



## Determinação de parâmetros cinéticos da reação de cura de resinas poliméricas utilizando modelos empíricos e mecanicistas.

Determination of kinetic parameters of the cure reaction of polymeric resins using empirical and mechanistic models

D. C. Santos<sup>1</sup>; L.F.S. Jesus<sup>1</sup>; P. L. Santana<sup>2</sup>; M.V.A. Calado<sup>3</sup>; E.C. Biscaia Jr.<sup>4</sup> e R.L.Pagano<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Modelagem e Simulação de Processos/, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristovão – SE, Brasil

<sup>2</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/Laboratório de Modelagem e Simulação de Processos/, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristovão – SE, Brasil

<sup>3</sup>Escola de Química, CT/UFRJ, Bloco E, Rua: Horacio Maceco, 2030, Cidade Universitária, 21941-909, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

<sup>4</sup>Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, 21941-972 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

email: rpagano@ufs.br

(Recebido em 16 de março de 2016; aceito em 10 de abril de 2016)

Atualmente o desenvolvimento de novos materiais está intimamente relacionado com as diversas combinações possíveis entre suas propriedades. Estes materiais, mais precisamente os compósitos poliméricos, apresentam alta resistência mecânica, baixo peso e baixo coeficiente de expansão térmica. As diversas aplicações dos compósitos na indústria exigem um conhecimento abrangente das etapas do seu processamento. Deste modo os materiais serão produzidos atendendo exigências cada vez mais rígidas para cada situação em particular. Assim, o objetivo deste trabalho compreende na estimação de parâmetros cinéticos a partir de modelos matemáticos mecanicistas e empíricos da reação de cura da resina polimérica, Diglicidil Éter de Bisfenol A – DGEBA, com o agente reticulante m-fenileno diamina (m-PDA). Para isso, o sistema de equações diferenciais, descrito pelos modelos cinéticos, foram resolvidos e ajustados aos dados experimentais. Com a inclusão das restrições algébricas, o modelo algébrico-diferencial resultante foi resolvido pela DASSL, utilizando o pacote do programa EAD\_CINETICA. A energia de ativação juntamente com outros parâmetros cinéticos foi determinada através da solução do modelo matemático. Os valores da energia de ativação encontrados para os modelos encontram-se numa faixa de 55 a 80 kJ·mol<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos através da aplicação dos métodos e do ajuste feito pelo programa estão em boa concordância com os encontrados na literatura.

Palavras-chave: resina, cinética, sistemas algébrico-diferenciais.

Currently, the development of new materials are closely related to the various possible combinations of their properties. These materials, particularly polymeric composites, have high mechanical strength, low weight and low thermal expansion coefficient. As these materials have several applications in the composite industry, they require an extensive knowledge about their processing stages. In this manner, new composites will be produced to fulfill increasingly stringent requirements in each new particular situation. Then, the objective of this work consists in the estimation of kinetic parameters from mathematical models (empirical and mechanistic) to the curing reaction of polymer resin diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), with crosslinking agent the m-Phenylenediamine (m-PDA). In order to do this, the system of differential equation, describing the kinetic models, were solved and adjusted to the experimental data. By including algebraic constraints, the differential-algebraic model is solved by DASSL using the program package EAD\_CINETICA. The activation energy along with other kinetic parameters were determined through the solution of the mathematical model. The values of activation energy found for the models are in the range 55-80 kJ·mol<sup>-1</sup>. Results obtained by applying the methods and adjusting the data by the program are in good agreement with the literature.

Keywords: resin, kinetics, differential-algebraic systems.

## 1. INTRODUÇÃO

A combinação adequada de materiais permite que as propriedades intrínsecas de cada substância contribuam na obtenção de produtos diferenciados, denominados compósitos. Um material compósito é formado pela junção de dois ou mais materiais distintos, de modo que as propriedades finais do produto obtido possuam características físico-químicas provenientes dos materiais originais utilizados na sua manufatura. A alta resistência mecânica, o baixo peso e o baixo coeficiente de expansão térmica são algumas das características dos produtos obtidos da reação de polimerização [1]. Duas categorias comumente encontradas na literatura são utilizadas para classificar as resinas poliméricas. Na primeira estão as resinas denominadas termoplásticas, que são aquelas que possuem a característica de serem moldáveis quando aquecidas, por exemplo, resina acrílica, nylon, poliestireno e polietileno. Na segunda categoria estão as resinas denominadas termorrígidas, as quais não apresentam fluidez com o aumento de temperatura, nesta categoria, temos como exemplos, resinas epóxi, fenólicas e poliamidas. O fato de um polímero estar enquadrado na classe dos termoplásticos ou termorrígidos está intimamente relacionado com a funcionalidade do monômero, isto é, com o número de ligações covalentes que cada uma de suas moléculas pode estabelecer.

