



## CARACTERIZAÇÃO TERMOMECAÂNICA DE ADESIVOS COM LIGNINA

Luana Ribeiro Orlandini

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Daniel Alves Castello

Rio de Janeiro  
Março de 2016

CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA DE ADESIVOS COM LIGNINA

Luana Ribeiro Orlandini

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Examinada por:



---

Prof. Daniel Alves Castello, D.Sc.



---

Prof.ª Bluma Guenther Soares, D.Sc.



---

Prof.ª Lavinia Maria Sanabio Alves Borges, D.Sc.



---

Prof. Silvio Romero de Barros, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2016

Orlandini, Luana Ribeiro

Caracterização Termomecânica de Adesivos com Lignina/Luana Ribeiro Orlandini. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XV, 74 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Daniel Alves Castello

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Mecânica, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 71 – 74.

1. Lignina.
  2. Materiais Viscoelásticos.
  3. Biocombustíveis.
- I. Castello, Daniel Alves.  
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

*A Maria Isabel, ou mamãe, que,  
além de me criar para o mundo,  
sempre me apoiou.*

*Cada um de nós tem o seu o próprio caminho a ser seguido. Felizes são aqueles que perseveram no seu caminho natural. A vida nem sempre reserva caminhos fáceis para as pessoas e sempre existem atalhos e desvios que nos levam a diferentes lugares. Mas aqueles que perseveram insistentemente no seu caminho natural trazem uma felicidade especial nos corações.*

— Marcelo A. Savi, *Ritmos da Natureza*

# Agradecimento à ANP

O presente trabalho foi realizado no contexto do Programa de Recursos Humanos da ANP, que forma profissionais especializados para a Indústria de Petróleo e Gás Natural.

Neste contexto, a participação dos alunos bolsistas em congressos, seminários e simpósios é incentivada, com o propósito de aumentar o contato dos mesmos com os reais atributos e dificuldades da Indústria de Petróleo e Gás Natural.

A autora gostaria de agradecer ao Programa de Recursos Humanos da ANP, em especial ao PRH-37, pelo auxílio para o desenvolvimentos dos conhecimentos relativos à Indústria de Biocombustíveis – conhecimento este essencial para a conclusão desta Dissertação de Mestrado. Gostaria de agradecer também ao Professor Marcelo José Colaço, por todo apoio prestado.

# Agradecimentos

A Deus.

Ao meu orientador, Daniel Castello, principalmente pela paciência, disponibilidade e entusiasmo.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP), pelo apoio financeiro dado a este projeto.

Às professoras Lavinia Borges e Bluma Guenther e ao colega de Laboratório William Hernandez, por suas contribuições no presente trabalho. Aos alunos do Instituto de Macromoléculas (IMA), Danielle, Juliana e Bruno, também pela ajuda.

Aos alunos do Laboratório de Acústica e Vibrações (LAVI), por todo o companheirismo, com destaque a Jefferson, Frederico e Paulo, que estiveram me amparando desde o princípio. Aos funcionários Bia, Anderson, Tiago e Pedro, pela colaboração e amizade. Ao professor Fernando Castro Pinto, por todo o auxílio prestado.

Ao pessoal do Programa de Mecânica, sobretudo a Verinha e Márcia, pelo socorro dado de maneira muito prestativa.

A todos os professores que tive na COPPE, pelo conhecimento passado de forma tão instigante, em especial aos professores Marcelo Savi e Albino Leiroz.

Aos demais colegas, principalmente do Mecanon (Vandré, Ramon, Arantes, Fernando, Marina...), pelas inúmeras conversas significativas.

Ao meu pai e meus irmãos, por me fazerem ser cada dia melhor. Aos meus amigos, inclusive os da Bahia, pela imensa compreensão - Taiane particularmente.

Ao professor Lurimar Smera Batista, pelo incentivo desde a graduação.

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

## CARACTERIZAÇÃO TERMOMECAÂNICA DE ADESIVOS COM LIGNINA

Luana Ribeiro Orlandini

Março/2016

Orientador: Daniel Alves Castello

Programa: Engenharia Mecânica

O reaproveitamento dos resíduos gerados na Indústria de Biocombustíveis é fundamental para a obtenção da plena sustentabilidade do ramo. Uma forma de reutilizar os recursos é através da incorporação destes resíduos em materiais poliméricos e compósitos, que vem tendo aplicação ampliada, devido ao menor peso, à redução de custos, e também porque esses materiais podem apresentar propriedades específicas desejadas. O presente trabalho tem como objetivo a caracterização de materiais viscoelásticos que possuem em sua constituição um polímero natural obtido a partir de resíduos da Indústria de Biocombustíveis, a saber, a lignina. Os materiais em questão são formados por uma matriz de resina epoxídica curada com o agente Jeffamine<sup>®</sup> D230 e partículas de lignina como carga. A calibração de modelos viscoelásticos é feita a partir de ensaios utilizando o Analisador Dinâmico Mecânico (DMA). Com esse propósito, realiza-se a estimação dos parâmetros que melhor representam a resposta do material, através da minimização de uma função objetivo utilizando-se o método dos mínimos quadrados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## THERMO-MECHANICAL CHARACTERIZATION OF ADHESIVES WITH LIGNIN

Luana Ribeiro Orlandini

March/2016

Advisor: Daniel Alves Castello

Department: Mechanical Engineering

One of the key-aspects to promote sustainability in the Biofuels Industry is associated to the recycling of their residues. One way of reusing the residues is through their incorporation in polymeric and composite materials. Because of their desired properties, such as low density, low cost, among others, the application of these materials has been increasing in the last years. This work aims to characterize viscoelastic materials which are constituted by a residue of the Biofuels Industry, lignin. The materials studied are composed of epoxy resin cured by Jeffamine<sup>®</sup> D230 and lignin as a filler. In this regard, the calibration of the viscoelastic models is performed by employing data from Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) tests. For parameters estimation, the least squares method was used in order to minimize a proper cost function.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	2
1.2 Objetivos . . . . .	4
1.3 Conteúdo da Dissertação . . . . .	4
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Lignina . . . . .	5
2.1.1 Origem, Processamento e Utilização . . . . .	6
2.1.2 Materiais Contendo Lignina . . . . .	7
<b>3 Formulação Matemática</b>	<b>12</b>
3.1 Materiais Viscoelásticos . . . . .	12
3.1.1 Modelo Clássico de Maxwell . . . . .	14
3.1.2 Modelo Kelvin-Voigt . . . . .	14
3.1.3 Modelo Sólido Linear Padrão (Zener) . . . . .	15
3.1.4 Modelos com Derivada de Ordem Fracionária . . . . .	17
3.2 Materiais Termorreologicamente Simples . . . . .	20
3.2.1 Diagramas Cole-Cole e de Black . . . . .	21
3.3 Calibração de Modelos . . . . .	22
3.3.1 Problema Inverso . . . . .	22
3.4 Cálculo Efetuado pelo DMA . . . . .	23
3.5 Simulação Monte Carlo . . . . .	29
<b>4 Materiais e Métodos</b>	<b>30</b>
4.1 Primeiro Lote de Amostras . . . . .	30
4.2 Segundo Lote de Amostras . . . . .	33

<b>5</b>	<b>Resultados Experimentais</b>	<b>36</b>
5.1	Ensaio do Primeiro Lote . . . . .	36
5.2	Ensaio do Segundo Lote . . . . .	43
5.2.1	Epóxi Pura . . . . .	43
5.2.2	Epóxi com Lignina . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Calibração de Modelos</b>	<b>51</b>
6.1	Estimação de Parâmetros . . . . .	51
6.2	Modelo: Primeiro Lote de Amostras . . . . .	52
6.3	Modelo: Segundo Lote de Amostras . . . . .	60
6.4	Comparação dos Modelos dos Distintos Lotes . . . . .	67
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>69</b>
7.1	Sugestões para Trabalhos Futuros . . . . .	70
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>71</b>

# Lista de Figuras

1.1	Publicações sobre lignina por área do conhecimento. Adaptado de Scopus. . . . .	3
1.2	Volume de publicações sobre lignina por ano na área de ciência dos materiais, com a estimativa para o ano de 2016 em azul. Dados obtidos na plataforma Scopus. . . . .	3
2.1	Ilustração da origem da macromolécula lignina. Adaptado de ZAK-ZESKI <i>et al.</i> [7] . . . . .	6
3.1	Tensão de relaxação. . . . .	12
3.2	Os três estágios da fluência: (I) fluência primária, (II) fluência secundária e (III) fluência terciária. . . . .	13
3.3	Representação do modelo clássico de Maxwell. . . . .	14
3.4	Representação do modelo Kelvin-Voigt. . . . .	15
3.5	Representação do modelo Zener. . . . .	15
3.6	Viga com uma extremidade engastada e uma extremidade livre na qual uma força é aplicada. . . . .	24
4.1	Materiais utilizados na fabricação das amostras: lignina em pó e epóxi. . . . .	31
4.2	Equipamentos empregados na fabricação das amostras. . . . .	31
4.3	Mistura de epóxi e lignina retiradas do SpeedMixer. . . . .	32
4.4	Aspecto das amostras de epóxi e lignina com agente de cura Jeffamine <sup>®</sup> D230, antes da cura completa. . . . .	32
4.5	Fotos ampliadas das superfícies das amostras ao lado de uma régua (distância entre riscos igual a um milímetro). . . . .	33
4.6	Fotos das amostras para DMA do segundo lote. . . . .	34
4.7	Fotos ampliadas das superfícies das novas amostras ao lado de uma régua (distância entre riscos igual a um milímetro). . . . .	35

5.1	Varredura de temperatura no DMA, a frequência de 1 Hz, com amostras de epóxi com: (a) 1% de lignina, (b) 5% de lignina e (c) 10% de lignina. . . . .	37
5.2	Superfícies dos primeiros ensaios termodinâmico mecânicos. . . . .	39
5.3	Superfícies dos segundos ensaios termodinâmico mecânicos. . . . .	40
5.4	Curvas das propriedades viscoelásticas em função da frequência para cada temperatura dos primeiros ensaios. . . . .	41
5.5	Curvas das propriedades viscoelásticas em função da frequência para cada temperatura dos segundos ensaios. . . . .	42
5.6	Varredura de temperatura no DMA, a frequência de 1 Hz, com amostras de epóxi pura. . . . .	43
5.7	Resultados dos modelos estocásticos das amostras de epóxi, com média (—) e intervalo de confiança de 95% (—). . . . .	46
5.8	Varredura de temperatura no DMA, a frequência de 1 Hz, com amostras de epóxi com 0%, 1% e 5% de lignina. . . . .	47
5.9	Superfícies dos ensaios termodinâmico mecânicos do segundo lote. . . . .	49
5.10	Curvas das propriedades viscoelásticas em função da frequência para cada temperatura das amostras do segundo lote. . . . .	50
6.1	Diagrama Cole-Cole e diagrama de Black do primeiro ensaio de cada composição do primeiro lote. . . . .	53
6.2	Diagrama Cole-Cole e diagrama de Black do segundo ensaio de cada composição do primeiro lote. . . . .	54
6.3	Curva mestre das amostras com 1% de lignina comparada com o modelo calibrado. . . . .	57
6.4	Curva mestre das amostras com 5% de lignina comparada com o modelo calibrado. . . . .	58
6.5	Curva mestre das amostras com 10% de lignina comparada com o modelo calibrado. . . . .	59
6.6	Curvas mestre fornecidas pelos modelos calibrados considerando a temperatura de referência $T = 90,0^{\circ}\text{C}$ , para as amostras do primeiro lote. . . . .	60
6.7	Diagrama Cole-Cole e diagrama de Black das amostras do segundo lote. . . . .	62
6.8	Curva mestre da amostra de epóxi pura comparada com o modelo calibrado. . . . .	64
6.9	Curva mestre da amostra com 1% de lignina comparada com o modelo calibrado. . . . .	65

6.10	Curva mestre da amostra com 5% de lignina comparada com o modelo calibrado. . . . .	66
6.11	Curvas mestre fornecidas pelos modelos calibrados considerando a temperatura de referência $T = 90,0^{\circ}\text{C}$ , para as amostras do segundo lote. . . . .	67
6.12	Comparação dos modelos calibrados dos dois lotes de amostra. . . . .	68

# Lista de Tabelas

2.1	Composição de diferentes materiais lignocelulósicos. . . . .	7
2.2	Composição do bagaço da cana-de-açúcar brasileira. . . . .	8
5.1	Análise das curvas $\tan(\delta)$ dos ensaios com amostras de 1%, 5% e 10% de lignina. . . . .	38
5.2	Análise das curvas $\tan(\delta)$ dos ensaios com epóxi pura. . . . .	44
5.3	Medidas das dimensões das amostras de epóxi pura. . . . .	45
5.4	Análise das curvas $\tan(\delta)$ dos ensaios do segundo lote para frequência constante igual a 1 Hz. . . . .	48
6.1	Fator de deslocamento para cada temperatura das amostras do lote 1.	55
6.2	Parâmetros estimados das amostras do primeiro lote para a tempera- tura de referência. . . . .	55
6.3	Análise das curvas $\tan(\delta)$ dos modelos calibrados no primeiro lote de amostras. . . . .	56
6.4	Fator de deslocamento para cada temperatura das amostras do lote 2.	61
6.5	Parâmetros estimados das amostras do segundo lote para a tempera- tura de referência. . . . .	63
6.6	Análise das curvas $\tan(\delta)$ dos modelos calibrados no segundo lote de amostras. . . . .	63

# Capítulo 1

## Introdução

Como principais fontes energéticas em termos globais, tem-se, ainda, o petróleo, o carvão, o gás natural e as hidroelétricas. Entretanto, algumas dessas fontes contribuem ativamente para o processo do aquecimento global devido às emissões elevadas de dióxido de carbono no processo de obtenção ou no seu uso. Por esse motivo, existe a preocupação com a busca e utilização de fontes alternativas, renováveis e menos poluentes de energia, em prol da sustentabilidade. Assim, com a finalidade de fazer a substituição dos combustíveis fósseis, surgem os biocombustíveis, provenientes de uma fonte renovável, a biomassa.

Em termos de biocombustíveis, o Brasil destaca-se, principalmente, pela fabricação de álcool combustível, o etanol, obtido a partir da cana-de-açúcar. Como resíduos da fabricação deste biocombustível, encontram-se o bagaço e a palha de cana-de-açúcar. Esses resíduos são compostos, em grande parte, por lignina. A lignina representa de 15 a 30% da parede das células das plantas terrestres. Todavia, a indústria de biocombustíveis e de produtos químicos de origem biológica têm demonstrado interesse apenas nos polissacarídeos presentes na parede das células, particularmente celulose. Contudo, estudos apontam a tendência da aplicação do que antes era tratado como resíduo, a lignina, em compósitos, fibras de carbono e nanomateriais [1].

A lignina pode ser separada para posterior utilização em resinas, adesivos e compósitos, como substituta de materiais sintéticos. Tal substituição é de grande interesse industrial devido à busca por materiais com menores custos agregados e cujas fontes sejam renováveis. Como vantagens da fabricação de resinas compostas por lignina encontram-se: eliminação de um resíduo (a própria lignina); obtenção de resinas com maior valor agregado; otimização do produto existente; extinção do uso do formaldeído (material de conhecida toxicidade) [2].

Com a finalidade de promover a sustentabilidade das Biorrefinarias, faz-se necessário o delineamento do destino de todos os subprodutos e resíduos. Uma destinação cabível para estes é o uso na produção de diversos produtos com base

biológica para o ingresso no mercado, por exemplo [3]. Um dos principais resíduos gerados na produção do etanol é a lignina – ou lenhina. Este componente é usualmente queimado para que seja aproveitada a energia gerada na combustão, como maneira de compensar o elevado custo da produção do etanol [4]. Todavia, a incineração de resíduos lignocelulósicos é ambientalmente prejudicial e nocivo aos habitantes circunvizinhos das Biorrefinarias. O conhecimento acerca dos efeitos prejudiciais da queima da lignina têm levado a iniciativas para a reciclagem dos resíduos. Essas iniciativas possuem como incentivos: a abundância do recurso; o fato dele ser renovável; o baixo custo do mesmo; toxicidade relativamente baixa [5].

Justifica-se, dessa forma, o estudo do uso do resíduo da Indústria de Biocombustíveis, a lignina, como subcomponente nos processos de fabricação de resinas, adesivos e compósitos. É notório que esses materiais, apontados pela revisão da literatura, exibem comportamento viscoelástico. Dessa forma, torna-se essencial determinar a influência do subcomponente lignina no comportamento viscoelástico do material definido para estudo. Para tanto, é possível realizar uma análise das propriedades termomecânicas dos materiais com lignina, através da caracterização através de ensaios dinâmicos.

Para projetos eficientes, a caracterização do material é de fundamental importância. A análise dinâmica realizada fundamenta-se pela resposta do material ter dependência da frequência de excitação. Assim, faz-se necessário obter informações a respeito do comportamento do material no domínio da frequência. Essas informações obtidas por ensaios são de suma importância para calibração de um modelo representativo destes materiais.

## 1.1 Motivação

A Indústria de Biocombustíveis precisa tornar-se competitiva com a de Petróleo e, para tanto, ainda carece de desenvolvimento. Com este propósito, surge a iniciativa do reaproveitamento dos resíduos gerados nas Biorrefinarias. Dentre os resíduos, destaca-se a lignina, por constituir um dos principais componentes do bagaço da cana-de-açúcar.

Uma pesquisa realizada na plataforma Scopus<sup>1</sup> aponta um crescimento acentuado no volume de publicações sobre lignina na última década, o que é um indicativo do aumento de estudos realizados sobre o tema. Ao observar-se as publicações sobre lignina por área de conhecimento, pode-se constatar que Ciência dos Materiais representa uma parcela significativa desses estudos, como visto na figura (1.1).

---

<sup>1</sup><http://www.scopus.com/>

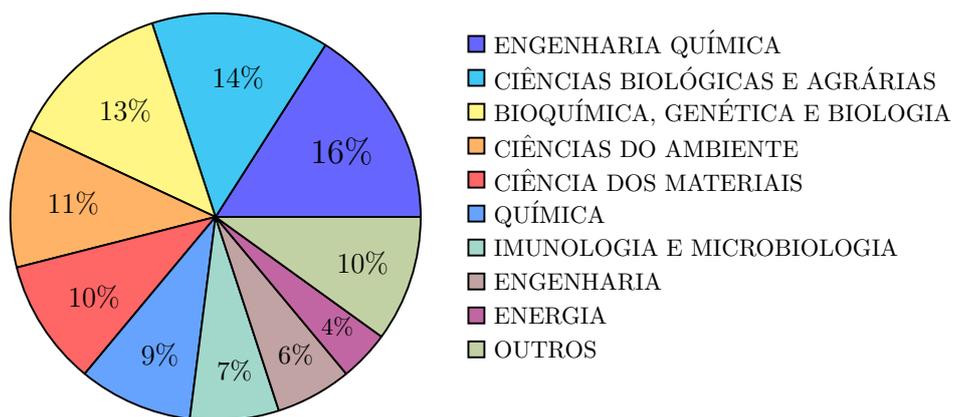


Figura 1.1: Publicações sobre lignina por área do conhecimento. Adaptado de Scopus.

Uma maneira apropriada de reutilizar a lignina é a aplicação material desta. Ao ser incorporada em uma gama de materiais já consolidados no mercado, a lignina pode agregar valor aos mesmos e conferir propriedades mecânicas ainda superiores em certos casos. Neste sentido, já existem estudos sobre a inclusão da lignina em resinas fenólicas, epóxi, polietileno, poliuretano, entre outros [6].

A figura (1.2) apresenta o volume de publicações sobre lignina no decorrer do tempo na área de ciência dos materiais, com previsão para o ano de 2016. Nesta, observa-se um aumento significativo no número de publicações na área nos últimos anos.

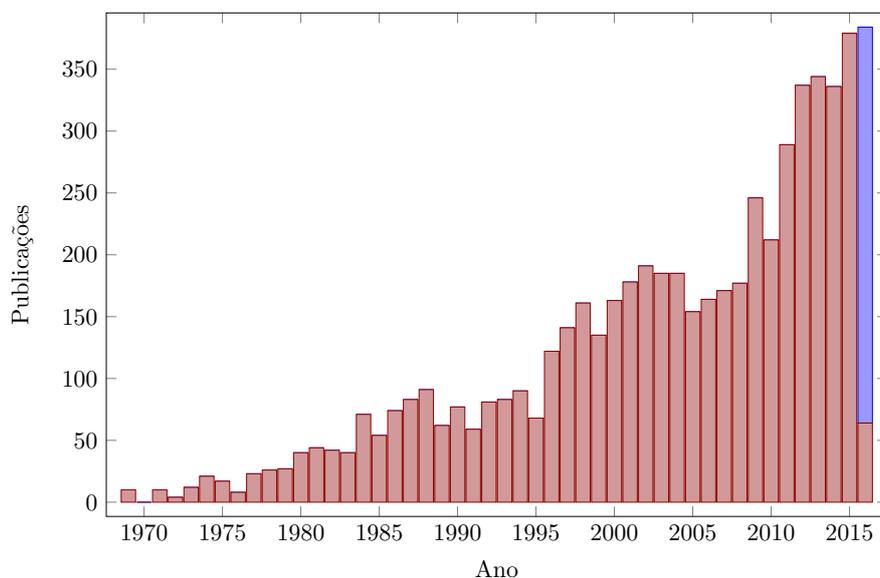


Figura 1.2: Volume de publicações sobre lignina por ano na área de ciência dos materiais, com a estimativa para o ano de 2016 em azul. Dados obtidos na plataforma Scopus.

Visto que os materiais nos quais a lignina possui aplicabilidade apresentam comportamento viscoelástico, tem-se como grande motivadora deste trabalho a investigação de como a presença da lignina interfere nas propriedades de um dado material.

## **1.2 Objetivos**

O presente trabalho objetiva a caracterização de materiais viscoelásticos contendo lignina. O material escolhido para análise é o adesivo de resina epóxi curada pelo agente Jeffamine<sup>®</sup> D230. As porcentagens de lignina na resina consideradas para estudo são: 1%, 5% e 10%. Com essas proporções, podem-se calibrar modelos representativos para descrever o comportamento mecânico das resinas com lignina.

## **1.3 Conteúdo da Dissertação**

A presente dissertação estrutura-se na forma de sete capítulos, incluindo este introdutório. O segundo capítulo apresenta uma revisão sobre lignina e as aplicações materiais da mesma. O capítulo 3 aborda a formulação matemática do problema, abarcando os conceitos de viscoelasticidade, modelos viscoelásticos, metodologia para calibração dos modelos e cálculos realizados no tratamento dos dados experimentais. O quarto capítulo demonstra a metodologia de fabricação das amostras utilizadas nos ensaios. O capítulo 5 apresenta os resultados experimentais dos ensaios realizados no Analisador Dinâmico Mecânico (DMA) e suas devidas discussões. No capítulo 6, são apresentadas as curvas ajustadas dos modelos para as distintas porcentagens de lignina a partir dos dados experimentais. O sétimo capítulo traz a conclusão do trabalho e também sugestões para trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será abordada a revisão bibliográfica referente à lignina, envolvendo sua origem, processamento e utilização. Assim como aplicações materiais da mesma, já que esta é a finalidade do presente estudo. A revisão fundamenta-se pela necessidade de se obterem mais informações referentes ao tema para a destinação adequada do resíduo.

### 2.1 Lignina

A lignina é um polímero natural tridimensional e amorfo que se comporta como um adesivo que mantém a integridade estrutural das plantas [7]. Caracteriza-se por ser uma molécula bastante complexa, cujos componentes são difíceis de identificar. A lignina é um dos constituintes principais da biomassa lignocelulósica, ou seja, da biomassa advinda de plantas terrestres, cujos três componentes majoritários são a lignina, a celulose e a hemicelulose. Nas paredes das células da planta, a lignina ocupa o espaço entre a hemicelulose e a celulose, como uma espécie de **resina que mantém a integridade da matriz**, conforme representado na figura (2.1). A composição e o peso molecular da lignina diferem de planta para planta [7].

Uma planta também contém, em menores quantidades, cinzas, pectina, proteína e extrativos. Os componentes principais da biomassa tem seu percentual variado dependendo da planta, da idade da mesma e do lugar onde ela foi plantada [8]. A quantidade dos componentes principais pode diferir bastante a depender da planta, como pode ser observado na tabela (2.1), onde é possível notar também que existe, nos mais diversos tipos de biomassa, sempre um percentual considerável de lignina.

O material (biomassa) em foco nesse trabalho é o bagaço da cana-de-açúcar, que é o resíduo sólido gerado após o processamento para a produção do etanol. Em média, o bagaço da cana-de-açúcar brasileira é constituída por 21,6% de lignina, de acordo com os resultados da análise físico-química da composição realizada por DE MORAES ROCHA *et al.* [9], que se encontram na tabela (2.2). Pode-se concluir,

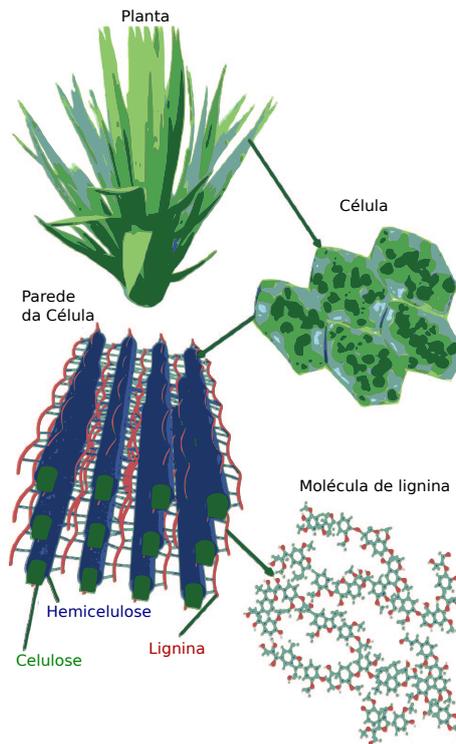


Figura 2.1: Ilustração da origem da macromolécula lignina. Adaptado de ZAK-ZESKI *et al.* [7]

por esta análise, que o bagaço tem uma quantidade considerável de lignina para posterior reaproveitamento.

### 2.1.1 Origem, Processamento e Utilização

Por se tratar de um componente principal da biomassa, as biorrefinarias recebem e processam uma quantidade considerável de lignina. A biomassa que chega na refinaria passa por um pré-tratamento para degradá-la e separar seus componentes. Este pré-tratamento vai depender da origem da biomassa e do ambiente onde foi instalada a biorrefinaria. A Biomassa é a única fonte renovável de combustíveis líquidos, assim, países visam a substituição dos combustíveis fósseis pelos biocombustíveis. Para atingir as metas estabelecidas pelos EUA e União Europeia, uma proposta é se valorizar o desenvolvimento da lignina [7]. Busca-se que as biorrefinarias façam mais que apenas biocombustíveis, produzindo também produtos químicos, para maximizar a produção energética e dar o retorno do investimento de sua construção [7].

