_i} = n(n-1)$$

Desse modo, conhecendo-se a temperatura,  $T_{\alpha,i}$ , e a taxa de aquecimento,  $\varphi_i$ , em cada valor de conversão, a energia de ativação é ajustada para que se encontre o valor mínimo da Equação (2.42) (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996).

$$\min_{E_\alpha} \left| n(n-1) - \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \varphi_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \varphi_i} \right| \quad (2.42)$$

O autor informa que a Equação (2.41) é equivalente à Equação (2.40). Entretanto, a equação derivada da Equação (2.41) é a equação apresentada acima, Equação (2.42). Como pode ser notado, a minimização da Equação (2.42) corresponde a determinar o valor do conjunto de valores da energia de ativação que conduz o somatório ao valor de  $n(n-1)$ . Esse valor depende exclusivamente da quantidade de taxas de aquecimento utilizadas, o que não necessariamente ocorre ao se encontrar o mínimo da Equação (2.40).

O surgimento do método isoconversional avançado está relacionado com a adaptação da Equação (2.40), a qual está escrita para um programa de aquecimento linear, para uma variação arbitrária de temperatura (VYAZOVKIN, 1997). Para isto, uma nova função é definida

$$J(E_1, T(t)) = \int_0^t \exp(-E_1/RT(t)) dt$$

Por analogia à Equação (2.40), temos

$$\min_{E_\alpha} \left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \right| \quad (2.43)$$

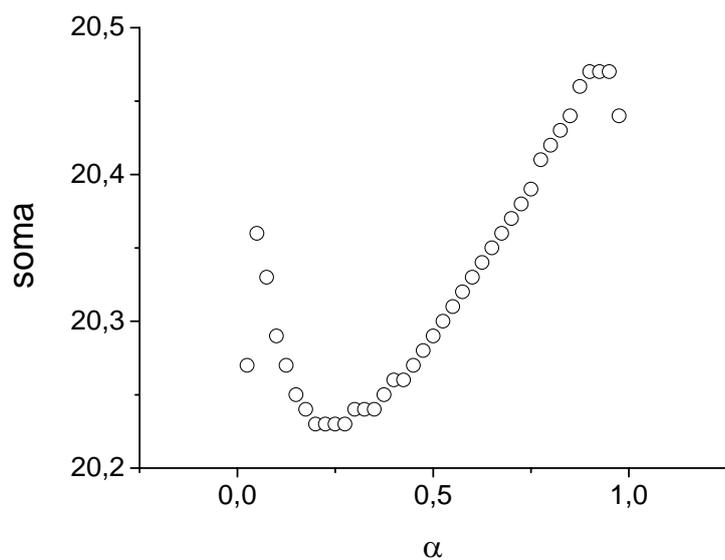
Como exemplo de uma aplicação, foram extraídos dados experimentais do trabalho de VYAZOVKIN e WIGHT (1997). Nesse trabalho, VYAZOVKIN e WIGHT realizaram um estudo aplicando o método isoconversional para dados isotérmicos e não-isotérmicos. Para um melhor entendimento do método, os resultados obtidos pelos autores foram reproduzidos aplicando mesmo isoconversional e estão apresentados na Figura 2.6. No caso isotérmico, os dados foram ajustados por meio da equação linearizada

$$-\ln t_{\alpha,i} = \ln[A/g(\alpha)] - E_{\alpha}/RT_i \quad (2.44)$$

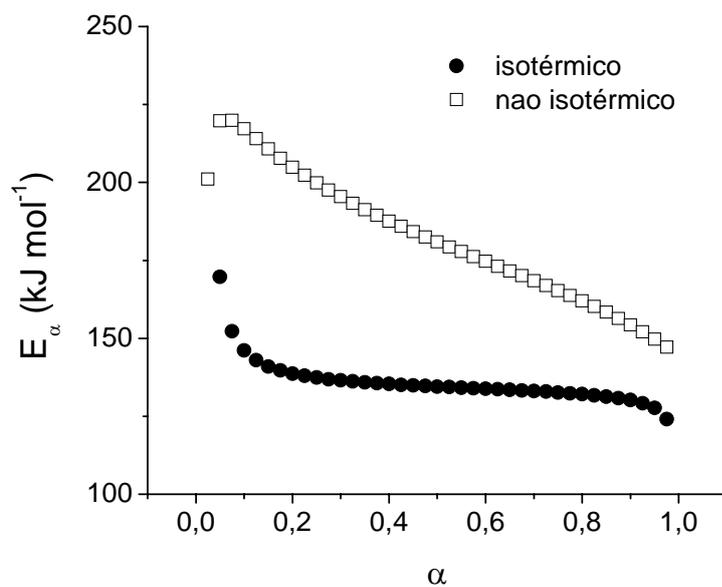
Como pode ser observado na Figura 2.6 (a), o valor mínimo encontrado do somatório definido pela Equação (2.40) é uma função do grau de cura e é um pouco superior ao valor  $n(n-1)$ . O valor mínimo do somatório está na faixa de 20,2 a 20,5, sendo que o valor deveria ser igual a 20, no caso de cinco taxas de aquecimento.

O valor da energia de ativação obtido para o caso não isotérmico foi encontrado aplicando-se a Equação (2.40), Figura 2.6 (b). Os resultados são semelhantes aos apresentados pelos autores, com exceção da faixa de grau de cura abaixo de 0,1, na qual o perfil para o caso isotérmico apresentou um comportamento diferente.

Uma explicação dada pelos autores para a existência da energia de ativação variável durante a reação é que ela estaria associada com alterações do mecanismo da reação (SBIRRAZZUOLI e VYAZOVKIN, 2002, SBIRRAZZUOLI *et al.*, 2006). Entretanto, os autores não fornecem nenhuma comprovação ou teoria que justifique o abandono da teoria cinética clássica, em que a energia de ativação é uma constante e representa uma barreira de energia que deve ser transposta para a continuidade da reação.



(a)



(b)

Figura 2. 6. Resultados obtidos da estimação dos parâmetros utilizando dados isotérmicos e não-isotérmicos: (a) valor do somatório para o método isoconversional e (b) Energia de ativação.

Da teoria do estado de transição (BOUDART, 1968), a taxa de reação para um sistema de primeira ordem que se processa em uma etapa elementar seria dada por

$$r = \frac{\kappa T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) c_A$$

em que  $\kappa$  é a constante de Boltzman,  $h$  é a constante de Planck,  $\Delta S^0$  e  $\Delta H^0$  são, respectivamente, as variações de entropia e entalpia do sistema. Podemos perceber, na expressão acima, que o fator pré-exponencial seria definido por  $A = \kappa T/h \exp(\Delta S^0/R)$  e a energia de ativação  $E = \Delta H^0$ . Usualmente, a variação do termo  $\kappa T/h \exp(\Delta S^0/R)$  com a temperatura pode ser desprezada em relação à forte dependência do termo exponencial  $\exp(-\Delta H^0/RT)$ , o que justifica a descrição da constante de taxa pela expressão de Arrhenius.

Nesse caminho, se considerarmos um exemplo de reação catalítica (BOUDART, 1968), na qual a taxa de reação seja definida pela expressão a seguir, e dois casos limites, teríamos

$$r = k \frac{K_1 c_A}{1 + K_1 c_A} \begin{cases} \text{para } K_1 c_A \gg 1 & r = k \\ \text{para } K_1 c_A \ll 1 & r = k K_1 c_A \end{cases}$$

Para o primeiro caso, teríamos um sistema de ordem zero, em que a constante de taxa seria  $k = A \exp(-E/RT)$ , enquanto que para o segundo caso, a constante de taxa seria definida por  $k K_1 = A A_1 \exp(-(E - E_1)/RT)$ , considerando é claro que podemos escrever  $K_1 = A_1 \exp(-E_1/RT)$ . Em um caso intermediário, teríamos um valor de energia de ativação aparente da reação entre  $E$  e  $(E - E_1)$ , e essa energia aparente apresentaria uma variação com a composição do sistema. A caracterização da cinética de um sistema reacional com essa

peculiaridade deve levar em conta os valores de  $E$  e  $E_1$ , obtendo assim um melhor entendimento do processo global e não somente determinar a energia de ativação aparente como propõe o método isoconversional. Segundo GALWEY (2008), a aceitação de uma energia de ativação variável como proposto no método isoconversional é um retrocesso na ciência, uma tentativa de corrigir uma dificuldade na determinação precisa dos parâmetros cinéticos, além de dificultar o surgimento de novas teorias. Além disso, a variação encontrada na energia de ativação por esse método pode não ter significado estatístico. Por exemplo, no trabalho de VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI (1997), os autores propuseram um fator de correção para o cálculo do limite de confiança encontrado para o valor de energia de ativação determinado pelo método isoconversional, com o argumento de que o limite encontrado aplicando o valor de *t-Student* superestima o limite de confiança determinado. Os resultados apresentados pelos autores estão apresentados na Figura 2.7. Podemos observar duas faixas de limite de confiança: a maior é a calculada utilizando o valor tabelado de *t-Student* e o menor é valor corrigido pelos autores. Mesmo observando os valores de limites de confiança corrigidos, dificilmente encontraríamos diferença estatística entre os valores de energia de ativação, o que seria mais um indício de que, com a metodologia adotada, não é possível descartar a idéia de que a energia de ativação seja constante.

Apesar da extensa aplicação desse método na literatura por parte de VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI (VYAZOVKIN e WIGHT, 1997, VYAZOVKIN e WIGHT, 1999, VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 2000, SBIRRAZZUOLI *et al.*, 2000, SBIRRAZZUOLI e VYAZOVKIN, 2002, SBIRRAZZUOLI *et al.*, 2003, ZHANG e VYAZOVKIN, 2006, VYAZOVKIN e DRANCA, 2006, VYAZOVKIN e CHEN, 2007, JABLONSKI *et al.*, 2008), algumas discussões sobre a veracidade do termo “energia de ativação variável” aparece na literatura (BROWN e GALWEY, 2002, GALWEY e BROWN, 2002,

GALWEY, 2003c, GALWEY, 2003b, GALWEY, 2003a, GALWEY, 2004, GALWEY e MORTIMER, 2006, GALWEY, 2008).

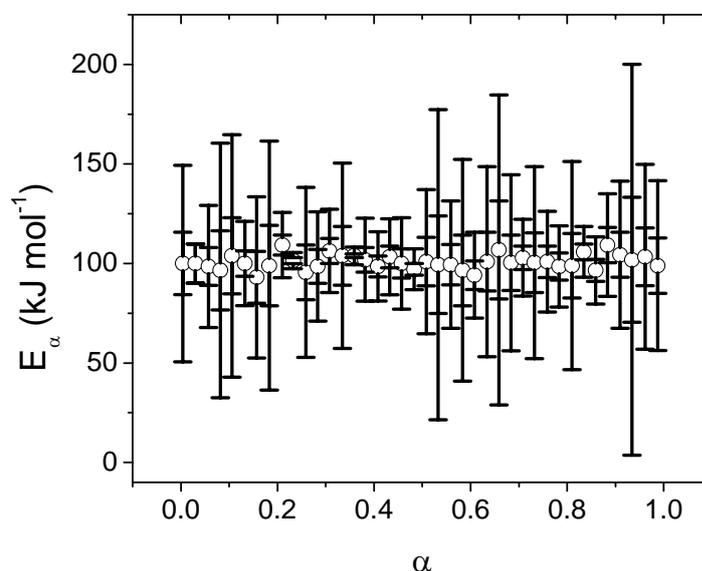


Figura 2. 7. Energia de ativação com limites de confiança de *t-Student* e corrigido para um sistema com 3 taxas de aquecimento.

Anteriormente às publicações de GALWEY e BROWN apresentadas no final do último parágrafo, uma série de trabalhos foi desenvolvida para o estudo detalhado sobre a determinação dos parâmetros cinéticos, em um total de 5 trabalhos denominados de ICTAC Projeto Cinético. Na primeira parte desse projeto (BROWN *et al.*, 2000), foram apresentados os dados experimentais, tanto isotérmicos quanto não isotérmicos, e os resultados obtidos pelos integrantes do projeto proveniente da aplicação de diversos métodos de estimação disponíveis. Na sequência, outros 4 trabalhos apresentam a opinião dos autores sobre os resultados (MACIEJEWSKI, 2000, VYAZOVKIN, 2000, BURNHAM, 2000, RODUIT, 2000). Existe uma tendência muito clara, apresentada nessa série de trabalhos, em afirmar que o método isoconversional avançado é o mais coerente e confiável, apesar de que BROWN *et al.* (2000), na primeira parte, comentarem que ao invés existir uma competição

entre os métodos, todos deveriam vê-los como suplementares, aumentando assim a confiabilidade dos resultados.

#### 2.4. Processos de Produção de Compósitos Poliméricos

Os principais processos que utilizam fibras contínuas são o enrolamento filamental (“*filament winding process*”) e a pultrusão (“*pultrusion process*”). Uma característica importante desses processos está relacionada com a obtenção de propriedades anisotrópicas do compósito. Entre os processos que utilizam fibras descontínuas podemos citar a extrusão e a moldagem por compressão (MACKERLE, 2004). Nesses processos, a mistura entre a fibra e a resina polimérica é uma etapa importante devido à necessidade de uma dispersão uniforme das fibras para alcançar boas propriedades mecânicas em todas as direções. Outro processo bastante conhecido é a moldagem por transferência de resina, RTM (“*resin transfer molding*”). Entretanto, uma descrição mais detalhada será feita somente para os processos de pultrusão e enrolamento filamental por serem parte do objetivo deste trabalho.

##### *Pultrusão*

A pultrusão é um processo de produção de compósitos poliméricos de seção transversal constante. Nesse processo, a fibra, após ser impregnada com a resina, passa através de um molde pré-aquecido, no qual ocorre o processo de cura. A Figura 2.8 ilustra esquematicamente o processo. Entre as principais vantagens desse método estão a alta produtividade e o baixo custo de operação.

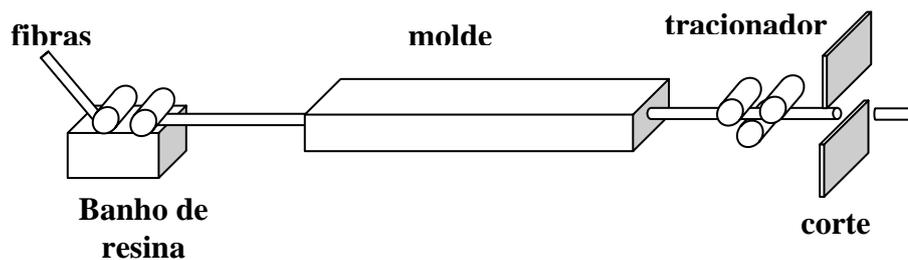


Figura 2. 8. Esquema do processo de pultrusão.

Durante o processamento, o fluxo de calor fornecido pelo molde deve ser suficiente para iniciar a reação de polimerização (cura) da matriz termorrígida. Além disso, a cura da resina deve ser uniforme e suficiente para proporcionar uma boa qualidade do produto final. Outros parâmetros importantes para o processo são: fração volumétrica de fibras, perfil de temperatura do molde e velocidade de tração. Devido à característica exotérmica da reação de cura, a temperatura no interior do compósito pode atingir temperaturas superiores às aquelas impostas pelo ciclo de cura. Essa elevação de temperatura pode causar a degradação do produto final. Desse modo, a simulação do processo apresenta grande importância na previsão da temperatura e do grau de cura.

Um dos primeiros trabalhos nessa área foi apresentado por HAN, LEE e CHIN (1986). Os autores desenvolveram um modelo matemático para o processo de pultrusão e empregaram o método de diferenças finitas para realizar um estudo teórico de diversas distribuições de temperaturas e de graus de cura ao longo do molde. Nesse trabalho, foi utilizado um modelo bidimensional para descrever a produção de peças pultrudadas de geometria cilíndrica e três sistemas reacionais foram estudados: resina poliéster insaturada/fibra de vidro, resina epóxi/fibra de vidro e resina epóxi/fibra de carbono. Os parâmetros cinéticos utilizados nas simulações foram determinados através de dados experimentais provenientes do DSC.

GORTHALA *et al.* (1994) apresentaram um estudo sobre as principais variáveis do processo. Os autores realizaram uma discussão detalhada sobre a influência da velocidade de tração, tipo de fibra e fração volumétrica da fibra sobre a conversão e a temperatura final do produto. No estudo, duas velocidades,  $8'' \text{ min}^{-1}$  ( $\sim 3,4 \text{ mm s}^{-1}$ ) e  $16'' \text{ min}^{-1}$  ( $\sim 6,8 \text{ mm s}^{-1}$ ), foram impostas para realizar as simulações e dois tipos de fibra foram utilizados: vidro e grafite. Devido à alta condutividade térmica da fibra de grafite em relação à fibra de vidro, o sistema resina epóxi/grafite respondeu com maior rapidez às alterações na temperatura e esse efeito foi mais pronunciado com o aumento da velocidade. A influência da fração volumétrica está diretamente relacionada com a quantidade de resina. Um maior valor da fração volumétrica de resina significa dizer que o sistema reacional possui uma maior quantidade de resina e, desse modo, uma maior quantidade de energia será liberada, proporcionando maiores picos de temperatura. Além disso, como a resina possui um valor de condutividade térmica bem inferior ao apresentado pelas fibras, um efeito semelhante ao discutido entre as fibras de vidro e de grafite também surge. Uma boa previsão dos resultados experimentais para uma geometria cilíndrica foi obtida com um modelo bidimensional transiente. Os autores afirmam que utilizaram o método de Patankar (PATANKAR, 1980) para resolver o sistema. Assim, embora não dito explicitamente, acredita-se que os autores tenham utilizado o método de volumes finitos em suas simulações. As pequenas variações que ocorreram nos resultados foram atribuídas pelos autores às incertezas na determinação das propriedades térmicas, bem como na localização dos termopares.

MOSCHIAR *et al.* (1996) realizaram um estudo sobre as principais variáveis do processo de pultrusão: temperatura, grau de cura e viscosidade de uma resina poliéster. Os autores incorporaram no modelo uma equação para descrever a queda de pressão ao longo do molde e utilizaram três velocidades de tração: aproximadamente  $5$ ,  $10$  e  $15 \text{ mm s}^{-1}$ .

Utilizaram o método de diferenças finitas para resolver o sistema e obtiveram uma boa concordância com os dados experimentais para baixas velocidades de tração através do molde. Entretanto, os autores afirmaram que a utilização de velocidades de tração menores que  $10 \text{ mm s}^{-1}$  inviabilizariam a aplicação industrial desse processo devido à baixa produtividade.

LIU e HILLIER (1999) utilizaram um pacote baseado em elementos finitos para simular o processo. O sistema estudado foi uma resina éster vinil/fibra de vidro. Eles utilizaram uma geometria tridimensional para um pultrudado com perfil H. Nesse trabalho, os autores também resolveram o balanço de energia para o molde, descrevendo, dessa forma, a influência dos aquecedores que estavam em contato com a superfície do molde na cura do sistema.

Um outro trabalho utilizando o método de elementos finitos foi apresentado por COELHO e CALADO (2002). Os autores realizaram uma otimização do processo com o *simulated annealing*, com o intuito de descobrir a velocidade de tração e o ciclo de cura ótimos, para um modelo bidimensional do processo. SARRIONANDIA *et al.* (2002) obtiveram dados experimentais para a pultrusão do sistema resina acrílica/fibras de vidro. Resolveram a equação da continuidade e o balanço de energia por diferenças finitas. Estudaram a influência de diversos tipos de ciclos de cura nas temperaturas internas do compósito, embora alguns picos de temperatura determinados experimentalmente não tenham sido previstos com precisão. PAGANO *et al.* (2006) também utilizaram esse método para resolver o modelo proposto por HAN, LEE e CHIN (1986) e obtiveram boa concordância com os resultados experimentais obtidos da literatura.

SANTIAGO *et al.* (2003) realizaram a simulação desse processo, utilizando o método de elementos finitos para duas resinas: uma epóxi e outra poliéster. Realizaram

também um estudo da influência da velocidade de tração na temperatura do processo, além de realizar a comparação com dados experimentais. Um trabalho semelhante foi publicado por CHEN e YEN (2003). Os autores também estudaram a influência da velocidade no processo de pultrusão. Entretanto, o sistema estudado foi poliuretano/poliéster/fibra de vidro. Resolveram o modelo utilizando o método de diferenças finitas e alcançaram uma boa previsão dos resultados experimentais.

CARLONE, PALAZZO e PASQUINO (2006) estudaram a pultrusão realizando a comparação entre dois métodos: diferenças finitas e elementos finitos. Segundo os autores, os dois métodos descreveram satisfatoriamente os dados experimentais e, desse modo, podem ser utilizados para estudar o processo. Entretanto, o método de elementos finitos requereu um menor esforço computacional quando comparado com o método de diferenças finitas.

#### *Enrolamento Filamentar*

No processo de enrolamento filamentar, inicialmente as fibras são dispostas em um suporte móvel. O feixe de fibras é puxado com uma velocidade  $v$  constante, passando através de um banho no qual se encontra a resina. A mistura resina/fibra é continuamente enrolada sobre o mandril, o qual possui uma velocidade angular  $\omega$  constante, conforme apresentado na Figura 2.9. O processo de enrolamento ocorre gradualmente até que toda a superfície do mandril esteja coberta por uma ou mais camadas do conjunto resina/fibra.

As vantagens dessa técnica são o baixo custo, a elevada velocidade de processamento e a eliminação do sistema de autoclave para a cura. Uma desvantagem está relacionada com a geometria produzida, pois essa deve ser tal que proporcione a remoção do mandril (MACKERLE, 2004), embora atualmente, em algumas aplicações, essa remoção não seja necessária.

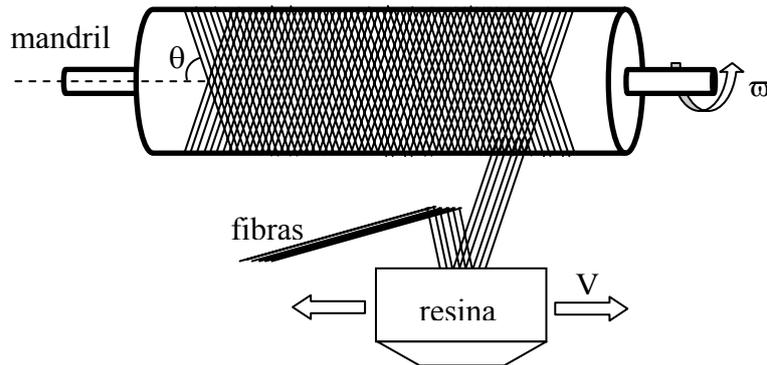


Figura 2. 9. Esquema do processo de enrolamento filamento.

Dependendo do ângulo de enrolamento, o compósito pode ser manufaturado por uma das três configurações básicas de enrolamento: polar, helicoidal e transversal. A escolha do tipo de enrolamento deve levar em consideração a forma da peça a ser produzida, como também, a orientação desejada do reforço (SHEN, 1995). A configuração polar utiliza um ângulo de enrolamento, aproximadamente, igual a  $0^\circ$ ; já na transversal, o ângulo utilizado é, aproximadamente,  $90^\circ$ . Quando o ângulo utilizado se situa entre esses dois extremos, temos a configuração helicoidal, Figura 2.10 (b).

Alguns autores levam em consideração, na modelagem do processo, a espessura do compósito enrolado (LEE e SPRINGER, 1990b). De acordo com a espessura, os compósitos podem ser classificados também como finos ou espessos, dependendo da relação entre a espessura da camada,  $h$ , e o diâmetros do cilindro do compósito produzido,  $D$ . Assim, para relações  $h/D$  menores que 20 o tubo é considerado fino, e caso contrário, como espesso. Contudo, essa classificação tem uma maior relação com as propriedades mecânicas do produto.

Um dos primeiros trabalhos a realizar uma modelagem detalhada do processo de enrolamento filamento foi apresentado por LEE e SPRINGER (1990b). Nesse trabalho, os

autores realizaram uma descrição detalhada sobre os processos termoquímicos e mecânicos do sistema. Incluíram na modelagem o balanço de energia para o mandril, além de variáveis importantes do processo, como velocidade de enrolamento, tensão da fibra e ciclo de cura utilizado. O modelo foi resolvido pelo método de diferenças finitas e os resultados obtidos foram capazes de prever o perfil de temperaturas no compósito e no mandril, o grau de cura e a viscosidade do compósito, além de propriedades mecânicas do processo, como tensão no interior de cilindro. Como uma continuação desse trabalho, CALIUS *et al.* (1990) e LEE e SPRINGER (1990a) obtiveram dados experimentais utilizando dois tipos de fibras e três mandris com diferentes diâmetros, resultando em um total de oito conjuntos experimentais. A cura do processo foi controlada em uma câmara, na qual o perfil de temperatura era predefinido, e, em seguida, a temperatura da superfície do compósito era monitorada com o intuito de ser utilizada como condição de contorno do sistema de equações que descrevem o modelo. Esse procedimento não leva a uma modelagem realística do processo, pois os gradientes de temperatura na direção radial não são elevados. Assim, o perfil de temperatura inserido como condição de contorno nesse trabalho estava bem próximo do perfil de temperatura previsto para o interior do compósito. Apesar disso, os resultados experimentais obtidos nesse trabalho são de grande valia para fins de comparação.

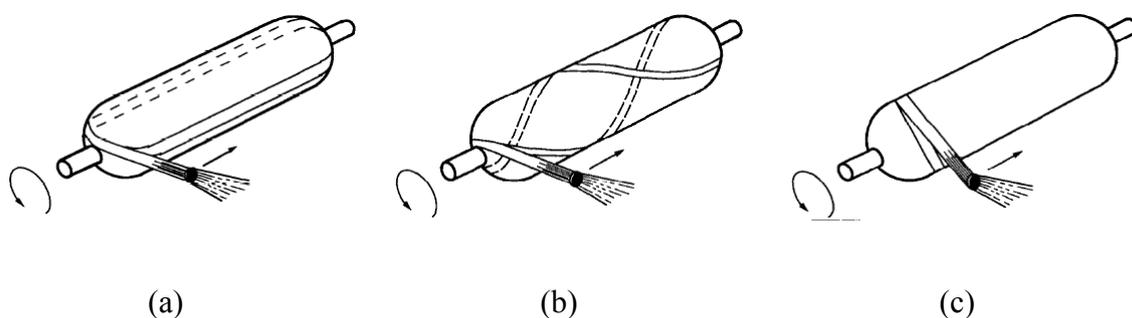


Figura 2. 10. Configurações de enrolamento utilizadas no processo: (a) configuração polar, (b) configuração helicoidal e (c) configuração transversal (SHEN, 1995).

KOROTKOV *et al.* (1993) realizaram um estudo do processo de cura no enrolamento filamentar. Os autores propuseram uma solução aproximada para o modelo termoquímico considerando a fronteira móvel, no qual o balanço de energia foi descrito por

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( kr \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho q \quad \text{para } r_{int} < r < r_{ext}(t)$$

sendo  $T$  a temperatura no interior do compósito,  $t$  o tempo,  $r$  a coordenada radial,  $q$  a taxa de geração de calor durante a cura do compósito,  $c$  a calor específico do compósito,  $\rho$  a densidade e  $k$  a condutividade térmica. As condições de contorno seriam

$$k \frac{\partial T}{\partial r} = -q_{int} \quad \text{em } r = r_{int}$$

$$k \frac{\partial T}{\partial r} = q_{ext} - \rho c (T - T^o) \frac{\partial r_{ext}}{\partial t} \quad \text{em } r = r_{ext}(t)$$

em que  $q_{int}$  e  $q_{ext}$  são os fluxos térmicos através da superfície em contato com o mandril e da superfície móvel, respectivamente. A condição inicial é dada por  $T^o = T^o(t)$  e a taxa de geração de calor por  $q = \beta \partial a / \partial t$ , sendo por definição  $\partial a / \partial t = f(\alpha, T)$ ,  $\beta$  o calor total de cura e  $\alpha$  o grau de cura.

Uma solução aproximada do modelo descrito acima pode ser obtida desconsiderando os efeitos da curvatura. Assim,

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \rho q$$

Considerando a transformação  $T(r, t) = T(\xi)$  e  $\alpha(r, t) = \alpha(\xi)$ , na qual  $\xi = t - (r - r_{int}) / v$ , e inserindo a nova variável independente, temos

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} - \varphi \frac{\partial T}{\partial \xi} + \varphi \frac{\beta}{c} f(\xi) = 0$$

sendo  $\varphi = \rho c v^2 / k$ . A solução geral dessa equação é da forma:

$$T = C_1 + C_2 \exp(\varphi \xi) + \frac{\beta}{c} \int_0^\xi f(\eta) [1 - \exp(\varphi(\xi - \eta))] d\eta$$

Aplicando as condições de contorno, obtemos as constantes da solução

$$C_1 = T^o + q_{ext} / (\rho c v)$$

$$C_2 = \frac{\beta}{c} \int_0^\infty f(\eta) [1 - \exp(\varphi(\xi - \eta))] d\eta$$

Assim, a distribuição de temperatura teria a forma

$$T = T^m - \frac{\beta}{c} \left( 1 - \alpha(\xi) - \exp(\varphi \xi) \int_\xi^\infty f(\eta) [1 - \exp(-\varphi \eta)] d\eta \right)$$

sendo  $T^m = T^o + \beta(1 - \alpha^o) / c + q_{ext} / (\rho c v)$ .

BANERJEE *et al.* (1998) propuseram um modelo para a previsão de temperatura, do grau de cura, da fração volumétrica de fibras e das propriedades mecânicas. Entretanto, os resultados apresentados pelos autores se referem somente à fração volumétrica de fibras para cada camada de compósito aplicada.

ZHAO *et al.* (2001) utilizaram um programa comercial ABAQUS (*software*) baseado em elementos finitos. Os autores realizaram algumas modificações no código computacional e validaram os resultados por meio de dados experimentais obtidos da variação da fração volumétrica de fibra em cada camada do compósito durante o processo de enrolamento.

Um outro tipo de abordagem do processo foi utilizada por WANG e LOU (2003). Nessa abordagem, a resina é considerada como um fluido que atravessa o volume de controle apresentado na Figura 2.11.

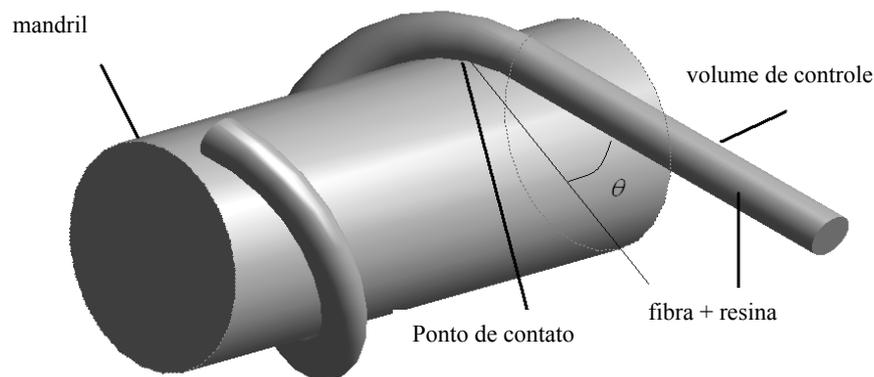


Figura 2. 11. Esquema do processo de enrolamento filamento utilizado por WANG e LOU (2003).

A resina entra no volume de controle a uma velocidade constante,  $V_t$ , e sai ao completar uma volta no mandril. Os autores utilizaram uma fonte de radiação externa para promover a cura do processo. O volume de controle adotado pelos autores foi dividido em três partes. Esses semivolumes diferem nas condições de contorno adotadas. Para o primeiro volume, considera-se somente a troca de calor por convecção em toda a superfície do compósito. Com relação ao segundo, a parte inferior do compósito está sujeita à condição de convecção, enquanto que a parte superior sofre aquecimento também pela radiação. No último semivolume, a parte superior continua sendo aquecida pelo fluxo proveniente da radiação, enquanto que a parte inferior do compósito está em contato com o mandril, ou seja, à temperatura do mandril. A condição de contorno no centro do compósito é encontrada realizando-se um balanço de energia na linha central do volume de controle.

Desse modo, no trabalho de WANG e LOU (2003) foi realizada uma modelagem tridimensional do processo. No entanto, devido ao raio do mandril ser muito superior ao raio do volume de controle, a curvatura do sistema foi negligenciada. A técnica de volumes finitos foi utilizada pelos autores e dados experimentais provenientes da literatura foram utilizados para verificar a previsão do modelo. Em um outro trabalho, WANG *et al.* (2004) realizaram a modelagem descrita anteriormente com a inclusão dos efeitos de curvatura no modelo. Nessa abordagem, o modelo do sistema, em coordenadas helicoidais, é submetido a uma transformação para um plano computacional, novo sistema de coordenadas, no qual o cilindro helicoidal é tratado como um cilindro reto.

Esse processo de geração de um novo sistema de coordenadas está diretamente acoplado à geração da malha do sistema. Nesse trabalho, os autores utilizaram a Equação de Laplace para uma placa plana com o intuito de promover a geração da malha do sistema, e em seguida, utilizaram as transformações para o sistema polar para obter o cilindro. O método aplicado também foi o de volumes finitos e foi feita uma comparação entre os resultados obtidos com e sem a inclusão da curvatura no modelo. Praticamente não existe diferença entre os resultados.

PARK e LEE (2001) desenvolveram um código em elementos finitos para um modelo bidimensional do processo de produção de compósitos poliméricos. Duas geometrias foram utilizadas no trabalho: uma cartesiana e outra cilíndrica. Um bom ajuste foi encontrado entre os dados experimentais e os resultados obtidos pelo modelo. Em um outro trabalho mais recente, PARK *et al.* (2003) estenderam o trabalho anterior para um modelo tridimensional. Os resultados obtidos com o modelo 3D são ligeiramente diferentes daqueles obtidos com o modelo 2D. Entretanto, a diferença obtida entre os resultados dos dois modelos não compensa o esforço computacional requerido para resolver o sistema tridimensional. Além disso, as diferenças obtidas entre as temperaturas e as conversões

difícilmente serão observadas experimentalmente, como já comentado em trabalhos anteriores (CALIUS *et al.*, 1990).

A utilização de redes neurais para modelagem do processo de enrolamento filamentar foi apresentada por CONSTANT *et al.* (2004). Os dados utilizados para o treinamento da rede foram obtidos por um pacote computacional (LEE e SPRINGER, 1990b). O neurônio na camada de saída fornecia a temperatura no interior do compósito como resposta da rede. Uma boa previsão foi alcançada pela rede neuronal quando comparando os resultados com dados provenientes da literatura.

MOLLICA *et al.* (2006) utilizaram uma matriz termoplástica hidrofílica e uma fibra para fabricar ligamentos artificiais por enrolamento filamentar. A modelagem matemática desse processo foi proposta pelos autores, com o intuito de descrever o comportamento mecânico dos ligamentos e prever a influência do ângulo de enrolamento e a fração volumétrica de fibras sobre essas propriedades mecânicas. Os autores observaram uma grande influência do ângulo de enrolamento nos resultados, enquanto que uma variação na fração volumétrica de fibras praticamente não mostrou alterações plausíveis.

### 2.5. Otimização dos Processos de Produção de Compósitos Poliméricos

Este item da tese tem o intuito de realizar uma exposição sucinta dos principais pontos abordados no estudo de otimização nesta área e das funções objetivo utilizadas pelos autores. A otimização dos processos de produção de compósitos poliméricos se baseia em quatro pontos básicos: (1) o menor tempo de processo deve ser alcançado, (2) um valor limite mínimo de grau de cura é necessário, (3) a temperatura de degradação da resina não

pode ser ultrapassada e (4) elevados gradientes de temperatura e de grau de cura não são desejáveis (GOROVAYA e KOROTKOV, 1996).

Um dos primeiros trabalhos a propor uma otimização foi KAM, LAI e SHER (1995). Nesse trabalho, os autores estudaram a otimização de um processo de laminação tipo *lay-up*. Para alcançar essa otimização, realizaram vários ensaios experimentais. Esses ensaios foram divididos em três grupos. No primeiro grupo de experimentos, somente a pressão foi alterada; no segundo, a temperatura e no terceiro, o tempo do processo. Entretanto, essa metodologia não é adequada para determinar as condições ótimas de operação.

GOROVAYA e KOROTKOV (1996) utilizaram um modelo unidimensional transiente para o processo de moldagem por transferência de resina para estudar a influência de alguns parâmetros na qualidade final do produto. Os parâmetros estudados foram o calor de reação, a energia de ativação, o fator pré-exponencial e o número de Biot (a relação entre as resistências térmicas condutiva e convectiva do meio). Como pode ser notado, inicialmente, os primeiros trabalhos nessa área somente estavam preocupados com uma caracterização de uma influência paramétrica no processo.

A aplicação de redes neurais para modelar e otimizar o processo de pultrusão foi proposta por WILCOX e WRIGHT (1998). Os autores estudaram a produção de um compósito com um perfil retangular produzido com uma resina Derakane e fibras de vidro. Entretanto, os autores somente realizaram o treinamento da rede para realizar a previsão e não apresentaram nenhuma discussão ou aplicação do método com relação à otimização.

Uma das primeiras funções-objetivo proposta está apresentada no trabalho de LI, JOSHI e LAM (2002). Essa função relaciona as temperaturas dos aquecedores e o grau de cura na saída do molde. A variação do grau de cura,  $\Delta\alpha$ , no interior do volume de controle  $j$

( $j = 1, n$ ) na secção de saída do molde, devido a uma alteração na temperatura do  $i$ -ésimo aquecedor, foi equacionada como

$$(\Delta\alpha)_j^{k,i} = (\alpha_j^{k,i} - \alpha_j^{k-1}) / \varepsilon^{k-1,i}$$

sendo  $\alpha_j^{k-1}$  e  $\alpha_j^k$  graus de cura do volume de controle  $j$  para a condição de aquecimento anterior e atual, respectivamente, quando a temperatura do  $i$ -ésimo aquecedor é alterada por  $\varepsilon$ . Assim,  $(\Delta\alpha)_j^{k,i}$  representa a alteração no valor do grau de cura para o volume de controle  $j$  por unidade de temperatura (alterada) no aquecedor  $i$  na iteração  $k$ .

