

Caracterización y Comparación de las Propiedades Mecánicas para Juntas Metálicas
Utilizando Adhesivo de Resina Sintética Tipo Epoxi Pura y Modificada a Base de Lignina

Daniela del Pilar Murillo Ardila, Laura Carolina Vega Fonseca

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Mecánico

Director

William Pinto Hernández

Doctor en Ingeniería Mecánica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Fisicomecánicas

Escuela de Ingeniería Mecánica

Bucaramanga

2018

Dedicado a:

Dios por estar siempre conmigo, por ser mi amigo y ayudarme en todo momento.

Mis padres por su constante apoyo, su amor, manutención y principalmente su motivación para llegar hasta el final.

Mis hermanos por preguntarme '¿Pa cuándo la tesis?', 'ya casi o no?'

Mi abuelo y abuela por siempre estar ahí cuando los necesitaba.

María José por darme felicidad en los momentos necesarios.

El Profesor e Inq. William Pinto por su apoyo contante en la realización del proyecto.

La futura Inq. Daniela Del Pilar Murillo por ser mi compañera de estudio y de tesis.

Y a todas esas personas que en algún momento me dieron un consejo que edifico mi vida.

Gracias a todos, siempre estarán en mi corazón.

Laura C. Vega F.

Dedicado:

A mi madre Flor Alba por su apoyo incondicional, por ayudarme a levantarme cada vez que tropezaba en el camino de mi formación. Te amo.

A mi padre, Daniel quien día a día bajo rayos de sol o incluso con lluvia ha luchado para ayudarme a culminar ésta etapa de formación universitaria que da fin con este último proyecto realizado. Te amo

A mis hermanos Andrés y Lucía, quienes me impulsan y motivan a ser su ejemplo a seguir día a día.

A mis amigos por su cariño y apoyo ofrecido en el camino.

A quienes fueron compañeros de estudio, de trabajos, de trasnochadas e incluso a aquellos que ofrecieron momentos de risa y diversión.

Daniela del Pilar Murillo Ardila

Agradecimientos

Las autoras del presente documento expresan sus agradecimientos a las siguientes personas e instituciones por su contribución al desarrollo del proyecto:

Al personal de las instalaciones de GUATIGUARÁ que brindaron su ayuda e instrucción para realizar los procesos previos a las pruebas mecánicas.

Al PERSONAL DE LABORATORIO de ensayos mecánicos, por la disposición de tiempo y paciencia llevado a cabo las pruebas que fueron necesarias para la recolección de datos experimentales.

Al Ingeniero y docente WILLIAM PINTO HERNANDEZ, por la confianza, paciencia, motivación, asesoría y aporte en la realización de todos los aspectos necesarios para llevar a cabo este trabajo.

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER y ESCUELA DE INGENIERÍA MECÁNICA por la formación integral y científica de parte del personal docente, sus instalaciones y acceso a documentación que permitieron llevar a cabo los objetivos del proyecto.

Finalmente, a nuestras FAMILIAS, por su apoyo económico y motivación durante el proceso de desarrollo de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
Introducción	16
1. Objetivos	20
1.1. Objetivo General	20
1.2. Objetivos Específicos	20
2. Marco Teórico	21
2.1. Estado del arte	21
2.2. Marco conceptual	28
2.2.1. Lignina	28
2.2.2. Adhesivos	32
2.2.3. Modelo Cásico Elástico.....	35
2.2.4. Modelo de Raous.....	37
2.2.5. Problema inverso.....	43
3. Procedimiento Experimental	50
3.1. Concentraciones de Lignina, Adhesivo y Sustratos	50
3.1.1. Lignina y adhesivo epoxi	50
3.1.2. Sustratos	51
3.2. Cuerpos de Prueba.....	53
3.2.1. Preparación de sustratos	53

3.2.2. Mezcla de adhesivo-lignina.....	56
3.2.3. Probetas	58
3.3. Ensayos mecánicos y caracterización	59
3.3.1. Ensayo de carga axial.....	59
3.3.2. Ensayo de resistencia al corte	60
3.3.3. Resultados	61
3.3.4. Caracterización.....	67
4. Conclusiones	78
4.1. Estudios futuros.....	80
Referencias Bibliográficas	81

Lista de Tablas

	Pág.
<i>Tabla 1.</i> Dimensiones de las probetas.....	52
<i>Tabla 2.</i> Número de probetas por prueba.....	52
<i>Tabla 3.</i> Módulos de Young promedio, Energía total de fractura promedio y porcentaje de Deformación promedio para carga axial.....	64
<i>Tabla 4.</i> Módulos de rigidez promedio, Energía total de fractura promedio y porcentaje de Deformación promedio para carga de cizallamiento	67
<i>Tabla 5.</i> Parámetros del Modelo	68
<i>Tabla 6.</i> Media μ y desviación estándar σ de los parámetros obtenidos de ensayos de carga axial.....	71
<i>Tabla 7.</i> Parámetros estimados para BL3 y BL5	71
<i>Tabla 8.</i> Media μ y desviación estándar σ de los parámetros obtenidos de ensayos de carga de cizallamiento.....	75
<i>Tabla 9.</i> Parámetros estimados de PL1, PL3 y PL5.....	76

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Representación gráfica del modelo	38
<i>Figura 2.</i> Deformación de adhesivo al desplazar la placa superior de una unión.....	40
<i>Figura 3.</i> Reacciones de fuerza e intensidad de adhesión bajo diferentes parámetros evaluados a varios valores de C_n	42
<i>Figura 4.</i> Adhesivo Epoxi de 2 componentes	50
<i>Figura 5.</i> Lignosulfonato de sodio extraída de la madera	51
<i>Figura 6.</i> Sustratos de aleación de aluminio 6063, para ensayos de carga axial y de cizallamiento.....	53
<i>Figura 7.</i> (a)Inmersión en jabón líquido fuerte de los sustratos. (b)Probetas sumergidas en ultrasonido.....	54
<i>Figura 8.</i> (a) Isopropanol, (b) Probetas sumergidas en isopropanol y agua destilada, (c) Acetona y (d) Paños delicados.....	55
<i>Figura 9.</i> (a) Medición de endurecedor, (b) lignina y (c) resina, según el porcentaje de masa total y (d) mezclado de la lignina con el endurecedor.	56
<i>Figura 10.</i> (a) Componentes de 1% de lignina. (b) Componentes de 3% de lignina. (c) Componentes de 5% de lignina.....	57
<i>Figura 11.</i> (a) Mezcla de lignina con el endurecedor del adhesivo epoxi y (b) Mezclado fisco de la resina y el endurecedor con lignina.....	57
<i>Figura 12.</i> (a) Probetas para ensayo de carga axial y (b) Probetas para ensayo de carga de cizallamiento.....	58
<i>Figura 13.</i> (a) Mechanical Testing Systems (MTS), (b) Montaje de la probeta.....	59

Figura 14. (a) y (b) Falla del adhesivo en probetas de carga axial..... 60

Figura 15. (a) Montaje de las probetas de carga de cizallamiento y (b) Falla del adhesivo. .. 60

Figura 16. Graficas Fuerza vs. Tiempo de los ensayos de carga axial para cada una de las concentraciones de lignina (a) BL0, (b) BL1, (c) BL3 y (d) BL5..... 61

Figura 17. Detalle de fuerza vs tiempo para (a)BL3 y (b)BL5 62

Figura 18. Gráficas de Esfuerzo vs. Deformación de barras para cada una de las concentraciones de lignina. (a) BL0, (b) BL1, (c) BL3 y (d) BL5..... 63

Figura 19. Graficas Fuerza vs. Tiempo de los ensayos de carga de cizallamiento para cada una de las concentraciones de lignina (a) PL0, (b) PL1, (c) PL3 y (d) PL5..... 65

Figura 20. Gráficas de Esfuerzo vs. Deformación de placas para cada una de las concentraciones de lignina. (a) PL0, (b) PL1, (c) PL3 y (d) PL5..... 66

Figura 21. (a)Función de Densidad de Probabilidad del coeficiente de rigidez (C_n) y (b) Función de Densidad de probabilidad acumulada de las mezclas de adhesivo del 0% y del 1% de lignina 69

Figura 22. (a) Función de Densidad de Probabilidad del parámetro de viscosidad y b Función de Densidad de Probabilidad acumulada de las mezclas de adhesivo del 0% y del 1% de lignina 70

Figura 23 (a) Función de Densidad de Probabilidad del parámetro de energía de descohesión ω y (b) de las mezclas de adhesivo del 0% y del 1% de lignina. 70

Figura 24. (a)Representación del modelo con parámetros supuestos para BL3, (b) Zoom de la sección del modelo que no se acomoda a los datos experimentales, BL3, (c) Representación del modelo con parámetros supuestos para BL5 y (d) Zoom de la sección del modelo que no se acomoda a los datos experimentales, BL5 73

Figura 25 (a) Función de Densidad de Probabilidad del parámetro del coeficiente de rigidez (Cv) y *(b)* Función de Densidad de Probabilidad acumulada de la mezcla de adhesivo del 0% (azul) de lignina 74

Figura 26. (a) Función de Densidad de Probabilidad Parámetro de viscosidad *(b)* y *(b)* Función de Densidad de Probabilidad acumulada de la mezcla de adhesivo del 0% (azul) de lignina 74

Figura 27. (a) Función de Densidad de Probabilidad del Parámetro de energía de decohesión ω y *(b)* Función de Densidad de Probabilidad acumulada de la mezcla de adhesivo del 0% (azul) de lignina..... 75

*Figura 28. (a)*Representación del modelo con parámetros supuestos para PL1, *(b)*Representación del modelo con parámetros supuestos para PL3, *(c)* Zoom de la sección del modelo que no se acomoda a los datos experimentales, PL3 y *(d)* Representación del modelo con parámetros supuestos para PL5..... 77

Resumen en Español

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN Y COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS PARA JUNTAS METÁLICAS UTILIZANDO ADHESIVO DE RESINA SINTÉTICA TIPO EPOXI PURA Y MODIFICADA A BASE DE LIGNINA

AUTORES: DANIELA DEL PILAR MURILLO ARDILA Y LAURA CAROLINA VEGA FONSECA

PALABRAS CLAVES: Caracterización, Modelo, Inferencia Bayesiana, Adhesivo Epoxi, Lignina, Propiedades Mecánicas, Markov Chain Monte Carlo (MCMC).

DESCRIPCIÓN:

En la industria, los adhesivos juegan un papel importante en la unión de elementos estructurales, sus beneficios son amplios ya que reducen costos, procesos, peso, etc. Uno de los adhesivos más comunes son las resinas sintéticas tipo epoxi, los cuales poseen aplicaciones de altas exigencias en la industria de la aviación, automotriz, aeroespacial, entre otras. Por otra parte, la lignina es uno de los recursos naturales más abundantes en el mundo y su estructura permite una fácil reacción con otros materiales, por ello, este material se ha utilizado en diversas investigaciones modificando materiales como resinas y adhesivos monocomponente para observar su influencia en el comportamiento del material. Para aprovechar la lignina y buscar nuevas aplicaciones se evaluó el comportamiento mecánico en mezclas de adhesivo de resina epoxi bicomponente con diferentes concentraciones de lignina (0%, 1%, 3% y 5% fracción másica). Se realizaron ensayos mecánicos a tracción y cizallamiento con el propósito de caracterizar estos materiales (resina epoxi pura y modificada) por medio del modelo clásico elástico (Ley de Hooke) y un modelo de zonas cohesivas de Raous, que incluye parámetros de viscosidad, coeficiente de rigidez y energía de decohesión. El problema de identificación de los parámetros constitutivos se trató a partir de un problema inverso con un enfoque probabilístico. La calibración del modelo fue abordada a partir de un enfoque bayesiano utilizando un método de Markov Chain Monte Carlo (MCMC). Finalmente, los resultados permitieron observar que la lignina tiene una influencia en el comportamiento y propiedades mecánicas analizadas del adhesivo, esto se pudo apreciar en el cambio del módulo de Young y de Rigidez. En los parámetros identificados por el modelo de Raous se evidenció el cambio de estos en una concentración de lignina, debido a que el modelo no se ajusta al comportamiento experimental de los datos.

Resumen en Inglés

TITLE: CHARACTERIZATION AND COMPARISON OF MECHANICAL PROPERTIES FOR METAL JOINTS USING PURE EPOXY SYNTHETIC ADHESIVE AND LIGNIN-BASED MODIFICATION

AUTHORS: DANIELA DEL PILAR MURILLO ARDILA Y LAURA CAROLINA VEGA FONSECA

KEYWORDS: Characterization, Model, Bayesian inference, Adhesive Epoxy, Lignin, Mechanical Properties, Markov Chain Monte Carlo (MCMC).

DESCRIPTION:

In the industry, the adhesives have an important role on the unions of structural elements, their benefits are so broad because reduce costs, manufacturing process, weight and etcetera. Epoxy-type synthetic resin is one of the most common adhesive, which have industry applications in the aviation, automotive, aerospace, and others. On the other hand, the lignin is one of the natural resources most abundant on the world and their structure allows an easy reaction with other materials. This material has been used in divers researches modifying materials like resins and monocomponent adhesives to observe their influence in the behavior of the material. To use this renewable resource and search new applications, was evaluated the influence on the mechanical properties of the mixtures of lignin with a bicomponent epoxy resin adhesive in concentrations of 0%, 1%, 3% and 5% mass fraction. Mechanical tests (Axial and shear) were realized with the purpose to characterize these materials (pure and modified epoxy resin) through the classical elastic model (The Hooke law) and Raous's cohesive zones model. The identification of constitutives parameters of the model was considered as an inverse problem with a probabilistic approach. The model calibration was addressed through a Bayesian approach using a Markov Chain Monte Carlo (MCMC) method. Finally, the analyses show that the lignin has an influence on the mechanical properties of the adhesive, this is observed in the change of stiffness and elastic module. In the identified parameters for the Raous model was showed the change in one lignin concentration, due to the model doesn't have good fitting with to the behavior of the experimental data.

Introducción

En el mundo, cada año se producen aproximadamente 300 mil millones de toneladas de biomasa vegetal (Belgacem, Blayo, & Gandini, 2003), parte de esta biomasa es procesada en la industria de celulosa/papel y la del etanol celulósico donde se estima una generación de 7 millones de toneladas por año de un residuo conocido como lignina (Belgacem et al., 2003; Cateto, Barreiro, & Rodrigues, 2007). La lignina es el segundo polímero natural renovable más abundante después de la celulosa y posee una alta complejidad referente a su estructura y heterogeneidad (Chávez-Sifontes & Domine, 2013). Este componente está presente en todas las plantas vasculares y plantas anuales como paja de trigo o residuos agrícolas (como el bagazo de caña de azúcar); en las plantas anuales constituye alrededor de 12-20% , mientras que en la madera representa del 15 a 30% de su tallo, brindándole rigidez y resistencia(Cateto et al., 2007; Ferdosian, 2015; Laurichesse & Avérous, 2013; Marcelo, Aplicaciones, Despolimerización, & La, 2013; Ragauskas et al., 2006; Vázquez, González, Freire, & Antorrena, 1997).

La lignina puede ser separada por medio de diferentes procesos, no obstante, los métodos disponibles no logran extraerla sin el riesgo de modificar su estructura química, pureza y propiedades; por esto, la lignina obtenida industrialmente depende del método de extracción y aislamiento utilizado (Chávez-Sifontes & Domine, 2013; Ferdosian, 2015; Torné Fernandez, 2007; Vázquez et al., 1997).

Dentro de las aplicaciones de la lignina se encuentra el uso de ella en barnices de tinta, pinturas, matrices elastoméricas, desarrollo de vainillina o lubricantes, pequeñas cantidades como relleno y en algunos casos se quema en calderas para la generación de calor y energía (Bauer, Sorek, Mitchell, Iba, & Wemmer, 2012; Ferdosian, 2015; Lora & Glasser, 2002).

Adicionalmente la presencia de los grupos hidroxilo fenólicos en la lignina han permitido su utilización en la síntesis de diversos polímeros tales como resinas fenólicas, resinas epoxídicas, poliuretanos y poliésteres (Ferdosian, 2015).

A pesar de estas aplicaciones, el interés en la utilización de este subproducto como materia prima en materiales poliméricos ha crecido por factores como su abundancia, su estructura que proporciona una variedad de reacciones químicas, su biodegradabilidad (Cateto et al., 2007; Ferdosian, 2015) y prevención a que se convierta en desecho de la industria azúcar-alcoholera, ya que la lignina al no ser utilizada industrial o agrícolamente, se convierten en materiales de contaminación ambiental (Berrocal, 1983).

