

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

PAULO HENRIQUE LIXANDRÃO FERNANDO

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE LIGNINA KRAFT
EPOXIDADA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE ADESIVO
EPÓXI**

SANTO ANDRÉ
2022

Paulo Henrique Lixandrão Fernando

**EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE LIGNINA KRAFT
EPOXIDADA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE ADESIVO
EPÓXI**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Nanociências e Materiais Avançados da
Universidade Federal do ABC, como requisito
para obtenção do título de Doutor em
Nanociências e Materiais Avançados. Linha de
Pesquisa: Materiais Funcionais Avançados

Orientador: Prof. Dr. Demetrio Jackson dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Yastami Nakamoto

SANTO ANDRÉ

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Henrique Lixandrão Fernando, Paulo

Efeito da incorporação de lignina kraft epoxidada no comportamento mecânico de adesivo epóxi / Paulo Henrique Lixandrão Fernando. — 2022.

135 fls. : il.

Orientador: Demetrio Jackson dos Santos

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2022.

1. Adesão. 2. Resina Epóxi. 3. Comportamento Mecânico. 4. Arcan. 5. Lignina kraft. I. Jackson dos Santos, Demetrio. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2022. III. Título.


"Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a)."




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Teresinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS


Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato, PAULO HENRIQUE LIXANDRAO FERNANDO realizada em 19 de Outubro de 2022:

 Documento assinado digitalmente
DEMETRIO JACKSON DOS SANTOS
Data: 21/10/2022 17:07:36-0300
Verifique em <https://verificador.ri.br>


Prof.(a) GILMAR FERREIRA BATALHA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

 Documento assinado digitalmente
GRANILDO ALVES DOS SANTOS
Data: 24/10/2022 15:45:43-0300
Verifique em <https://verificador.ri.br>

Prof.(a) GIVANILDO ALVES DOS SANTOS
INSTITUTO FEDERAL DE SÃO PAULO

 Documento assinado digitalmente
RENATO ALTOBELLI ANTUNES
Data: 22/10/2022 09:46:22-0300
Verifique em <https://verificador.ri.br>

Prof.(a) RENATO ALTOBELLI ANTUNES
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC


 Documento assinado digitalmente
SUEL ERIC VIDOTTI
Data: 23/10/2022 09:20:24-0300
Verifique em <https://verificador.ri.br>

Prof.(a) SUEL ERIC VIDOTTI
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) DANILO JUSTINO CARASTAN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) MARCIA APARECIDA DA SILVA SPINACE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) MAURO MACHADO DE OLIVEIRA
INSTITUTO FEDERAL DE SÃO PAULO

 Documento assinado digitalmente
DEMETRIO JACKSON DOS SANTOS
Data: 23/10/2022 17:08:53-0300
Verifique em <https://verificador.ri.br>

Prof.(a) DEMETRIO JACKSON DOS SANTOS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura



Universidade Federal do ABC

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001"

Dedico este trabalho

À minha esposa, Kelly Cristina de Lira Lixandrão, aos meus pais, Severino Felix Fernando e Rosangela Lixandrão Fernando, pelo apoio, incentivo, motivação e por todo amor a mim dedicado; e, aos meus entes queridos, falecidos durante a pandemia de COVID-19, Alberto Herrera e Rafael de Lira, *in memoriam*.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido a vida e por ter permitido que eu vivenciasse momentos tão importantes no Doutorado.

À minha esposa, Profa Dra. Kelly C. de L. Lixandrão, por todo incentivo e amor. Além disso, pela motivação nos estudos e pelo compartilhamento de sugestões ao longo da caminhada de doutorado e ao longo de toda a nossa vida matrimonial.

Agradeço aos meus pais, Fernando e Rosangela, pela motivação, acompanhamento em todos os meus passos nos estudos e pelo orgulho e por todo carinho e amor dispensado a mim em toda a minha vida.

A todos os meus familiares, que sempre acreditaram no meu potencial.

À Universidade Federal do ABC (UFABC), pela disponibilização do curso e pela estrutura tecnológica oferecida.

Ao Programa de Nanociências e Materiais Avançados, aos professores e à coordenação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Demetrio Jackson dos Santos, por todo o apoio em minha jornada no doutorado, e por sempre ter acreditado na realização deste projeto, inspirando a buscar novas ideias e sempre dando sugestões, a fim de obter um texto de qualidade e de excelente conteúdo científico.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Francisco Yastami Nakamoto, que me acompanhou não somente no doutorado, mas desde o meu mestrado, e por quem tenho sinceras considerações, por todo o seu apoio, incentivo e retornos acadêmicos e profissionais, sempre enriquecendo meus estudos e minhas experiências.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro nos dois primeiros anos do curso de Doutorado, por meio da bolsa de demanda social n° 1794503

Aos meus colegas de doutorado, Julia, Leonardo, Amanda Nacas, Manuel, Guilherme, Nathalie, que foram essenciais em minha jornada acadêmica, pelas contribuições, colaborações e auxílio na realização de experimentos.

Aos técnicos, Arnaldo, Rogério, Wilson e Marília, do laboratório 505 da UFABC, que me auxiliaram na coleta de dados de pesquisa.

“A persistência é o caminho do êxito”.

Charles Chaplin

RESUMO

Diversos tipos de adesivos têm sido amplamente utilizados em aplicações industriais, dentre os quais, o adesivo epóxi ocupa uma posição de destaque, devido à sua versatilidade de propriedades e volume de aplicação, em escala industrial. Recentemente, materiais de origens renováveis têm sido uma alternativa de matéria-prima para o desenvolvimento de adesivos, inclusive adesivos de base epóxi. A partir desta possibilidade, esse trabalho consistiu em avaliar a influência da adição da lignina kraft epoxidada no comportamento mecânico de adesivo epóxi. A lignina é uma matéria-prima de origem renovável, disponível em escala industrial como subproduto da indústria de papel e celulose, com estrutura rígida, incorporada na base epóxi neste trabalho, formando um copolímero. Assim, as propriedades mecânicas do adesivo desenvolvido foram investigadas por meio de um dispositivo Arcan, que permitiu analisar a aplicação de diversos tipos de esforços puros e combinados (tração e cisalhamento) na região da camada adesiva. As espessuras dos filmes adesivos variaram de 200 até 800 μm . As propriedades mecânicas também foram simuladas a partir de análise por elementos finitos (FEA) e modelos analíticos. Inicialmente, buscou-se modificar a lignina por epoxidação e comprovar as mudanças químicas e estruturais da lignina. Posteriormente, foi investigado como a incorporação da lignina epoxidada afetou as propriedades mecânicas do adesivo e a adesão prática da junção adesiva. Por fim, foi obtido o envelope de falha da junção adesiva, por meio do critério de escoamento de Drucker-Prager e apresentado um modelo matemático para predição da resistência mecânica da junção adesiva, utilizando elementos finitos. Desta forma, este trabalho contribuiu para a compreensão nas alterações causadas pela incorporação de lignina kraft epoxidada no comportamento mecânico de adesivo epóxi.

Palavras-chave: *Adesão; Resina Epóxi; Comportamento Mecânico; Arcan; Lignina kraft.*

ABSTRACT

Various types of adhesives have been widely used for industrial applications, among which the epoxy adhesives occupy a prominent position in volume of application, due to their versatility regarding their properties. Recently, materials from renewable resources have been an alternative application for adhesives. In this context, this work aims to investigate the influence of the addition of modified lignin on the mechanical behavior of epoxy adhesives. Lignin is a natural polymer available on an industrial scale, as a by-product of the paper and cellulose industry. This polyphenol has a rigid structure and can be incorporated into epoxy base forming a copolymer. The mechanical properties were investigated by a small Arcan's device, which allows the investigation of different types of stresses (tensile, shear, combined) in the adhesive region. The thickness of the adhesive films varied from 200 to 800 μm . The mechanical properties were simulated by finite element analysis (FEA), analytical models. Initially, it sought to modify lignin by epoxidation and to prove the chemical and structural modifications of lignin. Posteriorly, was to investigate, how the incorporation of the modified lignin in the epoxy base affects the mechanical properties of the adhesive, and the practical adhesion of the adhesive joint. Finally, the failure envelope of the adhesive junction was obtained using Drucker-Prager criterion and presenting a mathematical model for predicting the mechanical strength of the adhesive joint, using finite elements. Thus, this work contributed to the understanding of the changes caused by the incorporation of epoxidized kraft lignin in the mechanical behavior of epoxy adhesive.

Keywords: Adhesion, Epoxy Resin, Mechanical Behaviour, Arcan, kraft lignin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura química do grupo epóxi presente na resina.	25
Figura 2: Representação da estrutura química do DGEBA.	25
Figura 3: Representação da estrutura química da lignina kraft com suas possíveis ligações.	27
Figura 4: Esquema de isolamento de lignina a partir da biomassa lignocelulósica.	28
Figura 5: Representação do processo de epoxidação da lignina.	31
Figura 6: Representação da estrutura química da resina epóxi comercial DER 331.	32
Figura 7: Representação da estrutura química poliamidoaminina.	33
Figura 8: Representação da reação química entre poliamidoaminas e grupos oxiranos.	34
Figura 9: Representação da estrutura hipotética do copolímero (DGEBA + lignina epoxidada + amina)	35
Figura 10: Indicação da região de falha coesiva, adesiva e de delaminação.	37
Figura 11: a) amostra com ponto soldado, b) dispositivo com variações de ângulo.	40
Figura 12: Corpos de prova em forma de paralelepípedos.	41
Figura 13: Geometria dos substratos com alívio.	41
Figura 14: a) Amostra em “U”, b) dispositivo para amostra em “U”, c) dispositivo para amostra trapezoidal.	42
Figura 15: Dispositivo reduzido proposto por Créac'hcadec.	43
Figura 16: Região de interfase do adesivo.	48
Figura 17: Curva de tensão x deformação do adesivo epóxi.	53
Figura 18: Classificação de elementos. a) Elementos de primeira ordem, bidimensionais e tridimensionais respectivamente, b) Elementos de segunda ordem, bidimensionais e tridimensionais respectivamente.	57
Figura 19: Tipos de elementos sólidos.	58
Figura 20: Geometrias de junções adesivas comuns.	61
Figura 21: Exemplo de região suavizada da malha do adesivo.	62
Figura 22: Fluxograma da preparação da lignina epoxidada	67
Figura 23: Fluxograma da preparação da lignina epoxidada	69
Figura 24: Corpo de prova, tipo gravata, com pontos pretos marcados para captação de imagens no ensaio de tração (dimensão em milímetros).	71
Figura 25: a) Geometria do dispositivo de Arcan reduzido, b) Dimensões do substrato metálico, onde o adesivo foi aplicado, c) Montagem no equipamento.	72

Figura 26: Corpo de prova preparado para ensaio no dispositivo de Arcan.	74
Figura 27: Posicionamento das amostras no dispositivo de Arcan e na máquina universal. a) Ensaio de tração - 0° , b) Ensaio de cisalhamento - 90° , c) Ensaio combinado - 45°	75
Figura 28: Dado coletado do LR aplicado na junção adesiva.	79
Figura 29: Espectro FTIR para LKA pura e LKA-E normalizada, em $3800\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$.	81
Figura 30: Espectro FTIR para LKA pura e LKA-E normalizada, em $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.	81
Figura 33: Corpo de prova utilizado para determinação do coeficiente de Poisson, com as devidas marcações requeridas pelo software.	86
Figura 34: Limite de resistência ao cisalhamento para a condição de carregamento em cisalhamento puro.	88
Figura 35: Deformação na ruptura para condição de carregamento em cisalhamento puro.	89
Figura 36: Módulo de cisalhamento efetivo para a condição de carregamento em cisalhamento puro.	90
Figura 37: Limite de Resistência à tração para a condição de carregamento em ensaio de tração.	91
Figura 38: Deformação na ruptura para condição de carregamento em tração.	92
Figura 39: Módulo de elasticidade para a condição de carregamento em tração.	93
Figura 40: Limite de Resistência à tração para a condição de carregamento em ensaio combinada.	94
Figura 41: Deformação na ruptura para condição de carregamento em ensaio de esforços combinados.	95
Figura 42: Módulo combinado efetivo para a condição de carregamento em ensaio de esforços combinados.	96
Figura 43: Envelope de falha, obtido a partir do critério de Drucker-Prager, para todas as condições ensaiadas. a) Para o material EPC-0 nas espessuras 200, 300, 500 e $800\text{ }\mu\text{m}$, b) a) Para o material LKA-E-EPC-20 nas espessuras 200, 300, 500 e $800\text{ }\mu\text{m}$.	99
Figura 44: Limite de resistência ao cisalhamento para a condição de carregamento em cisalhamento puro.	101
Figura 45: Limite de Resistência na tração para a condição de carregamento em ensaio de tração.	102
Figura 46: Limite de Resistência para a condição de carregamento em ensaio de esforços combinados.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Espessuras de ensaio e condições de operação	74
Tabela 2: Detalhes das malhas da simulação dos ensaios mecânicos com o Arcan	78
Tabela 3: Propriedades mecânicas em tração do EPC-0 e LKA-E-EPC-20.	84
Tabela 4: Propriedades mecânicas do coeficiente de Poisson para os materiais EPC-0 e LKA-E-EPC-20.	87
Tabela 5: Resultados experimentais para as 3 condições de EPC-0 e LKA-E-EPC-20.	97
Tabela 6: Propriedades mecânicas comparativas dos dados coletados experimentalmente e Simulação numérica computacional (critério von Mises) para os materiais EPC-0 e LKA-E-EPC-20.	104

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
FEA	<i>Finite Element Analysis</i>
BPA	Bisfenol A
DIC	Correlação de imagens digital
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo de elasticidade
G_{cis}	Módulo de cisalhamento efetivo
E_{nor}	Módulo de elasticidade efetivo
$E_{G_{comb}}$	Módulo combinado efetivo
EPC-0	Adesivo de sistema epóxi comercial
FEM	<i>Finite Element Method</i>
FE	<i>Finite Element</i>
FTIR-ATR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada
G	Módulo de cisalhamento
LKA	Lignina kraft
LKA-E	Lignina kraft epoxidada
LKA-E-EPC-20	Copolímero de lignina epoxidada (20 % em massa) e epóxi comercial
LRT	Limite de Resistência à Tração
LR_{cis}	Limite de Resistência ao Cisalhamento
LR_{nor}	Limite de Resistência à Tração normal
LR_{comb}	Limite de Resistência à Esforços combinados
MDI	Difenil metileno disocianato
PU	Poliuretano
TBAB	Brometo de tetra-n-butilamonio
T_g	Temperatura de Transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
ν	Coefficiente de Poisson
σ_y	Tensão de escoamento

σ_T	Tensão normal
ε_T	Deformação na região elástica de uma deformação uniaxial
ϵ_x	Deformação na direção x
ϵ_y	Deformação na direção y
γ_{cis}	Deformação na ruptura para o cisalhamento
ϵ_{nor}	Deformação na ruptura para a tração
β_{comb}	Deformação na ruptura para esforços combinados
σ_1	Tensão máxima principal
σ_2	Tensão média principal
σ_3	Tensão mínima principal
τ_{max}	Tensão máxima de cisalhamento
λ_m	Sensibilidade de falha às tensões hidrostáticas
β_m	Fator para o modelo de Drucker-Prager
σ_f	Tensão de escoamento ou de falha para esforços unidimensionais
I_1	Primeiro invariante do tensor de tensão
I_2	Segundo invariante do tensor de tensão

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	22
2 – OBJETIVOS	24
3 - REVISÃO DA LITERATURA.....	25
3.1 Epóxi.....	25
3.1.1 Descrição e estrutura química	25
3.1.2 Agente de cura para resinas epóxis.....	25
3.2 Lignina.....	26
3.2.1 Descrição	26
3.2.2 Estrutura química	26
3.2.3 Métodos de obtenção da lignina tecnológica	27
3.2.4 Aplicações da lignina	29
3.2.5 Métodos para modificação química da lignina kraft	29
3.3 Incorporação da lignina epoxidada no sistema epóxi.....	31
3.3.1 Estudos de incorporação de lignina em sistemas.....	31
3.3.2 Estrutura química do copolímero desenvolvido	32
3.4 Junções adesivas estruturais	36
3.4.1 Mecanismos de adesão	36
3.4.2 Adesão prática em junções adesivas	36
3.5 Dispositivo de Arcan	39
3.5.1 Dispositivo de Arcan para junções Soldadas	39
3.5.2 Dispositivo de Arcan para junções adesivas	40
3.6 Critérios de falhas estáticos para junções adesivas	43
3.6.1 Critério da máxima tensão de cisalhamento (Tresca)	44
3.6.2 Critério da máxima energia de distorção (von Mises)	44
3.6.3 Critério de Escoamento de Drucker-Prager	44
3.7 Modelagem matemática em junções adesivas	46
3.7.1 Históricos de desenvolvimentos.....	46
3.7.2 Modelagem matemática nas interfases das junções adesivas	47

3.7.3 Modelagem matemática para propriedades mecânicas de junções adesivas – Região do <i>Bulk</i>	48
3.7.4 Modelagem matemática para propriedades mecânicas de junções adesivas – Região de <i>interface</i>	50
3.7.5 Teoria da elasticidade em simulação	51
3.8 Elementos Finitos	54
3.8.1 Tipos de análises	54
• Análise estática estrutural	55
• Condição linear e não linear	55
• Método de Análise explícito	55
3.8.2 Tipos de elementos	56
• Elemento tipo viga	56
• Elemento tipo casca	56
• Elemento tipo sólido	56
• Elemento tetraédrico linear	57
• Elemento hexaédrico linear	58
• Elemento piramidal	58
• Elemento Prismático	59
3.8.3 Obtenção de malha	59
• Refinamento de malha	59
3.8.4 Condição de contorno	59
3.9 Estudos de análise de simulação numéricas por elementos finitos para junções adesivas	60
3.9.1 Modelos tradicionais de simulação	60
3.9.2 Estudos de simulação numéricas baseados no <i>lap-shear</i>	61
3.9.3 Estudos de simulação numérica baseados no dispositivo de Arcan	63
4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	65
4.1 Materiais	65
4.2 Métodos	65
4.2.1 – Primeira parte - Modificação da lignina	66
4.2.1.1 – Preparação da Lignina Epoxidada	66
4.2.2 Caracterização da lignina kraft e lignina kraft epoxidada	67

• Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)	67
• Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	68
4.2.3 - Segunda parte – Preparação do adesivo	68
4.2.3.1 – Preparação do adesivo epóxi (EPC-0)	68
4.2.3.2 Preparação do copolímero de epóxi - lignina epoxidada (LKA-E-EPC-20) ..	69
4.2.4 Caracterização do adesivo	69
• Ensaio uniaxial de tração	70
• Ensaio para determinação do coeficiente de Poisson.....	70
4.2.5 Caracterização mecânica utilizando o dispositivo Arcan	71
• Preparação das amostras para o ensaio do dispositivo de Arcan.....	72
• Lixamento rotativo	73
• Processo de adesão dos substratos.....	73
• Processo de cura da amostra.....	74
• Ensaios com o dispositivo de Arcan	74
• Tratamento superficial para a reutilização de substratos	75
4.2.6 -Terceira parte – Obtenção do envelope de falha pelo critério de Drucker-Prager	76
4.2.7 – Quarta parte – Simulação por elementos finitos da adesão prática	76
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1 - Primeira parte - Caracterização do material LKA e LKA-E.....	80
5.1.1 FTIR - ATR.....	80
5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial - DSC	82
5.2 – Segunda parte - Caracterização dos materiais adesivos desenvolvidos	84
5.2.1 Ensaio Uniaxial de tração	84
5.2.2 Obtenção do coeficiente de Poisson	85
5.3 – Caracterização da junção adesiva com dispositivo de Arcan	87
5.3.1 Cisalhamento puro	87
5.3.2 Tração uniaxial	90
5.3.3 Esforços combinados: cisalhamento e tração.....	93
5.4 – Terceira parte - Critério de Drucker-Prager	96
5.5 – Quarta parte – Modelagem computacional e simulação numérica por elementos finitos	99

6 - CONCLUSÕES.....	106
7 – TRABALHOS FUTUROS	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE	121

1 - INTRODUÇÃO

Na indústria de polímeros, observa-se uma ampla utilização de materiais derivados de petróleo. Um destes polímeros é a resina epóxi, que é um termofixo utilizado em adesivos e matrizes poliméricas de compósitos, o qual vem sendo muito explorado nas últimas décadas. Jin *et al.* (2015), apresentaram em seus trabalhos, diversos tipos de resinas epóxi e suas aplicações possíveis, assim como Raquez *et al.* (2010). A resina epóxi é largamente utilizada nas indústrias aeroespacial, automobilística, de embalagem e de alimentos, devido a sua versatilidade de propriedades, resultante da gama de resinas disponíveis e de sua combinação com diversos tipos de aminas.

O tipo de epóxi mais aplicado na indústria é baseado no bisfenol A (BPA), que corresponde a aproximadamente 75% da produção mundial de epóxi, (KUMAR *et al.*, 2018) e que vem sendo substituído, devido ao fato de produzir efeitos adversos sobre a saúde humana, tais como: infertilidade, danos ao sistema nervoso, diabetes e câncer (BESERRA *et al.*, 2016). Deste modo, esforços significativos são dedicados, atualmente, na substituição deste material derivado de petróleo por material de origem renovável. A lignina é uma matéria-prima de origem renovável e que pode ser aplicada nesta substituição.

Nos últimos anos, a lignina tem despertado interesse na comunidade científica e industrial como alternativa para a síntese de materiais poliméricos. A lignina é um biopolímero e possui várias rotas de modificações propostas, que minimizaram problemas na síntese de diversas bases poliméricas e resultaram em novas estruturas químicas, ao longo das últimas décadas. Uma destas propostas de síntese foi a modificação da lignina por um processo chamado de epoxidação (GLASSER *et al.*, 1990). Sendo assim, neste trabalho, os efeitos da adição de lignina epoxidada ao sistema epóxi foram investigados, utilizando um dispositivo de Arcan, para verificar como a incorporação de lignina epoxidada afetou o comportamento mecânico de um adesivo epóxi a partir de BPA.

Nesse trabalho, o dispositivo de Arcan foi utilizado para caracterizar junções adesivas obtidas com epóxi puro e copolimerizado com lignina kraft epoxidada. Após sua epoxidação, a lignina kraft modificada foi incorporada à resina epóxi, a partir de BPA em concentração mássica de 20%. Neste contexto, foi investigado o comportamento mecânico de adesivo epóxi e substratos de aço, por meio da análise de 4 espessuras de adesivos: 200, 300, 500 e 800 μm . Uma vez caracterizado experimentalmente, o comportamento mecânico do epóxi desenvolvido

foi avaliado pelo critério de Drucker-Prager e também simulado pelo método de elementos finitos.

Todavia, entender o comportamento da região de união de partes é um desafio, ou seja, os modelos computacionais usualmente não consideram a influência da interfase na propriedades mecânicas do adesivo, causada pela proximidade do substrato e anisotropia do material. Os modelos computacionais negligenciam a região de interfase, considerando apenas a região de *bulk*, então, será apresentado um modelo matemático já conhecido que prevê a interfase, e a simulação computacional será aproximada com refinamento de malha nesta região.

2 – OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi determinar o efeito da incorporação da lignina kraft epoxidada, no comportamento mecânico de adesivo epóxi, em função do aumento da espessura do filme adesivo.

Posteriormente, os objetivos específicos foram: verificar a aplicabilidade do critério de Drucker-Prager e apresentar o modelo matemático de junção adesiva, com análise de elementos finitos.

3 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Epóxi

3.1.1 Descrição e estrutura química

O epóxi é um polímero termofixo, amorfo, com característica polar, que cura com um endurecedor, geralmente uma amina ou endurecedores de base tiol. Os materiais epóxis curados possuem boa estabilidade térmica e resistência química, porém são usualmente frágeis e não apresentam resistência à propagação de trincas, ou seja, possuem baixa resistência ao impacto, devido a sua alta densidade de reticulação. A resina epóxi é um material que contém o grupo epóxi como unidade de repetição em sua estrutura. O grupo químico epóxi pode ser visto na Figura 1.

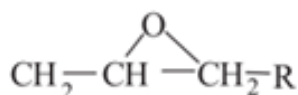


Figura 1: Representação da estrutura química do grupo epóxi presente na resina.

Um dos benefícios deste tipo de resina é a de reduzida formação de bolhas durante a cura, diferentemente dos poliuretanos, que necessitam de uso de peneira molecular, como zeólita, para eliminar a formação de bolhas durante a cura. A resina epóxi mais utilizada é usualmente obtida pela reação de epiclórídria e bisfenol A (resinas líquidas antes da cura), que geram uma resina conhecida como diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuja estrutura genérica é representada na Figura 2.

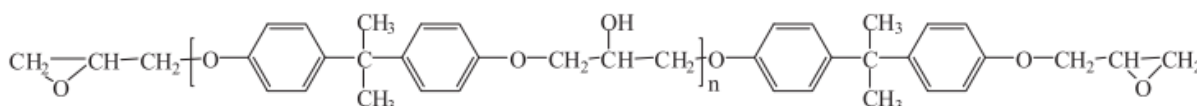


Figura 2: Representação da estrutura química do DGEBA.

Fonte: Adaptado de Jin *et al.* (2015)

3.1.2 Agente de cura para resinas epóxis

Os agentes de cura são usualmente aminas e podem ser dos seguintes tipos: aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas, poliaminas, poliamidoaminas, fenolaminas e amidas

aromáticas. O processo de reação da amina com o grupo epóxi ocorre no momento em que o hidrogênio ativo presente nesta amina promove a abertura do grupo oxirano e se liga a este grupo, formando uma amina secundária e uma hidroxila. A amina secundária formada torna-se disponível para reagir com outro epóxi, conforme demonstrado em Jin *et al.* (2015).

Além da cura, normalmente realizada em temperatura ambiente, é possível utilizar-se de uma pós-cura para acelerar e potencializar o processo de reticulação, como por exemplo, inserir o material formado num forno acima da temperatura de transição vítrea (T_g). A pós-cura resulta em um aumento do módulo de elasticidade e da resistência à ruptura. Campana *et al.* (2018), estudaram e discutiram para biocompósitos o processo de aumento de propriedades mecânicas como consequência da pós-cura, em que houve uma ligeira diminuição das propriedades de tração da matriz epóxi.

3.2 Lignina

3.2.1 Descrição

A lignina é um polifenol natural, apresentando uma forma de estrutura molecular heterogênea e de alto peso molecular. Sabe-se que a lignina se apresenta como o segundo biopolímero mais abundante na esfera global, com volume inferior somente ao da celulose LAURICHESSE e AVÉROUS (2014). Há uma alta produção anual de lignina tecnológica, estimada em mais de 50 milhões de toneladas, como subproduto da indústria de papel e celulose, da qual apenas 2% é aproveitada para uso comercial, pois o maior uso ocorre nas próprias indústrias de papel e celulose, na queima para geração de energia (NORGREN e EDLUND, 2014).

3.2.2 Estrutura química

A estrutura química da lignina é basicamente composta por fenilpropanóides, obtidos a partir de três monolignóis, que se tornam suas unidades de repetição. A lignina, portanto, é identificada por meio destes três monolignóis conhecidos como álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico. As principais ligações entre esses monolignóis na molécula da lignina ocorrem por grupos C-O-C e C-C. Norgren e Edlund (2014) e Gouveia *et al.* (2018), demonstraram uma representação hipotética da estrutura da lignina do tipo kraft, que é a utilizada neste trabalho, sendo apresentada na Figura 3.

Sabe-se, que a composição da lignina pode incluir diversos grupos funcionais, tais como hidroxilas (-OH), metoxilas (-R-O-CH₃), carbonilas (-C=O) e carboxilas (-OH-C=O). Os grupos hidroxila podem ser divididos em alifáticos e aromáticos, que são reativos frente ao grupo isocianato, formando uretanos em polímeros ou reagindo com a epicloridrina na síntese da resina epóxi, antes da cura; que neste caso, será utilizado no trabalho para aumentar a compatibilidade da lignina com a DGEBA.

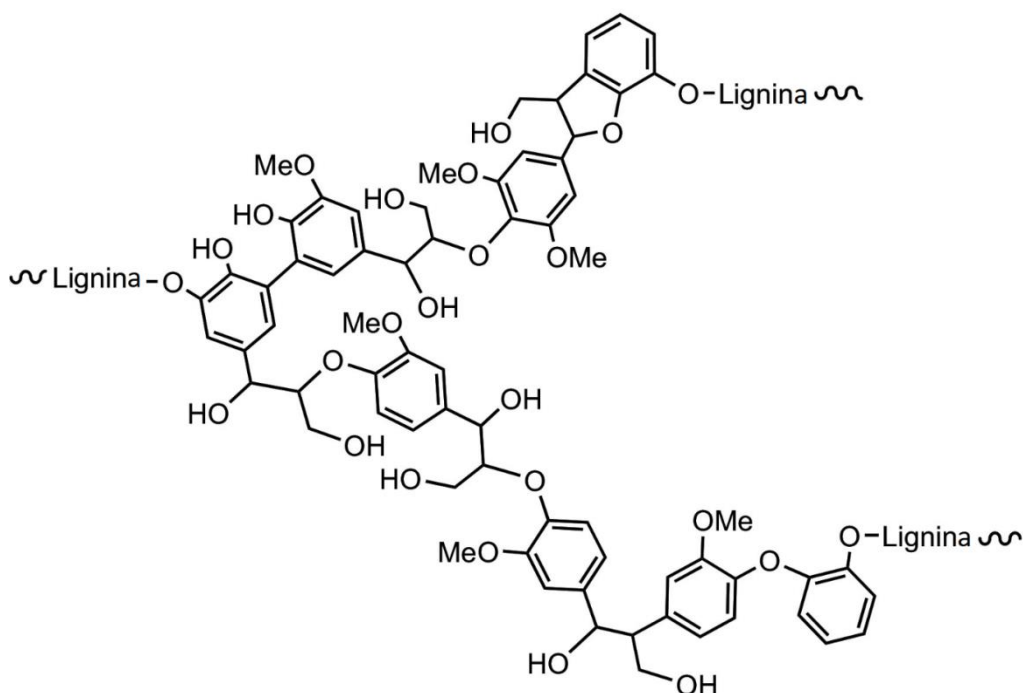


Figura 3: Representação da estrutura química da lignina kraft com suas possíveis ligações.

Fonte: Gouveia *et al.* (2018)

3.2.3 Métodos de obtenção da lignina tecnológica

A lignina de grau tecnológico apresenta alguns métodos de obtenção, podendo-se destacar os processos de isolamento do tipo kraft, sulfito, soda e organosolv. Como a obtenção provém da biomassa lignocelulósica, há a necessidade de separar a lignina das estruturas de celulose e de hemicelulose, conforme Figura 4. Este processo, chamado de deslignificação, é executado por tratamento físico, químico e bioquímico, que altera a estrutura original, adicionando ou removendo grupos funcionais na lignina (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014). Assim, propõe-se que a lignina não deve ser considerada como um resíduo da biomassa lignocelulósica e sim como uma matéria-prima para utilização em novos produtos, tendo como base a química verde.

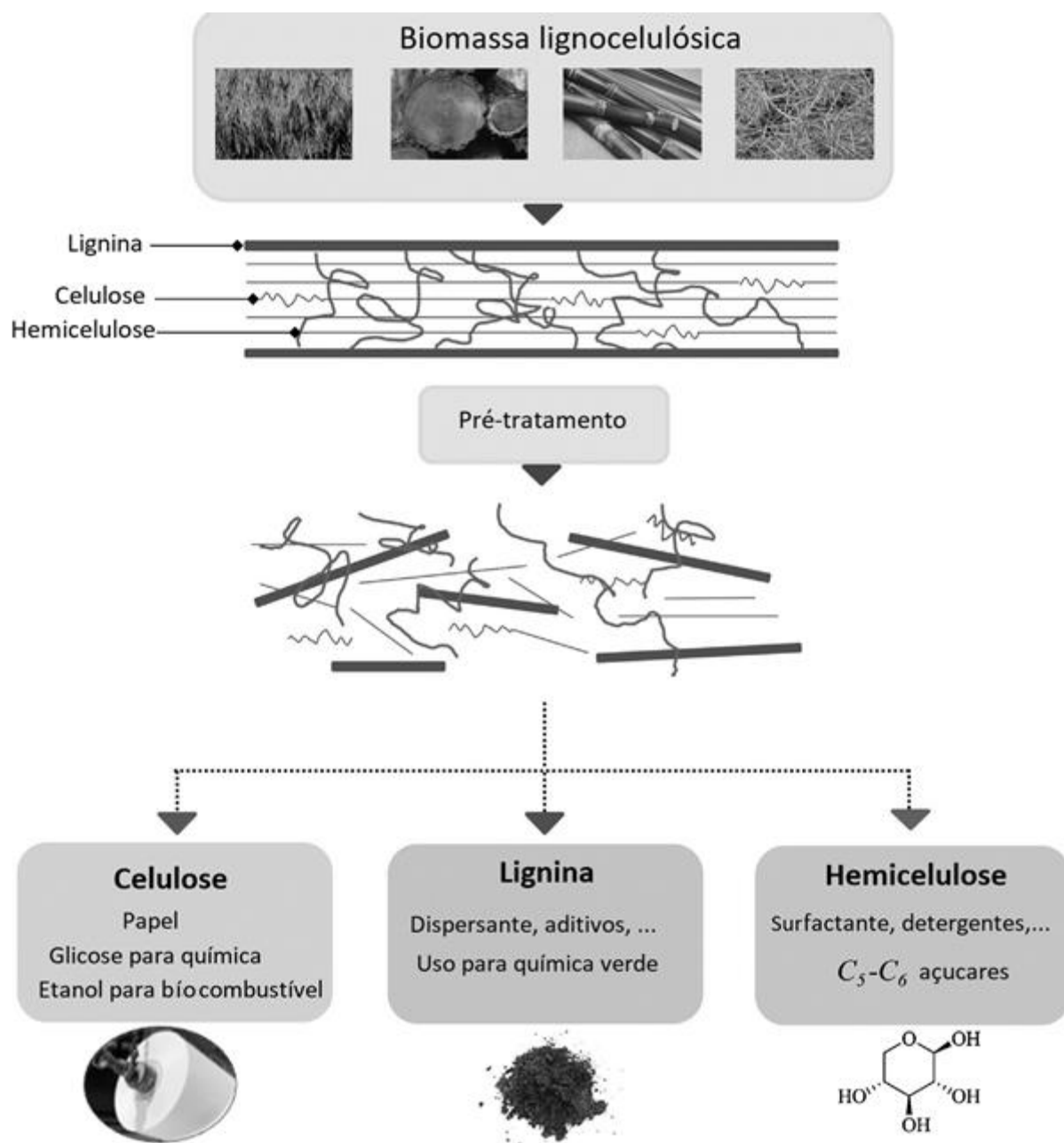


Figura 4: Esquema de isolamento de lignina a partir da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Adaptado de Laurichesse e Avérous (2014)

No Brasil, há a predominância do uso de eucaliptos para o isolamento de lignina pelo processo kraft, realizado nas indústrias de polpação de celulose. O processo de produção para a obtenção de lignina, a partir de eucaliptos, é um dos que apresentam maior qualidade tecnológica, segundo Gomide *et al.* (2005). O processo de cozimento é realizado em altas

temperaturas (160-170 °C), em condições alcalinas, onde as ligações de éter originais da lignina são quebradas, fazendo com que o número de hidroxilas fenólicas aumente, e posteriormente, com precipitação ácida a lignina é separada, fracionada em termos de faixas de massas molares e que pode ser solubilizada em soluções alcalinas.

3.2.4 Aplicações da lignina

Com uma matéria-prima de fonte renovável e abundância de grupos químicos funcionais, a lignina apresenta uma grande possibilidade de substituição de compostos químicos de alguns sistemas, como por exemplo, a incorporação deste biopolímero em sistemas epóxis, como substituinte parcial da resina obtida a partir do bisfenol-A, que é nocivo à saúde.

As aplicações da lignina são amplas e vem sendo discutidas ao longo das últimas décadas. Lora e Glasser (2002) discutiram possíveis aplicações, tais como a utilização em freios automotivos, produtos de painéis de madeira, biodispersantes, espumas de poliuretano (também discutidas por Hayati *et al.* (2018)), além do uso de lignina em sistemas epóxis, principalmente em aplicações de circuitos impressos. Duval e Lawoko (2014), discutiram as possíveis aplicações de lignina relacionando-as a tendência futura para micro e nanoestruturas. Ghaffar e Fan (2014), mostraram como a lignina pode ser aplicada como um adesivo, bem como o uso de adesivos em painéis e os benefícios à saúde. Tavares *et al.* (2016), estudaram a formação de polióis para poliuretano, a partir de sua mistura com alguns tipos de óleos de mamona modificados, os autores utilizavam um reagente do tipo MDI para a formação do polímero.

3.2.5 Métodos para modificação química da lignina kraft

As ligninas podem ser incorporadas, sem prévia modificação, em sistemas poliméricos. No trabalho de Naseem *et al.* (2016), foi discutido a formação de compósitos e blendas, a partir de lignina, para a aplicação de revestimentos em tintas, plásticos, e foi demonstrado a formação de materiais termoplásticos, contendo lignina e proteína, além da incorporação da borracha natural para aumentar sua resistência ao impacto. No entanto, a modificação da estrutura da lignina, pode favorecer diversas propriedades dos polímeros que a contém.

A lignina de grau tecnológico pode ser modificada para melhorar sua dispersão em sistemas poliméricos e aumentar sua funcionalidade. A oxipropilação da lignina é uma das rotas de modificação mais estudadas e aplicadas ao longo dos últimos anos. A lignina hidroxipropilada apresenta maior reatividade, em comparação com a lignina não modificada, viabilizando o desenvolvimento de espumas de poliuretano, por exemplo. A reação de lignina

com epícloridrina vem sendo investigada nos últimos anos, viabilizando a adição de grupos epóxi na estrutura da lignina e permitindo sua reação com amina. Desta forma, a lignina epoxidada pode ser usada como substituinte parcial do BPA em formulações de sistemas epóxi. Estas modificações da lignina, antes da mistura com polímeros, foram amplamente estudadas conforme discutidas por Xu e Ferdosian (2017) ao longo dos últimos anos, uma vez que a presença da lignina em um polímero base pode alterar a estrutura química do produto resultante, de forma a melhorar propriedades térmicas e mecânicas do material. De acordo com Xu e Ferdosian (2017) a lignina pode ser aplicada por 3 diferentes métodos em sistemas epóxi, que são:

- Mistura física de resina epóxi à base de petróleo com lignina não modificada (NONAKA *et al.*, 1997, SIMIONESCU *et al.*, 1993).
- Epoxidação da lignina depois de um pré-tratamento (HEIGHTS *et al.*, 1981).
- Epoxidação direta da lignina com epícloridrina (MALUTAN *et al.*, 2008).

No primeiro método de mistura física, a lignina não modificada, obtida pelo processo kraft, simplesmente é misturada com uma resina epóxi à base de petróleo e com um agente de cura, gerando apenas um material compósito. Neste caso, a lignina não reage quimicamente com a amina, atuando como reforço ou carga no polímero. No entanto, observa-se que para esta condição, as taxas de proporções de mistura máxima (em massa) da lignina na resina epóxi são em torno de 20-30%. Frações mássicas superiores a 30% resultam em excessiva fragilidade do material curado e acentuada separação de fase.

Já no segundo método, a lignina kraft é previamente modificada, por métodos como a oxipropilação, sendo posteriormente submetida ao terceiro processo, a epoxidação, que neste caso, passa a ser um sistema de compósito reativo, formado por copolimerização. O método de oxipropilação seguido de epoxidação foi patenteado por Glasser *et al.* (1990), que buscavam desenvolver sistemas epóxis derivados de ligninas oxipropiladas, sendo posteriormente, também investigado por Hofmann e Glasser (1993). Porém, diferentemente da patente, no caso investigado por Hofmann e Glasser, a lignina oxipropilada foi reagida com óxido de etileno, para que fosse possível transformar as hidroxilas alifáticas secundárias em primárias, verificando a reatividade entre elas.

No terceiro método, a lignina é epoxidada sem tratamento, ou modificação prévia. O biopolímero reage com epícloridrina em meio alcalino, gerando ácido clorídrico como subproduto e gerando a adição de grupos epóxi na estrutura da lignina. Posteriormente, os

grupos epóxi, ou oxirano, reagem com a amina do endurecedor. Desta forma, a adição de lignina epoxidada como substituinte parcial do bisfenol-A pode viabilizar a copolimerização da lignina, melhorando propriedades termomecânicas do material obtido.

De maneira geral, as modificações nas ligninas sempre buscam promover o aumento da sua solubilidade em diversos meios, além de aumentar sua reatividade, fazendo com que seus grupos ativos fiquem mais acessíveis para reações como a formação do grupo oxirano na epoxidação. Neste trabalho, utilizou-se o método de epoxidação direta da lignina não modificada com a epícloridrina. A oxipropilação prévia não foi utilizada, pois se procurou trabalhar com um método mais direto, mas que também fosse funcional. Este método também foi discutido na tese de Hofmann (1991), em que há a conversão de hidroxilas em oxiranos, deixando as mesmas disponíveis para reações com amina. De forma mais detalhada, as hidroxilas da lignina são desprotonadas em meio alcalino (I), ficando mais susceptíveis a reação com epícloridrina (II). Após a primeira reação, faz-se ainda necessária a retirada do cloro e o fechamento do anel oxirano, conforme representado na etapa (III) do esquema da Figura 5.

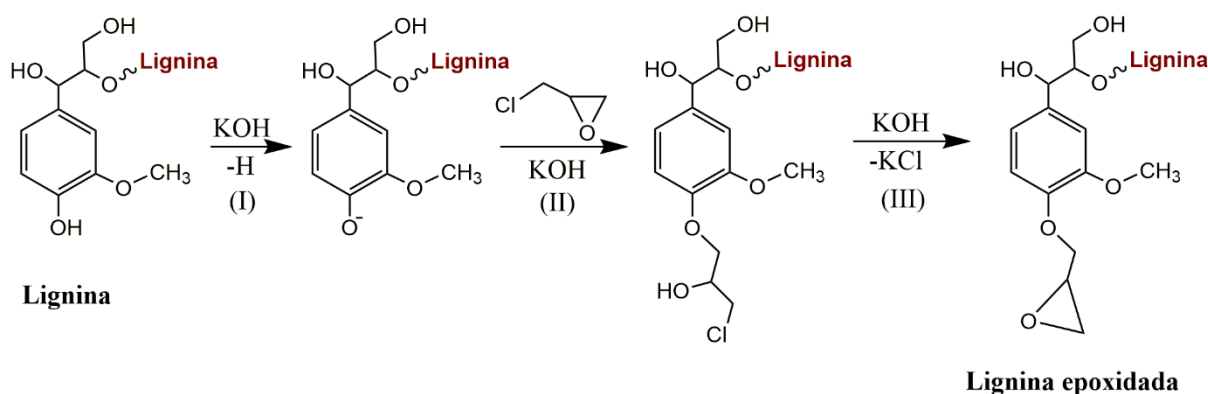


Figura 5: Representação do processo de epoxidação da lignina.