Então, se a temperatura do  $i$ -ésimo aquecedor é alterada por  $(\Delta T)^{k,i}$ , o grau de cura no volume  $j$  na saída do molde, devido a todos os efeitos de alterações de temperatura nos  $m$  aquecedores, pode ser aproximado como (LI *et al.*, 2002)

$$\Lambda_j^k = \alpha_j^{k-1} + \sum_{i=1}^m (\Delta T)^{k,i} (\Delta\alpha)_j^{k,i}$$

Os autores utilizaram um software baseado em elementos finitos para a simulação tridimensional transiente do processo de pultrusão e obtiveram bons resultados para as duas geometrias utilizadas.

Outro trabalho semelhante ao anterior é o de JOSHI *et al.* (2003). Eles utilizaram a mesma função-objetivo e a mesma geometria, porém estudaram o efeito da adição de um pré-aquecedor no sistema, como também da velocidade de tracionamento. A otimização dessa velocidade proporcionou uma melhora nos perfis de temperatura e de cura obtidos no trabalho anterior. Os autores concluíram também que a temperatura do aquecedor na primeira parte do molde tem uma maior influência na qualidade do produto que a adição de um pré-aquecimento no sistema.

COELHO e CALADO (2002) utilizaram uma função-objetivo com caráter econômico, apresentada abaixo. A influência da temperatura do molde é considerada no termo de consumo de energia, o qual é ponderado pelo custo da energia. O lucro do processo é definido como sendo a diferença entre os rendimentos alcançados com a venda do compósito produzido por unidade de tempo e as despesas com material e energia durante o processo por unidade de tempo.

$$F_{OBJ} = -Q \cdot P_e + \pi R^2 v_z \rho P_p$$

em que  $P_e$  é o preço por unidade de energia consumida,  $P_p$  é o preço do produto por unidade de massa e  $Q$  é a taxa de calor consumido, dada por

$$Q = \sum_i^{n\Gamma} 2\pi R h k \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{\Gamma_e}$$

sendo  $n\Gamma$  o número de elementos que possui face em  $r = R$ . Os autores aplicaram o método de elementos finitos para simular o processo de pultrusão e propuseram a otimização da velocidade de tração e do perfil de cura do processo que minimizasse a função-objetivo proposta. Utilizaram, para essa finalidade, o *simulated annealing*.

PANTELELIS (2003) estudou a otimização do processo de moldagem por transferência de resina (*Resin Transfer Molding*). Resolveu o modelo unidimensional transiente proposto para o processo pelo método das linhas. Utilizou o esquema de diferenças finitas para discretizar a variável radial e integrou o sistema resultante no tempo por um método de Runge-Kutta de quarta ordem. O autor propôs uma função-objetivo composta de duas parcelas: a primeira leva em consideração os valores de temperatura e de grau de cura e a segunda parcela é um tipo de função penalidade. A função a ser minimizada é dada pela soma de duas parcelas

$$f = P + R$$

$$P = \frac{\sum_{i=1}^N \left[ w_T \frac{T_i^{\max} - T^{\max}}{T^{\max}} + w_\alpha \frac{\alpha_i^{\max} - \alpha^{\max}}{\alpha^{\max}} \right]}{w_T + w_\alpha} + w_t t_{total}$$

$$R = 10^3 \max(0, H - H_{\max}) + 10^3 \max(0, C_{\min} - C)$$

sendo  $T^{\max}$  e  $\alpha^{\max}$  os valores máximos desejados para a temperatura e o grau de cura, respectivamente,  $T_i^{\max}$  e  $\alpha_i^{\max}$  os valores máximos calculados para a temperatura e o grau de cura no  $i$ -ésimo ponto de discretização, respectivamente, em que  $N$  é o número de pontos utilizados na discretização do perfil e as ponderações  $w_T$ ,  $w_\alpha$  e  $w_t$  são utilizadas para priorizar um critério específico como temperatura, grau de cura ou um menor tempo de cura ( $t_{total}$ ). Na formulação da restrição  $R$ , a máxima taxa de aquecimento ( $H_{\max}$ ) e a mínima taxa de resfriamento ( $C_{\min}$ ) são calculadas por

$$H = \max \left( \frac{T_{i+1} - T_i}{t_{i+1} - t_i} \right)$$

$$C = \min \left( \frac{T_{i+1} - T_i}{t_{i+1} - t_i} \right)$$

Em um trabalho mais recente, PANTELELIS (2005) realizou algumas modificações na função objetivo utilizada anteriormente.

$$f = w_c C^{total} + w_t t_{total} + R + P$$

sendo que o  $C^{total}$  é o custo total do processo e  $w_c$  é uma ponderação desse custo no valor final da função objetivo; as outras variáveis têm a mesma definição. O valor de  $S$ , nesse novo trabalho, foi calculado por

$$P = \frac{1}{N(w_T + w_\alpha)} \left( w_T \frac{T_i^{\max} - T^{\max}}{T^{\max}} + w_\alpha \frac{\alpha_i^{\max} - \alpha^{\max}}{\alpha^{\max}} \right)$$

Uma função-objetivo com características sigmoidais foi proposta por RUIZ e TROCHU (2006). Os autores apresentaram sete critérios de otimização para encontrar o mínimo tempo de cura, a temperatura e o grau de cura ótimos, além das propriedades mecânicas que proporcionaram baixas tensões na peça. Os critérios utilizados para encontrar o grau de cura e a temperatura ótimos foram

$$J_\alpha = \frac{A_\alpha}{B_\alpha + e^{-g_\alpha}} \quad \text{com} \quad g_\alpha = j_\alpha \frac{C_\alpha}{\alpha_{\max} - \alpha_{\min}}$$

$$J_{T_{\max}} = \frac{A_{T_{\max}}}{B_{T_{\max}} + e^{-g_{T_{\max}}}} \quad \text{com} \quad g_{T_{\max}} = \frac{T_{\text{exot}} - T_{\text{exot}}^{\min}}{T_{\text{exot}}^{\max} - T_{\text{exot}}^{\min}} C_{T_{\max}}$$

sendo que os valores de  $A$ ,  $B$  e  $C$  são previamente definidos para se obter o perfil desejado da função sigmoial. Os valores com subscrito  $max$  e  $min$  correspondem aos limites do intervalo de busca para o grau de cura e a temperatura. Como pode ser notado, a equação relacionada com o grau de cura não possui características de uma função sigmoial, pois todos os termos apresentados são constantes, o que deve ser creditado a um erro de impressão. Esse fato não ocorre com a equação relacionada com a temperatura. O modelo unidimensional transiente foi resolvido pelo método das diferenças finitas e um algoritmo evolucionário foi utilizado para encontrar o ciclo ótimo de cura.

No trabalho de ACQUAH *et al.* (2006), uma otimização do processo foi realizada com o intuito de determinar o ciclo ótimo de cura levando em conta a incerteza na determinação da temperatura de cura. O método utilizado pelos autores foi uma combinação entre o método de Simplex e o *Simulated Annealing*. As restrições do sistema foram incorporadas como uma função penalidade no problema de otimização.

A função objetivo mais simples encontrada na literatura para o processo de pultrusão foi aplicada por CARLONE, PALAZZO e PASQUINO (2007). A função objetivo considerada pelos autores foi baseada na variância do grau de cura, calculada na secção de saída do molde, cuja equação esta apresentada abaixo.

$$f = \sum_{i=1}^N \frac{(\alpha^{\max} - \alpha_i)}{N-1}$$

tem-se que  $\alpha^{\max}$  é o valor máximo do grau de cura que se deseja obter no processo,  $\alpha_i$  é o grau de cura em cada ponto da malha e N é o número total de pontos na secção de saída do molde. Os autores utilizaram o método de diferenças finitas para resolver o modelo do processo de pultrusão e uma combinação dos métodos simplex e algoritmo genético para encontrar o ciclo ótimo de cura.

# CAPÍTULO 3

## MODELAGEM MATEMÁTICA

Neste capítulo, a abordagem adotada na estimação dos parâmetros cinéticos é inicialmente apresentada. Na sequência, as modelagens bi e tridimensionais dos dois processos são descritas. Para a solução dos modelos bidimensionais, tanto para a pultrusão como o enrolamento filamentar, o método das linhas é aplicado, no qual a discretização na direção radial foi realizada pelo método da colocação ortogonal. Na solução do modelo tridimensional, a técnica de volumes finitos é aplicada pelo uso de um pacote comercial, ANSYS - CFX<sup>®</sup>.

### 3.1. Cinética de Cura

O modelo cinético adotado neste trabalho foi o autocatalítico, proposto por KAMAL e SOUROUR (1973). A taxa cinética é dada por uma lei empírica, Equação (3.1), e as constantes cinéticas da taxa seguem uma lei tipo Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = R_{\alpha}(\alpha, T) = (K_1 + K_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (3.1)$$

$$K_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad \text{para } i = 1, 2.$$

em que  $A_i$  se refere ao fator pré-exponencial e  $E_i$  se refere à energia de ativação, sendo  $i = 1, 2$ .

Nesse modelo, a ordem da reação é dada pela soma das constantes,  $m + n$ . Embora, como comentado anteriormente, alguns trabalhos venham utilizando ajustes para os valores de  $m$  e  $n$  em função da temperatura, essa estratégia não parece ser o melhor direcionamento a ser adotado, além de aumentar o número de parâmetros a serem determinados. Adicionalmente, a qualidade dos parâmetros estimados não pode ser quantificada somente pelo ajuste entre os dados experimentais e o modelo, sem levar em consideração outros pontos, tais como, determinação dos limites de confiança dos parâmetros e do intervalo de predição do modelo. Neste trabalho, esses dois parâmetros foram considerados constantes em toda a faixa de temperatura e independentes.

Para adimensionar o modelo autocatalítico, utilizamos as definições de temperatura e de energia de ativação adimensionais dadas abaixo.

$$\sigma_i = \frac{E_i}{RT_0} \quad \Theta = \left( \frac{T - T_0}{T_0} \right)$$

sendo  $T_0$  uma temperatura de referência.

Após a inserção dessas transformações, o modelo cinético transforma-se em:

$$R_\alpha = \left[ A_1 e^{\left( \frac{-\sigma_1}{1+\Theta} \right)} + A_2 e^{\left( \frac{-\sigma_2}{1+\Theta} \right)} \alpha^m \right] (1 - \alpha)^n \quad (3.2)$$

Porém, a utilização do modelo cinético na forma da equação anterior pode causar transtornos devido à faixa de valores que o fator pré-exponencial pode assumir. Valores desse parâmetro estão comumente na faixa de  $10^4$  a  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ , o que leva a uma grande região de busca e, dessa forma, reduz a capacidade do algoritmo de encontrar os valores ótimos do

parâmetro. Uma manipulação simples do modelo para inserir o fator pré-exponencial no argumento da função exponencial diminui consideravelmente a região de busca e, conseqüentemente, aumenta a precisão do algoritmo. Um valor de referência,  $\tau$ , também foi adotado para obter a variável tempo do modelo cinético em uma forma adimensional,  $\zeta = t/\tau$ . Assim,

$$r_{\alpha}(\alpha, \Theta) = \left[ e^{\left(\zeta_1 + \frac{\sigma_1 \Theta}{1+\Theta}\right)} + e^{\left(\zeta_2 + \frac{\sigma_2 \Theta}{1+\Theta}\right)} \alpha^m \right] (1-\alpha)^n$$

A nova região de busca do parâmetro pré-exponencial é agora [-30, 40]. Com relação aos outros parâmetros, as regiões de busca foram definidas de acordo com os valores encontrados na literatura. Assim, uma faixa de valores para a busca da energia de ativação adimensional é [0, 50] e para as constantes  $m$  e  $n$  foram estabelecidos, heurísticamente, os valores [0, 5]. As relações entre os parâmetros adimensionais estimados e seus respectivos valores dimensionais são dadas por:

$$E_i = \sigma_i RT_0 \qquad A_i = e^{(\zeta_i + \sigma_i)/\tau}$$

Para verificar o melhor caminho a ser utilizado para determinar as constantes cinéticas três abordagens foram adotadas na estimação dos parâmetros. Na primeira delas, as variáveis independentes utilizadas foram o grau de cura,  $\alpha$ , e a temperatura,  $\Theta$ , considerando, desse modo, a taxa de reação,  $d\alpha/dt$ , como a variável dependente. A entalpia da reação foi calculada por meio da área obtida em um experimento não isotérmico. O valor do grau de cura utilizado nesse procedimento é obtido pela integração da taxa de reação por meio do método de Simpson. Entretanto, com a finalidade de evitar esse procedimento de integração e, conseqüentemente, erros associados a esse procedimento, uma segunda abordagem na estimação foi proposta. Nessa segunda abordagem, a taxa de reação foi

calculada durante o procedimento de integração do sistema algébrico-diferencial, mas a entalpia da reação continuou sendo calculada por meio de um experimento não isotérmico no DSC. No terceiro método, uma abordagem algébrico-diferencial também foi adotada. As taxas de calor provenientes do DSC foram utilizadas para o ajuste e a entalpia de reação foi também estimada. Esse método não precisa que qualquer valor seja calculado evitando uma propagação de erros na estimação dos parâmetros. Essas três abordagens estão esquematizadas na Figura 3. 1 e detalhadas a seguir.

### **Primeiro Método**

Neste método, os parâmetros foram obtidos minimizando a função somatório dos desvios quadráticos, definida pela Equação (3.3). A taxa de cura estimada foi calculada usando o grau de cura integrado,  $\alpha_{cal}$ , e a temperatura do experimento,  $\Theta_{exp}$ , Equação (3.4).

$$f = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (r_{est}^i - r_{exp}^i)^2 \quad (3.3)$$

$$r_{est}^i = r_{\alpha}(\alpha_{cal}^i, \Theta_{exp}^i) \quad (3.4)$$

sendo  $r_{exp}$  a taxa de cura experimental e  $N_{exp}$  o número de pontos experimentais.

Muitos trabalhos na literatura utilizam essa estratégia para estimar os parâmetros cinéticos (SEIFI e HOJJATI, 2005). Entretanto, essa abordagem utiliza o grau de cura proveniente da integração utilizando o método de Simpson. Esse detalhe pode inserir erros adicionais no processo de estimação; além disso, essa abordagem necessita do calor total de

reação, ou seja, é necessário a realização de pelo menos um experimento não isotérmico para determinar o seu valor.

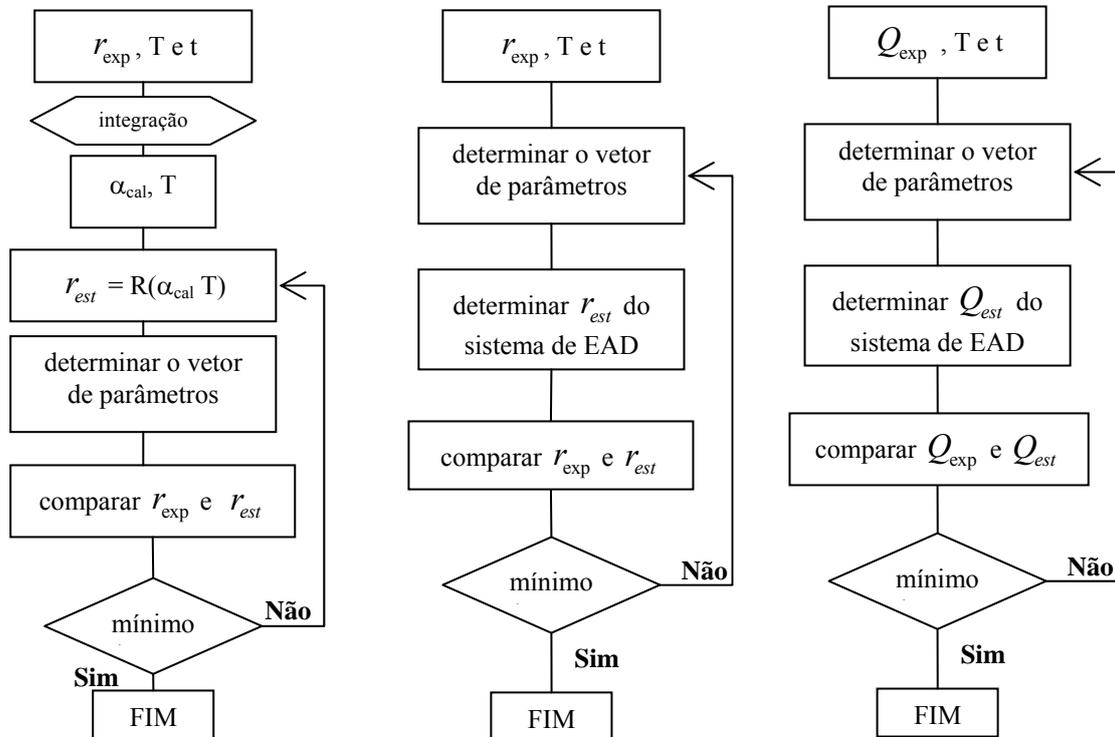


Figura 3. 1. Métodos utilizados para a estimação de parâmetros.

### Segundo Método

Este método utiliza um sistema algébrico-diferencial para realizar a estimação dos parâmetros. A taxa de cura estimada é calculada pelo processo de integração desse sistema. Desse modo, a taxa prevista pode ser representada por

$$r_{est}^i = \left. \frac{d\alpha}{d\zeta} \right|_{\Theta_{exp}^i, t_{exp}^i}$$

A função objetivo utilizada nessa abordagem é a mesma aplicada à primeira, Equação (3.3). O cálculo do grau de cura do processo pode conduzir a valores maiores que 1, causando problemas na integração do modelo autocatalítico. Para evitar esse problema, uma equação adicional foi inserida, Equação (3.5), formando assim o sistema algébrico-diferencial. Portanto, a taxa de cura estimada foi calculada pelo sistema formado pelas Equações (3.5) a (3.7). Esse sistema algébrico-diferencial foi resolvido utilizando a subrotina DASSL (PETZOLD, 1989).

$$\alpha = 1 - e^{-p\nu} \quad (3.5)$$

$$\frac{d\Theta}{d\zeta} = \beta \quad \text{com} \quad \Theta(0) = \Theta_0 \quad (3.6)$$

$$\frac{d\alpha}{d\zeta} = \left[ e^{\left(\xi_1 + \frac{\sigma_1\Theta}{1+\Theta}\right)} + e^{\left(\xi_2 + \frac{\sigma_2\Theta}{1+\Theta}\right)} \alpha^m \right] (1-\alpha)^n \quad \text{com} \quad \alpha(0) = 0 \quad (3.7)$$

em que  $p$  é uma constante e  $\nu$  é uma nova variável de ajuste.

Nesse método, não é necessário se conhecer o grau de cura para realizar a estimação dos parâmetros cinéticos, mas a entalpia da reação ainda é necessária.

### **Terceiro Método**

Neste método, uma abordagem algébrico-diferencial também foi adotada. Entretanto, uma outra equação foi inserida no sistema descrito no método anterior, a qual relaciona a cinética de cura com a taxa de calor liberado no DSC, Equação (3.8). Essa equação tem origem no balanço de energia no interior do DSC para o modo isotérmico. Nessa abordagem, a entalpia de reação é um parâmetro a ser estimado em conjunto com os

parâmetros cinéticos. Nenhum dado adicional é necessário para realizar o processo de estimação, a não ser o calor liberado nos experimentos.

$$\eta \frac{d\alpha}{d\zeta} - q = 0 \quad \text{com} \quad \alpha(0) = 0 \quad (3.8)$$

sendo  $\eta$  a entalpia de reação adimensional,  $\eta = (-\Delta H)/c_p T_0$ ,  $\dot{q}$  a taxa de calor adimensional,  $q = \dot{Q}\tau/m_e c_p T_0$ ,  $\dot{Q}$  a taxa de calor retirado pelo DSC para que a temperatura permaneça constante,  $(-\Delta H)$  a entalpia do sistema,  $m_e$  a massa da amostra,  $c_p$  o calor específico do sistema e  $T_0$  a temperatura de referência.

Portanto, o sistema algébrico-diferencial que deve ser resolvido nessa abordagem é constituído pelas Equações (3.5) a (3.8). Nesse método, o grau de cura e a entalpia de reação não precisam ser previamente conhecidos e somente a taxa de calor experimental é necessária para se determinar os parâmetros do modelo autocatalítico. A função de mínimos quadrados adotada para esse método foi

$$f = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (q_{\text{est}}^i - q_{\text{exp}}^i)^2 \quad (3.9)$$

Neste trabalho, os parâmetros cinéticos serão estimados utilizando tanto dados isotérmicos como não isotérmicos. Como mostrado no Capítulo 2, algumas divergências ocorrem durante a obtenção desses parâmetros utilizando os dois modos de análise. Como pode ser notado, a Equação (3.8) é proveniente do balanço de energia no interior do calorímetro.

$$[\text{taxa de acúmulo}] = [\text{taxa líquida}] + [\text{taxa de geração}]$$

Para o modo isotérmico, a taxa de acúmulo de energia no interior do equipamento é nula, assim

$$[\text{taxa líquida}] + [\text{taxa de geração}] = 0$$

$$Q - m_e (-\Delta H) R_\alpha (\alpha, T) = 0 \quad (3.10)$$

A Equação (3.10) é a expressão utilizada para o cálculo da taxa de cura através dos dados provenientes do DSC. Para o caso isotérmico, nenhum problema surge; por outro lado, a mesma expressão é utilizada para o cálculo da taxa de cura no modo não isotérmico. Essa aproximação leva a erros de estimação, pois a aplicação do balanço de energia para o caso não-isotérmico conduz à Equação (3.11).

$$m_e c_p \frac{dT}{dt} = m_e (-\Delta H) R_\alpha (\alpha, T) - \dot{Q} \quad (3.11)$$

na qual o termo de acúmulo não é nulo e a estimação dos parâmetros cinéticos deve ser realizada inserindo essa equação no sistema algébrico-diferencial adotado. Para um caso geral, um termo de perda energia por convecção foi considerado no modelo, essa perda de energia foi modelada como sendo proporcional a diferença de temperatura do sistema,  $T$ , e do meio externo ao forno no DSC,  $T_\infty$ . Assim, considerando  $c_p$  e  $m_e$  constantes para o caso não-isotérmico, o sistema a ser resolvido, na sua forma adimensional será

$$\frac{d\Theta}{d\xi} = \eta r_\alpha + q - \gamma(\Theta - \Theta_\infty) \quad (3.12)$$

$$\frac{d\Theta}{d\xi} = \beta \quad \text{com } \Theta(0) = \Theta_0 \quad (3.13)$$

$$\frac{d\alpha}{d\zeta} = r_\alpha = \left[ e^{\left(\xi_1 + \frac{\sigma_1\Theta}{1+\Theta}\right)} + e^{\left(\xi_2 + \frac{\sigma_2\Theta}{1+\Theta}\right)} \alpha^m \right] (1-\alpha)^n \quad \text{com } \alpha(0) = 0 \quad (3.14)$$

em que  $\eta$  é o calor total de reação adimensional,  $\eta = (-\Delta H)/c_p T_0$ ,  $q$  é a taxa de calor adimensional,  $q = Q\tau/m_e c_p T_0$ ,  $\beta$  é a taxa de aquecimento adimensional,  $\beta = \varphi\tau/T_0$ ,  $\gamma$  é o coeficiente de transferência de calor por convecção adimensional,  $\gamma = hA/m_e c_p$ ,  $\tau$  é o tempo de referência,  $\zeta = t/\tau$ ,  $\Theta$  é a temperatura adimensional,  $\Theta = (T - T_0)/T_0$ , e  $T_0$  é a temperatura de referência, cujo valor utilizado foi 325 K.

Um outro detalhe sobre a estimação dos parâmetros está relacionado com a escolha da temperatura de referência,  $T_0$ . Devido à elevada correlação existente entre a energia de ativação e o fator pré-exponencial, a temperatura de referência deve ser cuidadosamente determinada. Uma discussão mais detalhada sobre como determinar a temperatura de referência pode ser encontrada em SCHWAAB e PINTO (2007).

### 3.2. Modelagem Matemática dos Processos de Pultrusão e de Enrolamento Filamentar

Neste tópico, serão apresentados os modelos matemáticos utilizados para cada processo, bem como as aproximações utilizadas em suas soluções. Inicialmente, o processo de pultrusão é apresentado com uma modelagem bidimensional e a solução aproximada pelo método das linhas. Em seguida, será abordada a modelagem tridimensional transiente, utilizando o ANSYS-CFX<sup>®</sup> 11.0 para resolução do modelo. O mesmo procedimento foi utilizado para o processo de enrolamento filamentar.

## Modelo bidimensional (Método das Linhas)

### **(i) Pultrusão**

A modelagem matemática do processo de pultrusão constitui-se do balanço bidimensional de massa e energia para uma geometria cilíndrica de raio  $R$  e comprimento  $L$ . O sistema de equações utilizado no presente trabalho foi proposto por HAN *et al.* (1986). As hipóteses utilizadas foram: (1) o processo ocorre em estado estacionário, (2) a velocidade de tração do compósito é constante e (3) somente a difusão de calor na direção radial é considerada; ou seja, os termos radial de advecção térmica, difusivo de transferência de calor axial e difusivo de transferência de massa foram desprezados. Com essas hipóteses, o modelo matemático do processo é descrito pelas Equações (3.15) e (3.16).

$$v_z \frac{\partial \alpha}{\partial z} = R_a(\alpha, T) \quad (3.15)$$

$$\rho c_p v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( kr \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_R \phi_R \Delta H_R R_a(\alpha, T) \quad (3.16)$$

sendo  $\alpha$  o grau de cura da resina,  $T$  a temperatura do sistema reacional,  $v_z$  a velocidade de tração,  $R_a(\alpha, T)$  a taxa de reação escolhida,  $\rho$  a massa específica do sistema resina/fibra,  $c_p$  o calor específico do sistema reacional,  $k$  a condutividade térmica do material,  $\rho_R$  a concentração inicial de resina,  $\phi_R$  a fração volumétrica de resina no compósito e  $\Delta H$  o calor de reação do processo de cura da resina.

Nas condições iniciais do sistema, considera-se que o mesmo esteja em equilíbrio com a temperatura ambiente e que ainda não tenha ocorrido qualquer reação na resina. Em relação às condições de contorno, o compósito está em contato com o molde que fornece o perfil do ciclo de cura ao qual o sistema está submetido, deste modo, as condições de

contorno apresentadas na Equação (3.18) foram utilizadas. A imposição do ciclo de cura,  $T_w(z)$ , como uma condição de contorno na superfície do compósito somente é válida em sistemas nos quais a resistência condutiva à transferência de calor no interior do molde seja desprezível. Matematicamente, o sistema está sujeito às seguintes condições iniciais e de contorno:

$$T(r, 0) = T_0 \quad \alpha(r, 0) = 0 \quad (3.17)$$

$$\left. \frac{\partial T(r, z)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad T(R, z) = T_w(z) \quad (3.18)$$

O termo de reação é o mesmo discutido no item anterior. Entretanto, como a correlação entre os parâmetros não apresenta nenhuma influência nos resultados nesta etapa do trabalho, a forma do adimensionamento apresenta uma pequena modificação e o fator pré-exponencial não está inserido no argumento da função exponencial.

$$\sigma_i = \frac{E_i}{RT_0} \quad \mu = \frac{A_2}{A_1} e^{\sigma_1 - \sigma_2} \quad \Theta = \left( \frac{T - T_0}{T_0} \right) \sigma_i$$

Assim, a taxa de reação será:

$$R_\alpha(\alpha, \Theta) = A_1 e^{-\sigma_1} \left[ e^{\left( \frac{\sigma_1 \Theta}{\sigma_1 + \Theta} \right)} + \mu e^{\left( \frac{\sigma_2 \Theta}{\sigma_1 + \Theta} \right)} \alpha^m \right] (1 - \alpha)^n = A_1 e^{-\sigma_1} \Psi(\alpha, \Theta) \quad (3.19)$$

Utilizando essas transformações e definindo  $\zeta = r/R$  e  $\xi = z/L$ , a equação que define a cinética se transforma em:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} = Da \Psi(\alpha, \Theta) \quad (3.20)$$

em que  $Da$  é o número de Damköhler, definido por  $Da = A_1 e^{-\sigma_1} \tau$ , sendo que  $\tau = L/v_z$ .

Em relação ao balanço de energia, dois conjuntos adimensionais adicionais são introduzidos,  $\Phi = \frac{\rho_R(-\Delta H_R)\sigma_1}{\rho C_p T_0}$  e  $\kappa = \frac{\delta \tau}{R^2}$ , resultando no seguinte balanço de energia.

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} = \kappa \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \zeta \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right) + \phi_R \Phi Da \Psi(\alpha, \Theta) \quad (3.21)$$

sendo  $\delta$  a difusividade térmica definida por  $\delta = \frac{k}{\rho c_p}$ .

Assim, o sistema de equações diferenciais que descreve o modelo matemático do processo de pultrusão, na forma adimensional, será:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} = Da \Psi(\alpha, \Theta) \quad (3.22-a)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} = \kappa \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \zeta \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right) + \phi_R \Phi Da \Psi(\alpha, \Theta) \quad (3.22-b)$$

no domínio  $0 \leq \zeta \leq 1$  e  $0 \leq \zeta \leq 1$ .

As condições de alimentação e de contorno, na forma adimensional, são:

$$\Theta(\zeta, 0) = 0 \quad \alpha(\zeta, 0) = 0 \quad (3.22-c)$$

$$\left. \frac{\partial \Theta(\zeta, \zeta)}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=0} = 0 \quad \Theta(1, \zeta) = \Theta_w(\zeta) \quad (3.22-d)$$

O sistema de equações diferenciais a ser resolvido para simular o processo de pultrusão é composto pelas Equações (3.22). O sistema será discretizado na direção radial pelo método da colocação ortogonal (FINLAYSON, 1974) e integrado na direção axial

utilizando a subrotina DASSL (PETZOLD, 1989); esse é um procedimento conhecido como Método das Linhas. Maiores detalhes sobre o método de colocação ortogonal e sua utilização no método das linhas podem ser encontrados em LEMOS (2007).

A condição de simetria apresentada no problema implica no fato de que a temperatura é uma função par em  $r$ . Assim, adotando como nova variável independente  $u = \zeta^2$  e  $du = 2\zeta d\zeta$ , o sistema resultante atenderá, automaticamente, a condição de simetria. Agora, o novo sistema será:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} = Da\Psi(\alpha, \Theta)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} = 4\kappa \frac{\partial}{\partial u} \left( u \frac{\partial \Theta}{\partial u} \right) + \phi_R \Phi Da\Psi(\alpha, \Theta)$$

Como o modelo adotado despreza o fluxo difusivo no balanço de massa, a conversão do processo não será influenciada diretamente pelos pontos utilizados na solução do problema, mas pelo valor da temperatura calculada nesses pontos; ou seja, o balanço de massa será também calculado nos pontos de discretização, apesar de não apresentar dependência explícita na direção radial.

Propondo uma aproximação de grau  $n$  em  $u$  para a temperatura,  $\Theta$ ,  $\Theta(u, \zeta) \cong \Theta^{(n)}(u, \zeta) \cong \sum_{j=1}^{n+1} \ell_j(u) \cdot \Theta_j(\zeta)$ , temos que o resíduo da aproximação será

determinado por:

$$R_{m,i}^{(n)} = \frac{\partial \alpha_i^{(n)}}{\partial \zeta} - Da\Psi(\alpha_i^{(n)}, \Theta_i^{(n)}) \quad (3.23-a)$$

$$R_{e,i}^{(n)} = \frac{\partial \Theta_i^{(n)}}{\partial \zeta} - 4\kappa \left( u_i \frac{\partial^2 \Theta_i^{(n)}}{\partial u^2} + \frac{\partial \Theta_i^{(n)}}{\partial u} \right) - \phi_R \Phi Da\Psi(\alpha_i^{(n)}, \Theta_i^{(n)}) \quad (3.23-b)$$

para  $i = 1, \dots, n$ . Em que  $\ell_j$  é o polinômio interpolador de lagrange.

O método da colocação ortogonal se caracteriza pela anulação dos resíduos da aproximação acima nos pontos de colocação. Esse resíduo mede a qualidade da aproximação em cada ponto do intervalo e os valores  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}$  e  $u_n$  são as raízes do polinômio  $P_n^{(1,0)}(u)$ , sendo que  $u_{n+1} = 1$ .

Aplicando as aproximações

$$\begin{aligned} \alpha^{(n)}(u_i) &= \alpha_i & \Theta^{(n)}(u_i) &= \Theta_i \\ \left. \frac{d\Theta^{(n)}}{du} \right|_{u_i} &= \sum_{j=1}^{n+1} A_{i,j} \Theta_j & \left. \frac{d^2\Theta^{(n)}}{du^2} \right|_{u_i} &= \sum_{j=1}^{n+1} B_{i,j} \Theta_j \end{aligned}$$

em que  $A_{i,j}$  e  $B_{i,j}$  são as matrizes de colocação, obtemos

$$R_{m,i} = \frac{\partial \alpha_i}{\partial \zeta} - Da\Psi(\alpha_i, \Theta_i)$$

$$R_{e,i} = \frac{\partial \Theta_i}{\partial \zeta} - \sum_{j=1}^{n+1} C_{i,j} \Theta_j - \phi_R \Phi Da\Psi(\alpha_i, \Theta_i)$$

sendo  $C_{i,j} = 4\kappa (A_{i,j} + u_i B_{i,j})$  e  $i = 1, \dots, n$ .

Como comentado anteriormente, no método da colocação ortogonal, os  $i$ -ésimos resíduos da aproximação devem ser nulos. Esses resíduos, juntamente com a equação proveniente da condição de contorno em  $r = 1$ , fornecem o sistema algébrico-diferencial,

constituído de  $2n$  equações diferenciais e 1 equação algébrica, que será resolvido para o processo de pultrusão.

$$\frac{d\alpha_i}{d\zeta} - Da\Psi(\alpha_i, \Theta_i) = 0$$

$$\frac{d\Theta_i}{d\zeta} - \sum_{j=1}^{n+1} C_{i,j} \Theta_j - \phi_R \Phi Da\Psi(\alpha_i, \Theta_i)$$

$$\Theta_{n+1} - \Theta_w(z) = 0$$

### ***(ii) Enrolamento Filamentar***

No processo de enrolamento filamentar, inicialmente, as fibras estão dispostas em um suporte móvel. O feixe de fibras é puxado a uma velocidade  $v$  constante, passando através de um banho no qual se encontra a resina. A mistura resina/fibra é continuamente enrolada sobre o mandril, o qual possui uma velocidade angular  $\omega$  constante, conforme apresentado na Figura 2.5. O processo de enrolamento ocorre gradualmente até que toda a superfície do mandril esteja coberta por uma ou mais camadas do conjunto resina/fibra.

Em uma abordagem simplificada, o sistema é modelado com uma geometria, para a camada de compósito, na forma de um cilindro oco, Figura 3.2. Para que essa abordagem seja satisfatória, a velocidade de enrolamento do sistema resina/fibra deve ser bem superior à velocidade de cura do compósito, ou seja, o tempo gasto no processo de enrolamento deve ser desprezível quando comparado com o tempo de cura. O sistema de equações que modelam o processo, nessa abordagem, é semelhante ao da pultrusão. Adicionalmente, o balanço de energia para o mandril é também considerado.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = R(\alpha, T) \quad (3.24)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( k_R r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] - \phi_R \rho_R \Delta H_R R(\alpha, T) \quad (3.25)$$

válida no domínio  $t > 0$  e  $r_{int} > r > r_{ext}$ .

$$\rho_m c_{pm} \frac{\partial T_m}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( k_m r \frac{\partial T_m}{\partial r} \right) \right] \quad (3.26)$$

no domínio  $t > 0$  e  $r_0 > r > r_{int}$ , em que o subscrito  $m$  se refere ao mandril,  $R$  à resina e os parâmetros sem subscrito referem-se ao compósito.