La incursión en la síntesis de polímeros da paso a un desarrollo en el campo de los adhesivos, los cuales están siendo cada vez más usados en la industria, imponiéndose en diversas aplicaciones que permiten reemplazar las tradicionales juntas mecánicas; además, resultan útiles para unir elementos de diferentes naturaleza, como juntas de cerámica, materiales elastómeros, uniones de sustratos muy delgados y la unión de paneles (Petrie, 2005). Entre los diferentes tipos de adhesivos se encuentran los de resina epoxi, estos se han convertido en el adhesivo estructural más utilizado, ya que proporciona resistencia a la fatiga, amortiguación a impactos, grandes áreas que soportan esfuerzos, entre otros y su éxito comercial se encuentra en industrias exigentes como la aeroespacial, automotriz, eléctrica, electrónica y de construcción (Petrie, 2005).

Existen antecedentes del uso de lignina en adhesivos de resinas epóxicas, en las cuales se ha agregado para reemplazar el formaldehído contenido en estos y estudiar a su vez sus propiedades de adhesión; por otra parte se ha sintetizado oligómero de epoxi acrilato a base de lignina con diversos porcentajes de ella (Billington & Sattely, 2018; Yan et al., 2018). También, se han estudiado las reacciones de las resinas epoxi a base de lignina líquida con tres agentes de curado

diferentes a partir de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (Sun et al., 2007). En otro escenario se ha preparado adhesivo de resina epoxidica estudiando el efecto de la temperatura de curado sobre la resistencia de cizallamiento de la junta adhesiva a temperatura ambiente y alta temperatura (Kong, Xu, Guan, & Di, 2014).

La implementación de adhesivos como sustitutos de otros procesos de unión ha aumentado la demanda de información sobre el comportamiento mecánico bajo diferentes condiciones (G. L. S. Silva, Hernández, Borges, & Castello, 2016). Para la caracterización del comportamiento mecánico de adhesivos se encuentran varios modelos, algunos están asociados al concepto de zonas cohesivas, como el que presenta Valoroso y Fedele (Valoroso & Fedele, 2010), y existen otros más generales que combinan el contacto unilateral (Michel Raous, 2011). Para el desarrollo de esta investigación se utilizará el modelo de Raous, et al (Michel Raous, 2011) simplificado para carga normal (Del Piero & Raous, 2010; G. L. S. Silva et al., 2016). El modelo se basa en una variable de estado que, junto con los desplazamientos relativos normales en la interfaz, define los parámetros de rigidez, energía de decohesión y viscosidad del adhesivo. La variable de estado mide la intensidad actual del daño y está estrictamente relacionada con la intensidad de la adhesión introducida por Frémond (Frémond, 1983).

Así, en este estudio fue modificado un adhesivo de resina epóxica de dos componentes, con diversas concentraciones de lignina (1, 3 y 5% en masa); el adhesivo obtenido a temperatura ambiente era una mezcla física entre un polímero de resina epoxídica (componente A), un endurecedor (componente B) y lignosulfonato de sodio (extraído de la madera). Las propiedades mecánicas fueron caracterizadas en condiciones cuasiestáticas por medio de un análisis preliminar como material elástico y a partir del modelo propuesto por Raous (M Raous, 1999) evaluando la influencia de diferentes concentraciones de lignina.

Los datos experimentales para la caracterización del modelo fueron obtenidos a partir de ensayos de carga axial pura y de cizallamiento a uniones de dos sustratos de aluminio. Los parámetros del modelo constitutivo fueron calculados a partir de la formulación de un problema inverso basado en un enfoque bayesiano, el cual permite considerar la incertidumbre propia de datos experimentales; conforme es presentado por Hernández et al. en la calibración de los parámetros constitutivos de un material viscoelástico (Hernández, Castello, Roitman, & Magluta, 2017). Finalmente, para la identificación de los parámetros se utilizó el método Markov Chain Monte Carlo (MCMC) haciendo la comparación entre el adhesivo puro y modificado con partículas de lignina.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Caracterizar y comparar las propiedades mecánicas para juntas metálicas utilizando adhesivo de resina sintética tipo epoxi pura y modificada a base de lignina.

1.2. Objetivos Específicos

- Definir las variables y elaborar los cuerpos de prueba en función de las concentraciones, adhesivos y sustratos que serán analizados
- Realizar ensayos mecánicos bajo la norma ASTM D2094-96 (Método de prueba estándar para resistencia a la tracción de los adhesivos mediante barras y varillas) y ASTM D1002-10 (Método de prueba estándar para resistencia al corte aparente de muestras de metal adheridas adhesivamente de una sola vuelta por carga de tensión (metal a metal)).
- Modelar y caracterizar el comportamiento mecánico del adhesivo de resina sintética tipo epoxi pura y modificada con diferentes concentraciones de lignina.
- Analizar la influencia de la lignina en las propiedades mecánicas del adhesivo de resina sintética tipo epoxi.

2. Marco Teórico

2.1. Estado del arte

Análisis térmico de adhesivos fenólicos modificados con lignina (Lisperguer, Ballerini, Nuñez, & Palavecino, 2000).

En la universidad del Bio Bio en Chile se realizó un análisis térmico de resinas adhesivas fenólicas del tipo resol sintetizadas en laboratorio y resinas fenólicas modificadas con lignina para determinar su influencia en sus propiedades adhesivas. Se llevó a cabo preparando resinas fenol-formaldehído del tipo resol con 3 relaciones molares de formaldehído/fenol: 1.5, 1.75 y 2.0; en la resina 2.0 se sustituyó varios porcentajes en peso del fenol presente por lignina para luego ser sintetizada. Posteriormente, se estudiaron las reacciones de curado o entrecruzamiento de las resinas adhesivas fenólicas de diferentes relaciones molares y las resinas adhesivas que contenía la lignina a una velocidad de calentamiento y un rango de temperatura. Se concluyó que la incorporación de lignina en resinas fenólicas, disminuye las reacciones de entrecruzamiento durante el curado, provocando un deterioro en las propiedades adhesivas cuando el porcentaje de lignina supera valores de 40% de reemplazo de fenol (Lisperguer et al., 2000). Así, del estudio se puede apreciar como la incorporación de lignina puede generar un cambio en las propiedades adhesivas de la resina, aportando información referente a este tipo de modificaciones con lignina en adhesivos.

Caracterización termomecánica de adhesivos con lignina (Orlandini, 2016)

En este trabajo se caracterizó materiales viscoelásticos con contenidos de lignina, obtenida a partir de residuos de la industria de biocombustibles, con el fin de evaluar su influencia en el comportamiento viscoelástico del material definido. Esto se realizó con el fin de aprovechar y

reutilizar los residuos, incorporándolos en materiales poliméricos y compuestos que podrían tener amplia aplicación debido a su menor peso, reducción de costos y también porque esos materiales podrían presentar propiedades específicas deseadas.

Los materiales en cuestión fueron formados por una matriz de resina epóxica curada con un agente Jeffamine D230 y partículas de lignina en diferentes concentraciones (1%, 5% y 10%). Posteriormente, se presentan los resultados experimentales de los ensayos realizados en un Analizador Dinámico Mecánico (DMA) y sus debidas discusiones, y así, realizar a continuación la calibración de los modelos utilizando el método de mínimos cuadrados; finalmente, se presentan las curvas ajustadas de los modelos para los distintos porcentajes de lignina a partir de los datos experimentales.

Del trabajo realizado, se puede concluir que el comportamiento de las muestras con lignina se aproximaba al de materiales denominados termoreológicos simple, adoptándose así el principio de la superposición de tiempo/frecuencia con temperatura. En relación con la capacidad de disipación de energía del material en una región alrededor de la T_g (Temperatura de transición vítrea del material), el aumento de una pequeña cantidad de lignina genera mejoras en las propiedades disipativas. Con 1% de lignina, la resina final presenta un factor de pérdida superior al de la resina pura, sin embargo con cantidades mayores esa ventaja no se observa, y el factor de pérdida es inferior para la resina con el 5%.

Como aporte al proyecto, sugieren emplear máquinas de ensayos universales para realizar las pruebas de tracción y flexión, llevar a cabo ensayos de adhesión de epoxi con diferentes concentraciones de lignina y que se estudie el desempeño de la lignina a través de microscopía óptica.

Estudio sobre adhesivo de resina epoxi polimezclado con lignina I-temperaturas de curado (Kong et al., 2014)

En este proyecto se realizó el estudio del efecto de la temperatura de curado en la resistencia a la cizalladura en una mezcla con adhesivo de resina epoxi con lignina hidrolizada de paja de maíz. A partir de un análisis FTIR (espectrometría infrarroja con transformada de Fourier) determinaron el grado de curado de la mezcla, además hicieron un análisis de DSC (Calorimetría Diferencial del Barrido) para calcular la energía de activación aparente de la resina. Los cuerpos de pruebas estaban formado por adhesivo con 5% de lignina y dos sustratos de aluminio unidos por una sola vuelta con un tratamiento previo de inmersión en ácido sulfúrico-sodio. El adhesivo fue aplicado en las caras de los dos sustratos, se curaron a altas temperaturas y se hicieron ensayos a dos temperaturas bajo la norma ASTM D-1002.

Los resultados obtenidos determinaron que la temperatura de curado influye seriamente en la resistencia a la cizalladura del adhesivo, además, ésta mejora cuando es adicionado un 5% de lignina.

Este proyecto brinda información con respecto a la variable de la temperatura de curado y realización de ensayos, se identifica que estas temperaturas tienen un efecto importante en el comportamiento de la resina por lo tanto los procedimientos que se llevarán a cabo en el presente proyecto se mantendrán a una temperatura de curado y realización de ensayos constante a temperatura ambiente.

Libro: Adhesión y Adhesivos ciencia y tecnología (Kinloch, 1987)

Este documento permite tener conocimiento de los aspectos a tener en cuenta para las juntas con adhesivos. En su primera etapa tiene información sobre la formación de la unión adhesiva, los

tipos de fuerzas intrínsecas de adhesión que pueden operar a través de una interfaz; además enfatizan en los tratamientos superficiales de los sustratos requeridos para que estos cumplan con los niveles necesarios de rendimiento y vida útil del servicio. Adicionalmente se informa de algunos aspectos importantes y detalles de la tecnología de los adhesivos, incluyendo contenido para garantizar un contacto interfacial y la formación de la unión. Luego se consideran aspectos del diseño y rendimiento mecánico de las uniones adhesivas y se mencionan los métodos de mecánica de fractura continua.

Por otra parte, se informa sobre algunas pruebas no destructivas que se les realizan a las juntas, factores que influyen en su vida útil, los efectos de someter estas bajo cargas dinámicas y estáticas de fatiga y exponerlas en un entorno hostil. En conclusión, al ser la ciencia de los adhesivos un campo multidisciplinario, la información plasmada permitirá tener un conocimiento más amplio de la tecnología de la adhesión y los aspectos a tener en cuenta a la hora de elegir los tratamientos y las técnicas de limpieza, ya que este aspecto posee un efecto significativo en la adhesión.

Modelos de interfaz que acoplan la adhesión y la fricción (Michel Raous, 2011)

Este artículo presenta un resumen y discusión de modelos de zonas cohesivas (CZM) más utilizados y otros modelos generales que combinan el contacto unilateral, adhesión y fricción. También describe un marco general de las principales clases de leyes de interfaz desarrollado por Del Piero y Raous y ejemplos de diferentes modelos clasificados en los diferentes tipos existentes. Además, se describe el modelo RCCM (Raous-Cangémi-Cocou-Monerie) que se considera como un ejemplo de un caso específico del marco general mostrado en las leyes

anteriores y, se mencionan algunos problemas abiertos y las investigaciones en curso en este campo.

Este trabajo posee una amplia información en el campo de los modelos de interfaz lo cual ayuda al proyecto en el conocimiento y una vista general del comportamiento de diferentes tipos de modelos existentes, además de las condiciones que estos modelos poseen generalmente.

Un modelo unificado para interfaces adhesivas con daño, viscosidad y fricción (Del Piero & Raous, 2010)

Este documento propone un marco teórico relativamente general para los modelos que describen el contacto adhesivo entre cuerpos rígidos, además informa de las diferentes consideraciones con respecto a las principales características del comportamiento de la interfaz (para desplazamientos relativos normales, relativos tangenciales y cuando son dependientes o no de la velocidad). Adicionalmente proponen un modelo en el cual la pérdida de adhesión se identifica con un daño irreversible, suponiendo que la intensidad del daño depende del efecto acoplado a la deformación normal y tangencial, también asume condiciones unilaterales para los desplazamientos normales y fricción de Coulomb para desplazamientos tangenciales.

Dentro de la información del modelo se hace una construcción sistemática partiendo del caso más simple que es la deformación puramente normal con adhesión, en la que se supone que la adhesión disminuye progresivamente con el aumento del daño; luego, a este caso se le adiciona la disipación viscosa. En la siguiente sección se añade la deformación tangencial y finalmente se discute el caso de la deformación normal y tangencial acoplada en presencia de daño, viscosidad y fricción.

Este artículo permite enriquecer el conocimiento con respecto al modelo que se utilizará en la caracterización de los adhesivos. Además muestra la utilización del modelo desde el caso más simple hasta el más complejo.

Materiales termorreológicamente simples: un marco bayesiano para la calibración y validación de modelos (Hernández et al., 2017)

Este trabajo realizó el modelamiento de materiales viscoelásticos a partir de una ecuación constitutiva basada en operadores derivativos fraccionarios y considerando la dependencia de la temperatura del material bajo el postulado termorreológicamente simple. El objetivo fue la búsqueda de información sobre los parámetros del modelo, a partir de datos experimentales para caracterizar el material; la identificación de los parámetros se denomina como una problema estadístico inverso en el marco bayesiano.

La exploración de la densidad de probabilidad “*a posteriori*” de los parámetros basado en datos experimentales, se hizo a partir de un método de Markov Chain Monte Carlo (MCMC) teniendo en cuenta la información de los modelos evaluados y los datos experimentales del comportamiento del material. Adicionalmente los resultados se evaluaron cuantitativamente por medio de dos métricas de validación de cuyo análisis es posible concluir que el rango de temperatura de los datos experimentales puede influir en este tipo de materiales.

Este proyecto brinda una información puntual de la aplicación del problema inverso y permite entender la implementación de la inferencia bayesiana a problemas de identificación de parámetros y calibración de modelos. Además, aporta información sobre el algoritmo MCMC facilitando su análisis en la búsqueda de los parámetros constitutivos de datos experimentales.

Calibración de modelos de adhesión basados en el filtrado extendido de Kalman (G. L. S. Silva et al., 2016)

Este artículo utiliza la calibración de modelos de adhesión utilizando un algoritmo de filtro de Kalman. Básicamente fue analizado un modelo constitutivo que relaciona el contacto unilateral, la adhesión (Raous) y el daño para el análisis. También se tuvo en cuenta el efecto de la incertidumbre de los parámetros de adhesión sobre la fuerza de reacción y la velocidad de la carga-descarga del sistema. A partir de esto, se estimaron los parámetros teniendo en cuenta datos sintéticos perturbados por un ruido, dos perfiles de carga y dos posibles escenarios de medición.

Los resultados obtenidos indicaron los parámetros constitutivos del modelo de adhesión y la baja sensibilidad de las respuestas de sistema con respecto al parámetro viscoso cuando se compara con el parámetro elástico y también con la energía de decohesión.

Este artículo brinda información clave para la selección del modelo a utilizar en este proyecto, ya que explica claramente los parámetros constitutivos de este y da información sobre las ventajas de este modelo (Raous) con respecto a otros existentes.

2.2. Marco conceptual

2.2.1. **Lignina.** La lignina es un biopolímero presente abundantemente en las plantas vasculares y junto con la hemicelulosa y la celulosa se localiza y conforman la pared celular de las mismas en una distribución regulada a nivel nano-estructural, formando así redes de lignina-hidratos de carbono. La distribución de los 3 componentes en dichas redes varía dependiendo del tipo de planta. La lignina, actúa como un agente adhesivo entrelazando las matrices de fibra celulosa otorgando rigidez a la estructura de la planta. En el caso de la madera, los rangos más comúnmente encontrados de su composición son: Celulosa: 38-50%; Hemicelulosa: 23-32% y Lignina: 15-25% (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

La lignina está involucrada en varias funciones esenciales dentro de las plantas: en el transporte interno de nutrientes y agua, proporciona rigidez a la pared celular haciéndola resistente a impactos, compresiones y flexiones, además actúa como barrera a los ataques de microorganismos impidiendo que estos penetran en la pared celular (Torné Fernandez, 2007).