A lignina é um resíduo da indústria de papel e celulose, e da indústria de etanol. A indústria de papel em 2004 extraía 50 milhões de toneladas de lignina, mas apenas 2% tinha aplicação industrial, enquanto o resto era queimado como combustível

Tabela 2.1: Composição de diferentes materiais lignocelulósicos.  
Adaptado de JØRGENSEN *et al.* [8].

	Glicose <sup>(a)</sup>	Xilose <sup>(b)</sup>	Arabinose <sup>(b)</sup>	Mannose <sup>(b)</sup>	Lignina
Material	valores em % (peso seco)				
Madeira de lei					
Bétula	38,2	18,5	a.d. <sup>(c)</sup>	1,2	22,8
Salgueiro	43,0	24,9	1,2	3,2	24,2
Madeira conífera					
Abeto	43,4	4,9	1,1	12,0	28,1
Pinho	46,4	8,8	2,4	11,7	29,4
Gramíneas					
Palha de trigo	38,2	21,2	2,5	0,3	23,4
Palha de arroz	34,2	24,5	n.d. <sup>(d)</sup>	n.d. <sup>(d)</sup>	11,9
Palha de milho	35,6	18,9	2,9	0,3	12,3

- (a) Glicose é proveniente principalmente da celulose.  
 (b) Xilose, arabinose e mannose constituem a hemicelulose.  
 (c) Abaixo do limite de detecção.  
 (d) Não determinado.

de baixo valor. O ILI, *The International Lignin Institute*<sup>1</sup>, é uma associação que reúne acadêmicos e a indústria com o propósito de valorizar a lignina para a sua utilização com máximo valor agregado [7]. Todavia, métodos eficientes para conversão e aplicação da lignina em produtos e processos mais dedicados – além de como combustível para queima e geração de calor – são objetos ainda de pesquisa.

Existe a necessidade de desenvolvimento para uso da lignina na geração de produtos químicos. Neste quesito, a maior barreira tecnológica para o uso pleno da biomassa são os catalisadores, que precisam de desenvolvimento [7]. Outro desafio é a separação dos componentes da biomassa no pré-tratamento, para que não sejam feitas transformações químicas indesejadas. Faz-se necessário um bom isolamento da lignina, para obter qualidade e pureza [7].

### 2.1.2 Materiais Contendo Lignina

A lignina ainda vem sendo usada como um combustível de baixo valor em caldeiras, apesar dos esforços em pesquisa e comercialização de produtos com lignina como

<sup>1</sup><http://www.ili-lignin.com/>

Tabela 2.2: Composição do bagaço da cana-de-açúcar brasileira.  
Adaptado de DE MORAES ROCHA *et al.* [9].

Componentes do bagaço	Quantidade (%)
Celulose	42,2%
Hemicelulose	27,6%
Lignina	21,6%
Outros	8,6%

base, que agregam valor aos mesmos [6]. Entretanto, existe uma tendência à mudança desse paradigma, já que as ligninas processadas atualmente não possuem mais uma constituição química tão heterogênea.

Durante as últimas décadas, com o propósito do reaproveitamento do que antes era considerado um resíduo, a lignina, por se tratar de um heteropolímero fenólico, tem sido avaliada como uma alternativa natural aos petroquímicos utilizados na produção de resinas de fenol-formaldeído, como substituta para o fenol, devido a sua semelhança estrutural [10].

Objetivando-se mostrar como a lignina pode ser integrada à Indústria de Materiais, não apenas como um substituto para o fenol sintético, mas também como um insumo renovável, STEWART [6] em seu artigo mostra diversas aplicações para a lignina em materiais, tais como em resinas fenólicas, epóxi, adesivos, poliolefinas, entre outros.

A justificativa de se usar a lignina na engenharia é bem abordada no trabalho de GHAFAR e FAN [11]. É discorrido por eles como tecnologias de inovação para a otimização dos recursos existentes se enquadram dentro de um novo tópico de estudo da área. É abordado no texto a importância dessas tecnologias para o desenvolvimento sustentável da indústria. Ao se usar um produto natural e reciclado, a lignina, tem-se uma redução dos resíduos e também da emissão de formaldeído que se dá nos adesivos derivados do petróleo.

## Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas além de serem constituídas, em geral, por um produto não-renovável derivado do petróleo, possuem o problema de terem um elevado custo associado ao fenol, de acordo com ZHANG *et al.* [12]. Assim, estes avaliam em seu trabalho algumas resinas com resíduos oriundos de diferentes processos de uma Biorrefinaria, para que fossem incorporados na fabricação de adesivos para madeira. Os resíduos eram provenientes das seguintes Biorrefinarias: etanol, butanol, xilitol e ácido láctico. Como os processos nessas refinarias são distintos, eles envolvem dife-

rentes enzimas, formando um resíduo único para cada uma delas. Dessa forma, foi realizado o estudo de quatro resíduos, com diferentes composições e reatividades, as quais influenciam nas propriedades das resinas fabricadas. Investigando os adesivos com 30% e 50% de substituição do fenol, notou-se que, desses resíduos, a melhor alternativa para o fenol é o proveniente do etanol, já que este apresenta melhor reatividade devido ao grupo hidroxilo. Com o resíduo do etanol, pôde-se fazer a substituição de 50% do fenol, sem alterações prejudiciais às propriedades dos adesivos e compensados. Entretanto, **descobriu-se que quanto maior a quantidade de lignina, menor a resistência da resina, pois menor é a aderência.** Isso se deve ao fato de que a lignina é menos reativa que o fenol, prejudicando o processo de copolimerização para a fabricação da resina [12].

PARK *et al.* [13] fizeram a substituição do fenol pela lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar nas resinas de fenol-formaldeído, trabalhando com diferentes porcentagens de lignina (10pp%, 20pp%, 30pp%, 40pp%<sup>2</sup>), e testando as propriedades térmicas e reológicas das resinas obtidas. A lignina foi purificada para a obtenção de propriedades térmicas uniformes. O processo de purificação se deu com uma mistura cicloexano e etanol para obtenção de lignina com qualidade para fabricação de resinas. Observou-se, neste trabalho, que o aumento da quantidade de lignina aumenta a taxa de cura da resina e a entalpia de reação. A partir da caracterização térmica da resina com 30pp% de lignina, observou-se que essa composição é apropriada para a fabricação de revestimentos e compósitos.

## Adesivos

Adesivos de fenol-formaldeído são muito utilizados pela indústria madeireira, devido a excelentes propriedades que incluem alta aderência, boa resistência ao calor e estabilidade química [14]. Devido à abundância de grupos fenóis em ligninas industriais, estas estão sendo empregadas como substitutas do fenol-formaldeído em adesivos para painéis de madeira [1].

Na caracterização das propriedades reológicas e viscoelásticas de frações ricas em fenol derivadas de lignina (PRF), tem-se o estudo realizado por SAHAF *et al.* [15]. Neste trabalho, foram realizados ensaios com DMA e reômetro de cone e placa. Com base nos resultados dos ensaios realizados, **foi evidenciada a propriedade termoplástica da PRF, o que a torna interessante para aplicações como adesivo.**

---

<sup>2</sup>pp%: porcentagem por peso.

## Resinas Epóxi

A lignina caracteriza-se como promissor recurso orgânico e renovável e tem sido usada para aumentar a resistência ao calor em polímeros [16]. A resina epóxi, por sua vez, é considerada um dos mais importantes polímeros termoplásticos existentes. Assim, KONG *et al.* [16] promovem a mistura de resina epóxi de bisfenol A com 5% de lignina, utilizando como agente de cura a resina de poliamida TY-200<sup>®</sup>, com a finalidade de testar se a lignina confere propriedades superiores à resina pura. Ensaaios realizados por KONG *et al.* [16] demonstram que o adesivo com lignina apresenta resistência ao cisalhamento superior ao adesivo puro. O trabalho conclui que a mistura tem adesão superior à resina sem lignina. Ainda, outro resultado dos ensaios mostra que a lignina é capaz de promover a cura da resina epóxi. Uma possível aplicação da resina com lignina é como adesivo para compósitos de epóxi com fibra de carbono.

SASAKI *et al.* [17], por sua vez, estudam a possibilidade de usar a lignina, tendo bambu como fonte, em resinas epóxi no lugar do componente tipicamente usado, o bisfenol A. Neste estudo, eles chegam à conclusão que é sim possível fazer a substituição e que as propriedades mecânicas e térmicas das resinas obtidas são favoráveis à utilização das mesmas na indústria eletrônica.

## PLA

O ácido polilático (PLA) é um polímero oriundo de vegetais, biodegradável e biocompatível [18]. Todavia, as propriedades térmicas e mecânicas carecem de melhorias. Com esse objetivo, a lignina tem sido incorporada ao PLA [1]. A lignina sem alterações tende a se aglomerar nos compósitos, logo, SUN *et al.* [18] promovem modificações na lignina para adicioná-la posteriormente em um isômero do PLA, o poli(L-ácido lático) (PLLA), de modo a obter partículas bem dispersas na matriz. Deste modo, observou-se que a interação matriz com revestimento é forte.

O resultado do PLLA com a lig-D, assim denominada a lignina modificada, apresenta módulo de Young e resistência à tração superiores ao PLLA. Além disso, o alongamento na ruptura apresentou um aumento de 50% comparado ao PLLA. Portanto, os nanocompósitos fabricados apresentam excelentes propriedades mecânicas, e conclui-se que isso é devido às boas propriedades da estrutura lignina, constituída por diversos anéis de benzeno concentrados. Nota-se um potencial da combinação para aplicação em materiais para embalagem.

## Fibra de Carbono

As fibras de carbono possuem elevada demanda na engenharia, como reforço em materiais compósitos, devido às suas atrativas propriedades mecânicas. Entretanto,

a manufatura dessas fibras é onerosa, devido ao elevado custo de sua matéria-prima mais usual, a poliacrilonitrila (PAN). Outra preocupação em relação ao PAN é a produção de subprodutos tóxicos durante o seu processamento, como o cianeto de hidrogênio [1].

Com o intuito de reduzir custos de produção das fibras de carbono, a lignina tem sido estudada como precursora para as mesmas, por ter um elevado teor de carbono. A primeira patente de fibra de carbono tendo lignina como fonte foi realizada pela empresa Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha em 1969, mas a baixa resistência à tração da fibra a tornava pouco atrativa. Desde então, propriedades mecânicas superiores têm sido buscadas através de pesquisas [19].

O emprego da lignina na fabricação dessas fibras apresenta como principais vantagens: o barateamento da produção – a estimativa do custo da fibra de lignina é um terço do valor da fibra de PAN –, uma menor dependência de combustíveis fósseis e o uso de um substituto menos tóxico. Entretanto, apesar de ser um potencial precursor, as propriedades atualmente obtidas das fibras de lignina são inferiores às da PAN. Porém, destaca-se que existem aplicações para as quais tais propriedades são suficientes. Para garantia de propriedades adequadas, é fundamental um elevado grau de pureza da lignina, sendo necessária a remoção de voláteis, sais, particulados e carboidratos [19].

### **Outras Aplicações da Lignina**

Recentemente, GRISHECHKO *et al.* [20] foram capazes de utilizar essas resinas de lignina na fabricação de aerogéis e criogéis pela primeira vez, tornando o campo de aplicação da mesma mais abrangente.

# Capítulo 3

## Formulação Matemática

### 3.1 Materiais Viscoelásticos

Materiais viscoelásticos são aqueles que, para se saber a configuração atual, existe a dependência do histórico de deformação ao qual foram submetidos. Possuem um comportamento que se assemelha, em determinados aspectos, tanto aos sólidos elásticos quanto aos fluidos viscosos [21]. Apresentam dois fenômenos característicos: fluência e relaxação.

A relaxação caracteriza-se pela evolução temporal da tensão  $\sigma(t)$ , quando o material sofre uma deformação constante. Este fenômeno pode ser observado na figura (3.1). Em materiais cuja viscoelasticidade é linear, a função de relaxação depende apenas do tempo de aplicação da deformação, e não da taxa de deformação.

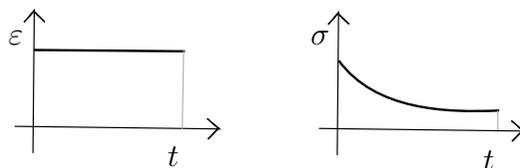


Figura 3.1: Tensão de relaxação.

A fluência é a deformação contínua do material  $\varepsilon(t)$  a uma tensão constante. O fenômeno da fluência passa por três estágios, conforme ilustrado na figura (3.2). A fluência primária é caracterizada por uma curva côncava para baixo, a secundária por uma reta proporcional ao tempo e a terciária por uma deformação que acelera até a ruptura do material.

Conhecendo os fenômenos característicos do comportamento dos materiais viscoelásticos, o usuário deve escolher uma abordagem para a construção de um modelo constitutivo adequado. Diversas abordagens podem ser empregadas na construção destes modelos. Por exemplo, utilizando o princípio de superposição de Boltzmann, encontra-se a relação entre tensão e deformação na forma integral hereditária, como

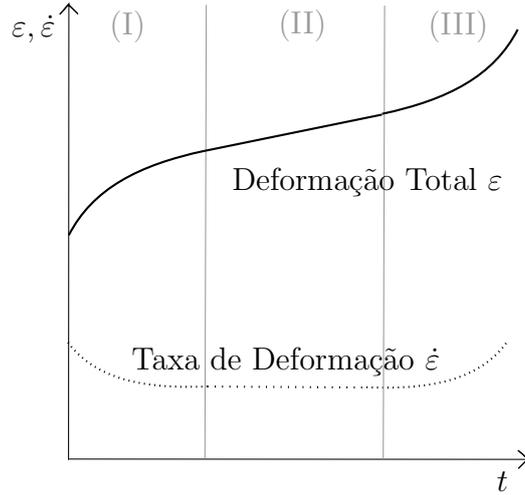


Figura 3.2: Os três estágios da fluência: (I) fluência primária, (II) fluência secundária e (III) fluência terciária.

segue:

$$\sigma(t) = \int_0^t \kappa(t - \chi) \frac{d\varepsilon(\chi)}{d\chi} d\chi, \quad (3.1)$$

onde  $\kappa(t)$  corresponde ao núcleo de relaxação ou função de relaxação e

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t - \chi) \frac{d\sigma(\chi)}{d\chi} d\chi, \quad (3.2)$$

em que  $J(t)$  corresponde ao núcleo de fluência ou função de fluência. Nas equações (3.1) e (3.2), a variável  $\chi$  é utilizada como auxiliar.

A representação apresentada na equação (3.1) indica o efeito hereditário associado ao modelo, visto que a tensão no instante  $t$  depende do histórico temporal da deformação  $\varepsilon(\tau)$  de  $\tau = 0$  até  $\tau = t$ . O mesmo é válido para a deformação na equação (3.2), que depende do histórico de tensão.

Outras abordagens são encontradas na literatura tais como modelos com variáveis internas [22, 23], modelos com funções de módulo complexo, modelos construídos com análogos mecânicos, entre outros [24]. Em particular, os modelos a partir de análogos mecânicos são fenomenológicos e fazem uso de elementos elásticos e dissipativos.

Os análogos mecânicos são a mola para representar o armazenamento de energia do material e o amortecedor viscoso que representa a parcela de dissipação de energia. A seguir, serão apresentados os modelos com essa metodologia para encontrar as equações constitutivas dos materiais viscoelásticos.

### 3.1.1 Modelo Clássico de Maxwell

O modelo clássico de Maxwell é constituído por uma mola com constante elástica  $E$  e um amortecedor com viscosidade  $\mu$  que estão conectados em série, conforme ilustrado na figura (3.3).

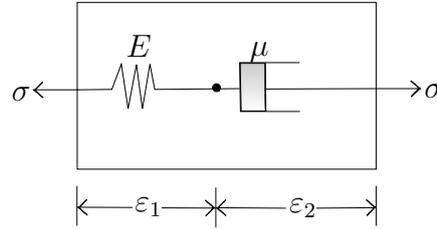


Figura 3.3: Representação do modelo clássico de Maxwell.

Considerando forças atuando nas extremidades do modelo, consideram-se tensões atuando, de modo a causar as deformações:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad (3.3)$$

em que:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{E}\sigma \quad (3.4)$$

e

$$\dot{\varepsilon}_2 = \frac{1}{\mu}\sigma. \quad (3.5)$$

Assim, chega-se a equação constitutiva do modelo, de modo que:

$$\sigma + \frac{\mu}{E}\dot{\sigma} = \mu\dot{\varepsilon}, \quad (3.6)$$

onde  $\sigma$  representa a tensão e  $\varepsilon$  a deformação do material.

Entretanto, a função de fluência deste modelo não representa bem o comportamento observado nos materiais viscoelásticos [25]. A função de fluência obtida a partir do modelo de Maxwell apresenta uma taxa de deformação constante e imediata após a aplicação da tensão. Este comportamento difere do observado na prática.

### 3.1.2 Modelo Kelvin-Voigt

O modelo Kelvin-Voigt é formado por uma mola com constante elástica  $E$  e um amortecedor com viscosidade  $\mu$  que estão conectados em paralelo, como mostrado na figura (3.4).

A tensão no material é a soma das parcelas:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \quad (3.7)$$

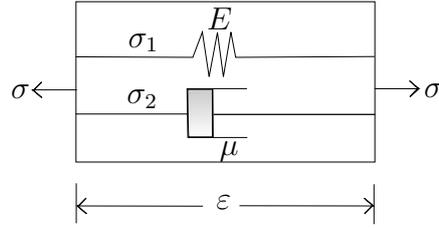


Figura 3.4: Representação do modelo Kelvin-Voigt.

onde

$$\sigma_1 = E\varepsilon \quad (3.8)$$

e

$$\sigma_2 = \mu\dot{\varepsilon}. \quad (3.9)$$

Então,

$$\sigma = E\varepsilon + \mu\dot{\varepsilon}. \quad (3.10)$$

O modelo também não é uma representação adequada de um material viscoelástico, por não representar o comportamento real do mesmo. Pela equação característica encontrada acima, a relaxação não é uma função gradual, como esperado, mas ocorre instantaneamente [25].

### 3.1.3 Modelo Sólido Linear Padrão (Zener)

O modelo mais simples que apresenta todos os fenômenos de um material viscoelástico é o modelo sólido linear padrão, também conhecido como modelo de Zener [26]. Este modelo envolve um modelo de Maxwell em paralelo com uma mola com constante elástica  $E_1$ , como observado na figura (3.5).

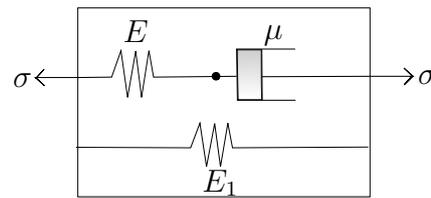


Figura 3.5: Representação do modelo Zener.

Através da análise do modelo, é possível encontrar a equação constitutiva do mesmo, representada pela equação (3.11).

$$\dot{\sigma} + \frac{E}{\mu}\sigma = (E + E_1)\dot{\varepsilon} + \frac{EE_1}{\mu}\varepsilon. \quad (3.11)$$

Transformando a equação (3.11) para o domínio da frequência, encontra-se a relação entre tensão e deformação descrita no domínio complexo. O módulo com-

plexo é definido como segue:

$$E^* = \frac{\mathcal{F}\{\sigma(t)\}}{\mathcal{F}\{\varepsilon(t)\}} \quad (3.12)$$

na qual  $\mathcal{F}\{q(t)\}$  indica a transformada de Fourier da função  $q(t)$ . O módulo complexo representa a equação constitutiva do material no domínio da frequência. Adotando-se a representação:

$$E^* = E' + iE'' \quad (3.13)$$

onde  $E'$  (parte real) é o módulo de armazenamento e  $E''$  (parte imaginária) é o módulo de perda, cada parcela do módulo complexo será calculada por sua respectiva equação, de forma que:

$$E'(w) = E_1 + E \frac{w^2 \tau_r^2}{1 + w^2 \tau_r^2}; \quad (3.14)$$

$$E''(w) = E \frac{w \tau_r}{1 + w^2 \tau_r^2}, \quad (3.15)$$

nas quais  $\tau_r$  é o tempo de relaxação da amostra, que é calculado pela seguinte equação:

$$\tau_r = \frac{\mu}{E}. \quad (3.16)$$

Substituindo a relação (3.16) nas equações (3.14) e (3.15):

$$E'(w) = E_1 + \frac{E w^2 \mu^2}{E^2 + E w^2 \mu^2} \quad (3.17)$$

e

$$E''(w) = \frac{E w \mu}{E^2 + E w^2 \mu^2}, \quad (3.18)$$

onde

$$w = 2\pi\nu \quad (3.19)$$

e  $\nu$  é a frequência de análise em Hertz.

O fator de perda do modelo é calculado pela relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, de modo que:

$$\tan(\delta) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}. \quad (3.20)$$

O módulo de elasticidade dinâmico e as propriedades de amortecimento de um material possuem dependência com a frequência. Essa dependência precisa ser conhecida, e devidamente equacionada, para se obter as propriedades do material que serão inseridas nos cálculos das análises de vibrações. Através de modelos, faz-se a descrição do comportamento dinâmico do material, a fim de encontrar as relações

com a frequência [27].

### 3.1.4 Modelos com Derivada de Ordem Fracionária

Os modelos constitutivos com derivada temporal de ordem inteira nem sempre são capazes de descrever o comportamento de materiais reais com acurácia. Entretanto, a derivada de ordem inteira pode ser substituída pela derivada de ordem fracionária de modo a generalizar os modelos constitutivos [27], de forma que estes representem predições mais próximas dos dados experimentais.

Nos modelos fracionários, a relação entre campos de tensão e deformação é dada através do emprego de derivadas de ordem fracionária [26]. Esses modelos mostram-se capazes de descrever o comportamento uma vasta gama de materiais, empregando um número pequeno de elementos [28].

BAGLEY e TORVIK [28] abordam a relação entre tensão  $\sigma(t)$  e deformação  $\varepsilon(t)$  em um modelo com cinco parâmetros para equações constitutivas em uma dimensão como segue:

$$\sigma(t) + \mu \frac{d^\beta \sigma(t)}{dt^\beta} = E_0 \varepsilon(t) + E_1 \frac{d^\alpha \varepsilon(t)}{dt^\alpha}, \quad (3.21)$$

onde  $E_0$ ,  $E_1$ , e  $\mu$  são parâmetros do modelo;  $\alpha$  e  $\beta$  são as ordens das derivadas fracionárias (entre [0,1]); e  $\sigma(t)$  e  $\varepsilon(t)$  são os históricos de tensão e deformação respectivamente.

Aplicando a transformada de Fourier na equação (3.21),

$$\tilde{\sigma} [1 + \mu(j\omega)^\beta] = \tilde{\varepsilon} [E_0 + E_1(j\omega)^\alpha], \quad (3.22)$$

na qual  $\tilde{\sigma} = \mathcal{F}\{\sigma(t)\}$  e  $\tilde{\varepsilon} = \mathcal{F}\{\varepsilon(t)\}$  correspondem à Transformada de Fourier da tensão e da deformação, respectivamente. O módulo complexo  $E^*(\omega)$  é obtido a partir do quociente entre  $\tilde{\sigma}$  e  $\tilde{\varepsilon}$ , ou seja:

$$E^*(\omega) = \frac{E_0 + E_1(i\omega)^\alpha}{1 + \mu(i\omega)^\beta}. \quad (3.23)$$

A análise do modelo permite inferir que, em baixas frequências, o módulo complexo se aproxima de  $E_0$  e, se  $\alpha = \beta$ , em altas frequências, o módulo se aproxima de  $E_1/\mu$ .

Ao analisar o modelo de modo a respeitar as restrições termodinâmicas, implicando que trabalho interno em um ciclo e taxa de dissipação de energia não podem assumir valores negativos, encontram-se as restrições dos valores que os parâmetros podem assumir. Logo, os parâmetros precisam respeitar as seguintes condições:

1.  $E_0 \geq 0$ ;

2.  $E_1 > 0$ ;

3.  $\mu > 0$ ;

4.  $\alpha = \beta$ .

Então, o modelo fica restrito a apenas quatro parâmetros.

O modelo com apenas quatro parâmetros não recupera o comportamento dinâmico de determinados materiais em altas frequências. Experimentos mostram que a curva do fator de perda na frequência pode ser assimétrica, enquanto o modelo de quatro parâmetros apresenta uma curva simétrica. Outra característica observada através de ensaios é o fator de perda atingindo um valor limite em altas frequências, e não tendendo a zero.