As equações anteriores estão sujeitas às condições iniciais e de contorno a seguir:

$$\alpha(0, r) = \alpha_0 \quad T(0, r) = T_0 \quad T_m(0, r) = T_0$$

$$T(t, r_{int}) = T_m(t, r_{int}) \quad k_m \frac{\partial T_m}{\partial r} \Big|_{r=r_{int}} = k_R \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_{int}}$$

$$-k_R \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_{ext}} = h(T(t, r_{ext}) - T_\infty) \quad k_m \frac{\partial T_m}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = h(T_m(t, r_0) - T_\infty)$$

Nesse sistema, a taxa de reação é a mesma considerada para o processo de pultrusão. Os parâmetros  $\Theta$ ,  $\mu$  e  $\sigma_i$  possuem a mesma definição apresentada anteriormente.

$$R_\alpha(\alpha, \Theta) = A_1 e^{-\sigma_1} \left[ e^{\left( \frac{\sigma_1 \Theta}{\sigma_1 + \Theta} \right)} + \mu e^{\left( \frac{\sigma_2 \Theta}{\sigma_1 + \Theta} \right)} \alpha^m \right] (1 - \alpha)^n = A_1 e^{-\sigma_1} \Psi(\alpha, \Theta)$$

Inserindo as variáveis adimensionais já definidas, chegamos ao sistema de equações adimensionais para o processo de enrolamento filamentar. Para resolver o sistema formado

pelas Equações (3.24) a (3.26), foi utilizado o método das linhas, semelhantemente ao apresentado para o processo de pultrusão. Na utilização do método de Resíduos Ponderados, a variável a ser discretizada deve estar no intervalo [0,1]. Assim, foram realizadas algumas transformações para normalizar a variável radial. Nos balanços de energia, os raios adimensionais, para o compósito e o mandril, foram definidos como  $\zeta = (r - r_{int}) / (r_{ext} - r_{int})$  e  $\zeta_m = (r - r_0) / (r_{int} - r_0)$ . Os novos parâmetros que surgem são  $\kappa = \delta \tau / (r_{ext} - r_{int})^2$  e  $\kappa_m = \delta_m \tau / (r_{int} - r_0)^2$ , sendo  $\delta = k / \rho c_P$ ,  $\delta_m = k_m / \rho_m c_{Pm}$  e  $\zeta = t / \tau$ . Desse modo,

$$\frac{\partial \Theta}{\partial r} = \frac{1}{(r_{ext} - r_{int})} \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \qquad \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} = \frac{1}{(r_{ext} - r_{int})^2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \zeta^2}$$

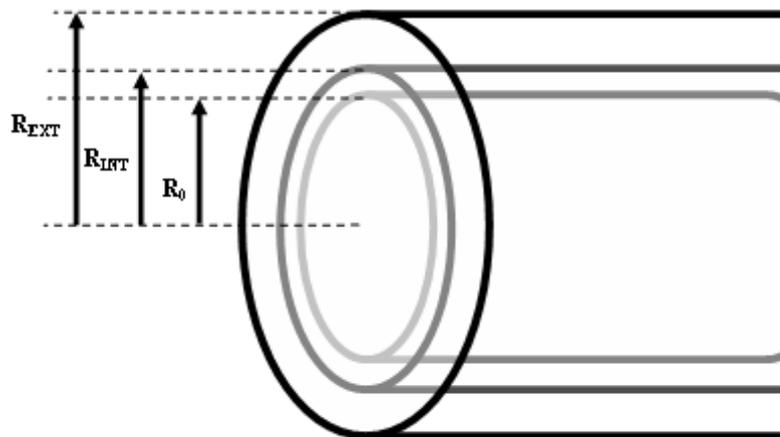


Figura 3. 2. Geometria utilizada para a modelagem bidimensional do processo de enrolamento filamentar.

Substituindo essas expressões no segundo termo do balanço térmico obtemos,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Theta}{\partial r} = \frac{1}{(r_{ext} - r_{int})^2} \left[ \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{(\zeta + \lambda)} \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right]$$

sendo  $\lambda = \frac{r_{int}}{(r_{ext} - r_{int})}$ .

Para o raio do mandril, obtém-se uma transformação semelhante:

$$\frac{\partial \Theta_m}{\partial r} = \frac{1}{(r_{int} - r_0)} \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta_m} \quad \frac{\partial^2 \Theta_m}{\partial r^2} = \frac{1}{(r_{int} - r_0)^2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \zeta_m^2}$$

Substituindo essas expressões no segundo termo do balanço térmico para o mandril, tem-se:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Theta_m}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2 \Theta_m}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Theta_m}{\partial r} = \frac{1}{(r_{int} - r_0)^2} \left[ \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \zeta_m^2} + \frac{1}{(\zeta_m + \lambda_m)} \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta_m} \right]$$

sendo  $\lambda_m = \frac{r_0}{(r_{int} - r_0)}$ .

Desse modo, o sistema de equações diferenciais será:

$$R = \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial \zeta} - Da\Psi(\alpha, \Theta) \\ \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} - \kappa \left[ \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{(\zeta + \lambda)} \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right] - \phi_R \Phi Da\Psi(\alpha, \Theta) \\ \frac{\partial \Theta_m}{\partial \zeta} - \kappa_m \left[ \frac{\partial^2 \Theta_m}{\partial \zeta_m^2} + \frac{1}{(\zeta_m + \lambda_m)} \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta_m} \right] \end{cases}$$

para  $\zeta > 0$ ,  $0 > \zeta > 1$  e  $0 > \zeta_m > 1$ .

Com as condições iniciais:

$$\alpha(0, \zeta) = 0$$

$$\Theta(0, \zeta) = 0$$

$$\Theta_m(0, \zeta_m) = 0$$

e condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=1} = -Nu (\Theta(\zeta, 1) - \Theta_\infty), \text{ sendo } Nu = \frac{h(r_{ext} - r_{int})}{k_R}$$

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=0} = \omega \left. \frac{\partial \Theta_m}{\partial \zeta_m} \right|_{\zeta_m=1}, \text{ sendo } \omega = \frac{k_m (r_{ext} - r_{int})}{k_R (r_{int} - r_0)}$$

$$\Theta_m(\zeta, 1) = \Theta(\zeta, 0)$$

$$\left. \frac{\partial \Theta_m}{\partial \zeta_m} \right|_{\zeta_m=0} = Nu_m (\Theta_m(\zeta, 0) - \Theta_\infty), \text{ sendo } Nu_m = \frac{h(r_{int} - r_0)}{k_m}$$

Para resolução desse sistema, é proposta uma aproximação de grau  $n+1$  em  $\zeta$  para a variável  $\Theta$ . A substituição da aproximação polinomial em  $\Theta$ ,

$$\Theta(\zeta, \zeta) \cong \Theta^{(n+1)}(\zeta, \zeta) \cong \sum_{j=0}^{n+1} \ell_j(\zeta) \cdot \Theta_j(\zeta) \text{ no sistema de equações, dá origem à expressão do}$$

resíduo da aproximação, definida por:

$$R_{m,i}^{(n+1)} = \frac{\partial \alpha_i^{(n+1)}}{\partial \zeta} - Da \Psi(\alpha_i^{(n+1)}, \Theta_i^{(n+1)})$$

$$R_{e,i}^{(n+1)} = \frac{\partial \Theta_i^{(n+1)}}{\partial \zeta} - \kappa \left[ \frac{\partial^2 \Theta_i^{(n+1)}}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{(\zeta_i + \lambda)} \frac{\partial \Theta_i^{(n+1)}}{\partial \zeta} \right] - \phi_R \Phi Da \Psi(\alpha_i^{(n+1)}, \Theta_i^{(n+1)})$$

$$R_{m_{e,i}}^{(n+1)} = \frac{\partial \Theta_{m,i}^{(n+1)}}{\partial \zeta} - \kappa_m \left[ \frac{\partial^2 \Theta_{m,i}^{(n+1)}}{\partial \zeta_m^2} + \frac{1}{(\zeta_{m,i} + \lambda_m)} \frac{\partial \Theta_{m,i}^{(n+1)}}{\partial \zeta_m} \right]$$

para  $i = 1, \dots, n$ .

O método da colocação ortogonal se caracteriza pela anulação dos resíduos da aproximação acima nos pontos de colocação. Esse resíduo mede a qualidade da aproximação em cada ponto do intervalo e os valores  $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_{n-1}$  e  $\zeta_n$  são as raízes do polinômio  $P_n^{(1,1)}(\zeta)$ , sendo que  $\zeta_0 = 0$  e  $\zeta_{n+1} = 1$ .

Aplicando as aproximações

$$\alpha^{(n+1)}(\zeta_i) = \alpha_i \quad \Theta^{(n+1)}(\zeta_i) = \Theta_i$$

$$\left. \frac{d\Theta^{(n+1)}}{d\zeta} \right|_{\zeta_i} = \sum_{j=0}^{n+1} A_{i,j} \Theta_j \quad \left. \frac{d^2\Theta^{(n+1)}}{d\zeta^2} \right|_{\zeta_i} = \sum_{j=0}^{n+1} B_{i,j} \Theta_j$$

obtemos:

$$R_{m,i} = \frac{d\alpha_i}{d\zeta} - Da\Psi(\alpha_i, \Theta_i)$$

$$R_{e,i} = \frac{d\Theta_i}{d\zeta} - \sum_{j=0}^{n+1} C_{i,j} \Theta_j - \phi_R \Phi Da\Psi(\alpha_i, \Theta_i)$$

$$R_{m_{e,i}} = \frac{d\Theta_{m,i}}{d\zeta} - \sum_{j=0}^{n+1} C_{m_{i,j}} \Theta_{m,j}$$

$$\text{sendo } C_{i,j} = \kappa \left( B_{i,j} + \frac{1}{(\zeta_i + \lambda)} A_{i,j} \right), \quad C_{m_{i,j}} = \kappa_m \left( B_{m_{i,j}} + \frac{1}{(\zeta_{mi} + \lambda_m)} A_{m_{i,j}} \right) \text{ e } i = 1, \dots, n.$$

Os  $i$ -ésimos resíduos da aproximação devem ser anulados nos pontos de colocação. Esses resíduos, juntamente com as equações provenientes das condições de contorno,

forneem o sistema algébrico-diferencial que será resolvido para o processo de enrolamento filamentar.

$$\frac{d\alpha_i}{d\zeta} - Da\Psi(\alpha_i, \Theta_i) = 0$$

$$\frac{d\Theta_i}{d\zeta} - \sum_{j=0}^{n+1} C_{i,j} \Theta_j - \phi_R \Phi Da\Psi(\alpha_i, \Theta_i) = 0$$

$$\frac{d\Theta_{mi}}{d\zeta} - \sum_{j=0}^{n+1} C_{m_i,j} \Theta_{mj} = 0$$

$$\sum_{j=0}^{n+1} A_{n+1,j} \Theta_j + Nu(\Theta_{n+1} - \Theta_\infty) = 0$$

$$\sum_{j=0}^{n+1} A_{0,j} \Theta_j - \omega \sum_{j=0}^{n+1} A_{mn+1,j} \Theta_{m,j} = 0$$

$$\Theta_{mn+1} - \Theta_0 = 0$$

$$\sum_{j=0}^{n+1} A_{m0,j} \Theta_{m,j} + Nu_m(\Theta_\infty - \Theta_{m,0}) = 0$$

### Método de Volumes Finitos

#### (i) Pultrusão

O modelo tridimensional transiente para o processo de pultrusão é formado pelas equações da continuidade e da energia. A hipótese utilizada na modelagem é: a resina e a fibra apresentam a mesma temperatura em qualquer ponto na malha; ou seja, o material é considerado homogêneo e a velocidade de tração da fibra é constante.

Considerando a hipótese acima e adicionando o termo de reação, a equação da continuidade para a resina será expressa por:

$$\frac{\partial \rho_R}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_R U) = \rho_R R_\alpha \quad (3.27)$$

em que  $\rho$  é a concentração mássica,  $U$  é o vetor velocidade,  $R_\alpha$  é a taxa de reação e o subscrito  $R$  se refere à resina.

$$R_\alpha(\alpha, T) = \left( A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \alpha^m \right) (1 - \alpha)^n \quad (3.28)$$

sendo  $A_1$  e  $A_2$  os parâmetros pré-exponenciais,  $E_1$  e  $E_2$  as energias de ativação e  $m$  e  $n$  constantes que fornecem a ordem da reação.

No balanço de energia, os termos de acúmulo, advectivos e difusivos são considerados, além do termo que se refere à taxa de reação. A geometria cilíndrica é adotada, sendo, portanto, a mesma considerada no modelo simplificado. Assim, o balanço de energia é descrito por:

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_R U H) = \nabla \cdot (k_R \nabla T) + \rho_R \phi_R (-\Delta H_R) R_\alpha \quad (3.29)$$

em que  $H$  é a entalpia específica do sistema,  $k$  é a condutividade térmica do material e  $\Delta H$  é o calor de reação para a resina utilizada.

O cálculo das propriedades físicas foi expresso conforme descrito por SARRIONANDIA *et al.* (2002); ou seja, as características do produto final consistem da mistura da resina e da fibra. As relações utilizadas para obter as propriedades físicas do compósito são:

$$\rho = \phi_R \rho_R + \phi_f \rho_f \qquad \frac{1}{k} = \frac{\phi_R}{k_R} + \frac{\phi_f}{k_f} \qquad \rho c_p = w_R \rho_R c_{pR} + w_f \rho_f c_{pf}$$

em que  $\phi$  é a fração volumétrica,  $w$  é a fração mássica e os subscritos  $r$  e  $f$  se referem à resina e à fibra, respectivamente.

O *software* ANSYS<sup>®</sup> 11.0 foi utilizado para gerar a geometria do problema. Devido à simetria do processo imposta pela geometria adotada, a simulação foi realizada em uma fatia de 30° do cilindro; essa abordagem diminui a quantidade de volumes utilizados nos cálculos e, conseqüentemente, a memória e o tempo gastos nos cálculos. A Figura 3.3 apresenta a geometria utilizada nos cálculos.

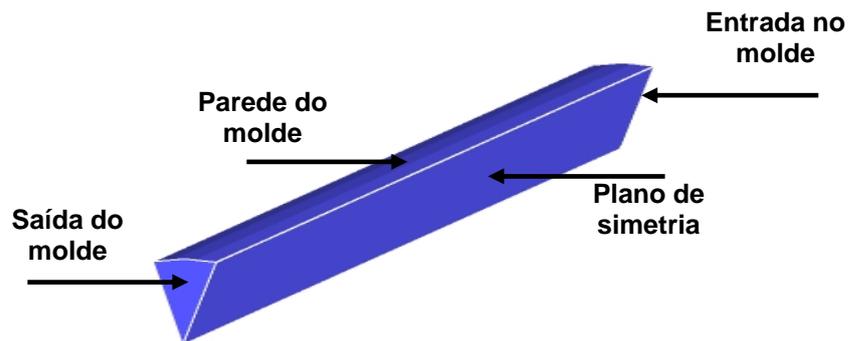


Figura 3. 3. Geometria e contornos da malha utilizadas para simulação.

As condições iniciais do processo transiente foram obtidas a partir da solução do sistema de equações para o estado estacionário, considerando as seguintes condições iniciais para esse sistema: (i) ausência de conversão na resina e (ii) a temperatura do sistema está em equilíbrio com o ambiente. Matematicamente, temos:

$$T_w(x,y,z,0) = T_{ambiente} \qquad \text{e} \qquad \alpha(x,y,z,0) = 0$$

Os perfis de temperatura e de grau de cura obtidos por esse procedimento para todos os pontos da malha foram inseridos como a condição inicial do processo transiente. Esse procedimento evita erros na iniciação do sistema, visto que o grau de cura não é nulo em toda a extensão do molde, mesmo em temperatura ambiente.

Com as condições de contorno na entrada e na saída do molde, as velocidades de tração do compósito foram especificadas. A temperatura de alimentação foi fixada como a temperatura ambiente. Com relação à parede do molde, o perfil do ciclo de cura adotado foi inserido com uma linguagem de programação intrínseca do CFX<sup>®</sup>. O sistema algébrico resultante da discretização foi resolvido a cada incremento de tempo por um esquema utilizando o método de Euler de segunda ordem com um número máximo de *loops* fixado no valor de 30.

### ***(ii) Enrolamento Filamentar***

A geometria utilizada para a modelagem tridimensional do processo de enrolamento filamentar compreende um volume de controle diferente daquele utilizado no modelo simplificado. Com a finalidade de também estudar o ângulo de enrolamento, a modelagem é realizada em uma volta do sistema resina/fibra. Esse procedimento, como discutido anteriormente, foi adotado por WANG *et al.* (2004) na modelagem desse processo. Na Figura 2.5, esse novo volume de controle é apresentado e uma visualização mais detalhada pode ser observada na Figura 3.4.

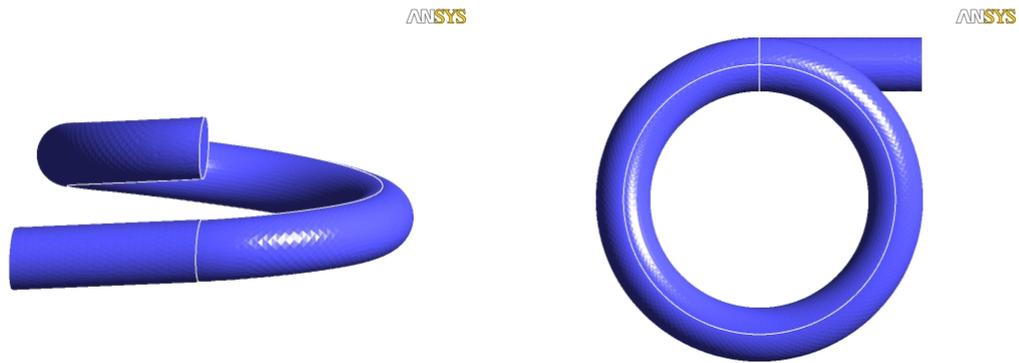


Figura 3. 4. Geometria adotada para a simulação do processo tridimensional para o enrolamento filamentar.

O volume de controle é dividido inicialmente em duas partes: um filamento reto e um filamento helicoidal, sendo cada parte desse filamento subdividida em duas regiões: uma superior e outra inferior. Na seção reta do filamento, a superfície do sistema é submetida a uma condição de convecção, enquanto que na parte helicoidal, a parte superior está submetida, além da condição de convecção, a um fluxo proveniente de uma fonte de radiação. A parte inferior do filamento helicoidal está em contato com o mandril e, desse modo, essa superfície permanecerá na temperatura do mandril.

Os balanços de energia e de continuidade, bem como a taxa de reação para o processo de enrolamento filamentar, são similares aos apresentados pelas equações para a modelagem da pultrusão. No entanto, os operadores estão em um sistema de coordenadas helicoidal.

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_R UH) = \nabla \cdot (k_R \nabla T) + \rho_R \phi_R (-\Delta H_R) R_\alpha$$

$$\frac{\partial \rho_R}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_R U) = \rho_R R_\alpha$$

$$R_\alpha(\alpha, T) = \left( A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \alpha^m \right) (1 - \alpha)^n$$

O modelo inclui os termos de acúmulo, advectivo e difusivo, como também o termo referente à reação de cura do sistema. Nesse modelo, velocidade de enrolamento e propriedades físicas constantes são supostas. O ângulo de enrolamento é inserido no ANSYS® 11.0 para gerar a geometria inicial. O cálculo das propriedades físicas também foi expresso conforme descrito por SARRIONANDIA *et al.* (2002).

De maneira similar à pultrusão, as condições iniciais do processo transiente foram obtidas a partir da solução do sistema de equações para o estado estacionário, supondo as seguintes condições iniciais para esse sistema: (i) ausência de conversão na resina, (ii) ausência da fonte de radiação e (iii) a temperatura do sistema está em equilíbrio com o ambiente:

$$T_w(x, y, z, 0) = T_{\text{ambiente}} \quad \text{e} \quad \alpha(x, y, z, 0) = 0$$

Os perfis de temperatura e de grau de cura obtidos por esse procedimento para todos os pontos da malha foram inseridos como a condição inicial do processo transiente. Esse procedimento evita erros na iniciação do sistema, visto que o grau de cura não é nulo em toda a extensão do molde, mesmo em temperatura ambiente.

A velocidade de enrolamento do sistema resina/fibra foi especificada na entrada e na saída do volume de controle. A temperatura de alimentação foi fixada como a temperatura ambiente. O fluxo radioativo foi especificado como “*boundary source*” na parte

superior do filamento helicoidal. O sistema algébrico resultante da discretização foi resolvido a cada incremento de tempo por um esquema utilizando o método de Euler de segunda ordem com um erro da ordem de  $10^{-8}$  e um número máximo de “*loops*” fixado no valor de 30.

# CAPÍTULO 4

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Experimentos realizados no DSC

Os dados experimentais utilizados para realizar a estimação de parâmetros foram obtidos utilizando uma resina epoxídica, diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) – nome comercial DER 331 – e um endurecedor, trietilenotetramina (TETA), ambos da *Dow Chemical Company*. Todos os sistemas eram preparados com a razão estequiométrica (13 phr). Inicialmente, 10 g da resina foram pesados e misturados com 1,3 g do endurecedor durante 1 minuto em temperatura ambiente. Logo após, aproximadamente 10 mg da mistura eram lacradas em uma cápsula de alumínio padrão do calorímetro.

Os experimentos isotérmicos e não isotérmicos foram realizados no DSC, modelo *Diamond*, da *Perkin-Elmer*. O equipamento foi calibrado usando índio como padrão sob atmosfera inerte de nitrogênio, com uma vazão de 20 mL min<sup>-1</sup>. Mais detalhes sobre os ensaios podem ser encontrados em COSTA (2006) e COSTA *et al.* (2007).

Para os experimentos isotérmicos, dois conjuntos de dados foram obtidos. No primeiro, os experimentos foram realizados em 318, 333, 348 e 363 K (45, 60, 75 e 90°C); no segundo conjunto, as temperaturas escolhidas foram 333, 353, 373 e 393 K (60, 80, 100 e 120 °C).

Os experimentos não isotérmicos foram realizados na faixa de temperatura de 273 a 523 K (0 a 250 °C) em 4 diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 15 e 20 K min<sup>-1</sup>.

#### 4.2. Experimento de cura de uma placa plana

O sistema reacional composto por DGEBA/TETA foi preparado na relação estequiométrica (13 phr). Dois moldes de aço que foram utilizados para realizar esse experimento. As dimensões das peças produzidas no primeiro molde foram 100 x 150 x 5 mm, enquanto que para o segundo foram 22 x 6 x 2 mm. Após realizada a mistura dos componentes, o sistema reacional foi adicionado aos moldes. Antes de iniciar o experimento, uma amostra do produto do segundo molde foi analisada no DSC, entre 0 e 250 °C a uma taxa de 100 °C min<sup>-1</sup>. Esta etapa do experimento forneceu o calor total liberado no início do experimento,  $t_0 = 0$ . As medidas do grau de cura, ao longo do tempo, foram então realizadas nas amostras do segundo molde utilizando a mesma configuração da corrida não-isotérmica, 0 e 250 °C a uma taxa de 100 °C min<sup>-1</sup>. A razão entre os valores das áreas dos experimentos em cada tempo e o valor no tempo inicial forneceu os valores de grau de cura  $A_t/A_{t_0} = 1 - \alpha$ . As medidas de temperatura foram realizadas no sistema reacional localizado no primeiro molde com intervalos de 5 minutos utilizando um termômetro infravermelho digital modelo TI-870 da *Instrutherm*.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

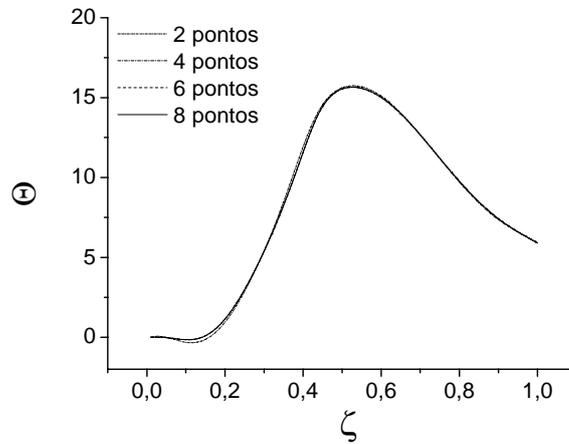
A apresentação dos resultados desta tese empregará uma sequência diferente daquela utilizada nos capítulos anteriores. Inicialmente, são apresentados os resultados obtidos pela solução dos modelos bidimensionais utilizando o método das linhas e, em seguida, os resultados para os modelos tridimensionais pelo método de volumes finitos com a aplicação do ANSYS CFX, além de alguns resultados obtidos com a procura de um ciclo ótimo de cura utilizando o método do Enxame de Partículas (*Particle Swarm Optimization*). A modelagem e simulação dos processos de produção de compósitos foram, inicialmente, os tópicos estudados nesta tese. Entretanto, a cinética de cura se mostrou um tópico bastante abrangente e com um cenário propício para vários tipos de discussões. Nesse sentido, uma atenção especial foi dada aos resultados dessa parte da tese. Desse modo, na parte final deste capítulo, será apresentada uma discussão sobre os resultados obtidos na estimação de parâmetros e a aplicação da abordagem algébrico-diferencial para este fim.

### 5.1. Método das Linhas

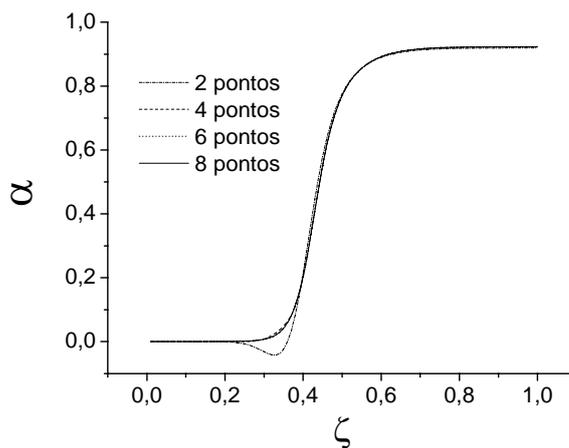
#### ***Processo de Pultrusão***

O método das linhas para esse processo foi implementado utilizando a técnica de colocação ortogonal na direção radial. Inicialmente, um teste de convergência foi realizado

para se verificar a quantidade mínima de pontos a serem utilizados com a técnica de colocação ortogonal, Figura 5.1.



(a)



(b)

Figura 5.1. Teste de convergência para o método das linhas aplicado ao processo de pultrusão.

Para realizar este teste, um ciclo de cura foi especificado na superfície do compósito e o valor da temperatura, no centro do compósito, ao longo da coordenada axial foi calculado. O perfil de temperatura em  $r = 0$  não apresenta grandes variações com o número de pontos, como pode ser observado na Figura 5.1 (a). O teste foi realizado utilizando 2, 4, 6 e 8 pontos de colocação. Os valores de grau de cura obtidos com dois

pontos de colocação apresentam uma oscilação devido ao método numérico, Figura 5.1 (b). Como pode ser observado, a utilização de quatro pontos internos de colocação já fornece resultados satisfatórios para o processo de pultrusão. Deste modo, somente quatro pontos foram utilizados, cujos valores são  $\zeta_1 = 0,0571$ ,  $\zeta_2 = 0,2768$ ,  $\zeta_3 = 0,5836$  e  $\zeta_4 = 0,8602$ , sendo que a condição de contorno no centro do cilindro foi incorporada ao sistema pela transformação de variável radial,  $u = r^2$ . O sistema algébrico-diferencial resultante foi resolvido com a DASSL. Para realizar a validação do modelo, dados experimentais de SANTIAGO *et al.* (2003) foram utilizados. Os autores utilizaram dois ciclos de cura diferentes na superfície do compósito e mediram sua temperatura no centro em função da variável axial. Um modelo cinético do tipo ordem n foi adotado e os valores utilizados nas simulações estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1. Dimensões e propriedades físicas dos materiais (SANTIAGO *et al.*, 2003)

	Resina	Fibra
Raio, cm	0,635	- <sup>£</sup>
Densidade, kg m <sup>-3</sup>	$f_1(T)$ <sup>†</sup>	2540
Calor específico, kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$f_2(T)$ <sup>††</sup>	0,833
Condutividade térmica, W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$f_3(T)$ <sup>†††</sup>	0,866
$\phi$	0,15	0,85
$v_z$ , mm s <sup>-1</sup>	5,08	- <sup>£</sup>
$A_1$ , s <sup>-1</sup>	2.918.000	- <sup>£</sup>
$E_1$ , kJ mol <sup>-1</sup>	66,013	- <sup>£</sup>
n	2	- <sup>£</sup>

<sup>£</sup> valor não informado

<sup>†</sup>  $f_1(T) = 1234 - 0,1 \cdot T(^{\circ}\text{C})$

<sup>††</sup>  $f_2(T) = 1,958 + 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot T(^{\circ}\text{C})$

<sup>†††</sup>  $f_3(T) = 0,161 + 0,04184 \cdot (0,035 \cdot T(^{\circ}\text{C}) - 0,41)$

As simulações utilizando os parâmetros do trabalho de SANTIAGO *et al.* (2003) foram realizadas e a comparação entre os resultados teóricos e experimentais pode ser observada nas Figuras 5.2 e 5.3. Uma boa previsão dos resultados é observada para ambos os ciclos de cura. Os gráficos (b) e (c) das respectivas Figuras apresentam o grau de cura e a temperatura nos pontos de colocação, em função da direção axial do compósito.

Para verificar a robustez do modelo, algumas simulações foram realizadas alterando-se a velocidade e a fração volumétrica das fibras no compósito. Na Figura 5.4, a influência da velocidade no perfil de temperatura do compósito é mostrada. Um perfil esperado é encontrado, pois devido ao aumento da velocidade, o perfil de temperatura do compósito no interior do processo é deslocado para a saída do molde. Outra característica é a diminuição do pico de temperatura, pois com um menor tempo de residência, uma quantidade menor de calor é difundida através do material. A Figura 5.5 apresenta a influência da fração volumétrica de resina no perfil de temperatura do material.

A modificação da fração volumétrica de resina apresenta mais peculiaridades. Com o incremento de resina no material, a sua condutividade térmica diminui, pois a resina apresenta uma baixa condutividade térmica quando comparada à fibra. Desse modo, podemos notar uma diminuição da temperatura do compósito na mesma seção axial (antes do pico na temperatura), devido ao aumento da resistência térmica à difusão de energia no interior do material. Outra característica está relacionada à quantidade de resina, pois agora com o aumento da quantidade de resina, uma maior quantidade de energia será liberada. Assim, a dificuldade na difusão de energia associada com a elevação da energia total liberada ocasionou a elevação dos picos de temperatura observados com o aumento da fração volumétrica de resina.

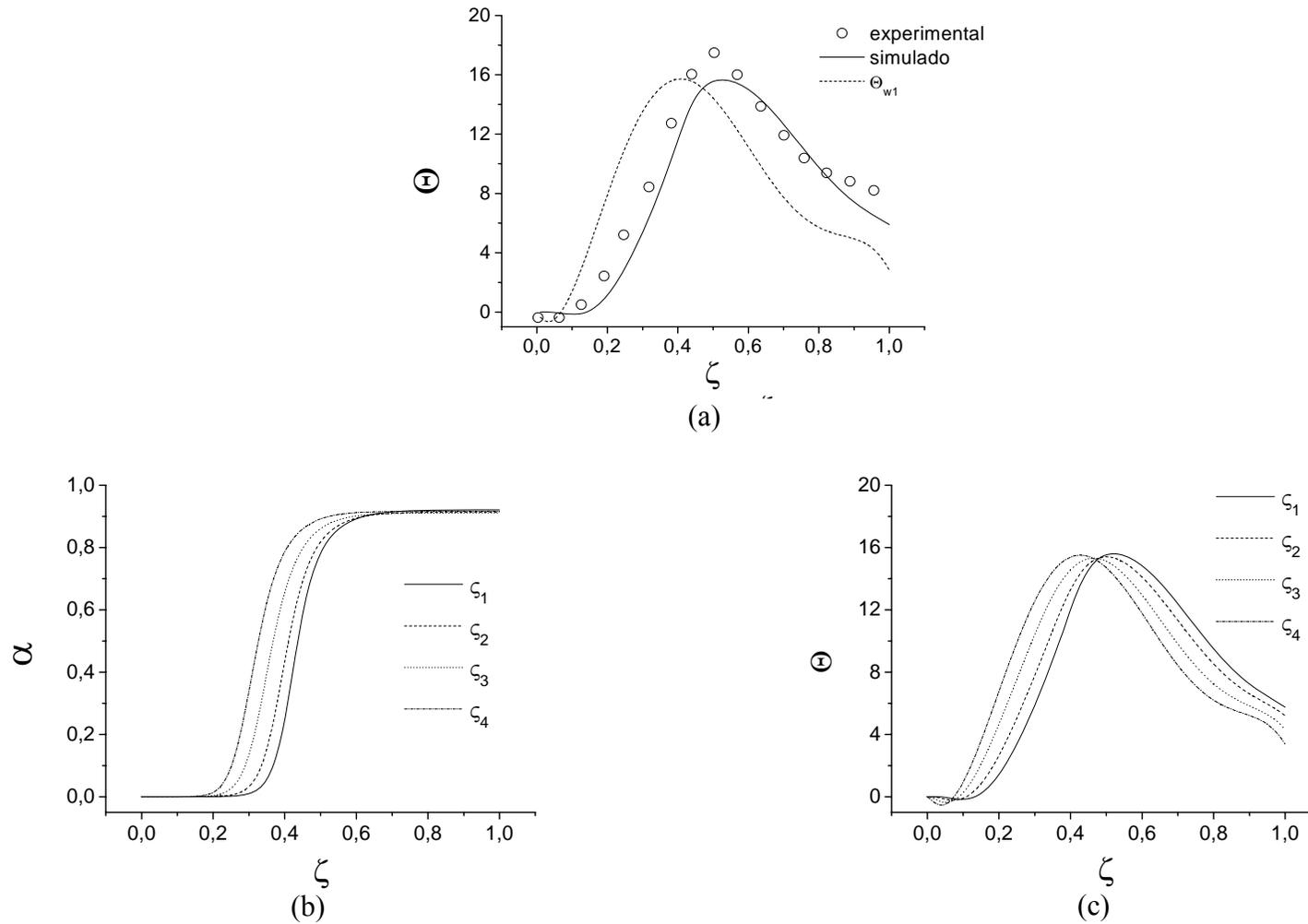


Figura 5. 2. Resultados obtidos para a simulação do processo de pultrusão pelo método das linhas com o ciclo de cura  $\Theta_{w1}$ . (a) Comparação com dados experimentais em  $r = 0$ , (b) Grau de cura simulado nos pontos de colocação e (c) Temperatura simulada nos pontos de colocação.

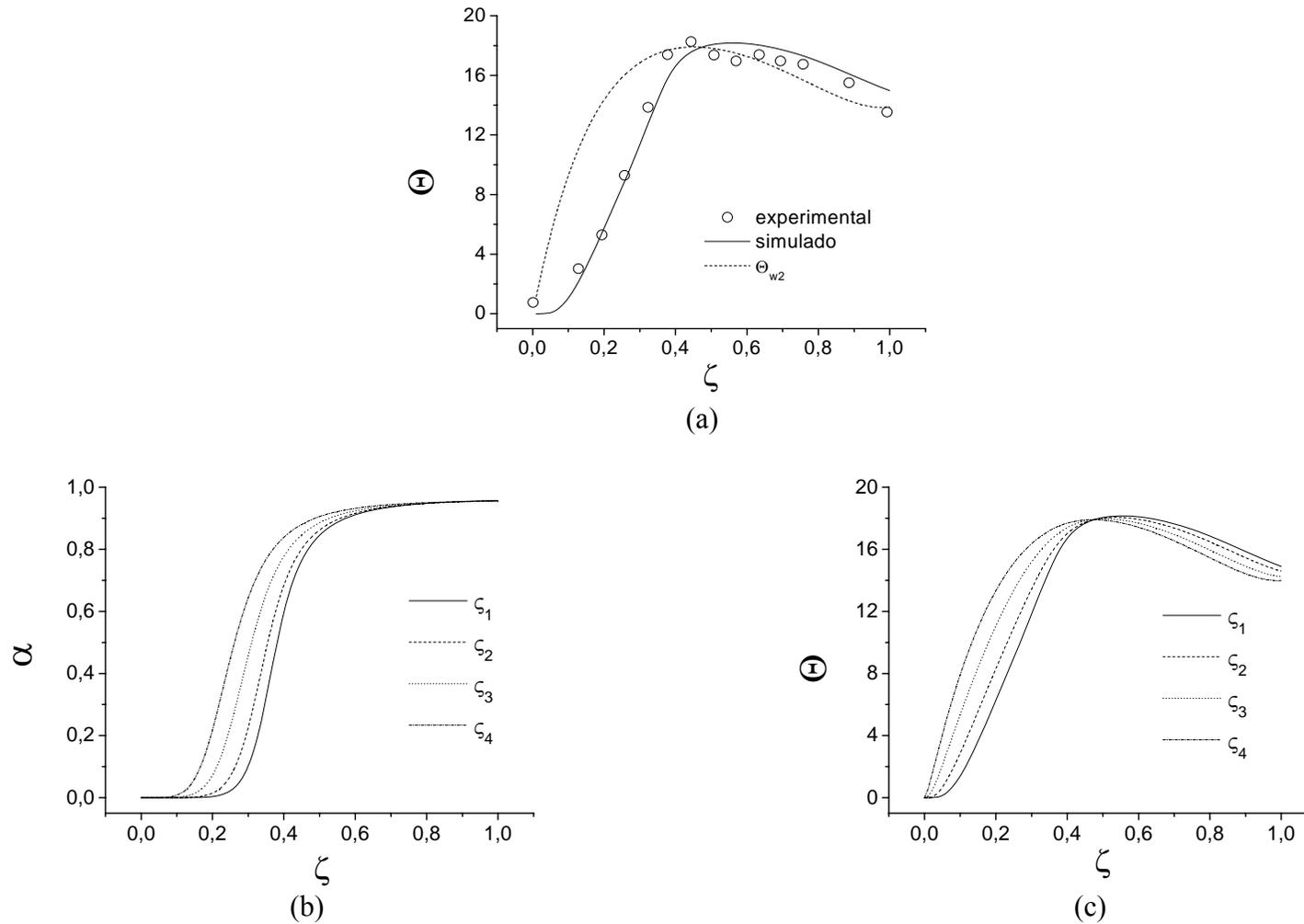


Figura 5. 3. Resultados obtidos para a simulação do processo de pultrusão pelo método das linhas com o ciclo de cura  $\Theta_{w2}$ . (a) Comparação com dados experimentais em  $r = 0$ , (b) Grau de cura simulado nos pontos de colocação e (c) Temperatura simulada nos pontos de colocação.