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. Esta reação pode ser estudada por duas vertentes: a mecanicista, onde o processo é observado em um nível microscópico ou a empírica, onde cinética é descrita por uma reação global [2]. É importante destacar, que na abordagem mecanicista, a cinética proposta depende do mecanismo de cada reação elementar que ocorre no processo sendo, portanto, um estudo mais detalhado e realista do processo. O mecanismo que descreve o sistema reacional está representado pelas reações na Figura 1.

Algumas aplicações industriais desses materiais vão desde a produção de grades, calhas e tubos até a produção de grandes tanques para armazenamento de água ou combustíveis. Desse modo, estudar os processos de produção a partir da 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.

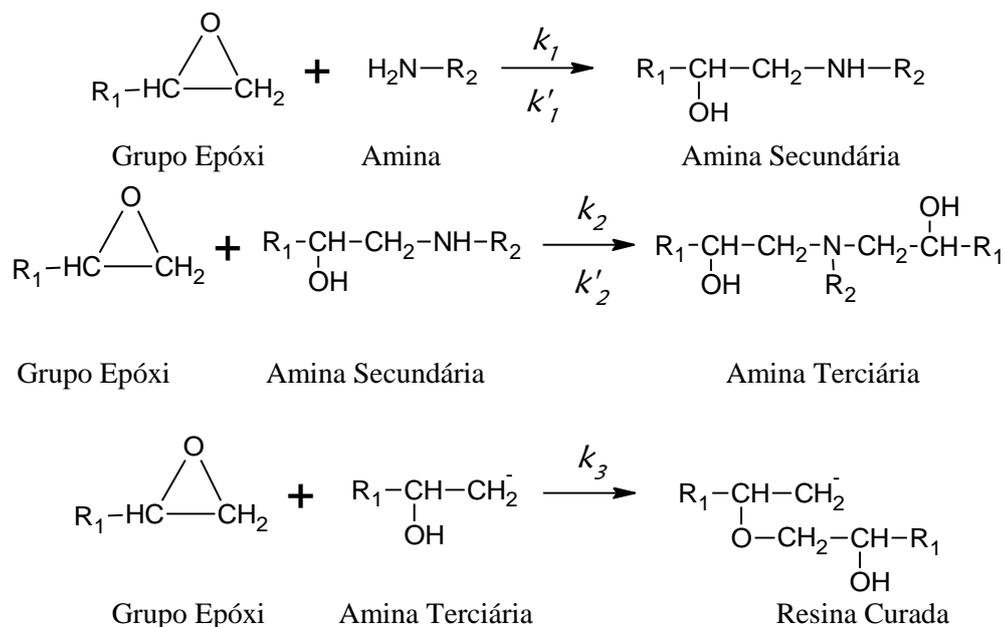


Figura 1: Principais reações entre o grupamento epóxi e uma amina.

Desenvolvimento de modelos e simulação de processos é um tema recorrente na literatura, diversos trabalhos buscam apresentar novas formas de modelagem bem como otimização de processos existentes [3-5]. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi estimar os

parâmetros cinéticos do modelo matemático da reação de cura de uma resina epoxídica termorrígida. O modelo algébrico-diferencial resultante, mecanicista e empírico, foram resolvidos e ajustados aos dados experimentais, aplicando a subrotina DASSL [6;7] e o programa ESTIMA, com o ambiente visual denominado EAD\_CINÉTICA [8].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 – Cinética de cura

Considerando o sistema de reações apresentado na Figura 1 e escrevendo os balanços de massa nos reagentes em um reator ideal do tipo batelada, as taxas cinéticas representadas pelas Equações (1.a-c) podem ser encontradas [9-13].

$$-\frac{da_1}{dt} = k_1[b + (e_0 - e)]ea_1 \quad (1.a)$$

$$-\frac{da_2}{dt} = k_1[b + (e_0 - e)]e(ra_2 - a_1) \quad (1.b)$$

$$-\frac{de}{dt} = k_1[b + (e_0 - e)]e(ra_2 + a_1) \quad (1.c)$$

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,  $b = k'_1/k_1 + [OH]_0$ , sendo que  $[OH]_0$  é a concentração inicial de grupos hidroxila.