Fonte: Adaptado de Jablonkis *et al.* (2018)

3.3 Incorporação da lignina epoxidada no sistema epóxi

3.3.1 Estudos de incorporação de lignina em sistemas

A incorporação de lignina em sistemas epóxis vem sendo discutida em trabalhos recentes com diversos objetivos. Liu *et al.* (2014) apresentaram uma nova abordagem para a cura de um sistema epóxi utilizando lignina alcalina. Ferdosian *et al.* (2016) discutiram a incorporação de ligninas sem modificação (kraft ou organosolv) em sistema epóxi convencional do tipo

DGEBA, para a aplicação em compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras. Neste trabalho, foi observado que a resistência a tração do epóxi aumentou de 200 MPa para 250 MPa com a incorporação da lignina kraft entre 0 e 50% (em massa), misturadas no sistema epóxi convencional.

Por outro lado, a mesma propriedade decaiu para concentrações de lignina entre 50-100% (em massa), chegando a aproximadamente 150 MPa. O módulo de elasticidade seguiu a mesma tendência. Com a lignina organosolv foram obtidos resultados similares. Os resultados demonstraram a possibilidade de aumento da resistência mecânica com a incorporação deste material de base renovável no epóxi. Li *et al.* (2018) ocuparam-se em desenvolver um compósito que pudesse ser utilizado na indústria de madeiras, móveis e construção, em que eliminasse produtos prejudiciais a saúde; assim, trabalharam com o sistema epóxi e com a incorporação de lignina.

Ono *et al.* (2019) produziram, sem a adição de solventes, um sistema epóxi com adição de lignina da madeira cedro japonês. Assim, há vastos trabalhos na literatura envolvendo compósitos, blendas ou copolímeros fabricados com a incorporação da lignina, no entanto, especificamente para a aplicação de adesivos há poucos trabalhos publicados, como por exemplo, os reportados por Gouveia *et al.* (2020).

3.3.2 Estrutura química do copolímero desenvolvido

Inicialmente, vale reforçar que a alta concentração de anéis aromáticos na estrutura da lignina deve atuar no aumento das propriedades mecânicas do polímero formado, após a copolimerização. A estrutura do material do epóxi comercial DGEBA, desenvolvida pela Dow Chemical, sob nome comercial DER 331 é apresentada na Figura 6. Pode-se observar que os anéis oxiranos estão dispostos nas extremidades dos anéis aromáticos, fazendo com que eles possam estar disponíveis para a reação com o endurecedor.

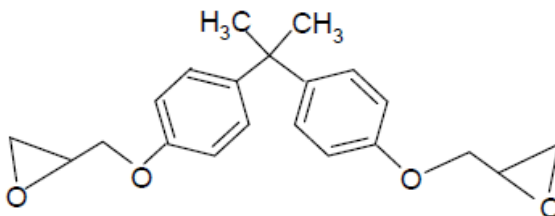


Figura 6: Representação da estrutura química da resina epóxi comercial DER 331.

Fonte: Pineda (2014)

Na Figura 7, é apresentada a estrutura química de um endurecedor similar ao utilizado neste trabalho, uma poliamidoamina (Versamid 115), que oferece ao polímero curado alta resistência à abrasão, elevada rigidez e resistência à corrosão. Devido ser polifuncional, tem muitas vantagens em relação às outras possíveis aminas que poderiam ser aplicadas com o sistema epóxi comercial, ASTRUC *et al.* (2009).

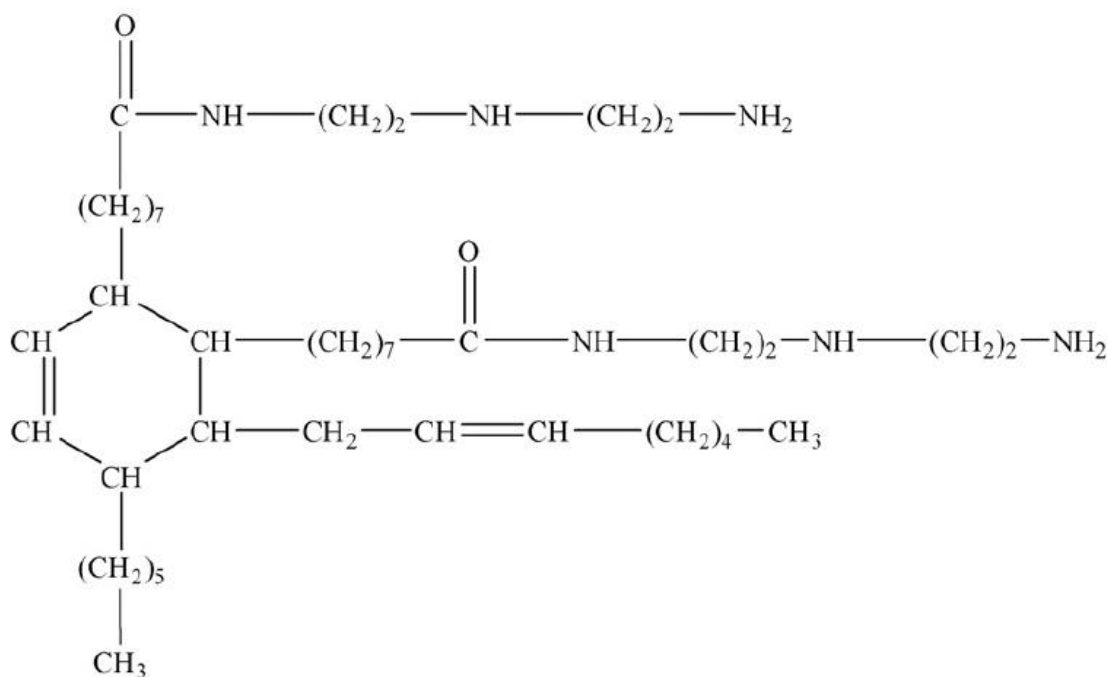


Figura 7: Representação da estrutura química poliamidoaminina (endurecedor (agente de cura) do sistema epóxi).

Fonte: Astruc *et al.* (2009)

Mirmohseni e Pourtaghi-Zahed (2020), apresentaram em seu trabalho, um esquema de reação entre o DGEBA e uma amina genérica, que é apresentado na Figura 8, onde os anéis oxiranos reagem com a hipotética poliamidoamina, resultando em uma rede polimérica reticulada, garantindo rigidez mecânica do material curado.

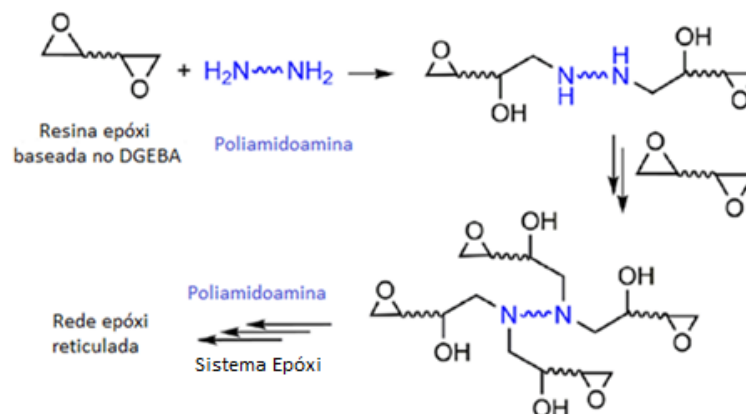


Figura 8: Representação da reação química entre poliamidoaminas e grupos oxiranos.

Fonte: Adaptado de Mirmohseni e Pourtaghi-Zahed (2020)

Para a incorporação da lignina kraft epoxidada na rede epóxi, primeiramente deve-se ter a mistura entre a lignina epoxidada e o DGEBA, e posteriormente, deve-se introduzir ao sistema, a poliamidoamina, para que a cura ocorra como a última etapa do processo. Na Figura 9, tem-se uma estrutura hipotética do copolímero (DGEBA + lignina kraft epoxidada + poliamidoamina).

Espera-se neste trabalho, que as aminas reajam com os oxiranos presentes nos dois monômeros, DGEBA e lignina kraft epoxidada. Sabe-se que, as estruturas poliméricas formadas pela incorporação da lignina em um sistema epóxi podem ser diversas, conforme vem sendo discutido, e elas são caracterizadas por uma estrutura heterogênea.

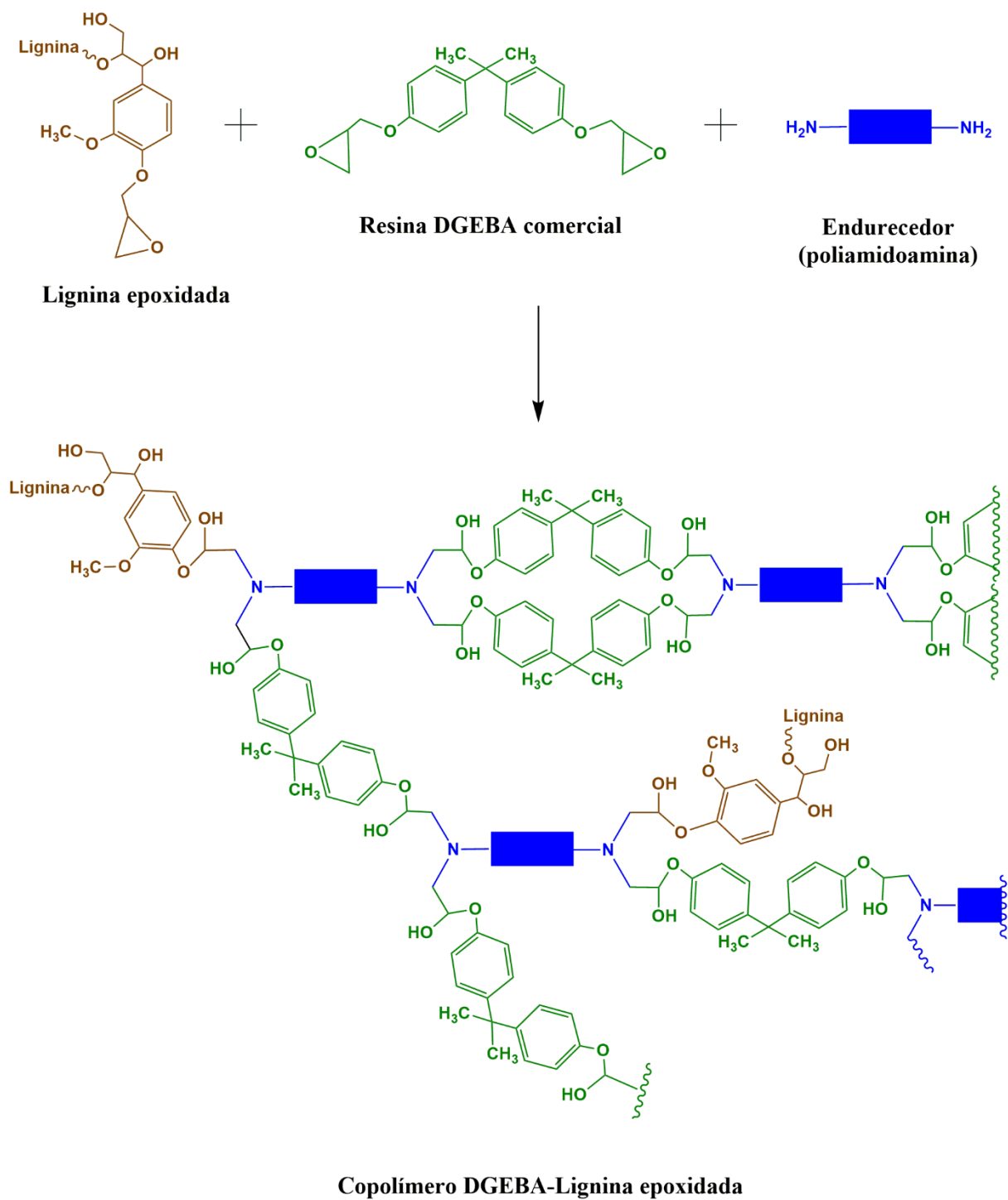


Figura 9: Representação da estrutura hipotética do copolímero (DGEBA + lignina epoxidada + amina)

Fonte: Dos autores

3.4 Junções adesivas estruturais

Nas últimas décadas, um vasto número de estudos foi desenvolvido, visando o aprimoramento do comportamento mecânico de junções adesivas. Desenvolvimentos na indústria e na academia se tornaram cada vez mais frequentes, devido à possibilidade de criar e testar novos materiais. Desta forma, surgiram cada vez mais adesivos tecnológicos para o uso em escala comercial e os resultados deste trabalho visam contribuir com esta aplicação tecnológica: a caracterização do comportamento mecânico de junções adesivas.

Junções adesivas podem ser definidas como um sistema de dois ou mais substratos, unidos por meio da aplicação de um adesivo, inicialmente em fase líquida e subsequente mudança de fase, por cura, secagem ou redução de mobilidade molecular por resfriamento. Conforme discutido por Dos Santos (2007), há diversas aplicações de adesivos na indústria automotiva - adesivos à base de PU para a adesão de vidros em carrocerias de veículos ou adesivo acrílico na indústria em geral, para a união de ferrites em carcaças de motores elétricos.

3.4.1 Mecanismos de adesão

Ao longo das últimas décadas, diversos mecanismos de adesão foram propostos com o objetivo de demonstrar as interações presentes na interface entre adesivo e substrato. Estes mecanismos podem ser basicamente divididos em cinco modelos: químico, mecânico, físico (interações de van der Waals), dupla camada elétrica e interdifusão. Os modelos propostos se preocuparam principalmente em descrever os fenômenos de interação, presentes na interface. No entanto, ainda hoje persiste a dificuldade em estabelecer uma relação entre os mecanismos de adesão com a resistência mecânica resultante desta interface, por este motivo, a abordagem de adesão prática foi proposta no presente trabalho.

3.4.2 Adesão prática em junções adesivas

A adesão prática pode ser tratada como a resistência mecânica do sistema aderido, ou seja, a intensidade de carga mecânica que o sistema suporta antes de fraturar, quantitativamente representado pela razão entre a carga (força) suportada na ruptura e a área aderida. De forma geral, a abordagem de adesão prática é aceita quando o sistema apresenta o tipo de fratura coesiva do filme adesivo, assumindo assim, que a resistência desenvolvida na interface é superior a resistência mecânica do *bulk*. Para melhor compreensão da abordagem, faz-se necessário elucidar os possíveis tipos de falhas em junções adesivas.

Existem quatro principais tipos de falhas de junções adesivas: falha coesiva, adesiva, de substrato e mista. De forma geral, as falhas coesivas são relacionadas às propriedades mecânicas dos polímeros; já as falhas adesivas, estão relacionadas com a região de interface polímero-substrato, conforme discutido por Mendes (2005). A falha de substrato se refere à ruptura do substrato (delaminação), enquanto a mista considera a presença concomitante de dois ou mais tipos de falhas (Figura 10).

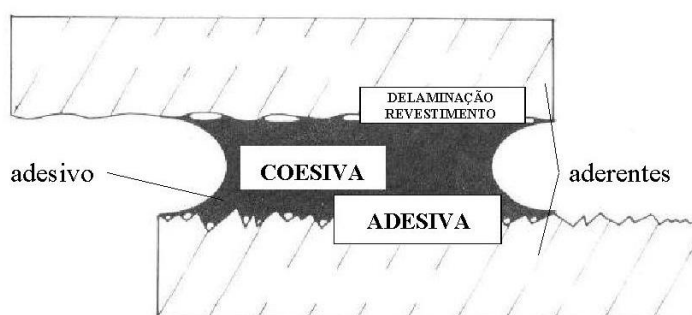


Figura 10: Indicação da região de falha coesiva, adesiva e de delaminação.

Fonte: Adaptado de Mendes (2005)

3.4.3 Efeito da espessura do adesivo em junções adesivas (*Size Effect*)

Johlitz *et al.* (2008) investigaram exaustivamente o efeito de espessura também conhecido como efeito de escala de adesivos em junções adesivas. A investigação buscou estudar o *bulk* e a região de interfase do material. Concluiu-se que o comportamento mecânico do *bulk*, independente do tipo de comportamento mecânico do material (elástico ou viscoelástico) pode diferir consideravelmente em relação ao comportamento das camadas de interfase, formadas pelo adesivo próximo ao substrato.

Johlitz *et al.* (2008), descreveram um modelo matemático para prever macroscopicamente o efeito de escala em junção adesiva homogênea, em comportamentos viscoelásticos na condição de contorno, testada apenas em cisalhamento. No entanto, apesar de ter criado um modelo de simulação teórico que representasse tais modelos experimentais, até aquele momento, não se obteve um grande aprofundamento em questões de como aplicar o efeito de escala para outros materiais, como por exemplo, em sistemas epóxis, e em outras condições de operação, como em tração e em esforços combinados.

O efeito de escala vem sendo discutido em diversas outras publicações, na literatura, nas últimas duas décadas, em Diebels e Steeb (2002), Diebels *et al.* (2007), Johlitz *et al.* (2007),

Johlitz *et al.* (2008), Goldschmidt *et al.* (2019). Inicialmente em Diebels e Steeb (2002) investigou-se a aplicação do efeito de escala em espumas, por meio de dados experimentais, onde diferentes valores de módulos elásticos de compressão foram obtidos em função da variação da espessura do filme adesivo. Posteriormente estes autores também discutiram o efeito de escala em escalas micro e macroscópicas, no intuito de descrever matematicamente os módulos mecânicos, modelando o módulo de cisalhamento por um modelo matemático conhecido como modelo de Coserrat, que foi justamente implementado para corrigir o módulo de cisalhamento, que no caso de espumas, estava sendo negligenciado.

Devido a estes problemas, de ainda não haver uma definição específica para materiais heterogêneos, foi simplificada a idéia do modelo baseado na mecânica do contínuo. Diebels *et al.* (2007) trabalharam no conceito de mecânica do contínuo para investigar poliuretanos, procurando entender o efeito de escala e configurando novos parâmetros, considerando a partir daquele trabalho, os efeitos causados no adesivo devido a proximidade dos substratos. Johlitz *et al.* (2007) descreveram um novo experimento com corpos de prova simplificados utilizando placas de alumínio e poliuretano como adesivo, que foram precursores ao trabalho de Johlitz *et al.* (2008).

Mais recentemente, Goldschmidt *et al.* (2019) confirmaram que o comportamento do adesivo nas regiões próximas ao substrato são diferentes do *bulk*, devido aos mecanismos de adesão presentes naquela região, como por exemplo a formação de tensões residuais e desvios na densidade de reticulação. Sendo assim, as propriedades das camadas com diferentes espessuras divergem, fazendo com que seja necessário introduzir valores de 0 e 1 para estas camadas de interfase, considerando 0 o valor próximo ao substrato e 1 próximo a região pura do *bulk*. Desta forma a representação contínua do adesivo constante no *bulk* é corrigida com a camada de interfase não-contínua.

Johlitz *et al.* (2008) consideraram apenas um material isotrópico homogêneo em todos os seus trabalhos, constituído de dois componentes A e B, bem distintos e solúveis, diferentemente do que está sendo investigado neste trabalho, que considera um sistema que contém heterogeneidade. No entanto, o efeito de escala não será considerado neste trabalho, uma vez que as espessuras utilizadas são superiores às afetadas pelo efeito de escala ($> 200 \mu\text{m}$).

3.5 Dispositivo de Arcan

O dispositivo de Arcan foi utilizado no trabalho para a caracterização experimental do comportamento mecânico da junção adesiva. Este dispositivo é um mecanismo capaz de aplicar diversos tipos de carregamentos mecânicos em um corpo de prova, como esforços de tração, cisalhamento e a combinação destes esforços. Desta forma, este dispositivo possibilita a caracterização de materiais sob ação de diferentes carregamentos, se aproximando de condições reais de aplicação.

O dispositivo de Arcan foi apresentado pela primeira vez por Arcan *et al.* (1978), para coletar dados de cisalhamento puro para compósitos de matriz polimérica, reforçados com fibras distribuídas aleatoriamente. Posteriormente, Voloshin e Arcan (1980), estudaram o comportamento mecânico de compósitos poliméricos com fibras longas e alinhadas unidirecionalmente. Trabalhos subsequentes, apresentaram a viabilidade de caracterização da propagação de trincas em materiais, utilizando este dispositivo, sob esforços, no sentido de tração pura (modo I), cisalhamento puro (modo II) e modos mistos (modo I / II). Nos anos seguintes, o dispositivo de Arcan foi aperfeiçoado para a combinação de esforços em adesivos e também em junções soldadas.

3.5.1 Dispositivo de Arcan para junções Soldadas

O dispositivo de Lee *et al.* (1998) foi um dos primeiros desenvolvidos com base em Arcan, para a aplicação na caracterização de junções soldadas. Este dispositivo era composto por duas placas de ajuste angular, com quatro fixações, determinando assim a possibilidade de aplicação de esforços em quatro ângulos possíveis. Os corpos de prova utilizados neste dispositivo tinham o formato de “U”, sendo soldados pela base das duas partes. Outro dispositivo desenvolvido para caracterização de elementos soldados foi desenvolvido por Lin, Pan, *et al.* (2001), os quais propuseram uma solução melhorada para o ponto de solda do perfil “U”, utilizada em Lee *et al.* (1998), com uma montagem de um perfil quadrado, com chapas laterais e orifícios de furo para fixação, acoplados no dispositivo tubular, com os ângulos apropriados conforme Figura 11.

Posteriormente, o dispositivo de Langrand e Combescure (2004) tratou de buscar um procedimento experimental que analisasse a resistência ao impacto destes materiais soldados. Este modelo viabilizou a análise das respostas de cisalhamento puro, anteriormente não previstas, onde eram investigadas, somente a contribuição elasto-plástica do material, para tração pura ou esforços combinados. O dispositivo permitia a aplicação de esforços em sete

condições possíveis, para tração pura (modo I) até cisalhamento puro (modo II), alternando entre posições de furos no flange.

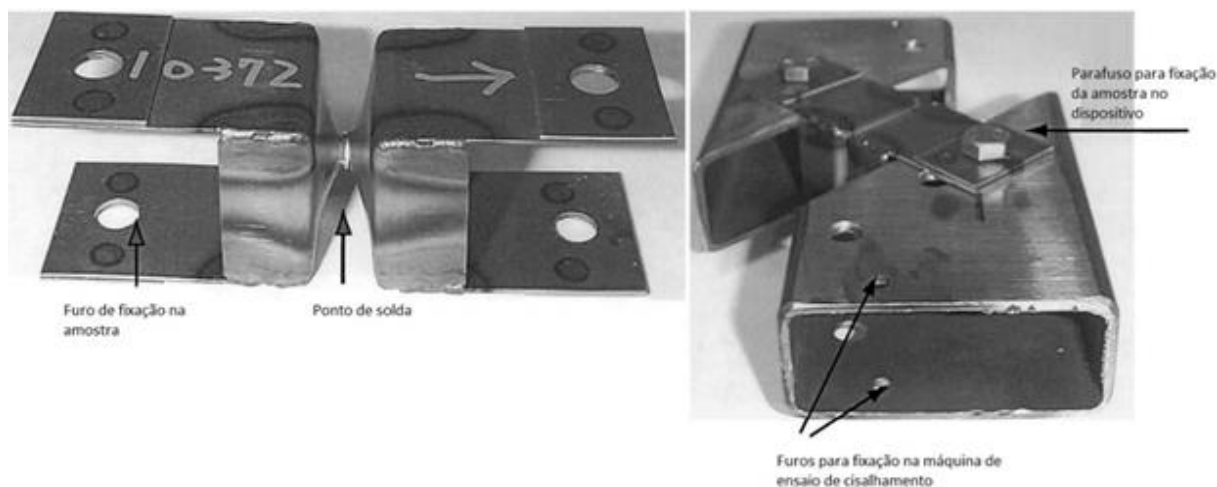


Figura 11: a) amostra com ponto soldado, b) dispositivo com variações de ângulo.

Fonte: Adaptado de Lin *et al.* (2001)

3.5.2 Dispositivo de Arcan para junções adesivas

Diversos elementos soldados vêm sendo substituídos por elementos aderidos nas últimas décadas, devido a melhor distribuição de tensões mecânicas e resistência à corrosão. Associado a isso, o desenvolvimento de novos polímeros (adesivos) tem atraído o interesse e a dedicação de esforços científicos na área de adesão, o que não foi diferente em relação à aplicação do dispositivo de Arcan, na caracterização do comportamento mecânico de adesivos. Neste contexto, foi necessário adaptar o dispositivo de Arcan para aplicação na caracterização do comportamento mecânico de junções adesivas.

Broughton e Gower (2001) foram os pioneiros na aplicação do dispositivo de Arcan para medir resistência mecânica de junções adesivas, ou adesão prática. Os autores comprovaram a viabilidade de aplicação do dispositivo para a finalidade proposta, estendendo sua aplicação para a caracterização do comportamento de adesivos em fluência. Como principal desvantagem, os autores apontaram para a não uniformidade da tensão de cisalhamento gerada no filme adesivo. Quase que de forma concomitante, Duncan (2001) analisou a resistência mecânica ao cisalhamento de junções adesivas, por meio de ensaios com sobreposição de chapas e corpos de prova trapezoidais (Arcan), submetidos ao dispositivo de Arcan. Os resultados experimentais foram utilizados como parâmetros e validados por meio da simulação em método de elementos finitos. Este foi o primeiro trabalho a combinar resultados experimentais de Arcan e simulação

computacional, além de apresentar avanços significativos na qualidade dos resultados em cisalhamento puro obtidos com o dispositivo de Arcan, para junções adesivas.

No entanto, foi com Cognard *et al.* (2004) que o dispositivo começou a ser modificado e apresentou uma melhor configuração e rearranjo para a introdução das amostras. Inicialmente, foram realizados experimentos utilizando corpos de prova em forma de prismas retangulares, conforme apresentado na Figura 12. Nestes corpos de prova, o plano de contato (superfície de adesão) apresentava as dimensões de 10 mm de largura por 70 mm de comprimento.

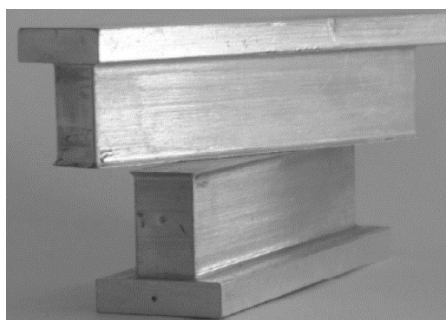


Figura 12: Corpos de prova em forma de paralelepípedos.

Fonte: Cognard *et al.* (2004)

Conforme reportado por Cognard *et al.* (2006), uma leve alteração foi feita na superfície deste paralelepípedo, para minimizar anomalias na distribuição de tensão sob carregamento de cisalhamento, usualmente presentes nas extremidades da junção adesiva. O problema abordado foi denominado como efeito de borda pelos autores, sendo resolvido pela redução da rigidez e da inclusão de um chanfro na lateral no corpo de prova. Assim, deu-se origem ao corpo de prova apresentado na Figura 13.

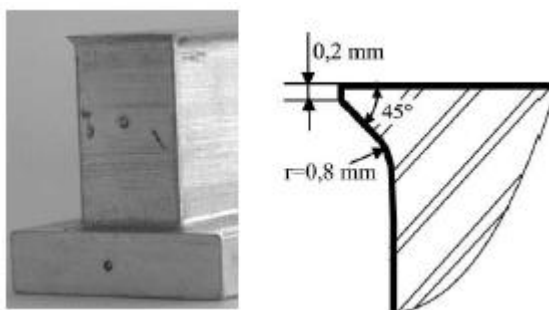


Figura 13: Geometria dos substratos com alívio.

Fonte: Cognard *et al.* (2006).

Estas alterações feitas no corpo de prova, do tipo paralelepípedo de Cognard *et al.* (2004), resolveram o problema do efeito de borda, que influenciava diretamente a adesão prática, porém dificilmente eram considerados em simulação computacional do comportamento mecânico de junções adesivas. Adicionalmente, os autores propuseram alterações que facilitaram a montagem e fixação dos corpos de prova no dispositivo.

Dos Santos (2007) se baseou no trabalho de Lee *et al.* (1998) e desenvolveu corpos de prova, com perfil “U”, para caracterização de junções adesivas. No entanto, a baixa rigidez dos corpos de prova permitiu deformação excessiva do sistema e resultou no surgimento de tensões combinadas e indesejadas no filme adesivo. A partir de seus resultados iniciais, Dos Santos (2007) desenvolveu um substrato trapezoidal, cuja deformação poderia ser negligenciada durante os ensaios, minimizando a geração de tensões indesejadas no filme adesivo. Na Figura 14, são apresentados o corpo de prova e o dispositivo de Arcan desenvolvido por Dos Santos (2007).

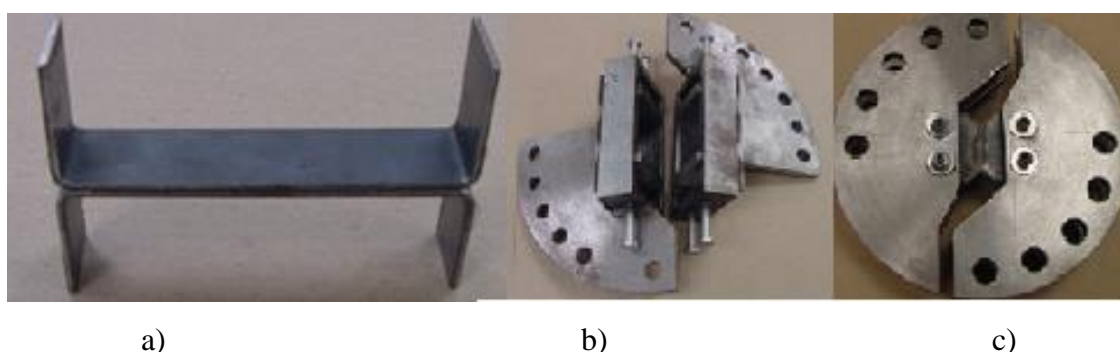


Figura 14: a) Amostra em “U”, b) dispositivo para amostra em “U”, c) dispositivo para amostra trapezoidal.

Fonte: Adaptado de Dos Santos (2007)

Dos Santos e Batalha (2014) aplicaram os resultados experimentais obtidos com dispositivo de Arcan no modelo Drucker-Prager para determinação do envelope de falha de junções adesivas. As curvas teóricas obtidas convergiram com os resultados experimentais, para as duas taxas de deformação aplicadas, confirmando a viabilidade e confiabilidade do modelo utilizado. Posteriormente, a mesma metodologia foi aplicada para compósitos de matriz polimérica reforçado com fibras longas distribuídas aleatoriamente, mais uma vez comprovando a viabilidade da aplicação dos resultados de Arcan, em modelos teóricos de predição do comportamento de junções adesivas (DE SOUSA JUNIOR *et al.*, 2017).

Por fim, um dos mais recentes trabalho de Créac'hcadec *et al.* (2015) direcionou o projeto do dispositivo de Arcan a ser utilizado neste trabalho. Cognard *et al.* (2004) definiram as condições ideais de geometria do dispositivo de Arcan e seu corpo de prova para minimizar os efeitos de borda e evitar as tensões torcionais no filme adesivo durante ensaios de cisalhamento. Créac'hcadec *et al.* (2015) propuseram reduzir a dimensão do dispositivo, evitando esforços de momento causados pelas dimensões dos dispositivos, utilizados até a publicação de seu trabalho, conforme Figura 15.



Figura 15: Dispositivo reduzido proposto por Créac'hcadec.

Fonte: Créac'hcadec *et al.* (2015).

A partir da revisão destes trabalhos foi possível desenvolver um dispositivo que minimizasse os problemas comuns ao dispositivo de Arcan, tornando possível sua aplicação em investigações que exijam maior precisão dos resultados, como a investigação do efeito da espessura da linha adesiva nas propriedades mecânicas da junção, proposta neste trabalho.

3.6 Critérios de falhas estáticos para junções adesivas

Critérios de falhas em projetos são utilizados para prever o comportamento mecânico dos materiais por meio de condições de contorno e carregamentos, que estabelecem um limite superior para o estado de tensão de falha do material. Teorias e critérios de falhas vêm sendo empregados ao longo das últimas décadas para materiais adesivos em aplicações da indústria aeronáutica. Um dos trabalhos que apresentou uma comparação entre critérios de falhas aplicado para um adesivo aeronáutico foi o de Ignjatovic *et al.* (1998). Este trabalho condensou

os critérios para materiais dúcteis como o da teoria da máxima tensão de cisalhamento (Tresca) e a teoria da máxima energia de distorção (Von Mises), além de outros critérios como o de Mohr-Coulomb, Tresca modificado, von Mises Modificado, Drucker-Prager e Drucker-Prager modificado. Todos estes critérios apresentam suas particularidades, IGNJATOVIC *et al.* (1998).

3.6.1 Critério da máxima tensão de cisalhamento (Tresca)

Este critério se baseia na falha do material, na região em que ocorre a ruptura, ao ser carregado em ensaio uniaxial de tração. O carregamento normal (tração) gera tensões de cisalhamento internas no material, que atingem o valor máximo a 45° do sentido de aplicação da força normal. Assim, este critério pode ser expresso matematicamente de acordo com a equação 1.

$$\tau_{max} = \frac{\sigma_e}{2}, \quad (1)$$

σ_e representa a tensão de escoamento do material, uma vez que o critério é aplicado para materiais dúcteis, nos quais a falha em operação pode ser assumida como a tensão na qual esses materiais escoam.

3.6.2 Critério da máxima energia de distorção (von Mises)

Neste critério, uma das premissas é verificar a falha em materiais metálicos dúcteis, apresentando o limite ao escoamento, após carregamento. O critério pode ser apresentado de acordo com a equação 2.

$$\sigma_e = \left[\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

σ_1 representam a tensão máxima principal, σ_2 a tensão média principal e σ_3 a tensão mínima principal.

3.6.3 Critério de Escoamento de Drucker-Prager

As junções adesivas não podem utilizar o critério de von Mises ou Tresca (critérios tradicionais de análises, utilizados para descrever o comportamento mecânicos de junções adesivas de forma satisfatória), pois estes são critérios aplicados para materiais dúcteis. Somente com a modificação destes, para inclusão do componente de tensor hidrostático, poderia se equivaler KADAM (2014). Estes modelos não são considerados para análise, por desconsiderar tensões hidrostáticas, conforme já discutido por Kreuzer e Romanos (2006).

Sendo assim, foi desenvolvido um critério denominado de Escoamento de Drucker-Prager conforme demonstrado na equação 3.

$$\lambda_m \sigma_f^2 - (\lambda_m - 1) \sigma_f I_1 - 3J_2 = 0 , \quad (3)$$

Este critério apresenta alguns parâmetros do material como, λ_m , que representa a sensibilidade de falha às tensões hidrostáticas, σ_f , que fornece a tensão de escoamento ou de falha para esforços unidimensionais, I_1 e J_2 que representam, respectivamente, o primeiro e segundo invariantes do tensor de tensão, descritos conforme equações 4 e 5.

$$I_1 = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z , \quad (4)$$

$$J_2 = \frac{(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)}{6} , \quad (5)$$

Além do parâmetro λ_m do material, outro parâmetro β_m também define fatores necessários ao modelo de Drucker-Prager e que podem ser obtidos por meio de ensaios experimentais de cisalhamento ou de tração, e que seguem as formulações matemáticas descritas pelas equações 6 e 7.

$$\lambda_m = \frac{1}{6} (\beta_m^2 + \beta_m \sqrt{(\beta_m^2 + 12)} + 6) , \quad (6)$$

$$\beta_m = 3 \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{\tau_{max}}{\sigma_{z,max}} - \frac{(1-\nu)^2}{(1-\nu)(1+\nu)} \frac{\sigma_{z,max}}{\tau_{max}} , \quad (7)$$

Por meio destas equações, dos parâmetros do material, e inserindo dados coletados experimentalmente, é possível determinar o σ_f , que é descrito por duas equações, a primeira mais completa (equação 8) e a segunda, equação simplificada (equação 9).

$$\sigma_f = \left[\frac{\lambda_m - 1}{2\lambda_m} \frac{1+\nu}{1-\nu} \sqrt{\frac{1}{\lambda_m} \frac{(1-2\nu)^2}{(1-\nu)^2} + \frac{(\lambda_m - 1)^2}{2\lambda_m} + \frac{(1+\nu)^2}{(1-\nu)^2}} \right] \sigma_{z,max} , \quad (8)$$

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{3}{\lambda_m}} \tau_{max} , \quad (9)$$

A equação mais completa (8), utiliza o valor da maior tensão média de ruptura por tração ($\sigma_{z,max}$), já a equação mais simplificada (9) utiliza o valor da maior tensão média de ruptura por cisalhamento ($\tau_{máx}$). Outra propriedade, denominada coeficiente de Poisson (ν), precisa ser inserida à equação, pois de acordo com a equação 10 da teoria da elasticidade o coeficiente de Poisson tem uma relação com as tensões atuantes.

$$\sigma_x = \sigma_y = \frac{\nu}{1-\nu} \sigma_z , \quad (10)$$

Portanto, de acordo com a equação 10 e incorporando a equação 8, tem-se uma equação que apresenta o comportamento de adesivos submetido à esforços combinados, obtidos dos dados de ensaios de cisalhamento e tração puros e desenvolvidos na equação 11.

$$\left(\frac{\tau_{max}}{\sqrt{\frac{\lambda_m}{3}} \sigma_{z,max}} \right)^2 + \frac{\lambda_m - 1}{2\lambda_m} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\sigma_{z,max}}{\sigma_f} + \frac{1}{\lambda_m} \frac{(1-2\nu)^2}{(1-\nu)^2} \frac{(\sigma_{z,max})^2}{(\sigma_f)^2} = 1 , \quad (11)$$

Sendo assim, é possível obter por meio de uma modelagem matemática, oriundas de ensaios de cisalhamento e tração puros, um envelope de falha dos adesivos. O envelope de falha para os adesivos sintetizados neste trabalho foi calculado e será discutido no capítulo 5.

3.7 Modelagem matemática em junções adesivas

3.7.1 Históricos de desenvolvimentos

A modelagem matemática, em sistemas adesivos, se baseia majoritariamente na teoria clássica da elasticidade. Os comportamentos mecânicos dos adesivos, também são identificados, em relação ao comportamento linear ou não linear, ao longo da deformação. Algumas condições para a modelagem matemática de adesivos devem ser previstas, como por exemplo, a região *bulk* do adesivo, que normalmente, conforme já vem sendo discutido no trabalho, apresenta propriedades mecânicas diferentes da região de interfase, originando variações nos módulos elásticos, de cisalhamento deste material, fato investigado e que é apresentado como o chamado *size effect*.

Além disso, a modelagem matemática deve considerar a característica do material, do tipo homogêneo ou heterogêneo, do tipo isotrópico ou anisotrópico e também do seu comportamento (estado elástico ou visco-elástico). A condição térmica do material adesivo também é prevista, como em casos em que o adesivo se apresenta em condição vítrea, abaixo

da T_g . Há então, muitos parâmetros associados a uma modelagem matemática para junções adesivas.

Johlitz *et al.* (2008) detalharam um modelo matemático, prevendo a questão do comportamento do *size effect* para adesivos do tipo poliuretano, com substrato metálico de alumínio na condição de cisalhamento, considerando o adesivo isotrópico, homogêneo e contínuo. Diebels e Geringer (2012) descreveram com mais clareza os problemas associados ao adesivo, pois a maioria dos polímeros são heterogêneos, o que afeta diretamente a região de interfase da junção adesiva, pois sabe-se que a condição dos modelos, até então discutidas, de comportamento homogêneo nesta região não são verdadeiras.

No trabalho de Diebels e Geringer (2012), foi proposto o modelo de interfase, observado em Johlitz *et al.* (2007) e em Johlitz *et al.* (2008), em que consideraram o material heterogêneo e corrigiram algumas formulações matemáticas; além disso, investigaram a cura em processos químicos como um parâmetro da modelagem. No trabalho de Beveridge *et al.* (2010) também foi discutido o modelo matemático, prevendo o sistema heterogêneo estendendo a teoria de elasticidade contínua.

Goldschmidt *et al.* (2019), Diebels e Geringer (2012) e Johlitz *et al.* (2008) detalharam o modelo matemático para o *size effect*, sugerindo que na região de interfase haveria um valor entre 0 e 1, para modelar a distribuição nesta camada limite, onde 0 seria o limite da camada e 1 a região próximo ao *bulk* da massa do adesivo. Todavia, existe uma dificuldade na realização da análise, entre a região de interfase e o substrato, que é fornecido neste trabalho, conforme a equação de Helmholtz.

Por meio das pesquisas conhecidas, o trabalho proposto buscou investigar como o método por elementos finitos consegue prever o comportamento real de uma junção adesiva.

3.7.2 Modelagem matemática nas interfases das junções adesivas

A modelagem matemática, observada em Diebels e Geringer (2012), para junções adesivas, segue a formulação de mecânica do contínuo e é necessária para predizer o comportamento mecânico da junção adesiva. Esta modelagem apresenta algumas dificuldades, pois sabe-se que as propriedades mecânicas do adesivo ao longo de sua espessura se alteram entre os substratos e o *bulk*, conforme pode ser observado na Figura 16.

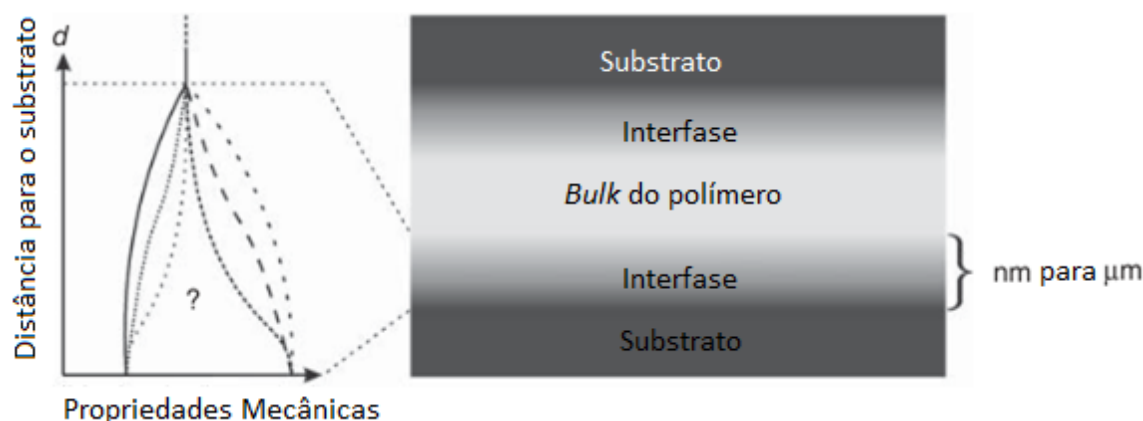


Figura 16: Região de interfase do adesivo.