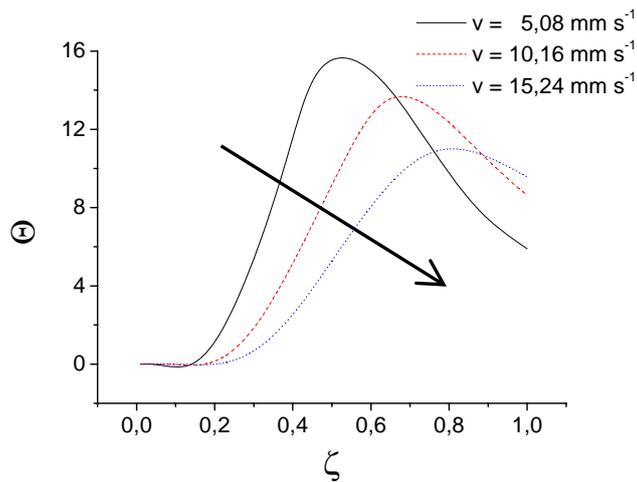


Figura 5. 4. Temperatura no centro do compósito em diferentes velocidades de tracionamento.

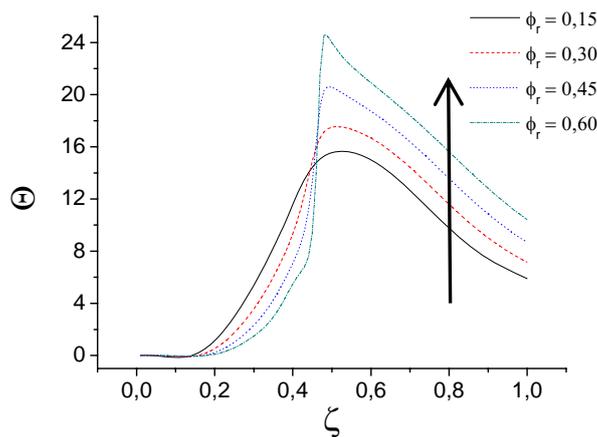


Figura 5. 5. Temperatura no centro do compósito em diferentes frações volumétricas de resina.

Além disso, deve-se incluir o efeito provocado pelo aumento da quantidade de resina no meio, pelo qual uma maior quantidade de calor será gerada pela reação de polimerização. A elevação observada do pico de temperatura pode causar problemas no processamento, como a degradação do compósito.

### ***Processo de Enrolamento Filamentar***

O método das linhas foi implementado, semelhante ao aplicado ao processo de pultrusão, utilizando a técnica de colocação ortogonal na direção radial. As espessuras utilizadas nos tubos fabricados por enrolamento filamentar não são elevadas. Essa característica não permite a existência de elevados gradientes na direção radial. Como podemos observar na Figura 5.6, a utilização de somente dois pontos ( $\zeta_1 = 0,2764$  e  $\zeta_2 = 0,7236$ ) nessa direção foi suficiente para uma boa previsão dos resultados experimentais.

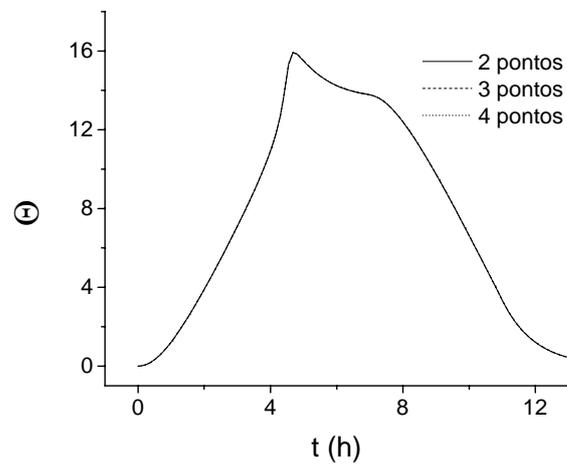
Para realizar a validação do modelo, foram utilizados dados experimentais provenientes do trabalho de CALIUS *et al.* (1990). Duas configurações de tubos, chamadas de F-4 e F-5, foram utilizadas e estão apresentadas na Tabela 5.2. As propriedades físicas dos materiais utilizados, bem como os parâmetros cinéticos, estão descritos na Tabela 5.3 A espessura do mandril foi fixada em 0,5" (1,27 cm).

Tabela 5. 2. Dimensões utilizadas nas simulações (CALIUS *et al.*, 1990)

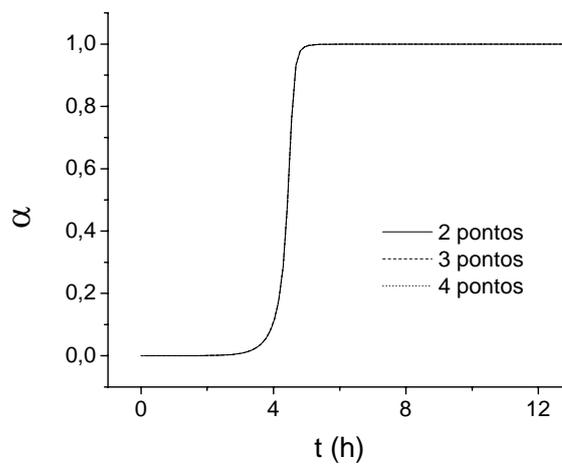
	mandril		compósito
	Diâmetro, cm	Espessura, cm	Espessura, cm
F-4	7,62	1,27	2,86
F-5	15,24	1,27	1,91

Os autores submeteram os tubos compósitos a diferentes ciclos de cura do tipo mostrado na Figura 5. 77, sendo  $T_{\text{ótima}}$  a temperatura utilizada para realizar a cura do material e  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  e  $t_4$  os tempos de início e térmico de rampas de aquecimento. As temperaturas nas superfícies interna e externa do duto foram medidas com termopares.

Esses valores foram fornecidos como condições de contorno para o balanço de energia do sistema. Devido à pequena espessura do tubo produzido, essas temperaturas informadas como condições de contorno são praticamente os perfis internos procurados de temperatura. Assim, para uma simulação mais realística do processo, uma condição de contorno de terceiro tipo, a qual estabelece uma relação entre o fluxo condutivo e convectivo, foi adotada para a superfície externa do material e um balanço de energia foi introduzido no interior do tubo, evitando assim introduzirmos as temperaturas das superfícies externa e interna do tubo para o modelo.



(a)



(b)

Figura 5. 6. Teste de convergência para o método das linhas aplicado ao processo de enrolamento filamentar.

Tabela 5. 3. Propriedades físicas dos materiais (CALIUS *et al.*, 1990)

	Resina	Mandril
Densidade, kg m <sup>-3</sup>	1578	2768
Calor específico, kg m <sup>-3</sup>	1,00	1,30
Condutividade térmica, W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	2,58	167,54
$\Delta H$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	- 530	- <sup>£</sup>
$A_1$ , s <sup>-1</sup>	4400	- <sup>£</sup>
$A_2$ , s <sup>-1</sup>	5400	- <sup>£</sup>
$E_1$ , kJ mol <sup>-1</sup>	62,5	- <sup>£</sup>
$E_2$ , kJ mol <sup>-1</sup>	56,8	- <sup>£</sup>
m	1,03	- <sup>£</sup>
n	1,22	- <sup>£</sup>

<sup>£</sup> não existem reação de cura no mandril

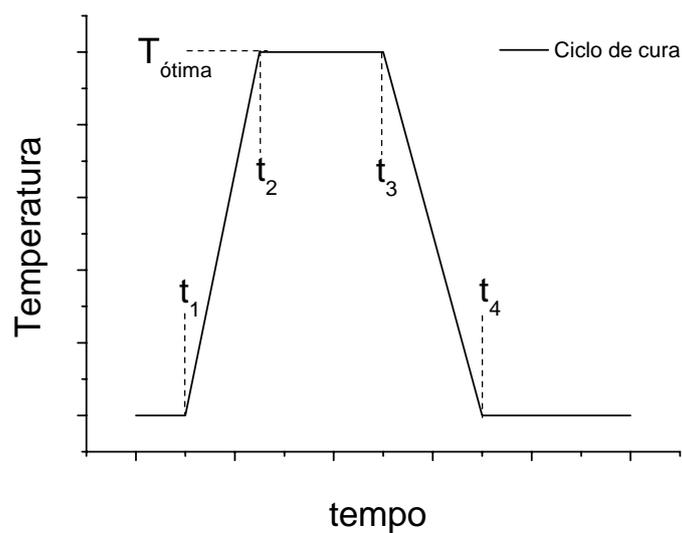
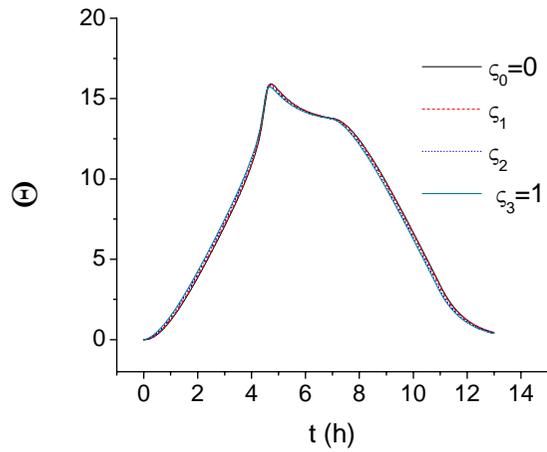


Figura 5. 7. Exemplo de um ciclo de cura do processo de enrolamento filamentar.

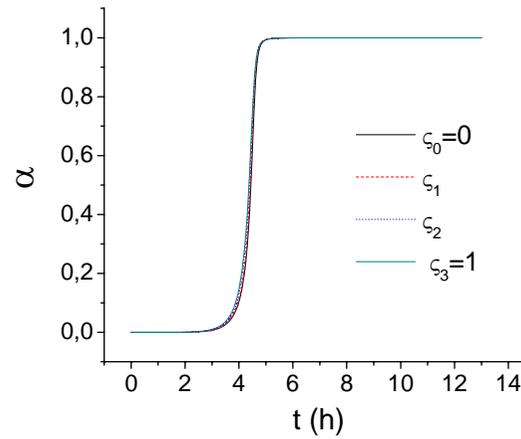
O ajuste entre resultados teóricos e experimentais foi realizado, adotando como parâmetro para realizar esse ajuste o coeficiente de convecção do meio, o qual foi utilizado para todas as simulações. O sistema foi resolvido numericamente pelo método das linhas utilizando-se somente dois pontos internos de colocação (PAGANO *et al.*, 2007). Os resultados simulados obtidos para duas configurações, F-4 e F-5, estão apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9.

Uma boa previsão dos resultados experimentais pode ser observada para todas as faixas radiais. Como já comentado, as espessuras comumente utilizadas na fabricação dos tubos pela técnica de enrolamento filamental são pequenas. Nos resultados apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9, as espessuras estão dentro de uma faixa entre 1,9 e 2,9 cm. Pode ser notado que a diferença de temperatura existente em cada seção radial é pequena, ou seja, os valores apresentados em  $\zeta = 0,00, 0,25, 0,50$  e  $0,75$  são praticamente idênticos. Deste modo, o modelo bidimensional utilizado para descrever o processo de enrolamento filamental se mostra bastante adequado.

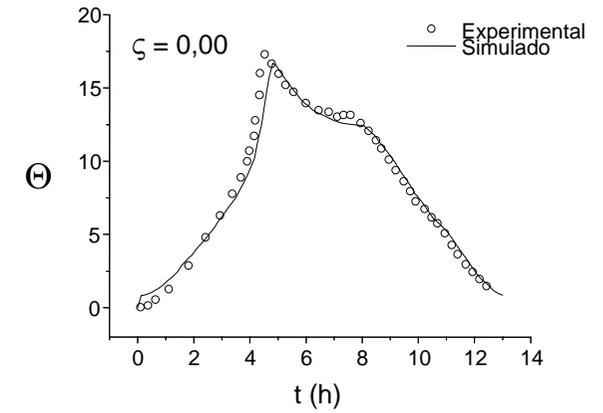
Como outra etapa, a solução do modelo para o processo de enrolamento filamental também foi comparada com dados experimentais realizados no LabCOM (Laboratório de Compósitos do PEMM/COPPE/UFRJ). Esses resultados foram obtidos para um sistema DGEBA/TETA a 13% sobre uma placa plana, como descrito na Seção 4.2. Um ciclo de cura padrão, especificado pelo fornecedor, foi utilizado para ajustar o modelo anterior para as condições impostas durante a cura. O ciclo de cura foi controlado em uma estufa, Figura 5.10. A temperatura e o grau de cura foram determinados ao longo do tempo. As espessuras do mandril e do compósito foram 14 e 5 mm, respectivamente.



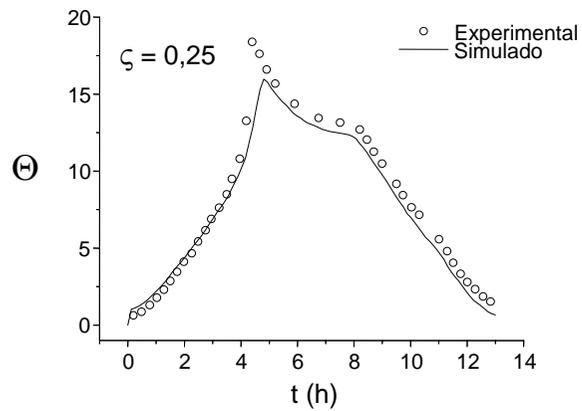
(a)



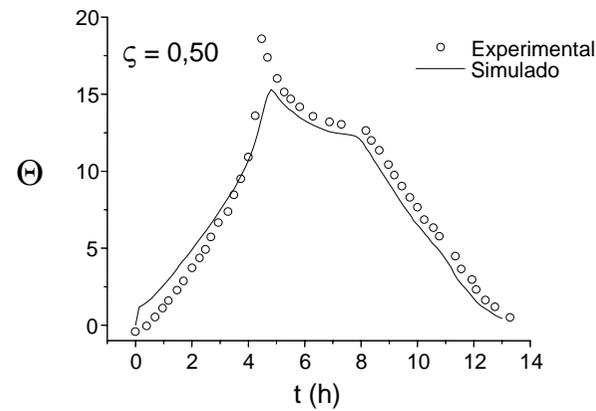
(b)



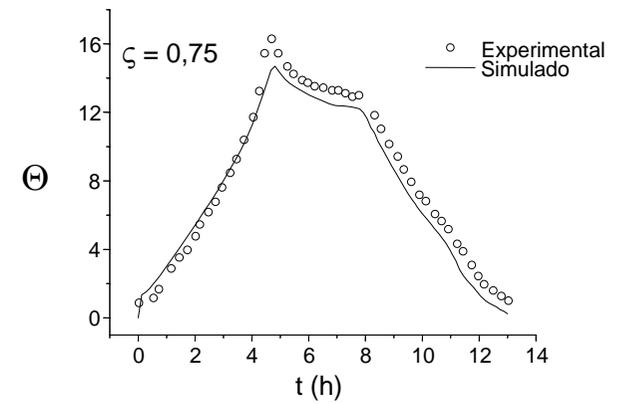
(c)



(d)

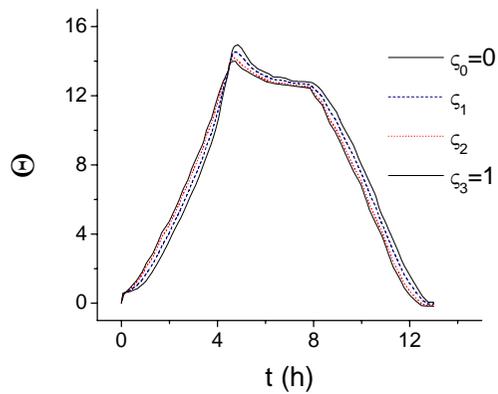


(e)

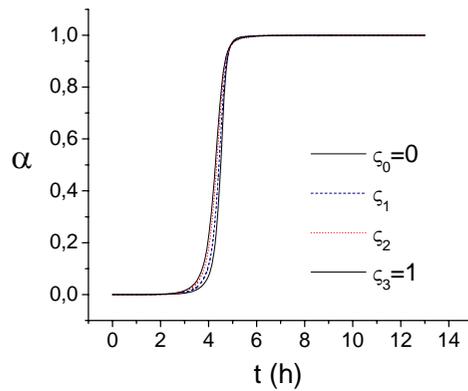


(f)

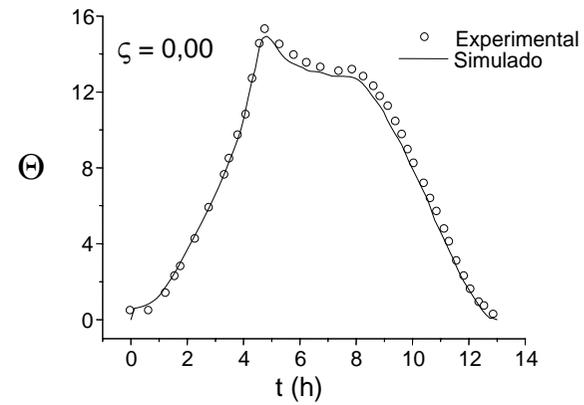
Figura 5. 8. Comparação entre resultados simulados obtidos pelo método das linhas e os dados experimentais de CALIUS *et al.* (1990) para o cilindro F-4.



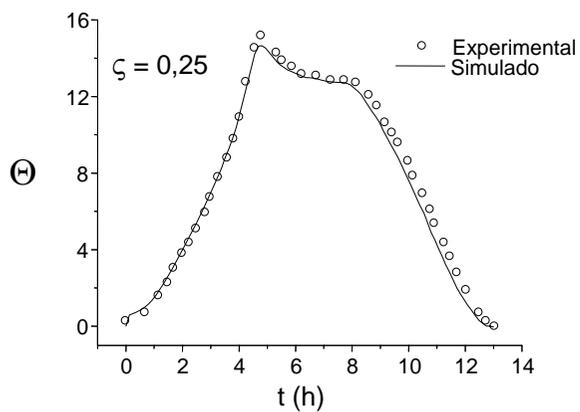
(a)



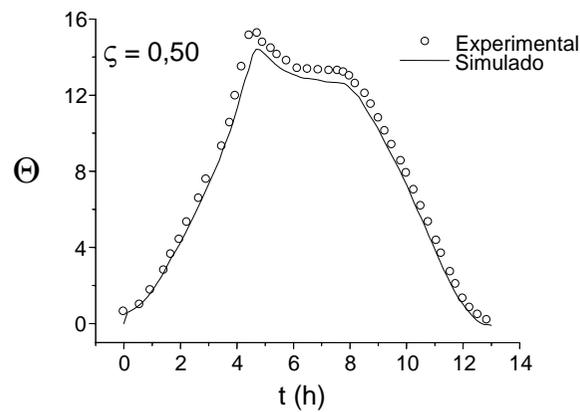
(b)



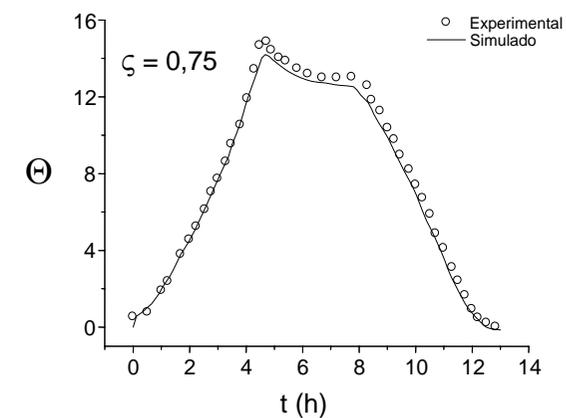
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.9. Comparação entre resultados simulados obtidos pelo método das linhas e os dados experimentais de CALIUS *et al.* (1990) para o cilindro F-5.

Como para grandes razões entre a espessura do compósito e o raio do mandril os efeitos de curvatura podem ser desprezados, alguns valores de raio foram testados. Na Figura 5.10, são apresentados os testes, nos quais pode ser notado que, a partir de um raio com o valor de 50 cm, uma mínima alteração no perfil de temperatura existe. Assim, esse valor para o raio do mandril foi adotado para ajustar o modelo. O grau de cura foi obtido por meio de uma análise não-isotérmica no DSC nos tempos apresentados na Figura 5.11 (a), pois a razão entre as áreas obtidas em cada tempo e o tempo inicial é numericamente igual a  $1 - \alpha$ . Como pode ser observado na Figura 5.11 (b), os resultados teóricos estão em boa concordância com os valores experimentais para o grau de cura.

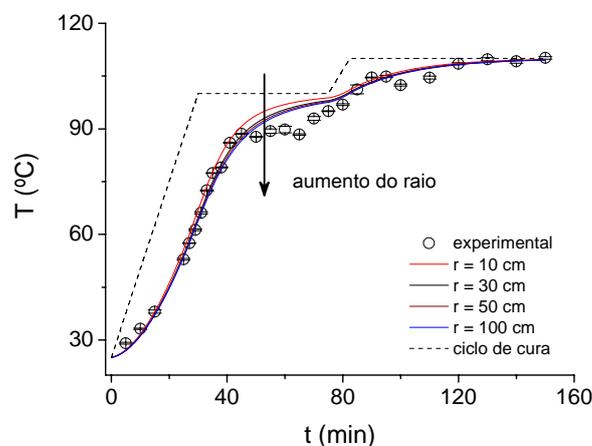
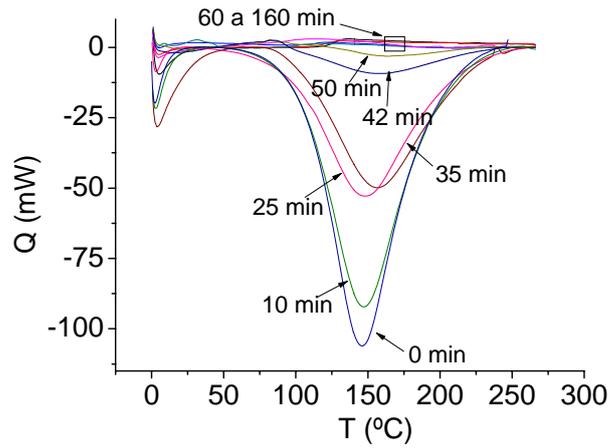
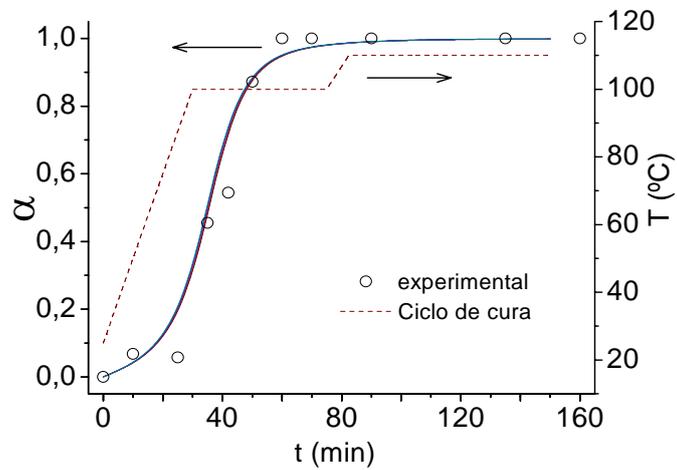


Figura 5. 10. Comparação entre dados experimentais e o modelo teórico para os raios de 10, 30, 50 e 100 cm.

Esses resultados mostram a confiabilidade dos valores teóricos obtidos por meio do modelo bidimensional para o processo de enrolamento filamental, confirmando que esse modelo pode ser futuramente aplicado com uma boa precisão nos resultados.



(a)



(b)

Figura 5. 11. Grau de cura para a placa plana. (a) curva não-isotérmica para cada tempo de reação e (b) comparação entre o resultado teórico e experimental.

## 5.2. Método dos Volumes Finitos

### **Processo de Pultrusão**

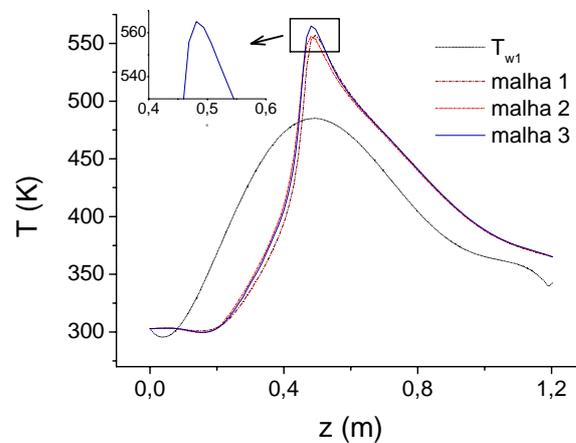
Inicialmente, algumas malhas com diferentes números de elementos foram testadas para se verificar a convergência dos resultados para a simulação do processo de pultrusão. Três malhas com diferentes números de elementos foram aplicadas: malha 1

(103.615 elementos), malha 2 (81.480) e malha 3 (59.118). Como pode ser observado na Figura 5.12, os valores de temperatura e grau de cura simulados para as três malhas não apresentam uma grande variação. A maior diferença ocorre na região mostrada no detalhe da Figura 5.12 (a), onde a o valor simulado utilizando a malha 3 apresenta uma diferença de aproximadamente 10 K quando comparado com os resultados das malhas 1 e 2. Devido a proximidade dos resultados obtidos utilizando as malhas 1 e 2, o que caracteriza uma convergência dos resultados obtidos, a malha 2, com aproximadamente 80.000 elementos, foi utilizadas nas simulações.

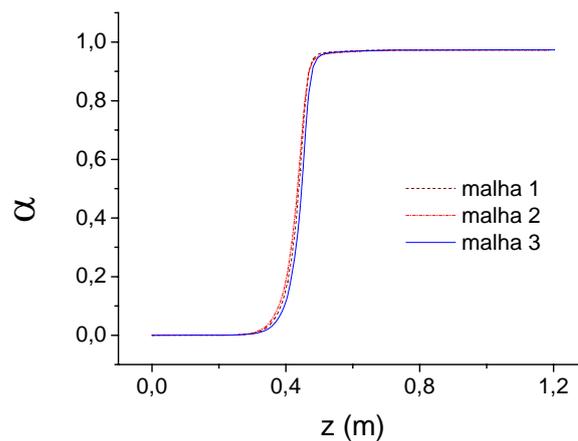
Para realizar uma comparação entre os dois modelos adotados para o processo de pultrusão, o sistema apresentado por SANTIAGO *et al.* (2003) também foi simulado pelo modelo tridimensional. A comparação entre os resultados obtidos e os dados experimentais pode ser observada nas Figuras 5.13 e 5.14. Uma boa previsão foi alcançada pelo modelo resolvido pelo método dos volumes finitos. Para fins de comparação, a variação de temperatura obtida pelo método das linhas é apresentada nas figuras seguintes para os dois perfis de ciclos de cura adotados pelos autores.

Os resultados obtidos mostram uma melhor previsão dos resultados obtidos pelo método dos volumes finitos. Entretanto, deve ser ressaltada a diferença que existe entre os modelos adotados por cada abordagem. Para o método das linhas, um modelo bidimensional foi adotado utilizando somente quatro pontos internos de colocação, enquanto que para o método dos volumes finitos um modelo tridimensional transiente foi aplicado, utilizando uma malha com aproximadamente 80.000 elementos de volume. Devido a essa característica, o esforço computacional para solução desses sistemas passa de poucos segundos para algumas horas. Desse modo, a aplicação do método das linhas com o modelo bidimensional, apesar de simples, torna-se uma boa ferramenta.

Apesar da vantagem do modelo simples adotado para a geometria cilíndrica (modelo bidimensional), o processo de pultrusão utiliza os mais diversos formatos para os seus perfis pultrudados, o que dificulta a modelagem bidimensional e, conseqüentemente, a aplicação do método das linhas. Para geometrias mais complexas, como as encontradas na produção de calhas elétrica e vigas pultrudadas, a aplicação de um modelo mais rigoroso (considerando fluxos difusivos e convectivos tridimensionais) pode se tornar mais eficaz.

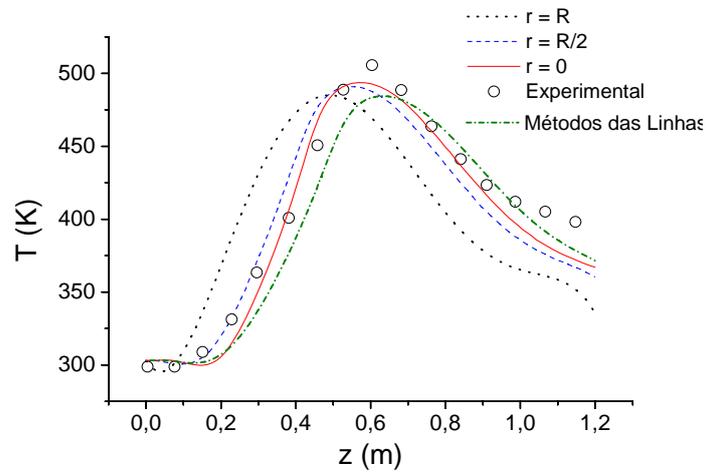


(a)

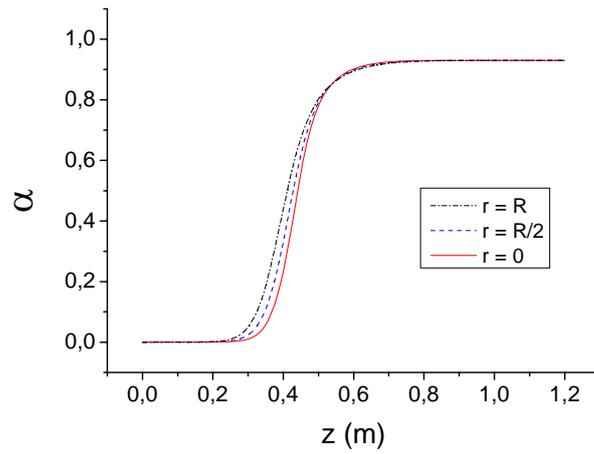


(b)

Figura 5. 12. Teste de convergência de malha utilizando o ANSYS-CFX<sup>®</sup> 11.0 para o processo de pultrusão.

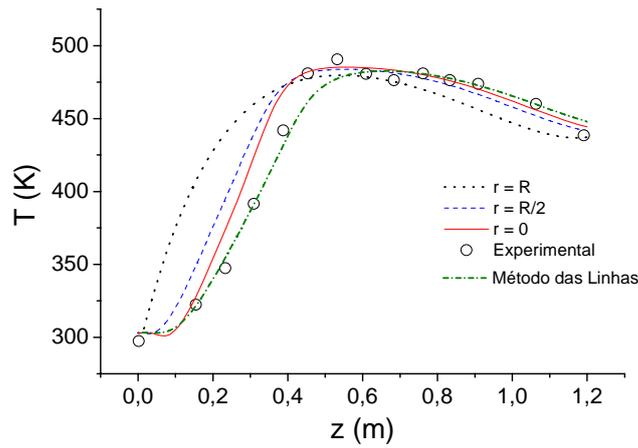


(a)

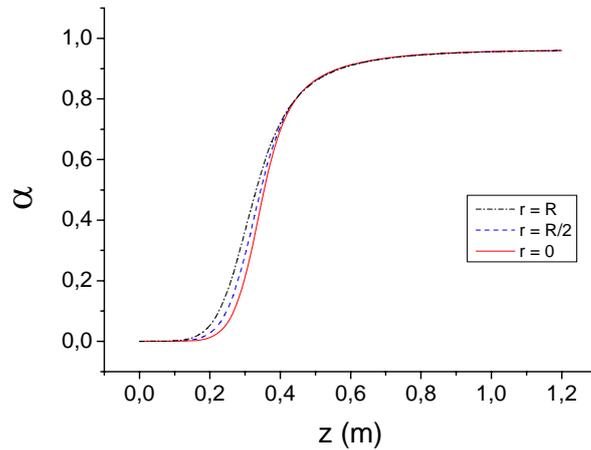


(b)

Figura 5. 13. Resultados obtidos para a simulação do processo de pultrusão pelo método dos volumes finitos com o ciclo de cura  $\Theta_{w1}$ . (a) Temperatura e (b) Grau de cura simulados.



(a)



(b)

Figura 5. 14. Resultados obtidos para a simulação do processo de pultrusão pelo método dos volumes finitos com o ciclo de cura  $\Theta_{w2}$ . (a) Temperatura e (b) Grau de cura simulados.

Uma aplicação desse método, utilizando uma cinética autocatalítica, foi realizada para uma geometria também cilíndrica com um comprimento de molde de 1,524 m e raio de 0,635 cm. A malha utilizada, após refinamento, possui um total de 92.095 tetraedros. Uma resina epoxídica, juntamente com fibras de vidro, foi utilizada

para produzir o compósito. As propriedades físicas utilizadas para essa simulação, bem como os parâmetros cinéticos, estão apresentadas nas Tabelas 5.4 e 5.5.

A velocidade de tração usada nas simulações foi  $3 \text{ mm s}^{-1}$ , o que implica em um tempo de residência do compósito dentro do molde de, aproximadamente, 8,5 minutos. Os perfis de temperatura e de grau de cura em 3D obtidos em 0,5, 1, 3 e 5 min estão apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16. Após 30 s após o início do processo, o fluxo de calor eleva a temperatura do compósito e, conseqüentemente, inicia a reação de cura, Figuras 5.15 (a) e 5.16 (a).

Tabela 5. 4. Propriedades físicas da resina e das fibras (HAN *et al.*, 1986)

Material	Massa específica $\text{kg m}^{-3}$	Calor específico $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Condutividade térmica $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
resina epóxi	1200	1883	0,20
fibra de vidro	2560	670	1,04
fibra de carbono	1790	712	8,70

Um minuto após iniciado o processo, a parte central do compósito está totalmente curada, Figuras 5.15 (b) e 5.16 (b), e com a homogeneização da temperatura no compósito, a frente de cura total avança sobre o material até que no fim de cinco minutos, Figuras 5.15 (d) e 5.16 (d), a peça na saída do molde atinge a conversão total.

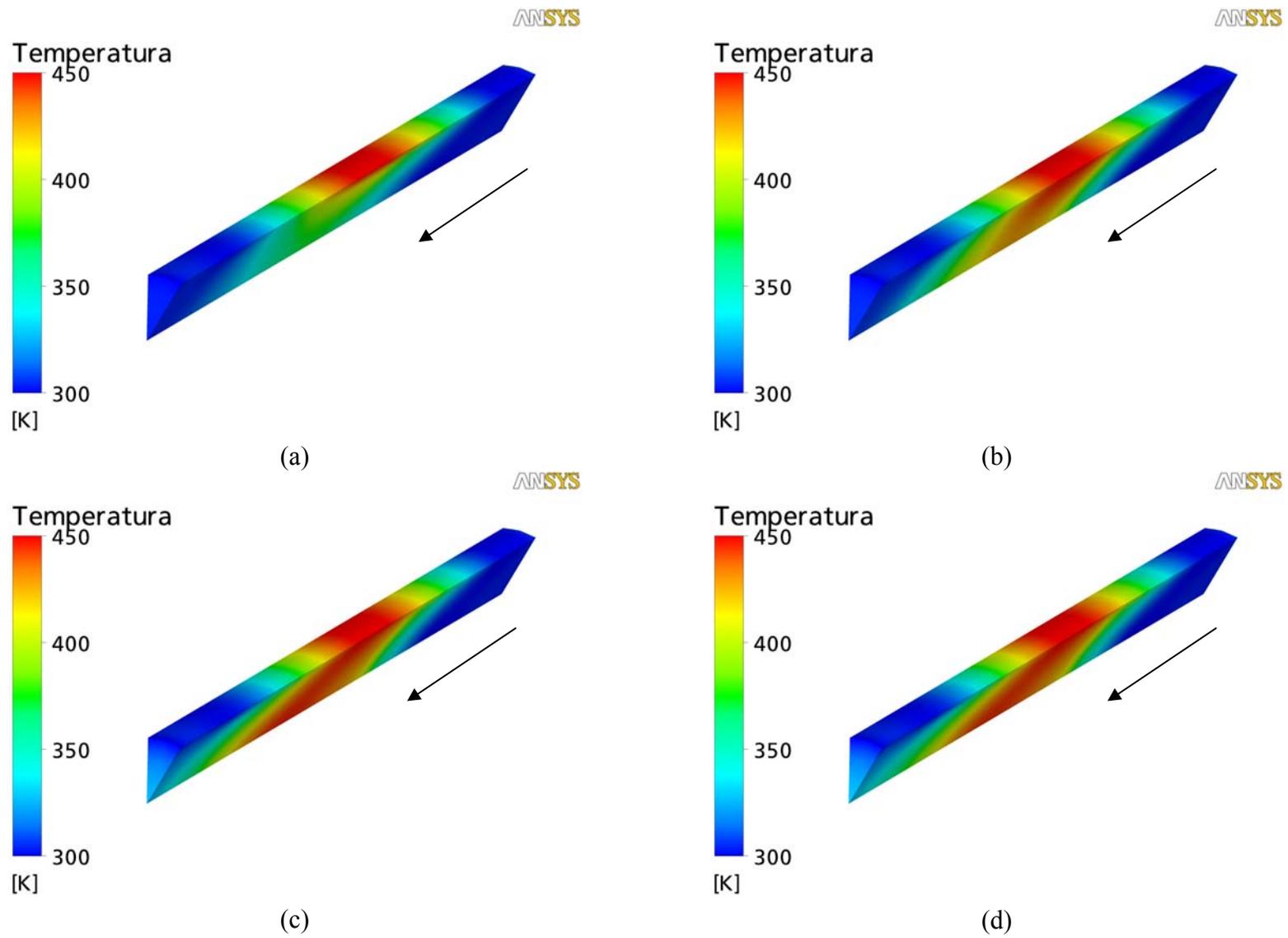
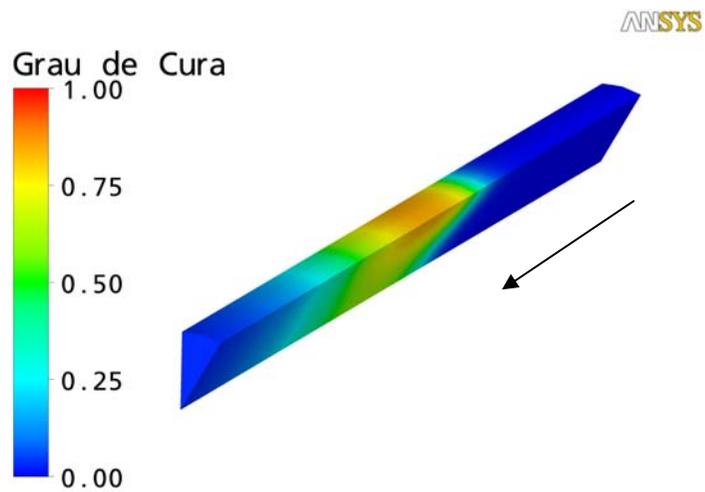
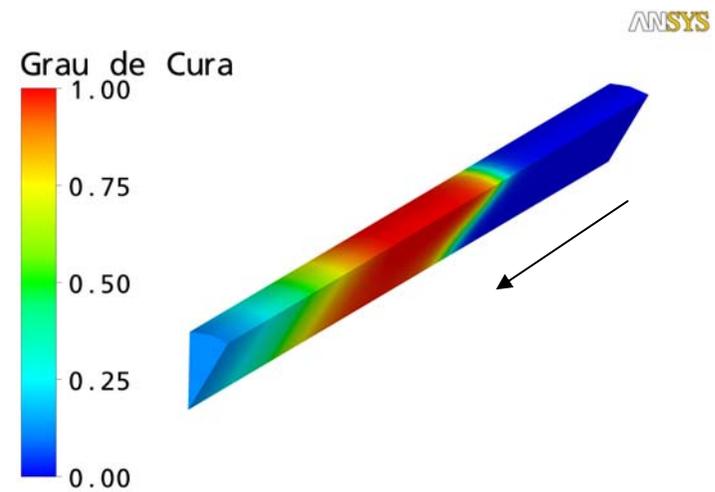


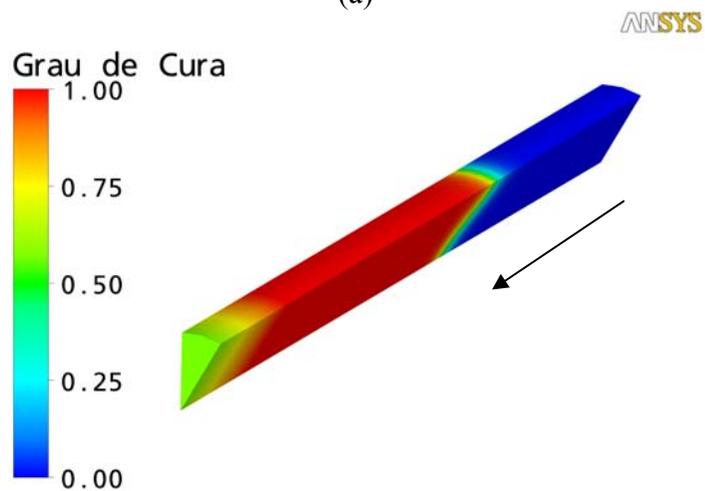
Figura 5. 15. Perfis de temperatura no compósito em: (a) 0,5 min, (b) 1 min, (c) 3 min e (d) 5 min.