Para criar um modelo de cinco parâmetros que respeite as restrições termodinâmicas e seja fisicamente significativo, faz-se necessário aumentar o número de derivadas da deformação da equação (3.21). O modelo de cinco parâmetros proposto por PRITZ [29] relaciona tensão-deformação seguindo a equação (3.24):

$$\sigma(t) + b_1 \frac{d^{\beta_1} \sigma(t)}{dt^{\beta_1}} = a_0 \varepsilon(t) + a_1 \frac{d^{\alpha_1} \varepsilon(t)}{dt^{\alpha_1}} + a_2 \frac{d^{\alpha_2} \varepsilon(t)}{dt^{\alpha_2}}. \quad (3.24)$$

A equação (3.24) contém sete parâmetros. Para simplificá-la, propõe-se, por analogia ao modelo com quatro parâmetros, reescrever alguns parâmetros:

$$\alpha_1 = \beta_1 = \beta; \quad (3.25)$$

$$b_1 = \tau^\beta; \quad (3.26)$$

$$a_0 = E_0; \quad (3.27)$$

$$a_1 = E_0 \tau^\beta; \quad (3.28)$$

$$a_2 = (E_\infty - E_0) \tau^\alpha; \quad (3.29)$$

$$\alpha_2 = \alpha. \quad (3.30)$$

Substituindo as equações (3.25) a (3.30) em (3.24),

$$\sigma(t) + \tau^\beta \frac{d^\beta \sigma(t)}{dt^\beta} = E_0 \varepsilon(t) + E_0 \tau^\beta \frac{d^\beta \varepsilon(t)}{dt^\beta} + (E_\infty - E_0) \tau^\alpha \frac{d^\alpha \varepsilon(t)}{dt^\alpha}. \quad (3.31)$$

O modelo representado na equação (3.31) é conhecido como o modelo Zener fracionário de cinco parâmetros. O módulo complexo deste modelo pode ser encontrado ao aplicar a transformada de Fourier na equação (3.31) e calculando-se o quociente entre  $\tilde{\sigma}$  e  $\tilde{\varepsilon}$ , logo,

$$E^*(\omega) = E_0 + \frac{(E_\infty - E_0)(i\omega\tau)^\alpha}{1 + (i\omega\tau)^\beta}. \quad (3.32)$$

Com o intuito de obter as partes real e imaginária do módulo complexo, reescreve-se  $E^*(\omega)$  fazendo-se uso da seguinte relação:

$$\begin{aligned}(i\omega)^\alpha &= (e^{i(\pi/2)}\omega\tau)^\alpha \\ &= e^{i(\pi/2)\alpha}\omega^\alpha\tau^\alpha \\ &= \omega^\alpha\tau^\alpha[\cos(\alpha\pi/2) + i\text{sen}(\alpha\pi/2)].\end{aligned}\quad (3.33)$$

Dessa forma, levando-se a equação (3.33) em (3.32), a equação (3.32) pode ser escrita como segue:

$$E^*(\omega) = E_0 + \frac{(E_\infty - E_0)\omega^\alpha\tau^\alpha[\cos(\alpha\pi/2) + i\text{sen}(\alpha\pi/2)]}{1 + \omega^\beta\tau^\beta[\cos(\beta\pi/2) + i\text{sen}(\beta\pi/2)]}, \quad (3.34)$$

ou

$$E^*(\omega) = E_0 + \frac{[(E_\infty - E_0)\omega^\alpha\tau^\alpha\cos(\alpha\pi/2)] + [(E_\infty - E_0)\omega^\alpha\tau^\alpha\text{sen}(\alpha\pi/2)]i}{[1 + \omega^\beta\tau^\beta[\cos(\beta\pi/2)] + [\omega^\beta\tau^\beta\text{sen}(\beta\pi/2)]i]}. \quad (3.35)$$

Racionalizando a relação (3.35) e separando entre partes real e imaginária, como mostrado anteriormente:

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega), \quad (3.36)$$

então, a parte real é igual a

$$\begin{aligned}E'(\omega) = E_0 &+ \frac{[(E_\infty - E_0)\omega^\alpha\tau^\alpha\cos(\alpha\pi/2)][1 + \omega^\beta\tau^\beta[\cos(\beta\pi/2)]]}{[1 + \omega^\beta\tau^\beta[\cos(\beta\pi/2)]^2 + [\omega^\beta\tau^\beta\text{sen}(\beta\pi/2)]^2]} \\ &+ \frac{[(E_\infty - E_0)\omega^\alpha\tau^\alpha\text{sen}(\alpha\pi/2)][\omega^\beta\tau^\beta\text{sen}(\beta\pi/2)]}{[1 + \omega^\beta\tau^\beta[\cos(\beta\pi/2)]^2 + [\omega^\beta\tau^\beta\text{sen}(\beta\pi/2)]^2]}.\end{aligned}\quad (3.37)$$

Simplificando a equação (3.37),

$$E'(\omega) = E_0 + (E_\infty - E_0)\frac{[\omega^\alpha\tau^\alpha\cos(\alpha\pi/2) + \omega^{(\alpha+\beta)}\tau^{(\alpha+\beta)}\cos((\alpha - \beta)\pi/2)]}{1 + 2\omega^\beta\tau^\beta\cos(\beta\pi/2) + \omega^{2\beta}\tau^{2\beta}}. \quad (3.38)$$

A parte imaginária, então, é:

$$\begin{aligned}E''(\omega) &= \frac{[(E_\infty - E_0)\omega^\alpha\tau^\alpha\text{sen}(\alpha\pi/2)][1 + \omega^\beta\tau^\beta[\cos(\beta\pi/2)]]}{[1 + \omega^\beta\tau^\beta[\cos(\beta\pi/2)]^2 + [\omega^\beta\tau^\beta\text{sen}(\beta\pi/2)]^2]} \\ &- \frac{[(E_\infty - E_0)\omega^\alpha\tau^\alpha\cos(\alpha\pi/2)][\omega^\beta\tau^\beta\text{sen}(\beta\pi/2)]}{[1 + \omega^\beta\tau^\beta[\cos(\beta\pi/2)]^2 + [\omega^\beta\tau^\beta\text{sen}(\beta\pi/2)]^2}}\end{aligned}\quad (3.39)$$

Simplificando a equação (3.39),

$$E''(\omega) = (E_\infty - E_0) \frac{[\omega^\alpha \tau^\alpha \text{sen}(\alpha\pi/2) + \omega^{(\alpha+\beta)} \tau^{(\alpha+\beta)} \text{sen}((\alpha - \beta)\pi/2)]}{1 + 2\omega^\beta \tau^\beta \cos(\beta\pi/2) + \omega^{2\beta} \tau^{2\beta}} \quad (3.40)$$

O módulo complexo equacionado é utilizado para caracterizar as propriedades elastodinâmicas e de amortecimento de materiais sólidos no regime linear. A partir da comparação dos módulos descritos pelo modelo fracionário de cinco parâmetros – modelo este a ser empregado na calibração feita no presente trabalho – com os resultados dos experimentos realizados, os parâmetros do modelo podem ser determinados.

## 3.2 Materiais Termorreologicamente Simples

As propriedades mecânicas dos materiais viscoelásticos dependem tanto da temperatura quanto do tempo nos quais os ensaios foram realizados [24]. A dependência do tempo é importante quando efeitos de envelhecimento não podem ser descartados no projeto. Já os efeitos da temperatura, devem ser levados em conta dependendo do ambiente de trabalho no qual o componente deve operar. Estes efeitos aumentam ou diminuem o nível de energia interna do material e, conseqüentemente, isto tem impactos significativos no comportamento dinâmico do material.

Ainda com relação aos efeitos da temperatura, os modelos termomecânicos devem representar a complexidade do comportamento destes materiais. Todavia, existe uma classe especial de materiais viscoelásticos, denominados termorreologicamente simples, nos quais a dependência das propriedades mecânicas com a temperatura podem ser descritas analiticamente [30].

O postulado adotado para os modelos que descrevem o comportamento dos materiais conhecidos como termorreologicamente simples é que o efeito da temperatura se dá, principalmente, nos tempos de relaxação do material. Desta forma, adota-se a hipótese de que os módulos estático e em altas frequências permanecem inalterados. Do ponto de vista matemático, esta hipótese se reflete no núcleo de relaxação apresentado na equação (3.1), de modo que:

$$\kappa(t; T) = \kappa\left(\frac{t}{a_T}; T_0\right). \quad (3.41)$$

na qual  $T_0$  corresponde a uma temperatura de referência,  $a_T$  ao fator de translação térmico [30].

A mesma metodologia pode ser empregada para determinação do módulo de fluência, módulo complexo, entre outras propriedades. Com relação ao módulo

complexo, esta relação é escrita como segue:

$$E^*(w; T) = E^*(\omega \cdot a_T; T_0). \quad (3.42)$$

Logo, em linhas gerais, as propriedades mecânicas em uma temperatura  $T$  podem ser obtidas através de uma transformação na escala de tempo ou de frequência a partir das propriedades em uma temperatura de referência  $T_0$ .

O modelo mais conhecido para expressar a relação matemática entre o fator de translação de uma dada temperatura  $T$ ,  $a_T$ , e a diferença entre esta temperatura  $T$  e a temperatura de referência  $T_0$  é o proposto por Williams–Landel–Ferry (WLF) [31]. No modelo WLF, o fator  $a_T$  é uma função da temperatura, cujos valores empíricos podem ser calculados através da equação (3.43), conhecida como equação WLF [32], a saber:

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}, \quad (3.43)$$

em que  $C_1$  e  $C_2$  são coeficientes a serem selecionados.

Tem-se a noção de que o comportamento de todos os polímeros amorfos na temperatura de transição vítrea é similar [31]. Neste trabalho, adota-se que quando a temperatura de referência é a temperatura de transição vítrea do material ( $T_g$ ), os coeficientes  $C_1$  e  $C_2$  podem ser aproximados pelos denominados coeficientes universais, sendo estes:  $C_1 = 17,44$  e  $C_2 = 51,6$  [33].

### 3.2.1 Diagramas Cole-Cole e de Black

Dois indicadores que podem ser utilizados para verificar se a hipótese de material termorreologicamente simples pode ser adotada são: o diagrama Cole-Cole e o diagrama de Black [34].

O diagrama Cole-Cole é obtido construindo-se a trajetória formada pelos pares ordenados  $(E'(\omega; T), E''(\omega; T))$  [34]. Considere, desta forma, a trajetória no plano  $E' \times E''$  formada pelo vetor posição  $\mathbf{p} = \{E'(\omega; T_0), E''(\omega; T_0)\}^T$ . Em princípio, a trajetória formada pelo vetor  $\mathbf{q}$  construído com os dados de uma nova temperatura  $T$  deve ser diferente da trajetória formada pelo vetor  $\mathbf{p}$ . Entretanto, para os materiais ditos termorreologicamente simples tem-se que a trajetória formada por  $\mathbf{q}$  deve ser obtida como segue:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \{E'(\omega; T), E''(\omega; T)\}^T \\ &= \{E'(a_T \cdot \omega; T_0), E''(a_T \cdot \omega; T_0)\}^T, \end{aligned} \quad (3.44)$$

e, desta forma, temos que, dado  $\omega = [0; +\infty)$ , a posição de uma dada frequência  $\Omega$

(  $\mathbf{p}(\Omega)$  ) é atingida pelo vetor  $\mathbf{q}$  quando este último é avaliado na frequência  $\omega = \frac{\Omega}{a_T}$ . Ou seja,  $\mathbf{q} \left( \frac{\Omega}{a_T} \right) = \mathbf{p}(\Omega) \forall \Omega$ .

Deste modo, caso a construção do diagrama Cole-Cole, que leva em conta um conjunto de temperaturas  $\{T_1, T_2, \dots, T_N\}$ , gerar uma curva única através da superposição das respectivas trajetórias, então este é um indício de que o material satisfaz as condições para ser classificado termorreologicamente simples.

Com relação ao diagrama de Black, representado pelo fator de perda,  $\tan(\delta)$ , versus a amplitude do módulo complexo  $\|E^*(\omega)\|$  [34], pode-se desenvolver uma análise de trajetória semelhante à apresentada para o diagrama Cole-Cole quando o material é termorreologicamente simples. Então, para esta classe de materiais, tem-se que os dados gerados pelas medições com várias temperaturas  $\{T_1, T_2, \dots, T_N\}$  devem gerar uma única trajetória.

No capítulo (5), os diagramas Cole-Cole e de Black serão construídos a partir dos dados experimentais obtidos com o DMA.

### 3.3 Calibração de Modelos

Com o propósito de obter a equação constitutiva do material, define-se o modelo que representa o comportamento mecânico do material estudado. Uma vez determinado o modelo, seguirá a etapa de estimação dos parâmetros desconhecidos, definidos pelo vetor  $\boldsymbol{\theta} = \{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N\}^T$ , sendo N o número de parâmetros. Para tanto, faz-se a escolha da técnica de estimação dos parâmetros, buscando que as respostas do modelo se aproximem das respostas observadas do material. Com esse propósito, o problema inverso apresentado é resolvido, através de um método de solução determinado.

#### 3.3.1 Problema Inverso

Nem todos os fenômenos observáveis ou medidos através de experimentos possuem as causas plenamente descobertas. De modo que, ao ter a resposta de um dado sistema cujo efeito é conhecido, pode-se necessitar buscar a causa daquela resposta. Para se obter tal informação, é preciso realizar a estimação de parâmetros desconhecidos de modelos matemáticos ou problemas físicos. Problemas dessa natureza são denominados problemas inversos [35].

Existem duas vertentes para a solução de problemas inversos: a estimação de parâmetros e a estimação de funções [35]. A vertente a ser utilizada depende da quantidade de informações conhecidas referentes ao fenômeno de interesse. Quando se tem uma quantidade adequada de informações a respeito do fenômeno, pode-se

empregar a abordagem de estimação de parâmetros de um dado modelo.

Existem métodos de busca exaustiva e métodos determinísticos para a calibração de modelos. Os métodos de busca exaustiva são mais robustos, podendo convergir para um mínimo ou máximo global, enquanto os determinísticos são computacionalmente mais rápidos, mas podem convergir para um máximo ou mínimo local apenas [35].

Pelas vantagens computacionais, decide-se empregar um método determinístico. Utiliza-se o pacote *optim* em linguagem MATLAB para solução do problema pelo método de Levenberg-Marquardt. O algoritmo promove o ajuste da curva pelo método dos mínimos quadrados não lineares, a partir dos dados experimentais obtidos.

O problema inverso de estimação de parâmetros pode ser formulado como segue: considerando que tem-se acesso a um conjunto de dados experimentais  $\mathbf{y} = \{y_1, y_2, \dots, y_d\}^T$  e, adicionalmente, que a relação entre as medições  $\mathbf{y}$  e as predições do modelo  $\bar{\mathbf{y}}(\boldsymbol{\theta})$  possa ser descrita através do modelo de observação:

$$\mathbf{y} = \bar{\mathbf{y}}(\boldsymbol{\theta}) + \mathbf{e}, \quad (3.45)$$

no qual  $\mathbf{e}$  corresponde a um vetor contendo variáveis aleatórias representando os erros de medição.

Para solução do problema, resolve-se o problema de otimização, encontrando o vetor de parâmetros que minimiza a função objetivo, tal que:

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} = \operatorname{argmin}_{\boldsymbol{\theta} \in D_{\theta}} S(\boldsymbol{\theta}), \quad (3.46)$$

onde  $D_{\theta}$  define um domínio de busca e  $\hat{\boldsymbol{\theta}}$  é a estimativa obtida a partir da minimização da função custo  $S(\boldsymbol{\theta})$  definida como segue:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{k=1}^{N_w} (y_k - \bar{y}_k(\boldsymbol{\theta})), \quad (3.47)$$

na qual  $N_w$  é a quantidade de pontos observáveis.

### 3.4 Cálculo Efetuado pelo DMA

O DMA, *Dynamic Mechanical Analyzer*, ou analisador dinâmico mecânico em tradução livre, é um equipamento que possibilita a caracterização de materiais a partir da aplicação de forças oscilatórias [36]. Para tanto, o software do equipamento – Pyres, no DMA 8000 da PerkinElmer – utiliza-se da teoria de vigas para calcular o módulo complexo do material, sendo este uma propriedade do material.

O DMA permite que o corpo de prova seja ensaiado em diversas configurações: viga engastada, viga bi-apoiada, ensaio de tração e outros.

Nesta seção, analisa-se o cálculo do módulo complexo  $E^*$  tendo como exemplo a viga engastada em uma extremidade e livre na outra (conhecida como modo *single cantilever*). Considera-se a viga homogênea B, engastada em  $x = 0$  e sujeita a uma força  $F$  concentrada em  $x = L$ , como apresentado na figura (3.6).

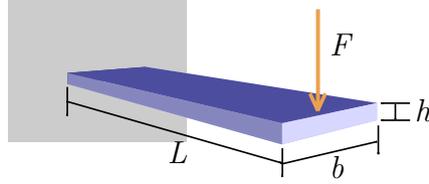


Figura 3.6: Viga com uma extremidade engastada e uma extremidade livre na qual uma força é aplicada.

Para a análise realizada a seguir, considera-se que o centroide da seção transversal encontra-se localizado sobre o eixo  $x$ . Adicionalmente, assume-se que B possui seção transversal uniforme e é uma viga esbelta, ou seja, a razão entre o seu comprimento  $L$  e a sua espessura  $h$  é tal que  $\frac{L}{h} \gg 1$ .

Avaliando o somatório das forças em  $y$ :

$$\Sigma F_y = \rho A \Delta x \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}, \quad (3.48)$$

onde  $w$  é o deslocamento,  $\rho$  é a densidade e  $A$  a área da seção transversal [37].

$$\begin{aligned} & [V + V' \cdot \Delta x] \cos(w' + w'' \cdot \Delta x) - [V] \cos(w') + \\ & + [N + N' \cdot \Delta x] \sin(w' + w'' \cdot \Delta x) - [N] \sin(w') = \rho A \Delta x \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}, \end{aligned} \quad (3.49)$$

em que  $V$  é o cortante e  $N$ , a força normal. Simplificando a equação (3.49), estudando o  $\lim_{\Delta x \rightarrow 0}$ :

$$\frac{\partial V(x, t)}{\partial x} = \rho A \Delta x \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}, \quad (3.50)$$

$\forall x \in ] 0, L [$ .

Avaliando o somatório das forças em  $x$ :

$$\Sigma F_x \cong 0, \quad (3.51)$$

então:

$$\begin{aligned} [V]\text{sen}(w') - [N]\text{cos}(w') &+ [N + N' \cdot \Delta x]\text{cos}(w' + w'' \cdot \Delta x) + \\ &- [V + V' \cdot \Delta x]\text{sen}(w' + w'' \cdot \Delta x) = 0. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Simplificando a equação (3.52), quando o  $\lim_{\Delta x \rightarrow 0}$ :

$$N' = 0. \quad (3.53)$$

Analisando o somatório dos momentos:

$$\Sigma M \cong 0, \quad (3.54)$$

logo,

$$M + M' \Delta x - M + [V + V' \cdot \Delta x] \frac{\Delta x}{2} + V \frac{\Delta x}{2} = 0. \quad (3.55)$$

Simplificando a equação (3.55), quando o  $\lim_{\Delta x \rightarrow 0}$ :

$$V(x, t) = - \frac{\partial M(x, t)}{\partial x}. \quad (3.56)$$

Levando a equação (3.56) na equação (3.50):

$$- \frac{\partial^2}{\partial x^2} [M(x, t)] = \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}. \quad (3.57)$$

Somado a isso, tem-se que:

$$M(x, t) = \int_A -y \sigma_{xx}(x, t) \, dA. \quad (3.58)$$

Dado que o material é viscoelástico:

$$\sigma_{xx}(x, t) = \sigma(x, t) = \int_0^t \kappa(\tau - t) \frac{\partial \varepsilon(x, t)}{\partial \tau} \, d\tau, \quad (3.59)$$

e, da teoria de viga, tem-se que:

$$\varepsilon(x, t) = \frac{-y}{\bar{R}} \quad (3.60)$$

onde  $\bar{R}$  é o raio de curvatura.

Então,

$$\varepsilon(x, t) \cong -y \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}. \quad (3.61)$$

Assim,

$$\sigma_{xx}(x, t) = \sigma(x, t) = \int_0^t \kappa(\tau - t) \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ -y \frac{\partial^2 w(x, \tau)}{\partial t^2} \right] d\tau. \quad (3.62)$$

Substituindo a equação (3.62) na equação (3.58) e realizando as devidas simplificações algébricas,

$$M(x, t) = \int_0^t \kappa(\tau - t) \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \frac{\partial^2 w(x, \tau)}{\partial t^2} \right] d\tau \cdot \int_A y^2 dA. \quad (3.63)$$

Como  $\int_A y^2 dA = I$ ,

$$M(x, t) = I \int_0^t \kappa(\tau - t) \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \frac{\partial^2 w(x, \tau)}{\partial t^2} \right] d\tau. \quad (3.64)$$

Fazendo a substituição da equação (3.64) na equação (3.57),

$$\rho \cdot A \cdot \frac{\partial^2 w(x, t)}{\partial t^2} + I \int_0^t \kappa(\tau - t) \cdot \frac{\partial^4 w(x, t)}{\partial t^4} d\tau = 0, \quad (3.65)$$

$\forall x \in ]0, L[$ .

As condições de contorno (C.C.) do problema são:

$$C.C. = \begin{cases} w(0, t) = 0, \forall t; \\ \frac{\partial w(0, t)}{\partial x} = 0, \forall t; \\ V(L, t) = F, \forall t; \\ M(L, t) = 0, \forall t. \end{cases}$$

Levando em consideração que se tem interesse pela análise no domínio da frequência. Para tal, consideremos a transformada de Fourier da equação governante na qual a seguinte notação é adotada:

$$\mathcal{F}\{q(x, t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} q(x, t) e^{-j\omega t} dt = \tilde{Q}(x, \omega). \quad (3.66)$$

onde  $\tilde{Q}(x, \omega)$  corresponde à transformada de Fourier da função  $q(x, t)$ .

Logo,

$$(j\omega)^2 \cdot \rho \cdot A \cdot \tilde{W} + I \cdot \tilde{K} \cdot (j\omega) \cdot \frac{\partial^4 \tilde{W}(x, t)}{\partial t^4} = 0, \quad (3.67)$$

$\forall x \in ] 0, L [$ .

As condições de contorno (C.C.) do problema no domínio da frequência são:

$$C.C. = \begin{cases} \widetilde{W}(0, \omega) = 0, \forall \omega; \\ \frac{\partial \widetilde{W}(0, \omega)}{\partial x} = 0, \forall \omega; \\ V(L, \omega) = \widetilde{F}(\omega), \forall \omega; \\ M(L, \omega) = 0, \forall \omega. \end{cases}$$

Com o propósito de modelar os corpos de prova, adota-se a hipótese de que a inércia pode ser desprezada. Dessa forma,

$$I \cdot \widetilde{K} \cdot (j\omega) \cdot \frac{\partial^4 \widetilde{W}(x, t)}{\partial t^4} = 0. \quad (3.68)$$

Solucionando a equação diferencial parcial (3.68), obtem-se:

$$\widetilde{W}(x, t) = -\frac{\widetilde{F}}{I \cdot \widetilde{K} \cdot (j\omega)} \left\{ \frac{x^3}{6} - L \frac{x^2}{2} \right\}. \quad (3.69)$$

Dado que o DMA utiliza a extremidade da viga para realizar medições, tem-se os valores de  $\widetilde{F}(\omega)$  e  $\widetilde{W}(L, \omega)$ . Portanto, em  $x = L$ , tem-se:

$$\widetilde{W}_{DMA}(\omega) = \widetilde{W}(L, \omega). \quad (3.70)$$

Então,

$$\widetilde{W}_{DMA}(\omega) = \frac{L^3}{3} \frac{\widetilde{F}(\omega)}{I [(j\omega)\widetilde{K}(\omega)]}. \quad (3.71)$$

Simplificando a equação (3.71),

$$\widetilde{W}_{DMA}(\omega) = \frac{\widetilde{F}(\omega)}{\left[ \frac{3I}{L^3} \right] [(j\omega)\widetilde{K}(\omega)]}. \quad (3.72)$$

na qual  $(j\omega) \cdot \widetilde{K}(\omega) = E^*$ , sendo este o módulo complexo do material. Assim,

$$E^* = \frac{\widetilde{F}(\omega)}{\left[ \frac{3I}{L^3} \right] \widetilde{W}_{DMA}(\omega)}. \quad (3.73)$$

onde  $I$  é o momento de inércia de área da seção transversal da viga. O momento  $I$

da viga em questão é dado por:

$$I = \frac{bh^3}{12}. \quad (3.74)$$

Substituindo a equação (3.74) na equação (3.73),

$$E^* = \frac{\tilde{F}(\omega)}{\left[\frac{bh^3}{4L^3}\right] \tilde{W}_{DMA}(\omega)}. \quad (3.75)$$

Na equação (3.75), está contido o fator de forma ( $f_F$ ) do modelo de viga empregado, sendo este para o caso analisado:

$$f_F = \left[\frac{bh^3}{4L^3}\right]. \quad (3.76)$$

No DMA, para se obter o módulo complexo de um conjunto de frequências  $\{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{NF}\}$ , considera-se que o sistema está sujeito a uma excitação periódica  $F(t) = F_k \text{sen}(\omega_k \cdot t)$  por um dado período de tempo (necessário para se atingir o estado estacionário). Consequentemente, obtém-se para cada  $\omega_k$  a resposta do sistema  $w(t) = d_k \text{sen}(\omega_k \cdot t + \delta)$ . De modo que:

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= \mathcal{F}\{F(t)\} = \mathcal{F}\{F_k \text{sen}(\omega_k \cdot t)\} \\ &= \mathcal{F}\left\{F_k \left[\frac{e^{i\omega_k \cdot t} - e^{-i\omega_k \cdot t}}{2i}\right]\right\}, \end{aligned} \quad (3.77)$$

em que  $F_k$  é a amplitude da força e  $\omega_k$  a frequência de excitação [36]. Quando operando dentro do regime linear, tem-se que a deflexão máxima do material também possui resposta oscilatória com a mesma frequência da excitação, ou seja,

$$\begin{aligned} \tilde{W} &= \mathcal{F}\{w(t)\} = \mathcal{F}\{d_k \text{sen}(\omega_k \cdot t + \delta)\} \\ &= \mathcal{F}\left\{d_k \left[\frac{e^{i(\omega_k \cdot t + \delta)} - e^{-i(\omega_k \cdot t + \delta)}}{2i}\right]\right\}, \end{aligned} \quad (3.78)$$

onde  $d_k$  é a amplitude máxima de deslocamento do material,  $\omega_k$  é a frequência de resposta (igual à frequência de excitação) e  $\delta$  é a diferença de fase que existe entre excitação  $F(t)$  e resposta  $w(t)$ .

Logo,

$$E^*(\omega) = \frac{F_k}{f_F d_k e^{-i\delta}} = \frac{F_k}{f_F d_k} e^{i\delta}. \quad (3.79)$$

Substituindo a relação  $e^{i\delta} = \cos(\delta) + i \text{sen}(\delta)$  em (3.79),

$$\begin{aligned} E^*(\omega) &= \frac{F_k}{f_F d_k} (\cos(\delta) + i \text{sen}(\delta)) \\ &= \frac{F_k}{f_F d_k} \cos(\delta) + \frac{F_k}{f_F d_k} \text{sen}(\delta) i, \end{aligned} \quad (3.80)$$

onde  $E^*$  é o módulo complexo calculado pelo DMA. O módulo calculado na equação (3.80) pode ser separado pelas partes reais e imaginárias:

$$E'(\omega) = \frac{F_k}{f_F d_k} \cos(\delta) \quad (3.81)$$

e

$$E''(\omega) = \frac{F_k}{f_F d_k} \sin(\delta), \quad (3.82)$$

nas quais  $E'$  é o módulo de armazenamento do material e  $E''$  o módulo de perda. O fator de forma  $f_F$  vai depender do modelo de viga utilizado no ensaio.

A relação entre os módulos imaginário e real calculados é o fator de perda do material, de forma que:

$$\tan(\delta) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}, \quad (3.83)$$

onde  $\tan(\delta)$  é o fator de perda do material.

### 3.5 Simulação Monte Carlo

O método de Simulação de Monte Carlo é empregado com o propósito de avaliar o impacto das incertezas nos parâmetros sobre as previsões do modelo. Para tal, considera-se que a incerteza no conjunto de parâmetros  $\Psi = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}^T$  é descrita através de uma função de densidade de probabilidade (pdf)  $\pi(\Psi) = \pi\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$  [38]. As realizações das previsões do modelo  $\bar{\mathbf{y}}(\Psi)$  são geradas através seguinte procedimento:

- Sortear uma realização  $\Psi^{(r)} \sim \pi(\Psi)$ ;
- Calcular a resposta do modelo  $\bar{\mathbf{y}}^{(r)} \sim \bar{\mathbf{y}}(\Psi^{(r)})$ ;
- Armazenar o valor de  $\bar{\mathbf{y}}^{(r)}$ .