2.2.1.1. **Estructura de la lignina:** En forma natural, la lignina es un polímero tridimensional constituido por unidades fenilpropano polimerizadas al azar, ésta naturaleza de la lignina ha favorecido el desarrollo de nuevas aplicaciones explotando sus características estructurales, como en la obtención de carbones activados, en resinas, etc. (Torné Fernandez, 2007).

La lignina es el polímero natural más complejo referente a su estructura y heterogeneidad; por ello, no ha sido posible definirse una estructura fija para la lignina, como en el caso de la celulosa, proteínas y las hemicelulosas. El problema para una definición precisa de la estructura de la lignina se asocia a sus múltiples unidades estructurales, las cuales no se repiten

regularmente debido a que su composición y estructura varían según su origen y el método de extracción o aislamiento empleado (Chávez-Sifontes & Domine, 2013; Torné Fernandez, 2007).

2.2.1.2. *Fuentes/orígenes de lignina.* La lignina es considerada un recurso renovable, asequible y de potencial uso industrial. En las plantas que más se encuentra presente la lignina es en el abeto noruego y el abeto oriental ya que posee un porcentaje de 28 a 40 %, en las plantas con menos porcentaje se encuentran la paja de arroz y el bagazo de caña con un 6 a 14 % (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

En la década de los 60's el desarrollo de herramientas de análisis bioquímico y química orgánica, se reunió mayor información con respecto a lignina. Desde entonces, la investigación sobre ésta ha crecido llamando la atención de las industrias papeleras (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

La principal fuente de obtención de materias lignicas es en la fabricación de pastas químicas de celulosa, donde se obtiene como subproducto de los procesos hidrolíticos al llevar a cabo la separación de la fibra celulósica de los demás constituyentes de la madera. Del tratamiento de la madera, una vez separada la pasta celulosa queda una disolución residual llamada licor negro en el cual está inmersa la lignina. Dependiendo del tratamiento al que se someta el licor negro se obtienen diferentes tipos de lignina. Por otro lado, la lignina también se obtiene de los procesos de conversión de madera en hidrocarburos. Estos procesos se están desarrollando ya que actualmente suelen depender de productos petroquímicos, pero tanto el petróleo como el gas son recursos no renovables que aumentan su precio al ir escaseando, entonces el uso de otras fuentes de carbono pueden utilizarse como materias primas alternativas (Torné Fernandez, 2007).

En la industria, los biocombustibles se obtienen a partir de diversos materiales lignocelulósicos como madera, residuos forestales y agrícolas, estos materiales tienen el

potencial de ser sustituto de componentes de la gasolina, ofrecen eficiencia en energía, y ventajas en términos de diversificación. Cabe resaltar que los biocombustibles obtenidos de estos materiales lignocelulósicos muestran como ventaja una emisión menor de gases de efecto invernadero (Imadi & Kazi, 2015).

2.2.1.3. Tipos de Lignina Industriales. La lignina puede ser aislada del material lignocelulósico por medio de diferentes métodos que implican procesos mecánicos y/o químicos. Ningún método disponible para el aislamiento de la lignina natural o residual logra extraerla sin el riesgo de modificar la estructura de esta durante el proceso. Los 3 principales tipos de lignina corresponden a los procesos químicos más utilizados para la fabricación de pasta de celulosa, los cuales son: del tipo sulfito, kraft y soda (Chávez-Sifontes & Domine, 2013) A continuación se describen los tipos de lignina técnica más importantes:

2.2.1.3.1. Lignina Tipo Sulfito. Las ligninas sulfonadas son polímeros polielectrolitos aniónicos solubles en agua, obtenidos de la fabricación de pasta de celulosa. En el proceso de despulpado, se utiliza una solución acuosa que contiene dióxido de azufre y una sal de ácido sulfuroso para romper los enlaces de los polisacáridos(Chávez-Sifontes & Domine, 2013),(C. Xu & Ferdosian, 2017). Según el tipo de bases en el proceso anterior, pueden formarse varios lignosulfonatos como de calcio, sodio, magnesio y de amonio (C. Xu & Ferdosian, 2017).

2.2.1.3.2. Lignina Tipo Kraft. En el proceso Kraft, la materia prima se somete a pulpación en una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, se genera la ruptura de enlaces entre lignina y carbohidratos, la despolimerización de la lignina y su recondensación; los fragmentos de lignina se disuelven en el medio alcalino durante la digestión, formando “licor negro”. Las propiedades finales de la lignina dependen de las condiciones de temperatura, agitación y acidez del medio (Torné Fernandez, 2007).

2.2.1.3.3. *Lignina tipo Soda*. Este proceso se ha utilizado tradicionalmente para fibras no madereras como la paja, bagazo de caña azúcar, entre otras. Las pastas de celulosa obtenidas de este proceso se utilizan principalmente para hacer diferentes clases de papel. En el proceso de extracción se mezcla la materia fibrosa con una solución acuosa de hidróxido de sodio, se dan las rupturas de enlaces entre lignina y carbohidratos, la despolimerización de la lignina y su recondensación, similar al proceso kraft. Esta lignina, se caracteriza por ser libre de azufre, considerándose las más próximas a las naturales (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

2.2.1.3.4. *Lignina Organosolv*. El proceso Organosolv, consta de utilizar disolventes orgánicos acuosos en el pulpado de la materia prima, de los licores generados se extrae la lignina precipitándola en medio acuoso luego de haber evaporado los disolventes orgánicos. El proceso de deslignificación con disolventes orgánicos suele catalizarse con HCl en presencia de agua con diferentes disolventes, incluyendo acetona, metanol, etanol, butanol, etilenglicol, ácido fórmico o ácido acético, etc. (C. Xu & Ferdosian, 2017).

2.2.1.4. **Aplicaciones**. La lignina ha tenido amplios usos debido a las siguientes fuerzas impulsoras (C. Xu & Ferdosian, 2017):

- a) Proviene de un material que es sostenible y renovable
- b) La generación de lignina es inmensa siendo subproducto del despulpado en la industria del papel y la industria del etanol celulósico.
- c) En la estructura de la lignina se presentan varios grupos funcionales que permiten una variedad de reacciones químicas.
- d) La lignina es biodegradable intrínsecamente y se cree que la incorporación de lignina en polímeros los haría más biodegradables que los polímeros a base de petróleo.

Entre las aplicaciones a escala industrial de las ligninas como productos poliméricos se encuentran: lodos de perforación en pozos petroleros, aditivo en cementos y concreto, dispersantes, emulsificador y estabilizador, refinamiento electrolítico, aditivo de hule, precipitante de proteínas, agente curtiente, agente secuestrante, placas de acumuladores, aditivo de yesos e inhibidor de crecimiento de cristales (Rodríguez & Morales Pardo, n.d.).

2.2.2. **Adhesivos.** La unión de elementos es una disciplina necesaria en la ingeniería, por ello, existen varias maneras de mantener unidos dos elementos o más, desde uniones mecánicas, soldaduras y adhesivos. Los adhesivos son materiales que se utilizan para unir dos superficies de manera permanente o temporal, estos logran este objetivo “al transmitir las tensiones de un miembro a otro de una forma que distribuya los esfuerzos de manera mucho más uniforme de lo que se puede lograr con sujetadores mecánicos” (Ebnesajjad & Landrock, 2009). Existen dos tipos de adhesivos según su capacidad de carga: estructurales y no estructurales, los estructurales se usan en aplicaciones que pueden llegar a experimentar altas tensiones con posibilidad de alcanzar su punto de fluencia, mientras que los no estructurales se aplican para soportar cargas sustanciales (Ebnesajjad & Landrock, 2009).

Las uniones adhesivas proporcionan estructuras que son, con frecuencia, equivalentes o más fuertes que los ensamblajes convencionales a un menor costo y peso, además este método de unión no desfigura o altera los contornos de la junta, brindando áreas muchos más grandes para la transferencia de esfuerzos a lo largo de la pieza, disminuyendo así la concentraciones de esfuerzos en áreas pequeñas (Ebnesajjad & Landrock, 2009). Las uniones adhesivas pueden estar sometidas a diferentes tipos de carga como lo son la compresión, tensión, cizalladura y pelado, adicionalmente “a la hora de realizar una unión adhesiva, los esfuerzos que aparecen son más

complicados que los definidos, ya que las uniones suelen estar sometidas a distintos tipos de esfuerzos simultáneamente” (Herrera Santos, 2013).

En el momento de aplicar el adhesivo, hay que tener en cuenta diferentes aspectos, uno de los más importantes es la elección del adhesivo según su aplicación y sustratos a unir, los pretratamientos de los sustratos para garantizar una adhesión, las temperaturas tanto de curado como el tiempo y la presión a la que deben estar sometidas las juntas para que éstas sean eficientes.

Uno de los principales beneficios de los adhesivos es la posibilidad de unir sustratos de diferente naturaleza, esto se da según la elección del material y que sea apto para resistir los esfuerzos y ambientes a los cuales estará sometido. Por consiguiente, estas altas exigencias a las cuales puede estar expuesto el adhesivo permiten a la ingeniería buscar alternativas para aumentar sus propiedades tanto mecánicas como físico-químicas.

Dentro de la variedad de adhesivos están los adhesivos epoxi, adhesivos que posee una variedad amplia de aplicaciones en la industria, ya que dentro de sus capacidades se encuentra la adhesión en montajes metálicos, unión de cualquier tipo de sustratos, su alta resistencia a la cizalladura, tracción y el mantener sus propiedades en altas temperaturas. A pesar de estas ventajas los adhesivos epoxi tienen como defecto los altos tiempos de curado, problemas de difusión de humedad y poco tiempo de vida cuando son de dos componentes (Ebnesajjad & Landrock, 2009).

Dentro de los adhesivos epoxi se encuentra una clasificación según los componentes que se necesitan:

- Adhesivos Epoxi de 2 componentes

Los adhesivos epoxi de 2 componentes están compuestos por una resina epóxica o poliepóxido que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o "endurecedor"

(Castillo Carrillo, 2009); su tiempo de curado puede variar de pocos minutos a varios días, este puede acelerarse mediante el aporte de temperatura hasta cierto límite, dicho aporte de calor produce un aumento del número de enlaces químicos (reticulación), aumentando directamente la resistencia del adhesivo (Anónimo, n.d.). Estos adhesivos poseen gran resistencia a esfuerzos, poca deformación hasta su fractura, resistencia a los agentes ambientales, soporta altas temperaturas y adhesión al aluminio, acero y diversos plásticos. Por otro lado, estos adhesivos son sensibles a los errores de mezclado y se deben mezclar en la proporción adecuada, con objeto de evitar errores (Anónimo, n.d.).

- Adhesivos Epoxi de 1 componente

Este adhesivo necesita un aporte de calor para que el endurecedor se active. Adicionalmente estos tienen una gran resistencia a los esfuerzos, tensiones o cargas más alta que el epoxi de 2 componentes y una velocidad más alta de curado, poca elongación hasta la fractura y características similares a los adhesivos epoxi de dos componentes.

Como se ha mencionado, los adhesivos poseen muchas aplicaciones en diferentes campos, en especial los adhesivos epoxi. En la industria aeronáutica, los adhesivos son altamente utilizados desde la segunda guerra mundial, más del 55% del área de la superficie está unida por adhesivos: las alas, los paneles que conforman el fuselaje, el piso, perfiles aerodinámicos, etc. Hace que el uso de los adhesivos brinde ventajas en la rigidez, resistencia y peso ligero (Adams & Wake, 1984).

Dentro de las aplicaciones de los adhesivos epoxi se encuentra también los anclajes atornillados en concreto ya que los esfuerzos a los que están sometidos son con frecuencia esfuerzos de compresión y cortante. Otras aplicaciones más comunes son: uso de los adhesivos epoxi en los refuerzos adicionales para corregir fallas en el diseño de los puentes, en los carros

para sujetar los metales ligeros al armazón de acero, los marcos de metal o de madera de los muebles sometidos a tensiones de torsión y rotura altas, plásticos reforzados, cuchillas de los helicópteros, aerodeslizadores, entre otras muchas aplicaciones en la industria.

2.2.2.1. **Requerimientos de una buena adhesión.** Los requerimientos básicos de una buena unión adhesiva según Sina (Ebnesajjad & Landrock, 2009) son:

- Elección adecuada del adhesivo
- Buen diseño de la junta
- Limpieza de las superficies
- Humedecimiento de las superficies que se van a unir
- Proceso adecuado de unión adhesiva (solidificación y curado)

Estos pasos anteriores se realizan con el fin de que la junta dure lo suficiente y su falla no suceda por error de aplicación del adhesivo o impurezas en la unión. La limpieza de los sustratos dependen del material a unir y el proceso adecuado de la unión depende del adhesivo escogido, por ellos es importante que a la hora de realiza una unión se haga la investigación pertinente de acuerdo al adhesivo y a los sustratos seleccionados.

2.2.3. **Modelo Cásico Elástico.** Importantes propiedades mecánicas gobiernan el comportamiento de los materiales, como lo son la resistencia a los esfuerzos y módulos de elasticidad (Rigidez y Young) (O'dogherty, Huber, Dyson, & Marshall, 1995). Por lo general los materiales ingenieriles presentan un comportamiento lineal entre el esfuerzo y la deformación dentro de la sección elástica. La proporcionalidad que existe entre la deformación y el esfuerzo se puede representar mediante la ley de Hooke (Hibbeler, 2011), que matemáticamente se

representa como:

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (1)$$

Donde E es el módulo de elasticidad o módulo de Young, el cual determina la rigidez del material; la proporcionalidad indica que el módulo es la pendiente de la parte elástica del diagrama de esfuerzo-deformación ($\sigma - \varepsilon$). La variable σ es el esfuerzo axial soportado por el material y ε es la deformación unitaria que sufre el material.

Cuando algunos materiales están sometidos a esfuerzo cortante muestran un comportamiento similar al que se observa en carga axial, esto indica que el diagrama de esfuerzo-deformación ($\tau - \gamma$) también posee, inicialmente, un comportamiento lineal, donde se representa el estado elástico del material (Hibbeler, 2011). Por lo tanto, la ley de Hooke en el caso de esfuerzo cortante se expresa matemáticamente como:

$$\tau = G * \gamma \quad (2)$$

En este caso G se denomina como módulo de elasticidad cortante o módulo de rigidez, además como en el caso de esfuerzo axial su valor indica la pendiente de la sección lineal en el diagrama de esfuerzo-deformación ($\tau - \gamma$).

En los dos casos el diagrama de esfuerzo-deformación convencional es de importancia para la ingeniería ya que a partir de este se pueden determinar datos acerca de la resistencia del material, como se observó anteriormente, energías de deformación y tenacidad (Hibbeler, 2011).

Para tenacidad (u_t), la cual representa la densidad de la energía de deformación del material justo antes de fracturarse, en otras palabras, la energía total de falla (Hibbeler, 2011). Esta densidad se puede calcular hallando el área bajo la curva del diagrama de esfuerzo-deformación, este valor es válido para los dos casos de esfuerzos mostrados anteriormente.

2.2.4. **Modelo de Raous.** Dentro del modelamiento de zonas cohesivas en la mecánica de la fractura, se encuentran varios modelos que se han desarrollado y han sido pioneros en esta área Dugdale, 1960 (Dugdale, 1960); Barenblatt, 1962 (Barenblatt, 1962); Tvergaard, 1990 (Tvergaard, 1995); Xu and Needleman, 1994(X. P. Xu & Needleman, 1994); y otros (M Raous, 1999). Por otra parte, Raous y Del Piero proponen un modelo general que describe el contacto de adhesión entre dos cuerpos rígidos (Del Piero & Raous, 2010) y que incluye una variable de daño llamada intensidad de adhesión formulada por Fremond (Frémond, 1983; Michel Raous, 2011), que describe la pérdida de cohesión en la interfaz. A su vez, este modelo impone una condición de irreversibilidad que permite una transición continua entre la adhesión total y la ruptura completa de la interfaz, esta condición tiene en cuenta que la integridad de la adhesión frente a un daño no se recupera (Del Piero & Raous, 2010; G. L. S. Silva et al., 2016); además estima condiciones unilaterales para los desplazamientos normales y fricción de Coulomb para desplazamientos tangenciales (Del Piero & Raous, 2010).