Fonte: Adaptado de Diebels e Geringer (2012)

Sabe-se que, em linhas adesivas, com espessuras relativamente grandes, há um domínio das propriedades mecânicas do *bulk* e as propriedades da interfase do adesivo podem ser desprezadas. No entanto, para regiões onde as espessuras são relativamente pequenas, na ordem de nanômetros e algumas dezenas de micrometros, a região de interfase passa a ter uma predominância na análise das propriedades mecânicas do material.

Em simulações computacionais, na maioria das vezes, há uma predominância em adotar os materiais de característica elastoplástica isotrópica homogênea, relatados em alguns estudos, como em Mahnken, Schlimmer (2005). Então, os efeitos das interfases destes estudos, são reproduzidos com uma imprecisa abordagem, em que Johlitz e seus colaboradores vêm aprofundando a investigação (DIEBELS e GERINGER, 2012, DIEBELS *et al.*, 2007, DIEBELS *et al.*, 2006, JOHLITZ *et al.*, 2008).

3.7.3 Modelagem matemática para propriedades mecânicas de junções adesivas – Região do *Bulk*

A modelagem matemática para junções adesivas se baseia em um polímero com distribuições heterogêneas de suas propriedades mecânicas e não somente homogêneas. Essa heterogeneidade, em camadas pequenas, resulta na formação de interfases próximas aos substratos. Portanto, o modelo é baseado em um contínuo mecânico, na região de *bulk*, com identificação dos parâmetros das interfases, para aproximar as propriedades reais particulares coletadas dos dados experimentais. Para um estudo mais aprofundado a ser discutido neste trabalho, utilizou-se o estudo de Diebels e Geringer (2012) como premissa, que baseia-se no

modelo de mecânica do contínuo, porém, de forma estendida, permitindo a determinação de parâmetros adicionais do modelo relacionado à uma equação de equilíbrio.

O modelo de mecânica do contínuo se baseia em relações cinemáticas, leis de equilíbrio e equações constitutivas, em que a extensão de deformações finitas é introduzida, considerando a heterogeneidade e uma teoria geometricamente linear na região de interfase. O campo de deslocamento linear está relacionado a $u(\mathbf{x}, t)$; onde, em uma condição de contorno, com uma força aplicada em um elemento do domínio, gera-se um novo deslocamento e a posição inicial deste elemento, após um determinado tempo, já não é a mesma. Conforme descrito por Diebels e Geringer (2012), da teoria geometricamente linear, e por meio do campo de descolamento, tem-se a parte simétrica do gradiente representada pela equação 12.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\text{grad } \mathbf{u} + \text{grad}^T \mathbf{u}). \quad (12)$$

Tem-se uma equação de equilíbrio, em que div é o divergente relacionado ao grad , e $\boldsymbol{\sigma}$ é o componente do tensor de tensão simétrica, conforme descrito na equação 13. Sendo assim, o estado de tensão e deformação passa a ser relacionado pelas equações constitutivas. Sabe-se que as equações constitutivas podem estar relacionadas a casos de elasticidade linear e, desta forma, o entendimento é mais simples em relação a materiais que apresentam uma característica não linear. O caso linear da equação constitutiva pode ser apresentado diretamente pela equação 14.

$$\text{div } \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0}, \quad (13)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C}^4 : \boldsymbol{\varepsilon} \quad (14)$$

No caso das equações constitutivas relacionadas ao comportamento elástico linear, tem-se uma relação proporcional ao tensor de tensão relacionado à deformação. O tensor \mathbf{C} de quarta ordem, em caso de materiais isotrópicos, é descrito por duas constantes, o módulo de cisalhamento μ e o módulo de compressão κ , e a sua deformação é dividida em partes volumétricas e isocóricas conforme demonstrado na equação 15.

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^D + \boldsymbol{\varepsilon}^V, \quad (15)$$

A relação tensão-deformação é representada pela inserção dos componentes das partes volumétricas e isocóricas demonstradas na equação 16 e 17 e associados a equação 18.

$$\varepsilon^V = tr \, \varepsilon \, I, \quad (16)$$

$$\varepsilon^D = \varepsilon - \frac{1}{2} \varepsilon^V, \quad (17)$$

$$\sigma = 2\mu\varepsilon^D + \kappa\varepsilon^V, \quad (18)$$

Para uma simplificação, os polímeros de uma forma geral, tem uma característica de serem incompressíveis, logo a parte volumétrica da equação desaparece, representando a nova equação isocórica, conforme descrito na equação 19.

$$\varepsilon^V = 0 \rightarrow \varepsilon = \varepsilon^D, \quad (19)$$

Por fim, é introduzido o multiplicador Lagrangeano, substituindo a parte volumétrica da tensão. Então, de acordo com a equação 18, tem-se a equação constituída pelo componente de tensão relacionados a deformação, conforme a equação 20.

$$\sigma = -pI + \mu\varepsilon, \quad (20)$$

3.7.4 Modelagem matemática para propriedades mecânicas de junções adesivas – Região de interface

A formação de interfaces e seus processos microscópicos em uma junção adesiva, não são explicados adequadamente no modelo de mecânica do contínuo, pois há o aparecimento destas heterogeneidades. No entanto, é possível prever o comportamento das propriedades mecânicas da interface e de acordo com Diebels e Geringer (2012), por meio de uma abordagem simples, descritas a partir da formulação de interface do material e que descreve um novo campo de deslocamentos $\kappa(\mathbf{x}, t)$ diferentemente do campo $u(\mathbf{x}, t)$, descrito apenas para a mecânica do contínuo. E, por meio de uma equação de Helmholtz, é possível prever a junção deste deslocamento com os demais da junção adesiva. A equação 21 descreve por meio da adição do parâmetro κ a formação da interface relacionada ao substrato.

$$\kappa + \operatorname{div} (\alpha \operatorname{grad} \kappa) = 0 , \quad (21)$$

Para satisfazer a equação 21 adotam-se as condições de contorno onde dois valores são assumidos. Para $\kappa=0$, descreve-se o comportamento do *bulk* do adesivo, enquanto que $\kappa=1$, descreve-se o comportamento do adesivo na sua região de interfase; α é o parâmetro do material adicional. Assim, de acordo com a equação 21 e os valores de κ é possível simular o comportamento mecânico do adesivo, por meio da resolução da equação de equilíbrio (equação 13) e posterior relacionamento com: i. a deformação da equação 12 e; ii. com a equação constituída pelo componente de tensão relacionado a deformação da equação 20.

Conforme descrito por Diebels e Geringer (2012), a relação entre o módulo de cisalhamento μ e o parâmetro κ , apresenta o módulo na região de interfase e que é expresso pela equação 22.

$$\mu = \kappa\mu_1 + (1 - \kappa)\mu_B , \quad (22)$$

Os parâmetros da equação 22, representados por μ_1 e μ_B , representam a rigidez de cisalhamento puro da interfase e do bulk do adesivo, respectivamente. O parâmetro μ aparece apenas para descrever o proposto por este autor; mas, ao longo deste trabalho utiliza-se outra notação para o módulo de cisalhamento. Assim, o parâmetro κ , representa, portanto, uma fração de volume local da interfase do material. Deste modo, o modelo matemático para uma região de interfase de um adesivo pode prever alguns parâmetros do material, como α , μ_1 , μ_B , determinados a partir de experimentos.

3.7.5 Teoria da elasticidade em simulação

A modelagem do comportamento mecânico de filmes adesivos pode ser apoiada com acuracidade na teoria clássica da elasticidade, desde que se considere a aplicação do adesivo abaixo da temperatura de transição vítrea, em limite finito de deformação, com rigidez infinitamente inferior ao substrato e homogeneidade microestrutural. No entanto, esta teoria apresenta severas limitações na modelagem de junções adesivas em condições reais de aplicação, que originam significativas divergências entre os resultados experimentais e as simulações.

A teoria da elasticidade negligencia o gradiente de propriedades presentes no filme adesivo, em função da variação da estrutura química deste material, que é influenciada pela proximidade dos substratos. Os materiais poliméricos são fortemente influenciados pela variação de temperatura, mas a teoria clássica da elasticidade não considera a parcela viscoelástica presente no comportamento mecânico de adesivos, principalmente acima da temperatura de transição vítrea.

A modelagem do comportamento mecânico nas condições apresentadas, utilizando a teoria clássica, requer a utilização de alguns parâmetros de entrada (constantes de engenharia), obtidos a partir da caracterização experimental, assumindo um comportamento elástico linear, com deformação finita, dentro do regime elástico de trabalho. Desta forma, a simulação utilizando mecânica clássica requer a obtenção do coeficiente de Poisson (ν), do módulo de elasticidade (E) e o cálculo do módulo de cisalhamento (G) do adesivo e dos substratos.

A obtenção do módulo de elasticidade do adesivo é feita, experimentalmente, por meio de ensaio de tração uniaxial. Apesar da simplicidade da técnica, a obtenção do módulo de elasticidade a partir do diagrama tensão x deformação não é trivial, devido ao comportamento viscoelástico dos polímeros. Alguns polímeros podem não apresentar uma região de dependência linear entre tensão e deformação, dificultando a escolha da região a ser selecionada para definição do módulo. No caso de adesivos epóxis (abaixo da T_g), esta tarefa se torna mais simples, devido ao comportamento frágil do material, o que resulta em uma região bem definida no diagrama tensão deformação para obtenção do módulo.

A Figura 17 apresenta um diagrama tensão deformação de adesivo epóxi, onde importantes regiões são definidas:

- Região de comportamento elástico linear em pequenas deformações até σ_y .
- Início do comportamento não linear em uma tensão de escoamento σ_y .
- Uma região anterior à falha, onde a tensão muda pouco com o aumento da deformação.

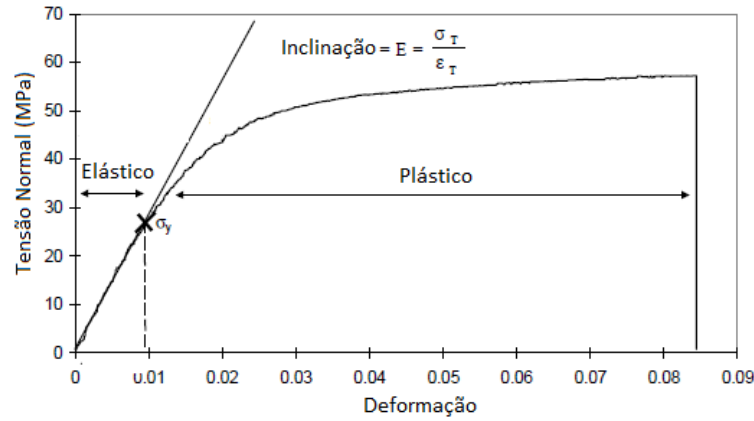


Figura 17: Curva de tensão x deformação do adesivo epóxi.

Fonte: Adaptado de Dean e Crocker (2001).

Conforme observa-se na Figura 17, considerando-se a derivada da curva, ou seja, a inclinação dentro do regime elástico, pode-se obter o módulo elástico (E), que é descrito por meio da Equação 23.

$$E = \frac{\sigma_T}{\varepsilon_T} \quad (23)$$

O componente E representa o módulo elástico expresso em unidade de MPa, σ_T , a tensão normal e ε_T , os componentes de deformação na região elástica, em uma deformação uniaxial. A partir do módulo elástico E , outro importante parâmetro do material pode ser obtido por meio da Equação 24, o módulo de cisalhamento G .

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (24)$$

O terceiro parâmetro necessário para a simulação do comportamento de materiais em regime elástico é o coeficiente de Poisson (ν), que também pode ser obtido em um ensaio de tração uniaxial, neste caso, com o auxílio de um dispositivo capaz de medir simultaneamente a deformação em duas direções transversais. O coeficiente de Poisson do material, para um material homogêneo e isotrópico, é descrito na equação 25.

$$\nu = -\epsilon_x/\epsilon_y \quad (25)$$

Onde ν é o coeficiente de Poisson (adimensional), ϵ_x a deformação na direção x e ϵ_y a deformação na direção y. A partir da determinação destes parâmetros, diversos softwares e ferramentas de elementos finitos (FEA) podem ser utilizados para a simulação do comportamento mecânico de adesivos e junções adesivas, assumindo uma estrutura homogênea, regime elástico de deformação e aplicação abaixo da T_g .

3.8 Elementos Finitos

O método de elementos finitos (MEF) é uma ferramenta que calcula o comportamento mecânico de materiais, e que gera por meio de uma carga aplicada em um determinado domínio do produto um deslocamento. Deste modo, é possível prever e avaliar as propriedades mecânicas de materiais por meio das tensões oriundas deste deslocamento. O MEF pode ser caracterizado por meio de programas computacionais, como o ANSYS Workbench, Abaqus, HyperWorks, Visual Nastran, Adina, Lisa etc. Todos eles envolvem algumas etapas, como: definição da geometria da estrutura, das propriedades dos materiais, do tipo de análise física, aplicação da malha e condições de contorno (pré-processamento), além da solução (processamento) e da verificação dos resultados (pós-processamento).

3.8.1 Tipos de análises

As análises de um material utilizando o MEF podem ser definidas de acordo com as condições físicas em que o domínio é submetido. As análises podem ser do tipo: estática estrutural, dinâmica, térmica, elétrica, acústica etc. Uma junção adesiva apresenta uma característica de possuir elementos sólidos (região de *bulk* e interfase do material), sendo a análise estática estrutural a mais indicada para o MEF, para junções adesivas que não envolvam ciclos, e sim um carregamento oriundo de uma carga ou força, que pode ser condicionada a ensaio uniaxial de tração para coletar as propriedades mecânicas.

A característica empregada no material adesivo pode definir a condição física que se quer investigar e pode ser do tipo linear ou não linear. Os materiais que têm comportamentos frágeis normalmente têm uma característica física linear na região elástica, a região plástica deste material é mais reduzida em relação ao sistema (o material epoxidado utilizado neste trabalho tem a característica linear por ser extremamente frágil), ou seja, a tenacidade é pequena.

Os materiais dúcteis apresentam uma característica inversa, ou seja, há a formação de uma região plástica não linear em sua maior predominância, há diversos polímeros que apresentam esta condição. Um outro tipo de condição é analisar o domínio por método explícito

ou implícito. Como a região de malhas da junção adesiva (*bulk* e *interfase*) é bem controlada, há a possibilidade de calcular variáveis dependentes por meio de quantidades conhecidas, facilitando os cálculos estruturais, então o método explícito é o indicado.

- **Análise estática estrutural**

A análise estática estrutural é amplamente conhecida e a mais típica dentre todas as análises empregadas pelo MEF. Segundo Azevedo (2015), a análise estrutural estática se preocupa em calcular os efeitos de condições de carregamento estático da estrutura, desconsiderando efeitos de inércia e de amortecimento. Então, deslocamentos, tensões, deformações e forças nas estruturas podem ser estudados, considerando que a resposta do carregamento estático é lenta em relação ao tempo. A física aplicada na condição de carregamento estático pode caracterizar o tipo de análise, linear ou não linear.

- **Condição linear e não linear**

A condição de análise estática linear e não linear, está muito relacionada ao tipo do material a ser estudado, ou seja, materiais que apresentam altas deformações, plasticidade, tensão de rigidez, elementos hiper elásticos podem ser considerados não-lineares (AZEVEDO, 2015). No programa computacional comercial ANSYS Workbench é possível configurar equações do tipo linear ou não linear na etapa de processamento.

- **Método de Análise explícito**

Alguns projetos de domínios têm característica de processamento de um número alto de elementos, que requerem recursos computacionais demasiados para resolver as soluções por MEF. Então, alguns esquemas de solução numérica podem ser aplicados para resolver tais dificuldades de processamento. A análise explícita normalmente é aplicada em conjuntos que envolvam uma análise do tipo dinâmica, para domínios que envolvam grandes deformações, um número alto de elementos, pois a característica desta configuração é a de fornecer para o método, elementos discretos e conhecidos, simplificando os cálculos.

No ANSYS Workbench há também uma opção de trabalhar com o método explícito dentro da análise estática, ou seja, é possível assumir que determinados elementos são bem conhecidos, isto faz com que o cálculo direto das variáveis dependentes possa ser feito por meio de quantidades conhecidas.

3.8.2 Tipos de elementos

A maioria dos programas computacionais de elementos finitos, sempre trazem três tipos de elementos para a configuração das análises. Estes três tipos de elementos podem ser conhecidos como elementos do tipo viga, do tipo casca ou elementos sólidos.

- **Elemento tipo viga**

Segundo Filho (2013), viga é um objeto que apresenta um comprimento, normalmente maior do que a sua secção transversal, e que transmite momentos fletores e forças cortantes. Assim, este elemento pode possuir cargas de tensão, compressão, torção e flexão e normalmente apresenta seis graus de liberdade em um nó.

- **Elemento tipo casca**

Já os elementos do tipo casca, são sólidos em que são pré-definidas determinadas espessuras em toda a sua superfície, ou seja, a parte interna do material é oca. Filho (2013) exemplifica este tipo de elemento como efeito de membrana, em que se tem a deformação da superfície média da casca na mesma superfície.

- **Elemento tipo sólido**

Os elementos do tipo sólido são os normalmente aplicados em junções adesivas, pois tem base na teoria da elasticidade linear; podem ser descritos como componentes deformáveis sobre carregamentos, e que assumem pequenas deformações, considerando um material isotrópico e comportamento em regime elástico-linear. Filho (2013) define o comportamento de elementos tipo sólidos, pela teoria da elasticidade, para objetos tridimensionais (3D) e descreve todas as suas equações, focando nos elementos tetraédrico e hexaédrico linear.

O ANSYS Workbench apresenta vários tipos de elementos que podem ser aplicados, de acordo com o número de nós e graus de liberdade a serem estabelecidos em cada extremidade do elemento. A classificação dos objetos no ANSYS Workbench está estruturada em dois segmentos, de acordo com o seu grau polinomial, o primeiro seria os elementos de primeira ordem, bidimensionais e tridimensionais, e o segundo, elementos relacionados aos segmentos de segunda ordem, bidimensionais e tridimensionais. A diferença entre os elementos de primeira e segunda ordem, é que os de segunda ordem tem mais de um nó na aresta do elemento. Na Figura 18 é possível observar tais diferenças.

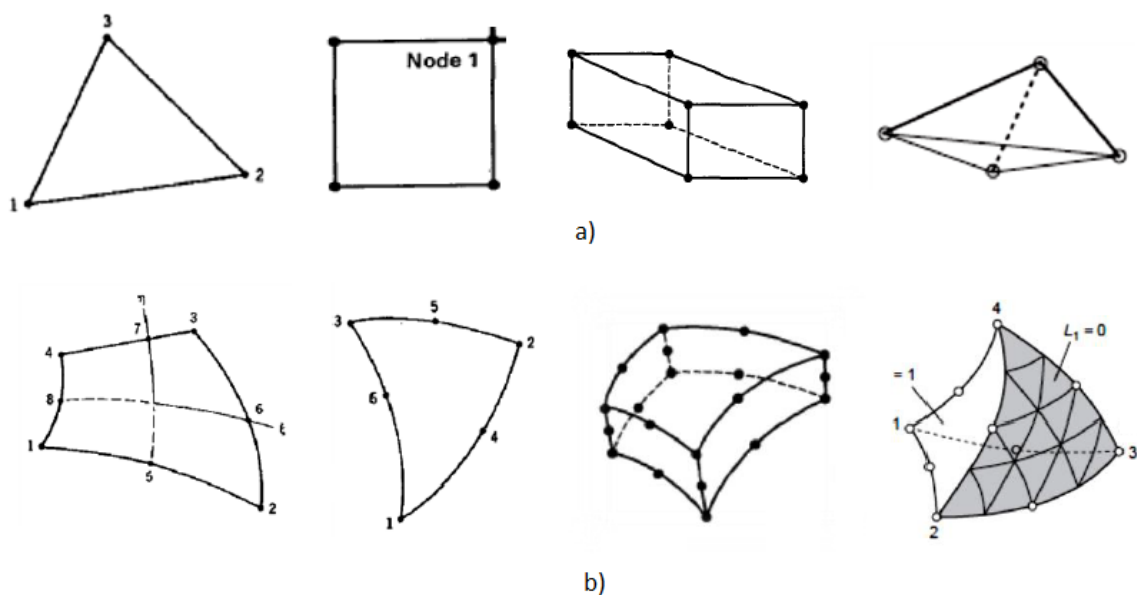


Figura 18: Classificação de elementos. a) Elementos de primeira ordem, bidimensionais e tridimensionais respectivamente, b) Elementos de segunda ordem, bidimensionais e tridimensionais respectivamente.

Fonte: Adaptado de Azevedo (2015)

Os elementos podem ser agrupados por suas características e pelo número de nós e graus de liberdade. Os elementos unidimensional, bidimensionais e tridimensionais possuem, respectivamente, até um, três e seis graus de liberdade. Então, um elemento com mais números de nós e mais graus de liberdade, pode ter uma maior flexibilidade para a análise dos resultados, apresentando diferenças entre os elementos tetraédricos e os hexaédricos. Filho (2013), apresenta as formulações do sólido tetraédrico linear e do hexaédrico linear agindo sob um estado triaxial de tensões.

- **Elemento tetraédrico linear**

Os elementos sólidos tetraédricos são utilizados em uma versatilidade de geometrias, devido possuir 4 nós e 3 graus de liberdade, e consequentemente, faz com que o elemento possua 12 graus de liberdade. Assim, tem-se uma matriz de rigidez de 12×12 (forças nodais x deslocamento) para este elemento. Desta forma, deve-se ao MEF, a partir do polinômio escolhido, detalhar e demonstrar 12 coeficientes desconhecidos. A desvantagem de utilização deste tipo de elemento é o número muito grande de elementos, devido à habilidade de apresentar contornos irregulares, que é similar ao elemento triangular, no caso de um plano bidimensional.

(FILHO, 2013). No ANSYS Workbench o elemento sólido tetraédrico linear aparece com o código de Tet4.

- **Elemento hexaédrico linear**

No caso dos elementos hexaédricos lineares, o formato é constituído por meio de paralelepípedos, conhecidos como elementos sólidos hexaédricos. Este elemento possui 8 nós e 3 graus de liberdade em cada nó, resultando em 24 graus de liberdade, ou seja, o dobro de graus de liberdade se comparado ao elemento tetraédrico linear. Assim a matriz de rigidez global tem dimensão 24 x 24 (forças nodais x deslocamento).

A diferença entre o arranjo do elemento sólido tetraédrico com o hexaédrico, é que neste último, a característica retangular faz com que os deslocamentos nos nós não sejam constantes em todos os pontos, isto é uma vantagem, pois é possível controlar, independentemente, cada nó; assim, a geometria do elemento normalmente tem qualidade melhor do que a do sólido tetraédrico linear, conforme verificado na Figura 19. No ANSYS Workbench o código do elemento hexaédrico linear é Hex8, AZEVEDO (2015).

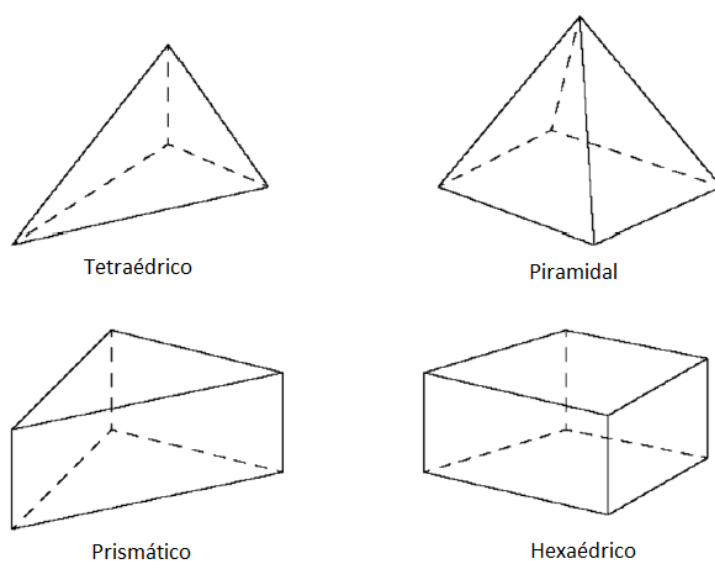


Figura 19: Tipos de elementos sólidos.

Fonte: Adaptado de Azevedo (2015)

- **Elemento piramidal**

O sólido de elemento piramidal apresenta 5 nós e 3 graus de liberdade, totalizando 15 graus de liberdade. No ANSYS Workbench o código apresentado para o elemento é Pyr5.

- **Elemento Prismático**

O sólido de elemento prismático apresenta 6 nós e 3 graus de liberdade por nó, totalizando 18 graus de liberdade. No ANSYS Workbench o código apresentado para o elemento é o Wed6.

3.8.3 Obtenção de malha

A malha pode ser gerada a partir das configurações de geometria do produto e a partir das configurações globais e locais. Uma malha em um MEF é a divisão de um domínio em múltiplos elementos, pois em elementos finitos os resultados nem sempre são exatos, então a ideia é separar em pequenos blocos ou elementos para que a discretização da malha seja a melhor possível, e a aproximação dos resultados tenha uma melhor acurácia.

Em contrapartida, quanto maior for o número de elementos, ou menor o tamanho de cada elemento, mais tempo de máquina é necessário para o processamento e a análise dos resultados. Para melhorar a eficácia dos programas computacionais, é possível fazer um processo chamado de refinamento de malha.

- **Refinamento de malha**

O processo de refinamento de malha, segundo Fagan (1992), é determinado para que em uma posição localizada na região de um domínio de um produto, possa ter uma maximização do número de elementos, possibilitando um maior controle da análise. Estas regiões, segundo este autor, são denominadas de críticas ou regiões de concentração de tensão. Na análise de junções adesivas ocorre que o *bulk* e a região de interfase do material normalmente sofrem um processo de refinamento de malha, enquanto o substrato pode utilizar a malha sem refinamento.

3.8.4 Condição de contorno

Em MEF, as condições de contorno do domínio do produto são essenciais para estabelecer o comportamento dos nós sobre o carregamento. É possível prever as condições de contorno com base em duas estratégias, que são as restrições e os carregamentos. No caso de junções adesivas, as restrições podem ser aplicadas em uma das extremidades do substrato, enquanto na outra parte aplica-se o carregamento. As restrições são engastamentos ou travamentos no domínio que podem ser fixas ou deslizantes. Já os carregamentos podem ser as forças nodais, pressões, torções, carga térmica etc.

3.9 Estudos de análise de simulação numéricas por elementos finitos para junções adesivas

O estudo de análise numérica por elementos finitos, do inglês conhecido como *finite element analysis* (FEA), é o processo de análises de resultados aplicados a determinados domínios. No caso específico de junções adesivas ao longo das últimas décadas, houve várias pesquisas no campo das junções adesivas do tipo *lap-shear*, ou seja, aquelas em que a análise principal se dá unicamente pelos esforços por meio da condição de cisalhamento. O MEF foi aplicado nestes estudos e várias evoluções vêm sendo abordadas com os resultados FEA. Mais recentemente, estudos com a utilização de dispositivos do tipo Arcan apresentam uma promissora possibilidade de analisar junções adesivas, pois além dos esforços de cisalhamento, as condições de ensaios de tração e de esforços combinados também podem ser aplicadas com a utilização do MEF.

3.9.1 Modelos tradicionais de simulação

As primeiras simulações do comportamento mecânico de junções adesivas foram baseadas em modelos analíticos, focados principalmente em tensões cisalhantes, em junções obtidas por sobreposição simples de placas. No entanto, estes trabalhos usualmente não faziam o uso de elementos finitos, mas sim de uma simulação teórica definida como modelo tradicional (Tsai, Volkersen, de Bruyne, Gosland e Reissner, Hart-Smith). A maior parte dos problemas tradicionais de simulação foi baseada em elementos bidimensionais.

Tsai *et al.* (1998) propuseram um modelo teórico para junções obtidas por sobreposição simples e duplas de placas, a partir das teorias clássicas de Volkersen (1938) e de De Bruyne (1944), os pioneiros nesta área de caracterização, ao lado de Gosland e Reissner (1944). Inicialmente, o desenvolvimento dos tradicionais modelos teóricos foi apresentado por Volkersen (1938), utilizando uma junção simples e um adesivo homogêneo, em condição de deformação por cisalhamento.

De forma complementar, Goland e Reissner (1944) estenderam os cálculos, considerando uma junção dupla por sobreposição de placas e deformação normal ao sentido do ensaio. Neste ano, De Bruyne (1944), aperfeiçoou a teoria de Volkersen para junções duplas. Hart-Smith (1973b, a) tratou especificamente dos modelos de Goland e Reissner, os adesivos com a característica de comportamento elasto-plástico. Carpenter (1989) identificou alguns erros em relação algumas equações encontradas em Goland e Reissner, propondo correções para o modelo.

3.9.2 Estudos de simulação numéricas baseados no *lap-shear*

As primeiras simulações computacionais do comportamento mecânico de junções adesivas remontam de 1972, quando Mulidhar (1972) desenvolveu o modelo teórico para descrever a distribuição de tensões cisalhantes em uma junção adesiva por sobreposição simples de placas conhecido como *lap-shear*.

O modelo foi desenvolvido para o departamento naval dos EUA, com programação computacional baseada na linguagem Fortran e análise de elementos finitos. O adesivo utilizado naquele desenvolvimento foi um epóxi com substratos de alumínio. Neste desenvolvimento considerou-se que o adesivo era isotrópico e linearmente elástico, apresentando resultados similares entre os dados experimentais e a análise de elementos finitos. No entanto, já se discutiam problemas em relação ao efeito do comprimento de sobreposição entre os substratos, largura e espessura dos adesivos em aplicações marítimas.

Como forma de ilustrar os corpos de prova estudados por Mulidhar, é apresentado um breve descritivo dos tipos de corpos de prova utilizados. Os estudos em questão utilizaram corpos de prova do tipo *lap-shear*, ou em tradução livre, cisalhamento por sobreposição de placas. As principais juntas básicas do tipo *lap-shear* são denominadas como *single lap-shear*. Elas são junções simples (um único filme de adesivo), conforme demonstrados na Figura 20. Além destas junções de cisalhamento, outras junções adesivas também foram consideradas ao longo dos últimos anos, como junções do tipo sobrepostas com chanfro (*scarf*) e do tipo de arrancamento (*peel*).

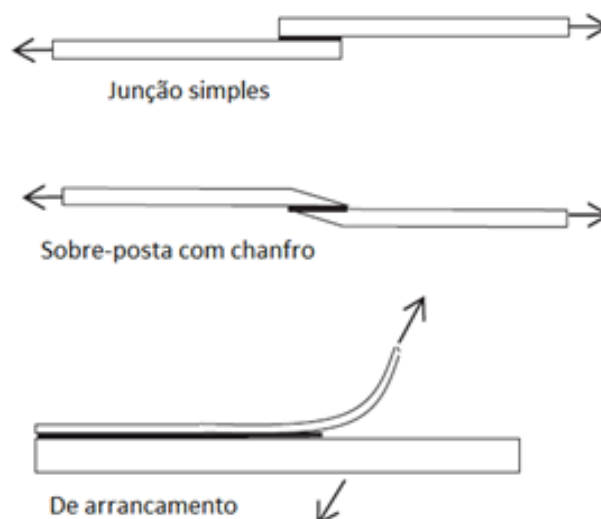


Figura 20: Geometrias de junções adesivas comuns.

Fonte: Adaptado de He (2011a)

Os resultados de estudos de FEA, baseados nas configurações de *lap-shear*, são oriundos de algumas décadas; no entanto, trabalhos recentes, continuam a ser aplicados. Um trabalho recente de Shang e Marques *et al.* (2019) demonstrou os resultados da aplicação de junções adesivas em substratos de compósitos em técnicas de avaliação de tensão em *lap-shear* e *peel*. Neste trabalho o autor apresentou uma revisão de vários trabalhos, incluindo desenvolvimentos com *lap-shear* e análise numérica, um destes trabalhos é o de He (2011a).

Segundo He (2011a), deve haver uma suavização de malhas nas junções adesivas, sendo que a malha nesta região deve ser muito menor do que a malha do substrato. Ele também descreve que o tamanho do elemento na junção adesiva deve ser menor do que a espessura nesta região. Um outro aspecto que pode ser levado como premissa é diminuir o tamanho dos elementos na região de interfase entre o substrato e a junção adesiva. Sendo assim, os estudos do FEA com junções adesivas passaram a ter mais influência quando se começou a considerar esta região de interfase, camada limite de uma junção adesiva que antes era desprezada; porém, com propriedades distintas do *bulk*, incorporadas por uma aproximação da teoria de mecânica do contínuo, com a diminuição do tamanho do elemento nesta região.

Assim, a malha nesta região de interfase é bastante reduzida e deve ser dimensionada com tamanho diferente em relação ao *bulk* do adesivo. A região de malha suavizada entre o substrato e o adesivo podem ser demonstradas na Figura 21, conforme descrita por He (2011a).

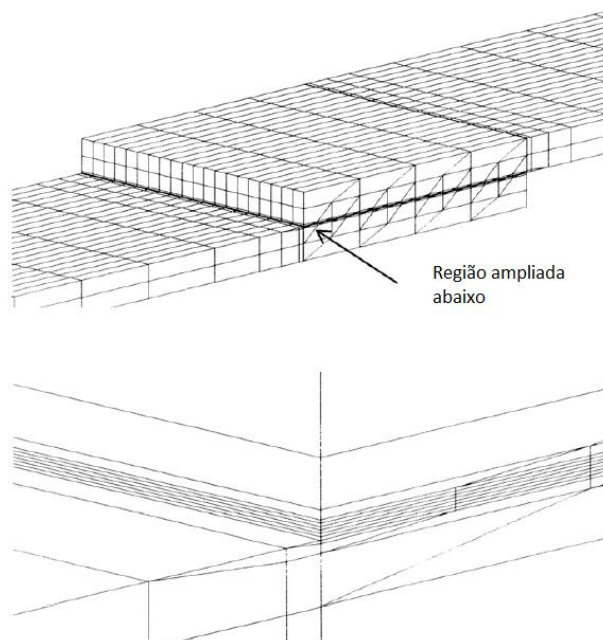


Figura 21: Exemplo de região suavizada da malha do adesivo.

Fonte: He (2011a)

Conforme descrito em He (2011a), há um problema de memória computacional e tempo para resolver simulação por elementos finitos com malhas tão pequenas, então, os códigos explícitos de FE são introduzidos para resolver individualmente os graus de liberdade e acelerar o tempo computacional de simulações. A condição estática explícita também é utilizada neste trabalho.

Outro trabalho, desenvolvido por He (2011b) foi o de comparar modelos de elementos finitos para junções adesivas, onde as malhas foram modeladas com elementos sólidos quadriláteros e também com elementos prismáticos triangulares, para suavizar as transições. Neste estudo, He (2011b) utilizou 5 camadas na região do adesivo, com espessura de 500 μm , avaliou 4 modelos de possíveis suavizações de malhas e escolheu apenas um destes como o mais adequado, o modelo 3. A escolha foi definida, em função deste modelo apresentar, um tamanho moderado de elementos e nós, e por ter uma transição suave entre o substrato e o adesivo.

Diversos outros trabalhos de *lap-shear* vem sendo desenvolvidos, inclusive recentes, como o de Her e Chan (2019) que procuraram desenvolver a análise de tensões artificiais com o ANSYS, estudando o efeito da espessura, módulo de cisalhamento, módulo elástico e o comprimento das junções adesivas. Eles concluíram que a tensão máxima de cisalhamento sempre aumenta à medida que diminui o tamanho da espessura.

Outro trabalho recente que buscou comparar diversos tipos de junções adesivas, como as de sobreposição simples, as de sobreposição dupla, escalonadas e do tipo scarf para ensaios do tipo *lap-shear* foi o de Barbosa *et al.* (2018). Os autores evidenciaram um dos fatores que mais afetam a força no sistema, que é o comprimento de sobreposição. Foram utilizados os resultados numéricos do programa computacional Abaqus utilizando um módulo de falha coesiva integrado.

3.9.3 Estudos de simulação numérica baseados no dispositivo de Arcan

Os estudos FEA baseados no dispositivo de Arcan são de menor escala na literatura, comparado com os estudos de *lap-shear*. Além disto, vários estudos com o dispositivo de Arcan se baseiam em compósitos e não em junções adesivas, como por exemplo, os estudos recentes de Abdellah *et al.* (2021) e Choupani *et al.* (2022), que utilizaram o dispositivo de Arcan para a análise FEA de tensão de cisalhamentos e outros esforços combinados e analisaram fratura inter laminar, coesiva e interfacial nos materiais compósitos, respectivamente.

Um trabalho recente de Alfonso *et al.* (2018) procurou utilizar o dispositivo de Arcan para junções adesivas em aplicações automotivas, em diferentes condições de cargas (cisalhamento, tração e combinado), com simulação numérica, utilização da técnica de correlação de imagem digital (CID) e aplicados a junções adesivas de sistemas epóxi comerciais (Sikapower 498 e Betamate1822). A espessura da junção adesiva foi controlada com 200 μm . Além disso, foi desenvolvido o envelope de falha para a tensão de cisalhamento x tensão normal com bases nos dados experimentais.

Outro trabalho que envolveu análises numéricas com o dispositivo de Arcan foi o de Cognard (2008), onde a influência do comportamento não-linear da junção adesiva foi discutida, além de desenvolver resultados para a discussão do efeito de excesso de tensão nas bordas da junção adesiva.

Segundo Kadam (2014), as simulações numéricas encontradas podem comparar e dar uma estimativa do comportamento mecânico das junções adesivas entre o *bulk* da junção adesiva e a região de interfase. Ele apresentou também todos os critérios de falhas como Von Mises, Tresca, Mohr-Coulomb, Drucker-Prager, baseado na fratura, cisalhamento de plano, *peel*, tensão média e trouxe uma forma de modelagem numérica do MEF incorporada aos critérios de falhas, que será bastante importante para relatar e comparar com os resultados deste trabalho. Na região de *bulk*, considerando um material do tipo Araldite, o limite de resistência à ruptura obteve maiores valores para os seguintes critérios de falhas em ordem crescente de acordo com:

- Von Mises > Drucker-Prager > Tensão máxima principal > Tensão máxima de cisalhamento > Tensão média.

Para o limite de resistência à tração obteve-se os seguintes resultados em ordem crescente:

- Tensão máxima principal > Tensão média > Drucker-Prager > Von Mises > Tensão máxima de cisalhamento.

E para a Análise da região de interfase este material apresentou para o limite de resistência ao cisalhamento os seguintes critérios de falhas em ordem crescente:

- Tensão máxima principal > Von Mises = Drucker-prager > Tensão máxima de cisalhamento = Tensão média.

Para a tensão normal obtiveram-se os seguintes resultados em ordem crescente :

- Tensão máxima principal > Drucker-Prager > Von Mises > Tensão média > Tensão máxima de cisalhamento.

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Neste trabalho, foi utilizada a lignina kraft alcalina, fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose (Suzano, SP) denominada LKA. Este biopolímero apresenta pH de 8,1, teor de sólidos de 92,5%, encontrando-se na forma de pó, com coloração marrom e índice de hidroxilas de 220 mg de KOH g⁻¹. A lignina epoxidada foi denominada como LKA-E.

A resina epóxi líquida, da marca DOW Química (São Paulo, Brasil), de denominação comercial DER 331, foi adquirida. Trata-se de um produto resultante da reação entre epicloridrina e bisfenol A, com equivalente epóxi de 182-192 g.eq⁻¹ e viscosidade a 25°C de 11000-14000 mPas. Foi utilizada a poliamidoamina como endurecedor, nome comercial Aradur 125 com 100-150 g.eq⁻¹ e viscosidade a 25°C de 700-900 mPas, fabricada pela Huntsman Advanced Materials Química Brasil (São Paulo, Brasil), comercializada pela Maxiepóxi Indústria Comercial (São Paulo, Brasil).

Todos os reagentes, catalisadores e solventes (epicloridrina, brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB), NaOH, THF P.A., acetona, álcool etílico absoluto e hexano) de pureza analítica, utilizados neste trabalho, foram adquiridos das empresas Sigma-Aldrich e Synthlab e utilizados da forma como foram recebidos.

4.2 Métodos

Este trabalho está configurado em quatro partes. A primeira parte consistiu na modificação da lignina por epoxidação. As técnicas de FTIR-ATR e DSC foram utilizadas para comprovar as modificações químicas e estruturais da lignina.

Na segunda parte, 20% em massa de lignina epoxidada foi incorporada ao epóxi comercial. Foi investigado o comportamento mecânico do polímero obtido, por ensaio uniaxial de tração, ensaio a partir do qual foi possível obter importantes parâmetros do adesivo, como módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson. Adicionalmente, a adesão prática da junção adesiva foi verificada por meio do dispositivo de Arcan.

Uma vez obtidos os resultados experimentais, a terceira parte do trabalho consistiu em obter o envelope de falha da junção adesiva, a partir do critério de escoamento de Drucker-Prager.

Por fim, na quarta e última etapa, um modelo computacional foi utilizado para prever o comportamento mecânico da junção adesiva, ou a adesão prática. Os resultados permitiram investigar e compreender o efeito da adição de lignina kraft modificada na adesão prática do sistema, por meio de abordagens teóricas e experimental.

4.2.1 – Primeira parte - Modificação da lignina

4.2.1.1 – Preparação da Lignina Epoxidada

Para a epoxidação da lignina, segundo método proposto por Glasser, Oliveira, *et al.* (1990), foram adicionados em um béquer de 2 L: 100 g de lignina kraft em pó, 600 mL de água deionizada, 160 mL de epicloridrina (reagente), 2,0 g de brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB), utilizado como catalisador e 31,2 g de NaOH.

Inicialmente, a solução de NaOH foi preparada, para posterior solubilização da lignina kraft e adição do TBAB. A solução obtida foi então mantida em constante agitação, por meio de um agitador magnético, à temperatura ambiente, por 48 horas. Neste ínterim, foram realizadas duas adições de 31,2 g de NaOH, uma após 8 horas e outra após 24 horas de mistura. Após esse período, o material obtido foi lavado dez vezes com água deionizada, para remoção do NaOH, e filtrado posteriormente, havendo diminuição do pH da solução para níveis próximos de 8,0.