Aplicando a parametrização,  $(e_0 - e)/e_0 = \alpha$ ,  $a_1/e_0 = \lambda_1$  e  $a_2/e_0 = \lambda_2$ , para adimensionalizar o sistema de equações anterior, o sistema de Equações (2.a-c) é obtido. A variável  $\alpha$ , definida pela primeira relação acima, representa o grau de conversão da reação de cura, também denominado grau de cura.

$$-\frac{d\lambda_1}{dt} = K_2(B + \alpha)(1 - \alpha)\lambda_1 \quad (2.a)$$

$$-\frac{d\lambda_2}{dt} = K_2(B + \alpha)(1 - \alpha)(r\lambda_2 - \lambda_1) \quad (2.b)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_2(B + \alpha)(1 - \alpha)(r\lambda_2 + \lambda_1) \quad (2.c)$$

sendo  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  as concentrações normalizadas de átomos de hidrogênio nas aminas primárias e secundárias, respectivamente,  $K_2 = k_1e_0^2$  e  $B = b/e_0$ , constantes cinéticas.

Uma forma mais usual do sistema de Equações (2.a-c) 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

$$\frac{d\alpha}{dt} = [\lambda_1 + r(R_0 - 2\lambda_1 - \alpha)]K_2(B + \alpha)(1 - \alpha) \quad (3)$$

De modo a simplificar o modelo proposto acima, pode-se considerar a que a resina e a amina estão em uma relação estequiométrica,  $R_0 = 2a_1/e_0 = 1$ , e que o valor da razão de reatividade possa ser considerado igual a  $r = 1/2$ . Essa simplificação resulta no modelo proposto por Horie *et al.* [10]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_2(B + \alpha)(1 - \alpha)(R_0 - \alpha), \quad (4)$$

Substituindo a relação estequiométrica, a Equação (4) fornece a expressão clássica do modelo de Horie:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (5)$$

em que  $K_1 = k_1 e_0 b$ .

Apesar deste modelo estar pautado em uma dedução teórica com base no mecanismo de reação de cura de uma resina epóxi, suas hipóteses nem sempre são verídicas e aplicáveis a todos os sistemas reacionais ou mesmo em diferentes condições experimentais. Por esse motivo, Kamal e Sourour [14] propuseram um modelo empírico para reação de cura do sistema epóxi-amina da forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (6)$$

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

$$K_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (7)$$

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 .

## 2.2 – Estimação de parâmetros

O sistema reacional utilizado foi uma resina epóxi, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), com um nome comercial DER 331, e um catalisador, o m-fenileno (m-PDA). Experimentos não-isotérmicos foram conduzidos no DSC a diferentes taxas de aquecimento, a saber, 2,5; 5,0 e 10 °C·min<sup>-1</sup>.

Uma abordagem baseada na solução de um sistema de equações algébrico-diferenciais foi apresentada por Pagano et al. [15;16] para determinar as constantes cinéticas de um modelo empírico. No presente trabalho, essa abordagem foi adaptada para os modelos cinéticos mecanicista, Horie, e empírico, o de Kamal. Com as modificações pertinentes, o sistema de equações a ser resolvido é composto pelas equações do modelo, pelo balanço de energia no calorímetro e pela definição da taxa de aquecimento. Estes dois últimos são, respectivamente, representados pelas Equações (8) e (9). A Equação (10) representa o balanço de massa no calorímetro e relaciona o grau de cura com a cinética estudada.

$$\frac{d\Theta}{dt} = \eta r_\alpha + q \quad \text{com} \quad \Theta(0) = \Theta_0 \quad (8)$$

$$\frac{d\Theta}{dt} = \beta \quad \text{com} \quad \Theta(0) = \Theta_0 \quad (9)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = r_\alpha \quad \text{com} \quad \alpha(0) = 0 \quad (10)$$

sendo  $\eta$  a entalpia de reação adimensional,  $\eta = (-\Delta H)/(c_p T_0)$ ,  $q$  a taxa de calor adimensional,  $q = Q\tau/(m_e c_p T_0)$ ,  $\beta$  a taxa de aquecimento adimensional,  $\beta = \phi\tau/T_0$ ,  $r_\alpha$  a taxa de cura adimensional,  $r_\alpha = \tau(d\alpha/dt)$ ,  $\Theta$  a temperatura adimensional,  $\Theta = (T - T_0)/T_0$ ,  $Q$  o fluxo de calor experimental e  $\phi$  a taxa de aquecimento de cada experimento. Os valores da massa da amostra em cada experimento, capacidade calorífica, temperatura de referência e tempo de referência foram representados, respectivamente, por  $m_e$ ,  $c_p$ ,  $T_0$  e  $\tau$ .