En este proyecto, el modelo de estudio que permita estimar el comportamiento del adhesivo, que describa las características mecánicas será el modelo simplificado de Raous (G. L. S. Silva et al., 2016), el cual hace referencia al contacto unilateral con adherencia, teniendo en cuenta una deformación puramente normal e incluyendo efectos de disipación viscosa. Este modelo asume que la Fuerza adhesión disminuye progresivamente con el aumento del daño (Del Piero & Raous, 2010).

Para analizar el modelo (*Figura 1*) se considera el caso donde la componente normal del desplazamiento prevalece sobre la componente tangencial, por lo tanto, el adhesivo estará trabajando a tensión pura, ignorándose los efectos de cizalladura y de fricción. Estableciendo un cuerpo **A** en contacto con la superficie rígida **B** a través de la interfaz **S** a la cual se desprecia el

espesor y bajo la hipótesis de pequeños desplazamientos, es posible definirse un vector unitario normal \mathbf{n} hacia afuera del cuerpo A en cada punto de S . El desplazamiento vertical de A da lugar al desplazamiento relativo $u_n = \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}$ donde \mathbf{u} es el desplazamiento de un punto físico del cuerpo A ubicado en su límite; y la componente de la fuerza de reacción es $r_n = \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}$ [22].

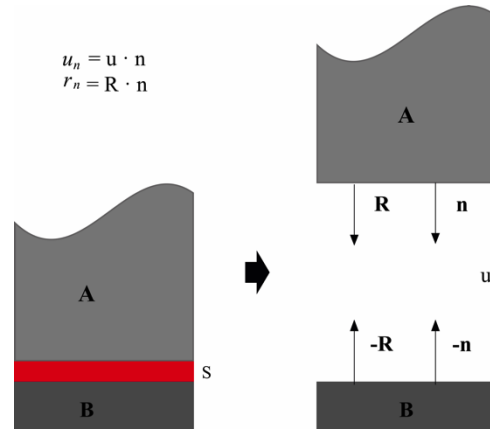


Figura 1. Representación gráfica del modelo

Matemáticamente, la ley local de adhesión de acoplamiento unilateral sin fricción se representa de la siguiente forma:

$$r_n + \beta^2 C_n u_n \leq 0, \quad u_n \leq 0, \quad (r_n + \beta^2 C_n u_n) u_n = 0 \quad (3)$$

$$\dot{\beta} = - \left[\frac{1}{b} \langle \beta C_n u_n^2 - w \rangle \right]^{\frac{1}{p}} \quad (4)$$

Donde, r_n es la reacción de la fuerza, u_n es el desplazamiento axial, C_n representa la rigidez de la capa adhesiva [N/mm], b corresponde al parámetro relacionado con la viscosidad [N-mm-s], w es el límite de energía de decohesión [N-mm], p Coeficiente de potencia, siendo ($p \leq 1$) (G. L. S. Silva et al., 2016) y la variable β corresponde a la variable de daño.

Así, una de las razones que incentiva el uso de este modelo es la inclusión de la variable de daño $\beta(t)$ plateada por Fremont (Frémond, 1983), ya que con ésta el modelo describe el estado de contacto entre los cuerpos, dado que, al existir un contacto en un punto se debe aclarar si hay adherencia o si la conexión está rota. Esta variable puede variar entre una adhesión total $\beta = 1$ y una adhesión nula $\beta = 0$, si $0 \leq \beta \leq 1$ la adhesión se denomina como parcial. Una reducción del β corresponde a la ruptura de enlaces microscópicos.

Para lograr una transición continua entre la adhesión total y la ruptura completa de la interfaz, se impone una condición de irreversibilidad de β mediante la ecuación (2). Así, mientras $(\beta C_n u_n^2)$ sea menor a la energía de decohesión (w) y $\beta = 1$, la interfaz será completamente sana y trabajará en el régimen elástico (G. L. S. Silva et al., 2016).

El modelo constitutivo presentado por Raous es capaz de proporcionar un amplio rango de predicciones que se observan en pruebas mecánicas aplicadas a adhesivos. Estas predicciones dependen de los valores de los parámetros constitutivos $\theta = \{C_n, b, w, p\}$ y de las restricciones dadas por las condiciones operacionales bajo las cuales funciona el sistema. Al adoptar un conjunto de parámetros θ específico, pueden obtenerse diferentes tipos de comportamientos según la velocidad carga/descarga a la que se someta la interfaz (G. L. S. Silva et al., 2016).

Para el caso de cizallamiento será replanteado el modelo basado en los mismos principios definido por Raous, sólo que considerando los efectos de carga cortante. Se establece una relación de desplazamiento y deformación geométrica que sufre el adhesivo al aplicar las cargas, dicha relación surge a partir de considerar una dimensión h dada por el espesor de la adhesión, conforme se plantea en la *Figura 2*.

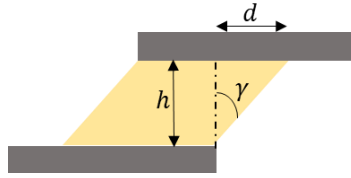


Figura 2. Deformación de adhesivo al desplazar la placa superior de una unión

Entonces $d = h * \tan \gamma$, donde d está dada por el desplazamiento de las dos interfaces asignado a u_n en la ecuación (1); bajo un criterio de pequeñas deformaciones $\tan \gamma \cong \gamma$, llevando a la representación de Raous tenemos

$$r_v + \beta^2 C h \gamma \leq 0 \quad (5)$$

Siendo C y h constantes, su producto será una nueva constante C_v , quedando:

$$r_v + \beta^2 C_v \gamma \leq 0 \quad (6)$$

2.2.4.1. Comportamiento del modelo. Para explorar las capacidades del modelo, se proponen algunos escenarios operativos donde se tiene interés en el comportamiento de la fuerza de reacción r_n y de la intensidad de adhesión β en el dominio del tiempo.

En la Figura 3, se presentan r_n y β para varios valores de rigidez de la capa adhesiva (C_n) y para tres conjuntos de datos donde $v = 1 \frac{mm}{s}$ (velocidad) y $p = 1$. En el primer escenario $w = 1.025 \text{ N} \cdot \text{mm}$ y $b = 0.325 \text{ N} \cdot \text{mm} \cdot \text{s}$ representado en la Figura 3(a)(b); en el segundo escenario Figura 3(c)(d) $w = 1.025 \text{ N} \cdot \text{mm}$ y $b = 3.25 \text{ N} \cdot \text{mm} \cdot \text{s}$, en la Figura 3(e)(f) se representa con $w = 2.5 \text{ N} \cdot \text{mm}$ y $b = 0.325 \text{ N} \cdot \text{mm} \cdot \text{s}$. y por último en el conjunto de curvas de la Figura 3(g)(h) $w = 1.025 \text{ N} \cdot \text{mm}$, $b = 0.325 \text{ N} \cdot \text{mm} \cdot \text{s}$ con una velocidad $v = 0.5 \frac{mm}{s}$.

Algunas características que se aprecian son:

1. Aumentar el coeficiente de rigidez C_n , tiene un efecto directo en el aumento de la fuerza de reacción, ya que se resiste a la deformación y para conservar una velocidad constante, se presenta el aumento de la fuerza.
2. Un aumento de la viscosidad del adhesivo b disminuye la velocidad de cambio de la intensidad de adhesión, es decir, suaviza la reducción de β en el dominio del tiempo, retrasando así la falla total de la interfaz de adhesión; esto a su vez, aumenta poco considerable la fuerza de reacción y el tiempo de la falla.
3. Un aumento de la energía de decohesión w incrementa de la fuerza de reacción alcanzada y el tiempo de inicio de falla de la interfaz de adhesión *Figura.3(c)* con respecto a *Figura.3(a)*.
4. La reducción de v aumenta el tiempo en que inicia la falla de la interfaz manteniendo la fuerza de reacción r_n , esto se puede observar en las *Figura 3(g)* con respecto a la *Figura.3(a)*. Además una vez inicia la falla, la velocidad de degradación de β disminuye.

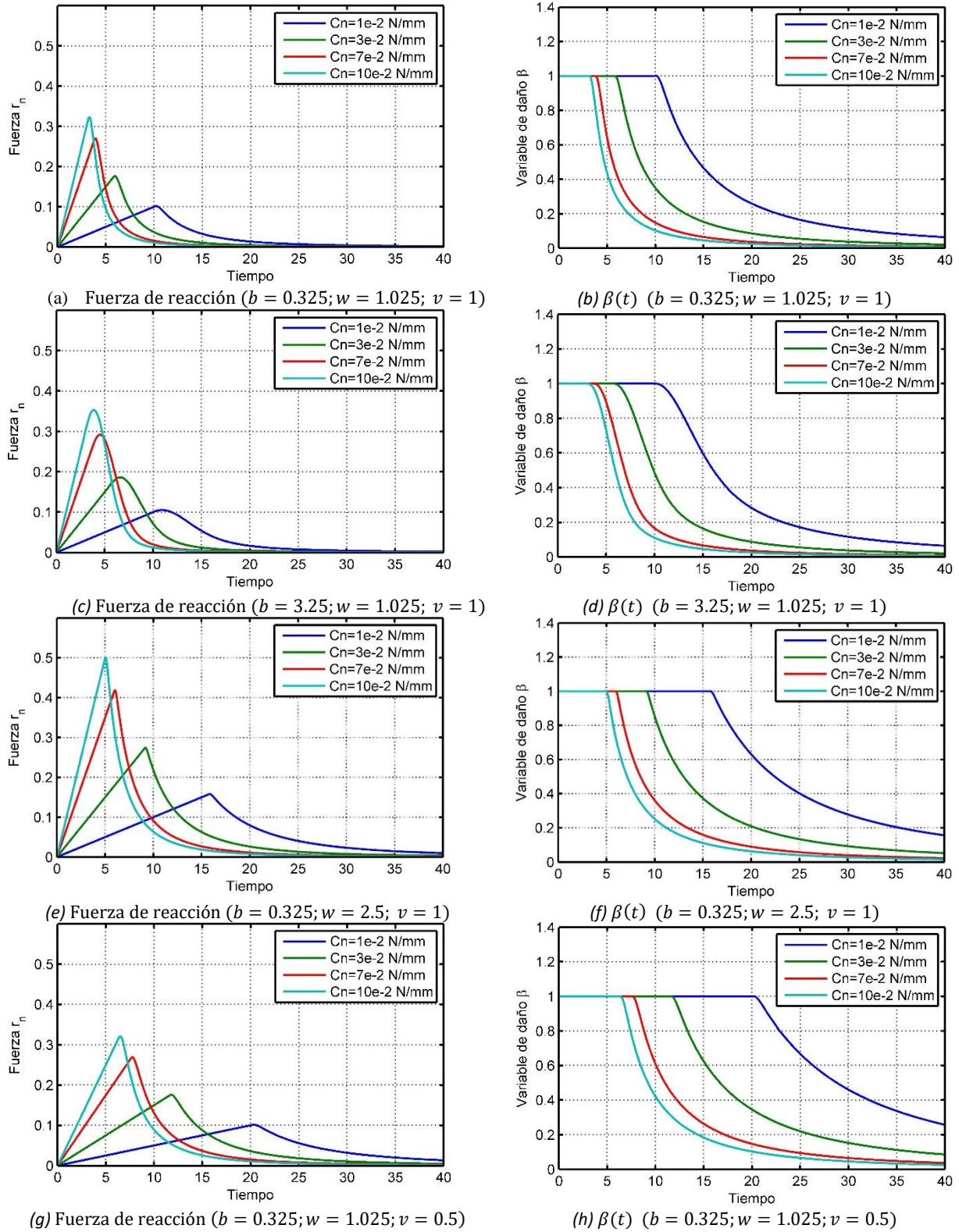


Figura 3. Reacciones de fuerza e intensidad de adhesión bajo diferentes parámetros evaluados a varios valores de C_n .

2.2.5. **Problema inverso.** El problema inverso se define como el problema de recuperar información de cantidades desconocidas mediante observaciones directas, esto es, datos experimentales (Calvetti & Somersalo, 2007; M Raous, 1999). Aplicado al caso, la identificación de parámetros consiste en determinar el conjunto de parámetros del modelo ($\theta = [c_n, b, \omega]$), a partir de un conjunto de medidas experimentales (Y_{exp}) (Hernández, Castello, & Matt, 2018). Una forma de estimación de los parámetros de un modelo a partir de datos experimentales se puede obtener mediante un enfoque bayesiano, el cual puede tener en cuenta incertidumbre de los datos experimentales. El enfoque bayesiano interpreta la probabilidad de manera subjetiva, y la utiliza para expresar su juicio respecto a una afirmación, dada cierta evidencia, teniendo como punto central el teorema de Bayes (Rivera Lozano, Mesa Paez, & Romero Davila, 2011; L. C. Silva & Benavides, 2001). Además, la aplicación de éste permite obtener una cantidad aproximada de los valores desconocidos posibles dentro de un problema, en este caso, los parámetros del modelo (θ) (Hernández et al., 2018).

La inferencia Bayesiana puede ser utilizada para la estimación de un conjunto de parámetros $\theta = \{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n\}^T \in \mathfrak{R}^n$ definidos en un modelo a partir de una distribución de probabilidad, lo cual permite, en aras de identificar los parámetros, la definición de un modelo probabilístico. Éste permitirá tener en cuenta los efectos de incertidumbre en los métodos de adquisición, ruido en las medición experimental, las simplificaciones, aproximaciones y consideraciones que posee implícitamente el modelo (Hernández et al., 2017; Rivera Lozano et al., 2011). La utilidad de estos métodos consiste básicamente en el uso de situaciones en las que existe información limitada acerca de un gran número de variables o cuando la información proviene de diferentes fuentes (Rivera Lozano et al., 2011).

El enfoque Bayesiano parte de la premisa que los resultados experimentales y las predicciones del modelo se pueden relacionar a partir de un modelo de observación (estocástico) donde existe un error de naturaleza aditiva, esto es,

$$Y_{exp} = Y_{mod}(\theta, x) + e \quad (7)$$

Donde $Y_{mod}(\theta, x)$ representa la respuesta del modelo, caracterizada por un conjunto de parámetros del modelo θ y un conjunto de información sobre la entrada (x) que establece condiciones iniciales y de contorno presentes en el modelo. Por su parte, e representa los errores de predicción en la medición y modelado. El error denotado como e puede ser ajustado a partir de una distribución Gaussiana, que me genera una relación entre la respuesta experimental y el modelo a través de una función de densidad de probabilidad (Hernández et al., 2018, 2017).

La identificación de parámetros basado en un enfoque Bayesiano permite determinar todas las variables como variables aleatorias, las cuales pueden estar incluidas en el modelo, donde su grado de información puede ser estimada a partir de su función de densidad de probabilidad (PDF). Al codificar y formar su PDF se tiene como resultado la solución del problema inverso esto es, un conjunto de muestras que caracterizan la distribución de probabilidad “*posteriori*” (Calvetti & Somersalo, 2007; Hernández et al., 2018, 2017; Kaipio & Somersalo, 2005).