Os materiais obtidos foram secos em estufa a 120 °C, por 2 horas, eliminando também a epicloridrina residual. Além disso, o pó foi macerado usando almofariz para a obtenção de um material homogêneo. O material obtido foi armazenado adequadamente para posterior caracterização. A Figura 22 apresenta um fluxograma representativo do processo de epoxidação da lignina.

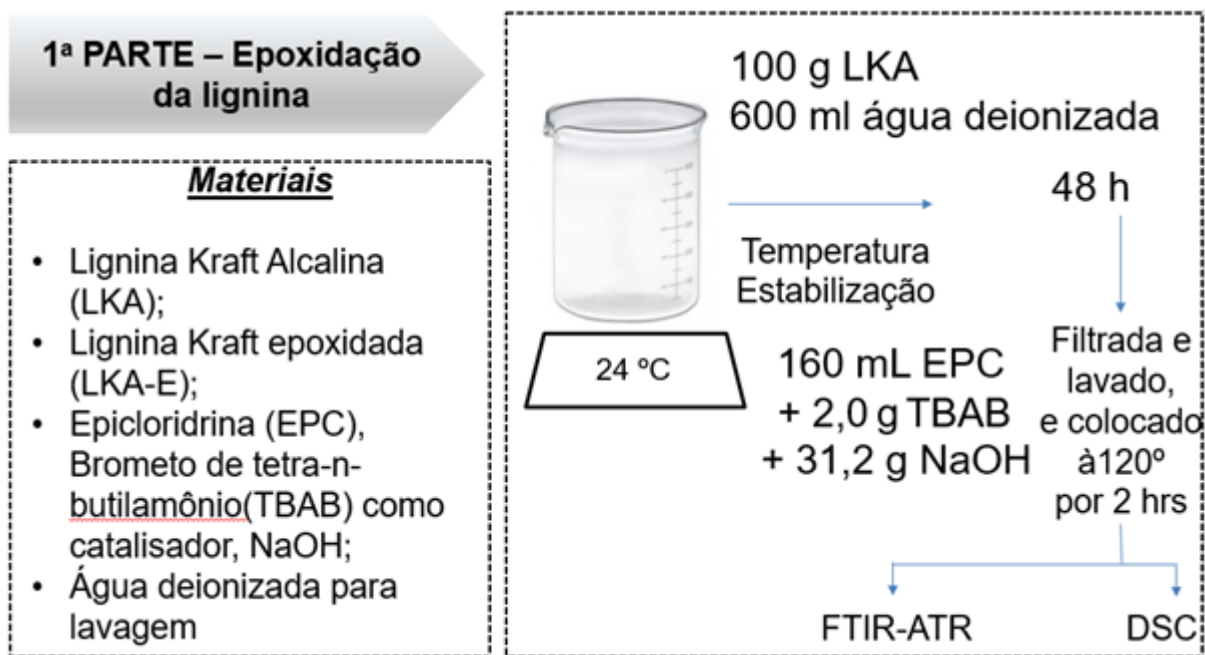


Figura 22: Diagrama da preparação da lignina epoxidada

4.2.2 Caracterização da lignina kraft e lignina kraft epoxidada

As amostras de lignina kraft e lignina kraft epoxidada, foram caracterizadas a partir da espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier, em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) e a partir da calorimetria exploratória diferencial (DSC).

- **Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)**

A técnica FTIR foi utilizada para identificar as alterações químicas na estrutura da lignina após a epoxidação. A caracterização foi realizada em equipamento da Varian Agilent 640-IR FT-IR, em modo de reflexão total atenuada (ATR). Cada espectro foi obtido utilizando-se 32 varreduras, no intervalo de número de onda entre 4000-650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . Foram avaliadas por FTIR-ATR a lignina kraft alcalina (não modificada) e a lignina kraft epoxidada.

Após a coleta dos dados de LKA e da LKA-E, as curvas foram normalizadas para uma avaliação mais correta das alterações químicas provocadas pela reação. A estratégia de normalização adotada nesse trabalho faz uso da banda centrada em 1515 cm^{-1} , que é atribuída à vibração da ligação C=C do anel aromático, conforme também utilizado por Gouveia *et al.*

(2020), pois não é afetado durante a reação de epoxidação da lignina e pode ser considerado estável.

- **Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

Por meio da técnica de DSC, buscou-se investigar a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras LKA e LKA-E, para verificar a ocorrência de alterações químicas e a existência de outros possíveis eventos térmicos.

Primeiramente, ambas as amostras foram secas em um forno a 80 °C por 24 horas, para eliminação de umidade. Cerca de 10 mg de cada amostra foram utilizados nos ensaios. As análises de DSC foram realizadas utilizando um calorímetro DSC Q200 da marca TA *Instruments*, situado na Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC. O software TA *Universal Analysis* foi utilizado na aquisição das curvas e de sua primeira derivada. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de gás nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min.

Inicialmente, com o intuito de eliminar o histórico térmico, as amostras foram aquecidas de 25 °C até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo mantidas a 200 °C por três minutos e então resfriadas até 25 °C sob a mesma taxa. Posteriormente, elas foram novamente aquecidas até 220 °C a 10 °C/min, mantidas a 220 °C por três minutos e então resfriadas até 25 °C sob a mesma taxa.

4.2.3 - Segunda parte – Preparação do adesivo

Após as caracterizações de LKA e LKA-E, as misturas de epóxi foram produzidas com epóxi comercial puro (DER 311) e com 20% (em massa) de incorporação de lignina kraft epoxidada. Esta proporção em massa foi definida com base em trabalhos, que demonstram que proporções mássicas acima de 20-30% de lignina sem modificação fazem com que o material apresente piora nas suas propriedades mecânicas (FERDOSIAN *et al.*, 2016).

Foi utilizado um agitador mecânico de hélice tipo *cowles* e rotação de 20 rpm, com um tempo de mistura de 20 minutos para homogeneização da amostra. O material desenvolvido com o sistema epóxi comercial foi denominado de EPC-0. O material desenvolvido com a incorporação de lignina epoxidada foi denominado de LKA-E-EPC-20.

4.2.3.1 – Preparação do adesivo epóxi (EPC-0)

Para a obtenção do material de referência, epóxi comercial, utilizou-se apenas a resina epóxi DER 331 e o endurecedor Aradur 125, com uma proporção estequiométrica entre os

grupos amina e epóxi (67,5:100), homogeneizado manualmente, durante 5 minutos, à temperatura ambiente. Assim, foi produzido um adesivo sem a incorporação de lignina, proporcional ao que se tem aplicado industrialmente conforme Figura 23.

4.2.3.2 Preparação do copolímero de epóxi - lignina epoxidada (LKA-E-EPC-20)

Para a preparação do copolímero de lignina epoxidada, utilizou-se a LKA-E obtida do processo de epoxidação. Este material foi misturado com a resina epóxi DER 331, na proporção de 20% (em massa), com agitação mecânica de hélice, durante 20 minutos para a dispersão da LKA-E. Após isso, o endurecedor Aradur 125, foi adicionado e homogeneizado manualmente, durante 5 minutos, à temperatura ambiente. Utilizou-se a mesma proporção entre os grupos amina e epóxi (67,5:100). A Figura 23 apresenta um diagrama com as etapas de obtenção do adesivo e dos corpos de prova para junção adesiva.

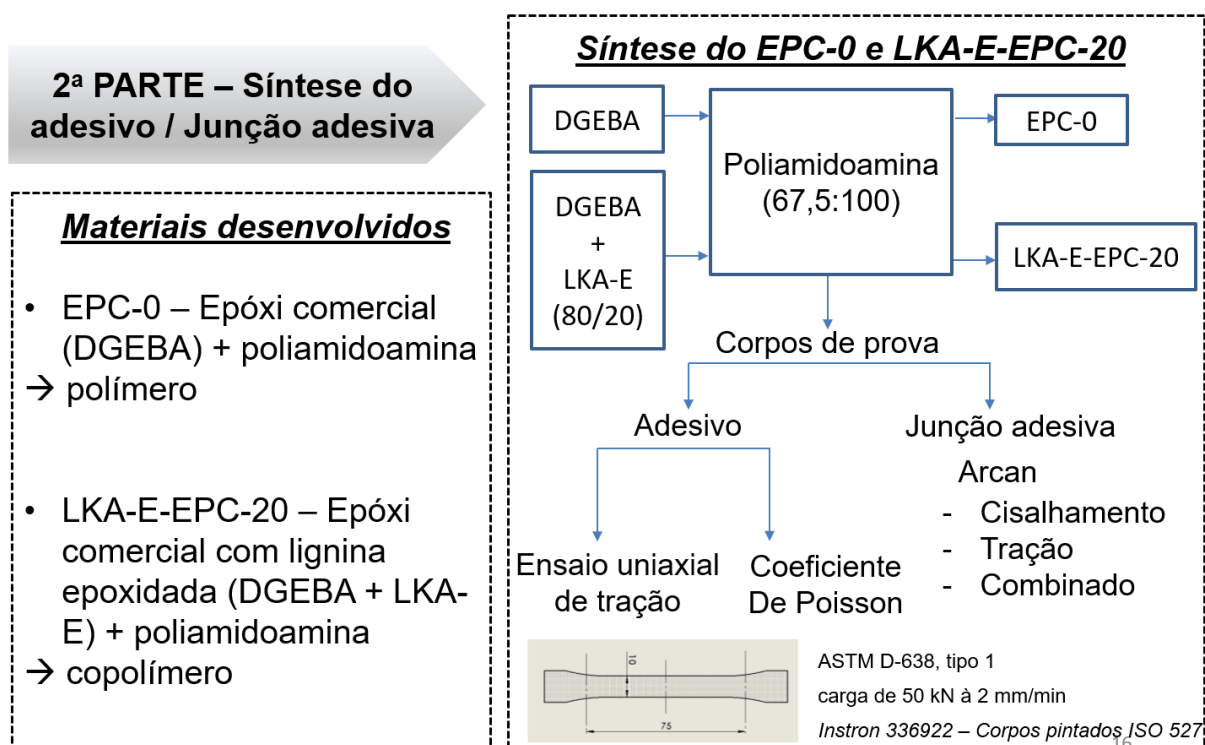


Figura 23: Diagrama da preparação da lignina epoxidada

4.2.4 Caracterização do adesivo

As amostras de adesivos foram produzidas para a caracterização de suas propriedades mecânicas, pelo ensaio uniaxial de tração.

- **Ensaio uniaxial de tração**

Três corpos de prova foram preparados de acordo com a norma ASTM D-638-1, em moldes de silicone, para cada um dos adesivos produzidos: EPC-0 e LKA-E-EPC-20. O tempo de cura destes corpos de prova foi de 24 horas, à temperatura ambiente, e mais 3 horas na estufa a 80 °C.

O ensaio uniaxial de tração também foi realizado de acordo com a norma ASTM D-638-1, corpo de prova com 10 mm de largura x 5 mm de espessura, do tipo gravata, conforme demonstrados na Figura 24. A máquina de ensaio de tração universal Instron 336922, do Laboratório 505 da UFABC, foi utilizada na realização dos ensaios, com célula de carga de 50 kN e extensômetro ótico, para medir pontualmente o deslocamento. O ensaio foi realizado com a velocidade de 2 mm.min⁻¹, em temperatura ambiente.

Este ensaio teve como objetivo avaliar o módulo de elasticidade, a tensão na ruptura e o alongamento dos adesivos, assim como o efeito da incorporação de lignina epoxidada nestas propriedades do epóxi. Adicionalmente, o coeficiente de Poisson foi obtido por meio destes ensaios, por correlação digital de imagem, a partir do software GOM Correlate.

- **Ensaio para determinação do coeficiente de Poisson**

Os cinco corpos de prova dos materiais adesivos, EPC-0 e LKA-E-EPC-20, baseados na norma ISO 527, foram pintados com um spray na cor branca e posteriormente marcados com pontos pretos dispersos, conforme Figura 24. Os pontos pretos também foram obtidos com tinta spray, para que na captação de imagens, pudessem ser identificadas pelo software, determinando o campo de deformações.

O software utilizado para a correlação de imagens foi o GOM Correlate, distribuído comercialmente no Brasil pela empresa Vtech Consulting Ltda. Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração, em equipamento universal Instron 336922, da UFABC, com célula de carga de 50 kN. Os ensaios foram realizados com a taxa de deslocamento do cabeçote de 2 mm.min⁻¹, à temperatura ambiente.

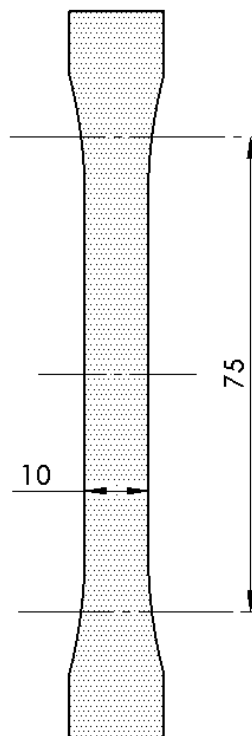


Figura 24: Corpo de prova, tipo gravata, com pontos pretos marcados para captação de imagens no ensaio de tração (dimensão em milímetros).

Os deslocamentos dos pontos pretos determinam as medidas, transversais e longitudinais, utilizadas para o cálculo do coeficiente de Poisson. As imagens do vídeo foram obtidas por uma câmera com resolução de 18,2 megapixels, modelo Sony Cyber-shot DSC-HX200V. O vídeo gravado foi importado para o software de correlação digital de imagens (DIC).

4.2.5 Caracterização mecânica utilizando o dispositivo Arcan

Os corpos de prova utilizados no dispositivo de Arcan foram produzidos com dois substratos metálicos unidos pela junção adesiva. Foram ensaiados os esforços de cisalhamento, de tração e de esforços combinados, em máquina de ensaio de tração universal Instron 336922, do laboratório 505 da UFABC, com célula de carga de 50 kN. Os ensaios foram realizados com a taxa de deslocamento do cabeçote de $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, em temperatura ambiente.

O dispositivo de Arcan desenvolvido neste trabalho é apresentado na Figura 25a. Neste dispositivo, produziu-se um encaixe em ‘V’ para o corpo de prova, facilitando a sua colocação e retirada, o qual tem suas dimensões conforme Figura 25b.

O projeto considerou a disponibilização de três diferentes ângulos para aplicação dos carregamentos mecânicos, 0°, 45° e 90°. Com a geometria de 0°, foi possível obter a condição de tração pura, com a de 45°, a condição de esforços combinados e com a de 90°, a condição de cisalhamento puro.

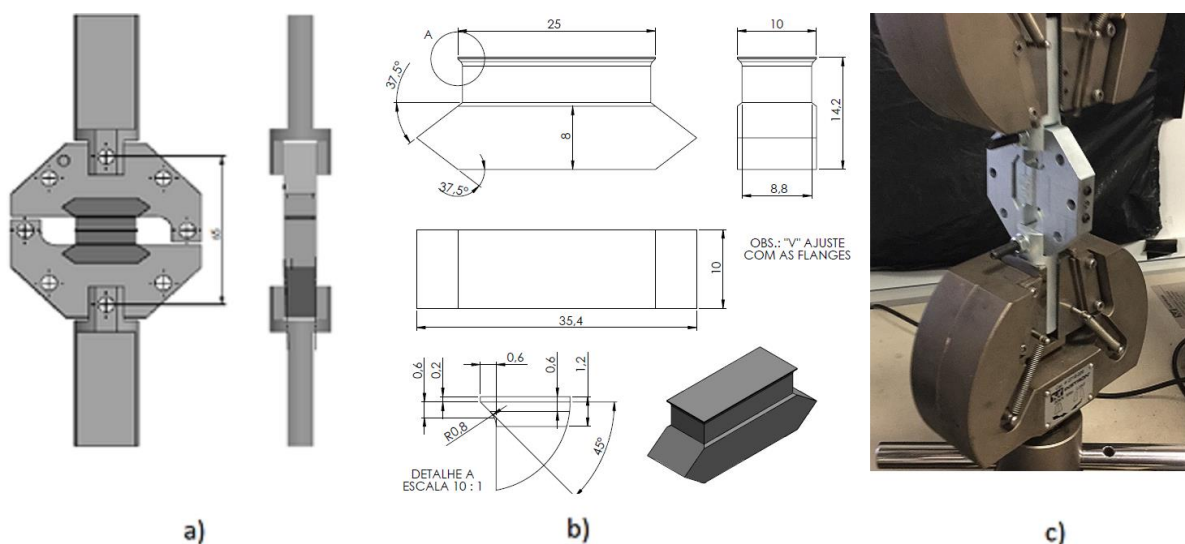


Figura 25: a) Geometria do dispositivo de Arcan reduzido, b) Dimensões do substrato metálico, onde o adesivo foi aplicado, c) Montagem no equipamento. (dimensão em milímetros).

Os substratos metálicos do corpo de prova foram usinados com o aço carbono 1020. O mesmo material também foi utilizado na produção dos flanges (parte metálica com furos) do dispositivo de Arcan. Este material foi escolhido, pois é um aço de fácil usinabilidade e apresenta elevado módulo elástico e elevado limite de ruptura à tração. Os flanges foram projetados com furos, posicionados conforme Figura 25a, para possibilitar a escolha de um dos três ângulos.

Em comparação com as propriedades mecânicas do adesivo, o LR do aço 1020, tem aproximadamente 380 MPa e o LE = 180 MPa; ou seja, em qualquer um dos casos (0 e 20% de lignina modificada em massa), os LR e LE em todos os comportamentos (cisalhamento, tração e esforços combinados) foram menores para a junção adesiva. Assim, a deformação do dispositivo pode ser negligenciada.

- **Preparação das amostras para o ensaio do dispositivo de Arcan**

Conforme pode ser visto na Figura 25b, os corpos de prova foram otimizados a partir da análise de trabalhos anteriores, de forma a minimizar problemas encontrados nos artigos publicados. Os adesivos foram aplicados na superfície, com dimensões de 25 mm x 10 mm. Após a aplicação do adesivo, houve um processo de cura para cada amostra, durante 24 h em temperatura ambiente e após, mais 3 h, em temperatura de 80 °C em estufa. As etapas detalhadas da preparação das amostras são apresentadas nos tópicos a seguir. Os ensaios foram realizados em triplicata.

- **Lixamento rotativo**

A superfície das faces de aplicação do adesivo no substrato foi tratada por meio de uma máquina de lixamento rotativo, com constante vazão de água, para remover as camadas de óxido e outros componentes que estivessem aderidos ao substrato. Devido o movimento circular da lixa, garantiu-se a uniformização da superfície em toda a região para posterior aplicação do material adesivo. A granulometria da lixa utilizada foi G600, que é considerada uma granulometria fina, reduzindo a influência da rugosidade nos resultados. Logo após o lixamento, imediatamente fez-se uma limpeza nas faces com álcool isopropílico, para eliminar impurezas oriundas do processo.

- **Processo de adesão dos substratos**

Primeiramente, a superfície lateral de um lado do substrato metálico foi aderida, com adesivo comercial do tipo ciano acrilato, em uma placa polimérica rígida, utilizada como base de apoio para garantir que o substrato não se movesse durante a aplicação do adesivo. Após a fixação deste substrato sobre a base polimérica de apoio, um espaçador metálico tipo pente de folga, foi utilizado para definir a distância que determina a espessura (200, 300, 500 e 800 μm) do adesivo entre os dois substratos metálicos.

Para controlar as espessuras obtidas da junção adesiva, após a aplicação do adesivo na amostra e após a sua cura, adotou-se um controle de medição da espessura por microscópio ótico. Adicionalmente, as espessuras obtidas foram também medidas, manualmente, com o instrumento analógico do tipo micrômetro, que possui uma resolução de 0,001 mm e faixa de medição entre 0-50 mm.

Foi medida a altura dos dois substratos, sem a junção adesiva e a altura do corpo de prova (substrato + junção adesiva + substrato), sendo possível assim, obter de forma indireta uma diferença das alturas medidas, que representam as dimensões reais da espessura do material

aplicado. Além disso, adotou-se com o micrômetro, um controle estatístico de processo, coletando-se 3 medidas e obtendo-se uma média destas, com seu respectivo desvio padrão.

- **Processo de cura da amostra**

Após a aplicação da junção adesiva nos dois substratos metálicos, formando o corpo de prova para o dispositivo de Arcan, houve a necessidade de curar a junção adesiva para que a estrutura se mantivesse em condições reais de aplicações. O tempo de cura do corpo de prova foi de 24 horas, à temperatura ambiente, seguido de 3 horas de pós-cura na estufa a 80 °C. A Figura 26 ilustra o corpo de prova com espaçamento para a junção adesiva.

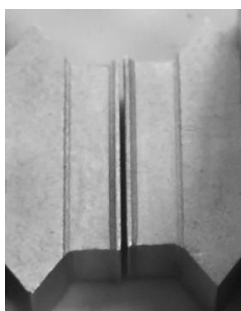


Figura 26: Corpo de prova preparado para ensaio no dispositivo de Arcan.

Com a aplicação das junções adesivas, EPC-0 e LKA-E-EPC-20, nos substratos metálicos e a posterior cura, 3 amostras foram testadas para cada condição (tração, cisalhamento, esforços combinados), considerando as 4 espessuras 200, 300, 500 e 800 μm , conforme Tabela 1.

Tabela 1: Espessuras de ensaio e condições de operação

Espessuras	200 μm	300 μm	500 μm	800 μm
Amostras / Condição	3 amostras / cada			
Junções Adesivas	EPC-0 e LKA-E-EPC-20.			
Condições	Cisalhamento / Tração / Esforços combinados			

- **Ensaio com o dispositivo de Arcan**

A Figura 27 ilustra a montagem do dispositivo de Arcan, no equipamento de ensaios mecânicos, bem como permite exemplificar os diferentes ângulos de aplicação de carregamento mecânico.

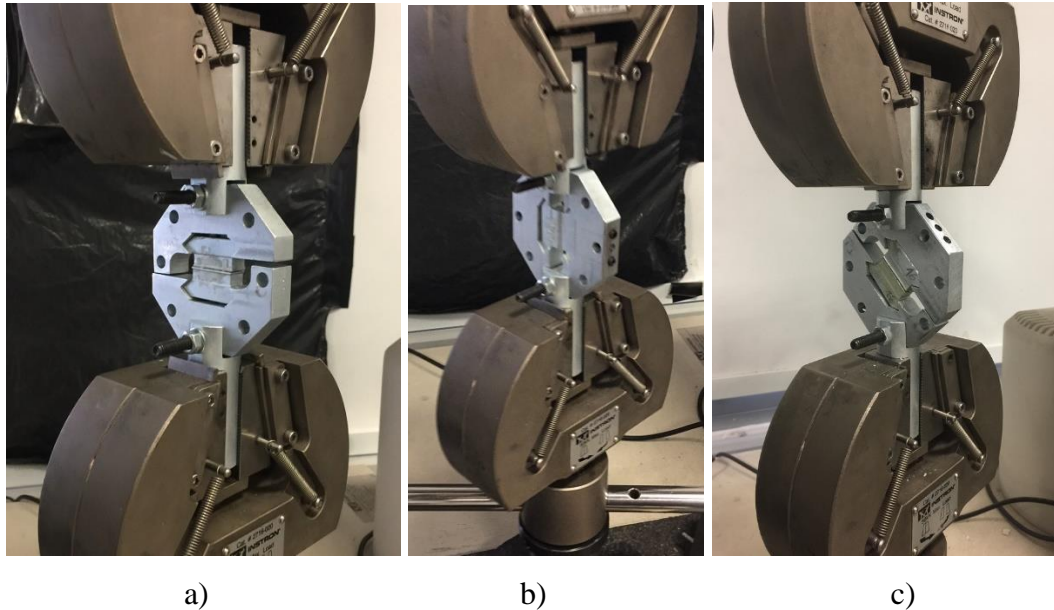


Figura 27: Posicionamento das amostras no dispositivo de Arcan e na máquina universal. a) Ensaio de tração - 0° , b) Ensaio de cisalhamento - 90° , c) Ensaio combinado - 45°

Alguns procedimentos específicos foram adotados para obtenção das curvas de limite de tensão x deformação, bem como para a determinação dos módulos de cisalhamento, de elasticidade e combinado. O alinhamento entre os corpos de prova, o dispositivo e a linha de centro das garras foram garantidos. Para isto foi utilizado um parafuso de regulagem, no projeto do Arcan, para aperto no vínculo em “V”.

Um parafuso de aperto com porca foi previsto nas forquilha do dispositivo de Arcan, para que ele não apresentasse um deslocamento transversal. Os cuidados são importantes e foram previstos inicialmente em fases de testes, para que fossem eliminados do sistema, possíveis problemas causados pelo dispositivo, prevendo que a ruptura ocorresse somente na região da junção adesiva.

- **Tratamento superficial para a reutilização de substratos**

Entre a realização dos ensaios de tração, cisalhamento e esforços combinados, na máquina de ensaio universal, para os dois materiais, EPC-0 e LKA-E-EPC-20, nas 4 espessuras, os corpos de prova utilizados e fraturados, tiveram os substratos metálicos sempre tratados superficialmente, pelo processo de lixamento. Para isso, inicialmente, os corpos de prova foram mantidos em um recipiente com tetrahidrofurano (THF), por 24 horas, no intuito de retirar da

superfície do substrato o resíduo do adesivo fraturado, a partir da sua degradação. Após isso, deixou-se por mais 1 hora na estufa a 80°C, para facilitar a remoção dos resíduos do adesivo na superfície do substrato, e posterior processo de lixamento para remoção completa.

4.2.6 -Terceira parte – Obtenção do envelope de falha pelo critério de Drucker-Prager

O critério de Drucker-Prager foi utilizado para determinar o envelope de falha da junção adesiva. Para isso, os resultados experimentais foram processados, máximas tensões de ruptura em tração e cisalhamento, e utilizados para a simulação do comportamento mecânico utilizando, as equações 3 a 11. Por fim, os resultados teóricos foram comparados com os resultados experimentais.

4.2.7 – Quarta parte – Simulação por elementos finitos da adesão prática

Na última parte utilizou-se o programa computacional ANSYS Workbench 2021 R2, versão estudantil, para prever a adesão prática para cada um dos esforços e para cada uma das espessuras, com base nos valores obtidos experimentalmente pelo dispositivo de Arcan.

Na simulação com o programa computacional, utilizou-se malha do tipo sólida para elementos estruturais tridimensionais (SOLID185). A malha sólida contém elementos sólidos 3D hexaédricos (Hex8) dominantes (aplicados na região de *bulk* da junção adesiva e na região de interfase). Além dos elementos hexaédricos dominantes (que tem a característica de possuir 8 nós no elemento, gerando uma precisão de resposta), também foram aplicados no substrato metálico, malha com elementos do tipo tetraédrico (Tet4), piramidal (Pyr5) e retangulares (Wed6).

As condições de carregamento e as condições de contorno utilizadas nas análises dos elementos finitos são as mesmas utilizadas nos estudos experimentais dos ensaios com o dispositivo de Arcan. O tamanho dos elementos hexaédricos na junção adesiva previu uma melhor adequação, para que na região de interfase houvesse elementos com menor tamanho, e na região do *bulk* elementos com maior tamanho, para uma suavização da malha. Sendo assim, considerou-se um refinamento de malha, com a condição de entrada no programa computacional ANSYS Workbench (*body sizing*), aplicada somente na malha da junção adesiva.

Desta forma, foram previstos na região de interfase, elementos hexaédricos com altura de 150 µm (uma camada em cada interface com o substrato), e para a junção adesiva de maior espessura (800 µm), por exemplo, foram previstas mais outras 3 camadas de espessura, na

região do *bulk* da junção adesiva, resultando 5 camadas de elementos hexaédricos. Para os elementos do substrato metálico foram previstos tamanhos de 4 mm.

Para o modelo de mecânica do contínuo proposto, foram utilizadas as junções adesivas, com característica linearmente isotrópica para uma análise estática, já que nesta parte do trabalho procurou-se observar as propriedades mecânicas relacionadas aos limites de resistência à ruptura, considerando uma adesão prática e falha do tipo coesiva na região do *bulk*.

A região de limite ou região de interfase das junções adesivas é aproximada nesta simulação computacional, pela suavização da malha, a partir da redução do tamanho dos elementos; pois, não existe programa computacional comercial capaz de simular os parâmetros da modelagem matemática, já conhecidos, para a região de interfase.

No entanto, assim como discutido em Diebels e Geringer (2012), a simulação na região da interfase poderia até ser desprezível, à medida que o limite de resistência à ruptura é quase totalmente representado pela região de *bulk* da junção adesiva.

Considerou-se analisar a junção adesiva como um sólido linear, para verificar a aproximação dos dados experimentais, que possui característica de material frágil. A Tabela 2 fornece os detalhes de tamanho do elemento, total de nós e total de elementos para cada uma das condições de ensaio.

A característica de simulação por elementos finitos, também envolveu aplicar o critério de análise estática explícita, utilizada para o critério de aproximação para resultados determinísticos nos elementos, o que facilita o processamento do cálculo.

Outro ponto a ser considerado foi a utilização do critério de von Mises para a obtenção das respostas referentes aos limites de resistência à ruptura e à deformação da junção adesiva. Foi coletado o LR com base em cada uma das forças aplicadas no ensaio uniaxial de tração, quando ocorreu a ruptura da junção adesiva. Assim, foi possível avaliar a simulação por elementos finitos de todas as curvas coletadas dos dados experimentais.

Tabela 2: Detalhes das malhas da simulação dos ensaios mecânicos com o Arcan

Material (α)	Total de nós (Admi.)	Total de Elementos (Admi.)
EPC0-200 (tração/cisal./comb.)	13291	7901
EPC0-300 (tração/cisal./comb.)	47460	25010
EPC0-500 (tração/cisal./comb.)	40320	21382
EPC0-800 (tração/cisal./comb.)	53172	33882
LKA-E-EPC-20-200 (tração/cisal./comb.)	13291	7901
LKA-E-EPC-20-300 (tração/cisal./comb.)	47460	25010
LKA-E-EPC-20-500 (tração/cisal./comb.)	40320	21382
LKA-E-EPC-20-800 (tração/cisal./comb.)	58103	31110

A partir dos resultados de LR para cada junção adesiva e para cada condição de ensaio, estabeleceu-se uma média e obteve-se o desvio padrão. A Figura 28, por exemplo, descreve o LR na condição de tração para o material LKA-E-EPC-20, com espessura de 800 μm .

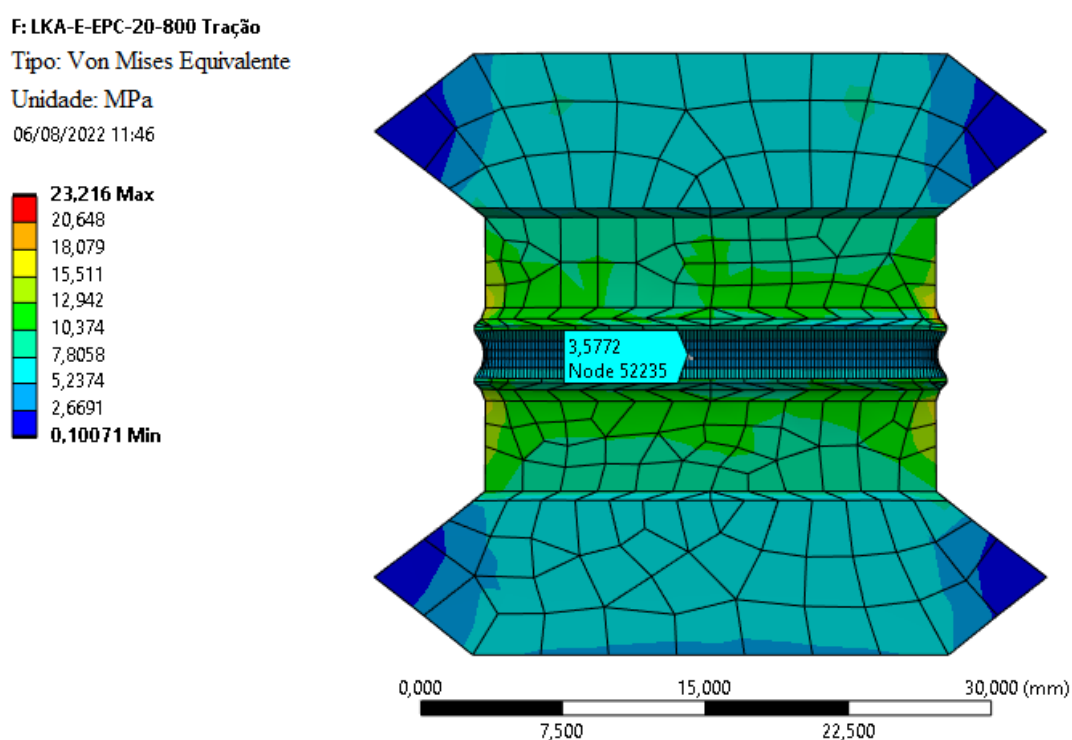


Figura 28: Dado coletado do LR aplicado na junção adesiva.

Unidade: MPa. Fonte: Do autor

Sabe-se, conforme já apresentado, que há diversos critérios de falhas que poderiam ser utilizados, em simulação numérica para a análise de junções adesivas. O critério de von Mises, aplicado diretamente nas amostras do dispositivo Arcan, não é considerado o mais adequado, já que outros critérios, como o critério de envelope de falha, demonstram uma maior viabilidade, pois consideraram também as tensões hidrostáticas.

No entanto, para um efeito de investigar mais de um critério aplicado aos ensaios mecânicos, conforme também feito por Kadam (2014), este trabalho considerou investigar e desenvolver o modelo de simulação numérica, por elementos finitos, utilizando o critério de falha de von Mises, com base na especificidade dos dados experimentais, coletados por meio do dispositivo de Arcan, específicos aos limites de resistência ao cisalhamento, tração e esforços combinados.

O trabalho de Kadam (2014), demonstrou que o critério de von Mises, aplicado para Arcan e o critério de Drucker-Prager, aplicado para o envelope de falha, apresentaram diferenças comparado com os dados experimentais. No intuito de observar tais diferenças, coletaram-se curvas de limites de resistência à ruptura x espessuras aplicadas a estes critérios.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Primeira parte - Caracterização do material LKA e LKA-E

5.1.1 FTIR - ATR

Os espectros de FTIR, das amostras de LKA e LKA-E, podem ser visualizados nas Figuras 29 e 30. As atribuições das principais bandas encontradas foram realizadas com base na literatura, descritas em Dehne *et al.* (2016) e Gouveia *et al.* (2020).

Após a normalização, percebe-se que a banda larga atribuída ao estiramento -OH (3300-3500 cm^{-1}) é mais acentuada em LKA-E, conforme Figura 29. A LKA tem uma alta concentração de hidroxilas, que podem ser de dois tipos, as alifáticas e as aromáticas ou fenólicas. Quando se realiza a síntese com epoxidação, transforma-se principalmente as hidroxilas aromáticas ou fenólicas em anéis oxiranos, gerando uma mudança química do material. A alteração da estrutura química é percebida por uma mudança no espectro, que aparece nas regiões de estiramento de 3300-3500 cm^{-1} .

Ferdosian *et al.* (2016) e Ding *et al.* (2016), demonstraram este fenômeno de mudança de estrutura química, nas hidroxilas, em seus trabalhos. Conforme seus resultados, as hidroxilas fenólicas são mais reativas em relação à epicloridrina, sendo o alvo principal dessa reação, enquanto as hidroxilas alifáticas são menos afetadas. A intensificação da banda nesta região, também pode ter como causa a presença residual de NaOH, utilizado no processo de epoxidação, apesar do processo de lavagem aplicado ao sistema, após a reação.

As bandas de estiramento da ligação CH_2 e de CH_3 são encontradas na região entre 2935-2839 cm^{-1} , conforme Figura 29. No espectro da LKA-E, há a presença de um novo pico na região de 2879 cm^{-1} , que segundo Amim *et al.* (2009), está relacionado ao alongamento vibracional de um novo grupo do tipo CH_x , sugerindo que a estrutura da lignina foi modificada, evidenciado pela reação com a epiclorodrina.

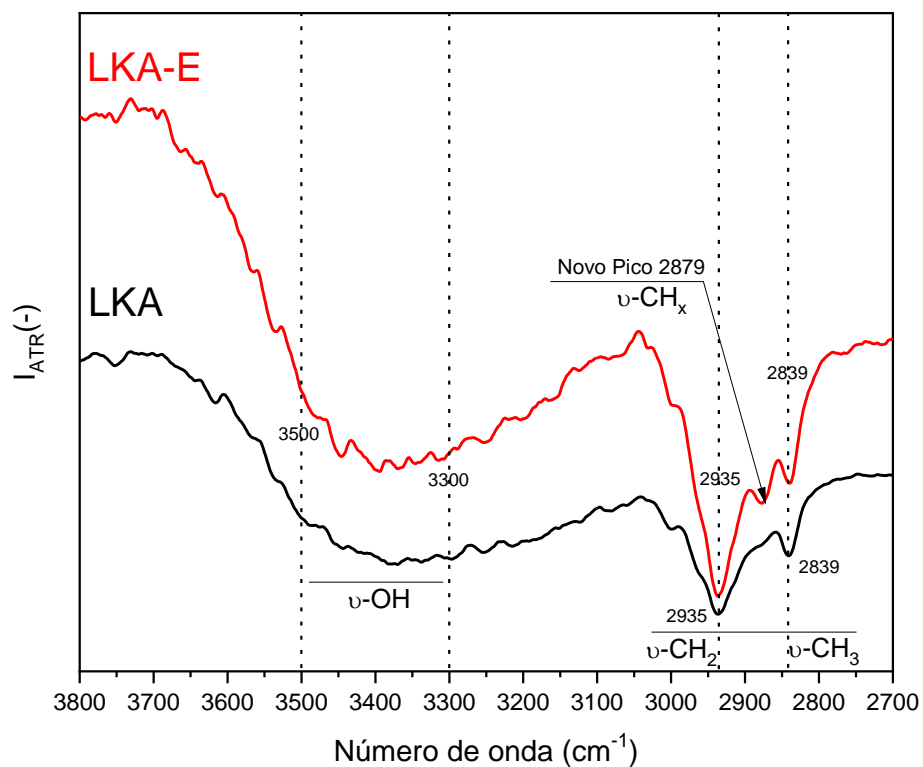


Figura 29: Espectro FTIR para LKA pura e LKA-E normalizada, em 3800-2700 cm⁻¹.

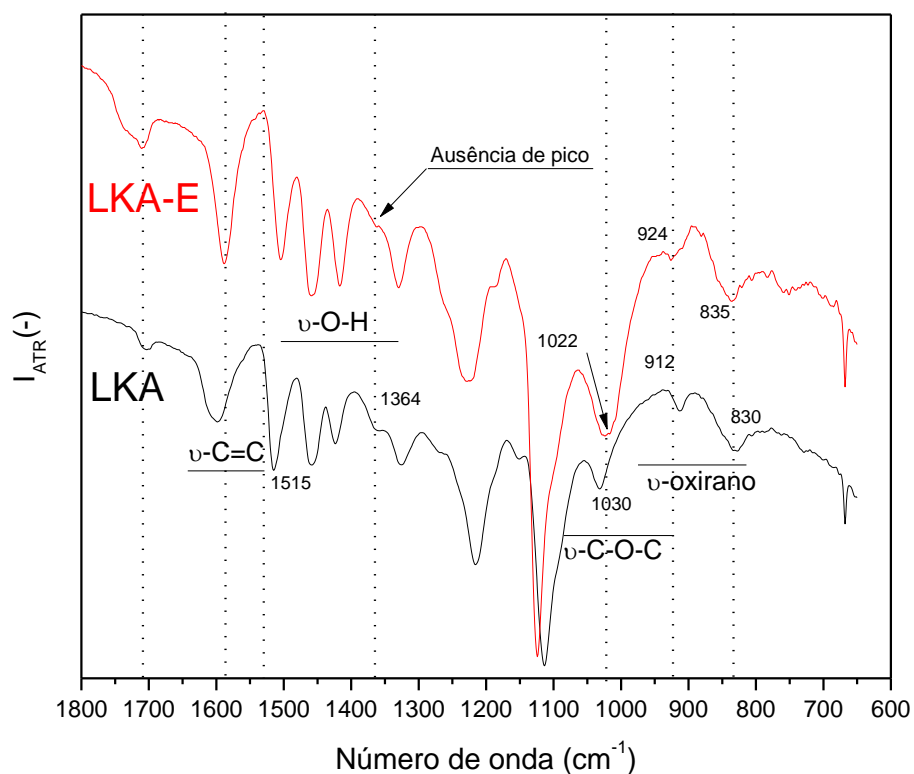


Figura 30: Espectro FTIR para LKA pura e LKA-E normalizada, em 1800-600 cm⁻¹.

Uma das alterações mais importantes que evidenciam a modificação química é o pico centrado em 1364 cm^{-1} . Este pico é atribuído à vibração da hidroxila aromática e apresenta considerável redução após a epoxidação, como indicado na Figura 30, sugerindo que esse grupo reagiu com a epícloridrina. No trabalho apresentado por Gouveia *et al.* (2020), há uma demonstração de que o pico relacionado a vibração —OH aromático, quando há epoxidação da lignina, não é mais visto, situação similar é encontrada neste material.

Nas regiões de banda definidas para a formação de anéis oxiranos, não foram encontradas alterações relevantes, devido à sobreposição de vários picos nesta região. Porém, algumas evidências corroboram a ocorrência da reação de epoxidação, tais como, o pico centrado em 1030 cm^{-1} (oxirano), que apresenta um alargamento após a reação, sugerindo a inclusão de anéis epóxi (GOUVEIA *et al.*, 2020, JABLONSKIS *et al.*, 2018, MALUTAN *et al.*, 2008, MENDIS *et al.*, 2014). Os picos localizados em 912 cm^{-1} e 830 cm^{-1} , que estão mais alargados no LKA-E, também podem estar atribuídos ao anel oxirano (FERDOSIAN *et al.*, 2016, GOUVEIA *et al.*, 2020, JABLONSKIS *et al.*, 2018).

Desta forma, pela análise e comparação dos espectros de LKA e LKA-E, percebe-se um indício de que houve a formação dos grupos associados à epoxidação na lignina, confirmando assim a ocorrência da reação.

5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

As curvas de DSC do segundo aquecimento das ligninas são apresentadas na Figura 31. Após a análise dos resultados, modificações estruturais foram sugeridas por meio da alteração da T_g . De uma forma geral, ocorreram mudanças nos comportamentos térmicos dos materiais. Foi possível coletar a T_g para o material LKA na temperatura de 172°C , temperatura próxima ao encontrado no trabalho de Gouveia *et al.* (2020).

A curva da amostra LKA-E não apresentou evento térmico, diferentemente do observado em LKA, confirmando mudanças moleculares na estrutura da lignina epoxidada. Gouveia *et al.* (2020) também obtiveram estas conclusões, a partir da ausência de eventos térmicos na análise da lignina epoxidada, ou seja, a ausência de pico associado a T_g para a lignina kraft epoxidada. A ausência da T_g na lignina epoxidada foi justificada pelos autores, como resultado de uma reação química entre os grupos oxiranos incorporados e as hidroxilas não modificadas.