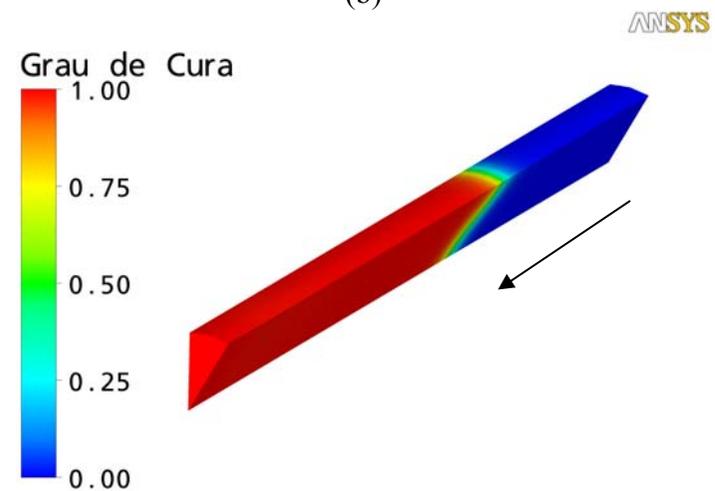
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. 16. Perfís de grau de cura no compósito em: (a) 0,5 min, (b) 1 min, (c) 3 min e (d) 5 min.

Tabela 5. 5. Parâmetros cinéticos do modelo autocatalítico (HAN *et al.*, 1986)

$\Delta H, \text{ J g}^{-1}$	437
$A_1, \text{ min}^{-1}$	$3,412 \times 10^{14}$
$A_2, \text{ min}^{-1}$	$5,167 \times 10^{10}$
$E_1, \text{ cal mol}^{-1}$	$2,557 \times 10^4$
$E_2, \text{ cal mol}^{-1}$	$1,793 \times 10^4$
m	0,58
n	1,42

As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam os resultados de temperatura e de grau de cura em quatro pontos radiais internos do compósito, ao longo do eixo axial, para os mesmos intervalos de tempo descritos anteriormente. O perfil da condição de contorno utilizado no presente trabalho pode ser visualizado na Figura 5.17. Inicialmente, o compósito está sendo aquecido pelo molde, Figuras 5.17 (a) e (b); entretanto, na Figura 5.17 (c) pode ser notada a influência do calor liberado pela reação de cura do compósito. Após cinco minutos, o processo alcança o estado estacionário e o perfil de temperatura não sofre mais alterações com o tempo. Como o processo de cura finaliza na metade inicial do molde, não existe mais nenhum incremento de energia no processo e o compósito tende a entrar em equilíbrio com o ambiente. Assim, na saída do molde, o produto está em temperatura ambiente, o que é excelente.

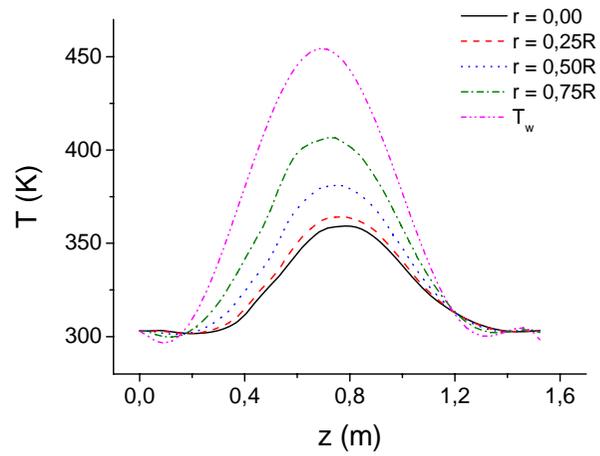
Na Figura 5.18, pode ser observado que, após 1 minuto de processo, a cura total do compósito ocorre entre 0,7 e 0,9 m na direção axial do molde. Entretanto, após cinco minutos, observa-se que um molde de 0,6 m seria suficiente para que todo o

compósito alcançasse uma completa cura no processo. Uma outra observação é o intervalo onde ocorre a reação de cura, aproximadamente entre 0,4 m e 0,6 m, que coincide com a alteração do perfil de temperatura na Figura 5.17.

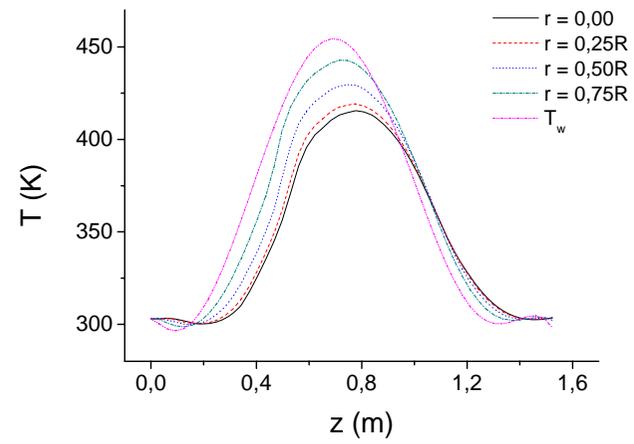
A temperatura do molde e a velocidade de tração são duas variáveis de grande importância no processo. Uma otimização do processo pode levar essas duas variáveis em consideração para obter um produto final com boas qualidades, além de evitar gastos desnecessários de energia, como observado na figura anterior (Figura 5.17).

Para demonstrar a potencialidade do uso do ANSYS-CFX<sup>®</sup> na simulação desse processo, uma geometria mais complexa foi utilizada, Figura 5.19. Nesse esquema, a produção de um compósito com uma geometria do tipo de uma viga no formato H foi abordada. O molde de aquecimento foi considerado, bem como os três aquecedores que se encontram na sua superfície. Devido à simetria do processo, somente um quarto da geometria está representada na figura abaixo. As dimensões utilizadas nas simulações estão descritas na Figura 5.20, considerando um comprimento na direção axial de 1,02m.

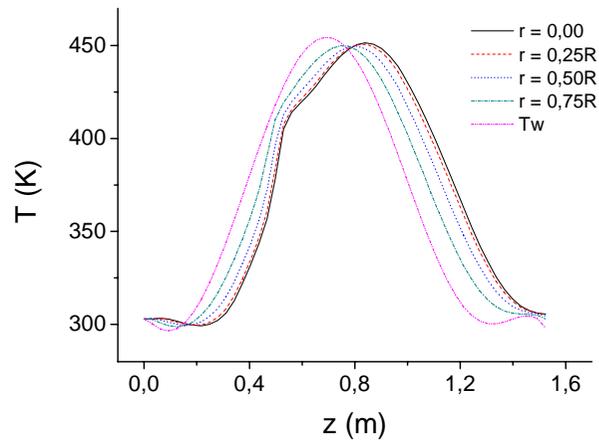
Em consequência da pequena dimensão do molde, um maior número de elementos de volume foi necessário para simular o processo. Para esse caso, o molde utilizou um total de 927.183 elementos, enquanto que o compósito apresentou 317.601. Nos resultados, os fluxos de calor utilizados nos aquecedores 1, 2 e 3 serão referenciados, por simplicidade, como  $Q_1$ ,  $Q_2$  e  $Q_3$ , respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5.21 a 5.23.



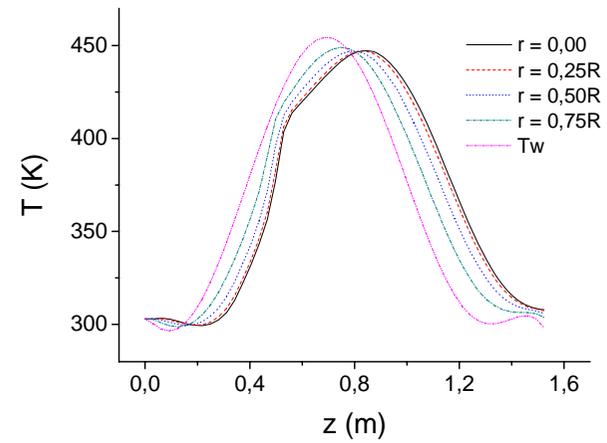
(a)



(b)

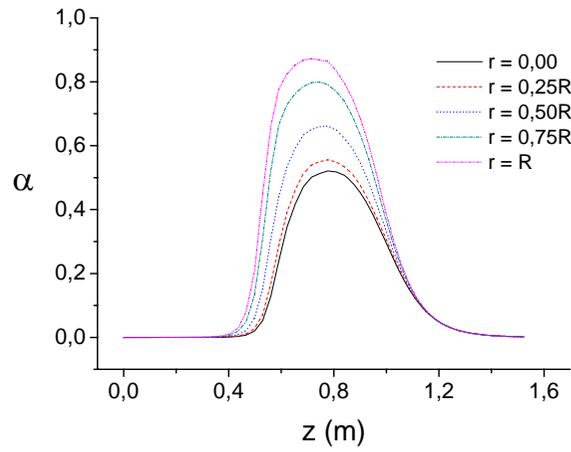


(c)

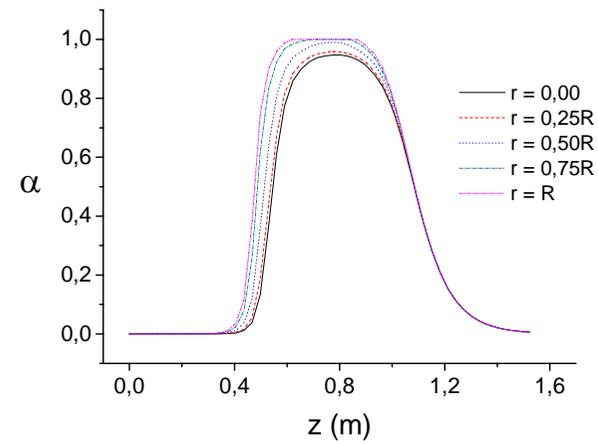


(d)

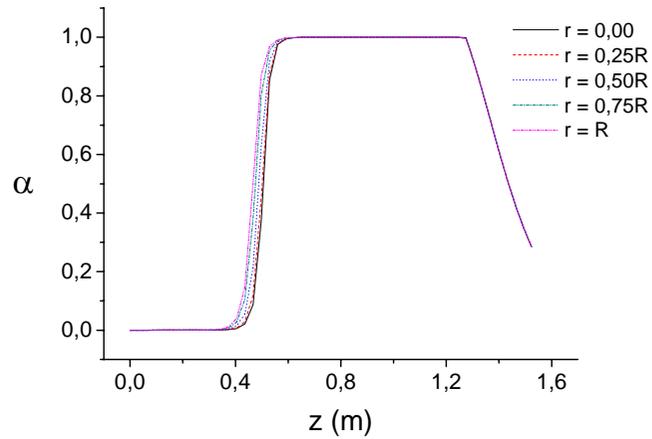
Figura 5. 17. Valores de temperatura no compósito para 4 pontos radiais internos em: (a) 0,5 min, (b) 1 min, (c) 3 min e (d) 5 min.



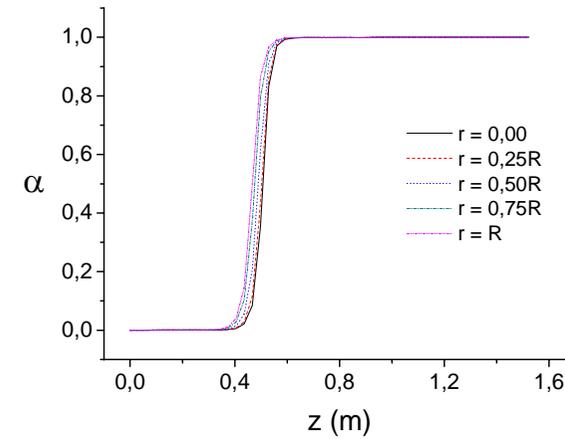
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. 18. Perfis de grau de cura no compósito para 4 pontos radiais internos em: (a) 0,5 min, (b) 1 min, (c) 3 min e (d) 5 min.

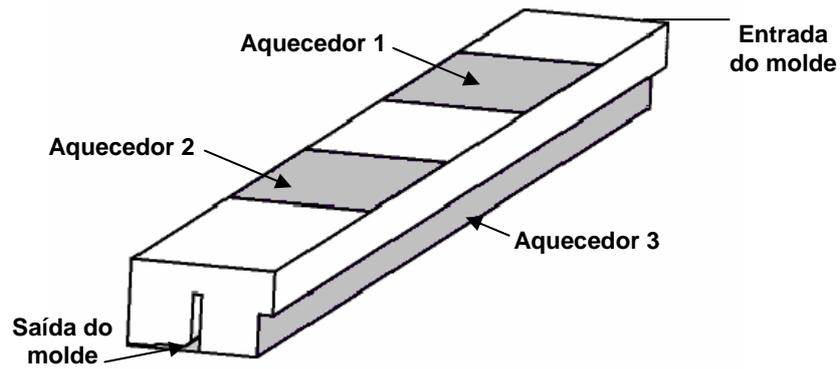
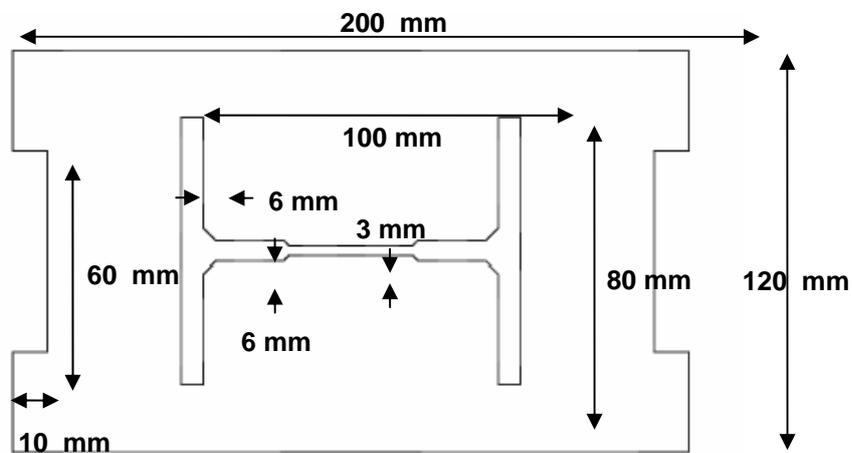
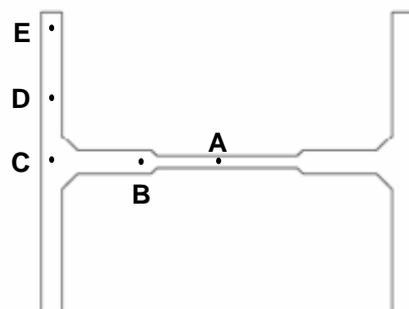


Figura 5. 19. Geometria e contornos da malha utilizada para simulação da viga tipo H.



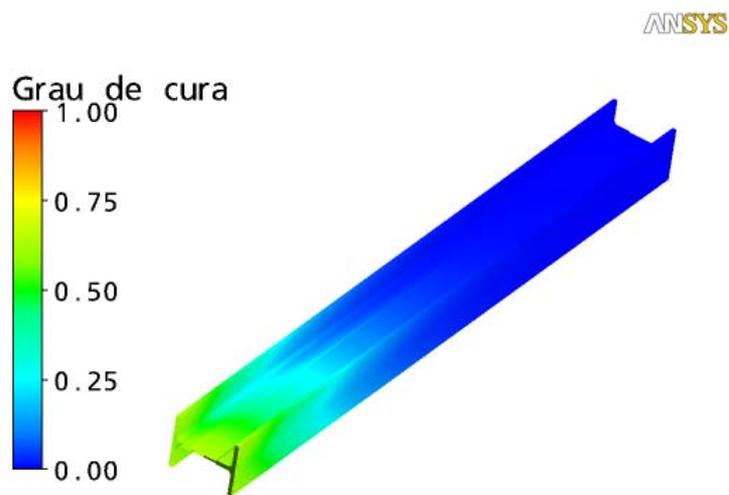
(a)



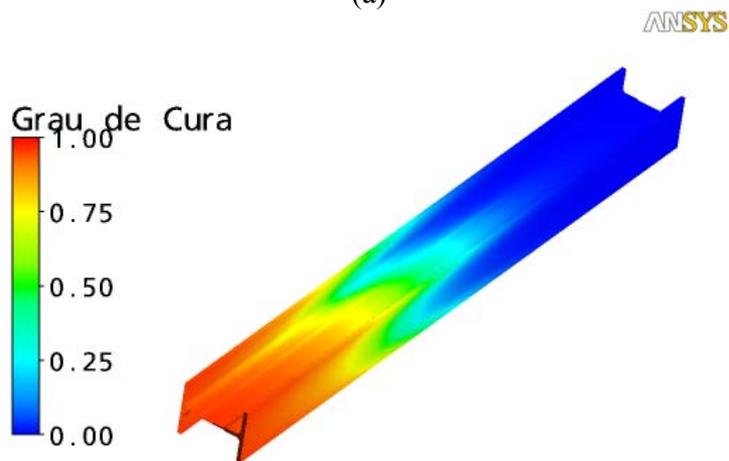
(b)

Figura 5. 20. Segunda geometria utilizada: (a) dimensões da viga utilizada nas simulações e (b) localização dos pontos onde os resultados serão apresentados.

Os resultados obtidos para a primeira configuração de aquecedores, Figuras 5.21 (a), apresenta um material sem elevados gradientes de temperatura e de grau de cura. Contudo, os valores de conversão obtidos, em torno de 60%, estão abaixo dos valores esperados para essa variável. Entretanto, para a segunda configuração, Figura 5.21 (b), os valores alcançados de conversão na saída do molde estão próximos a 100%. Desse modo, o fluxo de calor adotado nessa configuração foi suficiente para curar praticamente todo o compósito, sem ocasionar elevados gradientes de temperatura.



(a)



(b)

Figura 5. 21. Valores de grau de cura obtidos para o compósito. (a)  $Q_1 = Q_2 = 3,2 \text{ kW m}^{-2}$  e  $Q_3 = 3,0 \text{ kW m}^{-2}$  e (b)  $Q_1 = Q_2 = 4,8 \text{ kW m}^{-2}$  e  $Q_3 = 4,5 \text{ kW m}^{-2}$ .

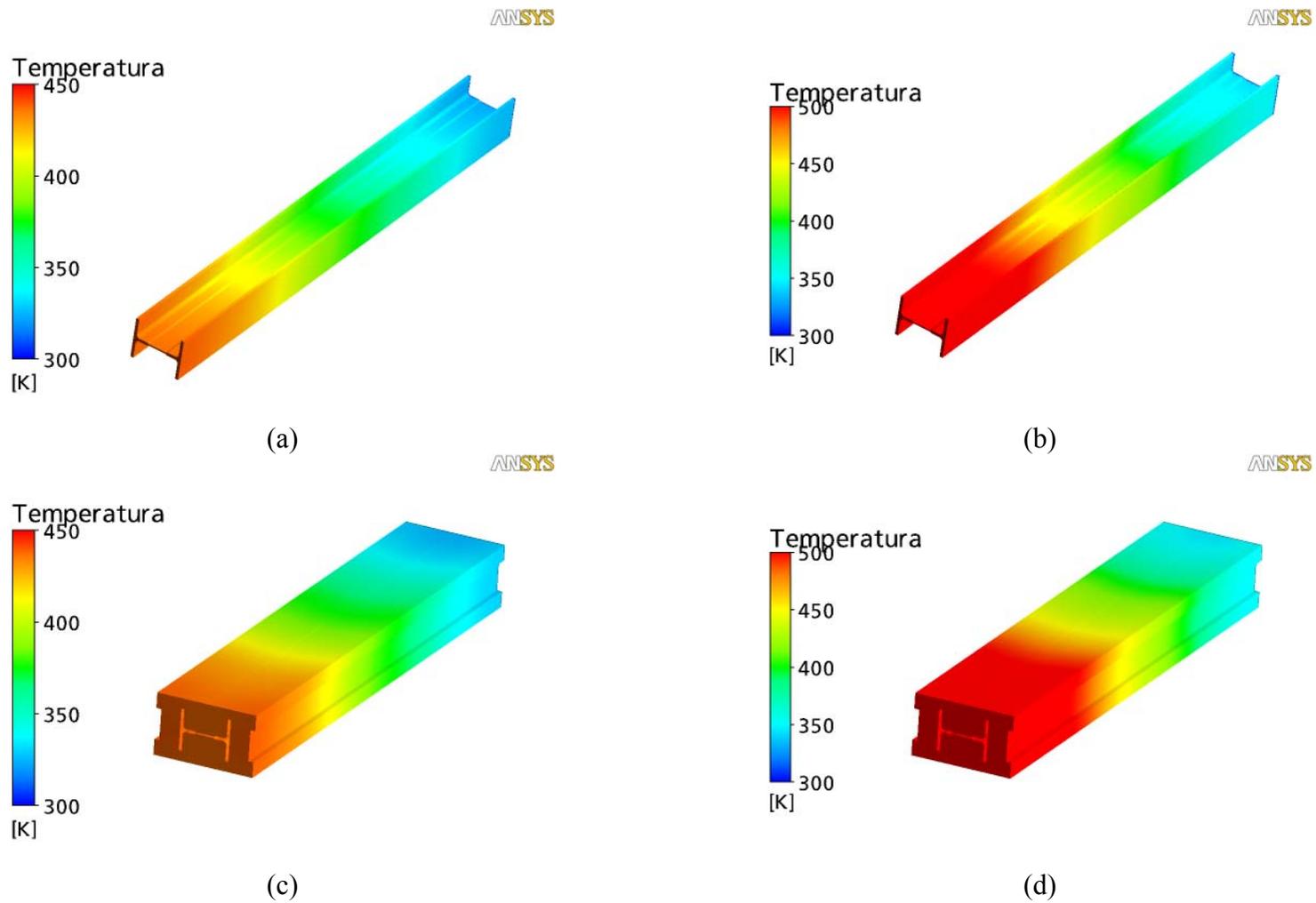
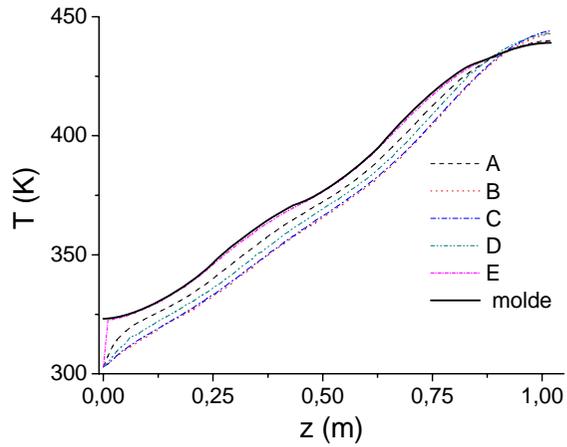
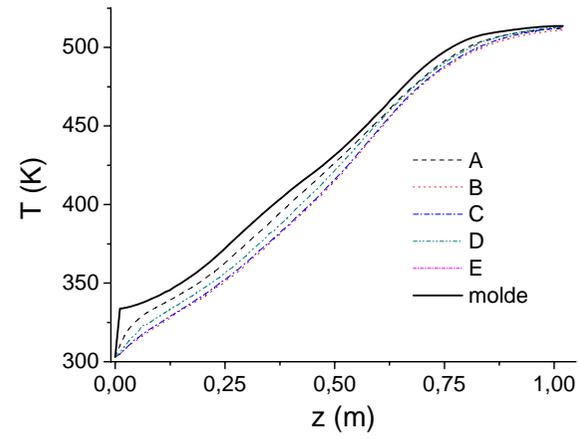


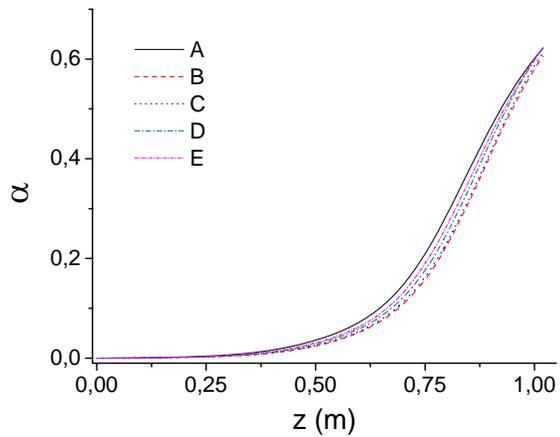
Figura 5. 22. Perfis de temperatura no compósito e molde. (a) temperatura no compósito e (b) temperatura no molde para  $Q_1 = Q_2 = 3,2 \text{ kW m}^{-2}$  e  $Q_3 = 3,0 \text{ kW m}^{-2}$ , (c) temperatura no compósito e (d) temperatura no molde para  $Q_1 = Q_2 = 4,8 \text{ kW m}^{-2}$  e  $Q_3 = 4,5 \text{ kW m}^{-2}$ .



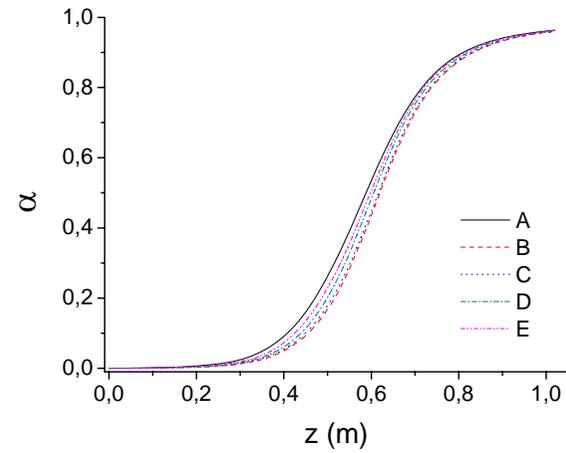
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. 23. Perfis de temperatura e grau de cura no interior do compósito: utilizando  $Q_1 = Q_2 = 3,2 \text{ kW m}^{-2}$  e  $Q_3 = 3,0 \text{ kW m}^{-2}$  (a) temperatura e (b) grau de cura; utilizando  $Q_1 = Q_2 = 4,8 \text{ kW m}^{-2}$  e  $Q_3 = 4,5 \text{ kW m}^{-2}$  (c) temperatura e (d) grau de cura.

A Figura 5.22 apresenta os perfis de temperatura no compósito e no molde para as duas configurações de aquecimento. Como era esperado, temperaturas mais elevadas são alcançadas com a segunda configuração. Um detalhe a ser notado está relacionado com a proximidade dos perfis de temperatura entre o compósito e o molde. Essa característica está relacionada com a alta condutividade térmica apresentada pelo molde de aço inox utilizado na simulação em relação à condutividade térmica do compósito.

Em consequência da sua maior condutividade térmica e, portanto, sua baixa resistência ao fluxo de energia, a temperatura na superfície do molde não se diferencia muito daquela encontrada no compósito. As Figuras 5.23 (a) e (c) apresentam as temperaturas obtidas em cinco pontos internos do compósito, bem como a temperatura na superfície do molde. Podemos observar que as temperaturas no ponto E e na superfície do molde são praticamente iguais, mas apresentam uma pequena variação para os outros pontos internos. Em relação ao grau de cura, pequenas variações em uma mesma seção axial são encontradas.

### ***Processo de Enrolamento Filamentar***

A simulação do processo de enrolamento filamentar utilizando o modelo tridimensional foi realizada. Alguns resultados podem ser observados na Figura 5.24. Contudo, a aplicação dessa metodologia na simulação desse processo não parece ser vantajosa, devido, principalmente, à geometria do compósito produzido. A pequena espessura da tubulação não conduz a elevados gradientes de temperatura; além disso, variações de temperatura na direção axial são desprezíveis.

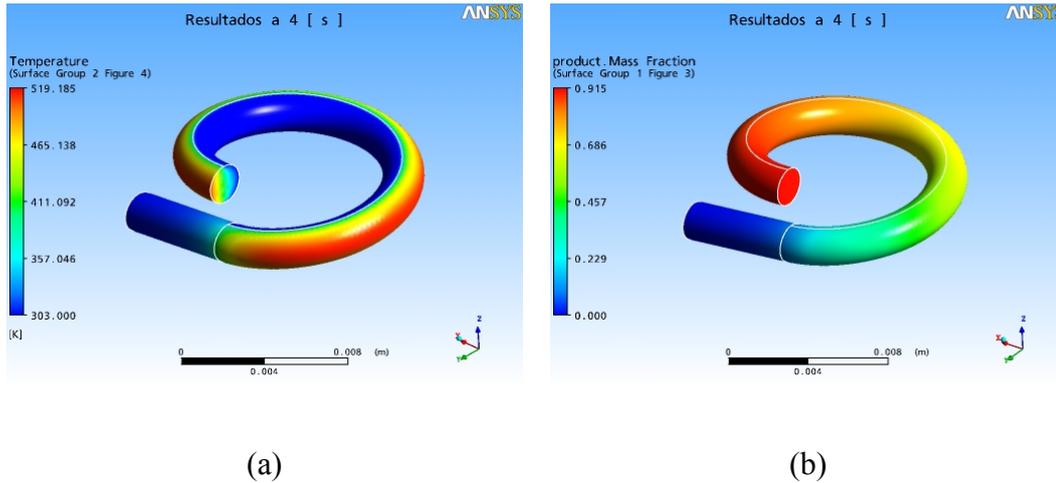


Figura 5. 24. Perfis de (a) temperatura e (b) grau de cura no compósito para o processo de enrolamento filamental.

A velocidade de enrolamento utilizada na simulação não permite que valores elevados de grau de cura sejam obtidos. Valores de grau de cura próximos a unidade necessitariam de um fornecimento de energia radiante na superfície bastante elevado. Além disso, para realizar uma simulação completa do processo de produção seria necessário acoplar vários resultados devido ao enrolamento contínuo da fibra, superposição de camadas, alterações nas condições de contorno, entre outros detalhes. Devido a esses detalhes, o modelo simplificado, cujos resultados foram apresentados na Seção 5.1 deste capítulo, pode ser aplicado para futuros trabalhos relativos a esse processo e foi adotado para realizar a busca por um ciclo ótimo de cura na próxima seção.

### 5.3. Otimização do Processo de Enrolamento Filamental

Alguns resultados sobre a otimização do processo de enrolamento filamental foram obtidos através da adaptação de uma função objetivo proposta por COELHO e CALADO (2002) originalmente aplicada para o processo de pultrusão. O modelo bidimensional foi

utilizado para esta etapa do trabalho devido aos bons resultados apresentados nas seções anteriores. Na função objetivo proposta por COELHO e CALADO (2002), o custo do processo pode ser definido como sendo

$$F_{OBJ} = Q \cdot P_e + \pi R^2 v_z \rho P_p$$

em que  $P_e$  é o preço por unidade de energia consumida,  $P_p$  é o preço do produto por unidade de massa e  $Q$  é a taxa de calor consumido durante a cura do material, dada por

$$Q = \sum_i^{n\Gamma} 2\pi R h k \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{\Gamma_e}$$

sabendo que  $n\Gamma$  é o número de elementos que possui face em  $r = R$ . O somatório definido pela equação acima compreende todos os elementos na superfície do compósito e pode ser interpretado como sendo a taxa líquida de calor na superfície do compósito, sendo positiva quando calor é adicionado ao compósito e negativa caso a taxa de calor gerado pela reação promover a liberação de energia através da superfície.

Essa função descreve o custo do processo de pultrusão para a produção de um compósito cilíndrico e pode ser resumida como sendo:

[custo do processo] = [taxa de calor consumido]  $P_e$  +

[taxa mássica de material utilizado]  $P_p$

Assim podemos definir que

$$[\text{taxa de calor consumido}] = 2\pi RL \left[ k \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_{ext}} \right]$$

$$[\text{taxa mássica de material consumido}] = \pi (r_{ext}^2 - r_{int}^2) \rho \frac{L}{\tau}$$

em que  $L$  é o comprimento do tubo e  $\tau$  é o tempo total de cura.

O valor total de calor fornecido ao molde através de sua superfície foi determinado por COELHO e CALADO (2002) aplicando um somatório no fluxo de calor em todos os elementos da superfície. Uma forma de calcular o valor dessa função objetivo utilizando o modelo bidimensional é utilizar a função objetivo em uma forma diferencial. Nessa forma diferencial, a função objetivo se torna

$$\frac{dF_{obj}}{dt} = 2\pi RL \left[ k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_{ext}} \right] P_e \quad \text{com} \quad F_{obj}(0) = \pi (r_{ext}^2 - r_{int}^2) \rho \frac{L}{\tau} P_p$$

Desta forma, a integração desta função entre os tempos inicial e final fornece o valor da função objetivo para o processo de produção de compósitos por enrolamento filamentar. Assim, essa função foi resolvida juntamente com o modelo do processo, sem a necessidade de etapas posteriores.

Para realizar o adimensionamento da função objetivo, utilizamos as seguintes transformações:

$$\zeta = \frac{t}{\tau} \quad \varsigma = \frac{r}{r_{ext} - r_{int}} \quad \Theta = \frac{(T - T_0)}{T_0} \sigma_1$$

$$\Omega = \frac{F_{obj}}{2\pi L k \tau T_0 P_e} \sigma_1 \quad \chi = \frac{(r_{ext}^2 - r_{int}^2) \rho \sigma_1 P_p}{2k\tau T_0} \frac{P_p}{P_e}$$

Desse modo, a forma final da função a ser minimizada é

$$\frac{d\Omega}{d\zeta} = \frac{\partial \Theta}{\partial \varsigma} \Big|_{\varsigma=1} \quad \text{com} \quad \Omega(0) = \chi$$

Essa equação diferencial foi acoplada ao sistema obtido com o modelo do processo (seção 3.2) e resolvida simultaneamente durante as simulações. O valor dessa função

objetivo no tempo final de cura foi minimizado, utilizando o método heurístico *Particle Swarm Optimization*, com o intuito de obter o ciclo de cura que forneça um menor custo do processo.

Um ciclo de cura comumente utilizado nesse processo está esquematizado na Figura 5.7, em que  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$ ,  $T_{ótima}$  são os quatro tempos que definem o perfil do ciclo de cura e a temperatura ótima de cura. Esses cinco parâmetros foram otimizados pela metodologia adotada.

Um detalhe importante referente à função objetivo é que a forma qualitativa do resultado obtido é a mesma para qualquer sistema. O valor do custo inicial do processo está ligado ao custo da resina empregada e o volume de material utilizado (espessura da tubulação). Essa informação é fornecida como a condição inicial no processo de otimização. Com o início do processamento do compósito, o custo é função do fluxo de energia na direção radial. O valor da função objetivo será incrementado se o fluxo de energia estiver sendo fornecido ao processamento. Esse fenômeno ocorre até que a reação de cura do compósito se inicie. Com a liberação de calor pela reação, o valor da função objetivo diminui visto que o fluxo de calor é negativo por convenção.