Teniendo en cuenta lo anterior se procede a establecer la función de probabilidad posterior según el teorema de Bayes, en el cual se postula que:

$$\pi(\theta|Y) = \frac{\pi(Y|\theta)\pi(\theta)}{\pi(Y)} \quad (8)$$

Donde la cantidad $\pi(\theta)$ se llama probabilidad previa, también conocida como “*Prior*”, representa el estado actual de conocimiento sobre las cantidades desconocidas y debe ser elegido

o construido de acuerdo con nuestras expectativas o creencias sobre θ antes de tener las mediciones Y . $\pi(\theta|Y)$ es el PDF de los parámetros del modelo y expresa la probabilidad del parámetro desconocido θ dada una cantidad observada Y ; $\pi(Y|\theta)$ es llamada la función de probabilidad (*likelihood*) y expresa la probabilidad de que un conjunto de parámetros θ puedan representar un conjunto de datos experimentales Y . Por último $\pi(Y)$ representa la distribución de probabilidad marginal de los datos Y que se define de la siguiente manera (Hernández et al., 2018, 2017; L. C. Silva & Benavides, 2001):

$$\pi(Y) = \int_{\Theta} \pi(Y|\theta)\pi(\theta) d\theta \quad (9)$$

Esta densidad de probabilidad de los datos medidos (9) está disponible y requeriría la medida en de un gran número de realizaciones de Y (Hernández et al., 2017). A pesar de esto, cuando se utiliza un planteamiento basado en muestreo, como es el caso de el algoritmo Markov Chain Monte Carlo (MCMC) (Hernández et al., 2017) de la cual se obtienen un rango de los parámetros a identificar. para examinar la función de probabilidad posterior $\pi(\theta|Y)$, este se convierte en un factor de escala constante y su cálculo no es requerido para la mayoría de los algoritmos de MCMC (Hernández et al., 2018). Además, para muchos problemas de análisis de datos, como los relacionados con la estimación de parámetros, esta atribución solo expresa que el denominador faltante es simplemente una constante de normalización (que no depende explícitamente de la hipótesis) (Sivia & Skilling, 2006). Es necesario aclarar que el muestreo se realiza para que en la calibración del modelo, los valores tomados en el dominio de los parámetros constitutivos, sean al azar y no dependan exclusivamente del estado actual de las muestras

Al asumir que los parámetros del modelo $\boldsymbol{\theta}$ y el error \boldsymbol{e} son mutuamente independientes, la distribución de probabilidad $\pi(Y|\boldsymbol{\theta})$ se puede escribir de la siguiente manera (Hernández et al., 2017):

$$\pi(Y|\boldsymbol{\theta}) = \pi_e \left(Y_{exp} - Y_{mod}(\boldsymbol{\theta}, x) \right) \quad (10)$$

Donde el término de la derecha representa la PDF del error. En este caso es viable suponer que la relación $Y_{exp} - Y_{mod}(\boldsymbol{\theta}, x)$ sigue una distribución Gaussiana multivariada de media cero (Hernández et al., 2017), debido a que una variable aleatoria normal estándar se representa como una variable aleatoria Gaussiana con media cero. A partir de la definición de distribución gaussiano en el caso multivariado la densidad de probabilidad de error $\pi_e \left(Y_{exp} - Y_{mod}(\boldsymbol{\theta}, x) \right)$ se define como (Calvetti & Somersalo, 2007):

$$\pi_e \left(Y_{exp} - Y_{mod}(\boldsymbol{\theta}, x) \right) = \left(\frac{1}{(2\pi)^n |\Sigma|^{1/2}} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} * \left(Y_{exp} - Y_{mod}(\boldsymbol{\theta}) \right)^T * \Sigma^{-1} \left(Y_{exp} - Y_{mod}(\boldsymbol{\theta}) \right) \right) \quad (11)$$

Donde Σ , es la matriz de varianza-covarianza de los datos experimentales, con dimensión $n \times n$ donde n está asociada al número de parámetros de la muestra experimental. Al trabajar con datos experimentales, se establece independencia entre datos obtenidos por experimentación, teniendo como principio que los datos experimentales no tienen ninguna relación uno con otro, esto dictamina que en la matriz de varianza-covarianza los valores de las covarianzas serán ceros, por lo tanto, la matriz Σ contendrá los valores de covarianza únicamente en su diagonal principal.

El único valor faltante sería la PDF “*Prior*” $\pi(\boldsymbol{\theta})$, la cual, tendrá un valor constante, ya que al no tener el conocimiento del estado actual del dominio de todos los parámetros constitutivos que conforman el dominio de los parámetros $\boldsymbol{\theta}$, estos poseen la misma probabilidad de ocurrir, es decir, se asume equiprobabilidad. Finalmente, a partir de todo lo establecido anteriormente la función de probabilidad posterior se determina como:

$$\pi(\boldsymbol{\theta}|Y) \propto \pi(Y|\boldsymbol{\theta})\pi(\boldsymbol{\theta}) \quad (12)$$

con (9) en (10):

$$\pi(\boldsymbol{\theta}|Y) \propto \left(\frac{1}{(2\pi)^n |\Sigma|^{1/2}} \right) \exp \left(-\frac{1}{2} * \left(Y_{exp} - Y_{mod}(\boldsymbol{\theta}) \right)^T * \Sigma^{-1} \left(Y_{exp} - Y_{mod}(\boldsymbol{\theta}) \right) \right) \quad (13)$$

En resumen, para resolver un problema inverso a partir de en un enfoque bayesiano, se debe encontrar una densidad de probabilidad “*a priori*” $\pi(\boldsymbol{\theta})$ que represente toda la información conocida sobre los parámetros $\boldsymbol{\theta}$, además de una función de verosimilitud $\pi(Y|\boldsymbol{\theta})$ (también llamada *likelihood*) que describe la interrelación entre la observación y las variables desconocidas, y por último desarrollar o buscar métodos para explorar la densidad de probabilidad “*a posterior*” (Kaipio & Somersalo, 2005), la cual se establece en el siguiente ítem.

Para los interesados mayor conocimiento frente a problemas inversos se recomienda el libro de Kaipio y Somersalo (Kaipio & Somersalo, 2005).

2.2.5.1. *Exploración de la función posterior.* Dadas las condiciones de $Y_{mod}(\theta, x)$, la PDF “Posteriori” $\pi(\theta | Y)$ puede llegar a ser una función bastante compleja e implícita del conjunto de parámetros θ debido a que las dimensiones lineales entre parámetros y otras predicciones están codificadas en el modelo $Y_{mod}(\theta, x)$ como también el perfil de distribución de $\pi(e)$. Por lo tanto, para obtener la distribución “Posteriori” $\pi(\theta|Y)$ se realiza una técnica basada en muestreo, es decir, a partir de muestras representativas de la “Posteriori”. Uno de los métodos es el basado en el proceso MARKOV CHAIN MONTE CARLO (MCMC) el cual arroja las curvas de Markov (Hernández et al., 2017).

2.2.5.2. *Markov Chain Monte Carlo (MCMC).* Markov Chain Monte Carlo es un proceso donde la transición de un estado a otro sólo depende del estado actual en que esté el sistema y omite el recorrido hecho para llegar a dicho estado (propiedad markoviana); en este proceso la variable aleatoria que definen los estados θ y el tiempo t se consideran variables discretas (Issn, 2006). Las Cadenas de Markov permiten generar estados para simular la distribución del término $\bar{\pi}(\theta)$. Se extraen muestras secuencialmente de modo que la distribución de la muestra $\theta^{(c)}$ depende únicamente de la última muestra extraída $\theta^{(c-1)}$ (Hernández et al., 2018), éstas muestras se pueden usar para determinar la distribución de probabilidad con que el proceso puede entrar en algún estado; una vez ocurridas varias transiciones de estados, estas probabilidades convergen a valores particulares (Issn, 2006). Hay varios métodos MCMC entre los que se encuentra el algoritmo clásico de Metropolis-Hastings (MH) el cual será implementado en este trabajo.

2.2.5.2.1. *Algoritmo Metropolis-Hastings*: El Metropolis-Hastings (MH) es un proceso que genera muestras de la distribución del término $\bar{\pi}(\boldsymbol{\theta})$. En General, la secuencia de estados $\{\boldsymbol{\theta}^{(1)}, \boldsymbol{\theta}^{(2)}, \dots, \boldsymbol{\theta}^{(N_{mc})}\}$ inicia en un estado inicial $\boldsymbol{\theta}^{(0)}$ y para cada transición j un estado candidato $\boldsymbol{\theta}^{(c)}$ se extrae de una distribución propuesta $T(\boldsymbol{\theta}^{(c)}, \boldsymbol{\theta}^{(j-1)})$ que depende únicamente del estado anterior $\boldsymbol{\theta}^{(j-1)}$. Este nuevo estado candidato $\boldsymbol{\theta}^{(c)}$ es aceptado o rechazado según el nivel de probabilidad definido por a_{MH} . La distribución propuesta de PDF, se elige de manera que sea fácil extraer muestras de $\boldsymbol{\theta}$. La implementación del algoritmo para simular la distribución del término $\bar{\pi}(\boldsymbol{\theta})$ se presenta a continuación, en donde se ha adoptado que el PDF de $\bar{\pi}(\boldsymbol{\theta})$ corresponde al PDF posterior $\pi(\boldsymbol{\theta}|Y)$ definido en la ecuación (11) es decir $\bar{\pi}(\boldsymbol{\theta}) = \pi(\boldsymbol{\theta}|Y)$ (Hernández et al., 2017).

- 1: Defina el número de muestra N_{mc}
- 2: Elija el estado inicial para la cadena Markov $\boldsymbol{\theta}^{(0)}$
- 3: **for** $j = 1$ a N_{mc} **do**
- 4: Sortear un estado de muestra candidato $\boldsymbol{\theta}^{(c)}$ para la propuesta $T(\boldsymbol{\theta}^{(c)}|\boldsymbol{\theta}^{(j-1)})$
- 5: Calcular la probabilidad de aceptación $a_{MH}(\boldsymbol{\theta}^{(c)}|\boldsymbol{\theta}^{(j-1)})$ para el estado candidato $\boldsymbol{\theta}^{(c)}$

$$a_{MH}(\boldsymbol{\theta}^{(c)}|\boldsymbol{\theta}^{(j-1)}) = \min \left\{ 1, \frac{\pi(\boldsymbol{\theta}^{(c)}|Y) T(\boldsymbol{\theta}^{(j-1)}|\boldsymbol{\theta}^{(c)})}{\pi(\boldsymbol{\theta}^{(j-1)}|Y) T(\boldsymbol{\theta}^{(c)}|\boldsymbol{\theta}^{(j-1)})} \right\}$$
- 6: Muestra u de una PDF uniforme: $u \sim U(0,1)$
- 7: **if** $u \leq a_{MH}(\boldsymbol{\theta}^{(c)}|\boldsymbol{\theta}^{(j-1)})$ **then**
- 8: Aceptar la muestra del estado candidato $\boldsymbol{\theta}^{(c)}$, luego $\boldsymbol{\theta}^{(j)} = \boldsymbol{\theta}^{(c)}$
- 9: **else**
- 10: Rechazar la muestra del estado candidato $\boldsymbol{\theta}^{(c)}$, luego $\boldsymbol{\theta}^{(j)} = \boldsymbol{\theta}^{(j-1)}$
- 11: **end**
- 12: $j = j + 1$
- 13: **end**
- 14: Descartar las primeras muestras N_b (*periodo de calentamiento*)

3. Procedimiento Experimental

3.1. Concentraciones de Lignina, Adhesivo y Sustratos

3.1.1. **Lignina y adhesivo epoxi.** En este estudio fue modificado un adhesivo de resina epóxica de dos componentes a base de resina epoxi y un endurecedor y que es comercialmente conocido “LOCTITE *Power Epoxy*” *Figura 4*, con diversas concentraciones de lignina. La lignina seleccionada es una de marca Colombiana, *Figura 5*, y la preparación de las cantidades según el porcentaje de lignina (1, 3 y 5%) se basa en la adición de esta a partir del peso total de la mezcla, donde se tiene en cuenta las densidades de cada uno de los componentes del adhesivo, estos porcentajes se eligieron a partir de las investigaciones realizadas por Kong (Kong et al., 2014). El adhesivo es una mezcla entre una resina epóxica o poliepóxido y un endurecedor donde la resina es frecuentemente el producto de una reacción entre epiclorohidrina y bisfenol-A (Castillo Carrillo, 2009). Finalmente, estos se unieron mediante un mezclado mecánico hasta obtener una mezcla homogénea.



Figura 4. Adhesivo Epoxi de 2 componentes

El adhesivo obtenido a temperatura ambiente era una mezcla física entre un polímero de resina epoxídica (componente A), un endurecedor (componente B) y lignosulfonato de sodio (extraído de la madera).



Figura 5. Lignosulfonato de sodio extraída de la madera

3.1.2. **Sustratos.** Como se ha mencionado anteriormente los adhesivos son utilizados ampliamente en la industria aeronáutica, automotriz, etc; por ofrecer menos costos, reducción de concentradores de esfuerzos y menor peso. Además, para favorecer la reducción del peso de los componentes se utilizan materiales estructurales de baja densidad, entre los cuales se encuentran las aleaciones de aluminio. Estas aleaciones han sido los principales materiales de la estructura de los aviones, desde 1920, donde han remplazado la madera (Rambabu, Prasad, & Kutumbarao, 2017), adicionalmente los componentes de los aviones son generalmente unidos con adhesivos tipo epoxi, los cuales cuentan con características que permiten realizar juntas con materiales de diferente naturaleza, entre ellos metales.

El sustrato seleccionado fue la aleación de aluminio 6063, donde las medidas para las probetas del ensayo de resistencia al corte y resistencia a la tracción se basaron en las normas

ASTM D2094-96 (Método de prueba estándar para resistencia a la tracción de los adhesivos mediante barras y varillas) y ASTM D1002-10 (Método de prueba estándar para resistencia al corte aparente de muestras de metal adheridas adhesivamente de una sola vuelta por carga de tensión (metal a metal)) y se presentan en la Tabla 1. El total de probetas realizadas fue de 160, *Figura 6*, que corresponden a 10 pruebas por concentración de lignina en cada uno de los ensayos escogidos. En la Tabla 2 se puede detallar el número de probetas para cada muestra.

Tabla 1.

Dimensiones de las probetas

Probetas carga axial	Diámetro	12,70 mm (0,5")
	Longitud	38,10 mm (1,5")
Probetas carga de cizallamiento	Largo	198 mm (7,8")
	Ancho	25,4 mm (1")
	Espesor	1,6 mm (0,064")

Tabla 2.

Número de probetas por prueba

% Lignina	NÚMERO DE PROBETAS	
	Carga Axial	Carga de Cizallamiento
0	20	20
1	20	20
3	20	20
5	20	20



Figura 6. Sustratos de aleación de aluminio 6063, para ensayos de carga axial y de cizallamiento.

3.2. Cuerpos de Prueba

3.2.1. **Preparación de sustratos.** Para tener una buena adhesión entre los sustratos se debe realizar una limpieza correcta y posiblemente un pre tratamiento; según Sina (Ebnesajjad & Landrock, 2009) las superficies metálicas se limpian mejor mediante desengrasado con vapor y otros sistemas acuosos eficaces; esto se debe a que los metales absorben aceites y otros contaminantes de la atmósfera.

Los procesos recomendados que menciona Sina (Ebnesajjad & Landrock, 2009) para la preparación de las superficies mecánicas antes de aplicar el adhesivo y tener una adhesión exitosa y duradera, es la siguiente:

1. Limpieza usando un solvente y otro químico. (Siempre)
2. Remoción de material suelto, mecánicamente además de incrementar la superficie de contacto. (A veces)
3. Mejorar la resistencia a la corrosión (casi siempre)

4. Aplicar material a la superficie (A veces)
5. Endurecimiento de la superficie, mecánica o químicamente, fortalece la superficie (de vez en cuando)

Nota: entre paréntesis se menciona la frecuencia con la que se realiza cada proceso.

Lo primero que se debe realizar en los sustratos es la limpieza, Sina (Ebnesajjad & Landrock, 2009) recomienda limpiar con algún solvente, luego una limpieza intermedia y finalmente realizarle un tratamiento químico. Para la limpieza con solvente existen cuatro tipos básicos de procesos, entre los cuales se encuentra: desengrase por vapor, desengrase por vapor ultrasónico, limpieza ultrasónica con enjuague líquido y limpieza con solvente, inmersión o pulverización

El tratamiento escogido para los sustratos fue la inmersión o limpieza con solvente básico y limpieza ultrasónica. El primer paso fue la limpieza de cada una de las piezas con jabón líquido fuerte e inmersión en ultrasonido por una hora, repitiendo el proceso 2 veces, *Figura 7*. Este primer paso se realizó para eliminar todo residuo de grasa, agentes oxidantes o cualquier sustancia orgánica que pueda afectar la adherencia del adhesivo (Ebnesajjad & Landrock, 2009; International, 2000).



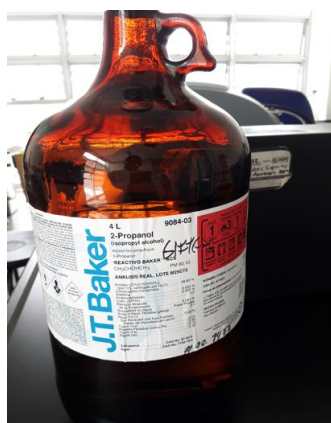
(a)



(b)

Figura 7. (a) Inmersión en jabón líquido fuerte de los sustratos. (b) Probetas sumergidas en ultrasonido.