A partir das realizações de  $\bar{\mathbf{y}}^{(r)}$ , pode-se calcular as estatísticas das previsões, tais como o valor esperado e a variância, por exemplo [39].

# Capítulo 4

## Materiais e Métodos

Com a finalidade de se estudar a influência da proporção de lignina nas propriedades mecânicas da resina cuja matriz é constituída por epóxi, faz-se necessário realizar ensaios com resinas contendo distintas quantidades de lignina. Sabe-se, através da revisão da literatura, que porcentagens muito elevadas de lignina tornam o material frágil em demasia, assim, limita-se o valor de 10% como máximo para o estudo a ser realizado. Então, determinam-se três percentuais de lignina para calibração de modelos: 1%, 5% e 10%. Busca-se analisar uma possível relação entre a quantidade de lignina e as propriedades da resina.

### 4.1 Primeiro Lote de Amostras

Os componentes químicos para obtenção das amostras são<sup>1</sup>:

1. Resina epoxídica do tipo éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA), nome comercial: EPON 828<sup>2</sup>;
2. Endurecedor Poli(propileno glicol)bis-(2-aminopropil éter), nome comercial: Jeffamine<sup>®</sup> D230<sup>3</sup>;
3. Lignina em pó.

Na figura (4.1), é possível visualizar dois dos componentes da resina.

Os equipamentos empregados na fabricação das amostras, mostrados na figura (4.2), são:

- (a) Moinho, modelo A11 basic, da IKA<sup>®</sup>;

---

<sup>1</sup>amostras feitas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, por Danielle Ferreira dos Santos sob orientação da Professora Bluma Guenther Soares, D.Sc..

<sup>2</sup>fornecida por Shell Chemical, Inc

<sup>3</sup>fornecido por HUSTMAN



Figura 4.1: Materiais utilizados na fabricação das amostras: lignina em pó e epóxi.

- (b) Misturador (SpeedMixer), modelo DAC 150.1 FVZ, da FlackTek, Inc.;
- (c) Banho ultrassônico, modelo UR 1, da Retsch;
- (d) Estufa, modelo 400/ND, da Nova Ética;
- (e) Politriz / lixadeira metalográfica, modelo Aropol 2V, da Arotec.



(a) Moinho



(b) Misturador



(c) Ultrassom



(d) Estufa



(e) Lixadeira

Figura 4.2: Equipamentos empregados na fabricação das amostras.

O procedimento para produção das amostras começa com a secagem da resina epóxi e a moagem da lignina (no moinho). Depois, faz-se a pesagem dos componentes usando a balança analítica, modelo XS 205, da Mettler Toledo. Coloca-se as quantidades adequadamente pesadas de lignina e epóxi em um recipiente para utilização do misturador a 3500 rpm por 5 minutos. As misturas retiradas do Speed-Mixer podem ser observadas na figura (4.3). Nesta figura é possível observar que quanto maior o teor de lignina, mais escura a coloração da mistura.

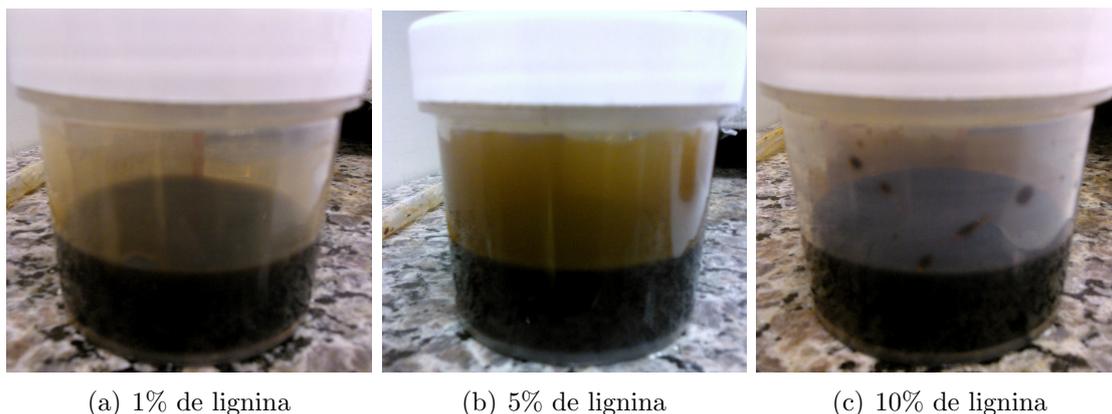


Figura 4.3: Mistura de epóxi e lignina retiradas do SpeedMixer.

Então, 100 phr (partes por cem) de epóxi são balanceadas com 32 phr do agente de cura (Jeffamine<sup>®</sup> D230). A nova mistura passa por 20 minutos de banho ultrassônico, para retirada de quaisquer bolhas que tenham sido formadas. A figura (4.4) representa cada uma das misturas obtidas, e fica visível que o aumento de lignina torna a resina não curada mais viscosa.

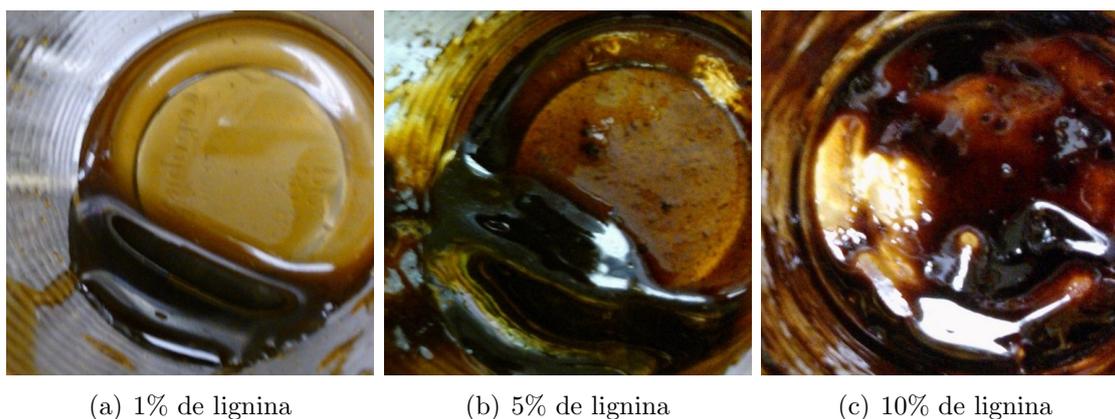


Figura 4.4: Aspecto das amostras de epóxi e lignina com agente de cura Jeffamine<sup>®</sup> D230, antes da cura completa.

O próximo passo é a colocação da mistura no molde para cura, onde passará 24 horas curando à temperatura ambiente. Depois, os moldes passarão três horas na estufa a 125 °C, para finalizar o processo de cura.

Após a retirada das amostras dos moldes, elas passam pela lixadeira metalográfica, onde suas dimensões serão ajustadas e as imperfeições retiradas. Ajustes mais finos podem ser realizados manualmente com uma lixa de fina granulação. Depois deste processo, as amostras estão prontas para serem ensaiadas.

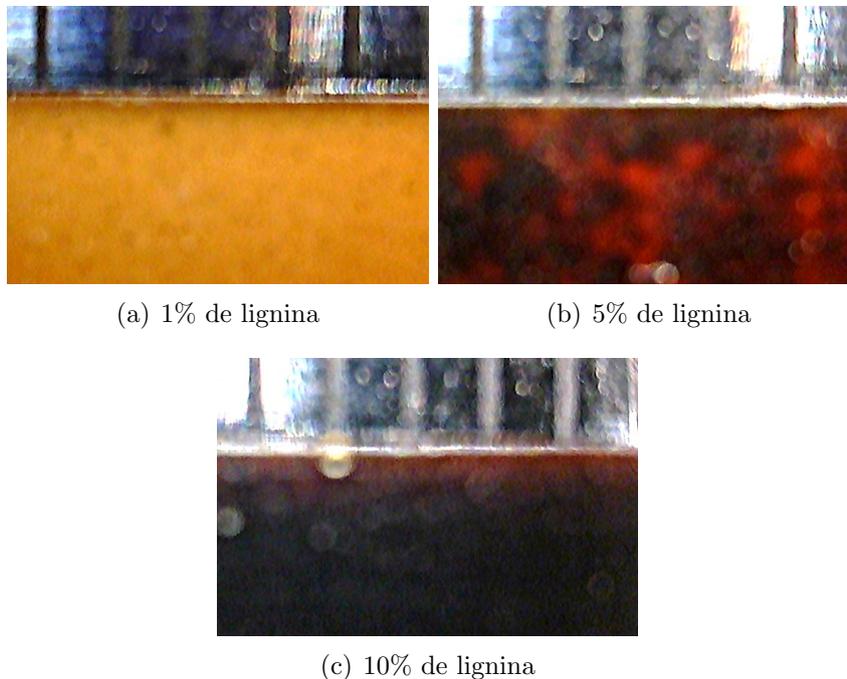


Figura 4.5: Fotos ampliadas das superfícies das amostras ao lado de uma régua (distância entre riscos igual a um milímetro).

Fotografando a superfície dessas amostras ao lado de uma régua (de forma ampliada), observa-se o aspecto visto na figura (4.5). Ao analisar a amostra com 5% de lignina, nota-se que a lignina se aglomerou na resina. Por esse motivo, outra metodologia foi empregada para a fabricação de novas amostras. Outra observação que pode ser feita em relação a este lote de amostras é o surgimento de poros na resina com 10% de lignina.

## 4.2 Segundo Lote de Amostras

Neste lote foram fabricadas amostras com 1%, 5% e 10% de lignina e também amostras com resina epóxi pura, com 0% de lignina, para comparação com os demais teores.

Os componentes para a fabricação dessas amostras<sup>4</sup> são:

---

<sup>4</sup>amostras feitas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, por Juliana Martins Farias da Silva sob orientação da Professora Bluma Guenther Soares, D.Sc..

1. Resina epoxídica do tipo éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA), nome comercial: YD128<sup>5</sup>;
2. Endurecedor Poli(propileno glicol)bis-(2-aminopropil éter), nome comercial: Jeffamine<sup>®</sup> D230;
3. Lignina em pó.

Primeiramente, a lignina foi inserida no tubo de dispersão e então a resina epóxi foi adicionada. A mistura foi levada ao Sonicador, da Branson Sonifier. Para promover a mistura foi realizado ciclo de 10 minutos com amplitude de 10%, seguido por um ciclo de 12 minutos com amplitude de 20% no Sonicador.

Depois, 100 phr de epóxi é balanceado com 32 phr do agente de cura (Jeffamine<sup>®</sup> D230). Então, essa mistura foi levada ao misturador (Speed Mixer), onde permaneceu por três minutos à 3500 rpm. Posteriormente, a mistura foi colocada nos moldes para fazer os corpos de prova. As amostras foram curas à temperatura ambiente, permanecendo nessa condição por 24 horas. A pós-cura foi realizada na estufa, onde as amostras ficaram a 125 °C por 3 horas. Após o processo de pós-cura, os corpos de prova foram lixados para utilização. Na figura (4.6), encontra-se a foto das amostras prontas para serem ensaiadas no DMA.

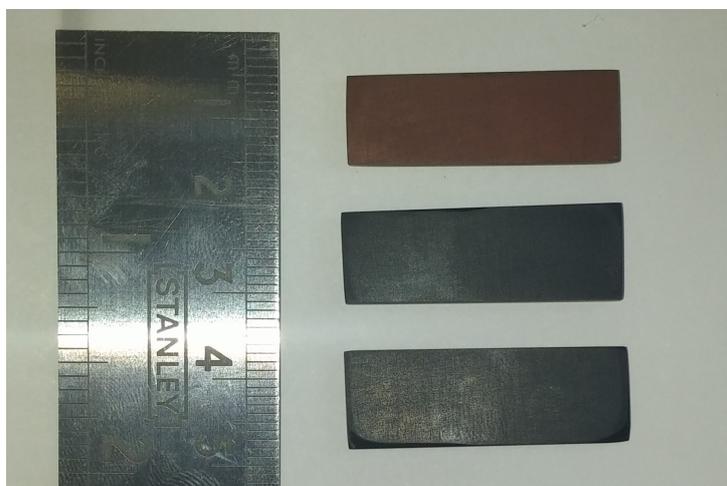


Figura 4.6: Fotos das amostras para DMA do segundo lote.

Ao fotografar a superfície das amostras novas de forma ampliada, conclui-se que de fato ocorreu uma melhor dispersão da lignina na resina epóxi, conforme visto na figura (4.7).

Todavia, a composição de 10% de lignina ainda apresenta uma quantidade considerável de poros. Esta composição apresenta outra problemática, que é uma elevada

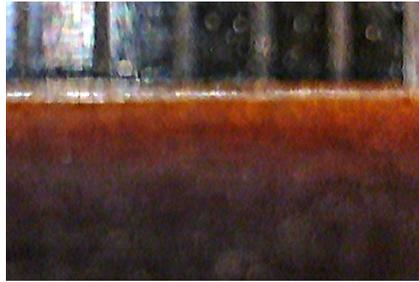
---

<sup>5</sup>Aditya Birla Chemicals.



(a) 1% de lignina

(b) 5% de lignina



(c) 10% de lignina

Figura 4.7: Fotos ampliadas das superfícies das novas amostras ao lado de uma régua (distância entre riscos igual a um milímetro).

fragilidade, a ponto das amostras sofrerem fratura durante a sua manipulação. O aumento de fragilidade conforme o acréscimo de lignina estava previsto pela literatura e foi confirmado neste trabalho.

# Capítulo 5

## Resultados Experimentais

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais dos ensaios das amostras de epóxi com lignina. Na seção (5.1) estão contidos os resultados das amostras do primeiro lote, enquanto na seção (5.2), apresentam-se os ensaios das amostras do segundo lote.

### 5.1 Ensaios do Primeiro Lote

A princípio, três amostras de cada composição são ensaiadas no analisador dinâmico mecânico (DMA), modelo Q 800 da TA Instruments. As amostras são ensaiadas usando a garra para flexão por engastamento simples (*single cantilever*), analisando a faixa de 25 a 200 °C, a uma frequência de 1 Hz, com uma taxa de variação de temperatura de 3 °C por minuto.

Os ensaios de varredura de temperatura à frequência constante realizados são importantes para se determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material nesta frequência em particular. Utiliza-se a taxa de aquecimento de 3 °C/min por esta representar uma taxa baixa o suficiente para evitar a formação de um gradiente de temperatura na amostra, e por proporcionar uma coerência entre tempo de ensaio e temperatura da amostra [40].

As amostras foram nomeadas, com a finalidade de ser ter um controle, como: L representativo de lignina, seguido pela porcentagem de lignina, ou seja 1 igual a 1%, depois por A, de amostra, e o número da amostra. Na figura (5.1) encontram-se os resultados dos ensaios dessas amostras.

A temperatura de transição vítrea do material é determinada pelo pico da curva do fator de perda,  $\tan(\delta)$ . Na tabela (5.1), encontram-se o valor do pico da curva para cada ensaio realizado e a respectiva  $T_g$ .

Tomando a média dos picos das curvas tangente de delta para determinar a temperatura de transição de cada porcentagem, encontra-se para o valor de 101,37 °C para 1% de lignina, 100,09 °C para 5% de lignina e 100,53 °C para 10% de lignina.

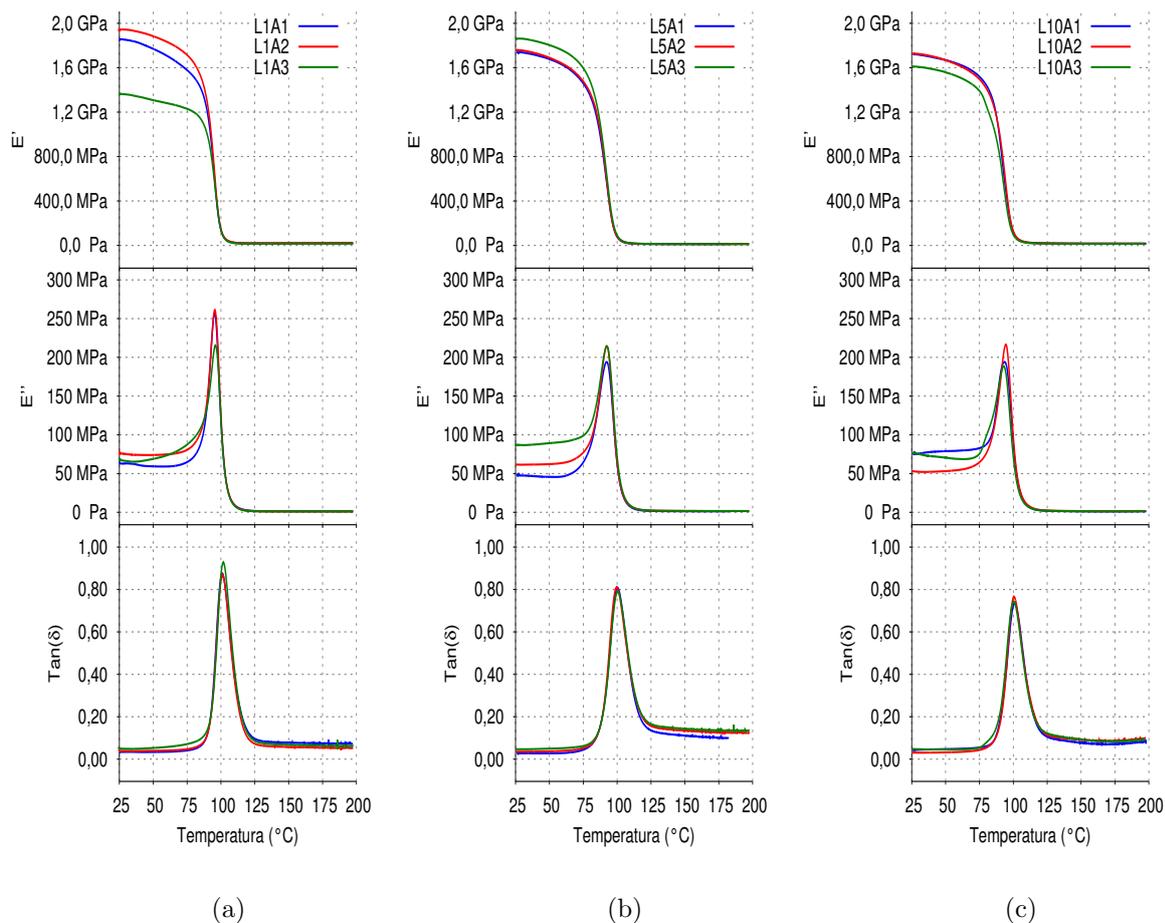


Figura 5.1: Varredura de temperatura no DMA, a frequência de 1 Hz, com amostras de epóxi com: (a) 1% de lignina, (b) 5% de lignina e (c) 10% de lignina.

Percebe-se que temperatura de transição vítrea do material não foi afetada de modo significativo conforme o aumento do teor de lignina para a condição de operação com frequência constante igual a 1 Hz. Assim, conclui-se que o acréscimo de lignina não afetou a mobilidade das cadeias, nem retardando, nem acelerando este processo.

Na figura (5.1) é possível observar também que com o aumento do teor de lignina ocorre uma diminuição do pico da curva tangente de delta. O valor médio para 1% de lignina é de 0,891; para 5%, de 0,803; e para 10%, de 0,745. Como essa curva representa o amortecimento do material, infere-se que o aumento da proporção de lignina na epóxi faz com que o material gerado amortecça menos para a frequência de 1 Hz.

Destaca-se o fato que os gráficos apresentados na figura (5.1) representam o tipo mais usual de ensaio realizado com o DMA. Neste ensaio considera-se que o material está sujeito a uma excitação de baixa frequência, 1 Hz. Esta análise é muito útil para diversas aplicações. Entretanto, existem outras tantas aplicações que demandam informações do comportamento do material para frequências mais elevadas. Dentre estas, pode-se citar aplicações envolvendo estratégias para controle

Tabela 5.1: Análise das curvas  $\tan(\delta)$  dos ensaios com amostras de 1%, 5% e 10% de lignina.

Lignina 1%	L1A1	L1A2	L1A3	Média ( $\mu$ )	$\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$
$\tan(\delta)_{\max}$	0,87536	0,86966	0,92868	0,89123	3,6528
$T_g$	101,18	101,10	101,82	101,37	0,3868
Lignina 5%	L5A1	L5A2	L5A3	Média ( $\mu$ )	$\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$
$\tan(\delta)_{\max}$	0,80814	0,81045	0,79019	0,80293	1,3809
$T_g$	100,25	99,64	100,39	100,09	0,3965
Lignina 10%	L10A1	L10A2	L10A3	Média ( $\mu$ )	$\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$
$\tan(\delta)_{\max}$	0,73537	0,76544	0,74306	0,74796	2,0886
$T_g$	101,14	100,31	100,15	100,53	0,5261

$\sigma \equiv$  desvio padrão.

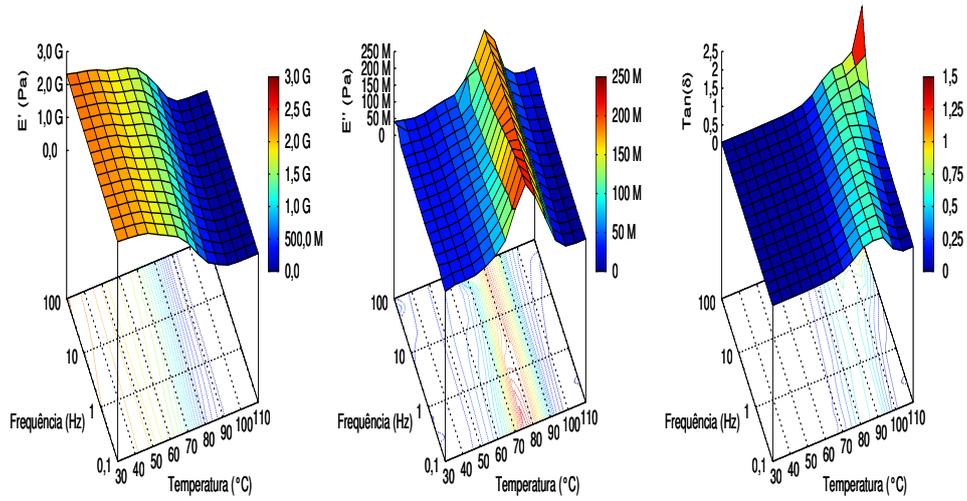
de vibrações [41].

Depois, são realizados ensaios variando temperatura e frequência, para a análise do comportamento termodinâmico mecânico do material, no DMA modelo 8000 da PerkinElmer. Duas amostras de cada composição são analisadas em ensaios distintos. Nos primeiros ensaios, a temperatura é variada de 30 a 110 °C, a uma taxa de 2 °C/min, mantendo isotermas de 10 minutos a cada 5 °C, quando são varridas frequências de 0,1 a 100 Hz, medindo 10 pontos por década em escala logarítmica. A figura (5.2) apresenta o resultado desses ensaios termodinâmico mecânicos, na qual os módulos de armazenamento –  $E'$  – e perda –  $E''$  – e o fator de perda do material –  $\tan(\delta)$  – são dados em função da frequência e da temperatura.

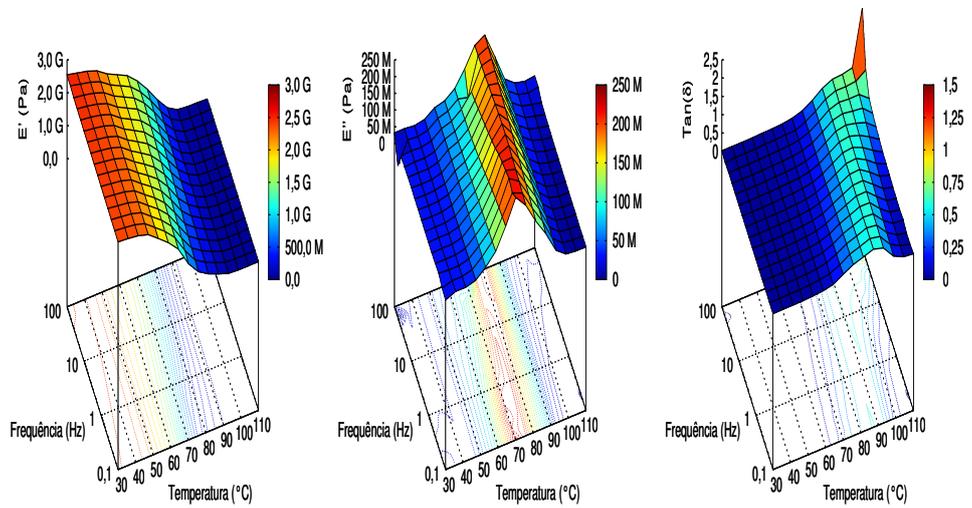
Já nos segundos ensaios, a temperatura é variada de 75 a 100 °C, a uma taxa de 2 °C/min, mantendo isotermas de 10 minutos a cada 2, 5 °C, quando são varridas frequências de 0,1 a 100 Hz, medindo 10 pontos por década em escala logarítmica. Os resultados desses ensaios apresentam-se na figura (5.3), em que novamente as propriedades do material são relacionadas com frequência e temperatura.

Na superfície da curva tangente de delta apresentado na figura (5.3), também observa-se que quanto maior o teor de lignina presente na resina epóxi, menor é o fator de perda do material.

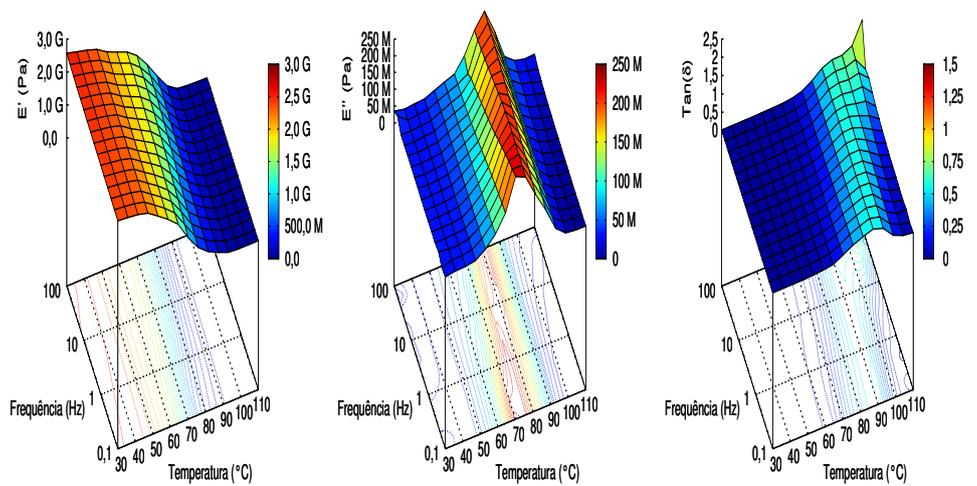
Os dados dos ensaios variando temperatura e frequência são fundamentais para a calibração do modelo viscoelástico. Para tanto, as curvas das propriedades pela frequência (convertida para radiano por segundo) para cada temperatura, conforme ilustradas nas figuras (5.4) e (5.5).