Na metodologia adotada, a conversão da reação de cura e a entalpia de reação não precisam ser previamente conhecidos e somente o fluxo de energia é necessária para se determinar os parâmetros do modelo cinético. Os balanços de massa e energia são resolvidos juntamente com as restrições impostas pelo modelo cinético. Todos os parâmetros envolvidos na cinética de cura, incluindo a entalpia de reação, foram determinados simultaneamente.

A metodologia a ser adotada para a estimação dos parâmetros envolve a aplicação do programa EAD\_CINÉTICA [8], baseado no programa ESTIMA [17]. Este programa utiliza um algoritmo heurístico, mais precisamente o PSO (Particle Swarm Optimization), para estimar as constantes cinéticas da cura. A função de mínimos quadrados foi adotada considerando a solução do sistema de equações e os valores experimentais como sendo

$$f = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (x_{estimado}^i - x_{experimental}^i)^2 \quad (11)$$

As regiões de confiança dos parâmetros estimados foram obtidas considerando a metodologia apresentada por Enzweiler et al. [18].

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo de Horie pode ser considerado o modelo mecanicista mais simples para a descrição da taxa da reação de cura para resinas poliméricas. Apesar de sua simplicidade, descreve satisfatoriamente a cinética desse sistema reacional para situações não-isotérmicas [19-21], especialmente quando se utiliza baixas taxas de aquecimento, já para o caso isotérmico, essa aplicabilidade não é um consenso [9;22]. Com relação ao modelo de Kamal, a introdução do ajuste dos parâmetros  $m$  e  $n$ , ajuste este que introduz uma característica empírica ao modelo, também fornece uma maior flexibilidade ao mesmo [19]. É notável que para o conjunto de valores  $(m,n) = (1,2)$ , o modelo proposto por Kamal é idêntico ao proposto por Horie, contudo, deve ser levado em consideração que os parâmetros estimados, bem como os dados experimentais possuem erros associados, assim, a determinação e análise dos limites de confiança de cada parâmetro é essencial para uma fidedigna avaliação e comparação dos modelos estudados.

O sistema de equações diferenciais que representam os modelos estudados, associados com as restrições algébricas inerentes ao processo físico formam dois sistemas algébrico-diferenciais de equações, um para o modelo de Horie e outro para o de Kamal, os quais foram resolvidos aplicando o solver DASSL [6;7]. A solução descrita foi incorporada ao programa EAD\_CINETICA [8], um ambiente visual desenvolvido para o ESTIMA, com o intuito de fornecer o valor pretendido da função objetivo definida pela Equação (11).

Ambos os modelos foram utilizados para ajustar os dados experimentais da resina epóxi DGEBA com o m-PDA, em condições não-isotérmicas, obtidos nas seguintes taxas de aquecimento: 2,5, 5,0 e 10,0 °C·min<sup>-1</sup>. Os valores provenientes da estimação dos parâmetros cinéticos do sistema reacional estão apresentados na Tabela 1, os valores adimensionais encontrados e na Tabela 2, os valores dimensionais.

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

Parâmetro	Horie	Kamal
$\sigma_1$	27,83	21,42
$\sigma_2$	19,88	23,54
$\xi_1$	-7,37	-8,11
$\xi_2$	-3,35	-4,61
$m$	-	0,49
$n$	-	1,83
$\eta$	1,21	1,18
Função Objetivo	21,097	14,018

Tabela 2: Parâmetros dimensionais estimados para os dados não-isotérmicos.

Parâmetro	Horie	Kamal
E1 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	79,61	63,70
E2 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	57,19	67,63
A1 (min <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-5</sup>	3,25	0,56
A2 (min <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-7</sup>	7,07	0,77
$m$	-	0,49
$n$	-	1,83
$\Delta H$ (J·g <sup>-1</sup> )	- 417,44	- 406,79

Com a solução do sistema algébrico-diferencial para cada modelo, os valores dos parâmetros cinéticos estimados se apresentaram próximos às faixas de valores comumente encontrados na

literatura. O valor da entalpia da reação encontrado na literatura está dentro de uma faixa que compreende os limites de  $-400$  e  $-480 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [19], o qual abrange os valores encontrados neste trabalho para o sistema reacional, sendo de  $-417,44 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  para o modelo de Horie e  $-406,79 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  para o modelo de Kamal. Esse valor é geralmente calculado como sendo proporcional à área do pico de reação para um experimento não-isotérmico e, desta forma, dependem dos pontos selecionados para o cálculo dessa área, procedimento esse que pode levar a diferenças nos valores encontrados. Na abordagem algébrico-diferencial, o valor da entalpia de reação é determinado como sendo aquele que fornece o valor que ajusta o balanço de energia, representado pela Equação (8), aos dados experimentais, obtendo o valor estimado com uma maior precisão.