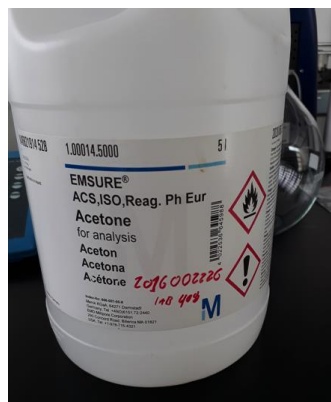
El segundo paso fue sumergir las probetas en jabón neutro realizándole simultáneamente ultrasonido por una hora (2 veces), garantizando la eliminación total de grasa en las probetas. Siguiendo con el proceso, se sumergieron las probetas en una mezcla de isopropanol y agua destilada en ultrasonido por 30 minutos, finalmente antes de la aplicación del adhesivo se hizo una limpieza a las superficies a unir con acetona usando papel delicado, *Figura 8*. Para todos estos procedimientos se utilizaron los laboratorios de Química en El parque tecnológico de Guatiguará. Además, se realizaron a temperatura ambiente y en un tiempo de un mes.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 8. (a) Isopropanol, (b) Probetas sumergidas en isopropanol y agua destilada, (c) Acetona y (d) Paños delicados.

3.2.2. **Mezcla de adhesivo-lignina.** Los porcentajes de lignina se agregaron directamente al componente B del adhesivo (endurecedor), y a partir de las instrucciones del adhesivo utilizado, la mezcla de los dos componentes se debía realizar por un minuto. En la *Figura 9* se observa la medición de cada uno de los componentes y la mezcla.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 9. (a) Medición de endurecedor, (b) lignina y (c) resina, según el porcentaje de masa total y (d) mezclado de la lignina con el endurecedor.

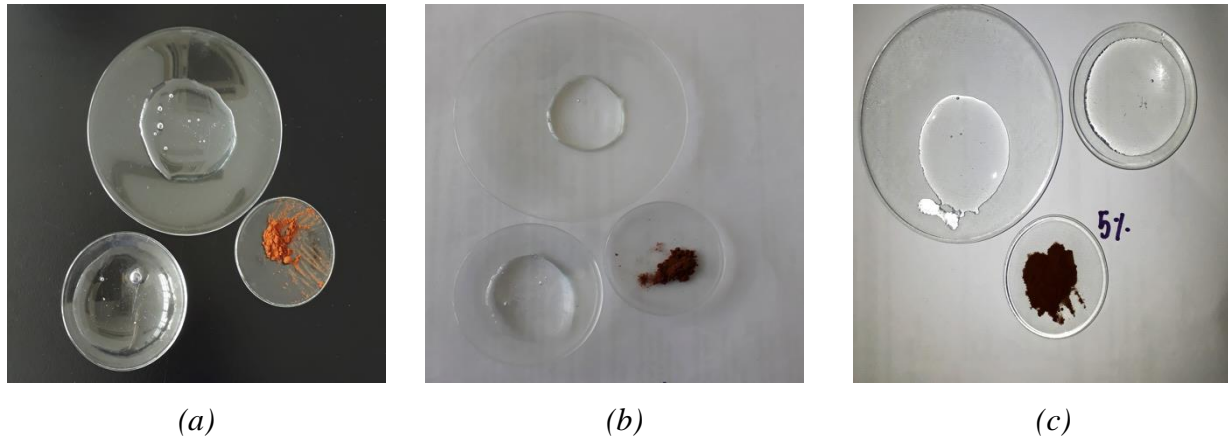


Figura 10. (a) Componentes de 1% de lignina. (b) Componentes de 3% de lignina. (c) Componentes de 5% de lignina

En la *Figura 10* se puede observar las proporciones de cada uno de los componentes para cada concentración de lignina; y en la *Figura 11* el mezclado manual mencionado anteriormente tanto de la lignina con el endurecedor como de los dos componentes de adhesivo.

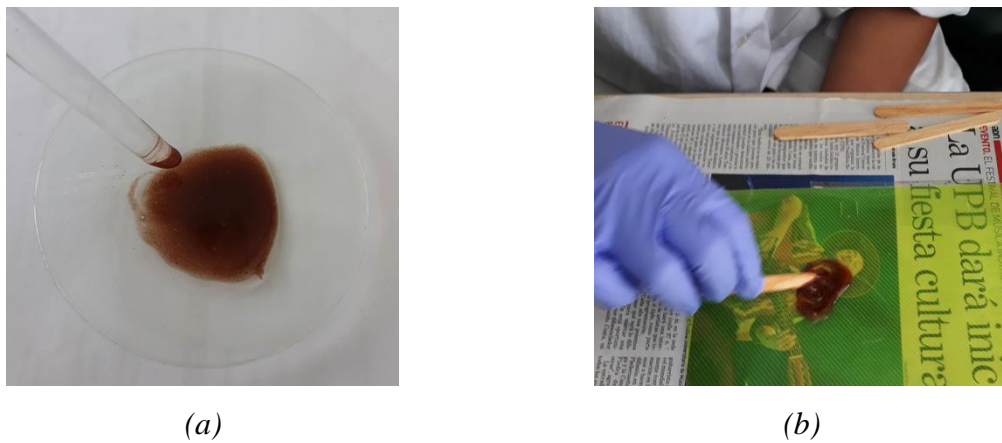


Figura 11. (a) Mezcla de lignina con el endurecedor del adhesivo epoxi y (b) Mezclado físico de la resina y el endurecedor con lignina.

3.2.3. **Probetas.** Las piezas fueron unidas aplicando en las dos superficies las mezclas de adhesivo, estas se dejaron secar a temperatura ambiente con un tiempo de curado de siete días,

Figura 12



(a)



(b)

Figura 12. (a) Probetas para ensayo de carga axial y (b) Probetas para ensayo de carga de cizallamiento.

3.3. Ensayos mecánicos y caracterización

3.3.1. **Ensayo de carga axial.** Después de elaborar los cuerpos de prueba se realizan los ensayos bajo la norma ASTM D2094-96 (Método de prueba estándar para resistencia a la tracción de los adhesivos mediante barras y varillas); las pruebas se llevaron a cabo por medio de una máquina de ensayos universal marca *Mechanical Testing Systems* (MTS). Las condiciones a las cuales fueron hechas los ensayos fueron aproximadamente a una temperatura de 27°C (temperatura ambiente) y una velocidad de desplazamiento axial $v_o = 0.2$ [mm/min]. En la *Figura 13*, se muestra la máquina y el montaje de estas pruebas, y en la *Figura 14* se observa las probetas después de los ensayos.



(a)



(b)

Figura 13. (a) Mechanical Testing Systems (MTS), (b) Montaje de la probeta



Figura 14. (a) y (b) Falla del adhesivo en probetas de carga axial.

3.3.2. **Ensayo de resistencia al corte.** Después de elaborar los cuerpos de prueba se realizan los ensayos bajo la norma ASTM D1002-10 (Método de prueba estándar para resistencia al corte aparente de muestras de metal adheridas adhesivamente de una sola vuelta por carga de tensión (metal a metal)); Las condiciones de la prueba y la maquina son las mismas de los ensayos de carga axial. En la *Figura 15* se muestra el montaje de las probetas.

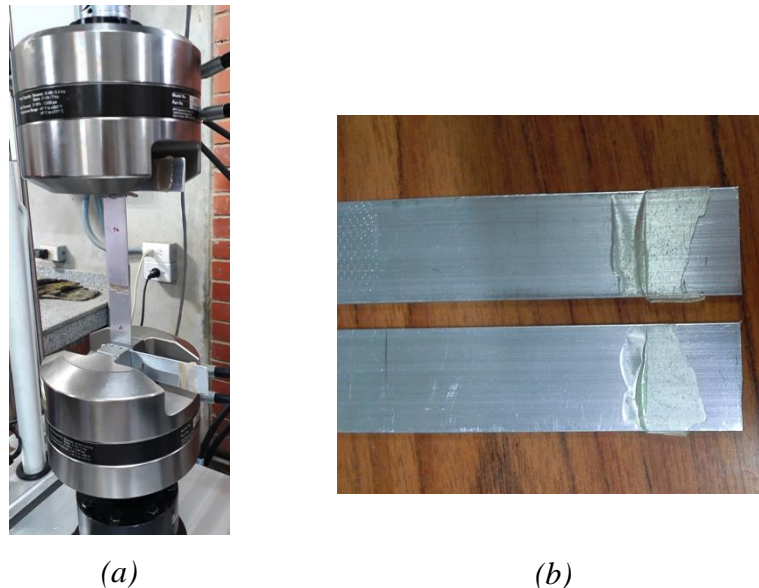


Figura 15. (a) Montaje de las probetas de carga de cizallamiento y (b) Falla del adhesivo.

3.3.3. Resultados.

3.3.3.1. Resultados de carga axial.

3.3.3.1.1. Fuerza vs tiempo

Los resultados de fuerza contra tiempo obtenidos directamente de la máquina de tracción se presentan en la *Figura 16*. En estos se muestran las pruebas de carga axial que se hicieron para porcentajes de 0, 1, 3 y 5% de lignina en masa del adhesivo, estas pruebas se clasificaron como BL0, BL1, BL3 y BL5 respectivamente.

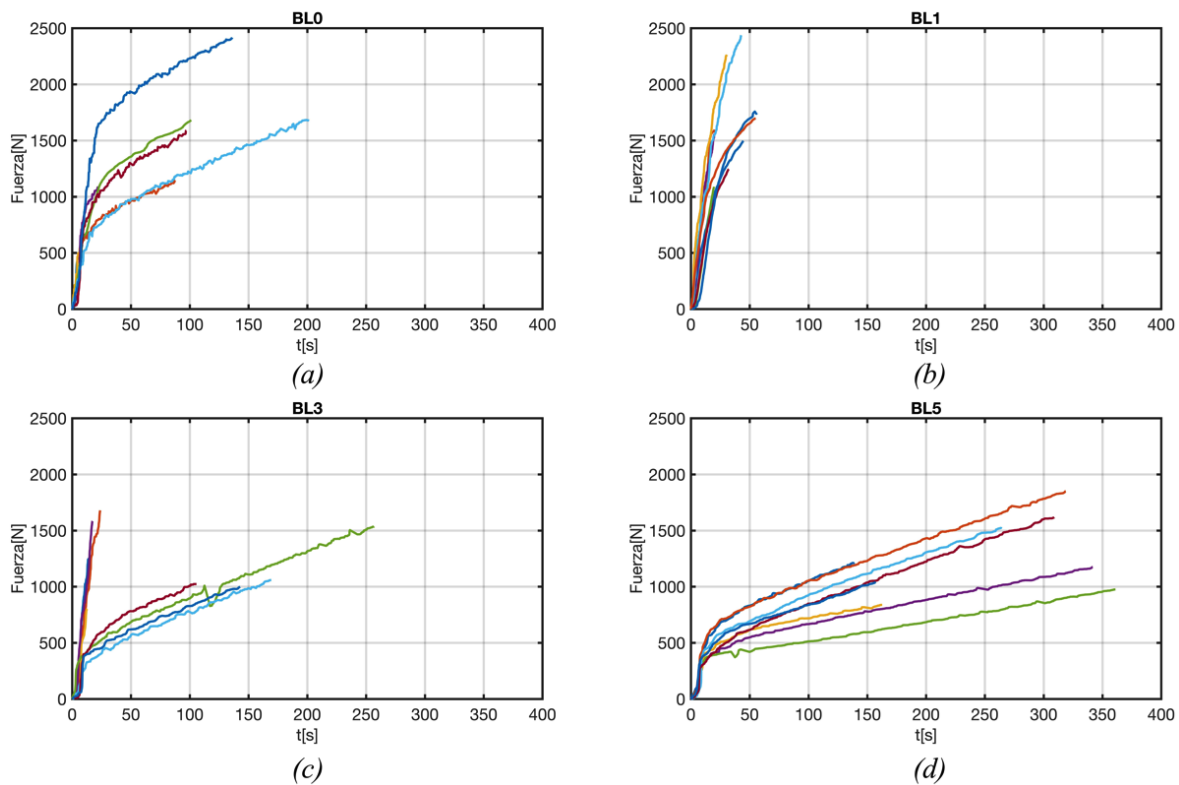


Figura 16. Graficas Fuerza vs. Tiempo de los ensayos de carga axial para cada una de las concentraciones de lignina (a) BL0, (b) BL1, (c) BL3 y (d) BL5.

De la *Figura 16* se observa que la magnitud de la fuerza de falla alcanzada por la mayoría de las pruebas se mantienen aproximadamente en el mismo rango, sin verse afectada por la adición de lignina, a excepción de algunas que superaron dicho rango. Por otro lado, un cambio notable es el aumento del tiempo en presentarse la falla en BL5 (5%) respecto a BL0 (grupo de referencia), mientras que en BL1 y BL3 no se obtuvo un cambio significativo con respecto al tiempo. De BL3 y BL5 se puede apreciar un cambio en la forma inicial de las curvas (*Figura 17*), las cuales inician con una pendiente (cambio de fuerza con respecto al tiempo) pequeña que luego aumenta significativamente elevando así el valor de la fuerza.

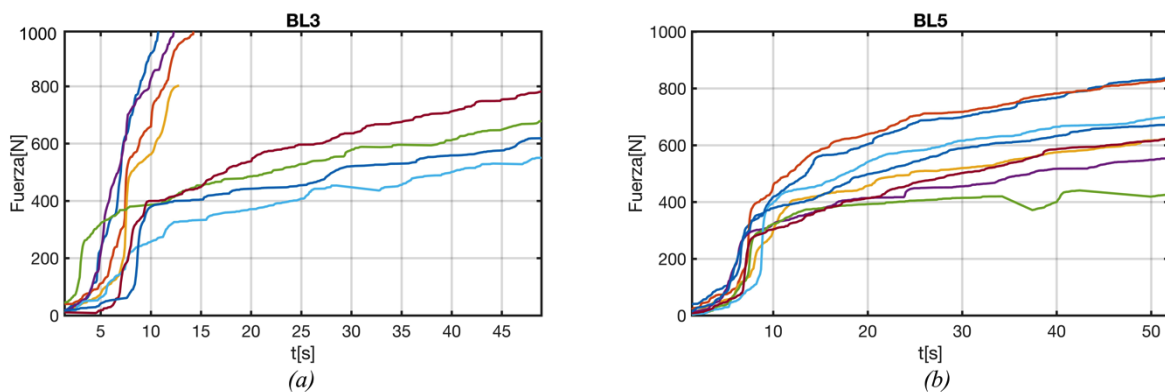


Figura 17. Detalle de fuerza vs tiempo para (a)BL3 y (b)BL5

La dispersión presentada en las pruebas puede explicarse por los diferentes factores que influyen en la realización de estas como la limpieza, alineación de las probetas, la temperatura de curado durante los 7 días e incluso la alineación de la máquina de ensayos.