Desse modo, é de se esperar que o ciclo ótimo de cura, obtido pela função objetivo, escolha a menor temperatura dentro do intervalo de busca e, assim, pode não fornecer o grau de cura mínimo que o produto deve alcançar no final do seu processamento. Para resolver esse problema, o grau de cura desejado foi inserido como uma penalidade na função objetivo. Matematicamente, a função penalidade adotada pode ser representada pela equação

$$F_{pen} = c(\alpha_{sim} - \alpha^{otimo})^2$$

sendo  $c$  a constante de penalização da função objetivo,  $\alpha_{sim}$  o valor do grau de cura simulado na saída do molde,  $\alpha_{otimo}$  o valor do grau de cura ótimo.

Para a aplicação da metodologia de otimização, os resultados apresentados por CALIUS *et al.* (1990) foram utilizados, Figura 5.25. Nas Figuras 5.25 (a) e (b) são mostrados os perfis de grau de cura e de temperatura para o compósito, respectivamente. O valor alcançado pela função objetivo ao longo de um tempo total de 13 h para essa configuração é mostrado na Figura 5.25 (c).

Um detalhe que pode ser observado na Figura 5.25 é que o compósito alcança uma conversão total na parte inicial do processo, em um tempo em torno de 0,4 (~ 5 horas). Entretanto, com o ciclo de cura adotado, o processo de cura está na fase inicial ocasionando um aquecimento desnecessário do produto até o final do processo. Desse modo, para encontrar um novo ciclo de cura, o procedimento de otimização descrito foi aplicado. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.26.

Uma grande alteração no ciclo de cura é observada. Com essa nova configuração, o grau de cura máximo é atingido em torno de três horas de processamento. Apesar do perfil totalmente diferente no valor da função objetivo, uma pequena melhora no valor da função objetivo é observada no final das 13 h de processamento. Entretanto, podemos observar que um tempo em torno 0,4 (~ 5 horas) o compósito já está totalmente curado e na temperatura ambiente, ou seja, o processo está finalizado.

A metodologia adotada na busca do ciclo ótimo de cura é simples e de um baixo custo computacional. Assim, pode ser utilizada sem maiores dificuldades para otimizar um ciclo de produção industrial. Continuando esse capítulo, os resultados referentes à estimação de parâmetros serão apresentados.

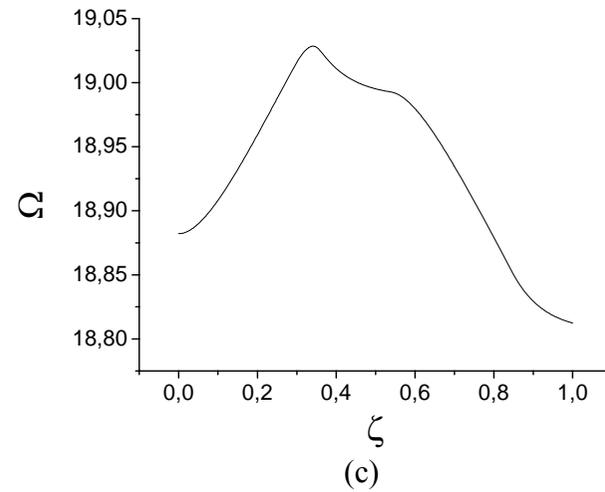
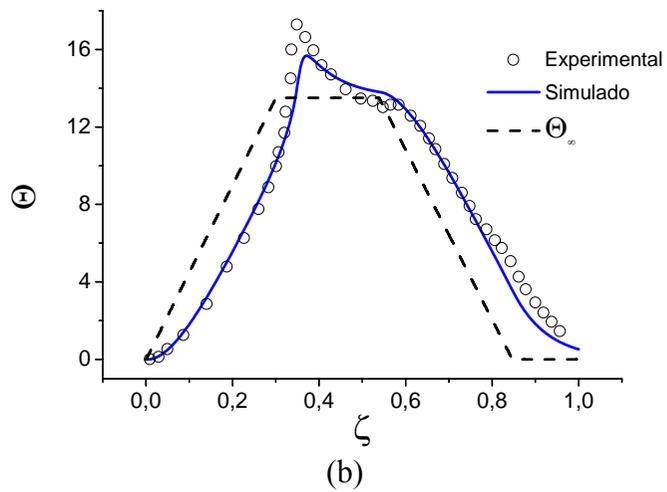
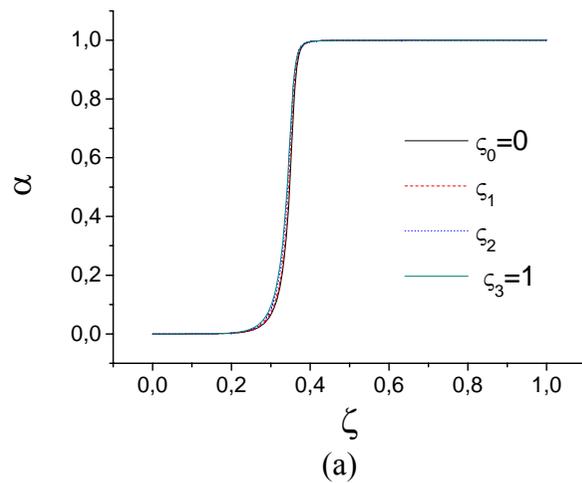


Figura 5. 25. (a) Grau de cura, (b) temperatura e (c) função objetivo do processo de enrolamento filamentar utilizando os parâmetros cinéticos de CALIUS, LEE e SPRINGER (1990).

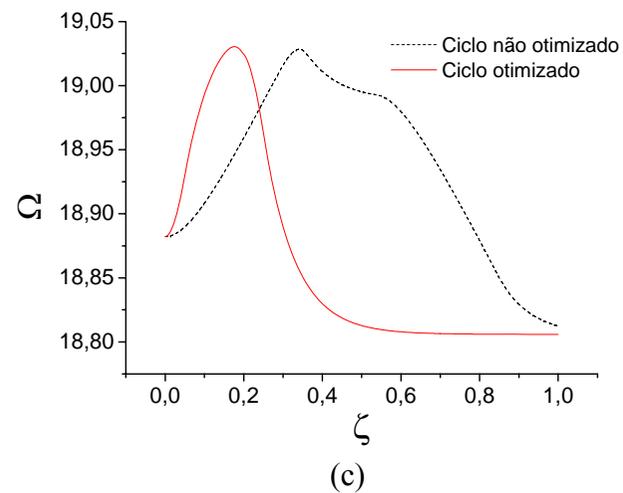
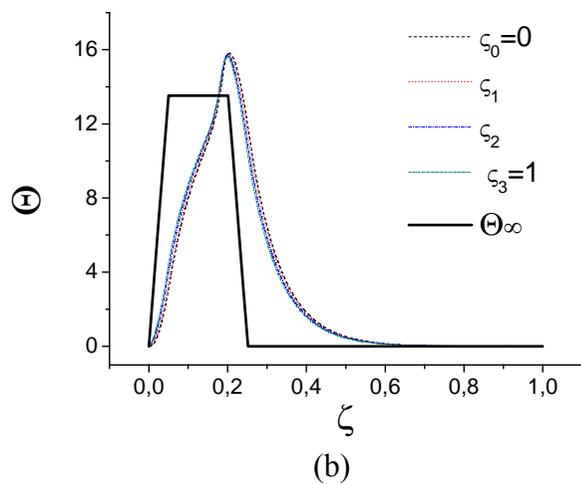
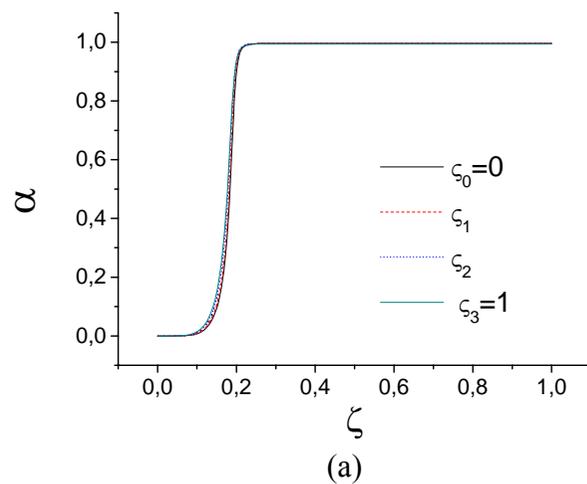
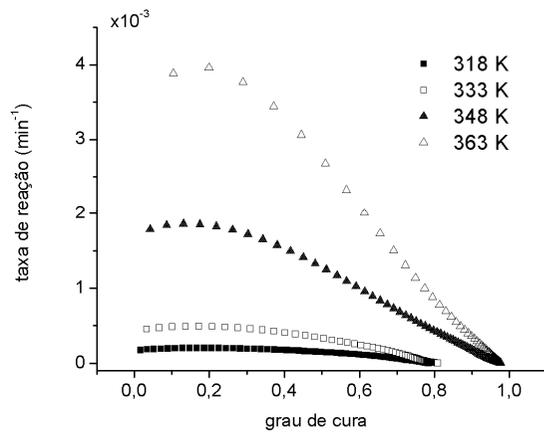


Figura 5. 26. (a) Grau de cura, (b) temperatura e (c) função objetivo do processo de enrolamento filamental com ciclo de cura otimizado.

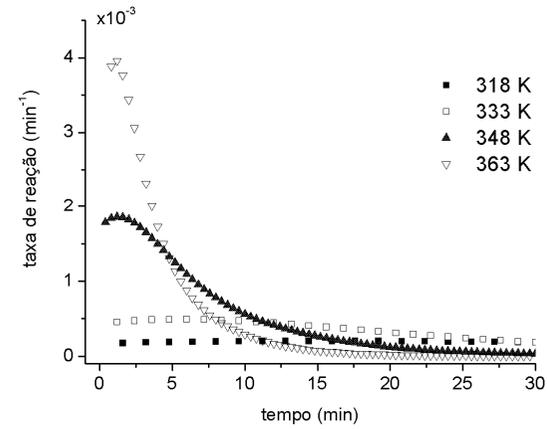
#### 5.4. Estimação de Parâmetros Cinéticos

Para comparar os três métodos, apresentados no Capítulo 3, quatro corridas isotérmicas foram realizadas para um sistema DGEBA/TETA com uma razão estequiométrica de 13 phr. Os resultados experimentais obtidos em 30, 45, 60 e 75 °C estão apresentados na Figura 5.27. Para cada experimento, a entalpia de reação foi determinada pelo valor da área sob a curva experimental utilizando o *software Pyris 7.0* da Perkin-Elmer. Os valores desse parâmetro para cada ensaio isotérmico estão apresentados na Tabela 5.6. Uma característica que pode ser observada é a elevação que os valores das entalpias apresentam em função do acréscimo de temperatura. Como consequência do fenômeno da vitrificação, os calores de reação não atingem o seu valor máximo a baixas temperaturas, o que dificulta a obtenção do valor total desse parâmetro por meio de ensaios isotérmicos.

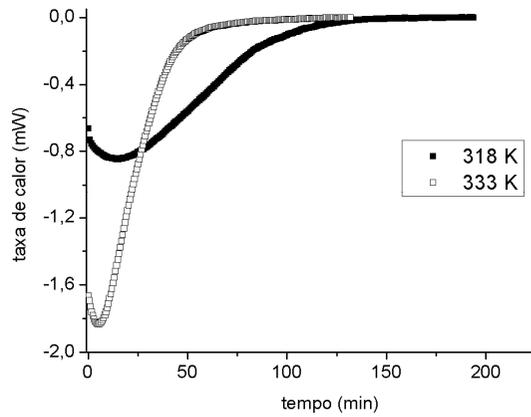
Devido a esse fenômeno, um experimento não-isotérmico no calorímetro é frequentemente utilizado para determinar o calor total de reação para uma resina por meio da área obtida sob a curva. O valor obtido nesse experimento,  $435,75 \text{ J g}^{-1}$ , foi utilizado nas Equações (2.10) e (2.11) para determinar o grau de cura e a taxa cinética de cura apresentada na Figura 5.27. Exclusivamente nesse caso, a taxa de calor foi integrada pelo método de Simpson para se obter o valor da área para um grau intermediário de conversão, e, assim, calcular os valores do grau de cura e de taxa de cura nesse ponto específico. Esses valores foram utilizados na estimação dos parâmetros cinéticos no primeiro método. Para o segundo método, somente a taxa cinética de cura, calculada anteriormente, foi utilizada, sendo o grau de cura obtido após a estimação como resultados da integração. Esses dois métodos realizam o ajuste por meio da função de mínimos quadrados para a taxa cinética de cura.



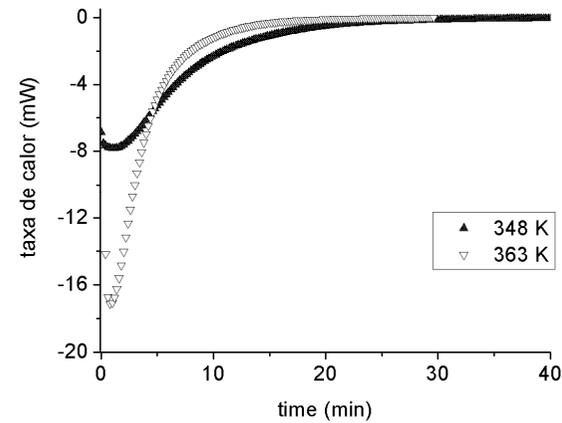
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. 27. Dados experimentais utilizados na estimação dos parâmetros: (a) dados utilizados no método I (b) dados utilizados no método II (c) e (d) dados utilizados no método III.

Para o terceiro método, o ajuste é realizado com a taxa de calor proveniente do DSC; assim, nenhum dado adicional é necessário para estimar os parâmetros cinéticos. Nos dois últimos métodos, um sistema de equações algébrico-diferenciais foi resolvido pela DASSL.

Tabela 5. 6. Calor de reação isotérmico para o sistema DGEBA/TETA

Temperatura (K)	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )
318	- 332,16
333	- 339,36
348	- 407,80
363	- 419,04

Os parâmetros cinéticos foram estimados pelo MAXIMA (NORONHA *et al.*, 1993) utilizando os três métodos descritos no Capítulo 3 e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5. 7. Parâmetros adimensionais estimados pelos três métodos

Parâmetros	Método I	Método II	Método III
$\sigma_1$	22,29	21,06	20,02
$\sigma_2$	25,23	24,86	25,29
$\xi_1$	-0,42	-0,48	-0,38
$\xi_2$	-0,02	-0,38	0,12
m	0,87	0,55	0,87
n	1,59	1,21	1,57

Tabela 5. 8. Valores dimensionais estimados pelos três métodos

Parâmetros	Método I	Método II	Método III
$E_1$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	60,22	56,91	54,09
$E_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	68,16	67,17	68,32
$A_1$ (min <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-8</sup>	1,05	0,29	0,11
$A_2$ (min <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-9</sup>	2,98	1,45	3,65
m	0,87	0,56	0,87
n	1,59	1,21	1,57

Uma comparação entre os valores previstos e os dados experimentais em cada temperatura está apresentada nas Figuras 5.28 a 5.30, para os três métodos, respectivamente. As regiões de confiança desses parâmetros podem ser observadas nas Figuras 5.31 a 5.33. Como pode ser notado, os resultados obtidos pelos diferentes métodos apresentam uma pequena variação. Um bom ajuste é obtido entre os dados experimentais e valores estimados para os três métodos. Entretanto, os melhores resultados são obtidos pelo terceiro método.

Os pontos experimentais utilizados como comparação na Figura 5.30 foram corrigidos utilizando a nova entalpia de reação estimada pelo método III. Essa correção foi necessária visto que o método III realiza a estimação da entalpia de reação juntamente com os parâmetros cinéticos. Além disso, o terceiro método não precisa calcular a taxa de cura durante a estimação, pois o ajuste é realizado diretamente com a taxa de calor. A taxa de cura foi calculada para o método III nesta etapa da tese somente para fins de comparação com os outros métodos. A previsão dos valores experimentais pelo terceiro método é melhor em comparação com os outros dois métodos; além disso, esse método apresentou o menor valor da função objetivo.

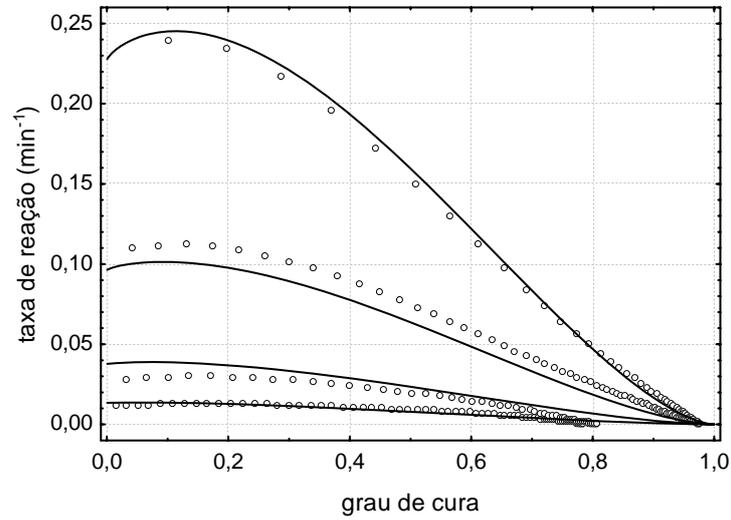


Figura 5. 28. Dados experimentais e taxa de cura estimada pelo método I: (o) taxa de cura experimental e (—) taxa de cura estimada.

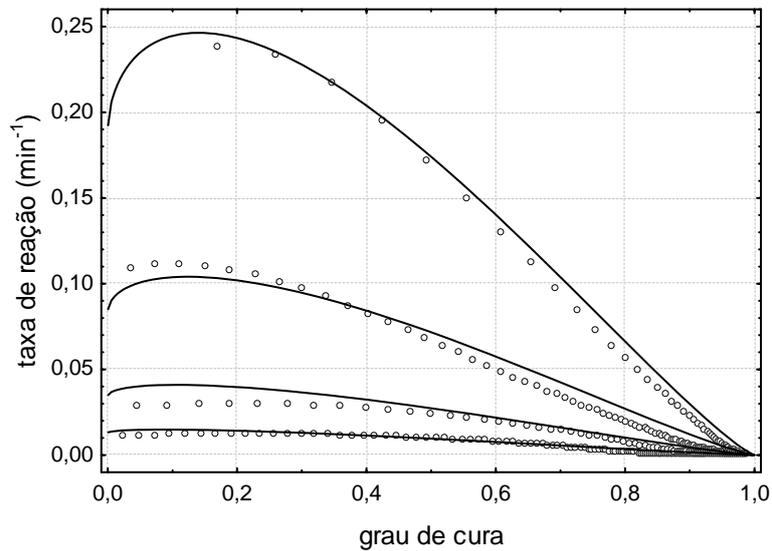


Figura 5. 29. Dados experimentais e taxa de cura estimada pelo método II: (o) taxa de cura experimental e (—) taxa de cura estimada.

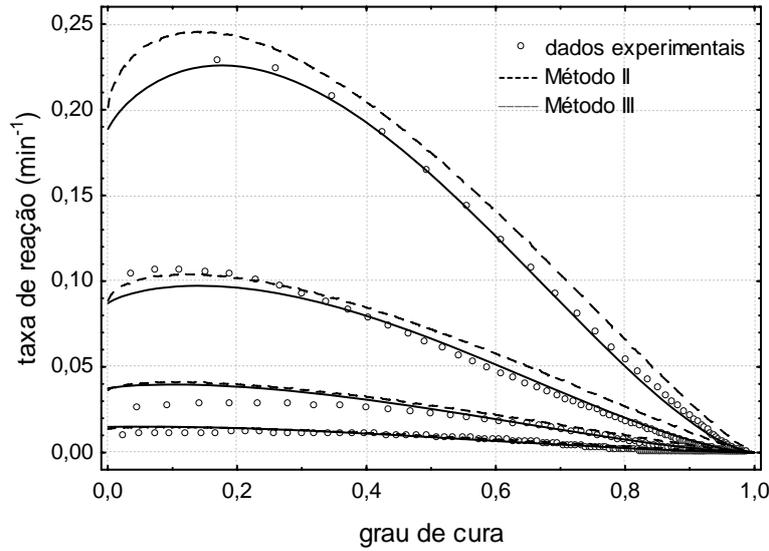
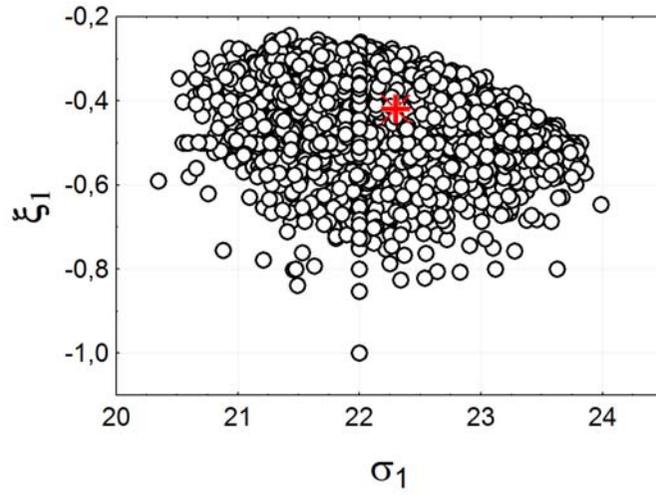


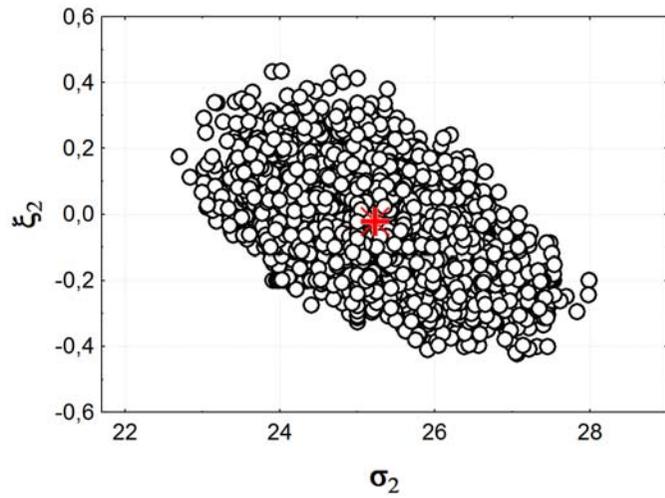
Figura 5. 30. Dados experimentais e taxa de cura estimada pelo método III: (o) taxa de cura experimental e (—) taxa de cura estimada.

Outro caminho para realizar a comparação dos parâmetros estimados pelos três métodos pode ser realizado pelos limites de confiança dos parâmetros. O adimensionamento utilizado no modelo autocatalítico proporciona uma diminuição da correlação entre os parâmetros e, conseqüentemente, do erro associado ao processo de estimação. As regiões de confiança obtidas pelo PSO, Figuras 5.31 a 5.33, foram determinadas utilizando-se o valor mínimo encontrado pela função de mínimos quadrados, Equações (3.3) ou (3.9), e um nível de 95% de confiança. O conjunto de parâmetros que compõem a região de confiança foi escolhido utilizando a Equação (5.1) (SCHWAAB *et al.*, 2007).

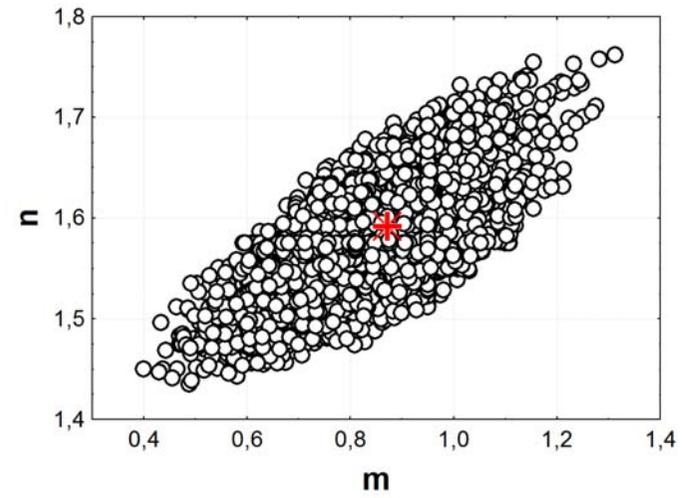
$$C_R(p) \leq C_R(p^*) \left( 1 + \frac{n_p}{n - n_p} F_{n_p, n - n_p}^{1 - \delta} \right) \quad (5.1)$$



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 31. Região de confiança dos parâmetros, encontrada pelo método I usando o PSO (a cruz refere-se ao parâmetro estimado).

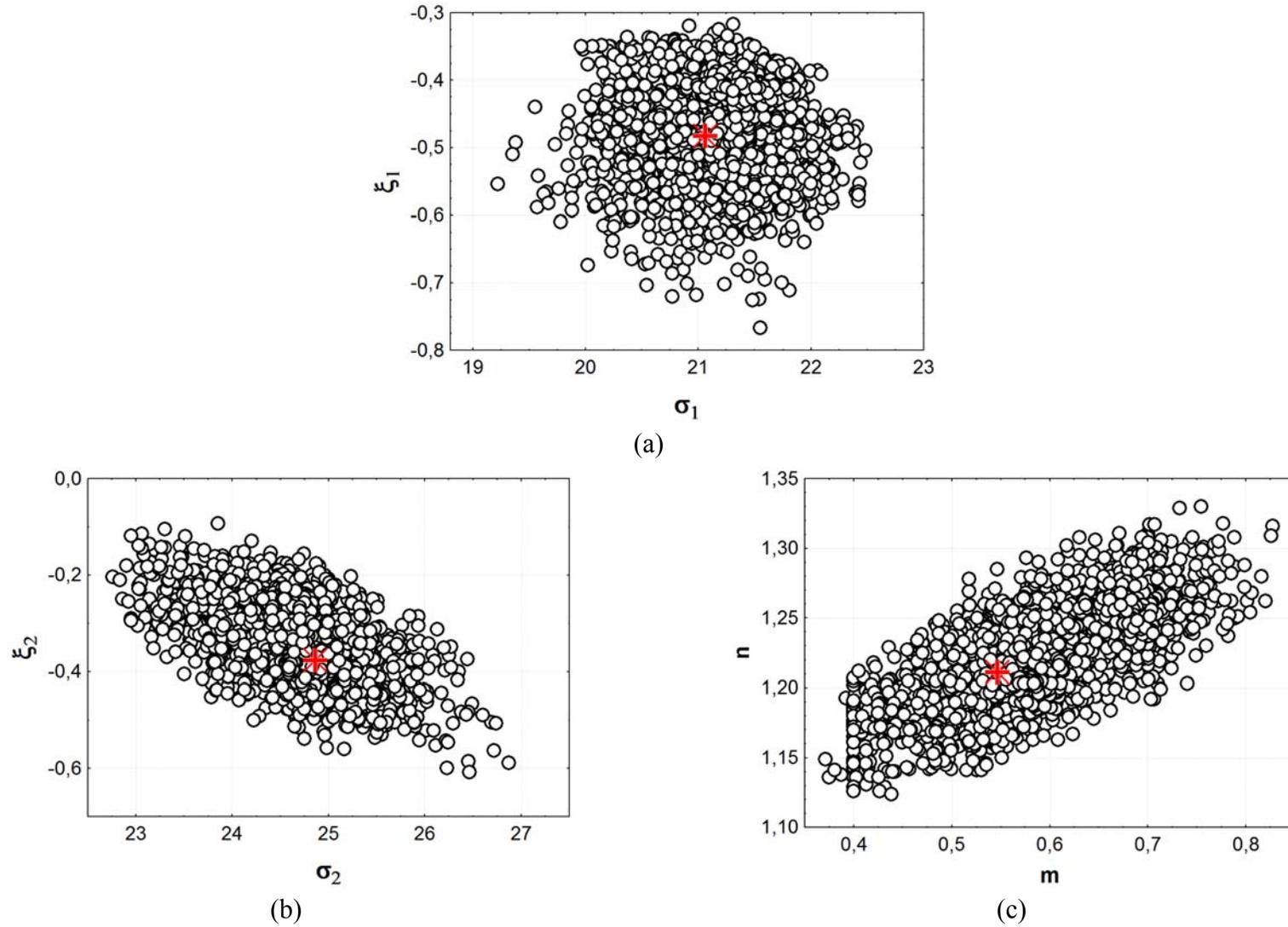
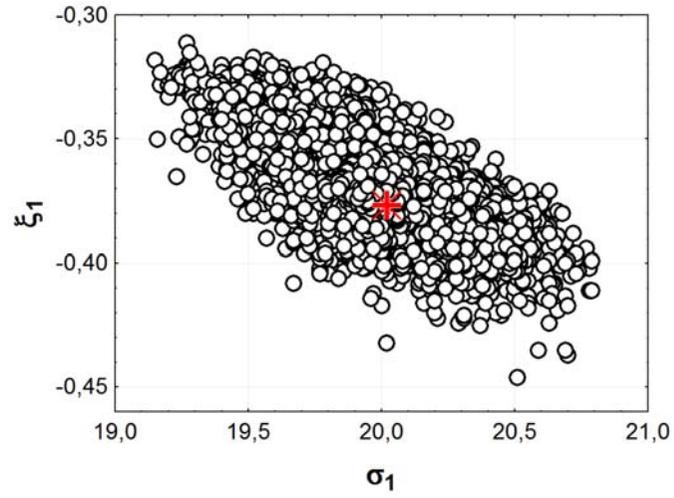
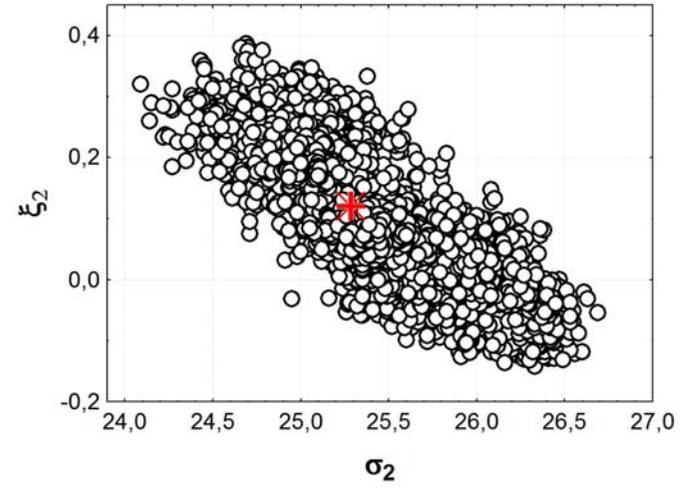


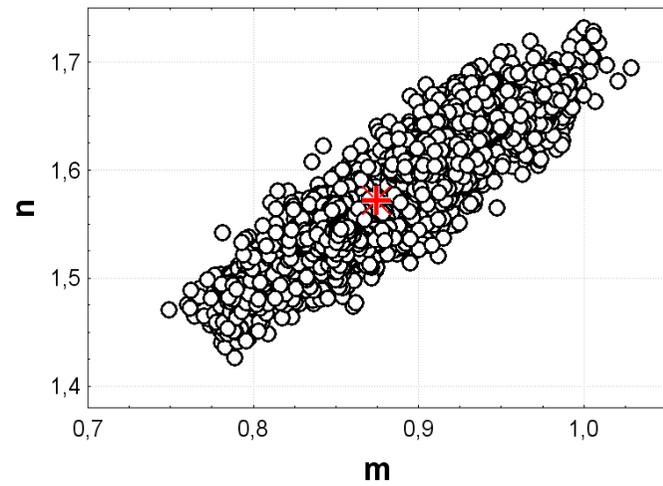
Figura 5. 32. Região de confiança dos parâmetros, encontrada pelo método II usando o PSO (a cruz refere-se ao parâmetro estimado).



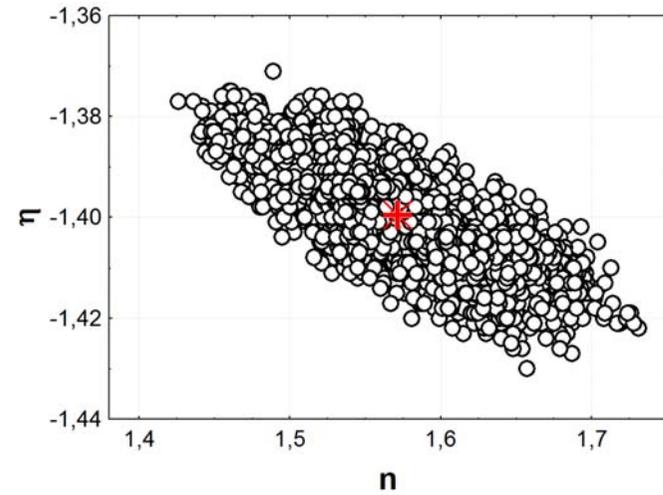
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. 33. Região de confiança dos parâmetros, encontrada pelo método III usando o PSO (a cruz refere-se ao parâmetro estimado).

em que  $p^*$  é um vetor que contém os parâmetros ótimos obtidos da estimação,  $p$  é um vetor com os parâmetros a serem testados,  $n_p$  é o número de parâmetros estimados,  $n$  é o número total de dados e  $F_{n_p, n-n_p}^{1-\delta}$  é a distribuição  $F$  com  $n_p$  e  $n - n_p$  graus de liberdade, com um nível de confiança de  $1 - \delta$ .

Essa equação, deduzida para modelos lineares, não encontra a região de confiança exata dos parâmetros, mas é uma boa aproximação em contraposição à elíptica, na qual o valor ótimo dos parâmetros se encontra no centro e os limites de confiança são distribuídos simetricamente (SCHWAAB, 2005).

Os parâmetros estimados por todos os métodos estão dentro de uma faixa de variação de 11%, com exceção dos parâmetros  $m$  e  $n$  estimados pelo método II, os quais possuem uma diferença percentual em relação ao método III de 38 e 23%, respectivamente. As regiões de confiança dos parâmetros possuem áreas em comum, o que fornece a indicação que os parâmetros não são estatisticamente diferentes, com exceção do parâmetro  $m$  obtido pelo segundo método.

Os valores para a energia de ativação estão dentro de uma faixa de 40 - 80 kJ mol<sup>-1</sup> para todos os métodos, os quais estão em concordância com valores comumente encontrados na literatura (ROSU *et al.*, 2001, CATALANI e BONICELLI, 2005, BARRAL *et al.*, 2000a). Por outro lado, as ordens de reação encontradas pelos métodos I, II e III foram 2,4, 1,7 e 2,4, respectivamente. A diferença encontrada na ordem de reação pelo método II está relacionada com o parâmetro  $n$ . Pode ser observado na Figura 5.32 (c) que a região de confiança desse parâmetro não possui áreas em comum com as Figuras 5.31 (c) e 5.33 (c). Desse modo, o parâmetro  $n$  estimado pelo método II não é estatisticamente igual àquele estimado pelos outros dois métodos. O terceiro método realiza também a estimação da entalpia de reação, cujo valor adimensional foi -1,4, Figura 5.33 (d), que corresponde a

454,89 J g<sup>-1</sup>, Figura 5.34 (a). A região de confiança desse parâmetro fornece os limites de confiança para a entalpia de reação dentro da faixa de -465 a -445 J g<sup>-1</sup>. A entalpia de reação, obtida pelo ensaio não isotérmico do DSC e utilizada para o cálculo da taxa de reação usada no processo de estimação pelos métodos I e II, estava fora da região de confiança encontrada pelo método III. Essa característica mostra uma vantagem do terceiro método, em que a entalpia de reação é determinada com maior confiabilidade, além da obtenção da região de confiança desse parâmetro.

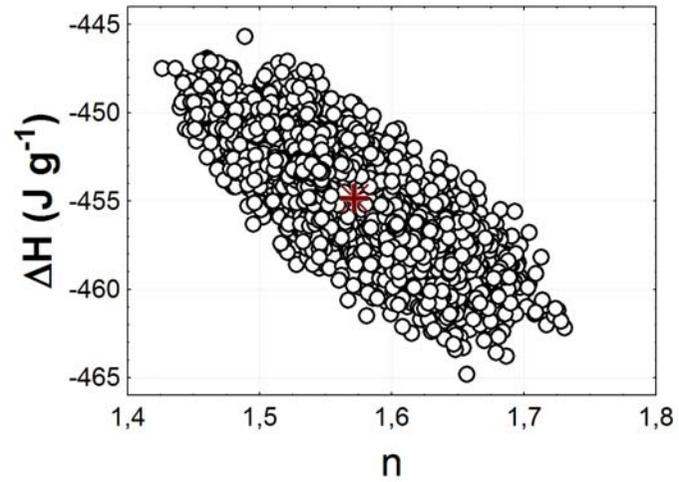
O principal motivo para a utilização da temperatura de referência, bem como das variáveis modificadas, foi o de diminuir o efeito provocado pela correlação entre os parâmetros estimados. Devido à elevada correlação que existe entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação na equação de Arrhenius, a região de confiança dos parâmetros adota uma forma estreita e não elíptica. A influência da correlação entre os parâmetros, estimados sem a adoção de uma temperatura de referência apropriada, na região de confiança pode ser visualizada nas Figuras 5.34 (b) e (c). O uso do modelo modificado, com a adequada escolha da temperatura de referência, diminui as correlações, como pôde ser observado nas Figuras 5.31 a 5.33, além de minimizar o erro do processo de estimação.