Em relação à energia de ativação, a literatura apresenta um intervalo entre  $45$  e  $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [22] para os valores de energia de ativação aparente. Esses valores aparentes são obtidos por métodos que estimam somente um valor de energia de ativação, não os dois envolvidos no modelo, através de ajustes lineares dos modelos. Esse valor aparente pode ser interpretado como sendo um valor intermediário entre os valores reais. Os valores encontrados neste trabalho de  $79,61$  e  $57,19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o modelo de Horie e de  $63,70$  e  $67,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o modelo de Kamal se apresentam próximos a estas faixas. Além disso, valores de energia de ativação aparente também podem ser encontrados na literatura na faixa entre  $80$  e  $110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o caso de modelos denominados de ordem  $n$  [22;23]. É importante destacar que na abordagem adotada neste trabalho, os dados experimentais são ajustados diretamente ao modelo diferencial proposto, cuja solução e ajuste fornecem os dois valores de energia de ativação presentes nos modelos cinéticos, e não um valor aparente. As curvas obtidas para os valores teóricos e experimentais dos modelos aplicados apresentam uma boa precisão, como pode ser observado para os modelos de Horie, Figura 2, e Kamal, Figura 3.

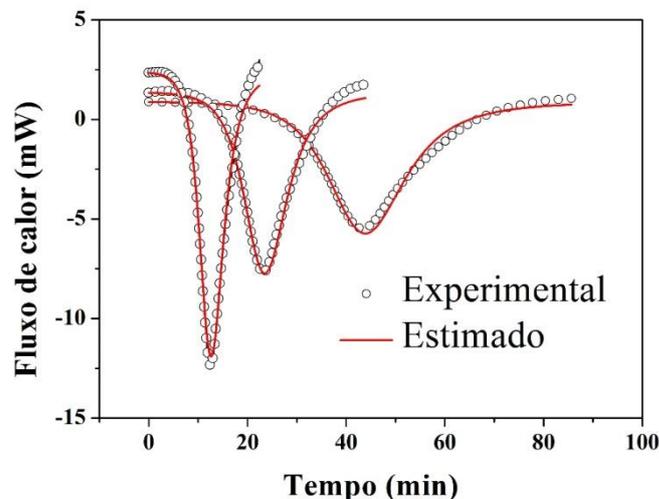


Figura 2: Curva com os dados Estimados pelo programa e os dados Experimentais para o modelo de Horie.

Devido ao caráter não-linear dos modelos estudados e da existência de correlações entre os parâmetros, as regiões de confiança de todos os parâmetros foram determinadas pelo procedimento apresentado por Enzweiler et al. [18]. As regiões de confiança obtidas podem ser observadas na Figura 4, para os parâmetros do modelo de Horie, e Figura 5, para os parâmetros do modelo de Kamal. A região foi determinada utilizando-se o valor mínimo encontrado pela função de mínimos quadrados para cada modelo e um nível de 95% de confiança. Percebe-se que os valores estimados de todos os parâmetros se mostraram significativos.

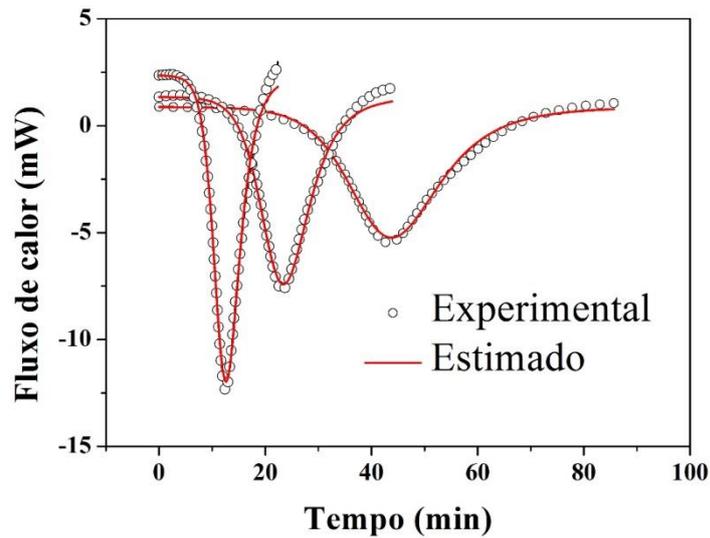


Figura 3: Curva com os dados Estimados pelo programa e os dados Experimentais para o modelo de Kamal.