3.3.3.1.2. *Esfuerzo vs deformación.* A partir de los datos recopilados de los ensayos y de las dimensiones de las probetas se obtiene las gráficas de esfuerzo vs deformación presentadas en la Figura 18:

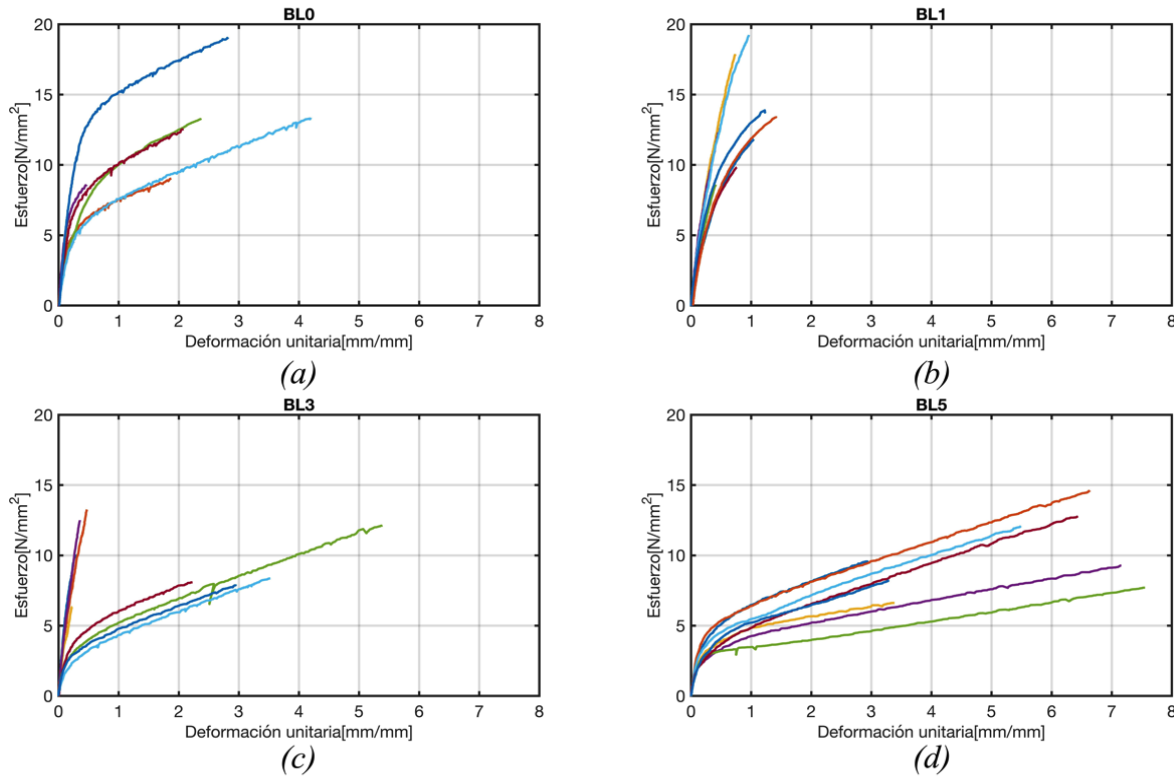


Figura 18. Gráficas de Esfuerzo vs. Deformación de barras para cada una de las concentraciones de lignina. (a) BL0, (b) BL1, (c) BL3 y (d) BL5.

De los datos graficados en la *Figura 18*, se puede identificar que su resistencia al esfuerzo presenta baja sensibilidad pues se mantiene casi invariante al momento de agregarle lignina al adhesivo, por otro lado, la adición de ésta disminuye la oposición del material a ser deformado notándose por el aumento de su deformación, lo cual se confirma a partir del valor promedio de los módulos de Young de cada una de las concentraciones mostrados en la *Tabla 3*.

Tabla 3.

Módulos de Young promedio, energía total de fractura promedio y porcentaje de Deformación promedio para carga axial

	Módulo de Young [Mpa]		Energía total de falla [Mpa]		% Deformación	
	E	σ	Energía	σ	% prom	σ
BL0	44,8575	5,68074	17,7524	0,16627	178,2297	141,1729
BL1	41,5705	5,27855	7,2920	0,00410	83,337	35,697
BL3	40,3437	12,57884	12,3924	0,14020	192,9514	192,0918
BL5	31,8523	5,23208	37,8068	0,17397	536,1702	188,5328

Los valores del Módulo de Young y de la Energía total de falla son obtenidos de la curva Esfuerzo deformación, en donde el Módulo está dado por la pendiente en la zona elástica y la energía por el área total bajo la curva. De la Tabla 3 se identifica que al aumentar el contenido de lignina el módulo de Young disminuye, además según la desviación estándar, las pruebas de BL3 presentaron una mayor dispersión en los datos; en cuanto a la Energía total de fractura, los datos no muestran una tendencia definida; el porcentaje de deformación para la concentración de 5% es mayor respecto a las demás concentraciones haciendo que la energía de falla también aumente considerablemente lo cual implica que para llegar a la falla el material necesitará adsorber mayor energía (tenacidad).

3.3.3.2. *Resultados de carga de cizallamiento:*

3.3.3.2.1. *Fuerza vs tiempo.* Los resultados obtenidos directamente de los ensayos se representan en la Figura 19, estos muestran las pruebas de carga de cizallamiento que se hicieron para porcentajes de 0, 1, 3 y 5% de lignina, estas se clasificaron como PL0, PL1, PL3 y PL5 respectivamente.

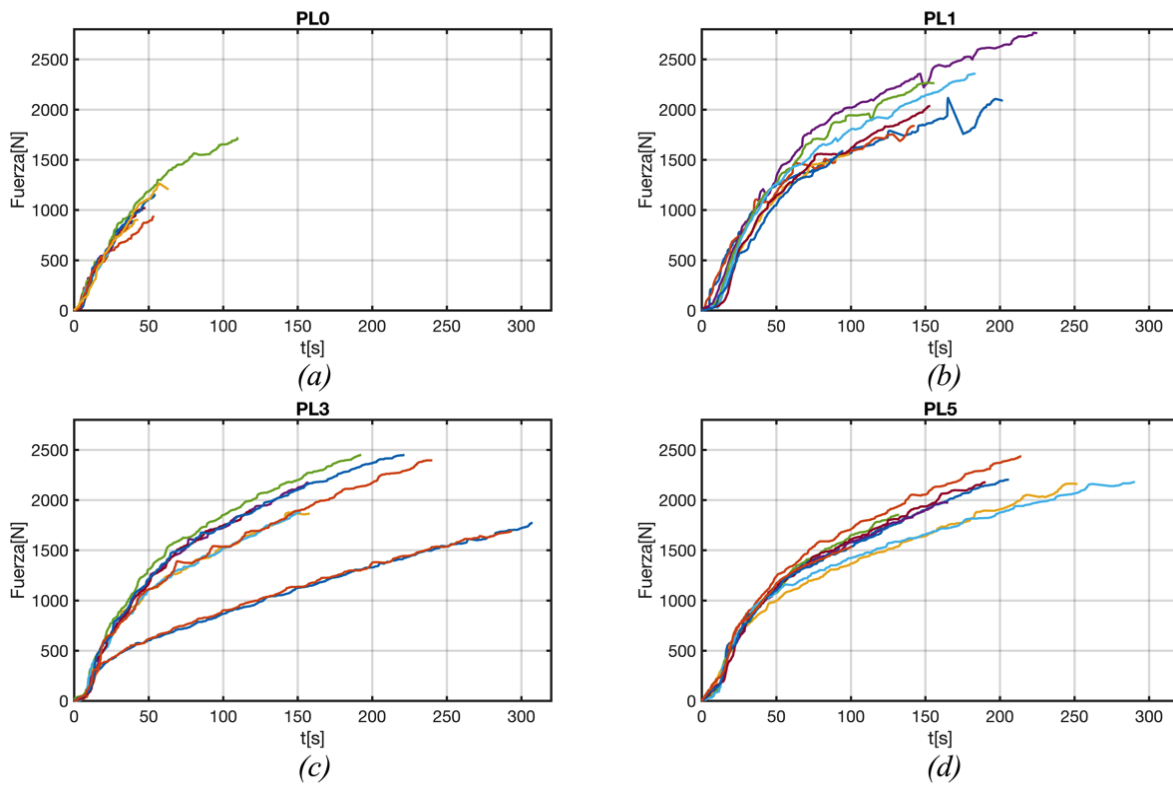


Figura 19. Graficas Fuerza vs. Tiempo de los ensayos de carga de cizallamiento para cada una de las concentraciones de lignina (a) PL0, (b) PL1, (c) PL3 y (d) PL5.

Se observa inicialmente que, para la misma velocidad de 0,2 mm/min la lignina tuvo un efecto significativo aumentando las fuerzas de falla (máximo valor de fuerza alcanzado justo antes de fallar) y también el tiempo en que estas ocurren.

3.3.3.2.1. *Esfuerzo vs deformación.* A partir de los datos recopilados en la maquina se puede obtener las gráficas de esfuerzo vs deformación para el caso de esfuerzo cortante, las cuales se muestran en la Figura 20.

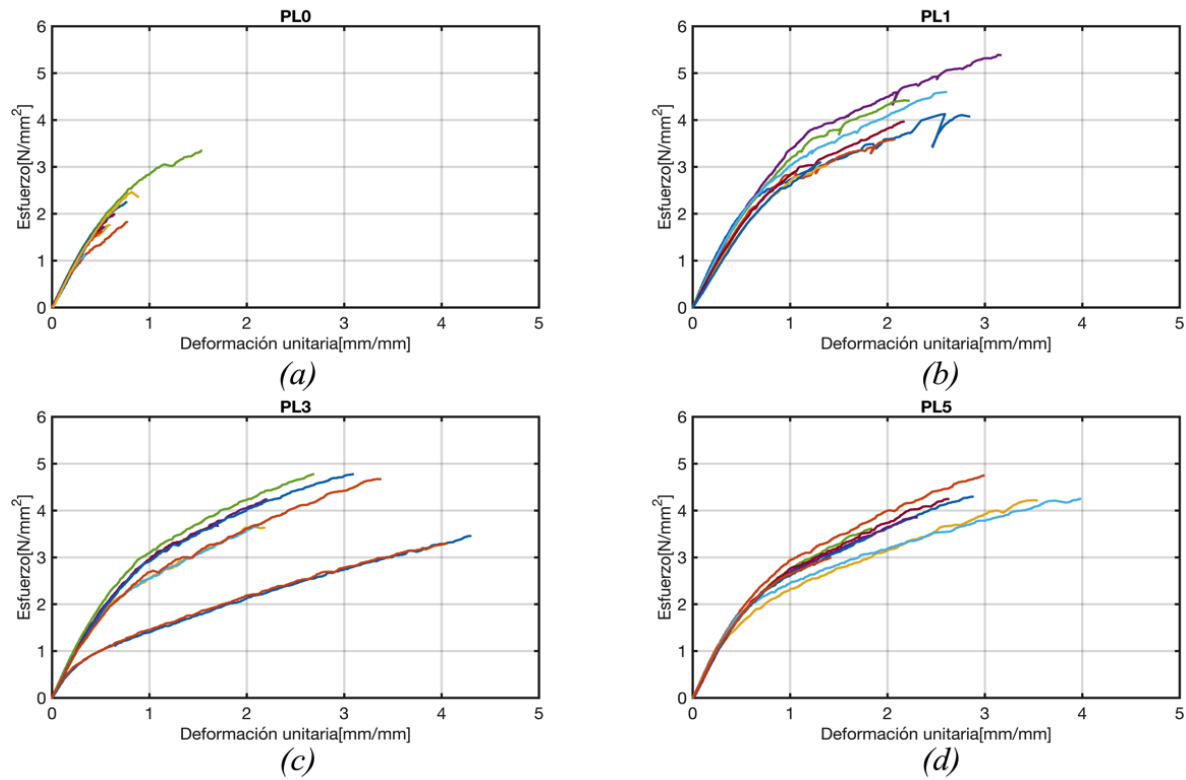


Figura 20. Gráficas de Esfuerzo vs. Deformación de placas para cada una de las concentraciones de lignina. (a) PL0, (b) PL1, (c) PL3 y (d) PL5

En este caso se halló de igual manera el módulo de rigidez y la energía necesaria para llevar a la falla cada material, los resultados se pueden observar en la Tabla 4.

Tabla 4.

Módulos de rigidez promedio, energía total de fractura promedio y porcentaje de Deformación promedio para carga de cizallamiento

	Módulo de Rigidez [Mpa]		Energía total de falla [Mpa]		% Deformación	
	E	σ	Energía	σ	% prom	σ
PL0	4,0222	0,40094	0,9768	0,00090	71,7348	32,8999
PL1	4,0878	0,59581	6,3046	0,00309	222,6338	65,4186
PL3	4,0534	0,38489	7,4941	0,00235	286,1345	90,8343
PL5	3,8589	0,33620	7,1360	0,00309	260,0451	84,9554

El módulo de rigidez disminuyó a medida que se aumentaba el porcentaje de lignina, por lo tanto la oposición a la deformación disminuyó, por consiguiente la deformación unitaria aumentó para cada mezcla de adhesivo con lignina.

3.3.4. Caracterización. Se toman los datos experimentales y se procede a calcular los intervalos de confianza del 90% y se calcula la información de la matriz de covariancia para los conjuntos de datos experimentales, la cual será utilizada para estimar la función de probabilidad asociada a las observaciones experimentales, es decir “likelihood” (ecuación 11).

El parámetro constitutivo del modelos de Raous denominado Coeficiente de potencia p tomará un valor constante de 1 ($p = 1$) (G. L. S. Silva et al., 2016); así la iteración realizada a partir del algoritmo *Metropolis-Hastings* permite obtener los demás parámetros constitutivos $\theta = [c_n, b, \omega]$ a partir de cadenas de Markov, las cuales son muestras aleatorias que dependen exclusivamente del estado actual de las muestras.

Los parámetros constitutivos serán evaluados en el modelo obteniéndose una estimación del modelo definida por Y_{mod} , que seguidamente será comparado con la respuesta experimental de los datos experimentales Y^{exp} . El algoritmo evalúa si los parámetros del modelo están dentro del rango de datos aceptables que se ajusten a la incertidumbre de los datos experimentales. Este

proceso se repite el número de iteraciones deseadas teniendo como resultado las cadenas de Markov. A partir de las cadenas de Markov se puede observar y obtener información del comportamiento de los parámetros la cual puede ser interpretada desde un punto de vista estadístico, esto es, la función de densidad de probabilidad, representando información acerca del rango de parámetros constitutivos. En este sentido, se establecen los rangos válidos que están acordes con la incertidumbre de los datos experimentales para cada uno de los parámetros del modelo, que en este caso están asociados a cada una de las mezclas de adhesivo con lignina.

3.3.4.1. *Definición de parámetros.* Los parámetros constitutivos de la Tabla 5 representan las variables físicas del modelo con si respectivo nombre y característica; el modelo mencionado en secciones anteriores establecido por las ecuaciones 3 y 4, las cuales son:

$$r_n + \beta^2 C_n u_n \leq 0, \quad u_n \leq 0, \quad (r_n + \beta^2 C_n u_n) u_n = 0$$

$$\beta = - \left[\frac{1}{b} \langle \beta C_n u_n^2 - w \rangle \right]^{\frac{1}{p}}$$

Se resalta que para cada tipo de ensayo la variable C_n será planteada como $C_{n\sigma}$ para carga axial y como $C_{n\tau}$ para cizallamiento.

Tabla 5.
Parámetros del Modelo

Parámetro	Nombre	Característica
$C_n = \frac{AE}{L} \left[\frac{N}{m} \right]$	Coficiente de rigidez para carga axial	Parámetro asociado a la rigidez para carga axial
b [N.m.s]	Viscosidad del adhesivo	Propio para cada adhesivo
ω [N.m]	Energía de decohesión	Propio para cada adhesivo
$C_v = \frac{AG}{h} \left[\frac{N}{m} \right]$	Coficiente de rigidez para carga cortante	Parámetro asociado a la rigidez para carga de cizallamiento

A continuación se presenta los resultados obtenidos de las calibraciones realizadas al modelo para determinar los parámetros que caracterizan cada mezcla de adhesivo epoxi con concentraciones de lignina al 0, 1, 3 y 5% de la masa total del adhesivo.

3.3.4.2. *Carga Axial.* La Figura 21, Figura 22 y Figura 23 representan los parámetros del coeficiente de rigidez, viscosidad y energía de descohesión de las mezclas de adhesivo del 0 y 1%. En los resultados de los parámetros de concentraciones 3 y 5% de lignina, no fue posible ajustar el modelo de forma que se obtuvieran datos coherentes, ya que en estos casos el modelo no representa muy bien el comportamiento obtenido en los datos experimentales, los cuales hace, que la estabilización de los parámetros durante el proceso de calibración de los grupos no sea estable. En la Tabla 6 se muestran un consolidado de los resultados.