Como uma continuação deste trabalho, foi averiguada a aplicabilidade do método III para a estimação dos parâmetros de cura para o caso não-isotérmico. Com esse intuito, foram realizados novos experimentos, tanto isotérmicos quanto não-isotérmicos, com a mesma formulação da resina. Nessa nova etapa, a faixa de realização dos experimentos isotérmicos foi modificada para se situar entre 60 e 120 °C. Isso foi realizado com a finalidade de diminuir a diferença de temperatura que os experimentos são submetidos, pois no caso não-isotérmico a faixa de realização do experimento está entre 0 e 250 °C. Os novos experimentos foram conduzidos a 60, 80, 100 e 120 °C para o caso isotérmico e de 0 a 250 °C com as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min<sup>-1</sup> para o caso não-isotérmico.

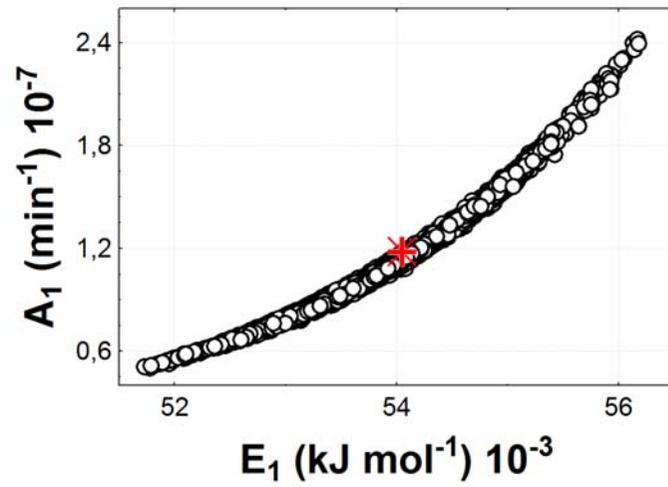
Para os ensaios isotérmicos, a utilização de temperaturas acima de 120 °C tornou inviável a medida experimental dos valores da taxa de calor; logo, esse foi o limite superior utilizado para a análise isotérmica. Esse detalhe faz com que os dados experimentais utilizados na estimação dos parâmetros para o caso isotérmico sejam obtidos numa faixa de temperatura diferente daquela utilizada para o caso não isotérmico. Enquanto os dados não isotérmicos cobrem uma faixa de temperatura de 0 a 250 °C, os isotérmicos estão entre 60 a 120 °C. Essa diferença é um dos grandes problemas para se comparar os parâmetros cinéticos estimados a partir dos dados isotérmicos e não isotérmicos.

Antes de aplicar o método III aos dados experimentais, foi realizado um estudo prévio, com a aplicação de três métodos já apresentados no Capítulo 2: o método de Ozawa, Equação (2.31), o método de Kissinger, Equação (2.35), e o método isoconversional, Equação (2.40).

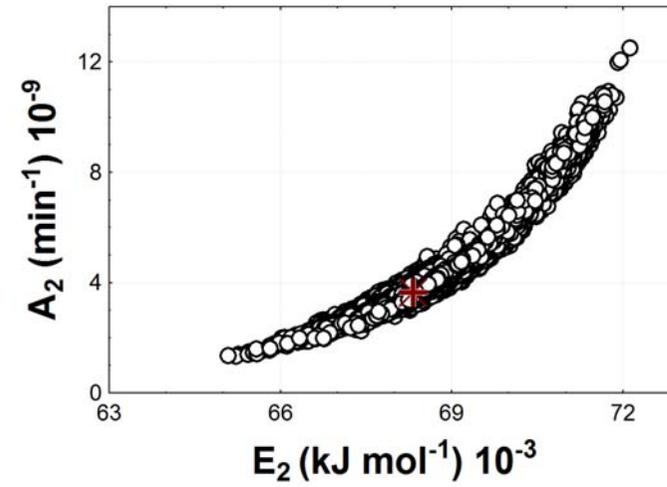
Os resultados obtidos pela aplicação do método de Ozawa e Kissinger estão apresentados nas Figuras 5.35 e 5.36, respectivamente. O valor da energia de ativação encontrado foi 63,17 kJ mol<sup>-1</sup> (Ozawa) e 57,00 kJ mol<sup>-1</sup> (Kissinger) e o erro associado a essas medidas foi determinado pela propagação do erro do coeficiente angular determinado por cada método. Podemos observar a boa aquiescência entre os resultados obtidos pelos dois métodos. Esses métodos são bastante simples e proporcionam uma boa estimativa do valor real do parâmetro. É de se esperar, entretanto, que nesse caso as estimativas fornecidas por esses métodos estejam relacionadas com a primeira energia de ativação do modelo autocatalítico. Deve ser enfatizado que esses métodos somente determinam uma energia de ativação, sendo que o modelo que descreve a taxa de reação para esse tipo de sistema (DGEBA/TETA), como comentado anteriormente, possui duas constantes de taxa.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 34. Parâmetros dimensionais estimados para a resina DER 331 e suas regiões de confiança.

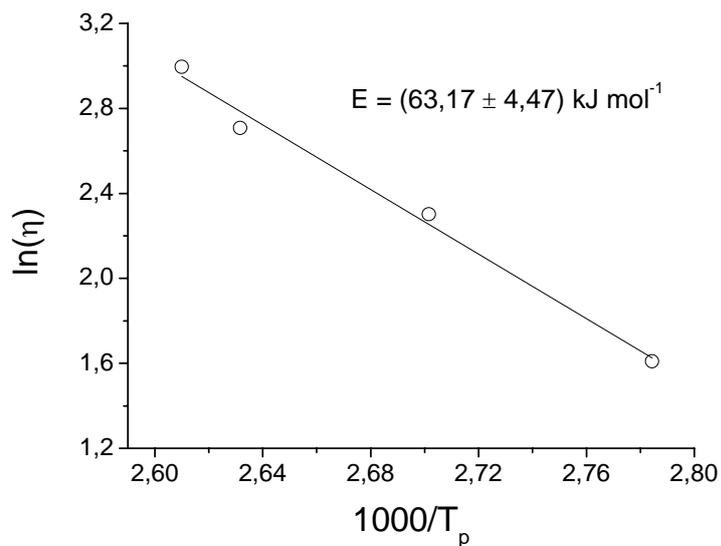


Figura 5. 35. Aplicação do método de Ozawa para os dados não-isotérmicos.

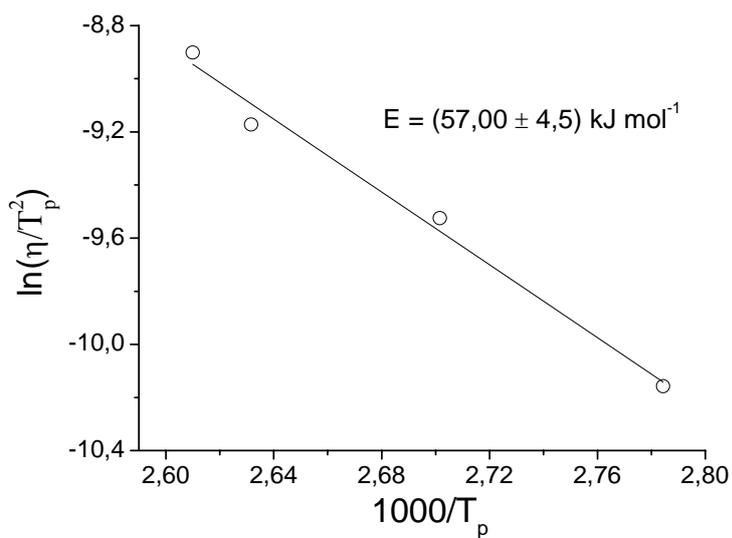


Figura 5. 36. Aplicação do método de Kissinger para os dados não-isotérmicos.

A aplicação do método isoconversional também foi realizada. Contudo, a aplicação desse método requer o conhecimento do valor da temperatura para cada taxa de aquecimento em cada ponto de conversão constante. Para encontrar esses valores, a taxa de calor foi integrada pelo método de Simpson, como já descrito nesta seção, e o valor da temperatura

foi encontrado por uma interpolação linear. Os valores obtidos estão apresentados na Figura 5.37.

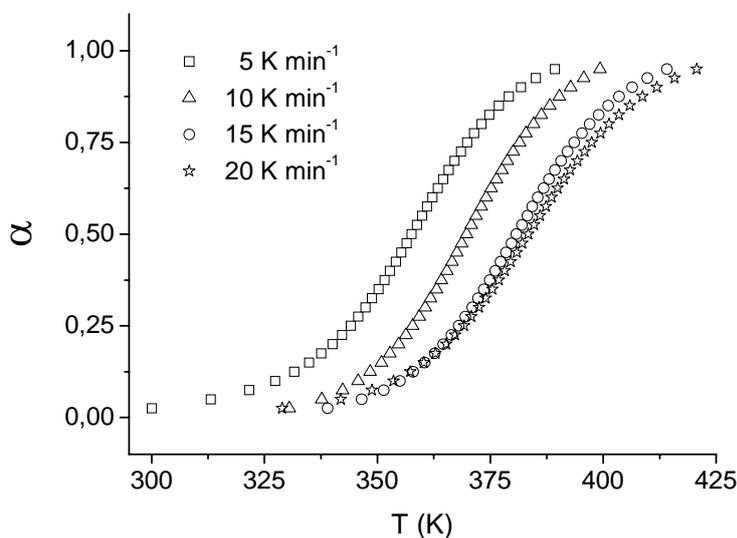
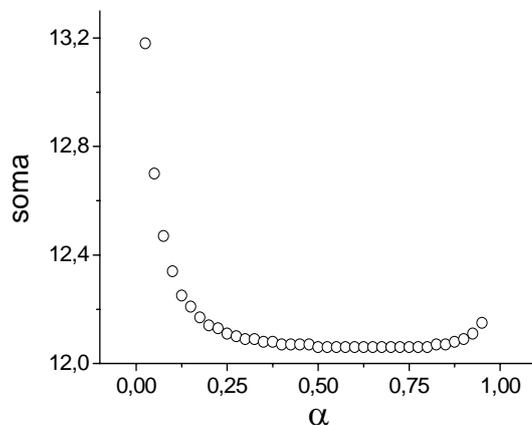


Figura 5. 37. Valores de temperatura utilizados para o método isoconversional.

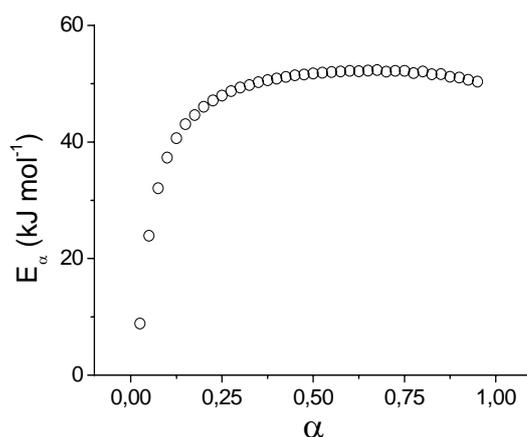
Esses valores foram inseridos na Equação (2.40) e a dependência da energia de ativação com o grau de cura foi determinada. Para realizar uma verificação do método, o valor mínimo do somatório obtido durante o cálculo da energia de ativação está apresentado na Figura 5.38 (a). A Figura 5.38 (b) apresenta os valores da energia de ativação encontrados para o sistema reacional.

De acordo com a teoria desenvolvida para o método isoconversional, a variação da energia de ativação está relacionada com modificações no mecanismo, nesse caso, mais precisamente com o início do processo de cura, pois, segundo os autores, esta etapa do processo seria regida por baixos valores da energia de ativação (VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 1999, SBIRRAZZUOLI *et al.*, 2000, SBIRRAZZUOLI *et al.*, 2006, JABLONSKI *et al.*, 2008). Entretanto, os valores mais baixos da energia de ativação estão

relacionados com os maiores valores encontrados no somatório, ou seja, com um maior erro de estimação.



(b)



(a)

Figura 5. 38. Resultados do método isoconversional (a) valor mínimo do somatório e (b) energia de ativação.

O método isoconversional também poderia ser concebido adotando uma energia de ativação constante. Desse modo, seria calculado um único valor de energia de ativação que minimizasse o somatório definido pela Equação (2.40). O valor encontrado foi 44,40 kJ mol<sup>-1</sup>, que poderia ser considerado como um valor médio dos valores na Figura 5.38 (b). Em resumo, com os resultados apresentados, foram encontrados os valores de energia de

ativação em uma faixa de 44 a 63 kJ mol<sup>-1</sup>. Não se pode afirmar com precisão qual é o valor verdadeiro do parâmetro, mas esses resultados fornecem uma estimativa desse valor.

Na sequência, a aplicação do método III, para o caso isotérmico e não-isotérmico, foi realizada. De uma forma simplificada, a estimação dos parâmetros cinéticos do modelo autocatalítico e da entalpia de reação pelo método III consiste na determinação do conjunto de parâmetros que satisfaz a equação abaixo

$$m_e c_p \frac{dT}{dt} = m_e (-\Delta H) \frac{d\alpha}{dt} - Q$$

Um detalhe pode ser destacado com relação ao termo de acúmulo no balanço de energia,  $mc_p dT/dt$ . Como a taxa de aquecimento,  $\phi$ , para cada experimento não-isotérmico é constante, a taxa de calor medida ( $Q$ ) na ausência de reação, ou seja, com  $d\alpha/dt = 0$ , será numericamente igual a  $mc_p\phi$ . Na Tabela 5.9, pode ser observada a proximidade entre os valores teóricos calculados para cada taxa de aquecimento e os valores experimentais medidos para esse termo. No cálculo foi adotado o valor de  $c_p$  constante e igual a 1 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. A adequação entre esses valores é um indício que esses dados experimentais podem ser ajustados pelo balanço de energia.

Os dados experimentais foram então ajustados ao sistema formado pelas Equações (3.12) a (3.14), Figuras 5.39 e 5.40, e as regiões de confiança obtidas estão apresentadas nas Figuras 5.41 e 5.42. Os valores dos parâmetros estimados estão apresentados na Tabela 5.10.

Os parâmetros estimados apresentaram uma boa previsão dos resultados experimentais, com exceção do caso isotérmico a 333 K. Essa diferença pode estar associada a vários fatores, tais como baixos valores da taxa de calor nessa temperatura, bem como com a homogeneidade do sistema resina/agente reticulante.

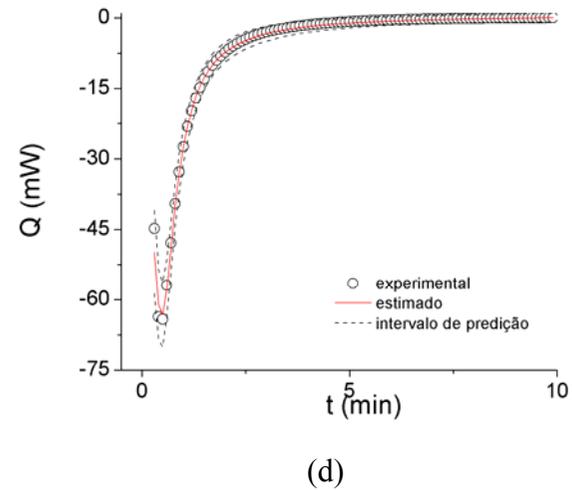
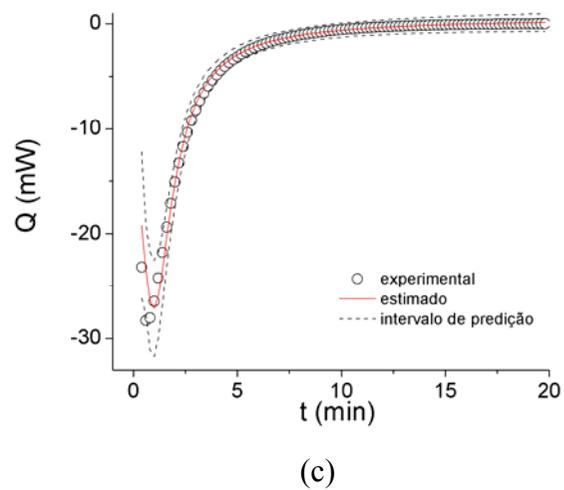
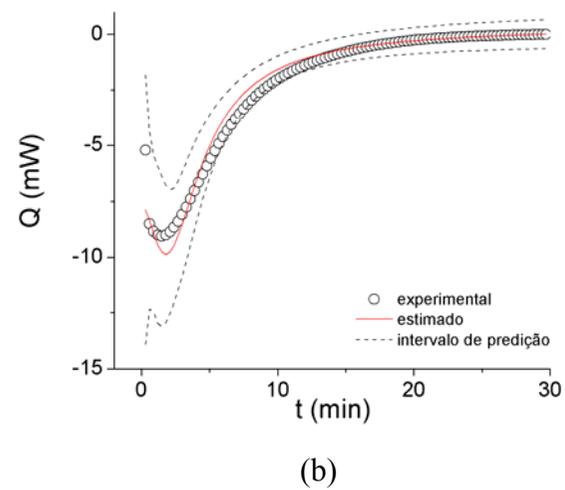
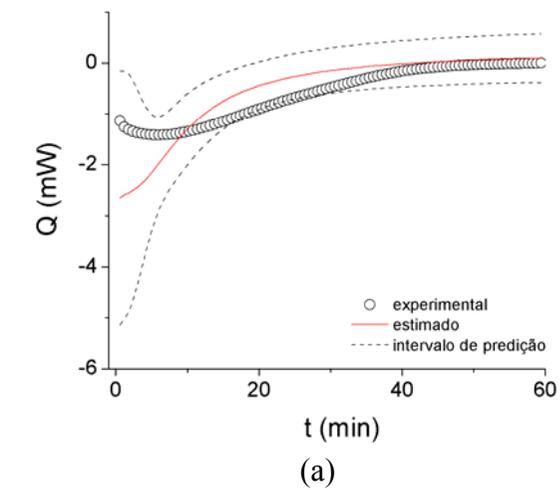
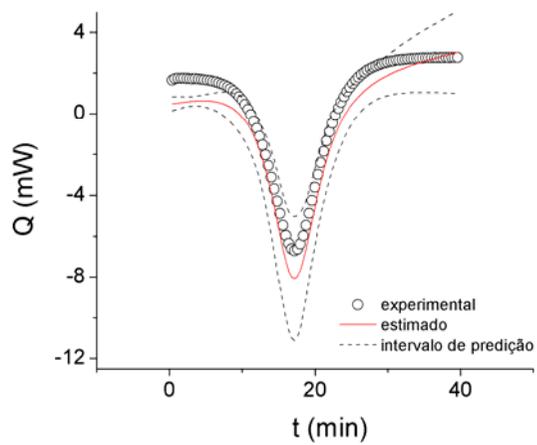
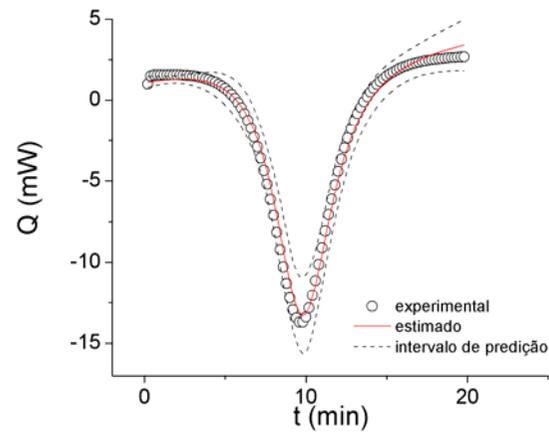


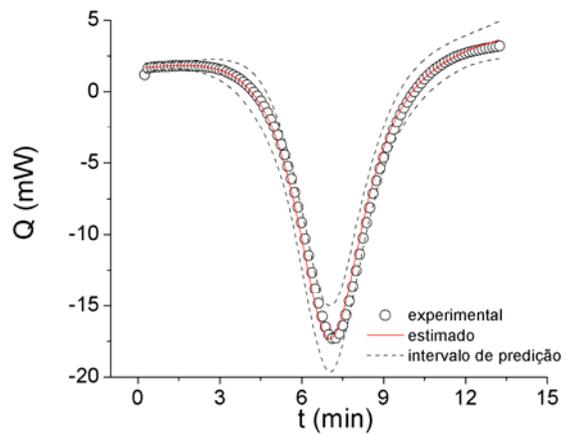
Figura 5. 39. Resultados teóricos e experimentais da taxa de calor para o caso isotérmico: (a) 333 K, (b) 353 K, (c) 373 K e (d) 393 K.



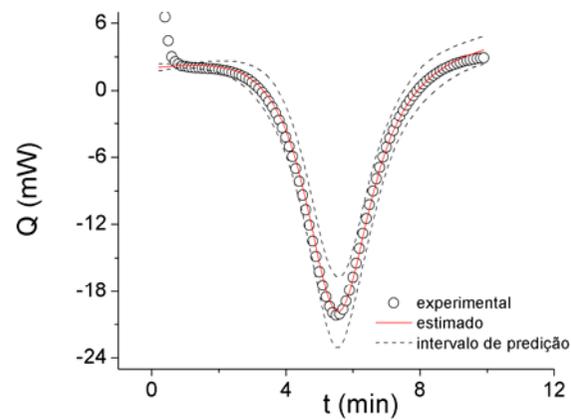
(a)



(b)

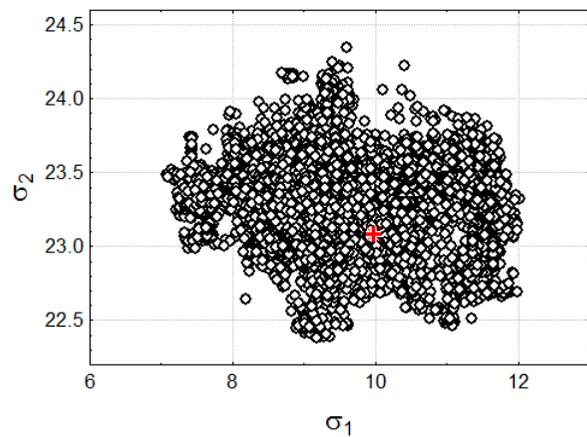


(c)

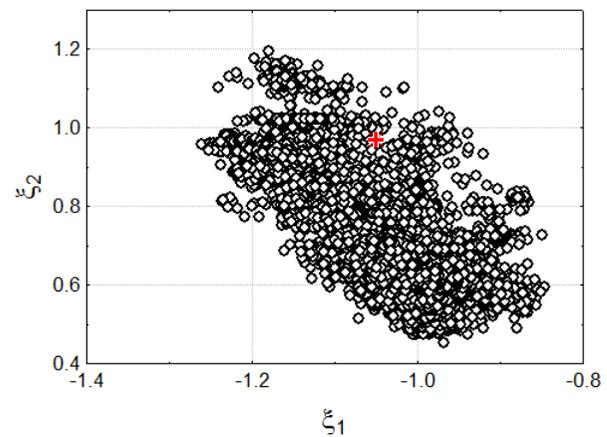


(d)

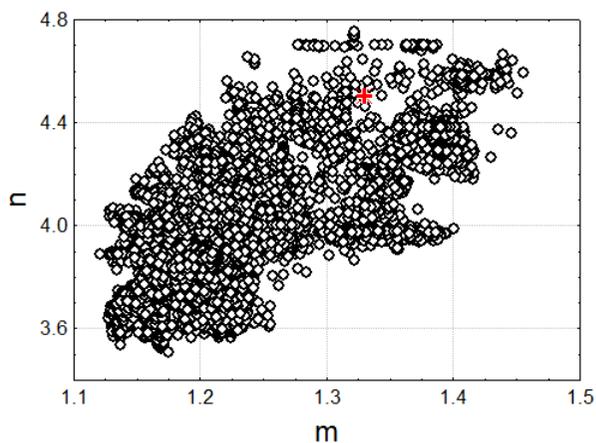
Figura 5. 40. Resultados teóricos e experimentais da taxa de calor para o caso não-isotérmico: (a)  $5 \text{ K min}^{-1}$ , (b)  $10 \text{ K min}^{-1}$ , (c)  $15 \text{ K min}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ K min}^{-1}$ .



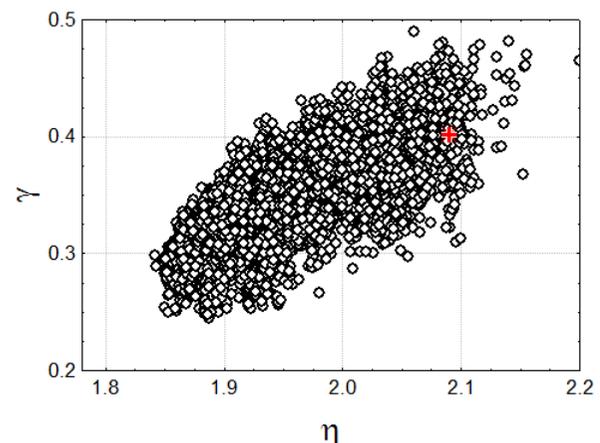
(a)



(b)

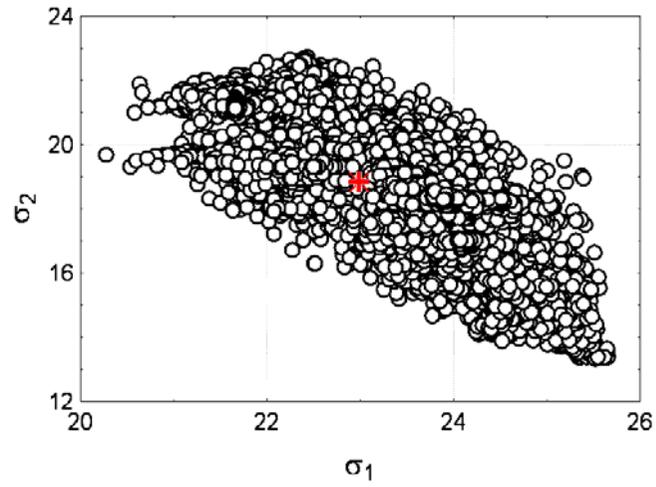


(c)

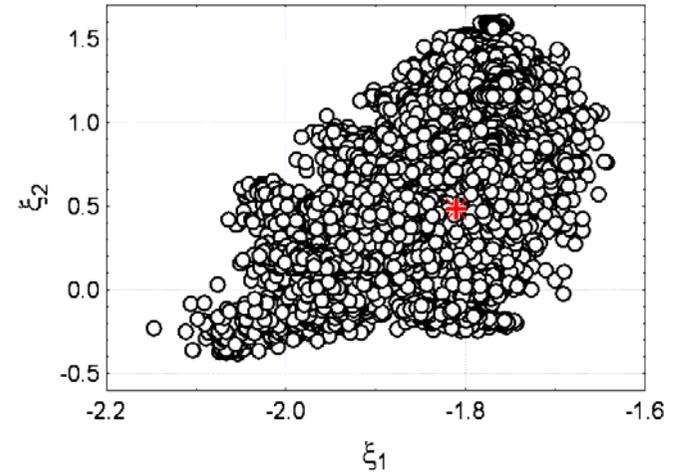


(d)

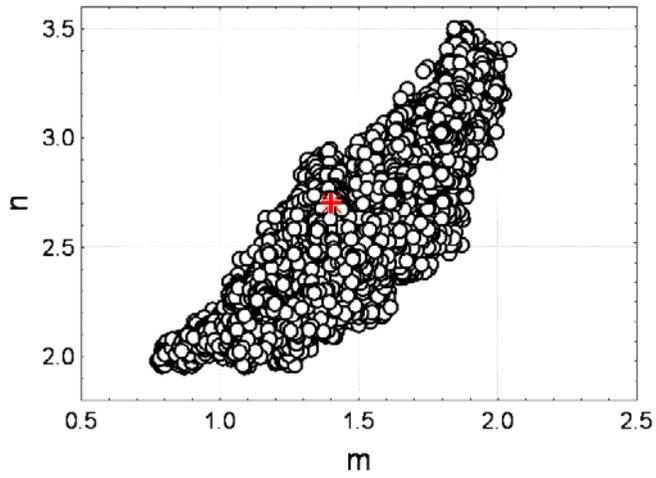
Figura 5. 41. Região de confiança para os parâmetros estimados no caso isotérmico.



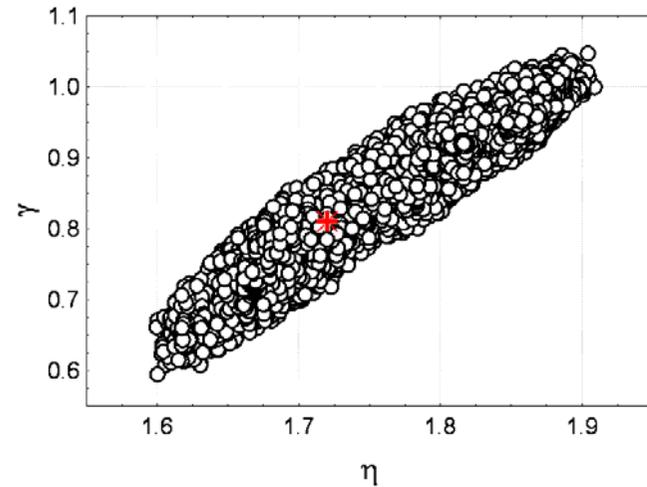
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. 42. Região de confiança para os parâmetros estimados no caso não-isotérmico.

Tabela 5. 9. Comparação entre os valores do termo de acúmulo teórico e experimental

$\phi$ (K min <sup>-1</sup> )	m (mg)	Q <sup>teórico</sup> (mW K <sup>-1</sup> )	Q <sup>experimental</sup> (mW K <sup>-1</sup> )
5	9,797	0,816	1,725
10	8,706	1,451	1,541
15	7,970	1,993	1,723
20	7,127	2,376	2,213

Tabela 5. 10. Parâmetros estimados com o método III para dados isotérmicos e não-isotérmicos

isotérmico							
$\xi_1$	$\sigma_1$	$\xi_2$	$\sigma_2$	m	n	$\eta$	$\gamma$
-1,05	9,98	0,97	23,08	1,33	4,40	2,05	0,39
não-isotérmico							
$\xi_1$	$\sigma_1$	$\xi_2$	$\sigma_2$	m	n	$\eta$	$\gamma$
-1,81	22,99	0,48	18,83	1,40	2,51	1,72	0,81

Comparando os limites das regiões de confiança, não pode ser afirmado que, com exceção dos parâmetros  $\sigma_1$  e  $n$ , existe diferença estatística entre os parâmetros estimados para os casos isotérmicos e não-isotérmicos. Para esse conjunto de dados, foram utilizados  $T_0 = 325$  K e  $\tau = 9,9$  min, assim, os valores das energias de ativação estimados para o caso não-isotérmico foram 62,15 e 50,88 kJ mol<sup>-1</sup>. Apesar de não poder afirmar que o valor da primeira energia de ativação para o caso isotérmico seja estatisticamente igual ao valor encontrado no caso não-isotérmico, esses valores estão em concordância com os valores

determinados anteriormente pelos outros métodos utilizados. Isso mostra uma confiabilidade do método III. Além disso, a determinação direta de todos os parâmetros envolvidos na cinética de cura é uma vantagem adicional. Deve ser ressaltado que o valor de  $c_p$  adotado nos resultados da Tabela 5.9 foi constante e igual a  $1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . A determinação do calor específico do sistema reacional curado e não curado também foi realizada e os seus valores estão apresentados na Figura 5.43.

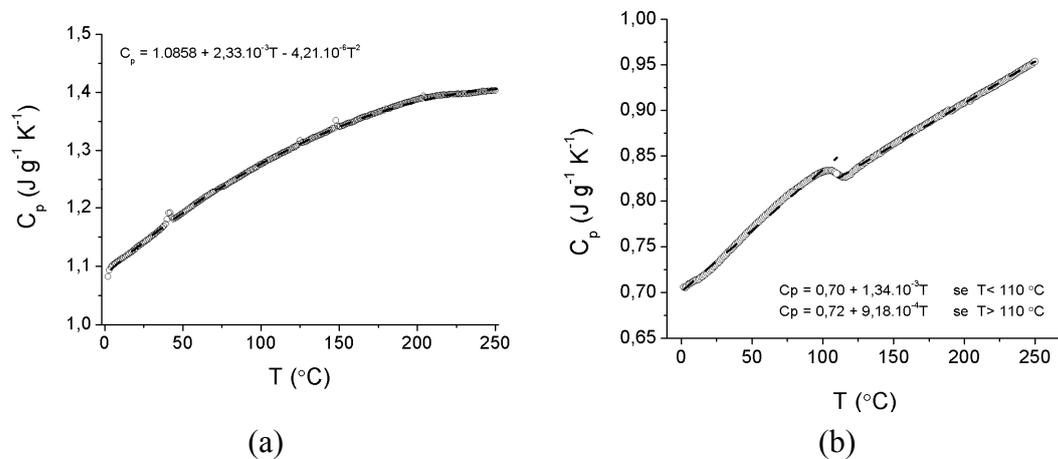


Figura 5. 43. Dependência do calor específico com a temperatura: (a) resina pura e (b) resina curada.

Conhecendo-se a dependência do calor específico do sistema com a temperatura, a determinação dos parâmetros cinéticos pode ser realizada com uma pequena modificação do sistema original. Primeiramente, o balanço de energia é tomado na sua forma primitiva, em função da entalpia do sistema,  $e = m_e c_p T$ , e a equação algébrica que relaciona esta variável com a temperatura do meio é adicionada ao sistema de equações. Neste ponto, o sistema algébrico-diferencial a ser resolvido é

$$\frac{d\varepsilon}{d\xi} = \eta r_\alpha + q - \gamma(\Theta - \Theta_\infty) \quad (5.2 - a)$$

$$\varepsilon = \mathcal{G}(\Theta + 1) \quad (5.2 - b)$$

$$\frac{d\Theta}{d\zeta} = \beta \quad \text{com } \Theta(0) = \Theta_0 \quad (5.2 - c)$$

$$\frac{d\alpha}{d\zeta} = r_\alpha = \left[ e^{\left(\xi_1 + \frac{\sigma_1\Theta}{1+\Theta}\right)} + e^{\left(\xi_2 + \frac{\sigma_2\Theta}{1+\Theta}\right)} \alpha^m \right] (1 - \alpha)^n \quad \text{com } \alpha(0) = \alpha_0 \quad (5.2 - d)$$

sendo  $\varepsilon$  a entalpia adimensional,  $\varepsilon = e/(m_0 c_{p0} T_0)$ ,  $m_0$  a massa de referência,  $c_{p0}$  o calor específico calculado na temperatura de referência e o termo  $\mathcal{G}$  definido por  $\mathcal{G} = \frac{m_e c_p}{m_0 c_{p0}}$ .

Esse sistema possui índice diferencial igual a 2 e sua solução fornece os parâmetros cinéticos considerando a variação do calor específico.

Desse modo, a resolução do sistema de Equações (5.2) foi realizada. Para isso, a restrição algébrica definida pela Equação (5.2 – b) foi derivada com relação ao tempo para realizar uma redução do índice diferencial do sistema. Assim, a metodologia descrita nesta tese foi aplicada para este caso. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.11 e nas Figuras 5.44 e 5.45.