Os grupos epóxi adicionados na estrutura da lignina reagiram com os grupos hidroxila, aumentando a massa molar do material e consequentemente sua T_g , para níveis de temperatura

superiores aos medidos neste ensaio, GOUVEIA *et al.* (2020). Este tipo de reação é conhecido e acontece em temperaturas elevadas, neste caso, causado pela rampa de aquecimento no ensaio de DSC.

Desta forma, a ausência do pico relacionado à T_g sugere a formação de grupos oxiranos e efetiva modificação da lignina, corroborando os resultados de FTIR. Em temperaturas acima de 200 °C ocorreu o início da degradação térmica da lignina, conforme já discutido por Moustaqim *et al.* (2018). Buscou-se também avaliar, se ocorreu a mesma degradação térmica com a terceira curva de aquecimento.

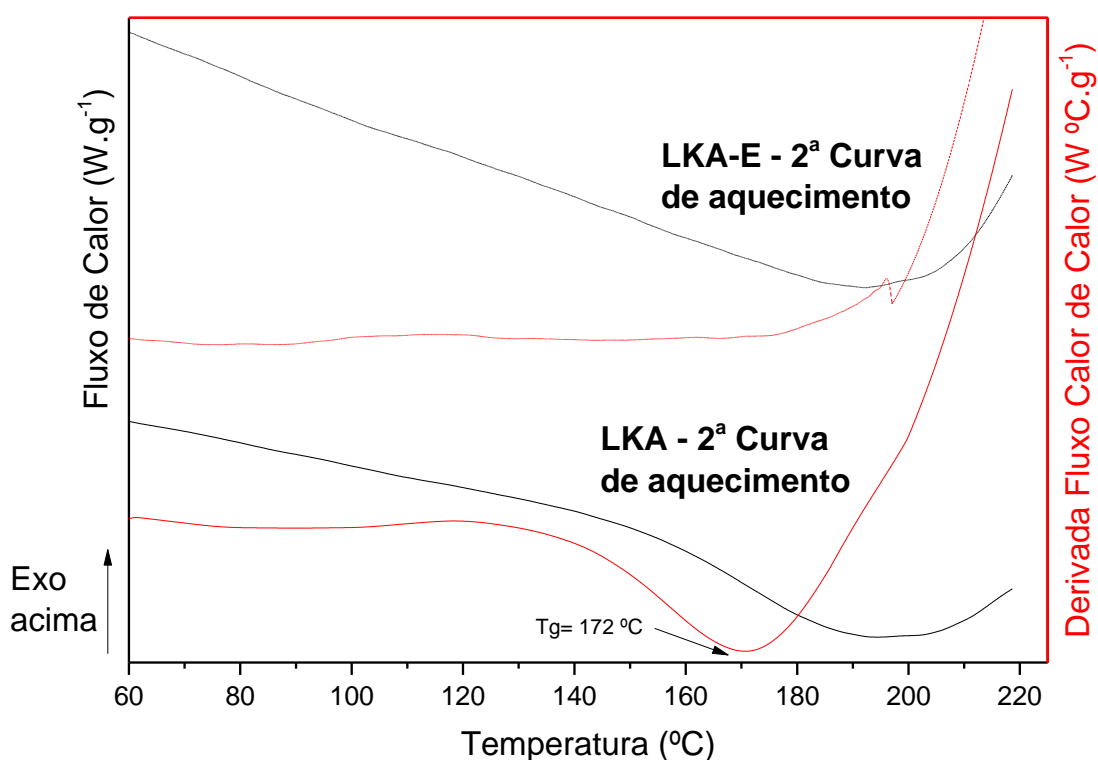


Figura 31: Segunda curva de aquecimento do DSC para a LKA e LKA-E.

A terceira curva de aquecimento do LKA (Figura 32) foi utilizada para confirmar a presença de reações químicas irreversíveis na lignina não epoxidada, após aquecimento a temperatura superior a 200 °C. Ao mesmo tempo, como hipótese, sugere-se que a reação química entre o grupo oxirano e hidroxila não aconteceria na terceira curva, uma vez que devem ter sido consumidos na segunda curva, por meio de uma reação irreversível. A hipótese foi confirmada, uma vez que a curva de fluxo de calor permanece estável após a temperatura de

210 °C, aproximadamente, para a amostra LKA-E, na terceira curva de aquecimento. Por outro lado, a LKA apresenta um evento térmico denominado recondensação, apontando mais uma vez para diferenças estruturais entre as amostras.

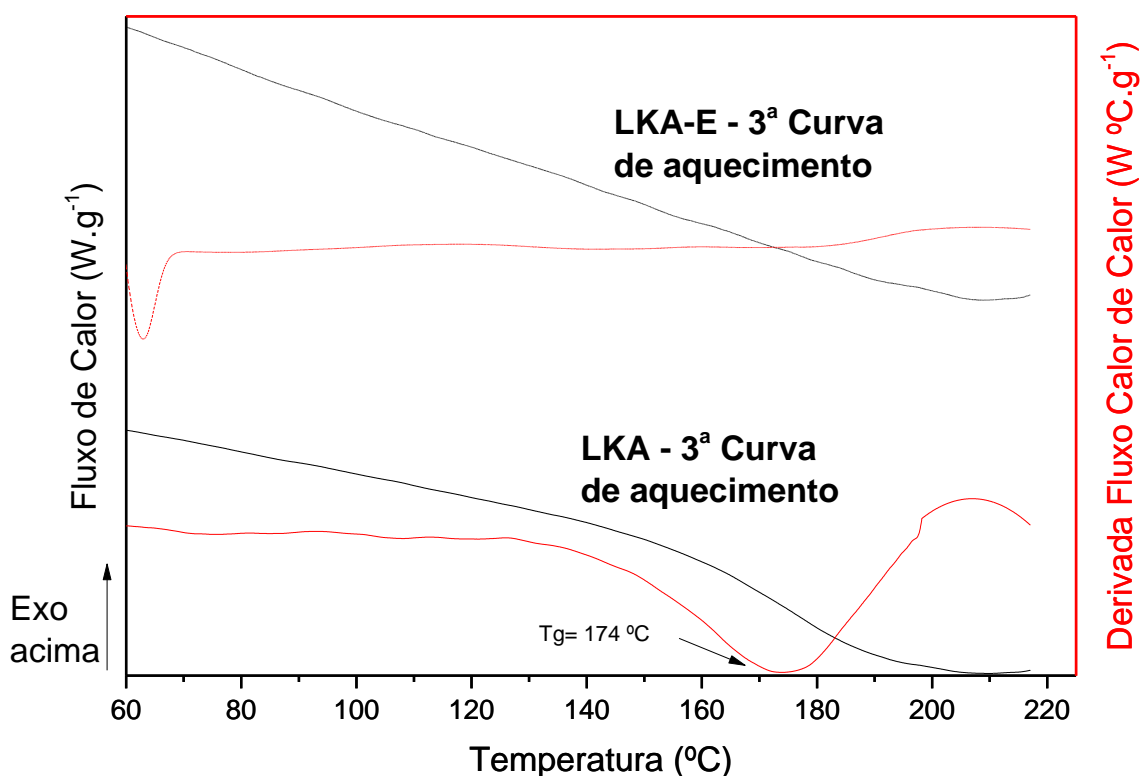


Figura 32: Terceira curva de aquecimento do DSC para a LKA.

Assim, as Figuras 31 e 32 sugerem que o material epoxidado pode estar reagindo entre dois grupos presentes na molécula de lignina epoxidada, a hidroxila reagindo com anel oxirano e formando uma molécula de maior massa molar, na qual a T_g não é mais identificada.

5.2 – Segunda parte - Caracterização dos materiais adesivos desenvolvidos

5.2.1 Ensaio Uniaxial de tração

A Tabela 3 apresenta os resultados de limite de resistência à tração (LRT), módulo de elasticidade (MPa) e alongamento na ruptura (%) para os dois adesivos ensaiados. O Apêndice demonstra os resultados dos dados brutos obtidos no equipamento uniaxial de tração.

Tabela 3: Propriedades mecânicas em tração do EPC-0 e LKA-E-EPC-20.

<i>AMOSTRAS</i>	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento (%)
EPC-0	18,6±0,1	549,7±107,3	4,8±0,4
LKA-E-EPC-20	18,9±1,4	932,41±72,2	3,0±0,2

Um dos parâmetros obtidos a partir deste ensaio é o limite de resistência à tração, que representa a tensão máxima em que o adesivo pode ser solicitado antes de sofrer a ruptura. Os dados apresentados na Tabela 3 apresentaram os valores obtidos com a incorporação de 20% (em massa) de lignina foram equivalentes aos valores de LRT obtidos com o adesivo epóxi não modificado.

O módulo de elasticidade foi afetado de maneira significativa pela incorporação de lignina epoxidada, ou seja, a incorporação de 20% em massa de lignina apresentou maiores resultados, sempre comparando com as amostras de referência, adesivo epóxi não modificado. Os resultados convergem com o trabalho de Ferdosian *et al.* (2016), em que o maior módulo de elasticidade foi encontrado para as amostras com incorporação de lignina não modificada na faixa entre 25 e 50% em massa. Esse aumento do módulo de elasticidade pode estar associado à elevada rigidez da lignina, devido à elevada concentração de anéis aromáticos em sua estrutura.

O alongamento na ruptura apresentou dependência direta da quantidade de lignina modificada incorporada. No caso do material LKA-E-EPC-20, além da diminuição do alongamento na ruptura, ocorreu também o aumento do módulo de elasticidade.

Por fim, a diminuição do alongamento na ruptura, juntamente com a manutenção do LRT e o aumento do módulo de elasticidade sugerem que o epóxi a partir de lignina epoxidada apresente uma maior densidade de reticulação em sua estrutura polimérica, de forma comparativa ao adesivo de referência.

5.2.2 Obtenção do coeficiente de Poisson

Utilizou-se por meio do programa computacional, GOM Correlate, a medição do campo de afastamento entre os pontos pintados, para determinar as deformações que ocorreram durante os ensaios, e consequentemente, calcular o coeficiente de Poisson, conforme corpo de prova da Figura 33. Kosmann *et al.* (2018) já haviam discutido a possibilidade de utilizar o deslocamento de pontos, consequentemente deformação, para a avaliação das propriedades mecânicas de

junções adesivas tubulares por união por topo. As dimensões de deslocamento de cada ponto da imagem foram exportadas manualmente para uma tabela, tornando possível verificar a deformação na direção X e na direção Y, para obtenção do coeficiente de Poisson para cada um dos materiais.

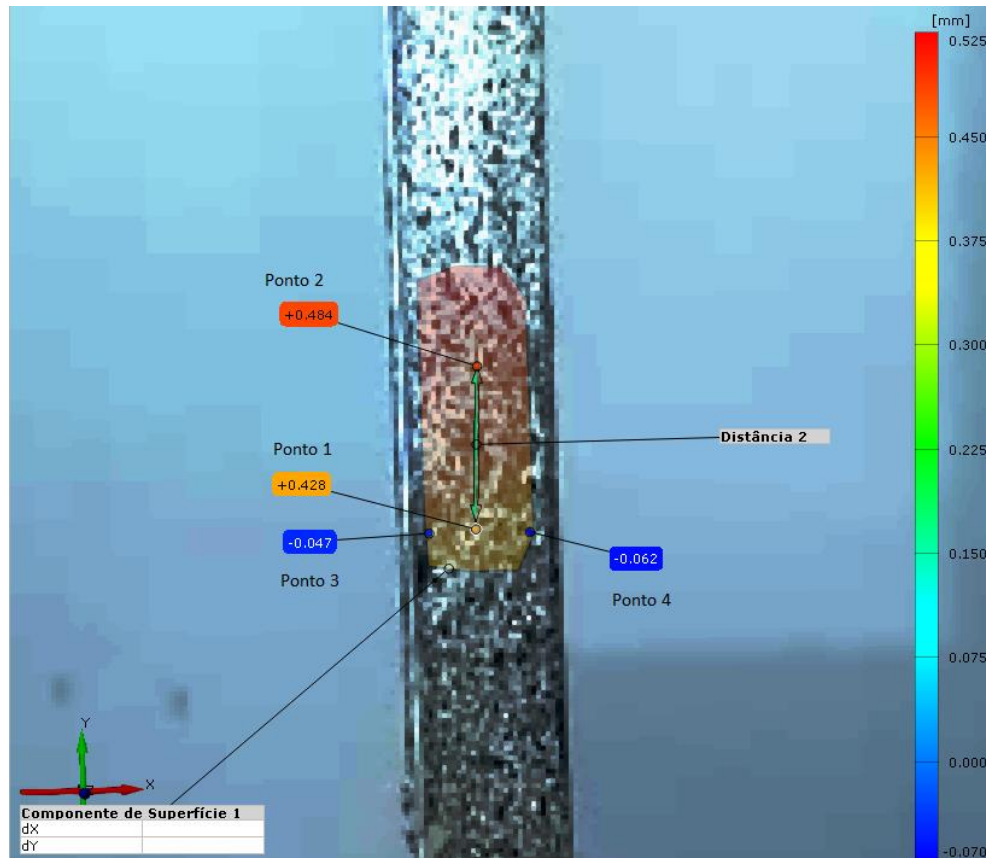


Figura 33: Corpo de prova utilizado para determinação do coeficiente de Poisson, com as devidas marcações requeridas pelo software.

A Tabela 4 apresenta os resultados do coeficiente de Poisson obtidos com a técnica DIC para os dois materiais. Observa-se de uma forma geral que, os coeficientes de Poisson encontrados apresentam um aumento dependente da incorporação da lignina (% em massa). Valores de coeficiente de Poisson na faixa de 0,2 - 0,4 foram reportados na literatura para resinas epóxi. Comparativamente, os resultados encontrados por meio do experimento estão dentro da faixa estabelecida para resinas epóxis na literatura.

Tabela 4: Coeficiente de Poisson para os materiais EPC-0 e LKA-E-EPC-20.

<i>AMOSTRAS</i>	Coeficiente de Poisson (Adm.)
EPC-0	$0,256 \pm 0,02$
LKA-E-EPC-20	$0,345 \pm 0,07$

5.3 – Caracterização da junção adesiva com dispositivo de Arcan

5.3.1 Cisalhamento puro

Neste ponto do trabalho, após a confirmação da modificação da lignina kraft e da quantificação das propriedades mecânicas dos adesivos em estado *bulk*, são apresentados os valores de resistência mecânica da junção adesiva, ou adesão prática. Inicialmente, a adesão prática foi investigada a partir dos resultados obtidos em carregamento de cisalhamento puro, utilizando o dispositivo de Arcan. A partir destas curvas foram coletados os dados de limite de resistência ao cisalhamento (LR_{cis}), deformação na ruptura (γ_{cis}) e módulo de cisalhamento efetivo (G_{cis}) da junção adesiva, para cada uma das espessuras de 200, 300, 500 e 800 μm , conforme demonstrado nas Figuras 34, 35 e 36. Os resultados brutos destas curvas, obtidas no equipamento universal de ensaio uniaxial, com o dispositivo de Arcan para a condição de cisalhamento, estão demonstrados no apêndice.

Na Figura 34 estão apresentados os valores de limite de resistência ao cisalhamento para as junções adesivas (adesão prática) em função da espessura. Conforme pode ser observado, o aumento da espessura da junção adesiva resultou em variações da resistência ao cisalhamento. Inicialmente, houve uma redução acentuada da LR_{cis} com a variação da espessura de 200 para 300 μm , e posteriormente para 500 μm . O aumento adicional na espessura, para 800 μm , apresentou um aumento da resistência ao cisalhamento, principalmente para a junção adesiva com 20% de lignina modificada.

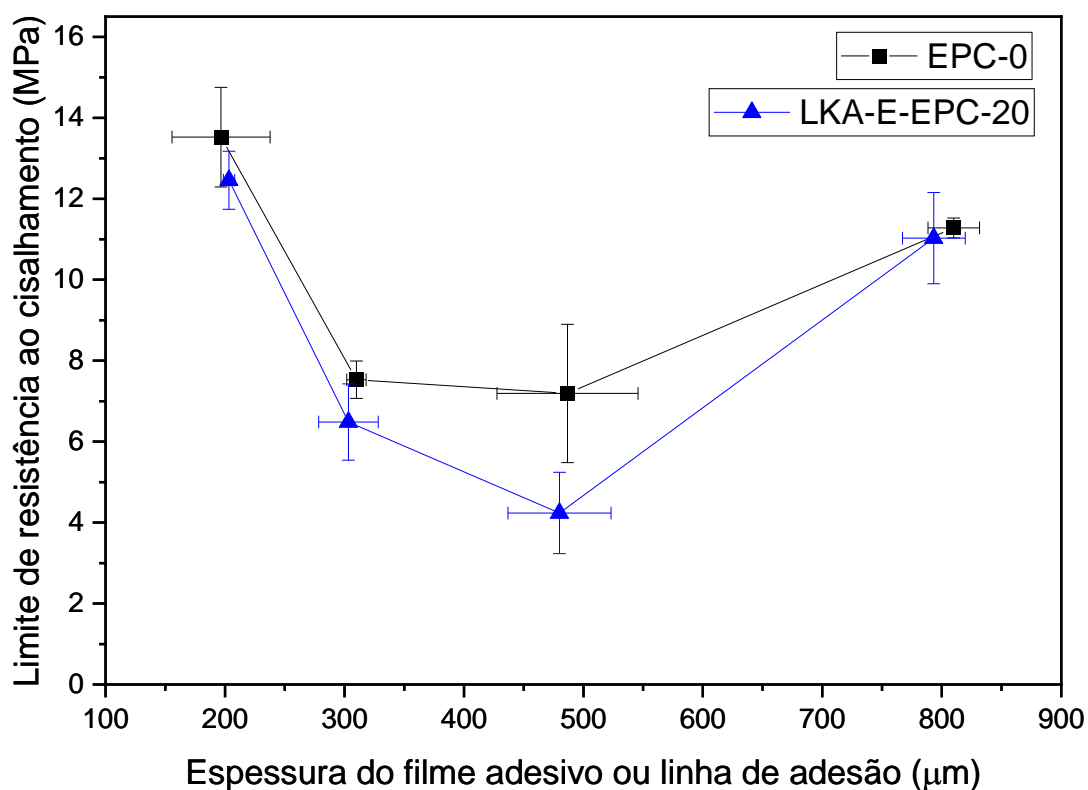


Figura 34: Limite de resistência ao cisalhamento para a condição de carregamento em cisalhamento puro.

De forma geral, a incorporação de lignina epoxidada gerou uma leve redução da resistência ao cisalhamento das junções adesivas, principalmente para as amostras com 500 μm de espessura. Para as outras espessuras, apesar da tendência verificada, há uma clara sobreposição das barras de erro, indicando que os valores de LR_{cis} encontrados para as espessuras de 200, 300 e 800 μm são estatisticamente similares.

A Figura 35 apresenta os resultados de deformação na ruptura da junção adesiva, quando submetida ao esforço de cisalhamento puro. O aumento da espessura da junção adesiva causou uma redução da deformação na ruptura para as amostras com filme adesivo de espessuras de 300 e 500 μm. As amostras com 800 μm voltaram a apresentar níveis de deformação na ruptura similares ao obtido com a menor espessura ensaiada.

Resultados reportados na literatura sobre propriedades macroscópicas (*bulk*), usualmente informam a redução da capacidade de deformação de polímeros após a incorporação de lignina, modificada ou não. Na maior parte das vezes isso ocorre devido à elevada rigidez da estrutura deste biopolímero. No entanto, os resultados apresentados na Figura 35 não convergem com a literatura, uma vez que a adição de lignina resultou em menor deformação na ruptura somente

para as amostras com filme adesivo de 200 μm de espessura. Este comportamento controverso pode estar relacionado à heterogeneidade do filme adesivo de epóxi devido à incorporação de lignina.

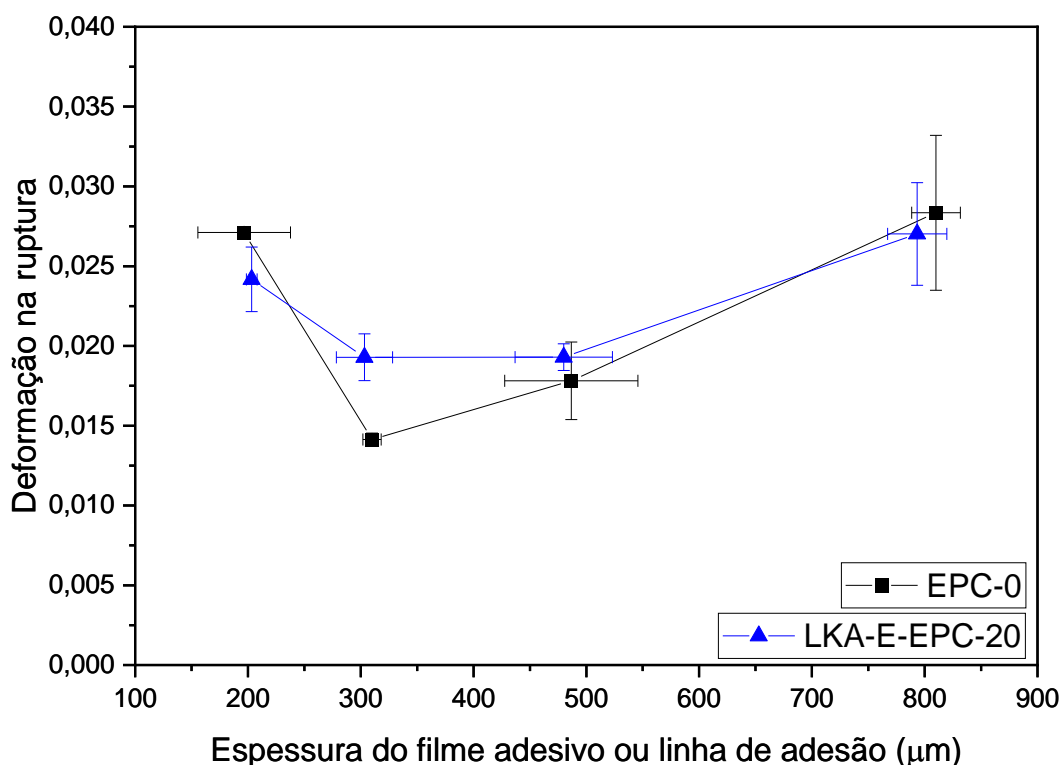


Figura 35: Deformação na ruptura para condição de carregamento em cisalhamento puro.

Por fim, os módulos efetivos de cisalhamento (G_{cis}) foram obtidos a partir da curva média dos diagramas de tensão de cisalhamento x deformação e são demonstrados na Figura 36. Primeiro, o aumento da espessura ocasionou uma redução do módulo de cisalhamento efetivo. A variação da espessura do filme adesivo de 200 até 500 μm reduziu o módulo investigado. Os adesivos com espessura de 800 μm mais uma vez apresentaram resposta mecânica em níveis próximos ao filme de menor espessura (200 μm).

Ao analisar a influência da incorporação de lignina, conforme observado nos resultados de deformação na ruptura, o comportamento do módulo de cisalhamento também não apresentou variação similar ao reportado na literatura, para propriedades de *bulk*. A elevada rigidez da lignina, mesmo modificada, usualmente eleva os níveis dos módulos mecânicos de cisalhamento e elasticidade, uma vez que podem ser diretamente relacionados pelo coeficiente de Poisson.

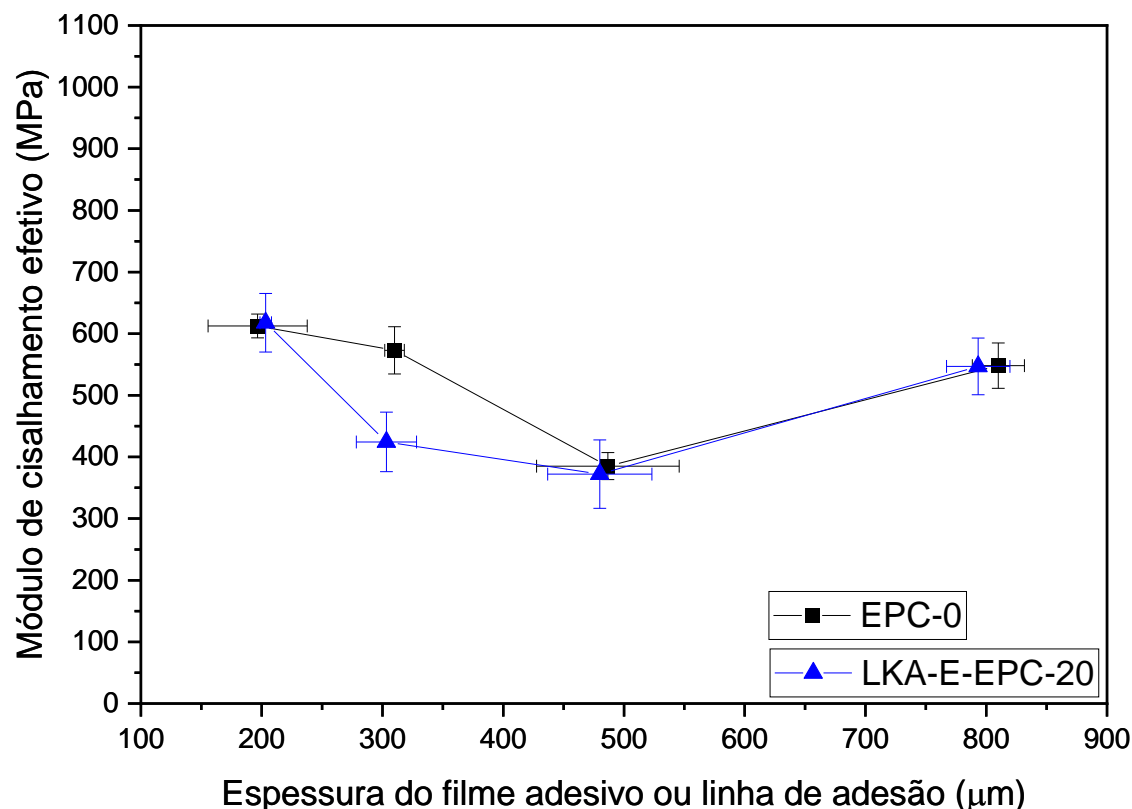


Figura 36: Módulo de cisalhamento efetivo para a condição de carregamento em cisalhamento puro.

5.3.2 Tração uniaxial

Em uma segunda condição de carregamento, foram analisadas as curvas obtidas em tração uniaxial, ensaiadas com o dispositivo de Arcan. A partir destas curvas, foram extraídos os seguintes dados da junção adesiva: limite de resistência à tração (LR_{nor}), deformação na ruptura (ϵ_{nor}) e o módulo de elasticidade efetivo (E_{nor}) para cada uma das espessuras, 200, 300, 500 e 800 μm , conforme apresentado nas Figuras 37, 38 e 39. Os resultados brutos das curvas obtidas para a tração, no equipamento universal de ensaio uniaxial, com o dispositivo de Arcan, estão demonstrados no apêndice.

Na Figura 37 estão apresentados os valores de limite de resistência à tração para as junções adesivas (adesão prática), em função da variação de sua espessura. Inicialmente vale ressaltar que os valores absolutos de LR_{nor} encontrados para os filmes adesivos são significativamente inferiores aos previamente obtidos nos ensaios uniaxiais de tração de acordo com a ASTM D638-1. Essa diferença entre os resultados obtidos indica que as propriedades

dos filmes adesivos ensaiados não são regidas pelas propriedades do *bulk*, previamente obtidas. Uma justificativa para esta diferença entre os comportamentos dos adesivos e do *bulk* pode estar fundamentada na dispersão da lignina em filmes de menor espessura, fator nunca antes reportado na literatura.

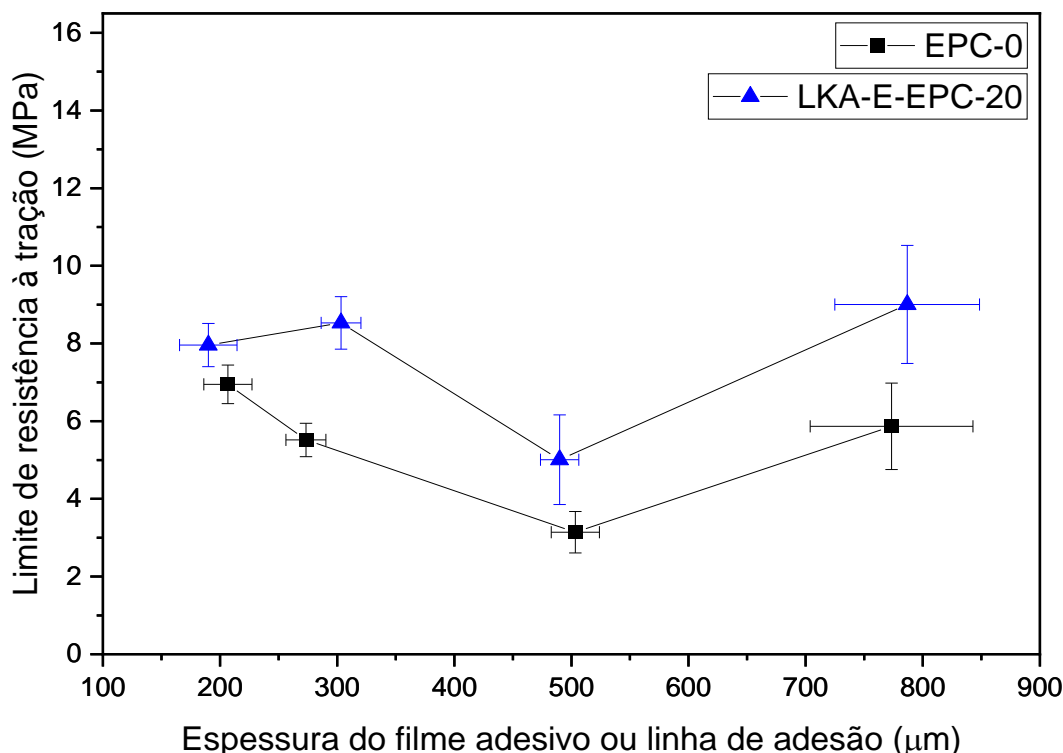


Figura 37: Limite de Resistência à tração para a condição de carregamento em ensaio de tração.

Com apenas uma exceção, a amostra LKA-E-EPC-20 com 300 μm de espessura, a LR_{nor} de todos os filmes adesivos apresentou o mesmo padrão de comportamento que o LR_{cis} , ou seja, uma redução da resistência até 500 μm, com posterior aumento da resistência para a espessura de 800 μm. No entanto, quando solicitado em tração, o adesivo contendo lignina desenvolveu níveis superiores de resistência em comparação com o epóxi referência, divergindo do padrão verificado em cisalhamento, os resultados obtidos em tração também apresentaram diferenças estatisticamente mais significativas, entre as amostras EPC-0 e LKA-E-EPC-20.

A Figura 38 apresenta os resultados obtidos para a deformação na ruptura da junção adesiva (ϵ_{nor}), quando submetida ao esforço de tração uniaxial. Seguindo a mesma tendência verificada no LR_{nor} , a adição de lignina epoxidada aumentou a deformação na ruptura. Esse comportamento pode ser tomado com um indicativo de uma boa interação entre a lignina e a

fase epóxi, afinal quando solicitado em tração o adesivo suportar maiores cargas e deformações. Caso não houvesse uma interação apropriada entre as fases, a lignina poderia atuar como um concentrador de tensões e gerar fratura prematura. Ademais, quando ensaiado na forma de *bulk* de acordo com a ASTM 638-1, o epóxi com 20% de lignina (LKA-E-EPC-20) apresentou uma redução da capacidade de deformação, comparativamente com o material EPC-0. Desta forma, em função da diferença verificada no comportamento do *bulk*, em relação ao LR_{nor} , a deformação da junção adesiva também não é regida pelo comportamento do *bulk*.

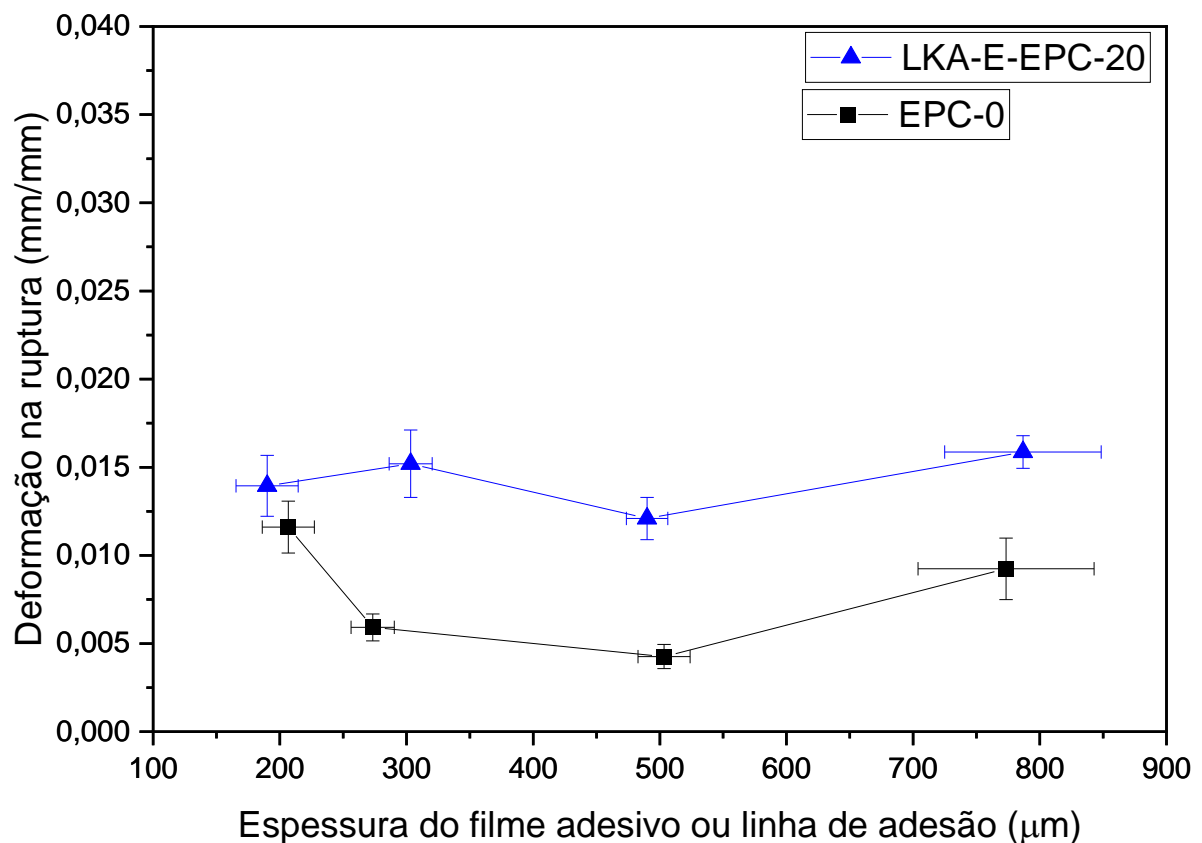


Figura 38: Deformação na ruptura para condição de carregamento em tração.

Os módulos efetivos elásticos (E_{nor}) foram obtidos a partir de curvas médias de tensão normal x deformação das amostras. De modo geral, conforme apresentado na Figura 39, a adição da lignina não resultou em variação significativa do módulo de elasticidade do adesivo.

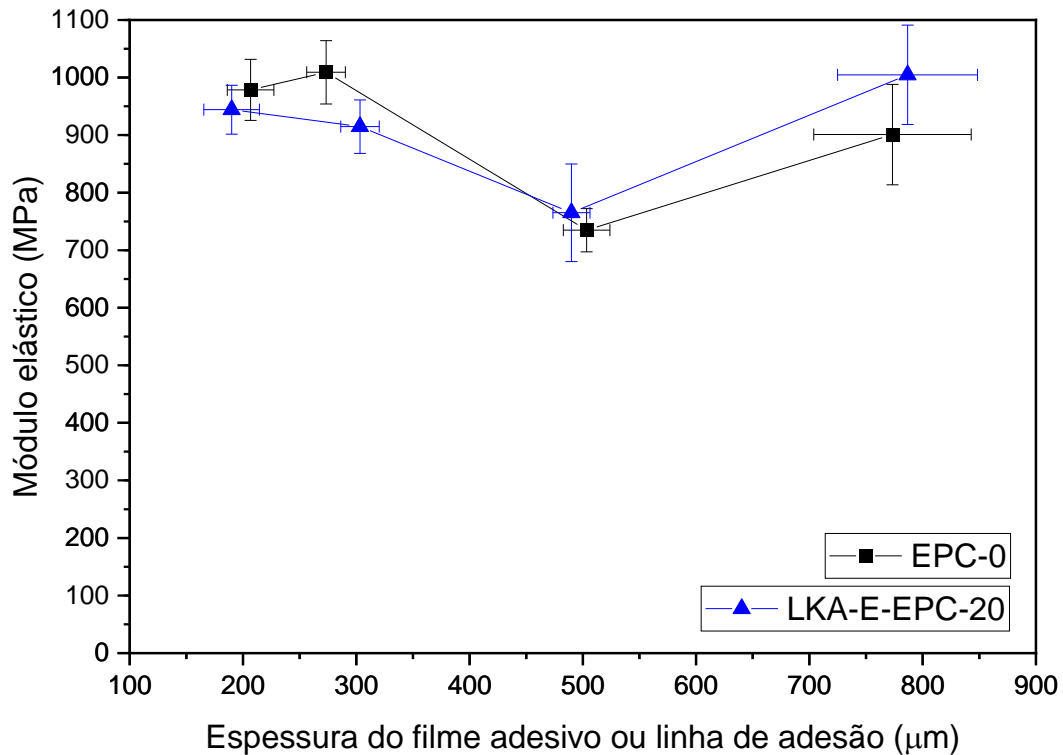


Figura 39: Módulo de elasticidade para a condição de carregamento em tração.

5.3.3 Esforços combinados: cisalhamento e tração

Os resultados experimentais obtidos em condições de carregamento puro, em cisalhamento ou tração, permitem a obtenção de importantes informações sobre o comportamento mecânico dos materiais. No entanto, esses ensaios não representam de forma precisa condições reais de aplicação das junções adesivas, afinal na maior parte das aplicações reais, as junções adesivas são solicitadas em diversas direções, gerando tensões combinadas de tração e cisalhamento.

Visando reproduzir uma condição mais próxima das encontradas em aplicações reais, as junções adesivas foram ensaiadas, combinando esforços de tração e de cisalhamento. A partir das curvas obtidas, foram extraídos os seguintes dados da junção adesiva: limite de resistência a esforços combinados (LR_{comb}), deformação na ruptura (β_{comb}) e módulo combinado efetivo ($E_{G_{comb}}$), para cada uma das espessuras, 200, 300, 500 e 800 μm , conforme demonstrado nas Figuras 40, 41 e 42. Os resultados brutos das curvas obtidas para os esforços combinados, no equipamento universal de ensaio mecânico, com o dispositivo de Arcan, estão apresentados no apêndice na Figura 50.

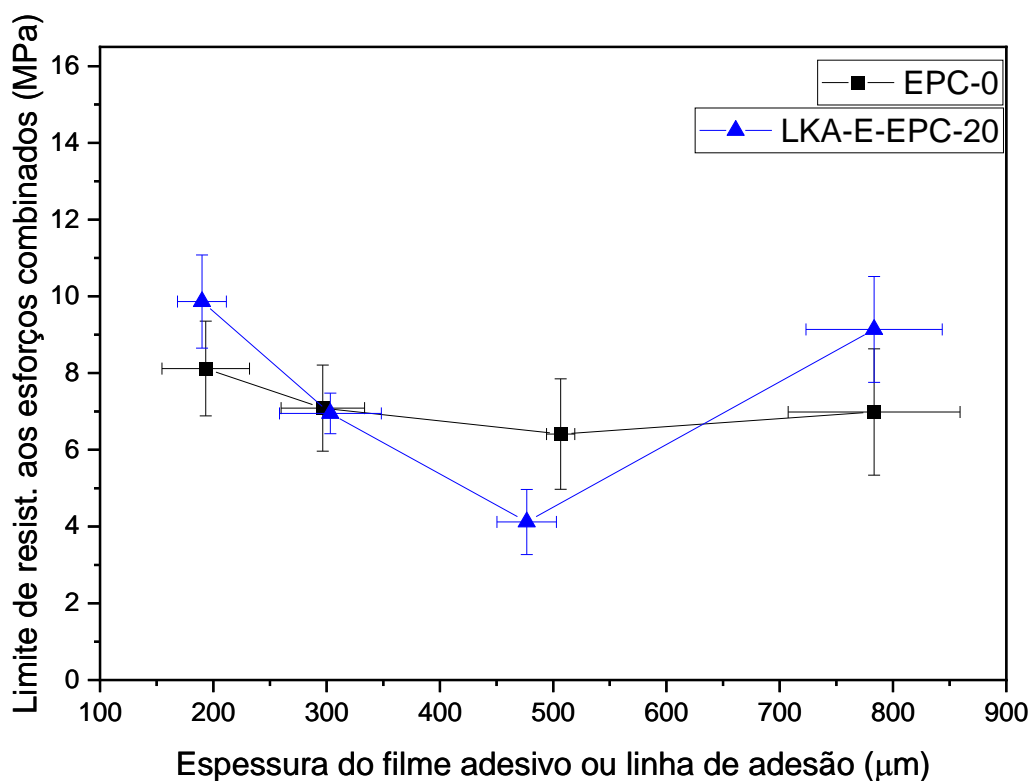


Figura 40: Limite de Resistência à tração para a condição de carregamento em ensaio combinada.

Na Figura 40 estão apresentados os valores de limite de resistência aos esforços combinados, para as junções adesivas (adesão prática), em função da variação de sua espessura. O adesivo epóxi de referência não apresentou variação significativa em função do aumento da espessura dos filmes. Por outro lado, o LKA-E-EPC-20 apresentou uma redução significativa do LR_{comb} nas espessuras de 300 e 500 μm . Posteriormente, com o aumento da espessura da junção adesiva, o LKA-E-EPC-20 voltou a apresentar o mesmo nível de resistência da menor espessura.

A incorporação de lignina, mais uma vez, resultou em maior resistência na ruptura para a amostra de adesivo com 800 μm de espessura, apesar da sobreposição da barra de erro. Mais uma vez também, a menor resistência mecânica foi obtida para o adesivo com espessura de 500 μm .