(a) 1% de lignina

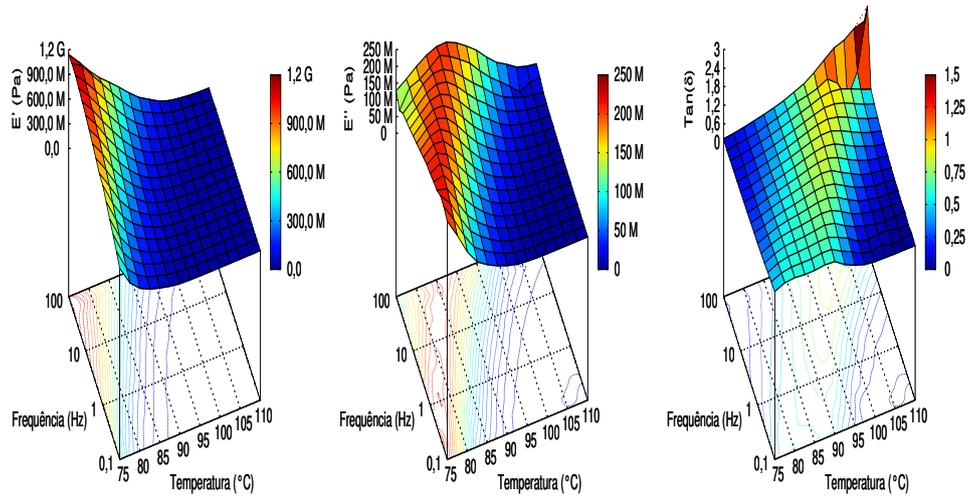


(b) 5% de lignina

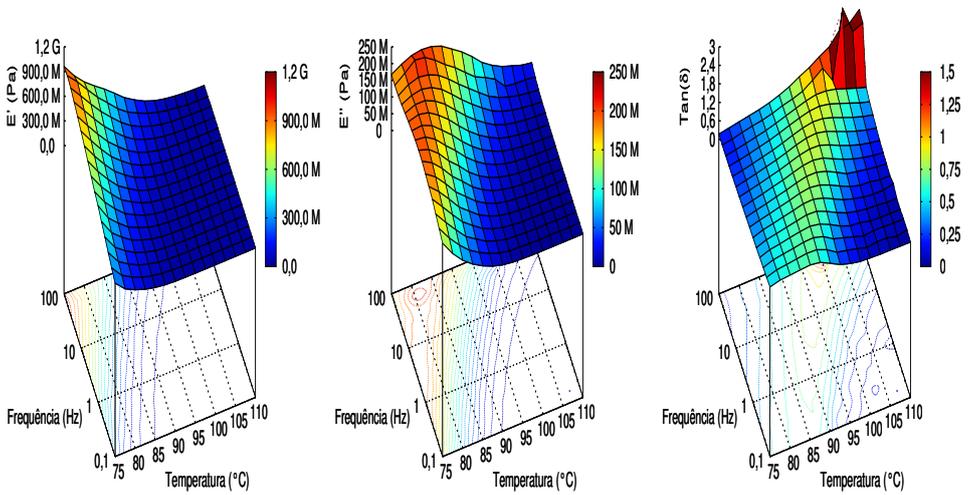


(c) 10% de lignina

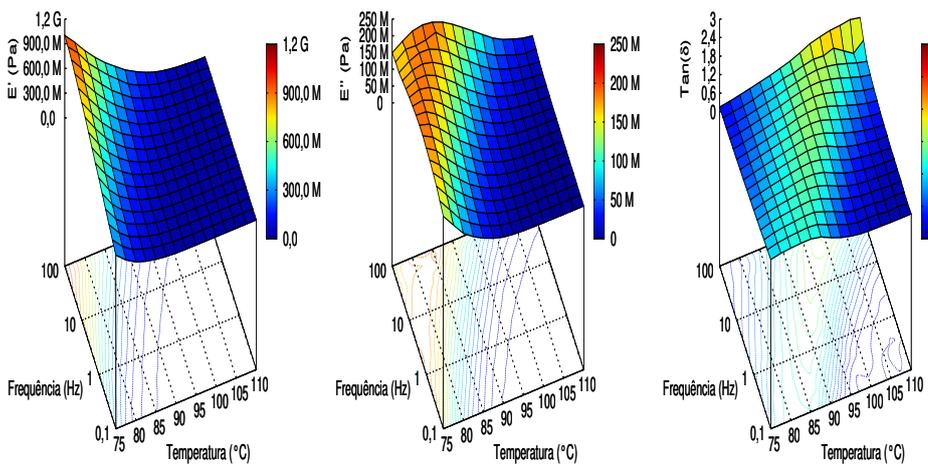
Figura 5.2: Superfícies dos primeiros ensaios termodinâmico mecânicos.



(a) 1% de lignina

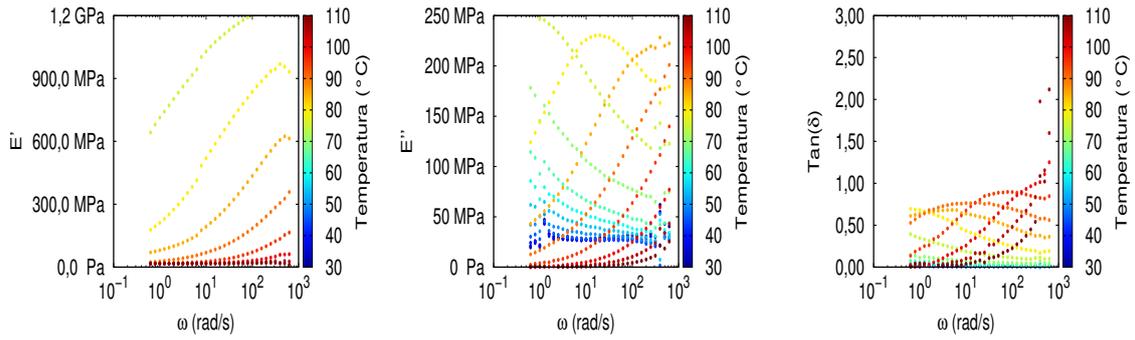


(b) 5% de lignina

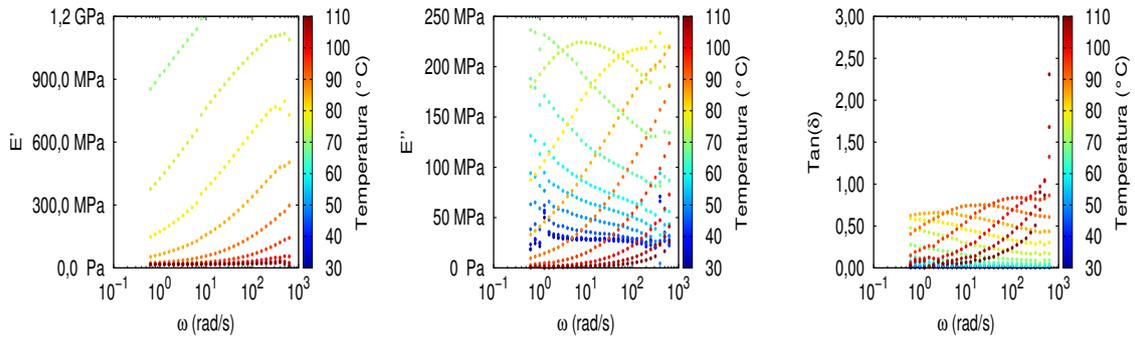


(c) 10% de lignina

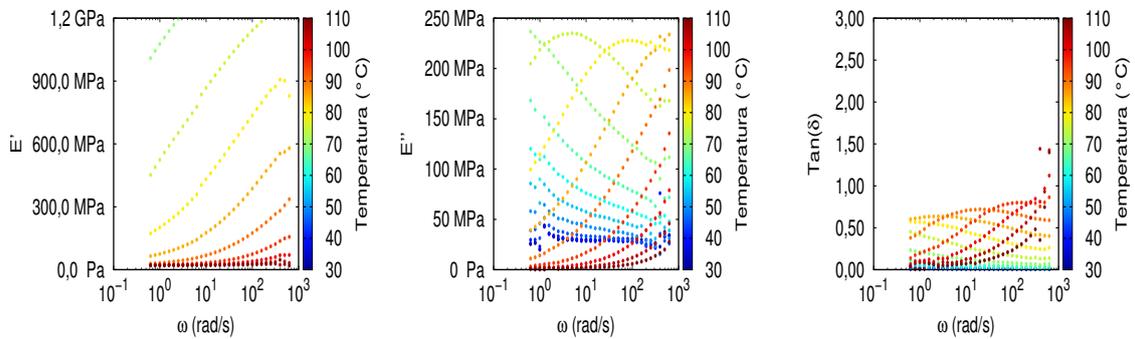
Figura 5.3: Superfícies dos segundos ensaios termodinâmico mecânicos.



(a) 1% de lignina



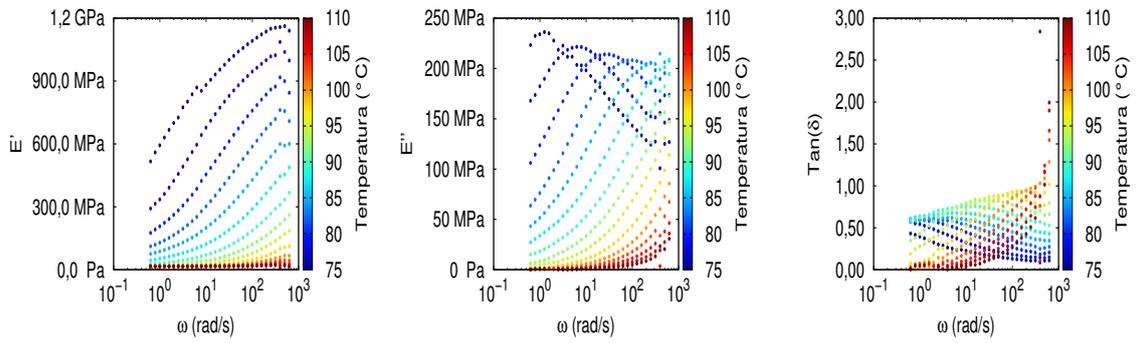
(b) 5% de lignina



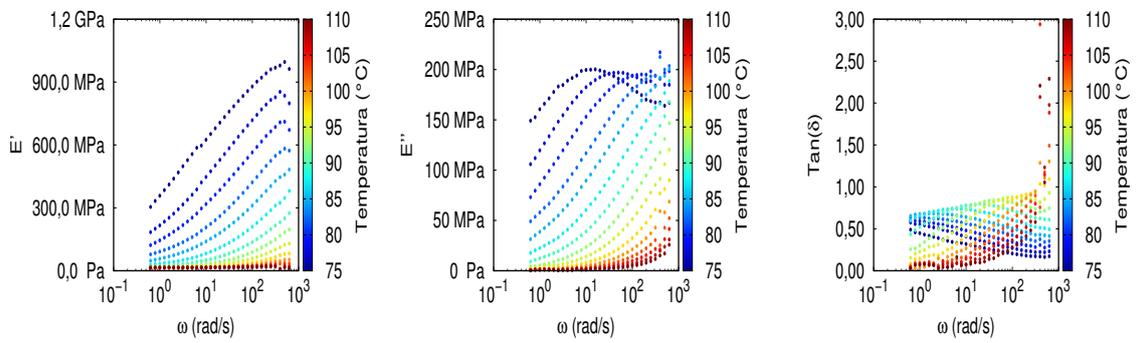
(c) 10% de lignina

Figura 5.4: Curvas das propriedades viscoelásticas em função da frequência para cada temperatura dos primeiros ensaios.

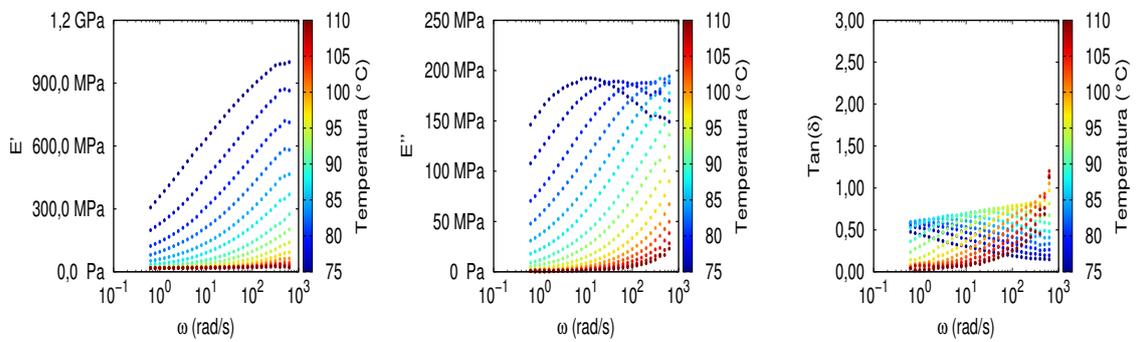
Nas figuras (5.4) e (5.5), pode-se observar que a suavidade esperada das curvas não ocorre em elevadas frequências. O fato se torna ainda mais evidente para altas temperaturas, em que os valores medidos experimentalmente da curva tangente de delta explodem, atingindo valores muito superiores aos esperados na curva. Estes dados são, aparentemente, pontos fora da curva (*outliers*).



(a) 1% de lignina



(b) 5% de lignina



(c) 10% de lignina

Figura 5.5: Curvas das propriedades viscoelásticas em função da frequência para cada temperatura dos segundos ensaios.

## 5.2 Ensaios do Segundo Lote

### 5.2.1 Epóxi Pura

Realiza-se, a princípio, ensaios com epóxi pura no DMA, modelo 8000 da PerkinElmer. Cinco amostras dessa composição são ensaiadas, com a finalidade de implementar uma análise de incerteza dos dados experimentais do DMA. A composição foi escolhida de tal forma que minimizasse os fatores de incerteza, já que há menor probabilidade de discrepâncias nas amostras fabricadas, por não haver problemas de dispersão de carga.

Para execução dos ensaios, utiliza-se a garra para flexão por engastamento simples, em uma faixa de 25 a 105 °C à frequência de 1 Hz, com taxa de aquecimento de 3 °C/min. Os resultados desses ensaios podem ser observados na figura (5.6).

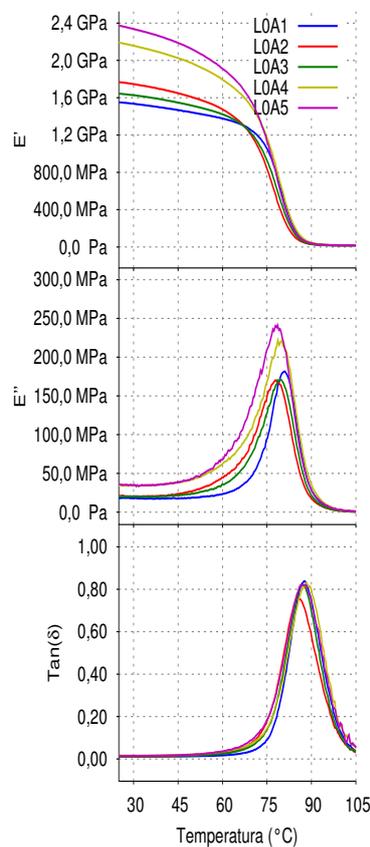


Figura 5.6: Varredura de temperatura no DMA, a frequência de 1 Hz, com amostras de epóxi pura.

Na figura (5.6), é possível ver uma grande dispersão nos resultados dos módulos de armazenamento e perda. Em contrapartida, a curva tangente de delta é uma curva bem comportada, com pequena dispersão, com exceção da amostra LOA2, que apresenta um pico menor e valor de  $T_g$  inferior às demais curvas, o que pode ser

observado na análise presente na tabela (5.2).

Tabela 5.2: Análise das curvas  $\tan(\delta)$  dos ensaios com epóxi pura.

Lignina 0%	L0A1	L0A2	L0A3	L0A4	L0A5	Média ( $\mu$ )	$\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$
$\tan(\delta)_{\max}$	0,83865	0,75761	0,81947	0,83093	0,82317	0,81397	3,9755
$T_g$	87,53	85,26	86,76	88,31	87,08	86,99	1,2953

$\sigma \equiv$  desvio padrão.

A temperatura de transição vítrea, considerando a média dos cinco ensaios, é igual a  $86,99^\circ\text{C}$  e o pico do fator de perda é igual a 0,814.

O cálculo efetuado pelo DMA mostrado na seção (3.4), tem como parâmetros de entrada as medidas de comprimento ( $L$ ), largura ( $b$ ) e espessura ( $h$ ) das amostras a serem ensaiadas (vide figura (3.6)). Com isso, caso ajam variações nessas medidas, ou erros de medição, ocorrerá, conseqüentemente, uma variação das curvas dos módulos. Quando as amostras ensaiadas têm largura e espessura irregulares, variando os seus valores ao longo do comprimento da amostra, o erro nas curvas geradas pode ser considerável. O comprimento da amostra é medido após a fixação da mesma, não havendo variação significativa desta medida. No caso do comprimento, a incerteza de medição é decorrente do instrumento de medição, no caso, o paquímetro.

Portanto, para a análise de incerteza, cinco medidas são feitas das dimensões das amostras, conforme apresentado na tabela (5.3). Estas medidas são feitas em seções transversais escolhidas ao longo do comprimento da amostra.

Analisando-se as medidas mostradas na tabela (5.3), pode-se notar que o coeficiente de variação  $\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$  das grandezas medidas apresenta os maiores valores para a espessura  $b$  das amostras L0A4 e L0A5. Ainda, observa-se que a espessura  $b$  da amostra aparece elevada ao cubo no termo do fator de forma, como apresentado na equação (3.76).

O DMA obtém a medição da amplitude da força  $F_k$ , da amplitude do deslocamento  $d_k$  e, determinado o fator de forma  $f_F$ , é possível, a partir das equações (3.81) e (3.82), determinar o módulo complexo. Entretanto, dadas as considerações relativas ao acabamento dos corpos de prova apresentados na tabela (5.3), existem meios de realizar uma análise de incertezas no cálculo do módulo complexo – equações (3.81) e (3.82). Para tal análise, considera-se que  $\frac{F_k}{d_k} \cos(\phi)$  e  $\frac{F_k}{d_k} \sin(\phi)$  são parâmetros determinísticos na análise, pois são obtidos a partir de medições realizadas pelo DMA.

O fator de forma  $f_F$  é modelado como sendo uma variável aleatória. Mais es-

Tabela 5.3: Medidas das dimensões das amostras de epóxi pura.

Medidas da Amostra L0A1						Média ( $\mu$ )	$\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$
Largura (mm)	11,07	11,19	11,20	11,26	11,28	11,20	0,7336
Espessura (mm)	3,21	3,22	3,21	3,18	3,17	3,20	0,6779
Medidas da Amostra L0A2						Média ( $\mu$ )	$\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$
Largura (mm)	11,31	11,34	11,38	11,39	11,37	11,36	0,2880
Espessura (mm)	2,87	2,88	2,90	2,88	2,85	2,88	0,6316
Medidas da Amostra L0A3						Média ( $\mu$ )	$\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$
Largura (mm)	11,36	11,40	11,38	11,37	11,35	11,37	0,1692
Espessura (mm)	2,94	2,95	2,91	2,89	2,84	2,91	1,5118
Medidas da Amostra L0A4						Média ( $\mu$ )	$\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$
Largura (mm)	5,03	5,04	5,00	4,91	4,82	4,96	1,8859
Espessura (mm)	1,87	1,95	2,02	2,08	2,05	1,99	4,2347
Medidas da Amostra L0A5						Média ( $\mu$ )	$\frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\%$
Largura (mm)	4,52	4,63	4,62	4,66	4,64	4,61	1,1831
Espessura (mm)	1,55	1,68	1,77	1,85	1,86	1,74	7,4339

$\sigma \equiv$  desvio padrão.

pecificamente, considera-se que a largura  $b$  e a espessura  $h$  do corpo de prova são variáveis aleatórias.

Portanto, para a elaboração dos modelos estocásticos são utilizadas as amostras L0A1, que apresenta uma variação significativa na largura, a amostra L0A3, cuja espessura varia e L0A5, que tem considerável variação em ambas as dimensões.

Para construção dos modelos são consideradas todas as informações disponíveis acerca dos parâmetros, sendo estes a largura ( $b$ ) e a espessura ( $h$ ) das amostras. Como cinco medidas foram feitas ao longo das dimensões, considera-se o suporte dos modelos englobando o intervalo que começa no menor valor medido e termina no maior valor medido. Então, modela-se espessura ( $h$ ) e largura ( $b$ ) como variáveis aleatórias independentes ( $H$  e  $B$ ) que seguem distribuições de probabilidade uniformes, como representado nas equações (5.1) e (5.2),

$$H \sim U(h_{\min}, h_{\max}), \quad (5.1)$$

$$B \sim U(b_{\min}, b_{\max}). \quad (5.2)$$

São geradas trezentas observações de cada modelo nas simulações de Monte Carlo. Nas simulações, realizações de  $E'_{\text{exp}}(\omega)$  e  $E''_{\text{exp}}(\omega)$  são geradas. A figura (5.7) apresenta o resultado dessas simulações estocásticas com média (curva em vermelho) e intervalo de confiança de 95%.

Os resultados dos modelos estocásticos mostram que variações na largura não são tão expressivas nos resultados dos módulos quanto variações na espessura. Observa-se no fator de forma utilizado para cálculo dos módulos, equação (3.76), que o valor da espessura é elevado ao cubo. Conseqüentemente, erros na espessura impactam mais nos valores dos módulos do que erros na largura.

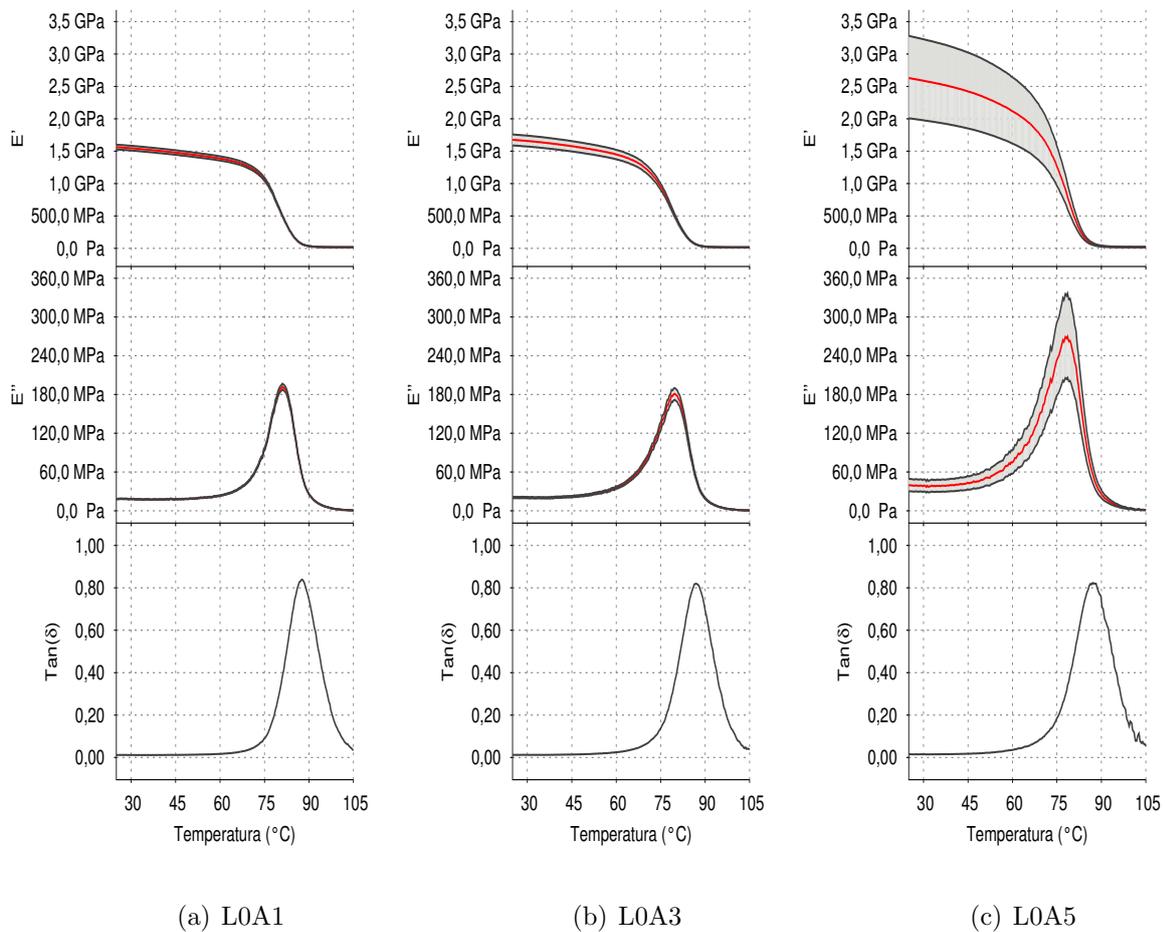


Figura 5.7: Resultados dos modelos estocásticos das amostras de epóxi, com média (—) e intervalo de confiança de 95% (—).

Por outro lado, o fator de forma não entra no cálculo do fator de perda e, por esse motivo, este se apresenta como uma curva melhor comportada por não conter parâmetros incertos.

## 5.2.2 Epóxi com Lignina

Empregando a mesma metodologia para execução de ensaios de temperatura à frequência constante, ensaia-se amostras com 1% e 5% de lignina. As amostras com 10% apresentaram fragilidade e romperam durante os ensaios, logo, não puderam ser analisadas. Na figura (5.8), estão presentes os resultados desses ensaios, comparando com a amostra de epóxi pura que contém menor erro associado.

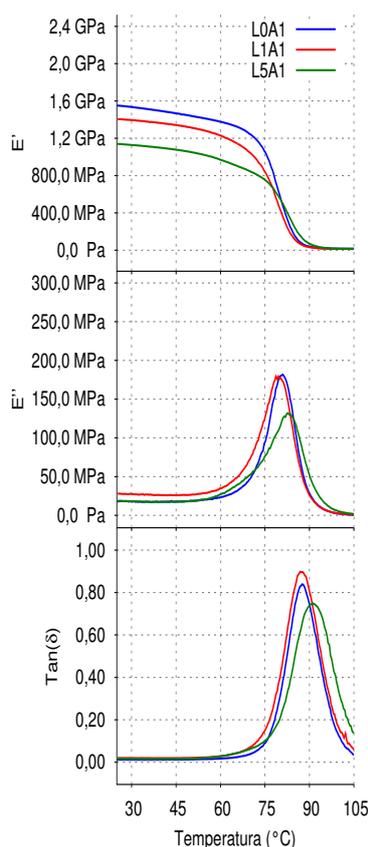


Figura 5.8: Varredura de temperatura no DMA, a frequência de 1 Hz, com amostras de epóxi com 0%, 1% e 5% de lignina.