Tabela 5. 11. Parâmetros estimados para dados isotérmicos e não-isotérmicos considerando a dependência do calor específico com a temperatura

isotérmico						
$\xi_1$	$\sigma_1$	$\xi_2$	$\sigma_2$	m	n	$\eta$
-0,89	9,31	0,39	23,73	1,17	3,10	1,42
não-isotérmico						
$\xi_1$	$\sigma_1$	$\xi_2$	$\sigma_2$	m	n	$\eta$
-1,51	25,37	-13,58	0,19	5,87	1,43	1,32

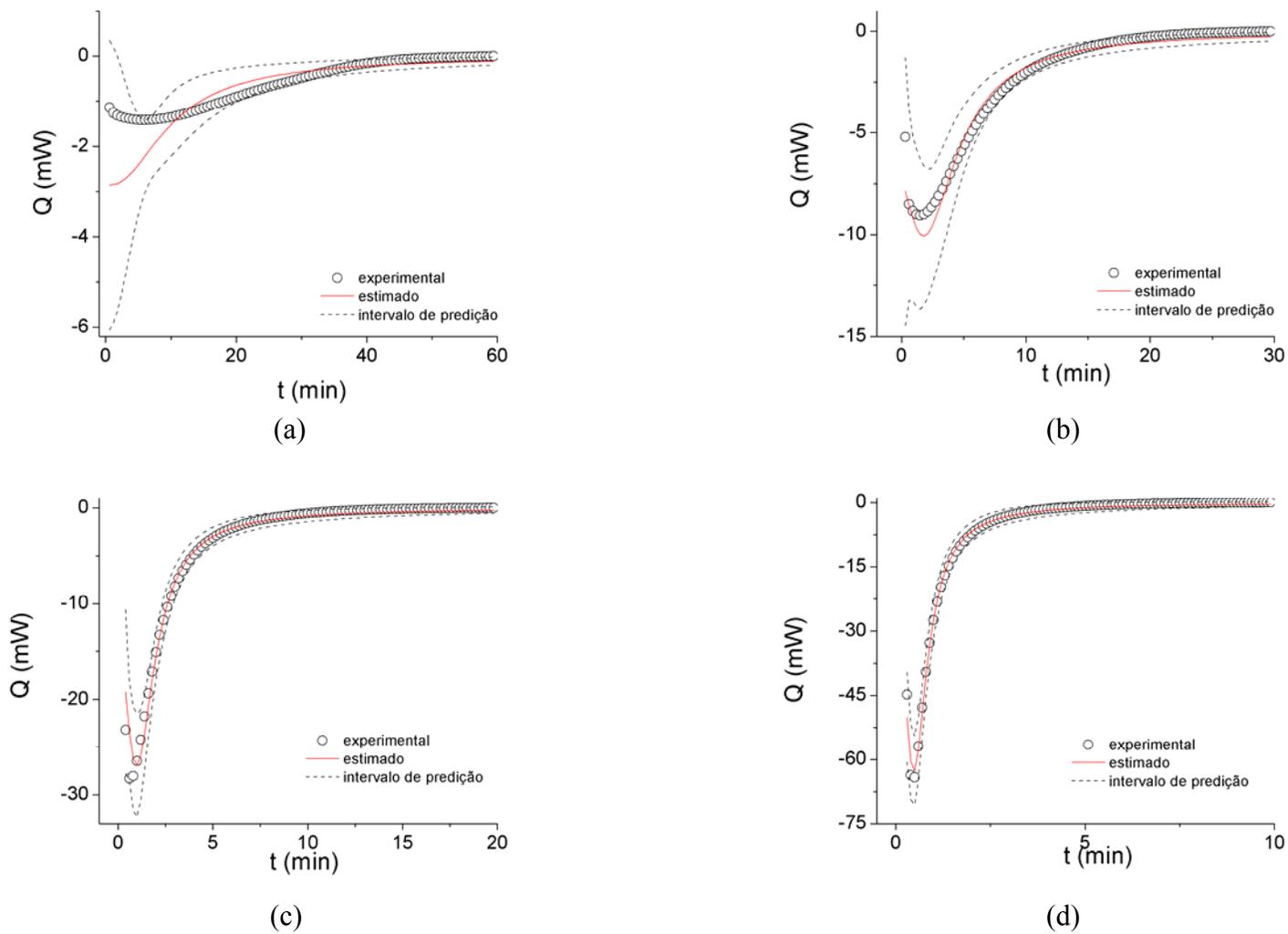
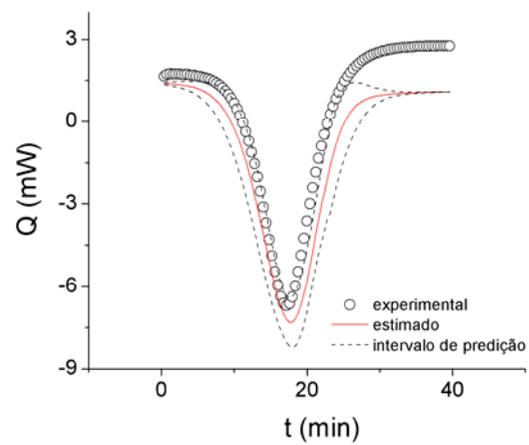
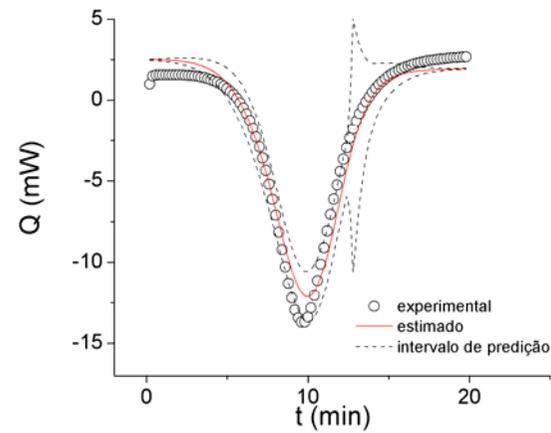


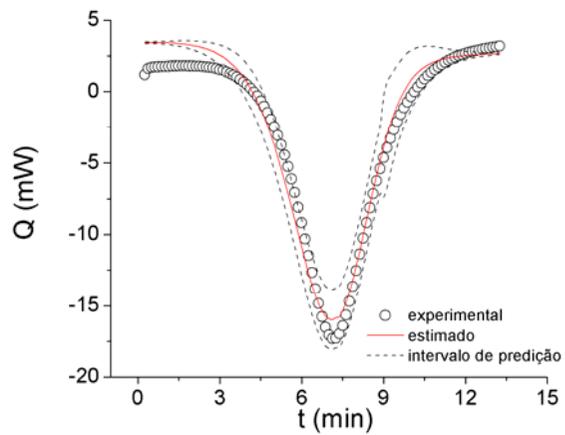
Figura 5. 44. Resultados teóricos e experimentais da taxa de calor para o caso isotérmico considerando a dependência do calor específico com a temperatura: (a) 333 K, (b) 353 K, (c) 373 K e (d) 393 K.



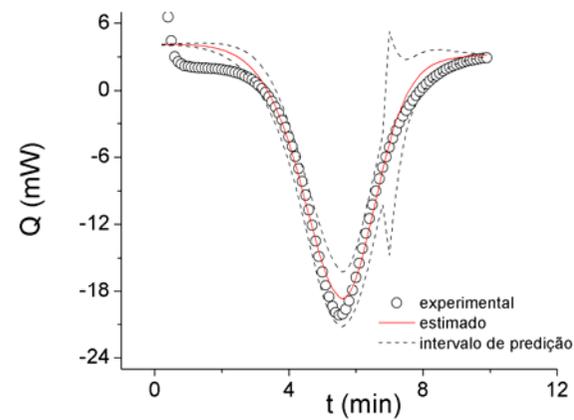
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. 45. Resultados teóricos e experimentais da taxa de calor para o caso não-isotérmico considerando a dependência do calor específico com a temperatura: (a)  $5 \text{ K min}^{-1}$ , (b)  $10 \text{ K min}^{-1}$ , (c)  $15 \text{ K min}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ K min}^{-1}$ .

Na Figura 5.45, podemos observar uma brusca variação dos valores para o intervalo de predição do modelo. Esse fenômeno ocorre aproximadamente entre 110 e 120 °C, desse modo deve estar relacionado com a descontinuidade dos valores do calor específico para a resina curada, Figura 5.43 (b), bem como com a ponderação realizada para determinar o valor do calor específico com valores intermediários de grau de cura e temperatura.

Podemos observar que não ocorreu uma grande variação entre a maioria dos valores estimados considerando ou não a dependência da capacidade calorífica com a temperatura. Isso foi ocasionado pela aplicação do parâmetro  $\gamma$ , no caso anterior, pois esse parâmetro, mesmo que considerado como um termo de perda de calor, apresentou um comportamento semelhante a variação que o calor específico sofre com a temperatura. Entretanto, três parâmetros para o caso não-isotérmico apresentaram uma expressiva alteração,  $\sigma_2$ ,  $\xi_2$  e  $m$ . Contudo, uma melhor discussão sobre essa comparação poderá ser realizada com a determinação das regiões de confiança desses novos parâmetros.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos podemos destacar algumas observações relevantes do trabalho. Em relação a modelagem e simulação dos processos, os modelos bidimensionais resolvidos pelo método das linhas com a utilização da técnica de colocação ortogonal se apresentaram vantajosos, principalmente para o processo de enrolamento filamental. Para este processo em particular, um modelo mais rigoroso não se mostrou necessário para a resolução dos balanços de massa e energia. Os dados experimentais para esse processo de produção foram preditos com uma boa precisão pelo modelo. Um fato que está relacionado com essa boa previsão é a espessura da tubulação produzida, pois, em geral, pequenos valores dessa variável impossibilitam a existência de elevados gradientes de temperatura no interior da peça. Entretanto, na maioria dos trabalhos que estudam a produção de dutos através do enrolamento filamental, o foco dos resultados está ligado às propriedades mecânicas do produto final. Desse modo, um estudo que considere o modelo termoquímico e mecânico pode alcançar resultados mais incisivos do que os apresentados nesta tese.

Por outro lado, a utilização de modelos mais rigorosos para o processo de pultrusão pode ser útil na simulação de geometria mais complicadas, como na simulação dos perfis de temperatura e grau de cura para uma viga com geometria tipo H. Uma outra característica da

utilização do modelo tridimensional é a possibilidade de realizar a simulação do molde de aquecimento simultaneamente com a do processo, observando assim a influência dos aquecedores externos no perfil de temperatura do compósito. Nesse tipo de abordagem, uma configuração ótima dos aquecedores pode ser planejada com o intuito de alcançar um menor gasto de energia.

Um ciclo ótimo de cura foi encontrado com aplicação do PSO (*Particle Swarm Optimization*) no estudo de otimização. Esse ciclo apresentou um menor valor da função objetivo, conseqüentemente, um menor custo do processo. Em uma condição ideal, os resultados obtidos com otimização deveriam ser confrontados com um processo real de produção, para averiguar assim a precisão dos valores. Contudo, a elaboração de um software com uma interface simplificada pode ajudar na aplicação desta metodologia em futuros trabalhos.

Com relação última parte da tese, observamos que as três metodologias comparadas para a estimação dos parâmetros cinéticos do modelo autocatalítico apresentaram resultados próximos. Entretanto, o terceiro método, o qual realizou o ajuste dos parâmetros em função da taxa de calor utilizando o sistema algébrico-diferencial, apresentou os melhores resultados, além do menor valor da função objetivo adotada (mínimos quadrados). Também é importante destacar que as modificações impostas nas variáveis, bem como a escolha da temperatura de referência, contribuíram na determinação das regiões de confiança dos parâmetros cinéticos diminuindo as correlações entre os parâmetros da equação de Arrhenius. Esse caminho auxiliou também a uma determinação mais precisa dos parâmetros cinéticos.

Um detalhe importante desta nova metodologia é que sua aplicação para o caso não-isotérmico ou isotérmico pode ser realizada indistintamente. É importante ressaltar que os métodos clássicos utilizados na literatura, Kissinger e Ozawa, apesar da sua extrema

simplicidade, se mostraram confiáveis, porém não fornecem uma caracterização completa de todos os parâmetros envolvidos no modelo autocatalítico.

As regiões de confiança foram obtidas para todos os parâmetros estimados. Os limites das regiões de confiança mostraram que, com 95% de confiança, não pode ser afirmado que existe diferença estatística entre os parâmetros determinados para os casos isotérmicos e não-isotérmicos, com exceção do parâmetro  $\sigma_1$ . Assim, os parâmetros estimados para os dois modos de análise não podem ser considerados distintos e influenciados pelo modo que a análise é conduzida, como argumentado por alguns autores. Deve ser destacado, que a metodologia adotada nesta tese além de fornecer uma caracterização de todos os parâmetros cinéticos envolvidos na cura de um sistema epoxídico, também fornece o valor do calor de reação com uma maior precisão.

A introdução do termo de perda de calor por convecção no balanço de energia descreveu satisfatoriamente a elevação da taxa de calor, melhorando, deste modo, o ajuste dos parâmetros. Uma boa predição dos dados experimentais foi verificada com a introdução deste termo e os valores dos parâmetros estimados estão próximos de valores encontrados na literatura. A modificação do sistema algébrico-diferencial para que a dependência do calor específico com a temperatura fosse inserida não se mostrou um caminho vantajoso, provavelmente devido à dificuldade na determinação precisa do calor específico do sistema reacional. Deve também ser destacado que levar em conta a dependência que essa propriedade possui com a temperatura influenciará o valor da entalpia de reação, pois esta propriedade também poderá ser uma função da temperatura.

A realização de mais experimentos, em diferentes condições, bem como sistemas reacionais, pode ser útil para dizimar algumas incertezas. Além disso, um estudo mais cauteloso da influência que a variação do calor específico pode ter sobre a determinação dos parâmetros cinéticos pode também ser realizado.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. Disponível em: <<http://www.abiquim.com.br/resinastermoplasticas/>>. Acesso em 13/3/2009.

ABRÃO, A.M., FARIA, P.E., CAMPOS RUBIO, J.C. *et al.* 2007, "Drilling of fiber reinforced plastics: A review", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 186, pp. 1-7.

ACQUAH, C., DATSKOV, I., MAWARDI, A. *et al.* 2006, "Optimization under uncertainty of a composite fabrication process using a deterministic one-stage approach", *Computers & Chemical Engineering*, v. 30, n. 6-7, pp. 947-960.

ALAUDDIN, M., CHOUDHURY, I.A., EL BARADIE, M.A. *et al.* 1995, "Plastics and their machining: A review", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 54, n. 1-4, pp. 40-46.

ALONSO, M.V., OLIET, A., PEREZ, J.M. *et al.* 2004, "Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods", *Thermochimica Acta*, v. 419, n. 1-2, pp. 161-167.

ATARSIA, A., BOUKHILI, R., 2000, "Relationship between isothermal and dynamic cure of thermosets via the isoconversion representation", *Polymer Engineering and Science*, v. 40, n. 3, pp. 607-620.

- AVRAMI, M., 1939, "Kinetics of Phase Change. I General Theory", *The Journal of Chemical Physics*, v. 7, n. 12, pp. 1103-1112.
- AVRAMI, M., 1940, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei", *The Journal of Chemical Physics*, v. 8, n. 2, pp. 212-224.
- BANERJEE, A., SUN, L., MANTELL, S.C. *et al.* 1998, "Model and experimental study of fiber motion in wet filament winding", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, v. 29, n. 3, pp. 251-263.
- BARRAL, L., CANO, J., LOPEZ, J. *et al.* 2000a, "Blends of an epoxy/cycloaliphatic amine resin with poly(ether imide)", *Polymer*, v. 41, n. 7, pp. 2657-2666.
- BARRAL, L., CANO, J., LOPEZ, J. *et al.* 1999, "Cure kinetics of amine cured tetrafunctional epoxy blends with poly(styrene-co-acrylonitrile)", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 56, n. 3, pp. 1033-1040.
- BARRAL, L., CANO, J., LOPEZ, J. *et al.* 2000b, "Cure kinetics of amine-cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy blended with poly(ether imide)", *Thermochimica Acta*, v. 344, n. 1-2, pp. 127-136.
- BORCHARDT, H.J., DANIELS, F., 1957, "The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics", *Journal of the American Chemical Society*, v. 79, n. 1, pp. 41-46.
- BOUDART, M., 1968, *Kinetics of Chemical Processes*. 2nd ed. United Kingdom, Prentice-Hall International Series.

- BROWN, M.E., GALWEY, A.K., 2002, "The significance of "compensation effects" appearing in data published in "computational aspects of kinetic analysis": ICTAC project, 2000", *Thermochimica Acta*, v. 387, n. 2, pp. 173-183.
- BROWN, M.E., MACIEJEWSKI, M., VYAZOVKIN, S. *et al.* 2000, "Computational aspects of kinetic analysis: Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results", *Thermochimica Acta*, v. 355, n. 1-2, pp. 125-143.
- BURNHAM, A.K., 2000, "Computational aspects of kinetic analysis. Part D: The ICTAC kinetics project - multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods", *Thermochimica Acta*, v. 355, n. 1-2, pp. 165-170.
- CALADO, V.M.A., ADVANI, S.G., 2000, "Thermoset Resin Cure kinetics and Rheology". In: Dave, R.S., Loos, A.C. (eds), *Processing of Composites*, 1 ed., chapter 2, Munich, Hanser Gardner Publications.
- CALIUS, E.P., LEE, S.Y., SPRINGER, G.S., 1990, "Filament Winding Cylinders .2. Validation of the Process Model", *Journal of Composite Materials*, v. 24, n. 12, pp. 1299-1343.
- CARLONE, P., PALAZZO, G.S., PASQUINO, R., 2007, "Pultrusion manufacturing process development: Cure optimization by hybrid computational methods", *Computers & Mathematics with Applications*, v. 53, n. 9, pp. 1464-1471.
- CARLONE, P., PALAZZO, G.S., PASQUINO, R., 2006, "Pultrusion manufacturing process development by computational modelling and methods", *Mathematical and Computer Modelling*, v. 44, n. 7-8, pp. 701-709.

- CATALANI, A., BONICELLI, M.G., 2005, "Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine", *Thermochimica Acta*, v. 438, n. 1-2, pp. 126-129.
- CHEN, C.H., YEN, C.C., 2003, "Mathematical model for the pultrusion of blocked PU-UP matrix composites", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, n. 7, pp. 1996-2002.
- CHIAO, L., 1990, "Mechanistic Reaction-Kinetics of 4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone Cured Tetraglycidyl-4,4'-Diaminodiphenylmethane Epoxy-Resins", *Macromolecules*, v. 23, n. 5, pp. 1286-1290.
- COELHO, R.M.L., CALADO, V.M.A., 2002, "An optimization procedure for the pultrusion process based on a finite element formulation", *Polymer Composites*, v. 23, n. 3, pp. 329-341.
- COLE, K.C., 1991, "A New Approach to Modeling the Cure Kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins .1. Mathematical Development", *Macromolecules*, v. 24, n. 11, pp. 3093-3097.
- CONSTANT, S., LONA, L.M.F., CALADO, V.M.A., 2004, "Predição do Comportamento Térmico de Tubos Compósitos Através de Redes Neurais", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 5, pp. 295-300.
- COSTA, C.C., 2006, *Caracterização cinética, reológica, mecânica e térmica de sistemas epoxídicos contendo microesferas ocas*, Tese de Doutorado, Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

- COSTA, C.C., PAGANO, R.L., CALADO, V.M.A. *et al.* 2007, "Viscoelastic Response and Cure Kinetic of a Bisphenol A-Derived Epoxy", *Journal of Polymer Materials*, v. 24, pp. 20-36.
- DAVE, R.S., LOOS, A.C., 2000, *Processing of Composites*. 1 ed. Munich, Hanser Gardner Publications.
- DOW CHEMICAL COMPANY, 1999, "Liquid Epoxy resins", pp. 1-44.
- DOYLE, C.D., 1961, "Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis", *Analytical Chemistry*, v. 33, n. 1, pp. 77-&.
- DUTTA, A., RYAN, M.E., 1979, "Relationship Between Isothermal and Nonisothermal Kinetics for Thermoset Characterization", *Thermochimica Acta*, v. 33, n. OCT, pp. 87-92.
- FINLAYSON, B.A., 1974, "Orthogonal Collocation in Chemical-Reaction Engineering", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, v. 10, n. 1, pp. 69-138.
- FRIEDMAN, H.L., 1964, "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry . Application to Phenolic Plastic", *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, n. 6PC, pp. 183-195.
- GALWEY, A.K., 2003c, "Eradicating erroneous Arrhenius arithmetic", *Thermochimica Acta*, v. 399, n. 1-2, pp. 1-29.
- GALWEY, A.K., 2003b, "Perennial problems and promising prospects in the kinetic analysis of nonisothermal rate data", *Thermochimica Acta*, v. 407, n. 1-2, pp. 93-103.

- GALWEY, A.K., 2003a, "What is meant by the term 'variable activation energy' when applied in the kinetic analyses of solid state decompositions (crystolysis reactions)?", *Thermochimica Acta*, v. 397, n. 1-2, pp. 249-268.
- GALWEY, A.K., 2004, "Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal", *Thermochimica Acta*, v. 413, n. 1-2, pp. 139-183.
- GALWEY, A.K., 2008, "What can we learn about the mechanisms of thermal decompositions of solids from kinetic measurements?", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 92, n. 3, pp. 967-983.
- GALWEY, A.K., BROWN, M.E., 2002, "Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?", *Thermochimica Acta*, v. 386, n. 1, pp. 91-98.
- GALWEY, A.K., MORTIMER, M., 2006, "Compensation effects and compensation defects in kinetic and mechanistic interpretations of heterogeneous chemical reactions", *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 38, n. 7, pp. 464-473.
- GAREA, S.A., CORBU, A.C., DELEANU, C. *et al.* 2006, "Determination of the epoxide equivalent weight (EEW) of epoxy resins with different chemical structure and functionality using GPC and <sup>1</sup>H-NMR", *Polymer Testing*, v. 25, n. 1, pp. 107-113.
- GIRARDREYDET, E., RICCARDI, C.C., SAUTEREAU, H. *et al.* 1995, "Epoxy-Aromatic Diamine Kinetics .1. Modeling and Influence of the Diamine Structure", *Macromolecules*, v. 28, n. 23, pp. 7599-7607.

- GONZALEZ-ROMERO, V.M., CASILLAS, N., 1989, "Isothermal and Temperature Programmed Kinetic-Studies of Thermosets", *Polymer Engineering and Science*, v. 29, n. 5, pp. 295-301.
- GOROVAYA, T.A., KOROTKOV, V.N., 1996, "Quick cure of thermosetting composites", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, v. 27, n. 10, pp. 953-960.
- GORTHALA, R., ROUX, J.A., VAUGHAN, J.G. *et al.* 1994, "Comparison of Processing Parameters for Pultruded Graphite-Epoxy and Fiberglass Epoxy - A Heat-Transfer and Curing Model", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 13, n. 4, pp. 288-300.
- HAN, C.D., LEE, D.S., CHIN, H.B., 1986, "Development of A Mathematical-Model for the Pultrusion Process", *Polymer Engineering and Science*, v. 26, n. 6, pp. 393-404.
- HE, Y., 2001, "DSC and DEA studies of underfill curing kinetics", *Thermochimica Acta*, v. 367, pp. 101-106.
- HILL, R.A.W., 1970, "Rate Equations in Thermogravimetry", *Nature*, v. 227, n. 5259, pp. 703-&.
- HORIE, K., HIURA, H., SAWADA, M. *et al.* 1970, "Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions .3. Curing Reaction of Epoxides with Amines", *Journal of Polymer Science Part A-1-Polymer Chemistry*, v. 8, n. 6, pp. 1357-1372.
- JABLONSKI, A.E., LANG, A.J., VYAZOVKIN, S., 2008, "Isoconversional kinetics of degradation of polyvinylpyrrolidone used as a matrix for ammonium nitrate stabilization", *Thermochimica Acta*, v. 474, n. 1-2, pp. 78-80.

- JOSHI, S.C., LAM, Y.C., TUN, U.W., 2003, "Improved cure optimization in pultrusion with pre-heating and die-cooler temperature", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, v. 34, n. 11, pp. 1151-1159.
- JUBSILP, C., DAMRONGSAKKUL, S., TAKEICHI, T. *et al.* 2006, "Curing kinetics of arylamine-based polyfunctional benzoxazine resins by dynamic differential scanning calorimetry", *Thermochimica Acta*, v. 447, n. 2, pp. 131-140.
- KAM, T.Y., LAI, F.M., SHER, H.F., 1995, "Optimal Parameters for Curing Graphite-Epoxy Composite Laminates", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 48, n. 1-4, pp. 357-363.
- KAMAL, M.R., SOUROUR, S., 1973, "Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure", *Polymer Engineering and Science*, v. 13, n. 1, pp. 59-64.
- KENNY, J.M., 1994, "Determination of Autocatalytic Kinetic-Model Parameters Describing Thermoset Cure", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 51, n. 4, pp. 761-764.
- KIM, D.S., KIM, S.C., 1994, "Rubber-Modified Epoxy-Resin .1. Cure Kinetics and Chemorheology", *Polymer Engineering and Science*, v. 34, n. 8, pp. 625-631.
- KIM, J., MOON, T.J., HOWELL, J.R., 2002, "Cure kinetic model, heat of reaction, and glass transition temperature of AS4/3501-6 graphite-epoxy prepregs", *Journal of Composite Materials*, v. 36, n. 21, pp. 2479-2498.
- KISSINGER, H.E., 1956, "Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 57, n. 4, pp. 217-221.

- KISSINGER, H.E., 1957, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 11, pp. 1702-1706.
- KOROTKOV, V.N., CHEKANOV, Y.A., ROZENBERG, B.A., 1993, "The Simultaneous Process of Filament Winding and Curing for Polymer Composites", *Composites Science and Technology*, v. 47, n. 4, pp. 383-388.
- KRATOCHVIL, J., SESTAK, J., 1973, "The role of constitutive equations in chemical kinetics", *Thermochimica Acta*, v. 7, n. 4, pp. 330-332.
- LAM, P.W.K., 1987, "The Characterization of Thermoset Cure Behavior by Differential Scanning Calorimetry .1. Isothermal and Dynamic Study", *Polymer Composites*, v. 8, n. 6, pp. 427-436.
- LEE, J.H., LEE, J.W., 1994, "Kinetic-Parameters Estimation for Cure Reaction of Epoxy Based Vinyl Ester Resin", *Polymer Engineering and Science*, v. 34, n. 9, pp. 742-749.
- LEE, S.Y., SPRINGER, G.S., 1990a, "Filament Winding Cylinders .3. Selection of the Process Variables", *Journal of Composite Materials*, v. 24, n. 12, pp. 1344-1366.
- LEE, S.Y., SPRINGER, G.S., 1990b, "Filament Winding Cylinders .1. Process Model", *Journal of Composite Materials*, v. 24, n. 12, pp. 1270-1298.
- LEMOS, E.M., 2007, *Implementação dos métodos de resíduos ponderados por quadraturas gaussianas*, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

- LI, J.H., JOSHI, S.C., LAM, Y.C., 2002, "Curing optimization for pultruded composite sections", *Composites Science and Technology*, v. 62, n. 3, pp. 457-467.
- LIU, X.L., HILLIER, W., 1999, "Heat transfer and cure analysis for the pultrusion of a fiberglass-vinyl ester I beam", *Composite Structures*, v. 47, n. 1-4, pp. 581-588.
- LOPEZ-QUINTELA, A., PRENDES, P., PAZOS-PELLIN, M. *et al.* 1998, "Cis/trans reactivity: Epoxy-amine systems", *Macromolecules*, v. 31, n. 15, pp. 4770-4776.
- MACCALLU, J.R., TANNER, J., 1970, "Derivation of Rate Equations Used in Thermogravimetry", *Nature*, v. 225, n. 5238, pp. 1127-&.
- MACIEJEWSKI, M., 2000, "Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project - the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield", *Thermochimica Acta*, v. 355, n. 1-2, pp. 145-154.
- MACKERLE, J., 2004, "Finite element analyses and simulations of manufacturing processes of-composites and their mechanical properties: a bibliography (1985-2003)", *Computational Materials Science*, v. 31, n. 3-4, pp. 187-219.
- MALEK, J., 1989, "A Computer-Program for Kinetic-Analysis of Non-Isothermal Thermoanalytical Data", *Thermochimica Acta*, v. 138, n. 2, pp. 337-346.
- MARINELLI, A.L., MONTEIRO, M.R., AMBRÓSIO, J.D. *et al.* 2008, "Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, pp. 92-99.

- MIJOVIC, J., FISHBAIN, A., WIJAYA, J., 1992, "Mechanistic Modeling of Epoxy Amine Kinetics .1. Model-Compound Study", *Macromolecules*, v. 25, n. 2, pp. 979-985.
- MOLLICA, F., VENTRE, M., SARRACINO, F. *et al.* 2006, "Mechanical properties and modelling of a hydrophilic composite used as a biomaterial", *Composites Science and Technology*, v. 66, n. 1, pp. 92-101.
- MOSCHIAR, S.M., REBOREDO, M.M., KENNY, J.M. *et al.* 1996, "Analysis of pultrusion processing of composites of unsaturated polyester resin with glass fibers", *Polymer Composites*, v. 17, n. 3, pp. 478-485.
- MUSTO, P., MASCIA, L., RAGOSTA, G. *et al.* 2000, "The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy", *Polymer*, v. 41, n. 2, pp. 565-574.
- NORONHA, F.B., PINTO, J.C., MONTEIRO, J.L. *et al.* 1993, *ESTIMA: Um Pacote Computacional para Estimacão de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Relatório Técnico PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OZAWA, T., 1965, "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, n. 11, pp. 1881-&.
- PAGANO, R.L., CALADO, V., BISCAIA, E.C., 2007, "Weighted Residuals Method Applied to the Filament Winding Process", *17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE17*, pp. 1-6.

- PAGANO, R.L., SANTOS, L.S., CALADO, V.M.A. *et al.* 2006, "Modelagem e simulação do processo de pultrusão", *MACRO 2006 - 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings*, pp. 1-2.
- PANTELELIS, N.G., 2003, "Optimised cure cycles for resin transfer moulding", *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 2, pp. 249-264.
- PANTELELIS, N.G., 2005, "Towards the dynamic optimisation for the cure control of thermoset-matrix composite materials", *Composites Science and Technology*, v. 65, n. 7-8, pp. 1254-1263.
- PARK, H.C., GOO, N.S., MIN, K.J. *et al.* 2003, "Three-dimensional cure simulation of composite structures by the finite element method", *Composite Structures*, v. 62, n. 1, pp. 51-57.
- PARK, H.C., LEE, S.W., 2001, "Cure simulation of thick composite structures using the finite element method", *Journal of Composite Materials*, v. 35, n. 3, pp. 188-201.
- PATANKAR, S.V., 1980, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. 1st ed. Taylor & Francis.
- PAZABUIN, S., PELLIN, M.P., PAZPAZOS, M. *et al.* 1997, "Influence of the reactivity of amine hydrogens and the evaporation of monomers on the cure kinetics of epoxy-amine: Kinetic questions", *Polymer*, v. 38, n. 15, pp. 3795-3804.
- PETZOLD, L.R., 1989, "Dassl Code (Differential Algebraic System Solver)", Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.

- PIELICHOWSKI, K., CZUB, P., PIELICHOWSKI, J., 2000, "The kinetics of cure of epoxides and related sulphur compounds studied by dynamic DSC", *Polymer*, v. 41, n. 12, pp. 4381-4388.
- PRIME, R.B., 1973, "Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure Reaction", *Polymer Engineering and Science*, v. 13, n. 5, pp. 365-371.
- PRIME, R.B., SACHER, E., 1972, "Kinetics of Epoxy Cure .2. System Bisphenol-A Diglycidyl Ether Polyamide", *Polymer*, v. 13, n. 9, pp. 455-&.
- PRIME, R.B., 1970, "Dynamic Cure Analysis of Thermosetting Polymers". In: Porter, Roger S., Johnson, J.F. (eds), *Analytical Calorimetry*, New York, Plenum Press New York.
- RETO, A.S., 2006, "PULTRASÃO: poucos mercados usufruem os benefícios do processo", *Plástico Moderno*, v. 378, pp. 1-10.
- REZENDE, M.C., BOTELHO, E.C., 2000, "O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, pp. e4-e10.
- RODUIT, B., 2000, "Computational aspects of kinetic analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project - numerical techniques and kinetics of solid state processes", *Thermochimica Acta*, v. 355, n. 1-2, pp. 171-180.
- ROSU, D., CASCAVAL, C.N., MUSTATA, F. *et al.* 2002, "Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data", *Thermochimica Acta*, v. 383, n. 1-2, pp. 119-127.

- ROSU, D., MUSTATA, F., CASCAVAL, C.N., 2001, "Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry", *Thermochimica Acta*, v. 370, n. 1-2, pp. 105-110.
- RUIZ, E., TROCHU, F., 2006, "Multi-criteria thermal optimization in liquid composite molding to reduce processing stresses and cycle time", *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, v. 37, n. 6, pp. 913-924.
- RYAN, M.E., DUTTA, A., 1979, "Kinetics of Epoxy Cure - Rapid Technique for Kinetic Parameter-Estimation", *Polymer*, v. 20, n. 2, pp. 203-206.
- SANTIAGO, D., LOMBERA, G., URQUIZA, S. *et al.* 2003, "Modelado Numérico del Proceso de Pultrusión en Materiales Compuestos", *Materials Research*, v. 6, n. 4, pp. 583-589.
- SARRIONANDIA, M., MONDRAGON, I., MOSCHIAR, S.M. *et al.* 2002, "Heat transfer for pultrusion of a modified acrylic/glass reinforced composite", *Polymer Composites*, v. 23, n. 1, pp. 21-27.
- SATAVA, V., 1971, "Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces", *Thermochimica Acta*, v. 2, n. 5, pp. 423-428.
- SBIRRAZZUOLI, N., BRUNEL, D., ELEGANT, L., 1992, "Different Kinetic-Equations Analysis", *Journal of Thermal Analysis*, v. 38, n. 6, pp. 1509-1524.
- SBIRRAZZUOLI, N., GIRAULT, Y., ELEGANT, L., 1997, "Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry .3. Peak maximum evolution

methods and isoconversional methods", *Thermochimica Acta*, v. 293, n. 1-2, pp. 25-37.

SBIRRAZZUOLI, N., MITITELU-MIJA, A., VINCENT, L. *et al.* 2006, "Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures", *Thermochimica Acta*, v. 447, n. 2, pp. 167-177.

SBIRRAZZUOLI, N., VYAZOVKIN, S., MITITELU, A. *et al.* 2003, "A study of epoxy-amine cure kinetics by combining isoconversional analysis with temperature modulated DSC and dynamic rheometry", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 204, n. 15, pp. 1815-1821.

SBIRRAZZUOLI, N., VINCENT, L., VYAZOVKIN, S., 2000, "Comparison of several computational procedures for evaluating the kinetics of thermally stimulated condensed phase reactions", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 54, n. 1, pp. 53-60.

SBIRRAZZUOLI, N., VYAZOVKIN, S., 2002, "Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data", *Thermochimica Acta*, v. 388, n. 1-2, pp. 289-298.

SCHWAAB, M., 2005, *Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros*, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Rj.

- SCHWAAB, M., BISCAIA JR, E.C., MONTEIRO, J.L. *et al.* 2007, "Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization.", *Computers and Chemical Engineering*, v. submitted for publication, pp.
- SCHWAAB, M., PINTO, J.C., 2007, "Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant", *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 10, pp. 2750-2764.
- SEIFI, R., HOJJATI, M., 2005, "Heat of reaction, cure kinetics, and viscosity of Araldite LY-556 resin", *Journal of Composite Materials*, v. 39, n. 11, pp. 1027-1039.
- SESTAK, J., BERGGREN, G., 1971, "Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures", *Thermochimica Acta*, v. 3, n. 1, pp. 1-12.
- SHEN, F.C., 1995, "A Filament-Wound Structure Technology Overview", *Materials Chemistry and Physics*, v. 42, n. 2, pp. 96-100.
- SIMMONS, E.L., WENDLANDT, W.W., 1972, "Non-isothermal rate equations", *Thermochimica Acta*, v. 3, n. 6, pp. 498-500.
- SWIER, S., VAN MELE, B., 2003, "Mechanistic modeling of the epoxy-amine reaction in the presence of polymeric modifiers by means of modulated temperature DSC", *Macromolecules*, v. 36, n. 12, pp. 4424-4435.
- TALBOT, J.D.R., 2004, "The kinetics of the epoxy amine cure reaction from a solvation perspective", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, n. 14, pp. 3579-3586.

- UM, M.K., DANIEL, I.M., HWANG, B.S., 2002, "A study of cure kinetics by the use of dynamic differential scanning calorimetry", *Composites Science and Technology*, v. 62, n. 1, pp. 29-40.
- VERCHERE, D., SAUTEREAU, H., PASCAULT, J.P. *et al.* 1990, "Buildup of Epoxycycloaliphatic Amine Networks - Kinetics, Vitrification, and Gelation", *Macromolecules*, v. 23, n. 3, pp. 725-731.
- VYAZOVKIN, S., 1997, "Advanced isoconversional method", *Journal of Thermal Analysis*, v. 49, n. 3, pp. 1493-1499.
- VYAZOVKIN, S., DOLLIMORE, D., 1996, "Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids", *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, v. 36, n. 1, pp. 42-45.
- VYAZOVKIN, S., SBIRRAZZUOLI, N., 1999, "Isoconversional method to explore the mechanism and kinetics of multi-step epoxy cures", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 20, n. 7, pp. 387-389.
- VYAZOVKIN, S., SBIRRAZZUOLI, N., 1996, "Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry", *Macromolecules*, v. 29, n. 6, pp. 1867-1873.
- VYAZOVKIN, S., SBIRRAZZUOLI, N., 2000, "Effect of viscosity on the kinetics of initial cure stages", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 201, n. 2, pp. 199-203.

- VYAZOVKIN, S., WIGHT, C.A., 1997, "Isothermal and nonisothermal reaction kinetics in solids: In search of ways toward consensus", *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, n. 44, pp. 8279-8284.
- VYAZOVKIN, S., 2000, "Computational aspects of kinetic analysis: Part C: The ICTAC Kinetics Project - the light at the end of the tunnel?", *Thermochimica Acta*, v. 355, n. 1-2, pp. 155-163.
- VYAZOVKIN, S., CHEN, K., 2007, "Increase in effective activation energy during physical aging of a glass", *Chemical Physics Letters*, v. 448, n. 4-6, pp. 203-207.
- VYAZOVKIN, S., DRANCA, I., 2006, "Activation energies derived from the pre-glass transition annealing peaks", *Thermochimica Acta*, v. 446, n. 1-2, pp. 140-146.
- VYAZOVKIN, S., SBIRRAZZUOLI, N., 1997, "Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments", *Analytica Chimica Acta*, v. 355, n. 2-3, pp. 175-180.
- VYAZOVKIN, S., WIGHT, C.A., 1999, "Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data", *Thermochimica Acta*, v. 340-341, pp. 53-68.
- WANG, J.W., LABORIE, M.P.G., WOLCOTT, M.P., 2005, "Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol-formaldehyde resins", *Thermochimica Acta*, v. 439, n. 1-2, pp. 68-73.

- WANG, X.F., LOU, D.Y.S., 2003, "Simple thermal model for online laser curing of thermoset composites in filament winding", *International Journal of Energy Research*, v. 27, n. 4, pp. 377-388.
- WANG, X.F., LOU, D.Y.S., ZHANG, N.L., 2004, "A helical tow model and numerical simulation of on-line thermal curing of thermoset composites in filament winding", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 47, n. 22, pp. 4807-4820.
- WILCOX, J.A.D., WRIGHT, D.T., 1998, "Towards pultrusion process optimisation using artificial neural networks", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 83, n. 1-3, pp. 131-141.
- ZHANG, Y., VYAZOVKIN, S., 2006, "Comparative cure behavior of DGEBA and DGEBP with 4-nitro-1,2-phenylenediamine", *Polymer*, v. 47, n. 19, pp. 6659-6663.
- ZHAO, L.Y., MANTELL, S.C., COHEN, D. *et al.* 2001, "Finite element modeling of the filament winding process", *Composite Structures*, v. 52, n. 3-4, pp. 499-510.
- ZSAKO, J., 1968, "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data", *Journal of Physical Chemistry*, v. 72, n. 7, pp. 2406-2411.
- ZVETKOV, V.L., 2002, "Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. II. Isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine", *Polymer*, v. 43, n. 4, pp. 1069-1080.