Em suma, a incorporação de 20% de lignina epoxidada em resina comercial se apresenta como uma aplicação viável para este biopolímero. A incorporação de lignina epoxidada não afetou de maneira significativa a resistência do epóxi em solicitações de cisalhamento. Por outro lado, a adição do biopolímero aumentou a resistência do material quando solicitado em tração

pura, ou esforços combinados, principalmente para os filmes adesivos de maior espessura (800 μm).

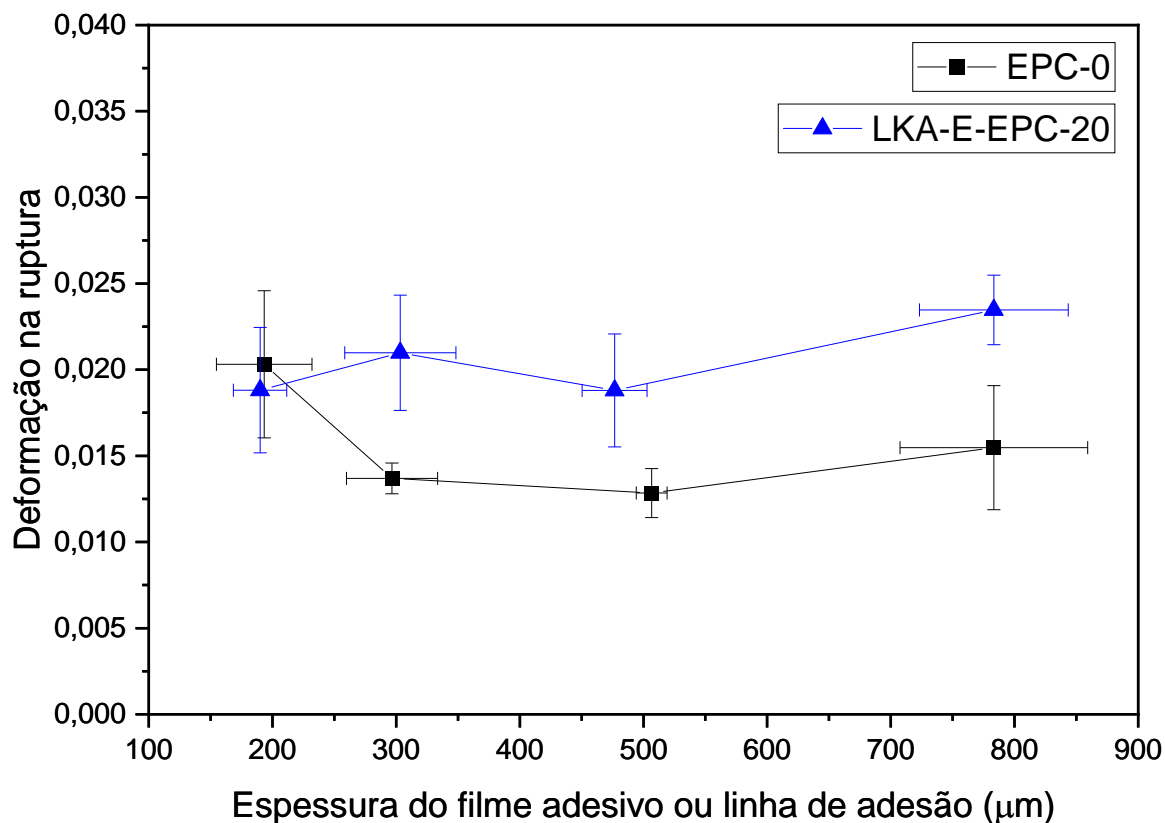


Figura 41: Deformação na ruptura para condição de carregamento em ensaio de esforços combinados.

A Figura 41 apresentou os resultados obtidos da deformação da junção adesiva, quando submetida ao esforço combinado. A adição de lignina epoxidada aumentou a capacidade de deformação da junção adesiva para as amostras com 300, 500 e 800 μm de espessura. A única amostra não afetada pela incorporação de lignina foi o filme adesivo com 200 μm de espessura. Trabalhos reportados na literatura indicam que filmes adesivos a partir de epóxi apresentam o comportamento chamado de *size effect* em espessuras de até aproximadamente 250 μm , fator possivelmente responsável por este comportamento específico. Em suma, a incorporação de lignina epoxidada aumentou a capacidade de deformação dos adesivos, quando solicitados por esforços de tração ou por esforços combinados de tração e cisalhamento.

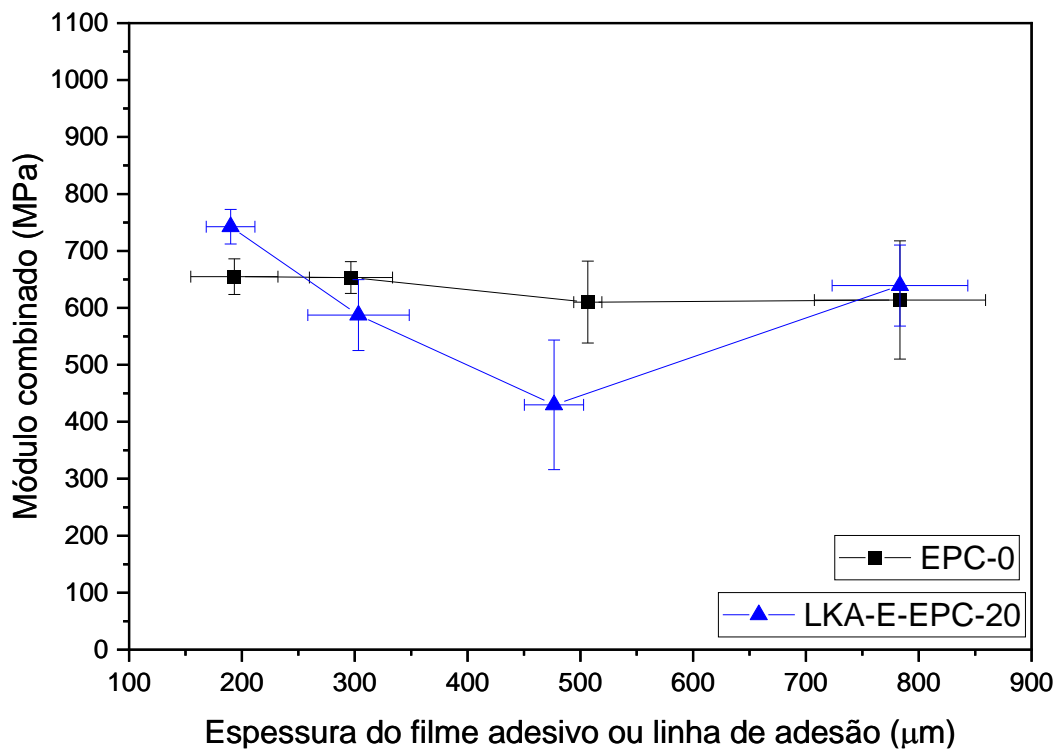


Figura 42: Módulo combinado efetivo para a condição de carregamento em ensaio de esforços combinados.

Os módulos combinados efetivos ($E_{G_{comb}}$) da Figura 42 foram obtidos a partir de curvas médias de tensão de esforços combinados x deformação. De modo geral, o aumento da espessura não afetou o comportamento do epóxi puro, no entanto, reduziu o módulo efetivo do epóxi com lignina até a espessura de 500 μm .

5.4 – Terceira parte - Critério de Drucker-Prager

Os resultados experimentais possibilitaram compreender e comparar as propriedades mecânicas das junções adesivas, com os dois tipos de adesivos produzidos, EPC-0 e LKA-E-EPC-20, aplicados em diferentes espessuras 200, 300, 500 e 800 μm e sob carregamentos específicos.

Neste ponto do trabalho, os resultados experimentais foram aplicados ao modelo teórico, ou critério de Drucker-Prager, para obtenção do envelope de falha destes adesivos, ou seja, a predição de seu comportamento mecânico entre os ângulos ensaiados. A Tabela 5 apresenta os resultados experimentais aplicados ao modelo, de forma a obter os envelopes de falha. Mais especificamente, os valores de LR_{nor} e LR_{cis} foram utilizados para determinação dos parâmetros

λm e βm dos materiais adesivos estudados. Estes parâmetros foram empregados na equação 20, gerando o envelope de falha para todas as condições de adesivos e espessuras ensaiadas. Os envelopes de falha, obtidos pelo critério de Drucker-Prager, estão apresentados na Figura 43.

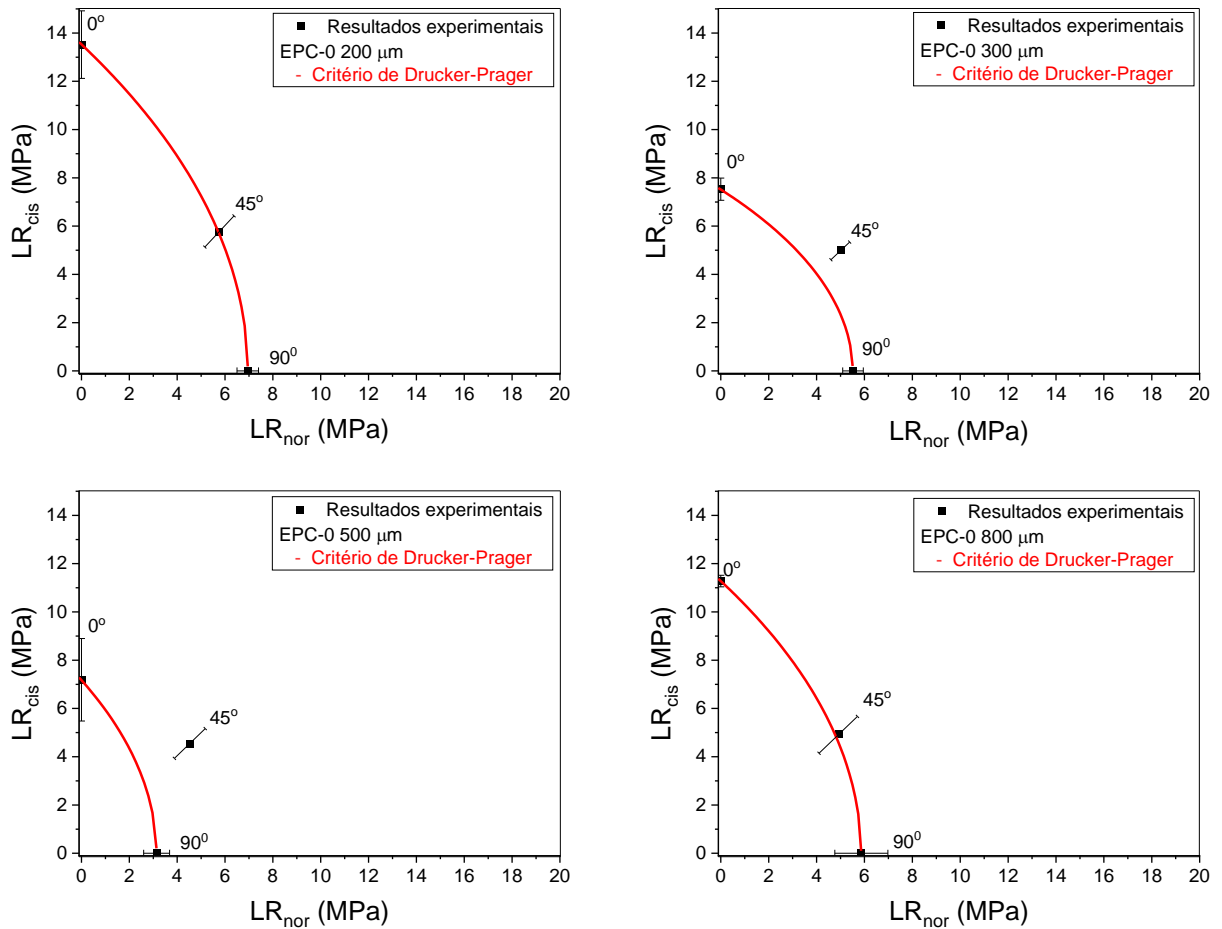
Tabela 5: Resultados experimentais para as 3 condições de EPC-0 e LKA-E-EPC-20.

<i>Ângulo</i>	Material Adesivo	Espessura (μm)	Limite de resistência no Intervalo (MPa)	Desvio padrão (MPa)
0° (cisalhamento)	EPC-0	200	13,52 (LR_{cis})	1,23
45° (combinada)	EPC-0	200	8,12 (LR_{comb})	1,24
90° (tensão normal)	EPC-0	200	6,95 (LR_{nor})	0,45
0° (cisalhamento)	EPC-0	300	7,53 (LR_{cis})	0,46
45° (combinada)	EPC-0	300	7,09 (LR_{comb})	1,12
90° (tensão normal)	EPC-0	300	5,52 (LR_{nor})	0,43
0° (cisalhamento)	EPC-0	500	7,19 (LR_{cis})	1,71
45° (combinada)	EPC-0	500	6,41 (LR_{comb})	1,43
90° (tensão normal)	EPC-0	500	3,14 (LR_{nor})	0,54
0° (cisalhamento)	EPC-0	800	11,28 (LR_{cis})	0,24
45° (combinada)	EPC-0	800	6,98 (LR_{comb})	1,65
90° (tensão normal)	EPC-0	800	5,87 (LR_{nor})	1,11
0° (cisalhamento)	LKA-E-EPC-20	200	12,46 (LR_{cis})	0,72
45° (combinada)	LKA-E-EPC-20	200	9,86 (LR_{comb})	1,21
90° (tensão normal)	LKA-E-EPC-20	200	7,96 (LR_{nor})	0,55
0° (cisalhamento)	LKA-E-EPC-20	300	6,48 (LR_{cis})	0,94
45° (combinada)	LKA-E-EPC-20	300	6,95 (LR_{comb})	0,53
90° (tensão normal)	LKA-E-EPC-20	300	8,53 (LR_{nor})	0,67
0° (cisalhamento)	LKA-E-EPC-20	500	4,24 (LR_{cis})	1,00
45° (combinada)	LKA-E-EPC-20	500	4,11 (LR_{comb})	0,85
90° (tensão normal)	LKA-E-EPC-20	500	5,00 (LR_{nor})	1,15
0° (cisalhamento)	LKA-E-EPC-20	800	11,03 (LR_{cis})	1,13
45° (combinada)	LKA-E-EPC-20	800	9,14 (LR_{comb})	1,38
90° (tensão normal)	LKA-E-EPC-20	800	9,00 (LR_{nor})	1,52

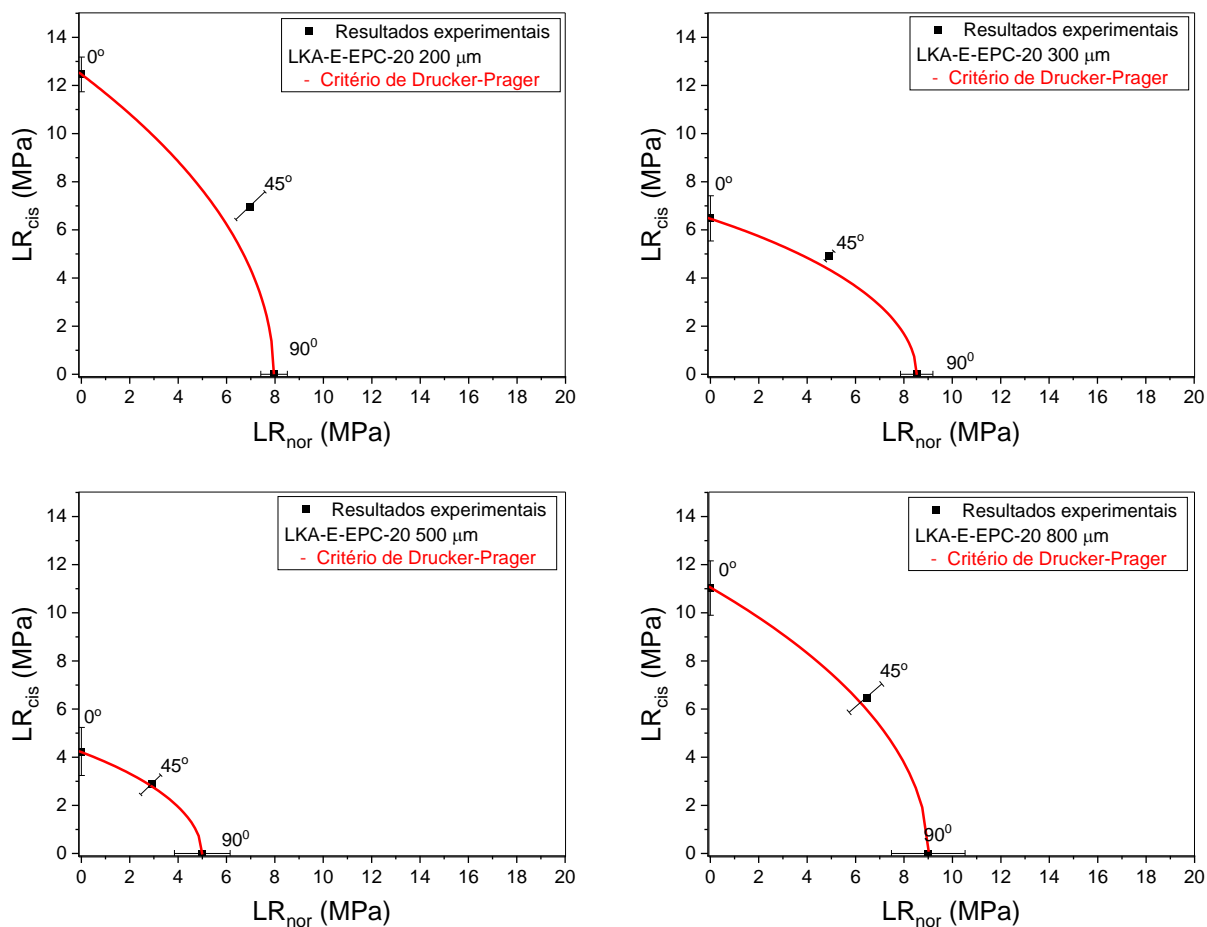
Os envelopes de falha obtidos para as condições EPC-0, nas espessuras de 200 e 800 μm e para o material LKA-E-EPC-20, nas espessuras de 300, 500 e 800 μm , apresentaram

convergência entre os valores experimental e simulado por Drucker-Prager, para a condição de esforços combinados, sugerindo a aplicabilidade do critério para a predição.

As discrepâncias entre os dados experimentais e os dados teóricos, obtidos neste trabalho para carregamentos em ângulo de 45° encontradas para o material EPC-0, nas espessuras de 300 e 500 µm, e para o material LKA-E-EPC-20 na espessura de 200 µm, também foram encontradas para outras espessuras e materiais nos ensaios realizados por Santos e Batalha (2014).



a)



b)

Figura 43: Envelope de falha, obtido a partir do critério de Drucker-Prager, para todas as condições ensaiadas. a) Para o material EPC-0 nas espessuras 200, 300, 500 e 800 μm , b) a) Para o material LKA-E-EPC-20 nas espessuras 200, 300, 500 e 800 μm .

De forma sucinta, os resultados apontam para a aplicabilidade do Critério de Drucker-Prager para a predição do envelope de falha dos adesivos epóxis contendo lignina, com resultados mais próximos do experimental em relação aos dados obtidos a partir do epóxi puro. A maior precisão, convergência entre dados experimentais e teóricos, foi obtida para os adesivos com maior espessura 800 μm . Nesta espessura há a maior influência do *bulk*, e a interface começa cada vez mais ser desprezada com o aumento da espessura, pois há a predominância das propriedades mecânicas contínuas na região do *bulk*.

5.5 – Quarta parte – Modelagem computacional e simulação numérica por elementos finitos

No intuito de comparar os resultados experimentais obtidos com o dispositivo de Arcan, considerando as propriedades mecânicas da região de interfase, que tem o modelo matemático teórico do modelo descrito no capítulo 3.7.3 e da região do *bulk* da junção adesiva, utilizaram-se os dados das curvas experimentais e os dados analisados por FEA.

A maioria dos programas computacionais comerciais tem modelos de simulações numéricas computacionais pré-definidos, como o critério de Tresca e o critério de von Mises, e conforme discutido, apresentam falhas nas análises de junções adesivas, por não considerarem as tensões hidrostáticas. Sendo assim, os dados da modelagem computacional foram coletados para as 24 condições de ensaio (EPC-0 e LKA-E-EPC-20, em três condições de esforços - cisalhamento, tração e esforços combinados; para quatro tipos de espessuras - 200, 300, 500 e 800 μm , sendo que, para cada espessura, foram simuladas, no mínimo, três curvas experimentais).

Os dados foram simulados por elementos finitos, com a utilização do programa computacional ANSYS Workbench, e foram reinseridos nos gráficos de Arcan de limite de resistência na ruptura, de acordo com as Figuras 44, 45 e 46, comparando os resultados experimentais com os resultados de simulação por von Mises.

Assim, para a simulação numérica da modelagem computacional, os dados obtidos dos resultados experimentais, com o dispositivo de Arcan, foram utilizados como dados de entrada das propriedades mecânicas (módulo elástico, de cisalhamento e combinado); e as condições de contorno de fixação e de forças, foram coletadas originalmente dos dados experimentais, na região de ruptura do material, além do coeficiente de Poisson coletado pela técnica DIC.

Na Figura 44, observa-se que o limite de resistência ao cisalhamento para o critério de falha de von Mises, para os materiais EPC-0 e LKA-E-EPC-20, sempre foram maiores do que os valores obtidos experimentalmente, para todas as espessuras, na condição de carregamento em cisalhamento puro. Os resultados encontrados em Kadam (2014), apesar de ter trabalhado com adesivos diferentes, também apresentaram LR simulados maiores do que os dados coletados experimentalmente, em certas condições de carregamento, e menores ou iguais em outras condições, pelo fato de von Mises não considerar as tensões hidrostáticas

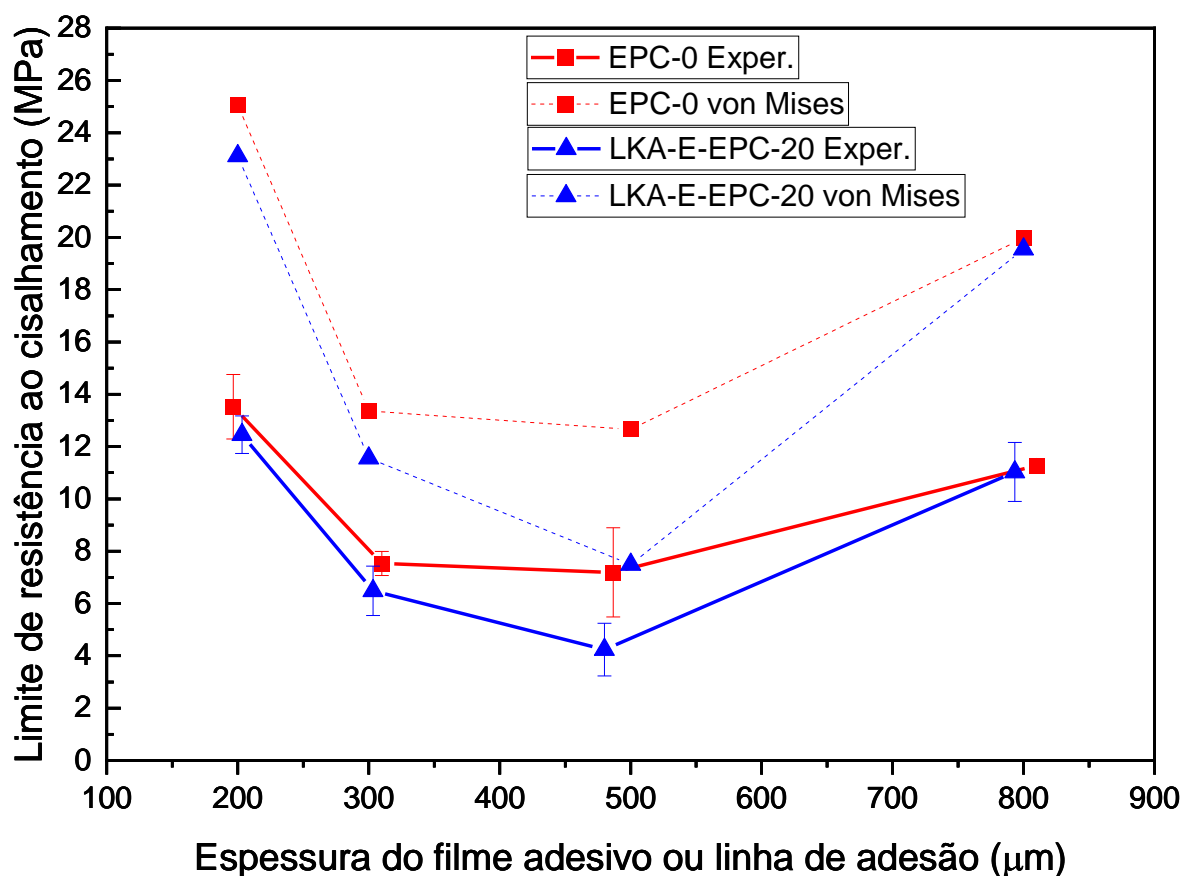


Figura 44: Limite de resistência ao cisalhamento para a condição de carregamento em cisalhamento puro.

A Figura 45 apresenta resultados referentes aos limites de resistência à tração, dos dois materiais adesivos. Observa-se que os resultados de simulação, de LR_{nor} , apresentaram resultados inferiores aos coletados dos resultados experimentais. Além disso, os resultados de simulação numérica para todas as espessuras apresentaram resultados bem próximos, considerando o desvio-padrão para os materiais simulados por von Mises.

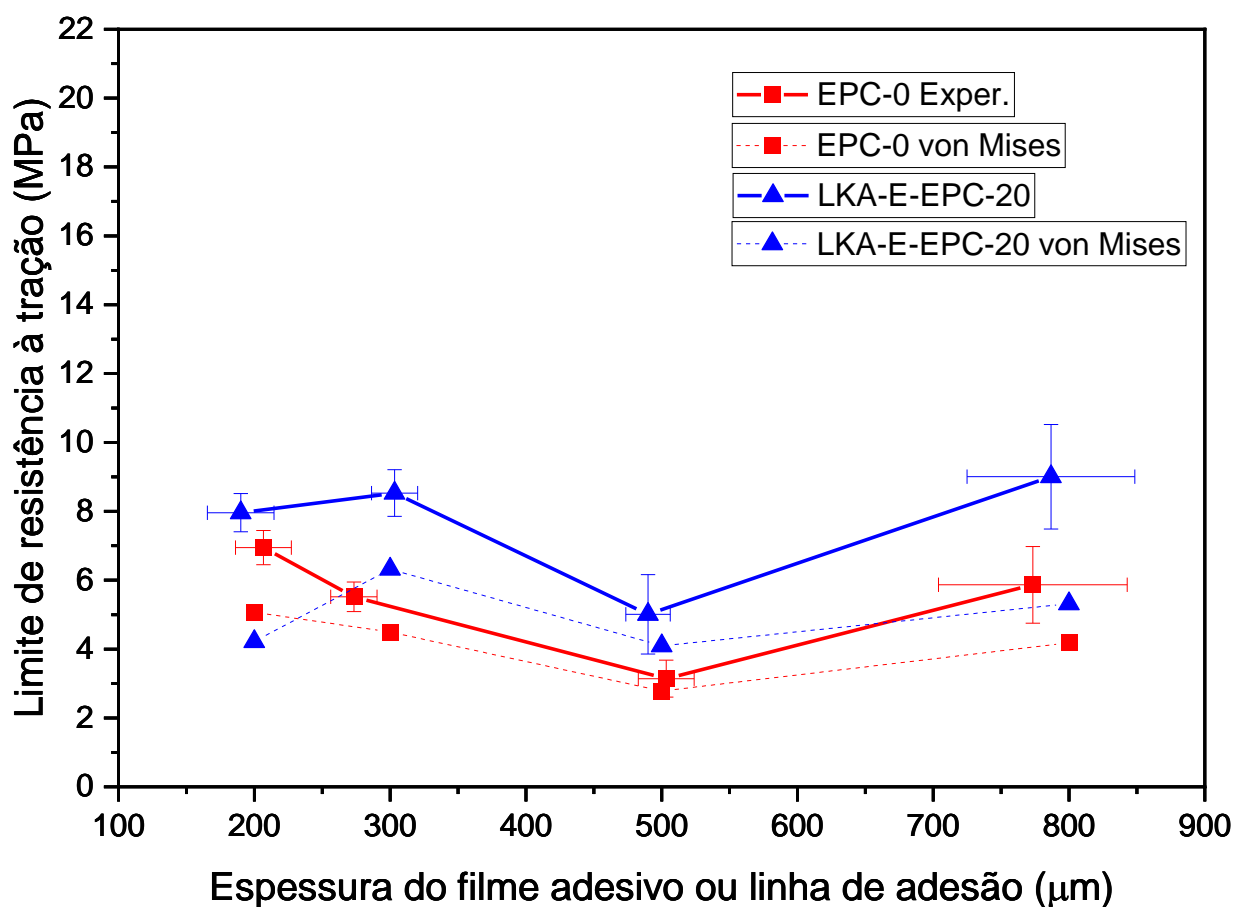


Figura 45: Limite de Resistência na tração para a condição de carregamento em ensaio de tração.

A Figura 46 apresenta os limites de resistência para os esforços combinados. A análise FEA com von Mises constatou um ligeiro acréscimo de valores, comparado com os LR, para os dados coletados experimentalmente. Diferentemente das outras condições de carregamento, esta condição de ensaio de esforços combinados, apresentou uma similaridade entre os dois materiais simulados. Observou-se também uma convergência de resultados entre os dados experimentais e os simulados.

Então, mesmo sabendo-se da problemática do critério de von Mises, por não considerar as tensões hidrostáticas, verifica-se que a condição de carregamento para os esforços combinados, possui os melhores resultados, comparativamente entre os dados coletados experimentalmente e os dados simulados para o LR.

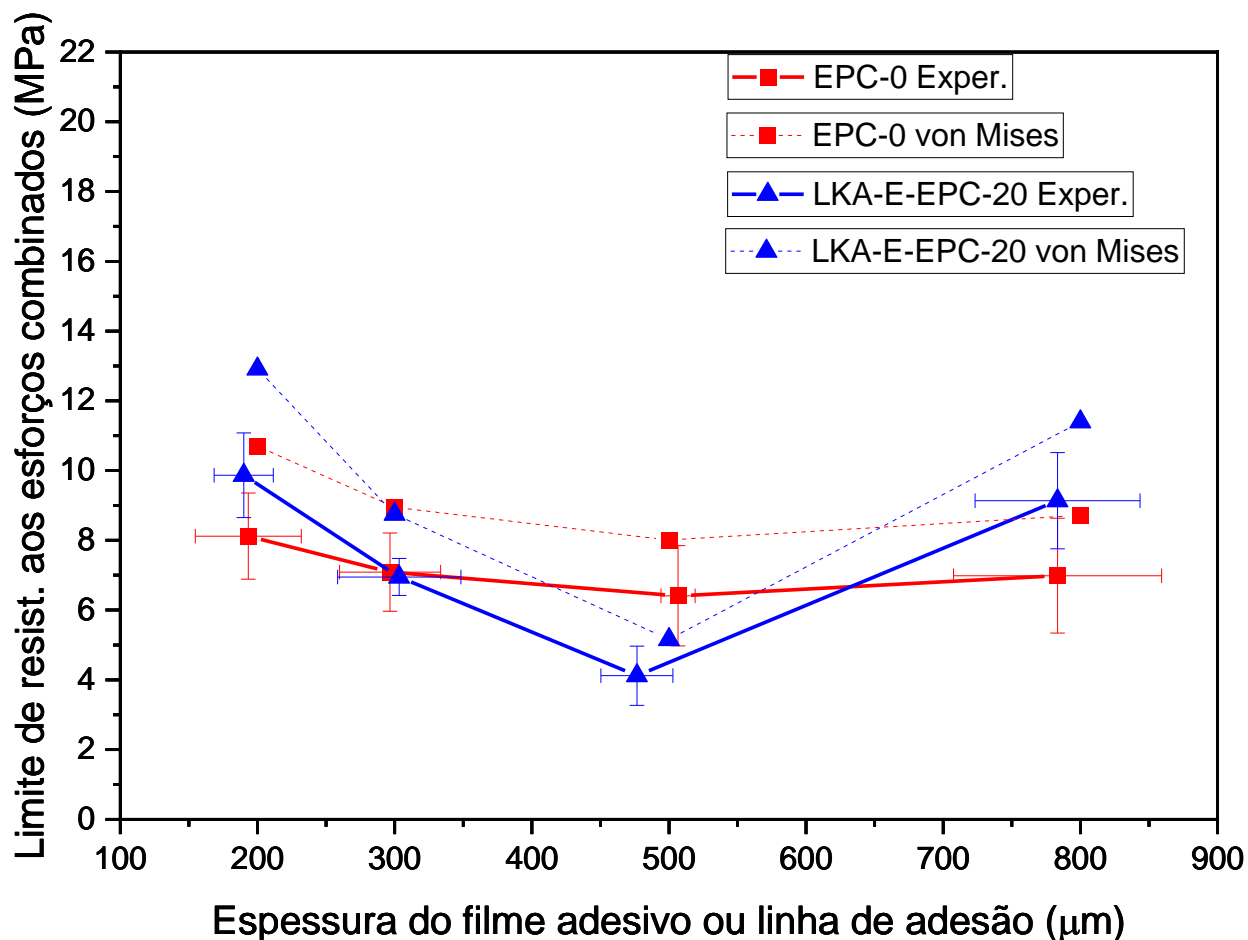


Figura 46: Limite de Resistência para a condição de carregamento em ensaio de esforços combinados.

Na Tabela 6, estão demonstrados os dados dos critérios de falhas por von Mises e os ensaios com o dispositivo de Arcan, para os dois materiais EPC-0 E LKA-E-EPC-20 e para as quatro espessuras 200, 300, 500 e 800 μm. A questão da inexistência de tensões hidrostáticas, do critério de von-Mises, fornece informações que diferenciam os dados coletados experimentalmente.

Analisando os limites de resistência na ruptura (normal, cisalhante e combinada) da Tabela 6, observa-se que na LR_{nor} a junção adesiva com menor espessura (200 μm) apresenta melhores resultados para o material EPC-0; o mesmo ocorre para a LR_{cis} e a LR_{comb} .

A alteração química do epóxi, com a incorporação da lignina, de origem renovável, apresentou resultados satisfatórios, pois, no mínimo, são mantidas as características de propriedades mecânicas dos materiais quando se tem maiores espessuras. Então, mesmo com a

diminuição do LR, em alguns casos, o fato da lignina ser uma fonte renovável, acaba sobrepondo a viabilidade de produção do adesivo.

Tabela 6: Propriedades mecânicas comparativas dos dados coletados experimentalmente e simulação numérica computacional (critério Von Mises) para os materiais EPC-0 e LKA-E-EPC-20.

<i>AMOSTRAS</i>	LR _{nor} (MPa)	LR _{cis} (MPa)	LR _{comb} (MPa)
EPC-0 (200 µm) Exp.	6,95±0,50	13,52±1,23	8,11±1,23
EPC-0 (200 µm) von Mises	5,07±0,34	25,06±2,29	10,69±1,62
LKA-E-EPC-20 (200 µm) Exp.	7,95±0,55	12,46±0,71	9,86±1,21
LKA-E-EPC-20 (200 µm) von Mises	4,22±0,33	23,11±1,33	12,91±1,60
EPC-0 (300 µm) Exp.	5,51±0,43	7,52±0,46	7,08±1,12
EPC-0 (300 µm) von Mises	4,49±0,35	13,35±0,82	8,94±1,41
LKA-E-EPC-20 (300 µm) Exp.	8,53±0,67	6,48±0,94	6,94±0,53
LKA-E-EPC-20 (300 µm) von Mises	6,31±0,50	11,55±1,67	8,74±0,67
EPC-0 (500 µm) Exp.	3,14±0,54	7,19±1,70	6,41±1,43
EPC-0 (500 µm) von Mises	2,79±0,47	12,65±3,00	8,00±1,80
LKA-E-EPC-20 (500 µm) Exp.	5,00±1,15	4,23±1,00	4,11±0,84
LKA-E-EPC-20 (500 µm) von Mises	4,09±0,93	7,49±1,78	5,15±1,06
EPC-0 (800 µm) Exp.	5,86±1,11	11,27±0,24	6,98±1,64
EPC-0 (800 µm) von Mises	4,18±0,79	19,98±0,43	8,71±2,06
LKA-E-EPC-20 (800 µm) Exp.	9,00±1,52	11,03±1,12	9,13±1,37
LKA-E-EPC-20 (800 µm) von Mises	5,32±0,88	19,54±2,00	11,39±1,71

A partir da Tabela 6 e das Figuras 44 a 46, é possível prever e analisar, por meio de simulação numérica computacional, as propriedades mecânicas das junções adesivas; mesmo que sejam desconsideradas as questões hidrostáticas do critério de von Mises e as propriedades mecânicas da região de interfase do material. Portanto, em escala industrial, é possível utilizar programas computacionais para estimar as espessuras dos materiais em cada domínio específico.

Usualmente, de acordo com resultados reportados na literatura, junções adesivas apresentam limites de resistência à tração superiores aos de cisalhamento, divergindo do padrão

encontrado neste trabalho. Visando eliminar qualquer erro experimental possível, os ensaios com o dispositivo de Arcan foram repetidos em dois momentos diferentes ao longo deste doutoramento. Nas duas ocasiões, a modificação da lignina foi realizada para cada conjunto de corpos de prova, assim como a preparação dos adesivos e adesão dos corpos de prova, obtendo nos dois casos, resultados superiores de resistência ao cisalhamento, inclusive para o epóxi puro. Uma vez eliminada a hipótese de erro experimental, uma explicação possível para este evento se apoia na variação das propriedades do adesivo, em função da proximidade do substrato, ou seja, filmes adesivos de reduzida espessura são afetados em suas propriedades, pela proximidade dos substratos.

6 - CONCLUSÕES

Na primeira parte deste trabalho, lignina epoxidada foi desenvolvida e caracterizada. Na segunda parte, os ensaios mecânicos mostraram que a incorporação de 20% em massa de lignina epoxidada à resina DER 311 resultou em adesivos com limites de resistência à ruptura e de deformação na ruptura superiores ao epóxi puro, quando solicitados em condições com componentes de tração, sejam estas: tração pura ou combinada com cisalhamento.

Na terceira etapa, o critério de Drucker-Prager demonstrou aplicabilidade para a predição do comportamento mecânico do adesivo a partir de lignina, pois com a modificação de lignina, praticamente todas as espessuras convergiram para os dados coletados experimentalmente. Este critério pode ser adotado para simulação de propriedades mecânicas, em junções adesivas, que envolvem esforços normais, de cisalhamento e combinados.

A quarta e última etapa uma malha customizada foi apresentada para a simulação do comportamento mecânico da junção adesiva, a partir do critério de von Mises. A modelagem matemática existente foi demonstrada por meio da mecânica do contínuo estendida, porém os parâmetros da interfase ainda não são aplicados em programas comerciais de simulação numérica computacional, possibilitando obter parâmetros analíticos para os resultados coletados experimentalmente, para estes casos. O programa computacional ANSYS Workbench auxiliou o modelamento e a análise por FEA, demonstrando que a condição de carregamento de esforços combinados (cisalhamento e tração), apresentou os resultados mais próximos comparados com os dados coletados.

Portanto, conclui-se que um novo adesivo foi produzido, caracterizado e suas propriedades mecânicas foram investigadas com o dispositivo de Arcan, para coletar dados de esforços normais, cisalhantes e combinado. Um sistema de análise, por técnica de correlação de imagens, possibilitou a obtenção dos coeficientes reais de Poisson dos materiais. O critério de Drucker-Prager se mostrou eficaz para o envelope de falha dos materiais. Além disso, a aplicação industrial foi incorporada ao trabalho, podendo fornecer uma biblioteca finita de dados que podem ser aproximados pelo critério de von Mises, a fim de reduzir o custo de testagem de protótipos e material adesivo gasto em análises dinâmicas experimentais de carrocerias de ônibus.

E, por fim, a obtenção de um novo material com incorporação de lignina, de origem renovável, em substituição a resina epóxi que possui o DGEBA, prejudicial à saúde, foi

desenvolvido, apresentando propriedades mecânicas equivalentes ou melhores para as condições estudadas.

7 – TRABALHOS FUTUROS

Para projetos futuros, sugere-se a continuidade do trabalho na investigação de novas sínteses de adesivos, com novas espessuras, a fim de se ampliar a biblioteca de dados e facilitar a simulação de dados, antes de executar experimentalmente. Isto demonstrará redução de custo e tempo em diversas pesquisas não somente acadêmicas, mas também tecnológicas. Também pode ser investigada a criação de códigos de simulação computacional específicos, para análise da região de interfase das junções adesivas, já que os programas computacionais atuais desconsideram esta análise. E, de acordo com os resultados, pode-se repetir os resultados do ensaio com o dispositivo de Arcan com taxas de velocidade menores, melhorando a viabilidade do envelope de falhas de Drucker-Prager. Além disto, poderia ser criado um algoritmo e testar em um programa computacional, a inserção de parâmetros que prevejam a região de interfase em simulação computacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELLAH, M. Y., HASSAN, M. K., AL-SHWIHI, M. M., *et al.* "CAD design of arcan fixture and finite element simulation based on stress analysis for optimum shear mode", **Journal of Mechanical Engineering Research and Developments**, v. 44, n. 2, p. 185–197, 2021. .

ALFONSO, L., BADULESCU, C., CARRERE, N. "Use of the modified Arcan fixture to study the strength of bonded assemblies for automotive applications", **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 80, n. September 2017, p. 104–114, 2018. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2017.09.014. .

AMIM, J., KOSAKA, P. M., PETRI, D. F. S., *et al.* "Stability and interface properties of thin cellulose ester films adsorbed from acetone and ethyl acetate solutions", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 2, p. 477–483, 2009. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.12.057. .

ARCAN, M., HASHIN, Z., VOLOSHIN, A. "A method to produce uniform plane-stress states with applications to fiber-reinforced materials - A specially designed specimen yields material properties under pure shear or uniform plane-stress conditions", **Experimental Mechanics**, v. 18, n. 4, p. 141–146, 1978. DOI: 10.1007/BF02324146. .

ASTRUC, A., JOLIFF, E., CHAILAN, J. F., *et al.* "Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings", **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 1, p. 158–168, 2009. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.003. .

AZEVEDO, D. F. de O. **Análise Estrutural com ANSYS Workbench**. Mogi das Cruzes, [s.n.], 2015.

BARBOSA, N. G. C., CAMPILHO, R. D. S. G., SILVA, F. J. G., *et al.* "Comparison of different adhesively-bonded joint types for mechanical structures", **Applied Adhesion Science**, v. 6, n. 1, p. 1–19, 2018. DOI: 10.1186/s40563-018-0116-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40563-018-0116-1>.