Os resultados da amostra com 1% de lignina são:  $T_g = 86,88^\circ\text{C}$  e  $\tan(\delta) = 0,898$  na  $T_g$ . Já para amostra com 5% de lignina,  $T_g = 91,10^\circ\text{C}$  e  $\tan(\delta) = 0,749$  na  $T_g$ . Nota-se que não existe uma diferença significativa na temperatura de transição vítrea de 0% para 1% de lignina, enquanto houve um ligeiro aumento para 5%. Comparando o fator de perda, nota-se que existe um aumento para a composição de 1% e uma queda acentuada na composição com 5% de lignina. Na tabela (5.4) encontram-se os valores encontrados para cada composição.

Na sequência, são feitos ensaios variando temperatura e frequência, no DMA modelo 8000 da PerkinElmer, para as composições 0%, 1% e 5% de lignina. Nesses ensaios termodinâmico mecânicos do material, a temperatura foi analisada de 75

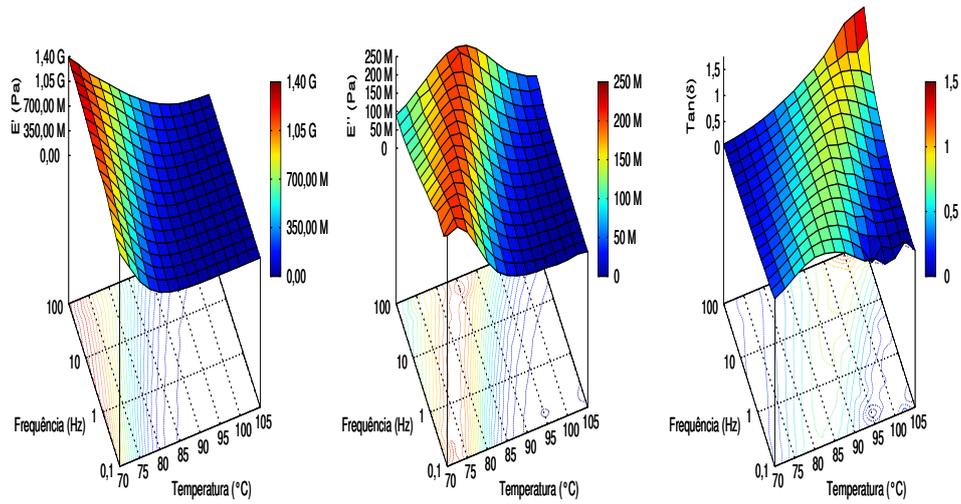
Tabela 5.4: Análise das curvas  $\tan(\delta)$  dos ensaios do segundo lote para frequência constante igual a 1 Hz.

	Lignina 0%	Lignina 1%	Lignina 5%
$\tan(\delta)_{\max}$	0,814	0,898	0,749
$T_g$	86,99	86,88	91,10

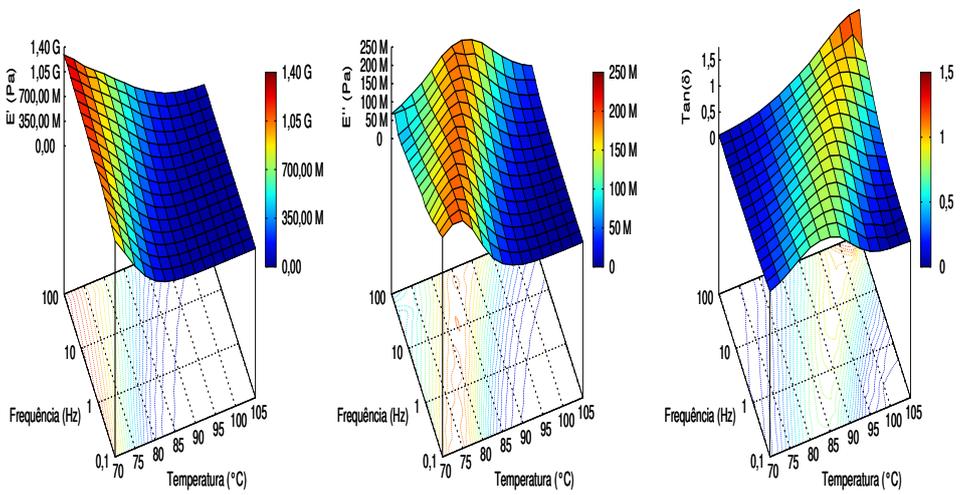
a 105 °C, à taxa de 2 °C/min, mantendo isoterma de 10 minutos a cada 2,5 °C e medidos 10 pontos de frequência por década em escala logarítmica, de 0,1 a 100 Hz.

Na figura (5.9), observa-se o resultado dos ensaios termodinâmico mecânicos, em que os módulos e o fator de perda do material são mostrados em função da frequência e da temperatura. Ao analisar a superfície da curva tangente de delta da figura (5.9), nota-se que ocorre um aumento dos valores para a composição 1% e uma diminuição para a composição 5%, quando comparadas com a resina epóxi pura.

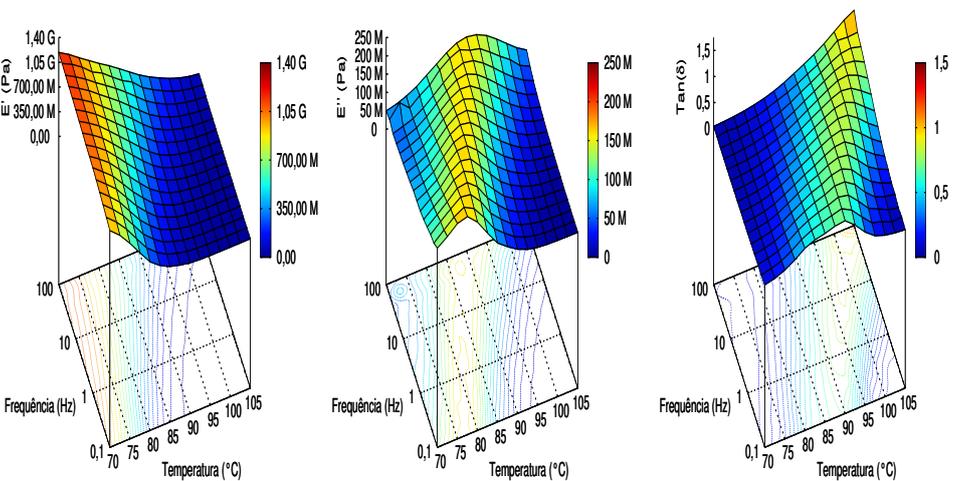
Os dados obtidos a partir desses ensaios de frequência e temperatura são apresentados de outra forma, como curvas para cada temperatura. As curvas das propriedades em função da frequência, em radiano por segundo, para cada temperatura estão representadas na figura (5.10).



(a) 0% de lignina

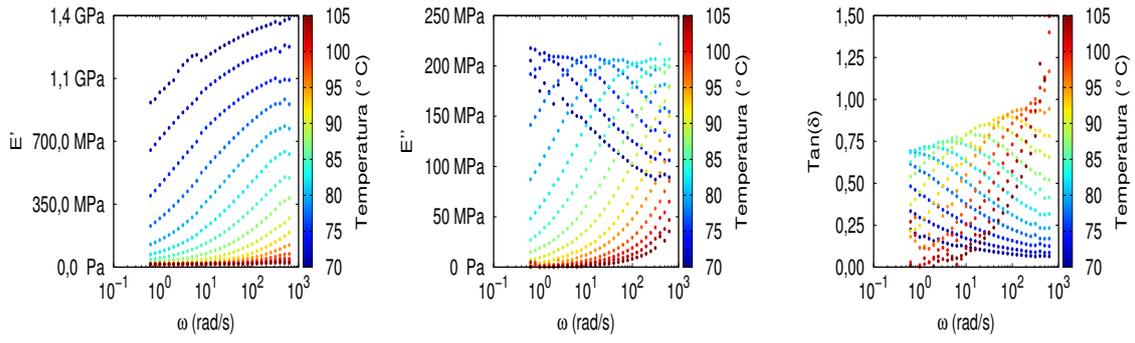


(b) 1% de lignina

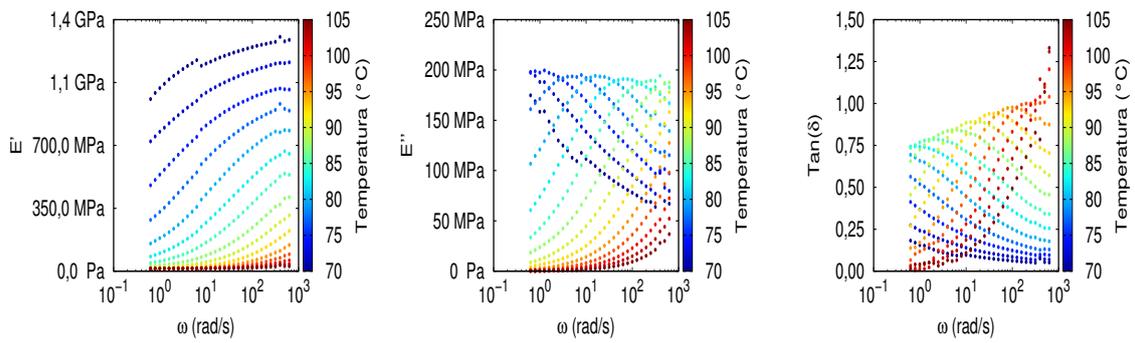


(c) 5% de lignina

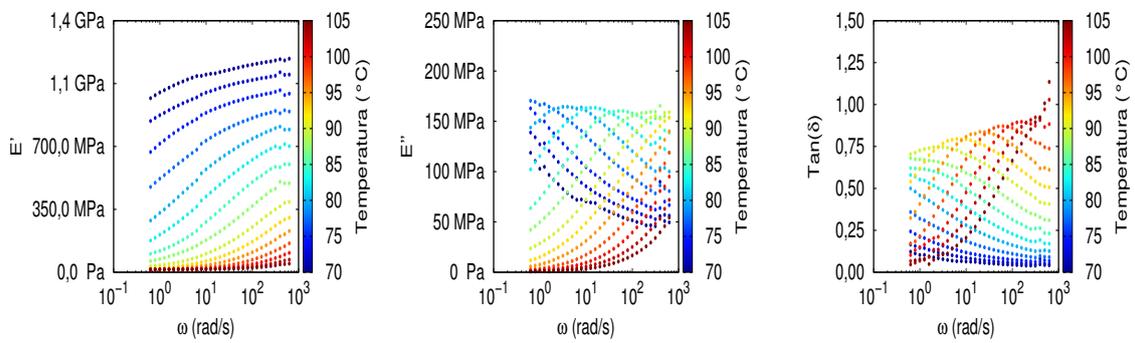
Figura 5.9: Superfícies dos ensaios termodinâmico mecânicos do segundo lote.



(a) 0% de lignina



(b) 1% de lignina



(c) 5% de lignina

Figura 5.10: Curvas das propriedades viscoelásticas em função da frequência para cada temperatura das amostras do segundo lote.

# Capítulo 6

## Calibração de Modelos

As medições do módulo complexo  $\{E^*(\omega, T_1), E^*(\omega, T_2), \dots, E^*(\omega, T_N)\}$  obtidas para o conjunto de temperaturas  $\{T_1, T_2, \dots, T_N\}$  podem ser utilizadas simultaneamente com o intuito de se construir uma curva mestre  $E^*(\omega, T_0)$ . A curva mestre é utilizada simultaneamente para descrever o comportamento do material em uma temperatura qualquer  $T$  através da relação  $E^*(\omega, T) = E^*(a_T \cdot \omega, T)$ , como apresentado na seção (3.2). Para tanto, necessita-se provar que o material analisado é termorreologicamente simples, tornando o princípio da superposição tempo-temperatura válido. Com esta finalidade, emprega-se os indicadores de validade do princípio: o diagrama Cole-Cole e o diagrama de Black.

O diagrama Cole-Cole é construído ao se plotar o módulo de perda  $E''(\omega)$  versus o módulo de armazenamento  $E'(\omega)$  do material. Já o diagrama de Black pode ser representado pelo fator de perda,  $\tan(\delta)$ , versus a amplitude do módulo complexo  $\|E^*(\omega)\|$  [34]. É preciso haver superposição da curva formada nos diagramas para assumir a validade do princípio.

Através da aplicação do princípio, realiza-se o deslocamento de curvas obtidas experimentalmente em relação a uma temperatura de referência ( $T_0$ ) [24]. Após o deslocamento das curvas experimentais, obtém-se uma curva mestre do material. A partir dessa curva, pode-se realizar a calibração do modelo viscoelástico, determinando-se, assim, os parâmetros do modelo. Para a calibração do modelo Zener fracionário com cinco parâmetros, emprega-se o algoritmo de Levenberg-Marquardt.

### 6.1 Estimação de Parâmetros

Para o processo de estimação dos parâmetros  $\boldsymbol{\theta} = \{E_0, E_\infty, \tau, \alpha, \beta\}^T$  do modelo descrito pela equação (3.32), considerou-se que os dados experimentais  $\mathbf{y}$  são organizados como segue:

$$\mathbf{y} = \{y_1, y_2, \dots, y_d\}^T. \quad (6.1)$$

Os dados experimentais analisados são as partes real e imaginária do módulo complexo e a relação entre ambas, de modo que a equação (6.1) fica:

$$\mathbf{y} = \{\overline{\mathbf{R}}, \overline{\mathbf{I}}, \overline{\mathbf{\Delta}}\}^T. \quad (6.2)$$

Na equação (6.2), os parâmetros são:  $\overline{\mathbf{R}} = \{\mathbf{R}_1^T, \mathbf{R}_2^T, \dots, \mathbf{R}_{NT}^T\}^T$ ,  $\overline{\mathbf{I}} = \{\mathbf{I}_1^T, \mathbf{I}_2^T, \dots, \mathbf{I}_{NT}^T\}^T$  e  $\overline{\mathbf{\Delta}} = \{\mathbf{\Delta}_1^T, \mathbf{\Delta}_2^T, \dots, \mathbf{\Delta}_{NT}^T\}^T$  em que NT é o número de temperaturas medidas. Para cada temperatura, tem-se:

$$\mathbf{R}_r = \frac{\{E'(\omega_1; T_r), \dots, E'(\omega_{N_w}; T_r)\}^T}{\sqrt{\sum_{k=1}^{N_w} [E'(\omega_k, T_r)]^2}}, \quad (6.3)$$

$$\mathbf{I}_r = \frac{\{E''(\omega_1; T_r), \dots, E''(\omega_{N_w}; T_r)\}^T}{\sqrt{\sum_{k=1}^{N_w} [E''(\omega_k, T_r)]^2}}, \quad (6.4)$$

$$\mathbf{\Delta}_r = \frac{\left\{ \frac{E''(\omega_1; T_r)}{E'(\omega_1; T_r)}, \dots, \frac{E''(\omega_{N_w}; T_r)}{E'(\omega_{N_w}; T_r)} \right\}^T}{\sqrt{\sum_{k=1}^{N_w} \left[ \frac{E''(\omega_k, T_r)}{E'(\omega_k, T_r)} \right]^2}}. \quad (6.5)$$

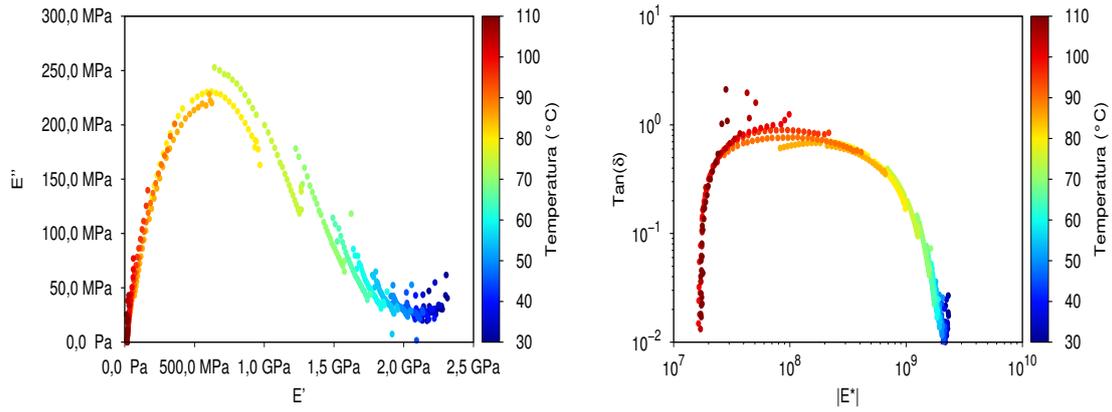
Portanto, a estimação dos parâmetros  $\boldsymbol{\theta} = \{E_0, E_\infty, \tau, \alpha, \beta\}^T$  nas próximas seções será feita através da minimização do funcional  $S(\boldsymbol{\theta}) = [\mathbf{y} - \overline{\mathbf{y}}(\boldsymbol{\theta})]^T [\mathbf{y} - \overline{\mathbf{y}}(\boldsymbol{\theta})]$ , através do algoritmo de Levenberg-Marquardt em linguagem MATLAB.

## 6.2 Modelo: Primeiro Lote de Amostras

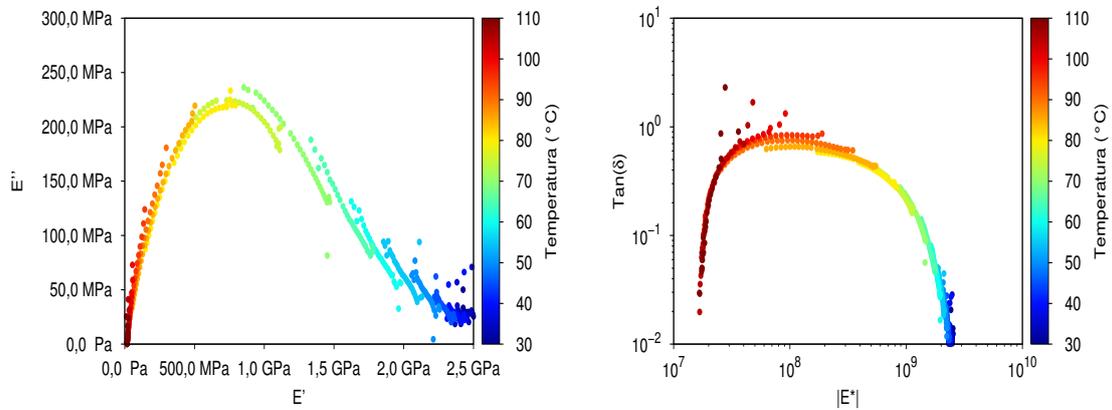
Duas amostras de cada composição são ensaiadas e seus diagramas Cole-Cole e de Black são analisados. As figuras (6.1) e (6.2) apresentam estes diagramas para as amostras do primeiro e segundo ensaios, respectivamente.

Observa-se nos diagramas de Black das figuras (6.1) e (6.2) que, em todas as temperaturas ensaiadas, existe a superposição da curva. Entretanto, nos diagramas Cole-Cole, nota-se que a composição 1% de lignina apresenta uma curva única apenas a partir da temperatura 80 °C, enquanto as composições 5% e 10% têm o mesmo comportamento a partir de 75 °C.

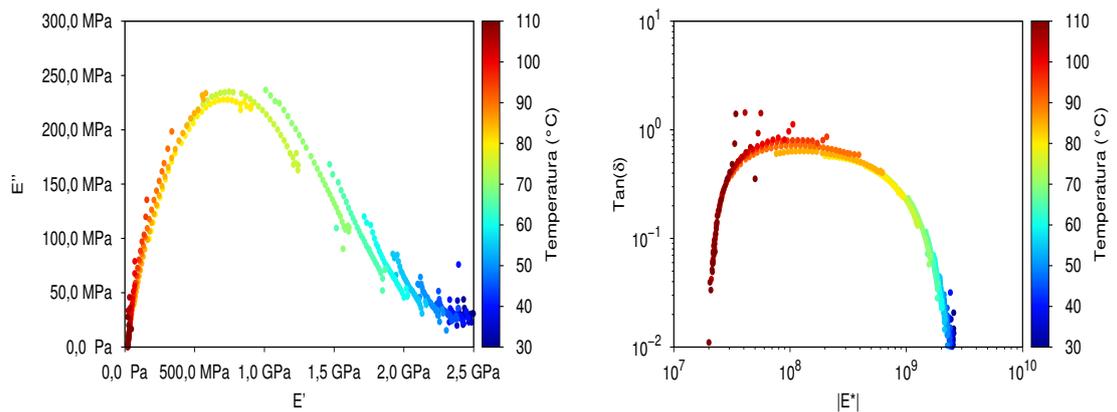
O primeiro passo para a construção das curvas mestre é o cálculo dos fatores de descolamento para cada temperatura usando a equação (3.43) e a  $T_g$  como temperatura de referência. A  $T_g$  considerada é a temperatura em que ocorre o pico da curva  $\tan(\delta)$  na frequência de 1 Hz. Para o primeiro lote de amostras, a  $T_g$  encontrada nos ensaios é igual a 90 °C. Os valores calculados para o fator de descolamento de cada temperatura encontram-se na tabela (6.1).



(a) 1% de lignina



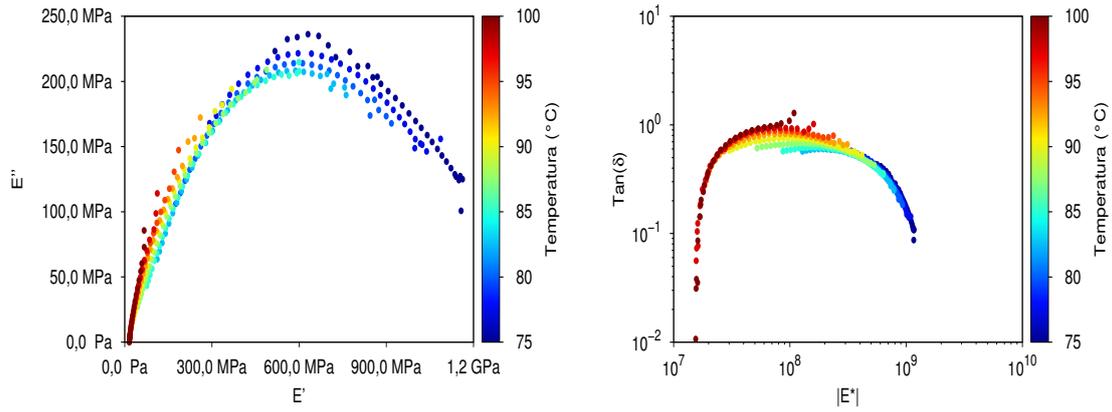
(b) 5% de lignina



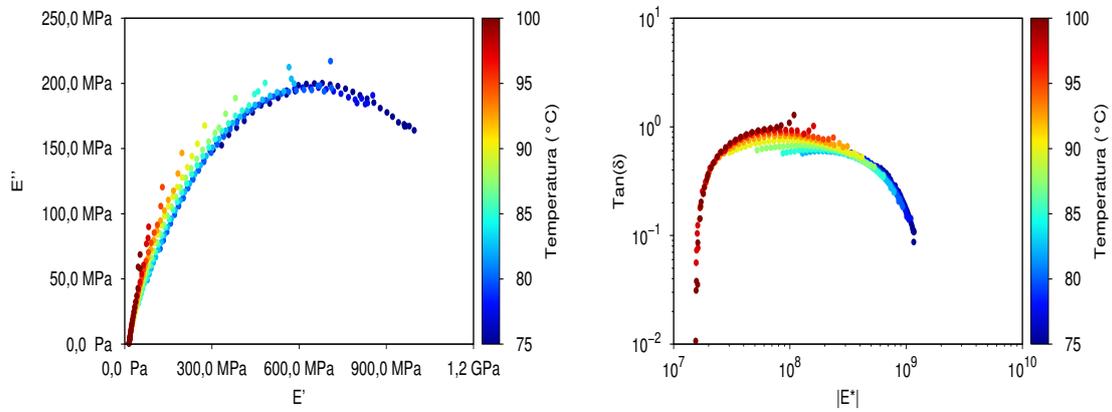
(c) 10% de lignina

Figura 6.1: Diagrama Cole-Cole e diagrama de Black do primeiro ensaio de cada composição do primeiro lote.

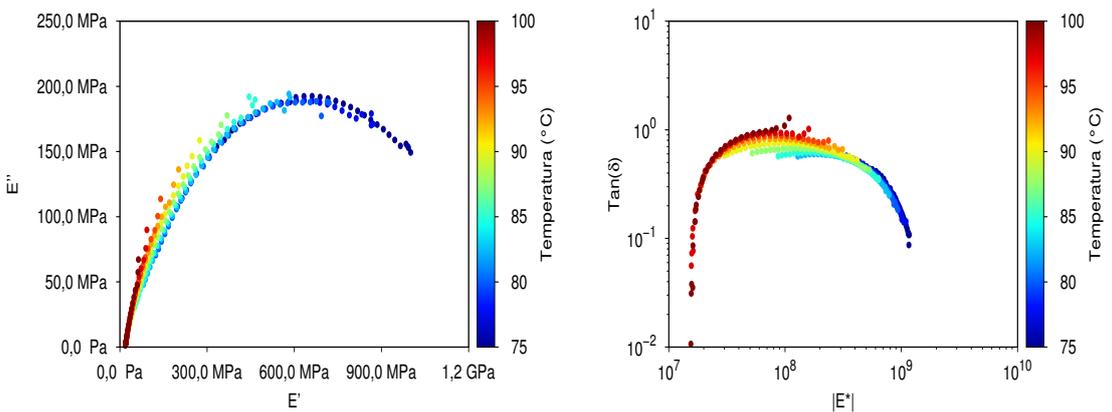
As curvas mestre serão feitas a partir das temperaturas nas quais as curvas no diagrama Cole-Cole são únicas, ou seja, apresentam superposição. Logo, para a



(a) 1% de lignina



(b) 5% de lignina



(c) 10% de lignina

Figura 6.2: Diagrama Cole-Cole e diagrama de Black do segundo ensaio de cada composição do primeiro lote.

composição de 1%, os resultados utilizados são a partir de 80 °C. Para as demais composições, os resultados usados são de 75 °C em diante.

Tabela 6.1: Fator de deslocamento para cada temperatura das amostras do lote 1.