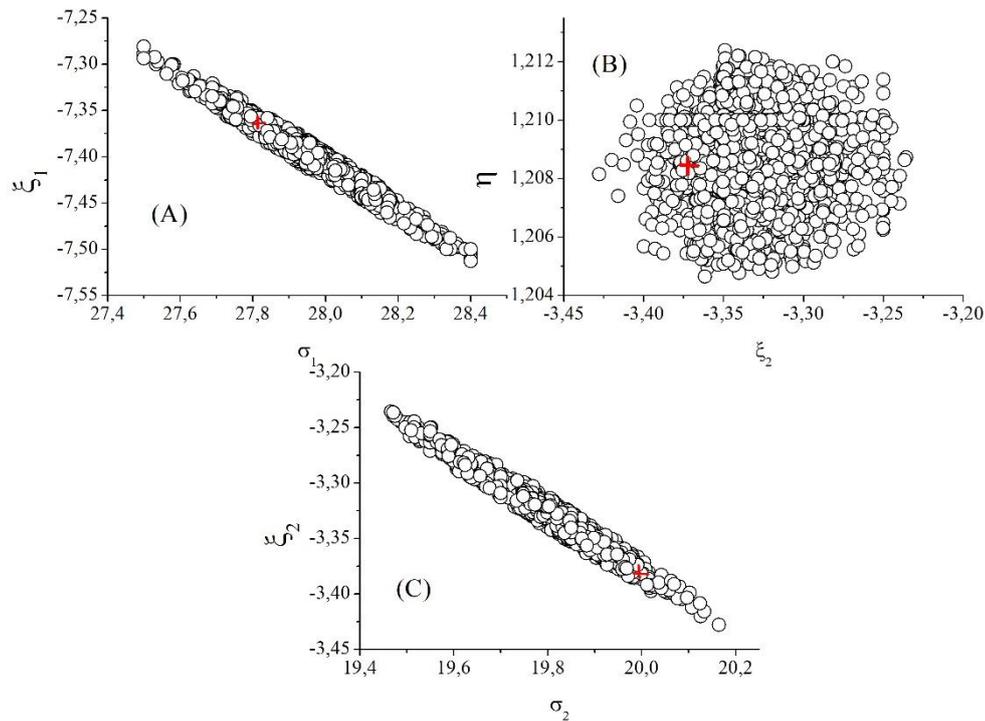


Figura 4: Região de confiança para os parâmetros estimados do modelo de Horie.

Analisando os resultados obtidos, notamos que ambos os modelos apresentaram parâmetros significativos conforme mostrado nas Figuras 4 e 5, além disso, a diferença no que se refere à descrição dos dados experimentais entre ambos os modelos é mínima, como pode ser verificado nas Figuras 2 e 3. Apesar da diferença entre os valores da função objetivo ter relevância, sendo de 21,097 para o modelo de Horie e de 14,018 para o modelo de Kamal, o modelo de Horie possui somente 4 parâmetros contra 6 do modelo de Kamal, podendo ser considerado mais eficiente que este último para o sistema estudado.