BESERRA, M. R., SCHIAVINI, J. D. A., RODRIGUES, W. C., *et al.* "O Bisfenol A: Sua Utilização e a Atual Polêmica em Relação aos Possíveis Danos à Saúde Humana", **Revista Eletrônica TECCEN**, v. 5, n. 1, p. 37, 2016. DOI: 10.21727/teccen.v5i1.478. .

BEVERIDGE, A., WHEEL, M., NASH, D. "Computational Modelling and Experimental Characterization of Heterogeneous materials", **Materials with Complex Behaviour**, v. 3, p. 12, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-12667-3. .

BROUGHTON, B., GOWER, M. "Measurement Good Practice Guide No . 47. Preparation and Testing of Adhesive Joints", **National Physical Laboratory**, n. 47, p. 84, 2001. .

CAMPANA, C., LEGER, R., SONNIER, R., *et al.* "Effect of post curing temperature on mechanical properties of a flax fiber reinforced epoxy composite", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 107, p. 171–179, 2018. DOI: 10.1016/j.compositesa.2017.12.029. .

CARPENTER, W. C. "The Journal of Strain Analysis for Engineering Design Communication : GOLAND AND REISSNER WERE", p. 1–4, 1989. DOI: 10.1243/03093247V243185. .

CHOUPANI, N., TORUN, A. R. "Fracture characterization of bonded composites: A comparative study", **Engineering Solid Mechanics**, v. 10, n. 1, p. 109–116, 2022. DOI: 10.5267/j.esm.2021.8.001. .

COGNARD, J., DAVIES, P., GINESTE, B., *et al.* "Development of an improved adhesive test method for composite assembly design", **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 3–4, p. 359–368, 2004. DOI: 10.1016/j.compscitech.2004.09.008. .

COGNARD, J., DAVIES, P., SOHIER, L., *et al.* "A study of the non-linear behaviour of adhesively-bonded", **Composite Structures**, v. 76, n. October, p. 34–46, 2006. DOI: 10.1016/j.compstruct.2006.06.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.06.006>.

COGNARD, J. Y., SOHIER, L., DAVIES, P. "A modified Arcan test to analyze the behavior

of composites and their assemblies under out-of-plane loadings", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 1, p. 111–121, 2011. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.10.012. .

COGNARD, Jean Yves. "Numerical analysis of edge effects in adhesively-bonded assemblies application to the determination of the adhesive behaviour", **Computers and Structures**, v. 86, n. 17–18, p. 1704–1717, 2008. DOI: 10.1016/j.compstruc.2008.02.003. .

CRÉAC'HCADEC, R., SOHIER, L., CELLARD, C., *et al.* "A stress concentration-free bonded arcane tensile compression shear test specimen for the evaluation of adhesive mechanical response", **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 61, p. 81–92, 2015. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2015.05.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.05.003>.

DE BRUYNE, N. "The strength of glue joints", **Aircraft Engineering**, v. 16, p. 115–118, 1944. .

DE SOUSA JUNIOR, R. R., GOUVEIA, J. R., ITO, N. M., *et al.* "Failure prediction of hybrid composite using Arcan's device and Drucker-Prager model", **Polymer Testing**, v. 58, p. 256–261, 2017. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.01.001. .

DEAN, G., CROCKER, L. "The use of finite element methods for design with adhesives", **NPL Measurement Good Practice Guide**, n. 48, 2001. Disponível em: <http://www.adhesivestoolkit.com/Docu-Data/NPLDocuments/P A J/Good Practice Guides/NPL MGPG No 48 Structural Adhesives.pdf>.

DEHNE, L., VILA BABARRO, C., SAAKE, B., *et al.* "Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends", **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 320–328, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.04.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.005>.

DIEBELS, S., GERINGER, A. "Modelling inhomogeneous mechanical properties in adhesive bonds", **Journal of Adhesion**, v. 88, n. 11–12, p. 924–940, 2012. DOI:

10.1080/00218464.2012.725612. .

DIEBELS, S., JOHLITZ, M., STEEB, H., *et al.* "A continuum-based model capturing size effects in polymer bonds", **Journal of Physics: Conference Series**, v. 62, n. 1, p. 34–42, 2007. DOI: 10.1088/1742-6596/62/1/003. .

DIEBELS, S., STEEB, H. "The size effect in foams and its theoretical and numerical investigation", **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 458, n. 2028, p. 2869–2883, 2002. DOI: 10.1098/rspa.2002.0991. .

DIEBELS, S., STEEB, H., POSSART, W. "Effects of the Interphase on the Mechanical Behavior of Thin Adhesive Films-a Modeling Approach", **Adhesion: Current Research and Applications**, p. 319–335, 2006. DOI: 10.1002/3527607307.ch21. .

DING, J., GU, L., DONG, W., *et al.* "Epoxidation modification of renewable lignin to improve the corrosion performance of epoxy coating", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 7, p. 6256–6265, 2016. DOI: 10.20964/2016.07.56. .

DUNCAN, B. "The Hyperelastic Properties of a Polyurethane Adhesive by", n. 4, p. PAJex Report No 4, 2001. .

DUVAL, A., LAWOKO, M. "A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials", **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, n. September, p. 78–96, 2014. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017>.

FAGAN, M. J. **Finite element analysis : theory and practice**. [S.l: s.n.], 1992. Disponível em: <https://lib.ugent.be/en/catalog/rug01:000288014>.

FERDOSIAN, F., YUAN, Z., ANDERSON, M., *et al.* "Synthesis and characterization of hydrolysis lignin-based epoxy resins", **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 295–301, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.07.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.020>.

FERDOSIAN, F., ZHANG, Y., YUAN, Z., *et al.* "Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins", **European Polymer Journal**, v. 82, p. 153–165, 2016. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.07.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.07.014>.

FILHO, A. A. **Elementos Finitos: a base da tecnologia CAE**. 6. ed. São Paulo, [s.n.], 2013.

GHAFFAR, S. H., FAN, M. "Lignin in straw and its applications as an adhesive", **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 92–101, 2014. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2013.09.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.001>.

GIOIA, C., COLONNA, M., TAGAMI, A., *et al.* "Lignin-Based Epoxy Resins: Unravelling the Relationship between Structure and Material Properties", **Biomacromolecules**, v. 21, n. 5, p. 1920–1928, 2020. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c00057. .

GLASSER, W. G., OLIVEIRA, W. De, KELLEY, S. S., *et al.* **Method of producing prepolymers from hydroxyalkyl lignin derivatives**. . [S.l: s.n.]. , 1990

GOLAND, M., REISSNER, E. "The stresses in cemented joints", **Jurnal of Applied Mechanics**, v. 66, p. A17-27, 1944. .

GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., CHAVES DE OLIVEIRA, R., *et al.* "Technological characterization of the new generation of Eucalyptus clones in Brazil for kraft pulp production", **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129–137, 2005. .

GOLDSCHMIDT, F. DIEBELS, S. SCHERFF, F. DEPOLLIER, L. HUACUJA-SANCHEZ, J. POSSART, W. Viscoelasticity in Ageing Joints - Experiments and Simulation. Capítulo B.6. Livro Adhesive Joints. Ageing and Durability of Epoxies and Polyurethanes. Editado por POSSART, W., BREDE, M. Editora Wiley. pag 355-374. 2019

GOUVEIA, Julia R, GARCIA, G. E. S., ANTONINO, L. D. "Epoxidation of Kraft Lignin as a

Tool for Improving the Mechanical Properties of Epoxidation of Kraft Lignin as a Tool for Improving the Mechanical Properties of Epoxy Adhesive", n. May, 2020. DOI: 10.3390/molecules25112513. .

GOUVEIA, Júlia Rocha, DA COSTA, C. L., TAVARES, L. B., *et al.* "Synthesis of Lignin-Based Polyurethanes: A Mini-Review", **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 345–352, 2018. DOI: 10.2174/1570193x15666180514125817. .

HART-SMITH. **Adhesive-bonded double-lap joints**. . NASA, [s.n.], 1973a.

HART-SMITH. **Adhesive-bonded single-lap joints**. . [S.l: s.n.], 1973b.

HAYATI, A. N., EVANS, D. A. C., LAYCOCK, B., *et al.* "A simple methodology for improving the performance and sustainability of rigid polyurethane foam by incorporating industrial lignin", **Industrial Crops and Products**, v. 117, n. February, p. 149–158, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.03.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.006>.

HE, X. "A review of finite element analysis of adhesively bonded joints", **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 4, p. 248–264, 2011a. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2011.01.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.01.006>.

HE, X. "Comparisons of finite element models of bonded joints", **Applied Mechanics and Materials**, v. 66–68, p. 2192–2197, 2011b. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.66-68.2192. .

HEIGHTS, G., KENNETH, R., PHILLIPS, P. E. R. "United States Patent (19)", n. 19, 1981. .

HER, S. C., CHAN, C. F. "Interfacial stress analysis of adhesively bonded lap joint", **Materials**, v. 12, n. 15, 2019. DOI: 10.3390/ma12152403. .

HOFMANN, K. **Synthesis, properties, and morphology of lignin based epoxy resins**. 1991.

229 f. Institute and State university, 1991.

HOFMANN, K., GLASSER, W. G. "Engineering plastics from lignin. 21.1 synthesis and properties of epoxidized lignin- poly (propylene oxide) copolymers", **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 13, n. 1, p. 73–95, 1993. DOI: 10.1080/02773819308020508.

HU, G. K., SCHMIT, F., BAPTISTE, D., *et al.* "Viscoplastic analysis of adhesive joints", **Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME**, v. 63, n. 1, p. 21–26, 1996. DOI: 10.1115/1.2787202. .

IGNJATOVIC, M., CHALKLEY, P., WANG, C. "The Yield Behaviour of a Structural Adhesive under Complex Loading", **Stress: The International Journal on the Biology of Stress**, 1998. Disponível em: <http://dspace.dsto.defence.gov.au/dspace/handle/1947/4296>.

JABLONSKIS, A., ARSHANITSA, A., ARNAUTOV, A., *et al.* "Evaluation of Ligno Boost™ softwood kraft lignin epoxidation as an approach for its application in cured epoxy resins", **Industrial Crops and Products**, v. 112, n. April 2017, p. 225–235, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.12.003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.003>.

JIN, F. L., LI, X., PARK, S. J. "Synthesis and application of epoxy resins: A review", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1–11, 2015. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.

JOHLITZ, M., STEEB, H., DIEBELS, S., *et al.* "Experimental and Numerical Investigation of Size Effects in Polyurethane adhesive sealings", **Technische Mechanik**, v. 28, n. 1, p. 3–12, 2007. .

JOHLITZ, Michael, DIEBELS, S., BATAL, J., *et al.* "Size effects in polyurethane bonds: Experiments, modelling and parameter identification", **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 14, p. 4768–4779, 2008. DOI: 10.1007/s10853-008-2674-2. .

KADAM, S. **Failure criteria for evaluating Strength of Adhesive joints** . 2014. 157 f.

TU Delft, 2014.

KOSMANN, J., KLAPP, O., HOLZHÜTER, D., *et al.* "Measurement of epoxy film adhesive properties in torsion and tension using tubular butt joints", **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 83, n. xxxx, p. 50–58, 2018. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.02.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.02.020>.

KREUZER, R., ROMANOS, G. "Formed-in-place gaskets in powertrain applications - Experimental and numerical evaluation under service conditions", **SAE Technical Papers**, n. 724, 2006. DOI: 10.4271/2006-01-3353. .

KUMAR S., KRISHNAN, S., MOHANTY, S., e NAYAK, S. K. (2018). Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: a review. **Polymer International**, 67(7), 815–839. doi:10.1002/pi.5575

LANGRAND, B., COMBESCURE, A. "Non-linear and failure behaviour of spotwelds: A “global” finite element and experiments in pure and mixed modes I/II", **International Journal of Solids and Structures**, v. 41, n. 24–25, p. 6631–6646, 2004. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2004.06.009. .

LAURICHESSE, S., AVÉROUS, L. "Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers", **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.

LEE, Y. L., WEHNER, T. J., LU, M. W., *et al.* "Ultimate Strength of Resistance Spot Welds Subjected to Combined Tension and Shear", v. 26, n. 3, p. 213–219, 1998. .

LI, R. J., GUTIERREZ, J., CHUNG, Y. L., *et al.* "A lignin-epoxy resin derived from biomass as an alternative to formaldehyde-based wood adhesives", **Green Chemistry**, v. 20, n. 7, p. 1459–1466, 2018. DOI: 10.1039/c7gc03026f. .

LIN, S. H., PAN, J., WU, S. R., *et al.* "Failure loads of spot welds under combined opening and

shear static loading conditions", **International Journal of Solids and Structures**, v. 39, n. 1, p. 19–39, 2001. DOI: 10.1016/S0020-7683(01)00187-1. .

LIU, W., ZHOU, R., GOH, H. L. S., *et al.* "From waste to functional additive: Toughening epoxy resin with lignin", **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 8, p. 5810–5817, 2014. DOI: 10.1021/am500642n. .

LORA, J. H., GLASSER, W. G. "Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials", **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1–2, p. 39–48, 2002. DOI: 10.1023/A:1021070006895. .

MAHNKEN, R., SCHLIMMER, M. "Simulation of strength difference in elasto-plasticity for adhesive materials", **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, v. 63, n. 10, p. 1461–1477, 2005. DOI: 10.1002/nme.1315. .

MALUTAN, T., NICU, R., POPA, V. I. "Lignin modification by epoxidation", **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 1371–1376, 2008. DOI: 10.15376/biores.3.4.1371-13767. .

MENDES, C. N. R. P. "Contribuição ao desenvolvimento de projeto de carrocerias automotivas utilizando adesivo estrutural para junção de chapas metálicas", p. 156, 2005. .

MENDIS, G. P., HUA, I., YOUNGBLOOD, J. P., *et al.* "Enhanced dispersion of lignin in epoxy composites through hydration and mannich functionalization", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 1, p. 1–8, 2014. DOI: 10.1002/app.41263. .

MIRMOHSENI, A., POURTAGHI-ZAHED, H. "Polyamidoamines based on castor oil-styrene co-oligomer/triethylenetetramine as curing agents in high-performance epoxy coatings", **Journal of Applied Polymer Science**, n. October 2019, p. 1–18, 2020. DOI: 10.1002/app.49082. .

MOHAPATRA, P. C., SMITH, L. V. "Characterization of adhesive yield criteria using mixed-mode loading", **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 33, n. 11, p. 1248–1260, 2019. DOI: 10.1080/01694243.2019.1585058. Disponível em:

<https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1585058>.

MOUSTAQIM, M. El, KAIHAL, A. El, MAROUANI, M. El, *et al.* "Thermal and thermomechanical analyses of lignin", **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 9, n. December 2017, p. 63–68, 2018. DOI: 10.1016/j.scp.2018.06.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.06.002>.

MURLIDHAR, H., AIR, N., COMMAND, S. "Stress Analysis of an Adhesive Lap Joint Subjected To Tension , Shear", n. August, 1972. .

NASEEM, A., TABASUM, S., MAHMOOD, K., *et al.* "International Journal of Biological Macromolecules Lignin-derivatives based polymers , blends and composites : A review", **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 296–313, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030>.

NONAKA, Y., TOMITA, B., HATANO, Y. "Synthesis of lignin/epoxy resins in aqueous systems and their properties", **Holzforschung**, v. 51, n. 2, p. 183–187, 1997. DOI: 10.1515/hfsg.1997.51.2.183. .

NORGREN, M., EDLUND, H. "Lignin: Recent advances and emerging applications", **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 409–416, 2014. DOI: 10.1016/j.cocis.2014.08.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2014.08.004>.

ONO, K., TANAIKE, O., ISHII, R., *et al.* "Solvent-Free Fabrication of an Elastomeric Epoxy Resin Using Glycol Lignin from Japanese Cedar", **ACS Omega**, v. 4, n. 17, p. 17251–17256, 2019. DOI: 10.1021/acsomega.9b01884. .

PINEDA, A. F. E. **propriedades Mecânicas, adesivas e adosroção de água de polímeros epoxídicos**. 2014. Universidade Federal de Itajubá, 2014.

POSSART, W., BREDE, M. **Adhesive joints - Ageing and Durability of Epoxies and Polyurethanes**. Weinheim, Germany, [s.n.], 2019.

RAQUEZ, J. M., DELÉGLISE, M., LACRAMPE, M. F., *et al.* "Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review", **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 4, p. 487–509, 2010. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001. .

SANTOS, Demétrio Jackson dos. **Estudo experimental da resistência mecânica de junções adesivas**. 2007. 1–143 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

SANTOS, Demetrio Jackson dos, BATALHA, G. F. "Failure criterion for adhesively bonded joints using Arcan's experimental method", **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 441–445, 2014. DOI: 10.1590/0104-1428.1485. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282014000400006&lng=en&tlng=en.

SHANG, X., MARQUES, E. A. S., MACHADO, J. J. M., *et al.* "Review on techniques to improve the strength of adhesive joints with composite adherends", **Composites Part B: Engineering**, v. 177, n. July, p. 107363, 2019. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107363. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107363>.

SIMIONESCU, C. I., RUSAN, V., MACOVEANU, M. M., *et al.* "Lignin/epoxy composites", **Composites Science and Technology**, v. 48, n. 1–4, p. 317–323, 1993. DOI: 10.1016/0266-3538(93)90149-B. .

TAVARES, L., STILHANO, C. R., BOAS, V. "Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignin and modified castor oil", n. August, 2016. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.86. .

TSAI, M. Y.; OPLINGER, D.W.; MORTON, J. "Improved Theoretical Solutions for adhesive lap joints", **International Journal Solids Structures**, v. 35, n. 12, p. 1163–1185, 1998. .

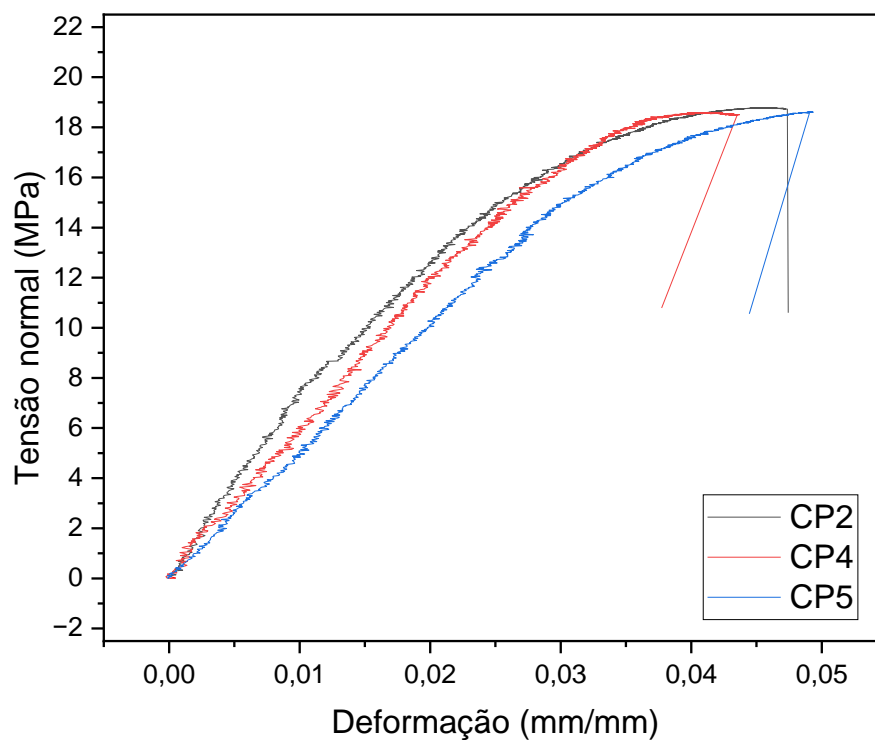
VOLKERSEN, O. "Luftfahrtforschung", v. 15, p. 41–47, 1938. .

VOLOSHIN, a., ARCAN, M. "Failure of Unidirectional Fiber-Reinforced Materials—New

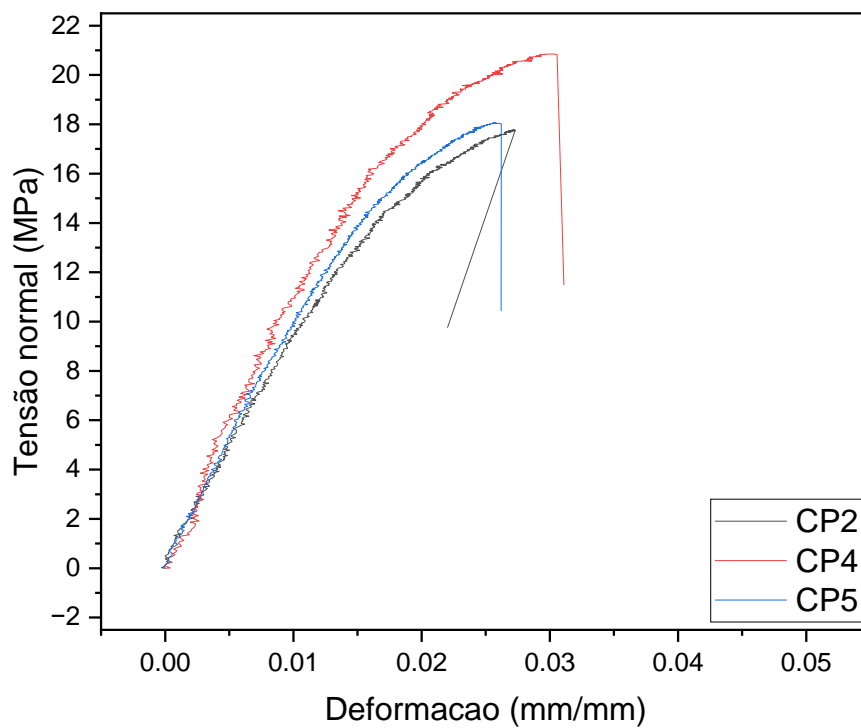
Methodology and Results", **Experimental Mechanics**, v. 20, n. 8, p. 280–284, 1980. DOI: 10.1007/BF02328412. .

XU, C., FERDOSIAN, F. "Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials", **Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials**, n. i, p. 133–156, 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-54959-9. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9_8http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-54959-9_5

APÊNDICE

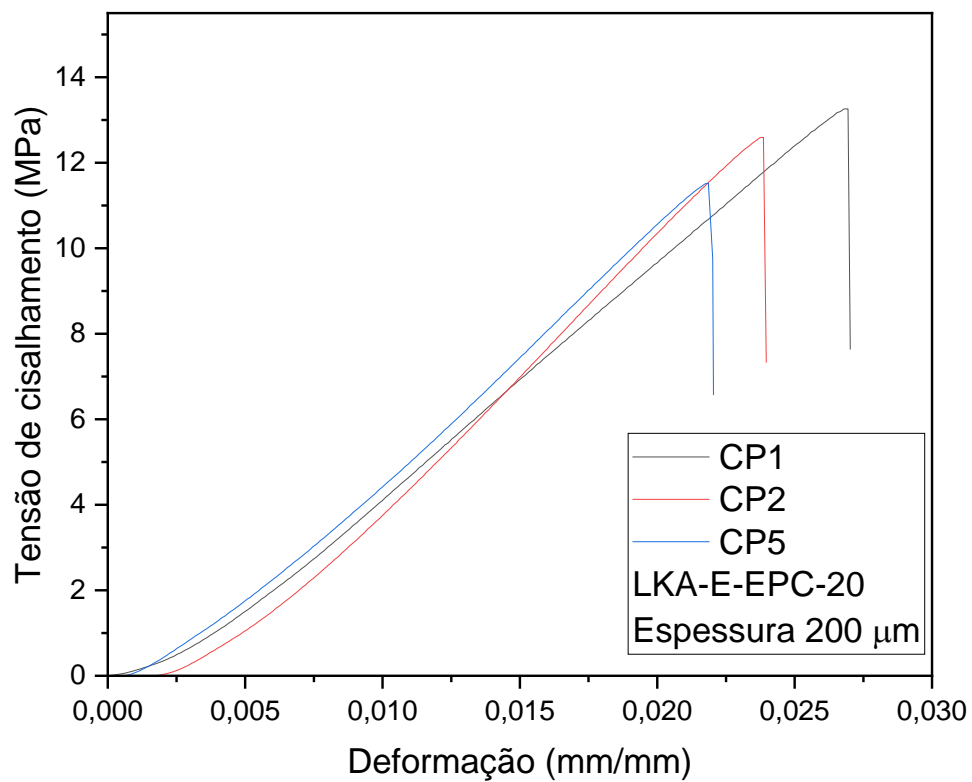
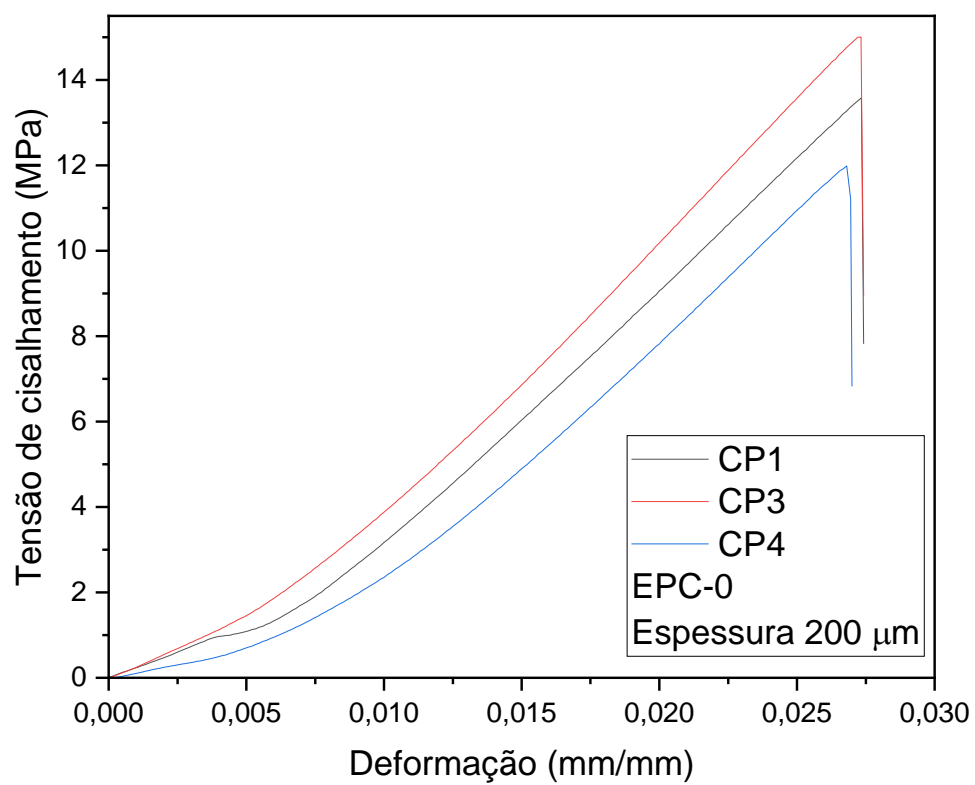


a)

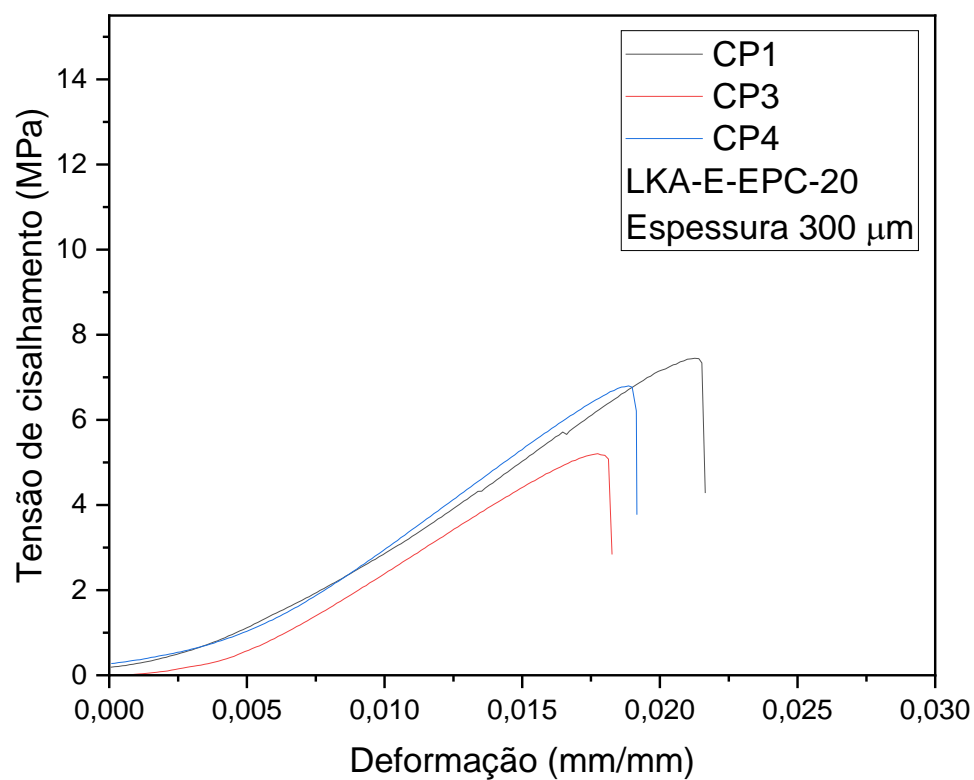
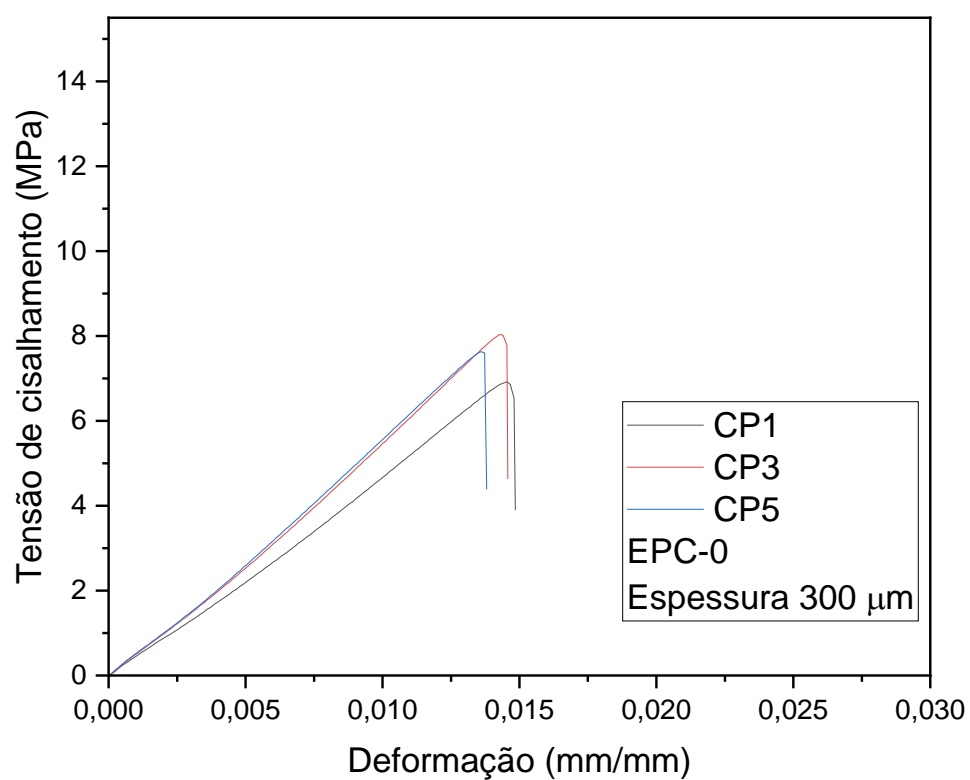


b)

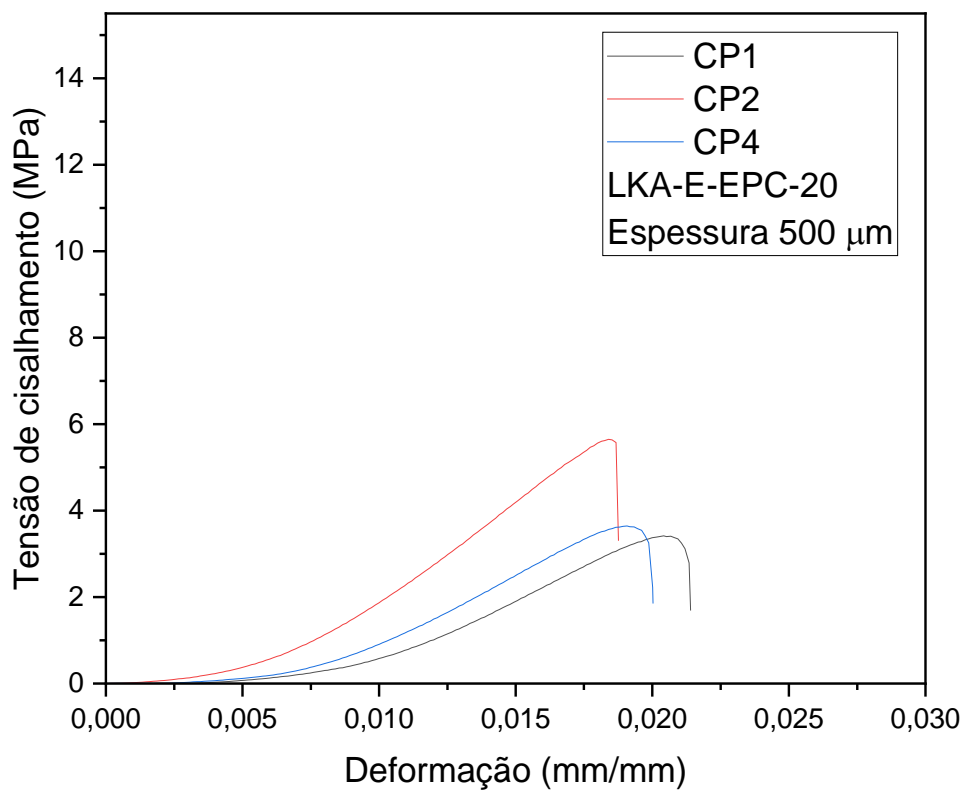
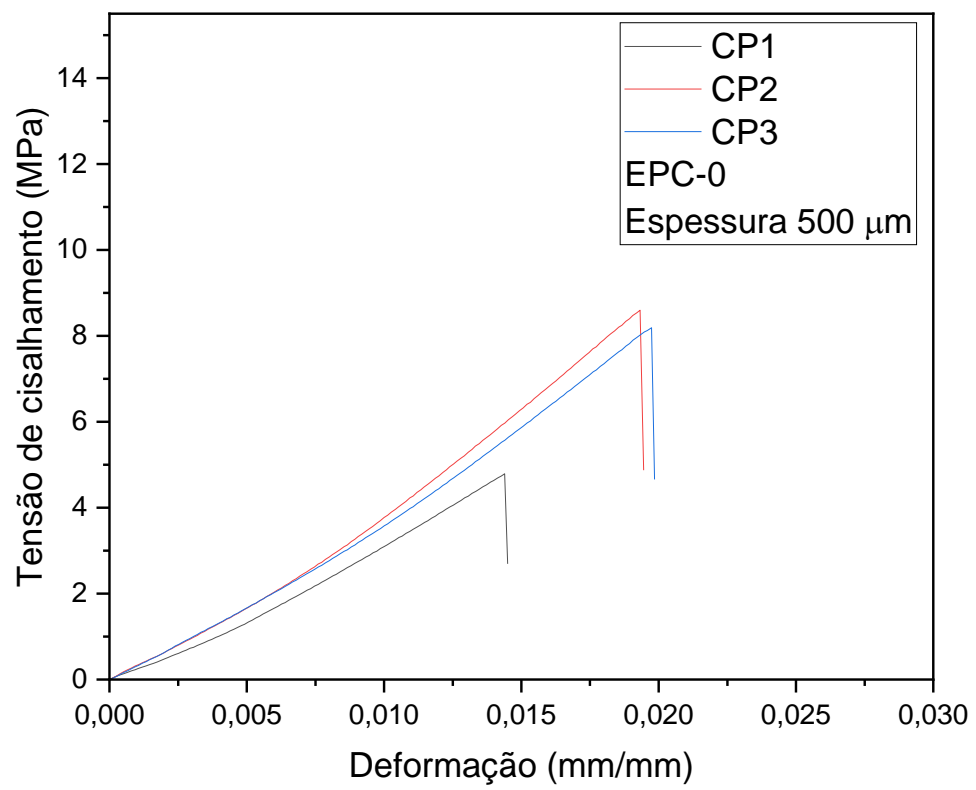
Apêndice A: Curvas de tensão x deformação obtidas sob carregamento em tração em 0% e 20% para o ensaio uniaxial de tração. a) Adesivo EPC-0; b) Adesivo LKA-E-EPC-20



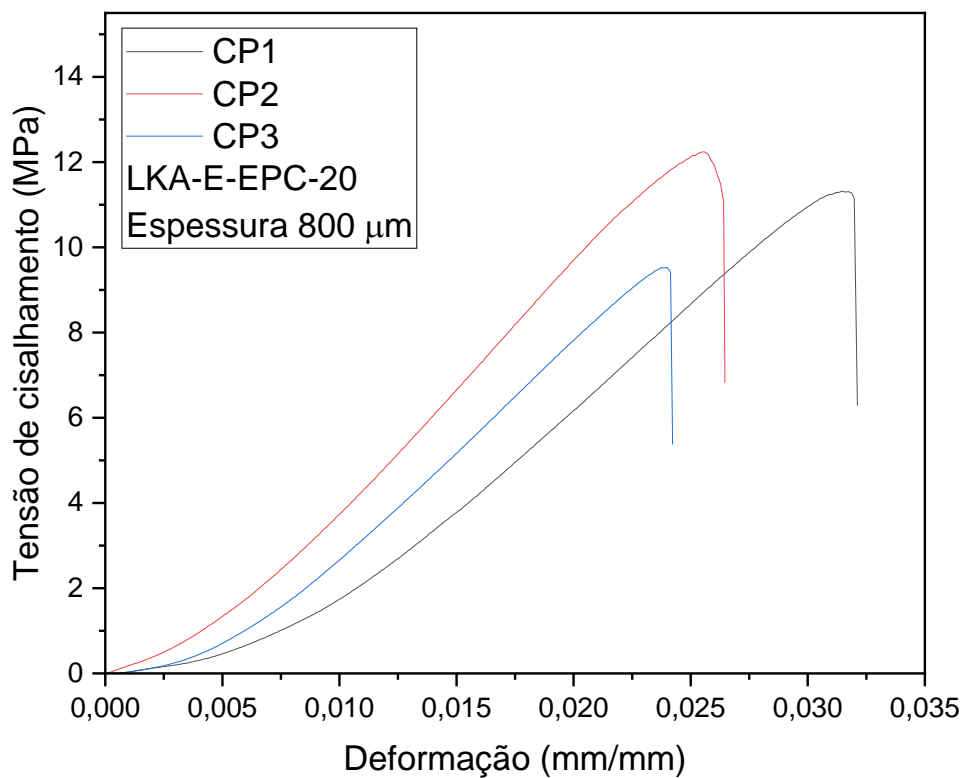
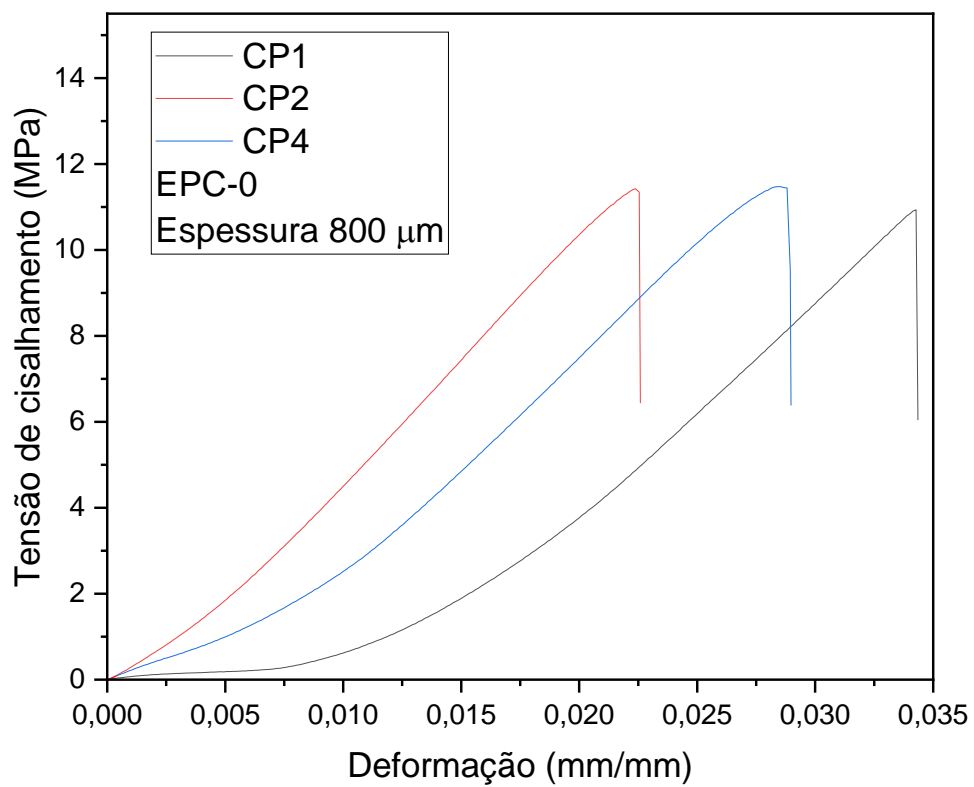
a)



b)