Temperatura	$a_T$
75,0	$1,2710 \cdot 10^3$
77,5	$2,6387 \cdot 10^2$
80,0	$6,6175 \cdot 10^1$
82,50	$1,9414 \cdot 10^1$
85,00	6,4964
87,5	2,4302
92,5	$4,4668 \cdot 10^{-1}$
95,0	$2,1424 \cdot 10^{-1}$
97,5	$1,0935 \cdot 10^{-1}$
100,0	$5,8944 \cdot 10^{-2}$
102,5	$3,3342 \cdot 10^{-2}$
105,0	$1,9684 \cdot 10^{-2}$
107,5	$1,2073 \cdot 10^{-2}$
110,0	$7,6618 \cdot 10^{-3}$

Após realizar o deslocamento das curvas, empregando-se o fator de translação térmico, realiza-se a estimação de parâmetros empregando o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Os resultados da estimação dos parâmetros dos modelos encontram-se na tabela (6.2).

Tabela 6.2: Parâmetros estimados das amostras do primeiro lote para a temperatura de referência.

Porcentagem de Lignina	Parâmetros				
	$E_0$ (MPa)	$E_\infty$ (MPa)	$\tau$ (s)	$\alpha$	$\beta$
1%	16,24	644,68	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,628	0,534
5%	14,45	542,53	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,616	0,509
10%	17,49	673,07	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,566	0,481

Nas figuras (6.3) a (6.5), encontram-se a curva mestre para as amostras com 1%, 5% e 10% de lignina do primeiro lote e o modelo calibrado, com os parâmetros presentes na tabela (6.2). Com o ajuste das três curvas, uma para cada composição, pode-se realizar uma análise comparativa das composições de lignina, conforme ilustrado na figura (6.6).

Na tabela (6.3), encontra-se o valor do pico do fator de perda para os modelos calibrados. Novamente é observado a diminuição no fator com o aumento da porcentagem de lignina.

Tabela 6.3: Análise das curvas  $\tan(\delta)$  dos modelos calibrados no primeiro lote de amostras.

	Lignina 1%	Lignina 5%	Lignina 10%
$\tan(\delta)_{\max}$	0,88876	0,84915	0,75735

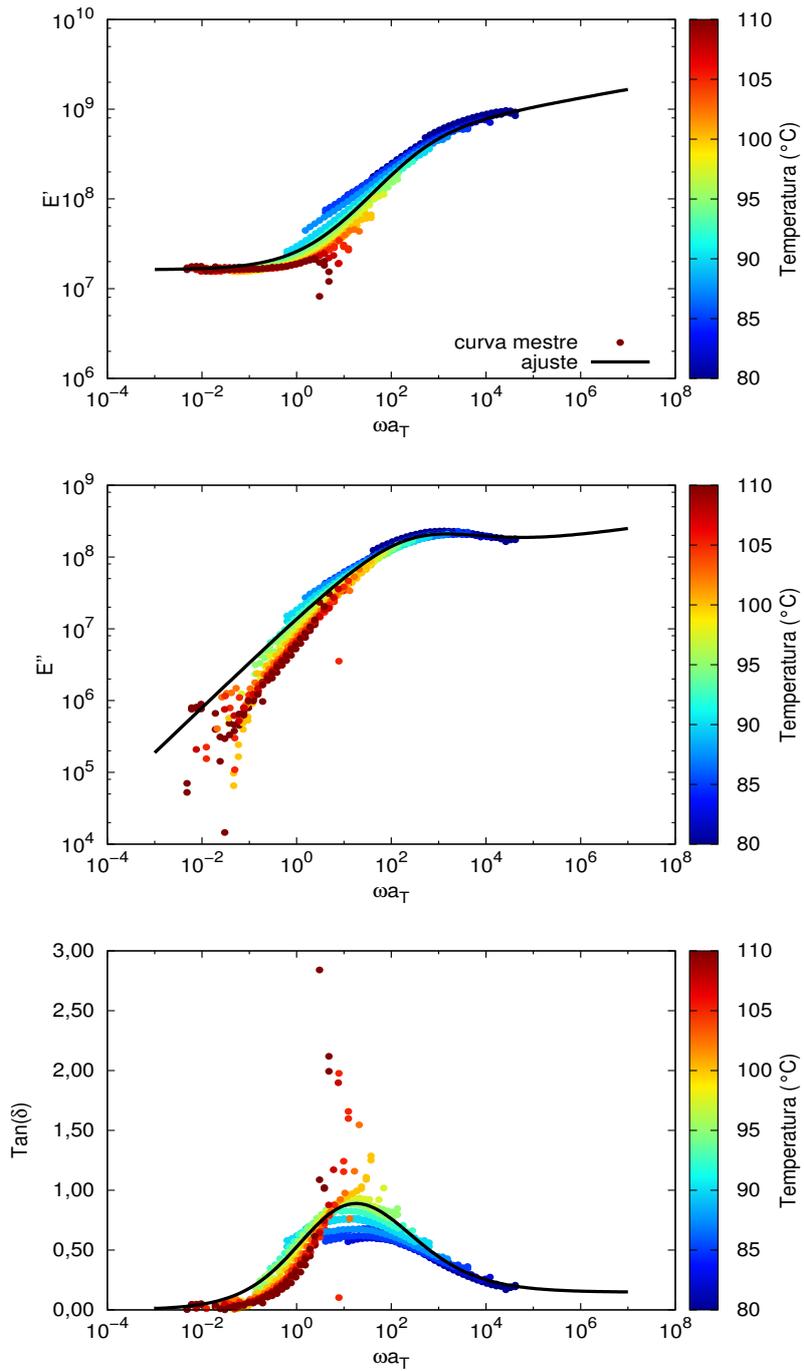


Figura 6.3: Curva mestre das amostras com 1% de lignina comparada com o modelo calibrado.

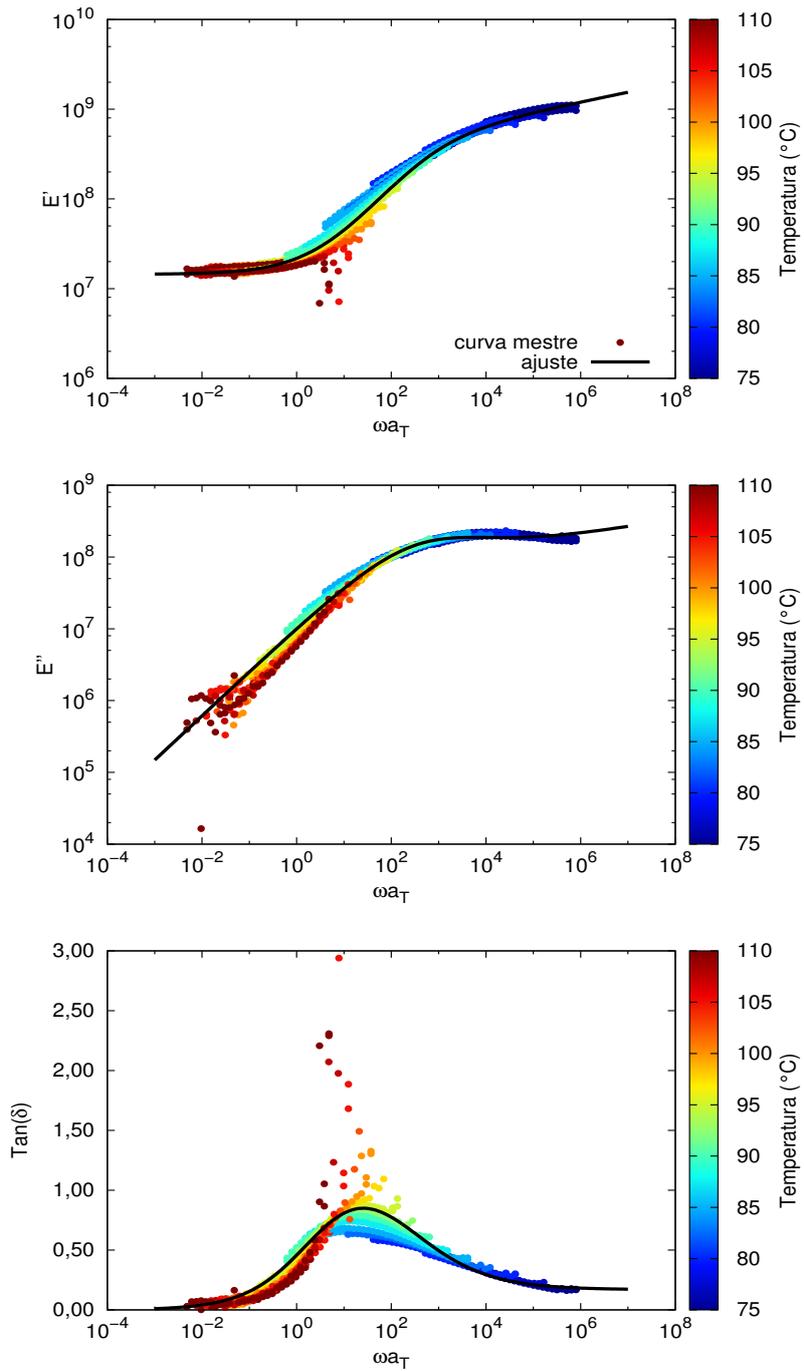


Figura 6.4: Curva mestre das amostras com 5% de lignina comparada com o modelo calibrado.

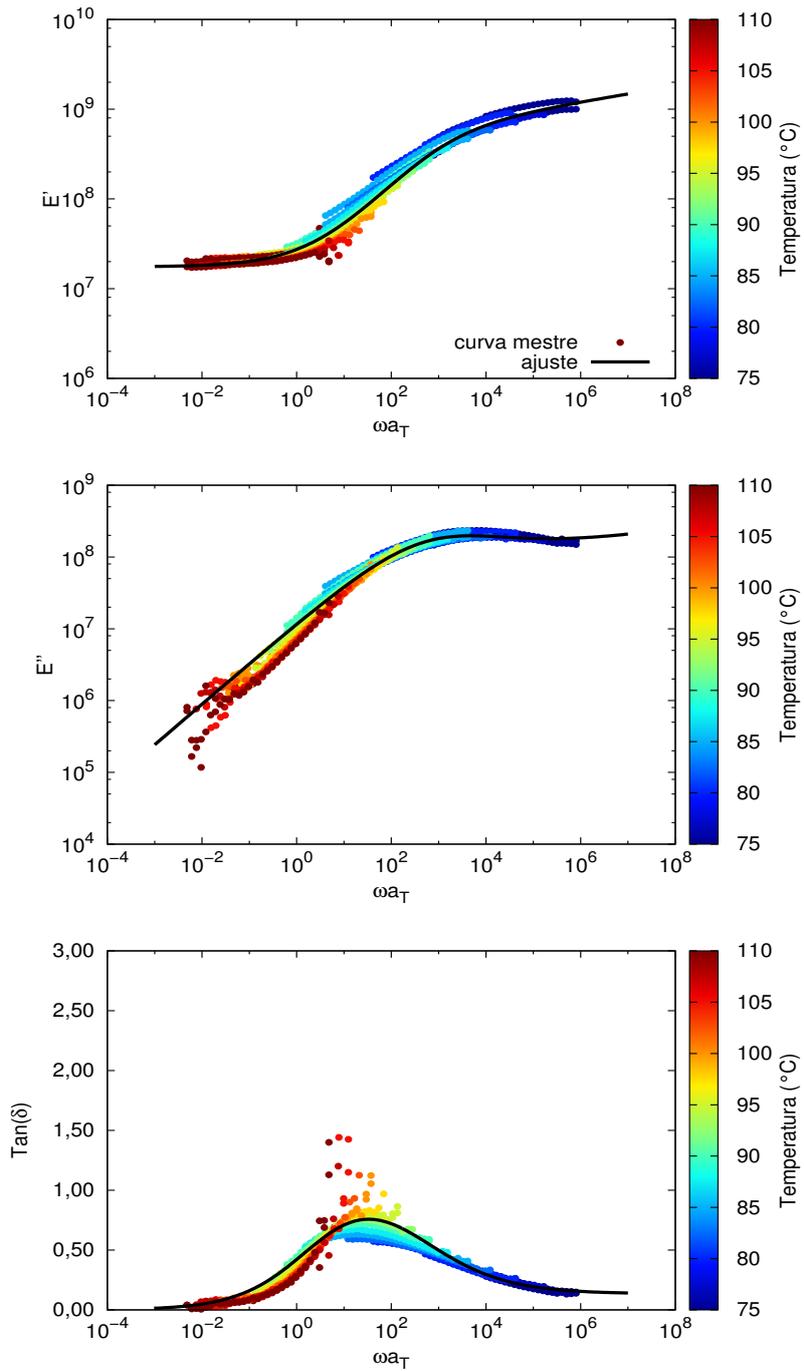


Figura 6.5: Curva mestre das amostras com 10% de lignina comparada com o modelo calibrado.

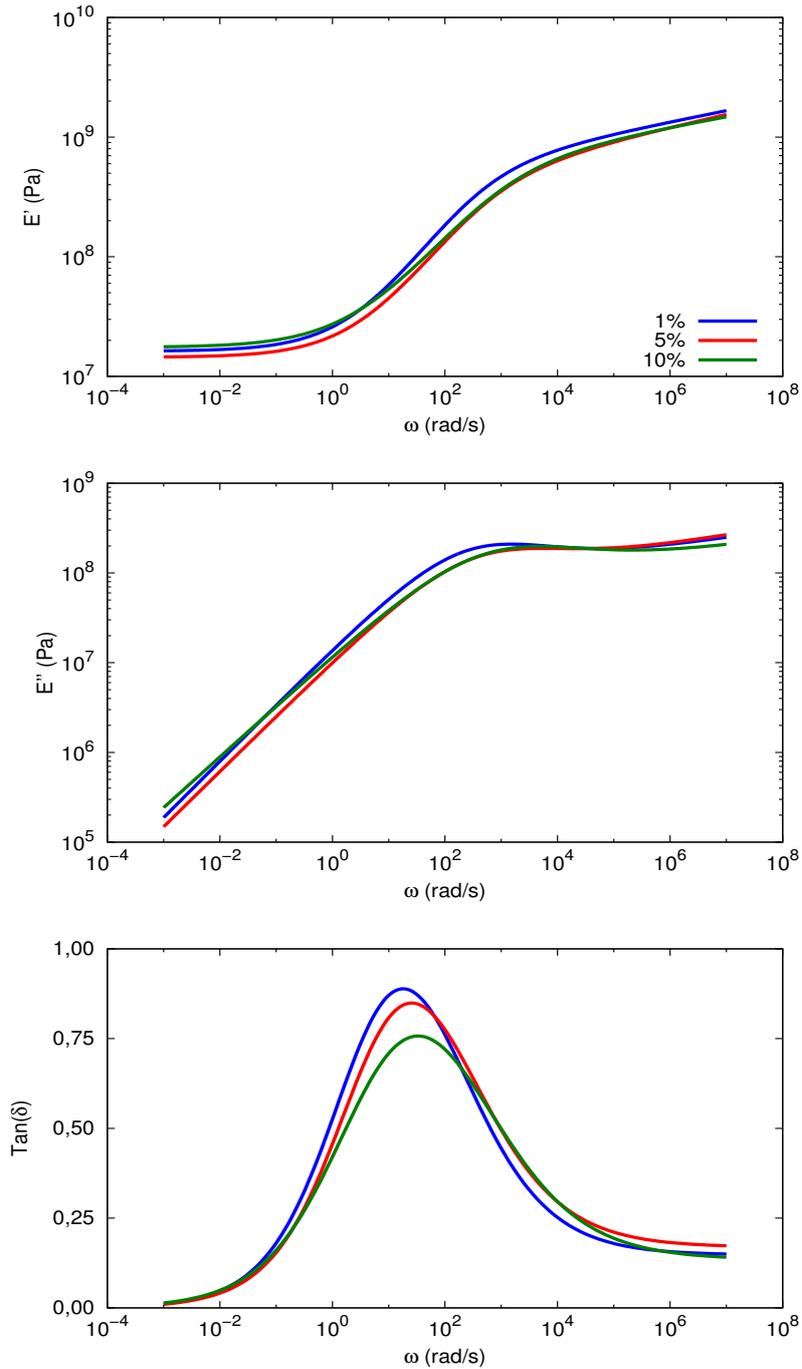


Figura 6.6: Curvas mestre fornecidas pelos modelos calibrados considerando a temperatura de referência  $T = 90,0^{\circ}\text{C}$ , para as amostras do primeiro lote.

### 6.3 Modelo: Segundo Lote de Amostras

É utilizada a metodologia descrita na seção (6.2) para a calibração dos modelos das amostras segundo lote. Primeiramente, para determinar a temperatura de transição vítrea do material, utiliza-se o pico da curva experimental  $\tan(\delta)$  na frequência 1 Hz.

Para a epóxi pura, o valor encontrado da  $T_g$  é igual a  $87,5^\circ\text{C}$ . Para a composição com 1% de lignina, ocorre um ligeiro aumento neste valor, sendo a  $T_g$  igual a  $90^\circ\text{C}$ . De maneira similar, com 5% de lignina, a  $T_g$  sobe para  $92,5^\circ\text{C}$ .

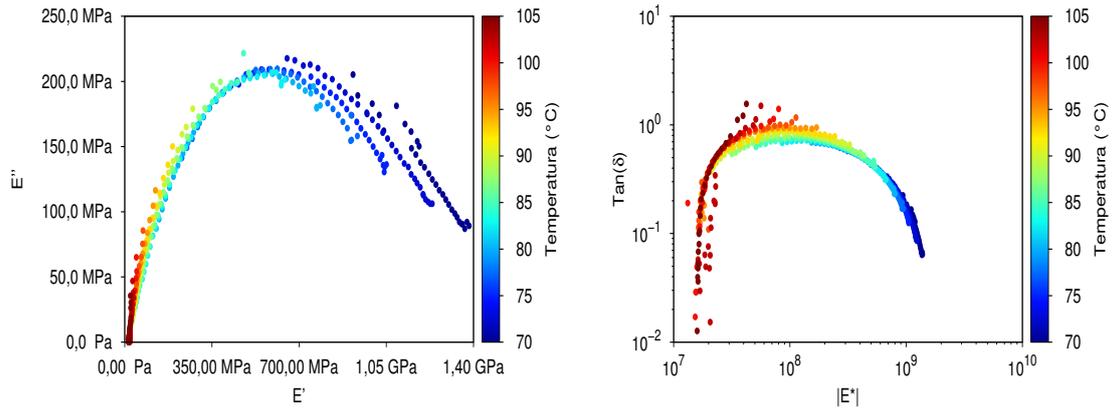
Analisando o diagrama de Black dos ensaios realizados com as amostras do segundo lote, apresentados na figura (6.7), observa-se a unicidade da curva para todas as temperaturas analisadas. Entretanto, assim como no lote 1, o diagrama Cole-Cole tem essa mesma característica. Então, para a epóxi pura (0% lignina), a curva mestre será construída com os resultados a partir de  $77,5^\circ\text{C}$ . Para 1% de lignina, a curva será feita a partir de  $80,0^\circ\text{C}$ . Já para a composição de 5% de lignina, a curva mestra será a partir de  $82,5^\circ\text{C}$ .

Utilizando a equação (3.43), para o cálculo dos fatores de descolamento para cada temperatura, encontram-se os valores presentes na tabela (6.4).

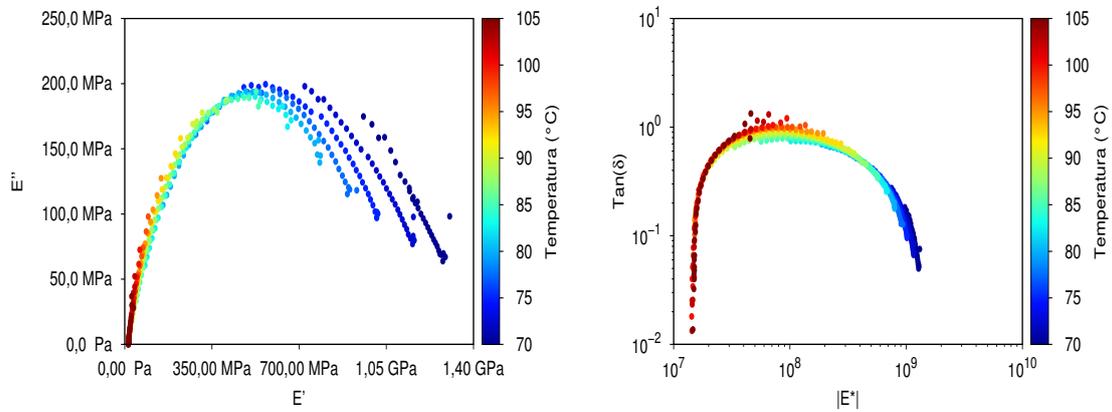
Tabela 6.4: Fator de deslocamento para cada temperatura das amostras do lote 2.

Temperatura	$a_T$ (0%)	$a_T$ (1%)	$a_T$ (5%)
77,5	66,175	–	–
80,0	19,414	66,175	–
82,50	6,4964	19,414	66,175
85,00	2,4302	6,4964	19,414
87,5	1	2,4302	6,4964
90,0	0,44668	1	2,4302
92,5	0,21424	0,44668	1
95,0	0,10935	0,21424	0,44668
97,5	0,058944	0,10935	0,21424
100,0	$3,3342 \cdot 10^{-2}$	$5,8944 \cdot 10^{-2}$	0,10935
102,5	$1,9684 \cdot 10^{-2}$	$3,3342 \cdot 10^{-2}$	$5,8944 \cdot 10^{-2}$
105,0	$1,2073 \cdot 10^{-2}$	$1,9684 \cdot 10^{-2}$	$3,3342 \cdot 10^{-2}$

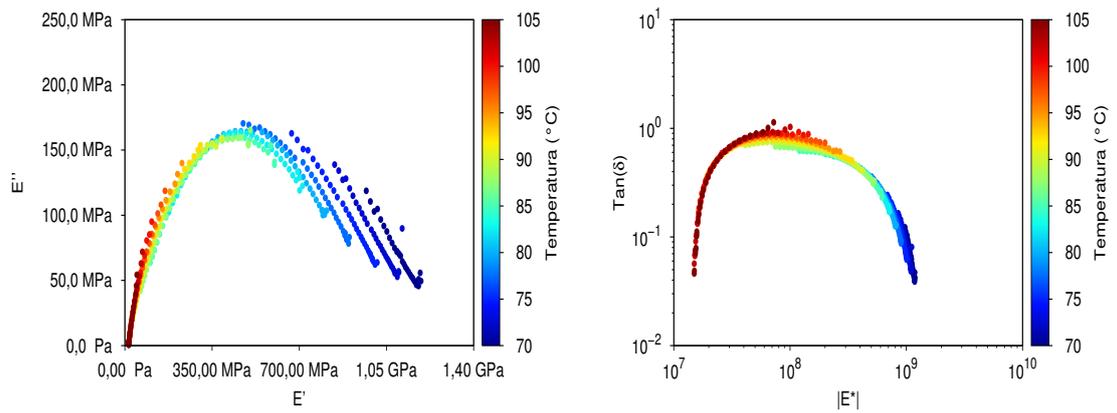
A partir da composição das curvas mestre, implementa-se o algoritmo em MATLAB para a calibração dos parâmetros do modelo. Assim, os parâmetros ajustados para cada composição encontram-se na tabela (6.5).



(a) 0% de lignina



(b) 1% de lignina



(c) 5% de lignina

Figura 6.7: Diagrama Cole-Cole e diagrama de Black das amostras do segundo lote.

Tabela 6.5: Parâmetros estimados das amostras do segundo lote para a temperatura de referência.

Porcentagem de Lignina	Parâmetros				
	$E_0$ (MPa)	$E_\infty$ (MPa)	$\tau$ (s)	$\alpha$	$\beta$
0%	15,93	688,73	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,618	0,541
1%	14,66	584,76	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,644	0,557
5%	14,97	532,26	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,601	0,521

As figuras (6.8) a (6.10) apresentam as curvas mestre juntamente com as modelos calibrados para cada composição. Com a finalidade de comparar estes modelos, faz-se necessário deslocar novamente as curvas, para que todas estejam apresentadas na mesma temperatura. No caso, escolhe-se o valor de 1% de lignina como referência, mantendo esta curva. As outras composições precisam ser deslocadas para se obter curvas na temperatura  $90,0^\circ\text{C}$ . Assim, os eixos da frequência das curvas de 0% e 5% são divididos pelo respectivo fator  $a_T$ . Desse modo, obtém-se as curvas ilustradas na figura (6.11).

Como esperado, as curvas em frequência confirmam um aumento do fator de perda para a composição de 1% de lignina em relação à epóxi pura e uma diminuição considerável do fator para a composição de 5% de lignina, conforme visto na tabela (6.6).

Tabela 6.6: Análise das curvas  $\tan(\delta)$  dos modelos calibrados no segundo lote de amostras.

	Lignina 0%	Lignina 1%	Lignina 5%
$\tan(\delta)_{\max}$	0,88795	0,92899	0,81404

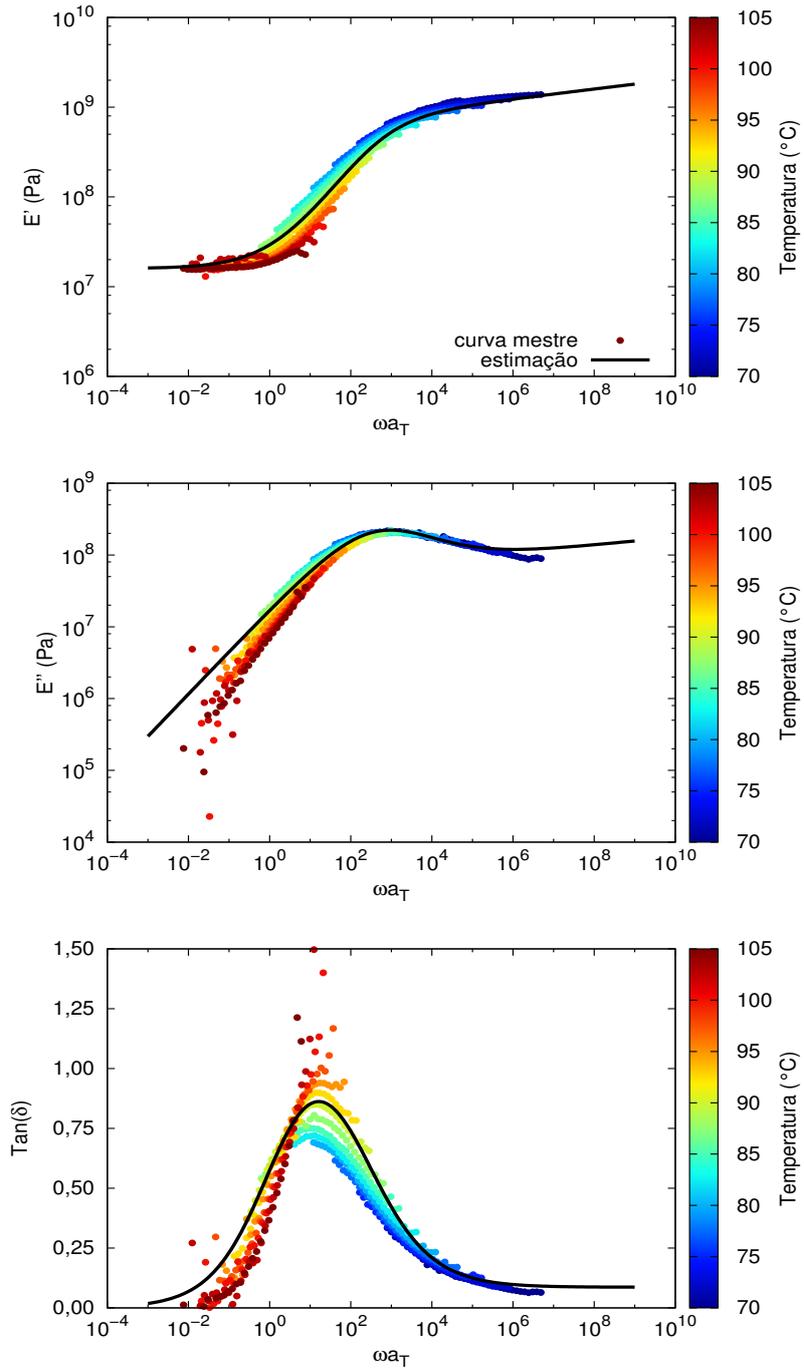


Figura 6.8: Curva mestre da amostra de epóxi pura comparada com o modelo calibrado.