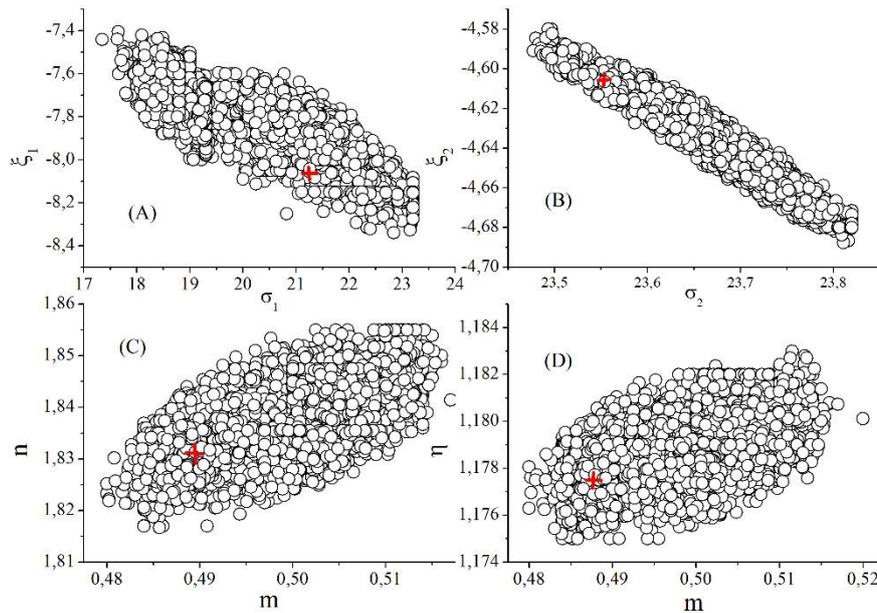


Figura 5: Região de confiança para os parâmetros estimados do modelo de Kamal

O formato esperado para as regiões de confiança seriam elipses, nas quais o centro geométrico representaria o valor dos parâmetros estimados e suas extremidades os limites de confiança de cada parâmetro. Além disso, não deveriam apresentar rotação em relação ao seu eixo e serem simétricas. Pode ser notado nas Figuras 4 e 5 que essas características estão alteradas, fato este atribuído às correlações paramétricas, ou seja, a alteração do valor em um parâmetro (aumento ou diminuição) provoca uma alteração nos demais parâmetros, fenômeno mais evidente na Figura 4(A) e 4(C). Por fim, deve-se constatar que o cálculo do limite de confiança sem considerar as correlações existentes pode levar a resultados nos quais parâmetros estimados podem ser considerados não-significativos estatisticamente, influenciando diretamente na rejeição de modelos cinéticos precocemente.

#### 4. CONCLUSÃO

A abordagem algébrico-diferencial utilizada neste trabalho para a estimação dos parâmetros cinéticos dos modelos estudados se mostrou robusta e eficaz, pois os valores estimados para os parâmetros cinéticos apresentaram uma boa concordância com os valores comumente encontrados na literatura para resinas epoxídicas. Conforme apresentado nas regiões de confiança encontradas, os valores estimados se mostraram estatisticamente significativos para ambos os modelos, Horie e Kamal. Os valores de energia de ativação foram encontrados dentro de uma faixa que variou entre 55 e 80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Adotando o modelo de Horie foram estimados os valores de 79,61 e 57,19  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para os parâmetros  $E_1$  e  $E_2$ , respectivamente, e de 63,70 e 67,63  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para os parâmetros  $E_1$  e  $E_2$ , respectivamente, quando adotado o modelo de Kamal. Os valores estimados para a entalpia da reação foram de  $-417,44$  e  $-406,79 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  para os modelos de Horie e Kamal, respectivamente, os quais estão dentro da faixa de valores reportada na literatura, ou seja, entre os limites de  $-400$  a  $-480 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

O valor da função objetivo final para todos os modelos não apresentou uma diferença considerável, além disso, ambos os modelos descreveram com boa precisão os dados experimentais, não fornecendo indícios de uma diferença significativa entre eles. No entanto, o modelo de Horie, por ter uma quantidade de parâmetros menor para ser estimados em relação ao