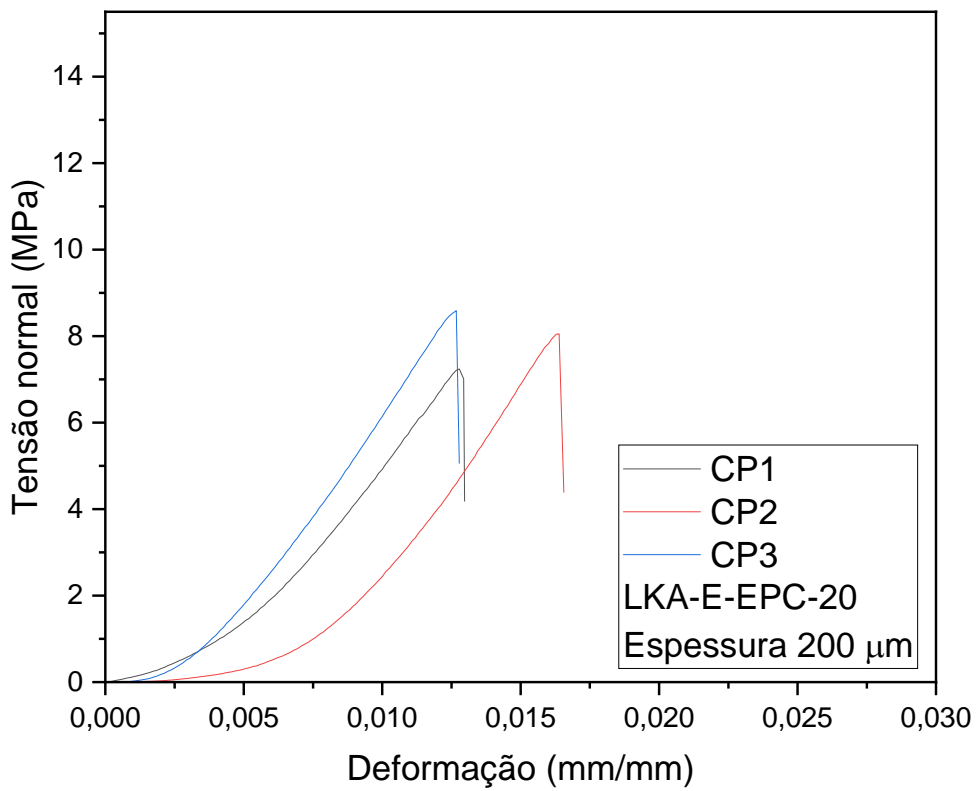
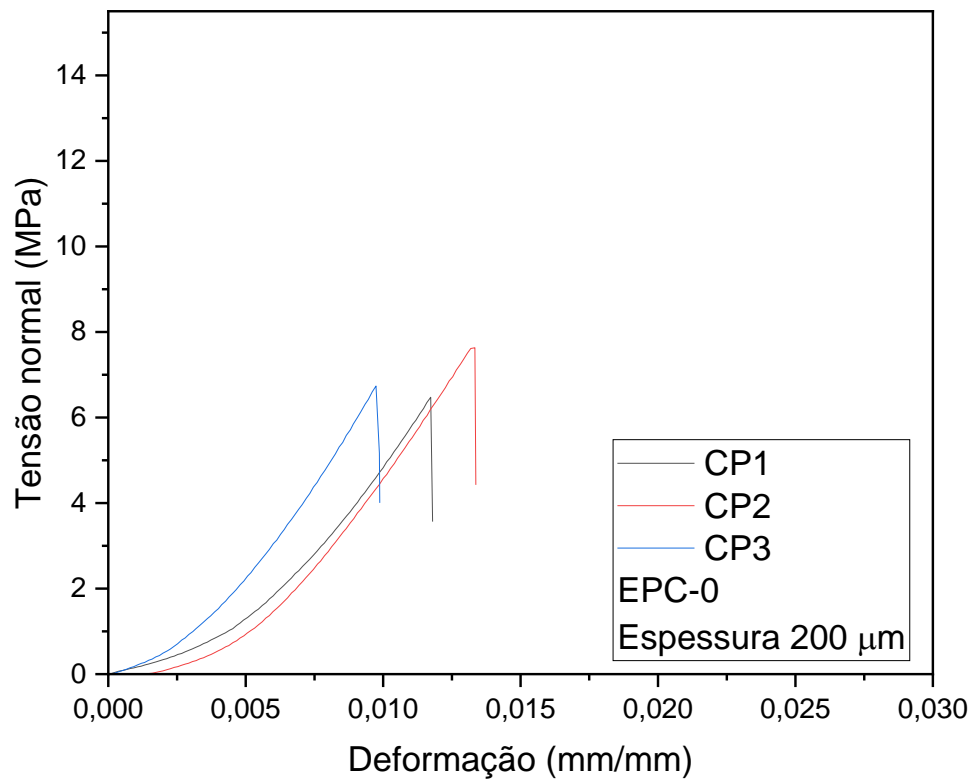


c)

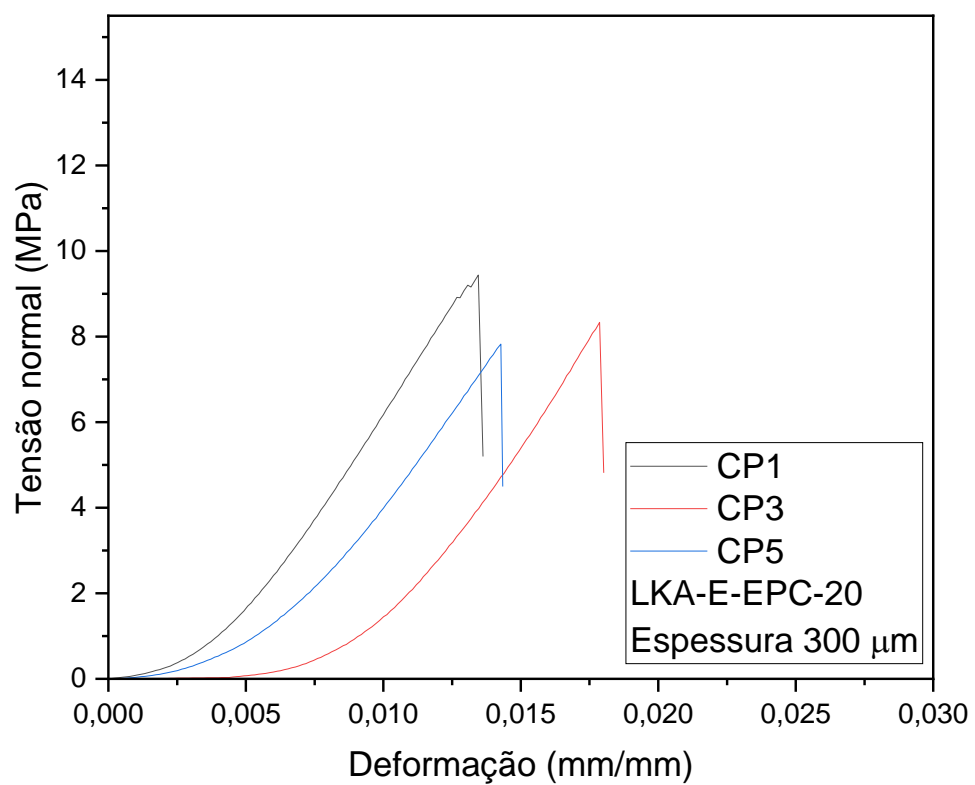
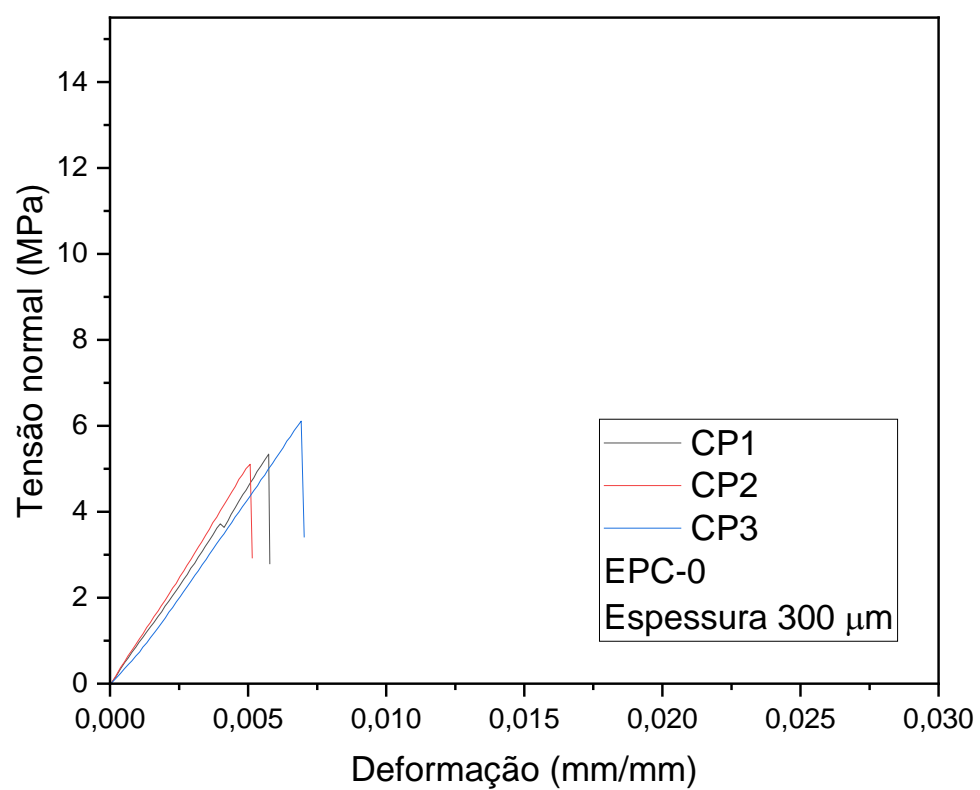


d)

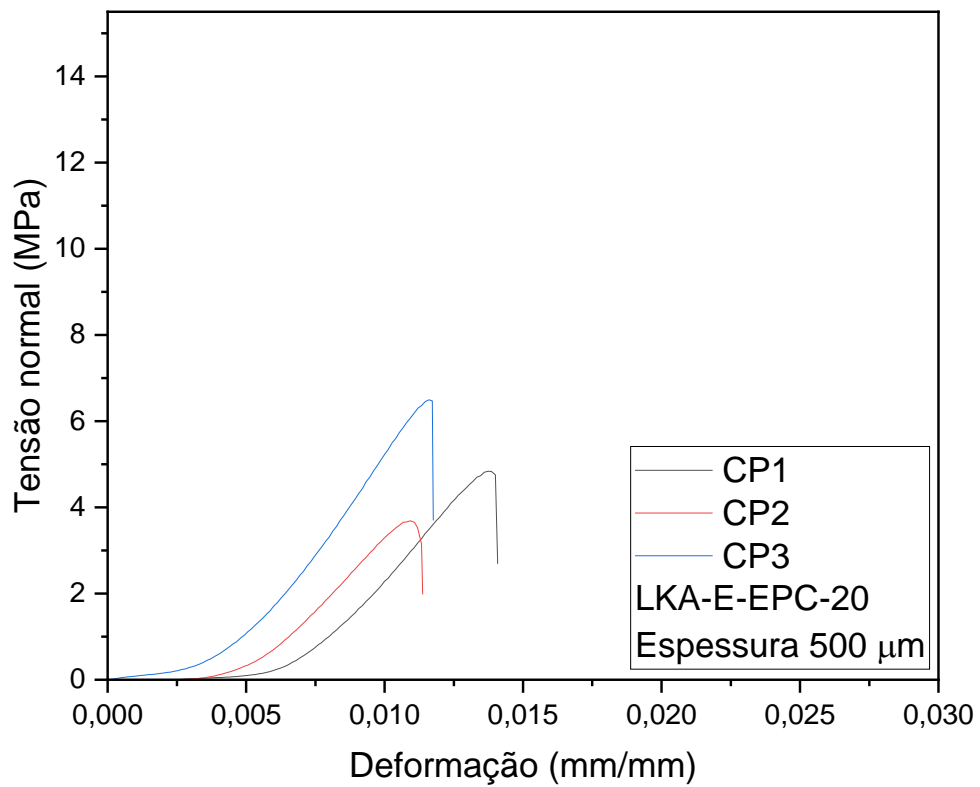
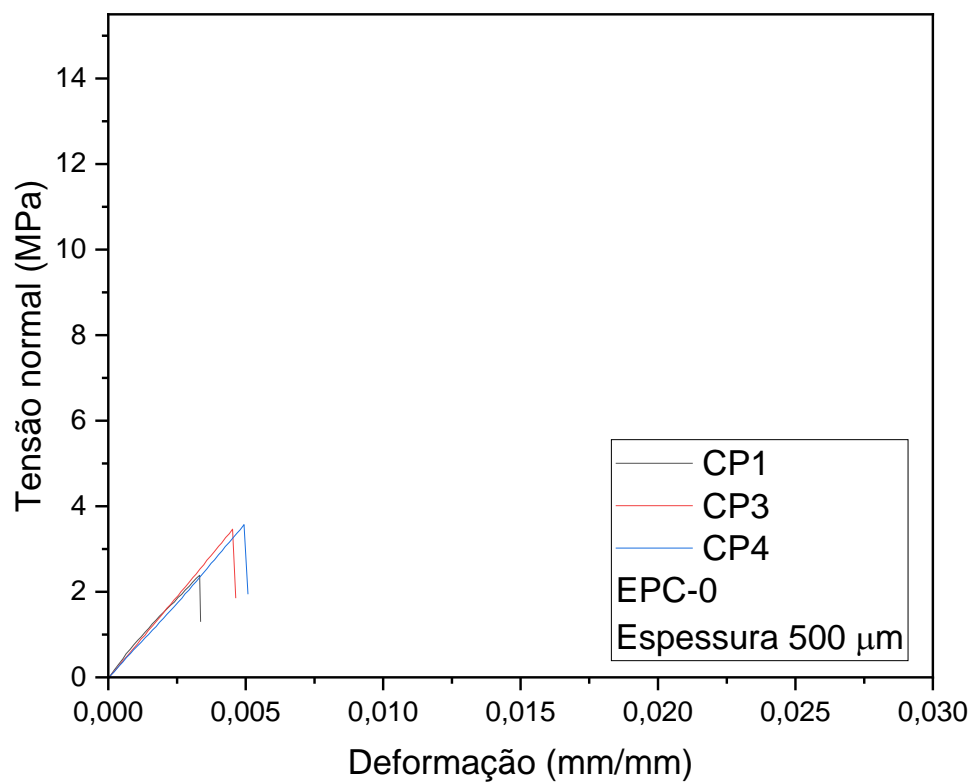
Apêndice B: Curvas brutas de LRT_{cis} x deformação obtidas sob carregamento em cisalhamento em 0% e 20% para a) 200 μm b) 300 μm c) 500 μm d) 800 μm



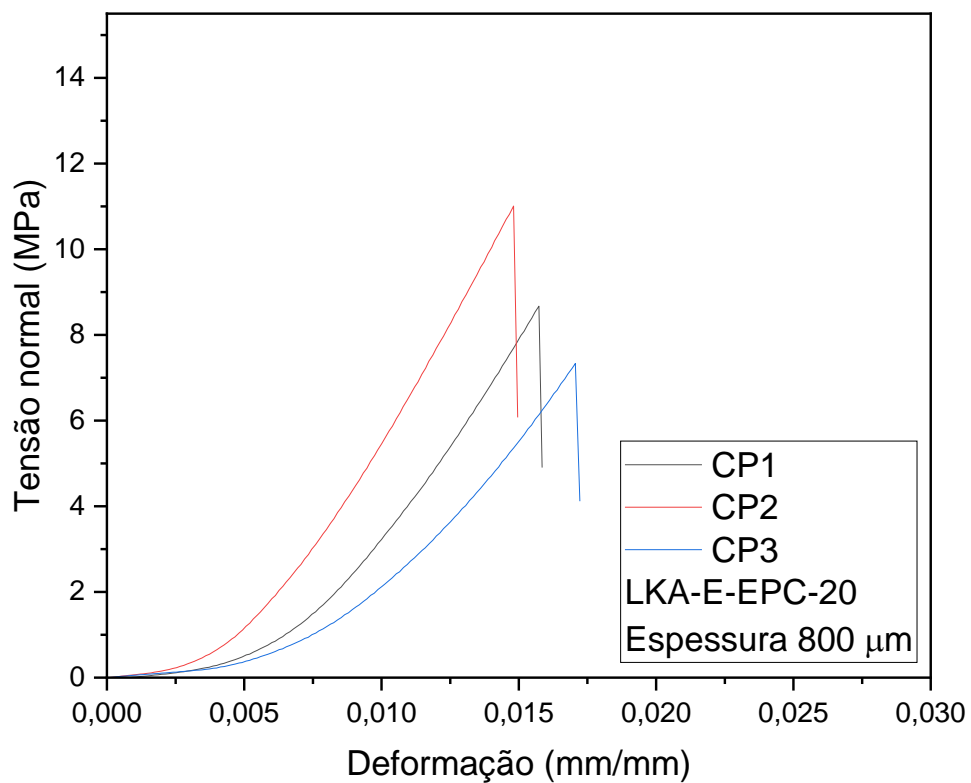
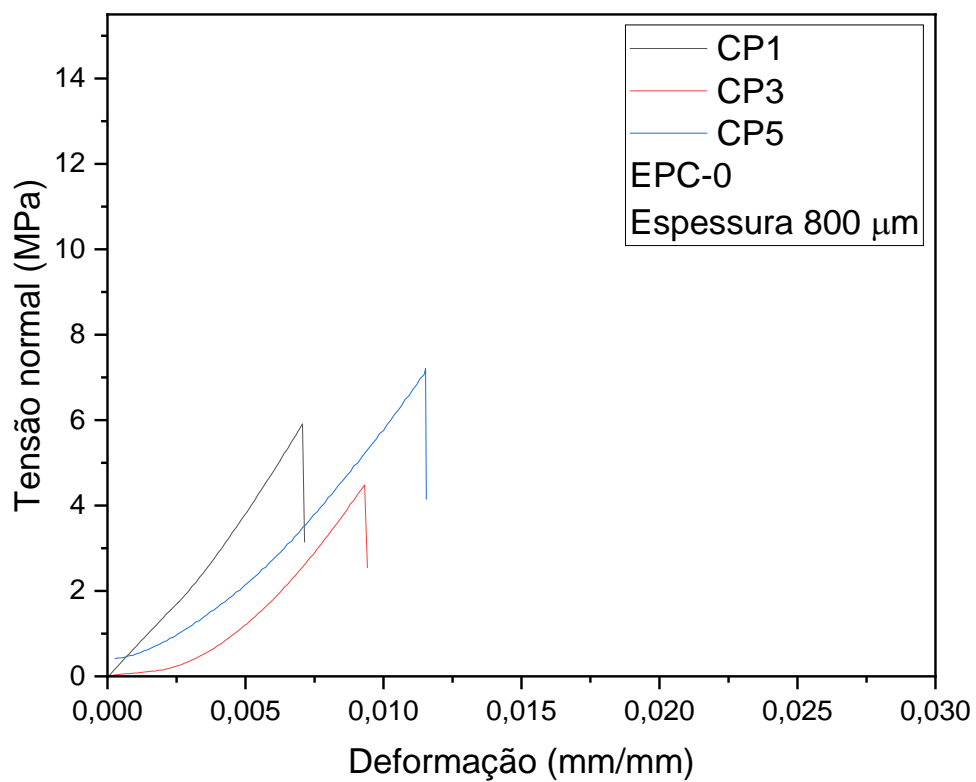
a)



b)

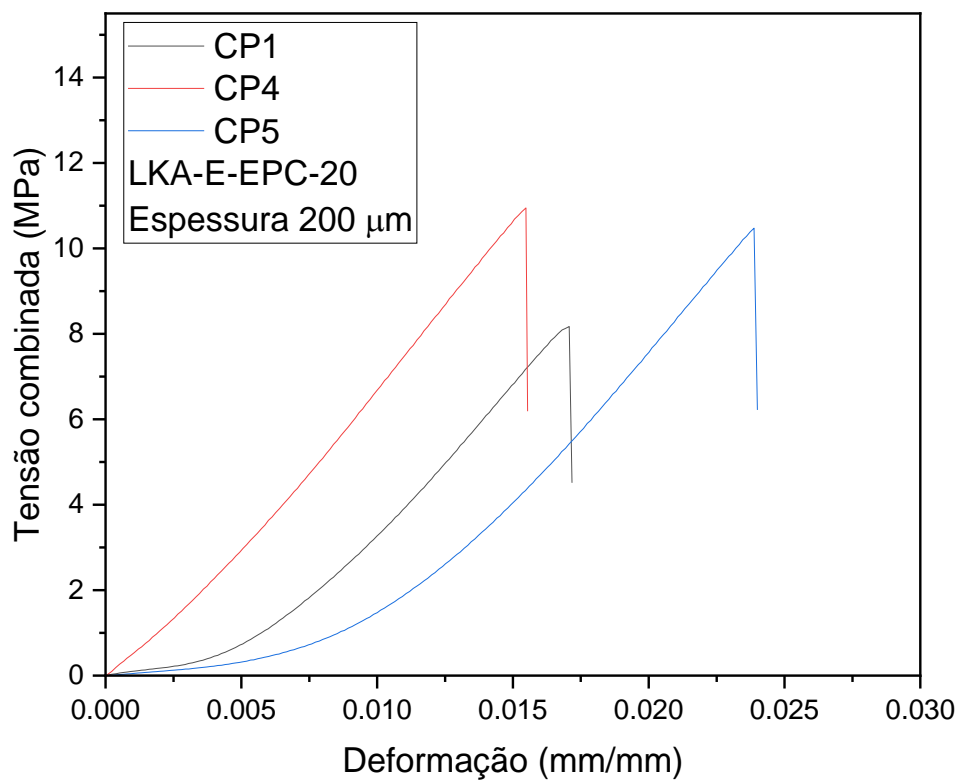
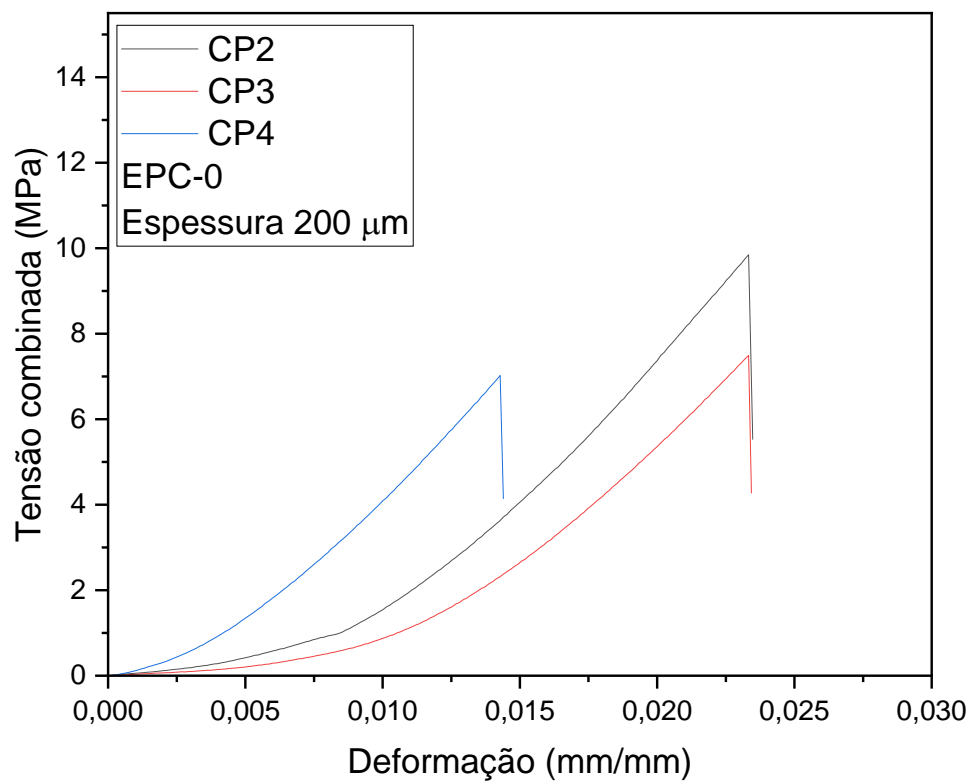


c)

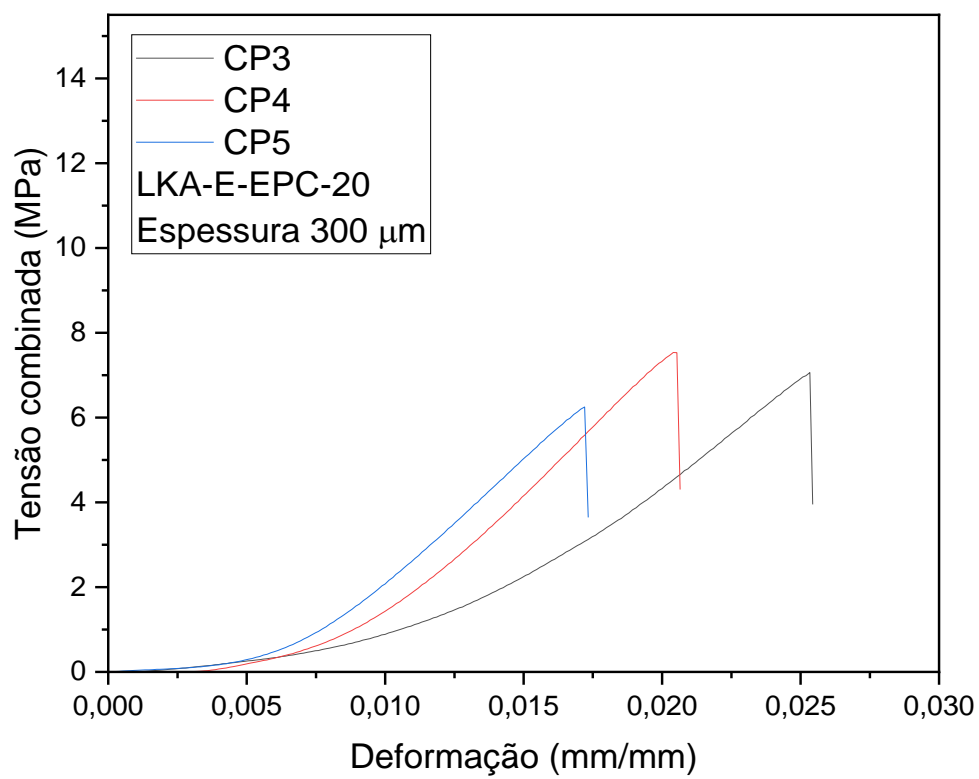
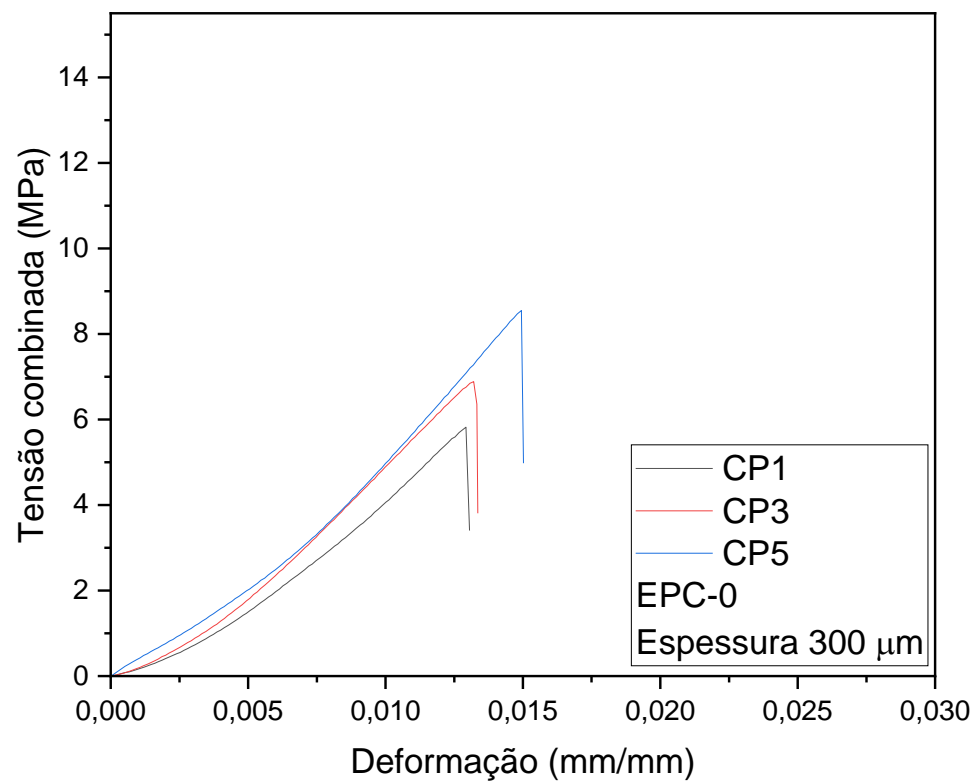


d)

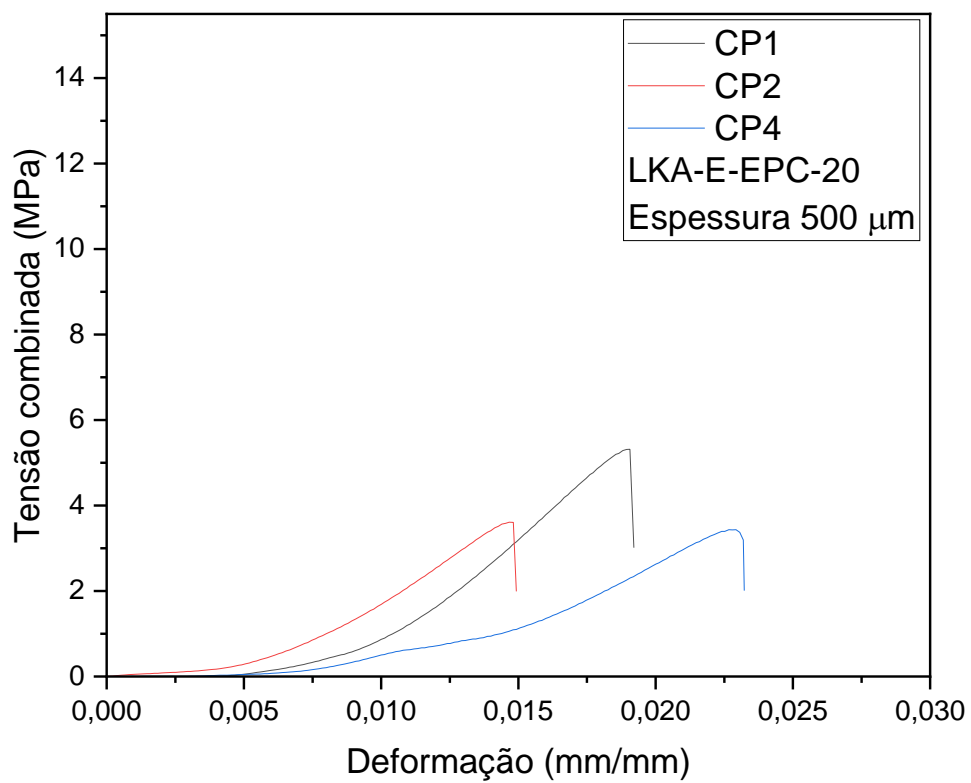
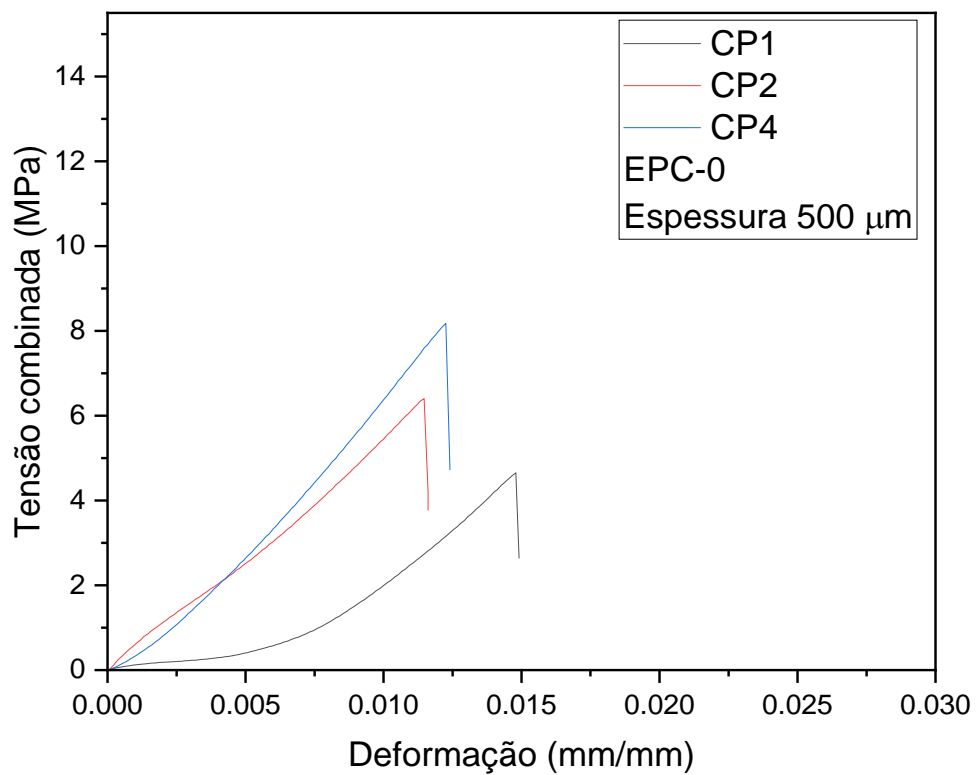
Apêndice C: Curvas brutas de LR_{nor} x deformação obtidas sob carregamento em tração em 0% e 20% para a) 200 μm b) 300 μm c) 500 μm d) 800 μm



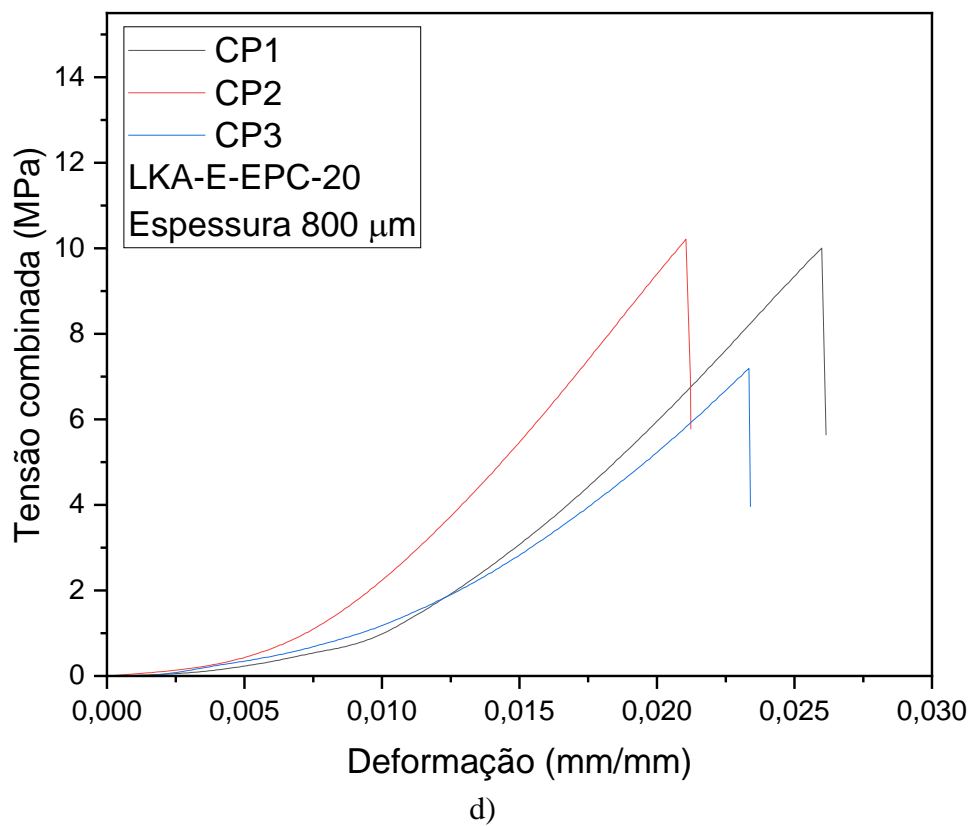
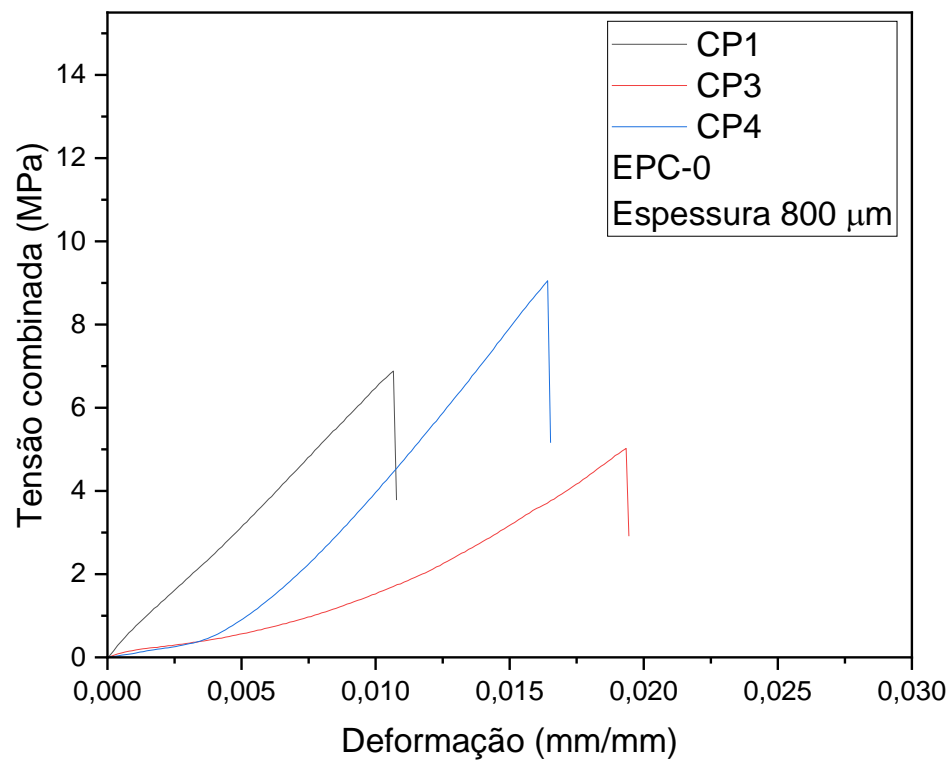
a)



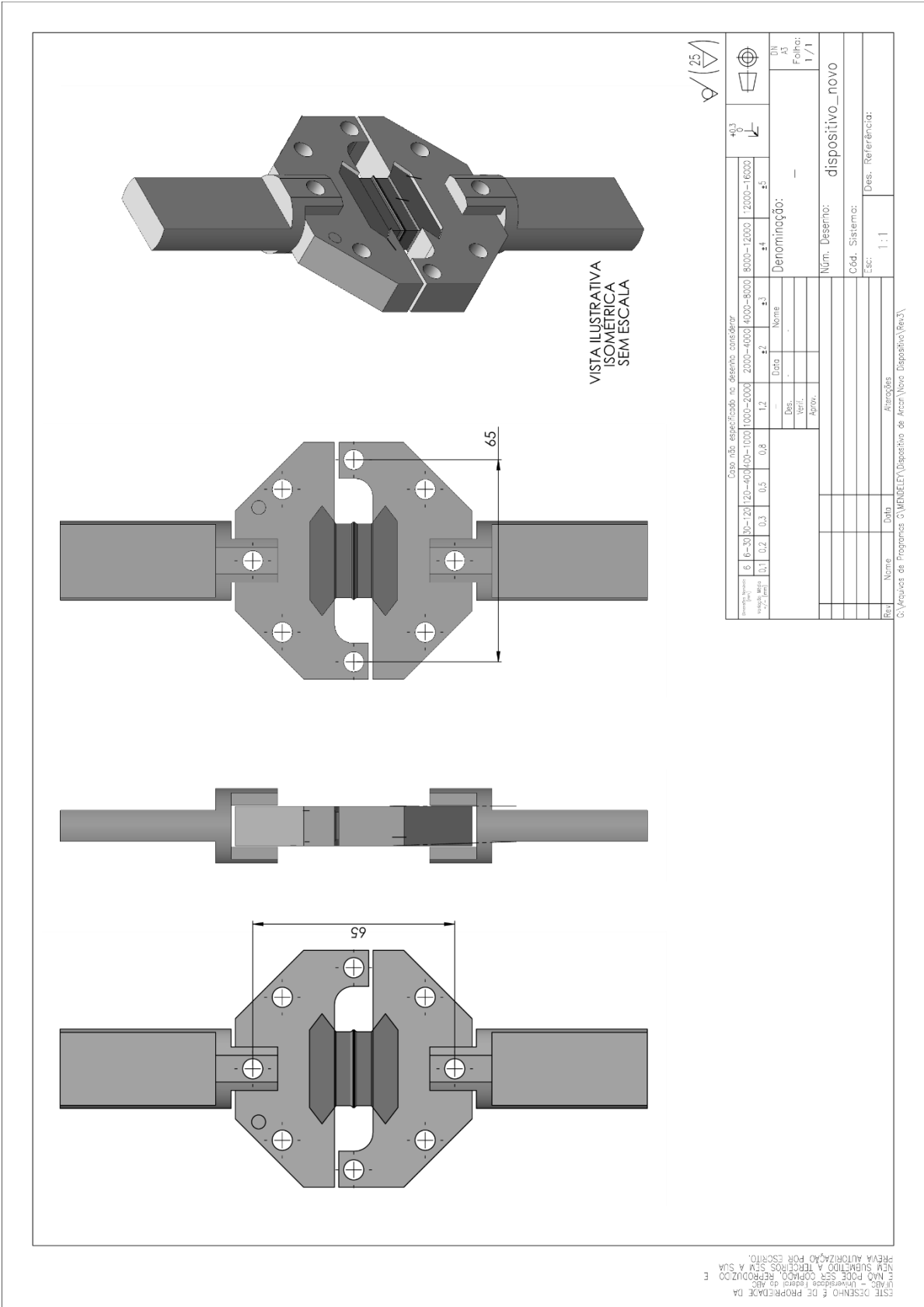
b)



c)



Apêndice D: Curvas brutas de LR_{comb} x deformação obtidas sob carregamento em esforços combinados em 0% e 20% para a) 200 μm b) 300 μm c) 500 μm d) 800 μm



Apêndice E: Desenho Geral do Dispositivo de Arcan

Technical drawing of a stepped metal part. The main view shows a top-down perspective with dimensions: a top flange of 25, a central body of 8, and a bottom flange of 10. The side view shows a height of 14,2 and a width of 8,8. The part has a 37,5° angle on the side. A detail view (DETALHE A) shows a cross-section with dimensions: 0,6, 0,2, 0,6, 1,2, and a 45° angle. The detail view also shows a radius of R0,8. The text 'OBS.: "V" AJUSTE COM AS FLANGES' is present. A scale of 10:1 is indicated. A 3D isometric view of the part is shown in the bottom right corner.

ESTE DESENHO É DE PROPRIEDADE DA UFABC - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC E NÃO PODE SER COPIADO, REPRODUZIDO E NEM SUBMETIDO A TERCEIROS SEM A SUA PRÉVIA AUTORIZAÇÃO POR ESCRITO.

G:\Arquivos de Programas G\MENDELEY\Dispositivo de Arcan\Novo Dispositivo\Rev3\

135