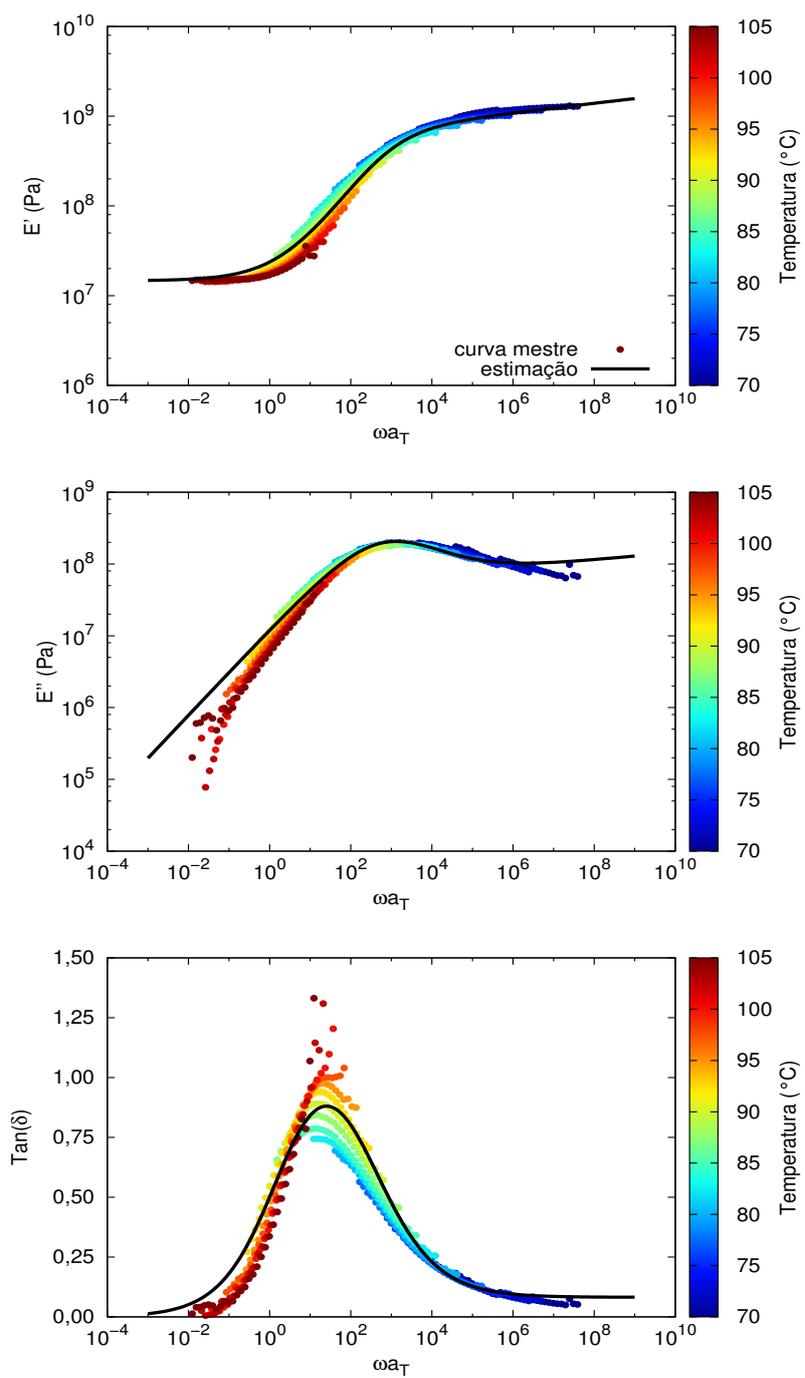


Figura 6.9: Curva mestre da amostra com 1% de lignina comparada com o modelo calibrado.

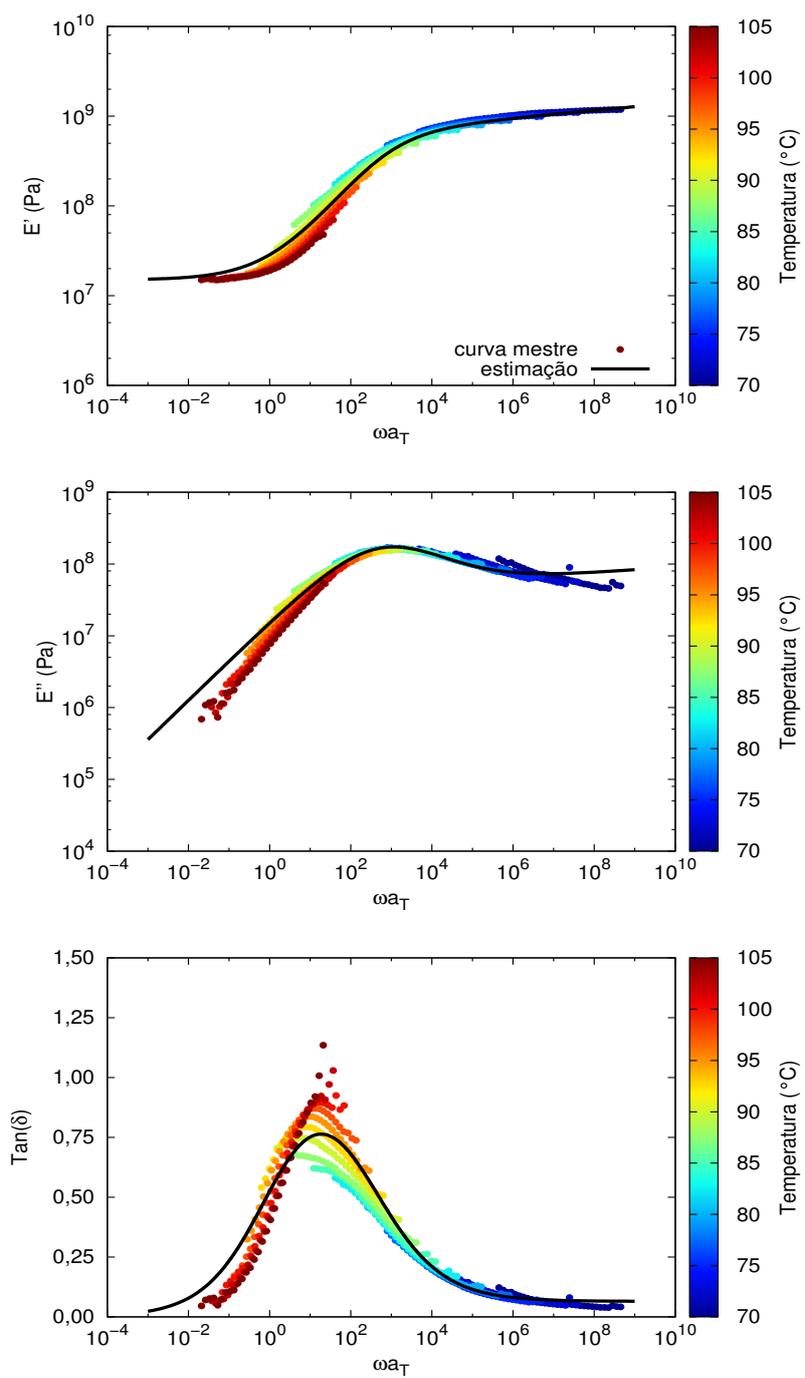


Figura 6.10: Curva mestre da amostra com 5% de lignina comparada com o modelo calibrado.

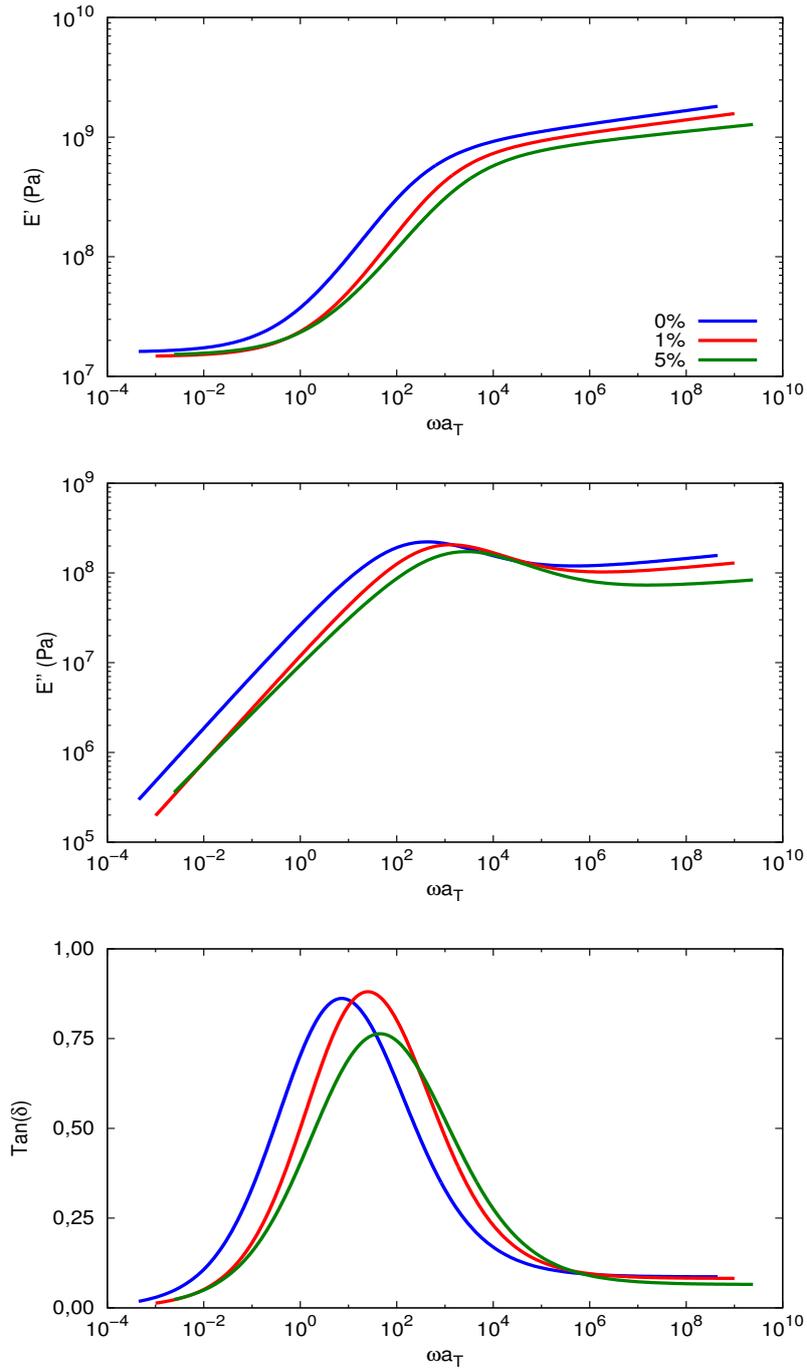


Figura 6.11: Curvas mestre fornecidas pelos modelos calibrados considerando a temperatura de referência  $T = 90,0^\circ\text{C}$ , para as amostras do segundo lote.

## 6.4 Comparação dos Modelos dos Distintos Lotes

Após terem sido ensaiadas amostras com metodologias de fabricação diferentes, pode ser realizada uma análise comparativa dos modelos calibrados para os lotes distintos. Para tanto, realiza-se a comparação dos resultados à  $90,0^\circ\text{C}$ . As curvas para

comparaçãõ resultantes encontram-se ilustradas na figura (6.12).

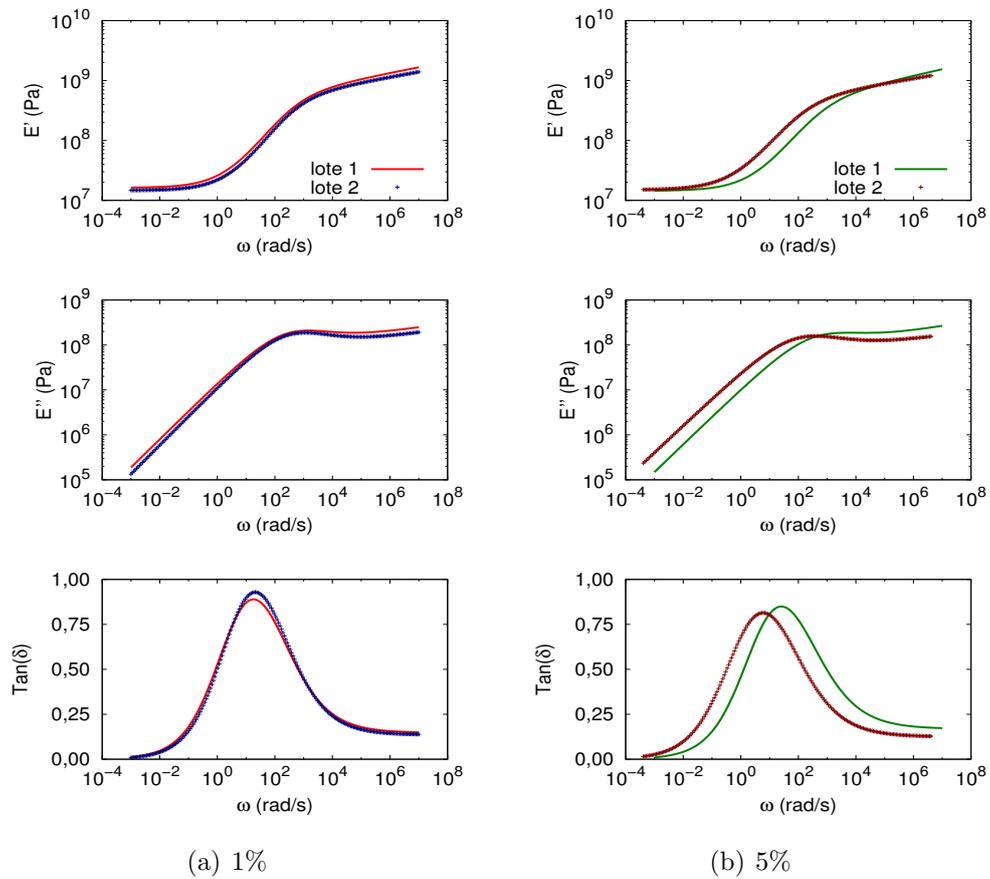


Figura 6.12: Comparação dos modelos calibrados dos dois lotes de amostra.

Na figura (6.12), observa-se que para a composição 1% de lignina, não existe uma grande discrepância entre os modelos ajustados. Contudo, para a composição 5% de lignina, o efeito da dispersão colaborou significativamente para o resultado final da curva.

# Capítulo 7

## Conclusões

No trabalho apresentado foi feita a caracterização da resina epóxi com diferentes concentrações de lignina. As porcentagens estudadas foram de 1%, 5% e 10% e pode-se, a partir dessas proporções, avaliar a influência do acréscimo de lignina nas propriedades da resina. Também, utilizou-se essas proporções para a calibração de modelos representativos para descrição do comportamento mecânico das resinas avaliadas.

A partir dos diagramas Cole-Cole e de Black, foi possível concluir que o comportamento das amostras contendo 1%, 5% e 10% de lignina se aproximava do comportamento dos materiais denominados termorreológicos simples. Esta conclusão possibilitou adotar o princípio da superposição de tempo/frequência com temperatura para o processo de calibração dos modelos mecânicos para estes materiais.

A calibração dos modelos foi feita utilizando-se uma abordagem determinística na qual busca-se uma estimativa dos parâmetros do modelo constitutivo a partir da minimização de uma função custo que engloba os dados medidos em temperaturas distintas  $\{T_1, T_2, \dots, T_N\}$ . Aqui, dois pontos são passíveis de destaque. O primeiro reside no fato que o processo de calibração de modelos constitutivos, em geral, adota a hipótese de que os corpos de prova possuem uma geometria bem controlada. Entretanto, as medições da espessura dos corpos de prova em algumas seções transversais do mesmo indicaram situações em que ocorriam variações significativas desta grandeza. E, dado que a medição do módulo complexo fornecida pelo DMA adota a hipótese de corpos de prova com geometria bem controlada, tem-se que estas irregularidades geométricas podem levar a variações consideráveis do módulo medido. Uma análise de propagação de incertezas foi realizada na seção (5.2) com o intuito de apresentar esta questão. O segundo ponto de destaque consiste no algoritmo empregado para a calibração dos modelos. Sendo a abordagem determinística adotada, tem-se um modelo calibrado determinístico, o qual é obtido com uma estimativa do vetor de parâmetros  $\hat{\theta}$ . Entretanto, pode-se adotar alternativamente uma abordagem Bayesiana, que permitirá obter informações a respeito

da distribuição de probabilidade de cada parâmetro do modelo.

O uso da lignina para o projeto do material adesivo mostrou-se viável. No que tange aos critérios de análise das suas propriedades mecânicas, a equipe de engenharia deve avaliá-las tendo em vista os objetivos do projeto de interesse. Para exemplificar, em relação à capacidade de dissipação do material em uma região ao redor da  $T_g$ , o acréscimo de uma pequena quantidade de lignina tem consequências benéficas para a resina obtida. Com 1% de lignina, a resina final apresenta um fator de perda superior ao da resina pura. Com quantidades maiores, entretanto, essa vantagem não se observa, e o fator de perda é bem inferior para a resina com 5%. Em contrapartida, ao se avaliar a capacidade de dissipação do material em relação à frequência de trabalho, observa-se que existem bandas de frequência nas quais o acréscimo de quantidades maiores de lignina é vantajoso.

## 7.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como enfoque a caracterização das propriedades viscoelásticas dos materiais escolhidos. Assim, foram realizados ensaios empregando o DMA para a caracterização. Contudo, ensaios em distintos equipamentos podem ser realizados para estudo de outras propriedades dos materiais, como relacionados a seguir. Logo, para trabalhos futuros, têm-se como sugestões:

- Empregar uma máquina de ensaios universais para realização de ensaios de tração e flexão;
- Fazer ensaios de fluência e relaxação;
- Realizar ensaios de adesão da epóxi com distintas concentrações de lignina;
- Estudar dispersão da lignina através de microscopia ótica.

# Referências Bibliográficas

- [1] TEN, E., VERMERRIS, W. “Recent developments in polymers derived from industrial lignin”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 24, pp. n/a–n/a, jun. 2015.
- [2] LABAT, G. A. A. *Estudo cinético da oxidação de ligninas obtidas da palha e do bagaço de cana e aplicações de lignina de bagaço em resinas à base de materiais naturais*. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, Brasil, 2008.
- [3] FAVA, F., TOTARO, G., DIELS, L., et al. “Biowaste biorefinery in Europe: opportunities and research and development needs”, *New Biotechnology*, v. 32, n. 1, pp. 100 – 108, 2015.
- [4] GUO, G., LI, S., WANG, L., et al. “Separation and characterization of lignin from bio-ethanol production residue”, *Bioresource Technology*, v. 135, n. 0, pp. 738 – 741, 2013. Biorefineries.
- [5] IBRAHIM, M. N. M., ZAKARIA, N., SIPAUT, C. S., et al. “Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production”, *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 1, pp. 112 – 119, 2011.
- [6] STEWART, D. “Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics”, *Industrial Crops and Products*, v. 27, n. 2, pp. 202 – 207, 2008.
- [7] ZAKZESKI, J., BRUIJNINCX, P. C. A., JONGERIUS, A. L., et al. “The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals”, *Chemical Reviews*, v. 110, n. 6, pp. 3552–3599, 2010.
- [8] JØRGENSEN, H., KRISTENSEN, J. B., FELBY, C. “Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities”, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 1, n. 2, pp. 119–134, 2007.

- [9] DE MORAES ROCHA, G. J., NASCIMENTO, V. M., GONÇALVES, A. R., et al. “Influence of mixed sugarcane bagasse samples evaluated by elemental and physical–chemical composition”, *Industrial Crops and Products*, v. 64, n. 0, pp. 52 – 58, 2015.
- [10] TEJADO, A., PEÑA, C., LABIDI, J., et al. “Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis”, *Bioresource Technology*, v. 98, n. 8, pp. 1655 – 1663, 2007.
- [11] GHAFFAR, S. H., FAN, M. “Lignin in straw and its applications as an adhesive”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 48, n. 0, pp. 92 – 101, 2014.
- [12] ZHANG, W., MA, Y., WANG, C., et al. “Preparation and properties of lignin–phenol–formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass”, *Industrial Crops and Products*, v. 43, n. 0, pp. 326 – 333, 2013.
- [13] PARK, Y., DOHERTY, W., HALLEY, P. J. “Developing lignin-based resin coatings and composites”, *Industrial Crops and Products*, v. 27, n. 2, pp. 163 – 167, 2008. 7th Forum of the International Lignin Institute ‘Bringing Lignin back to the Headlines’.
- [14] JIN, Y., CHENG, X., ZHENG, Z. “Preparation and characterization of phenol–formaldehyde adhesives modified with enzymatic hydrolysis lignin”, *Bioresource Technology*, v. 101, n. 6, pp. 2046 – 2048, 2010.
- [15] SAHAF, A., LABORIE, M.-P. G., ENGLUND, K., et al. “Rheological Properties and Tunable Thermoplasticity of Phenolic Rich Fraction of Pyrolysis Bio-Oil”, *Biomacromolecules*, v. 14, n. 4, pp. 1132–1139, 2013.
- [16] KONG, X., XU, Z., GUAN, L., et al. “Study on polyblending epoxy resin adhesive with lignin I-curing temperature”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 48, pp. 75–79, jan. 2014.
- [17] SASAKI, C., WANAKA, M., TAKAGI, H., et al. “Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin”, *Industrial Crops and Products*, v. 43, n. 0, pp. 757 – 761, 2013.
- [18] SUN, Y., YANG, L., LU, X., et al. “Biodegradable and renewable poly(lactide)–lignin composites: synthesis, interface and toughening mechanism”, *J. Mater. Chem. A*, v. 3, n. 7, pp. 3699–3709, 2015.

- [19] SOUTO, F., CALADO, V., PEREIRA JUNIOR, N. “Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 20, n. 1, pp. 100–114, mar. 2015.
- [20] GRISHECHKO, L., AMARAL-LABAT, G., SZCZUREK, A., et al. “Lignin–phenol–formaldehyde aerogels and cryogels”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 168, n. 0, pp. 19 – 29, 2013.
- [21] LAKES, R. *Viscoelastic Solids*. Mechanical and Aerospace Engineering Series. Taylor & Francis, 1998.
- [22] CASTELLO, D., ROCHINHA, F., ROITMAN, N., et al. “Constitutive parameter estimation of a viscoelastic model with internal variables”, *Mechanical Systems and Signal Processing*, v. 22, n. 8, pp. 1840 – 1857, 2008.
- [23] BORGES, F., CASTELLO, D., MAGLUTA, C., et al. “An experimental assessment of internal variables constitutive models for viscoelastic materials”, *Mechanical Systems and Signal Processing*, v. 50–51, pp. 27 – 40, 2015.
- [24] GUTIERREZ-LEMINE, D. *Engineering Viscoelasticity*. SpringerLink : Bücher. Springer US, 2013.
- [25] WINEMAN, A., RAJAGOPAL, K. *Mechanical Response of Polymers: An Introduction*. Cambridge University Press, 2000.
- [26] MAINARDI, F. *Fractional Calculus and Waves in Linear Viscoelasticity: An Introduction to Mathematical Models*. Imperial College Press, 2010.
- [27] PRITZ, T. “Analysis of four-parameter fractional derivative model of real solid materials”, *Journal of Sound and Vibration*, v. 195, n. 1, pp. 103 – 115, 1996.
- [28] BAGLEY, R. L., TORVIK, P. J. “On the Fractional Calculus Model of Viscoelastic Behavior”, *Journal of Rheology*, v. 30, n. 1, pp. 133–155, 1986.
- [29] PRITZ, T. “Five-parameter fractional derivative model for polymeric damping materials”, *Journal of Sound and Vibration*, v. 265, n. 5, pp. 935 – 952, 2003.
- [30] CHRISTENSEN, R. *Theory of Viscoelasticity: An Introduction*. Academic Press, 1982.
- [31] SHAW, M., MACKNIGHT, W. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. Wiley, 2005.

- [32] FERRY, J. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, 1980.
- [33] LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. E. C. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Série Instituto de Macromoléculas. E-Papers, 2001.
- [34] ROULEAU, L., PIRK, R., PLUYMERS, B., et al. “Characterization and Modeling of the Viscoelastic Behavior of a Self-Adhesive Rubber Using Dynamic Mechanical Analysis Tests”, *Journal of Aerospace Technology and Management*, v. 7, n. 2, pp. 200–208, maio 2015.
- [35] COLAÇO, M. J., ORLANDE, H. R. B., DULIKRAVICH, G. S. “Inverse and optimization problems in heat transfer”, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 28, pp. 1 – 24, 03 2006.
- [36] MENARD, K. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. Taylor & Francis, 2002.
- [37] CRANDALL, S. *An Introduction to Mechanics of Solids*. Tata McGraw-Hill Education, 2012.
- [38] LANDAU, D. P., BINDER, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge, UK; New York, Cambridge University Press, 2005.
- [39] ROBERT, C., CASELLA, G. *Monte Carlo Statistical Methods*. Springer Texts in Statistics. Springer New York, 2013.
- [40] MENDIETA-TABOADA, O., DE CARVALHO, R. A., SOBRAL, P. J. D. A. “Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis”, *Quim. Nova*, v. 31, n. 2, pp. 384–393, 2008.
- [41] NASHIF, A., JONES, D., HENDERSON, J. *Vibration Damping*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1985.