de Kamal, pode ser considerado o mais adequado para a descrição da cinética do sistema DGEBA-mPDA.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq (Projeto UNIVERSAL – Processo 484493/2012-4), FAPITEC/SE (Projeto PRONEM - EDITAL FAPITEC/SE/FUNTEC/CNPq N° 10/2011 e Projeto PPP – EDITAL FAPITEC / SE / FUNTEC / CNPq N° 04/2011) e ao PEQ/UFS pelo suporte financeiro e colaboração. Os autores também gostariam de agradecer a Valery Zvetkov da Bulgarian Academy of Sciences (Sofia) por ter gentilmente cedido os dados experimentais utilizados na análise.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Offringa AR. Thermoplastic composites-rapid processing applications. *Compos Part A-Appl S.* 1996; 27(4):329-36, doi:10.1016/1359-835X(95)00048-7.
2. Calado VMA, Advani SG. *Processing of Composites*. 1st ed. Munich: Hanser Gardner Publications; 2000. Chapter 2, Thermoset Resin Cure kinetics and Rheology; p. 32-107.
3. Libório DO, Santos EJ, Santana PL, Silva CF, Silva AS. Uma base preliminar de informações para o estudo do movimento de uma suspensão particulada com restrição de incompressibilidade. *Sci Plena.* 2015 Sep;11(10):104202-1-104202-14. doi: dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2015.104202.
4. Silva AS, Santos EJ, Pagano RL, Meneses LDM, Rocha CPS. Equações do movimento de suspensões particuladas com restrição de incompressibilidade. *Sci Plena.* 2013 Nov;09(11):114201-1-114201-9, doi: http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2015.104202.
5. Silva AS, Santana PL, Pagano RL, Santos EJ, Rocha CPS. Caracterização de suspensões flocculentas com base em modelagem matemática da sedimentação em proveta. *Sci Plena.* 2013 May;9(5):54201-1-54201-7.
6. Dassel Code (Differential Algebraic System Solver) [computer program]. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore: 1989.
7. Vieira RC, Biscaia Jr EC. Direct methods for consistent initialization of DAE systems. *Comput Chem Eng.* 2001 Sep 15;25(10.1016/S0098-1354(01)00702-5):1299-311, doi: 10.1016/S0098-1354(01)00702-5.
8. Jesus LFS, Santos DC, Silva CF, Santos EJ, Silva AS, Pagano RL. Desenvolvimento de software para estimação de parâmetros cinéticos de cura de resinas poliméricas. *GEINTEC.* 2015 Jun;5(2):2136-52, doi: 10.7198/S2237-0722201500020018.
9. Zvetkov VL. 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.* 2002 Feb;43(4):1069-80, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00160-4.
10. Horie K, Hiura H, Sawada M, Mita I, Kambe H. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. *J Polym Sci A-1 Polym Chem.* 1970 Jun 1;8(6):1357-72, doi: 10.1002/pol.1970.150080605.
11. Chiao L. Mechanistic Reaction-Kinetics of 4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone Cured Tetraglycidyl-4,4'-Diaminodiphenylmethane Epoxy-Resins. *Macromolecules.* 1990;23(5):1286-90, doi: 10.1021/ma00207a010.
12. Mijovic J, Fishbain A, Wijaya J. Mechanistic Modeling of Epoxy Amine Kinetics .1. Model-Compound Study. *Macromolecules.* 1992;25(2):979-85, doi: 10.1021/ma00028a072.
13. Cole KC. A New Approach to Modeling the Cure Kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins. 1.Mathematical Development. *Macromolecules.* 1991;24(11):3093-7, doi: 10.1021/ma00011a011.
14. Kamal MR, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym Eng Sci.* 1973 Jan 1;13(1):59-64, doi: 10.1002/pen.760130110.
15. Pagano RL, Calado VMA, Tavares FW, Biscaia EC. Cure kinetic parameter estimation of thermosetting resins with isothermal data by using particle swarm optimization. *Eur Polym J.* 2008 Aug;44(8):2678-86, doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.05.017.
16. Pagano RL, Calado VMA, Tavares FW, Biscaia EC. Parameter estimation of kinetic cure using DSC non-isothermal data. *J Therm Anal.* 2010 Aug 17;103(2):495-9, doi: 10.1007/s10973-010-0984-5.
17. Noronha FB, Pinto JC, Monteiro JL, Lobão MW, Santos TJ. ESTIMA: Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos. Relatório Técnico PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.: 1993.

18. Enzweiler H, Visioli LJ, Muneron de Mello JM, Guelli Ulson de Souza SMdA, Ulson de Souza AnA, Silva Ad, et al. Statistical Evaluation of Biochemical Kinetic Models for BTX Degradation. *Ind Eng Chem Res.* 2014 Dec 17;53(50):19416-25. doi: 10.1021/ie503408g.
19. Zvetkov VL, Calado V. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. III. Formal kinetic study of the reaction of DGEBA with diamino diphenyl methane. *Thermochim Acta.* 2013 May 20;560:95-103, doi: 10.1016/j.tca.2013.02.017.
20. Wise CW, Cook WD, Goodwin AA. Chemico-diffusion kinetics of model epoxy-amine resins. *Polymer.* 1997;38(13):3251-61, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00882-8.
21. Deng Y, Martin GC. Diffusion and Diffusion-Controlled Kinetics during Epoxy-Amine Cure. *Macromolecules.* 1994 Aug 1;27(18):5147-53. doi: 10.1021/ma00096a043.
22. Zvetkov VL. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines.: I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine. *Polymer.* 2001 Jul;42(16):6687-97, doi: 10.1021/ma00096a043.
23. Zvetkov VL, Simeonova-Ivanova E, Calado V. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines IV. Iso-conversional kinetic analysis. *Thermochim Acta.* 2014 Nov 20;596:42-8, doi: 10.1016/j.tca.2014.09.014.