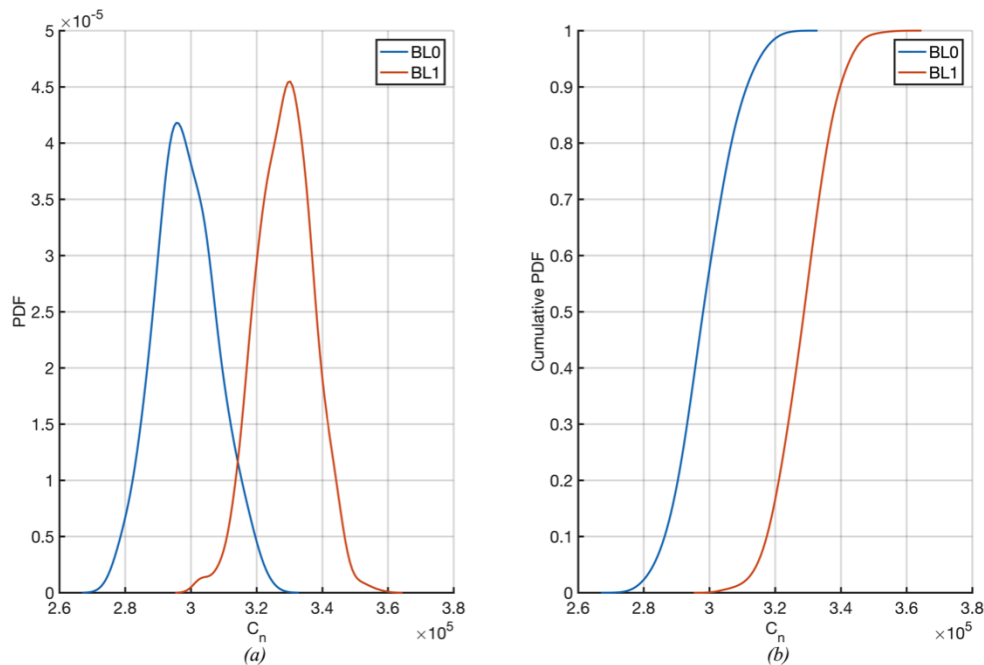


Figura 21. (a) Función de Densidad de Probabilidad del coeficiente de rigidez (C_n) y (b) Función de Densidad de probabilidad acumulada de las mezclas de adhesivo del 0% y del 1% de lignina

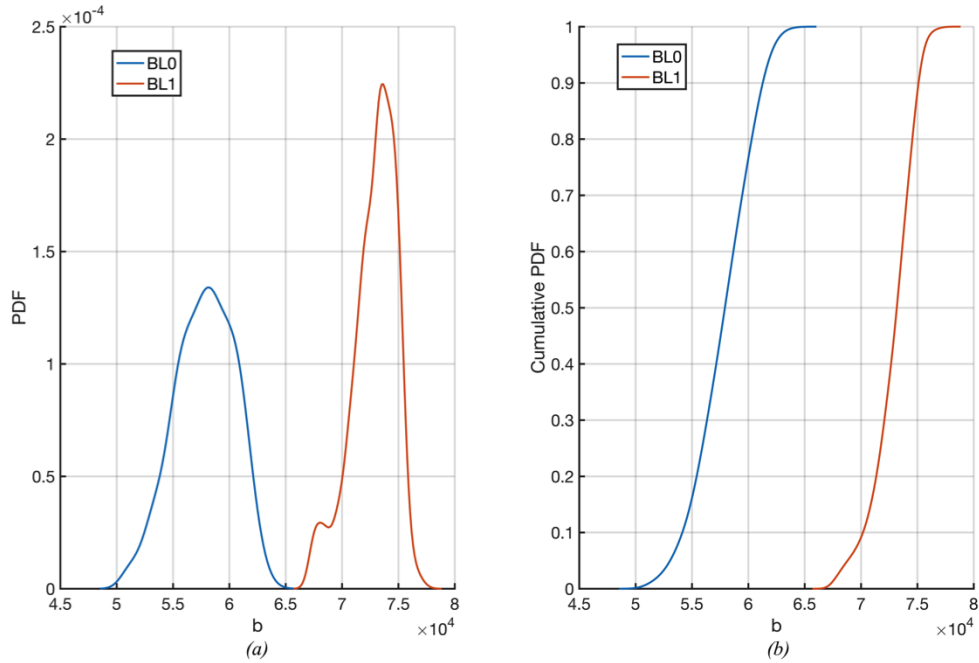


Figura 22. (a) Función de Densidad de Probabilidad del parámetro de viscosidad y (b) Función de Densidad de Probabilidad acumulada de las mezclas de adhesivo del 0% y del 1% de lignina

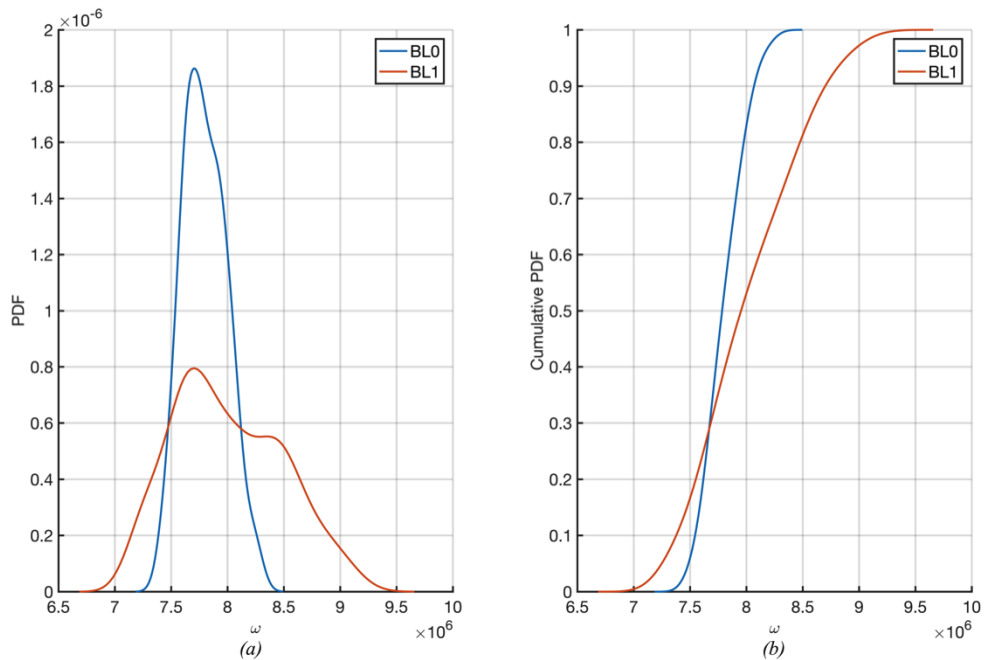


Figura 23 (a) Función de Densidad de Probabilidad del parámetro de energía de descohesión ω y (b) de las mezclas de adhesivo del 0% y del 1% de lignina.

En la *Tabla 6* se observan los valores de la media y la desviación estándar de los parámetros que se apreciaron en la *Figura 21*, *Figura 22* y *Figura 23*. De estos datos se puede identificar que los valores del coeficiente de rigidez aumentaron un poco, ya que de $2,956 \cdot 10^5$ [N/m] (0%) aumento a $3,202 \cdot 10^5$ [N/m] (1%). En el caso de la viscosidad el aumento es considerable ya que de 0,05808 [N-m-s] (0%) pasa a 0,07366 [N-m-s] (1%), por último, en los valores de energía de se mantienen aproximadamente constantes.

Tabla 6.

Media μ y desviación estándar σ de los parámetros obtenidos de ensayos de carga axial

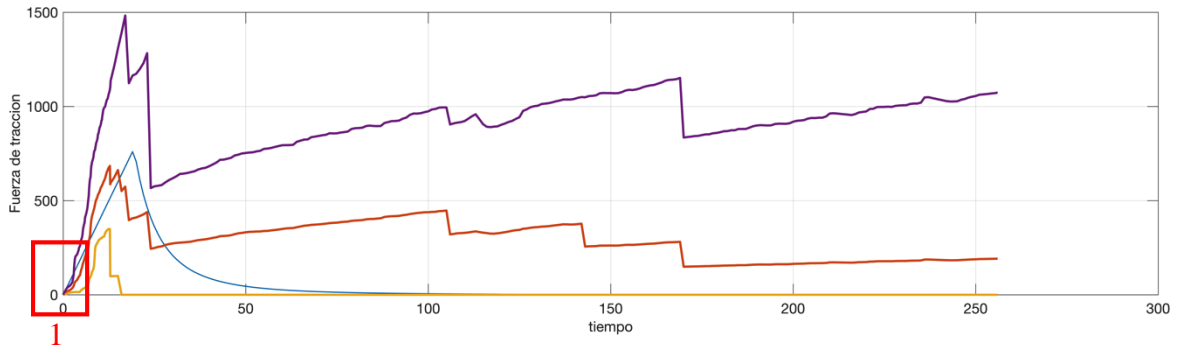
	C_n [N/m]		b [N-m-s]		ω [N-m]	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ
BL0	$2,956 \cdot 10^5$	$9,16 \cdot 10^3$	0,05808	0,0026	7,688	0,1906
BL1	$3,202 \cdot 10^5$	$8,455 \cdot 10^3$	0,07366	0,0019	7,706	0,4803

En la *Figura 24* se puede observar una comparación del intervalo de confianza (90%) de los datos experimentales de carga axial y el comportamiento del modelo, que en el caso de BL3 y BL5 no se ajusta al comportamiento de estos datos experimentales. Además, se hace un aumento de la sección donde se puede observar que el modelo no se ajusta a los resultados obtenidos experimentalmente. Los parámetros seleccionados para representar cómo se comporta el moelo en el caso de BL3 y BL5, se muestran en la *Tabla 7*.

Tabla 7.

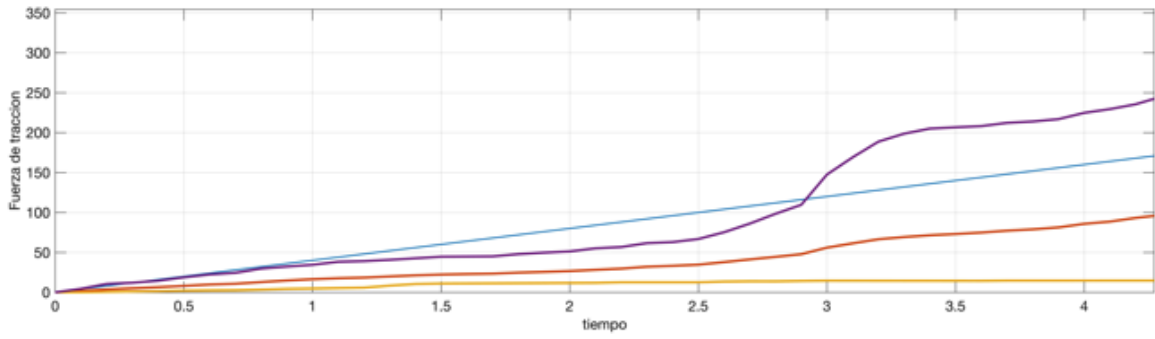
Parámetros estimados para BL3 y BL5

	C_n [N/mm]	b [N-mm-s]	w [N-mm]
BL3	200	80	3000
BL5	130	60	5000

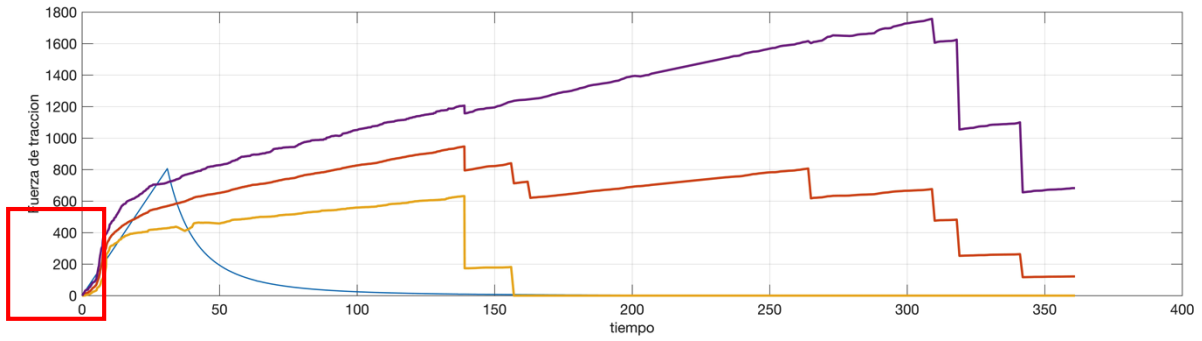


(a)

1



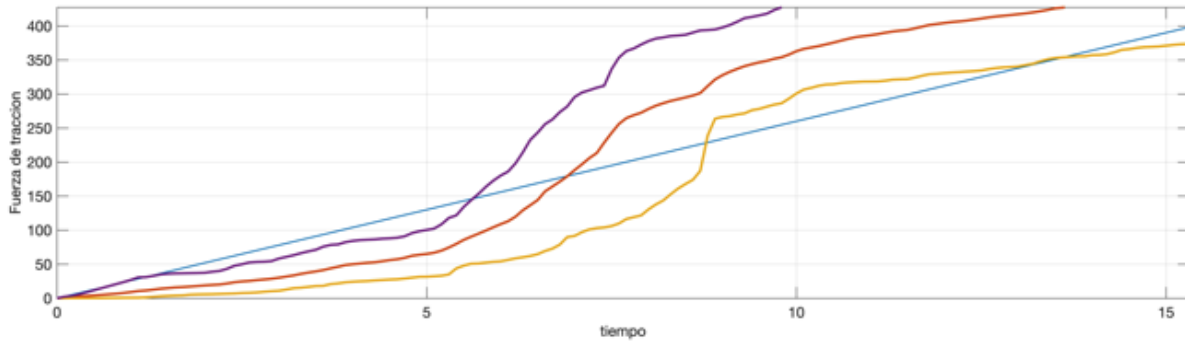
(b)



2

(c)

2



(d)

Figura 24. (a) Representación del modelo con parámetros supuestos para BL3, (b) Zoom de la sección del modelo que no se acomoda a los datos experimentales, BL3, (c) Representación del modelo con parámetros supuestos para BL5 y (d) Zoom de la sección del modelo que no se acomoda a los datos experimentales, BL5

De la comparación del intervalo de confianza (90%) de los datos experimentales y el comportamiento del modelo (Figura 24), se puede concluir que este modelo escogido tiene un comportamiento lineal en el principio, pero los datos experimentales presentan un comportamiento no lineal, hecho que hace que el módulo no se ajuste adecuadamente.

3.3.4.3. *Carga de cizallamiento.* La Figura 25, Figura 26 y Figura 27 representan el parámetro del coeficiente de rigidez, viscosidad y energía de decohesión de la mezcla de adhesivo del 0% de lignina, respectivamente, el resultado de los parámetros de 1, 3 y 5% no se fueron posible calibrar, ya que en estos casos el comportamiento no consigue representar el comportamiento de los datos experimentales, dando como resultado que la estabilización en las curvas de Markov no se posible.

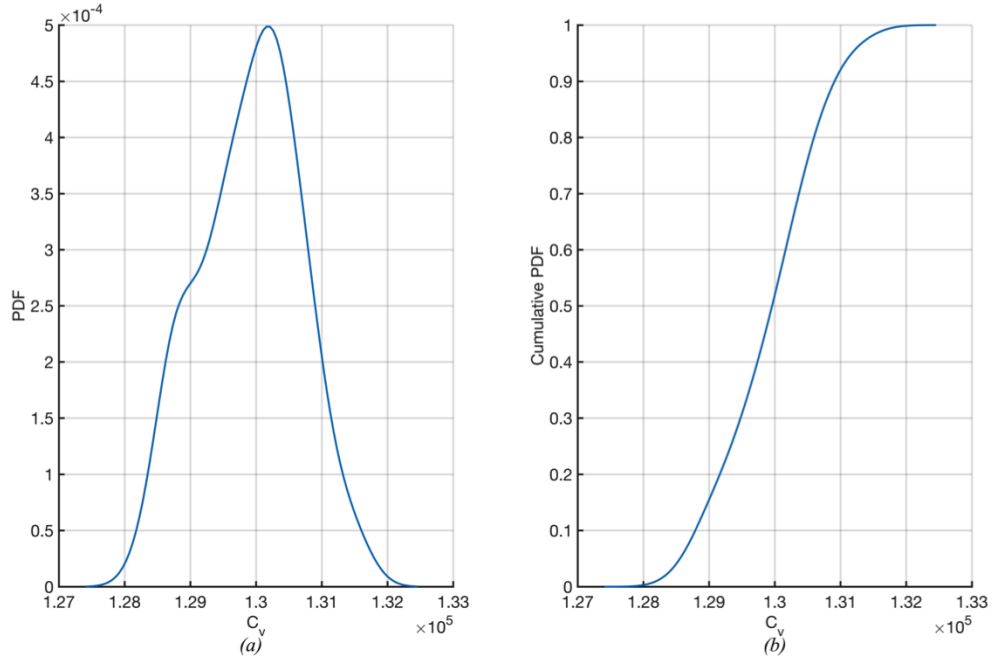


Figura 25 (a) Función de Densidad de Probabilidad del parámetro del coeficiente de rigidez (C_v) y (b) Función de Densidad de Probabilidad acumulada de la mezcla de adhesivo del 0% (azul) de lignina

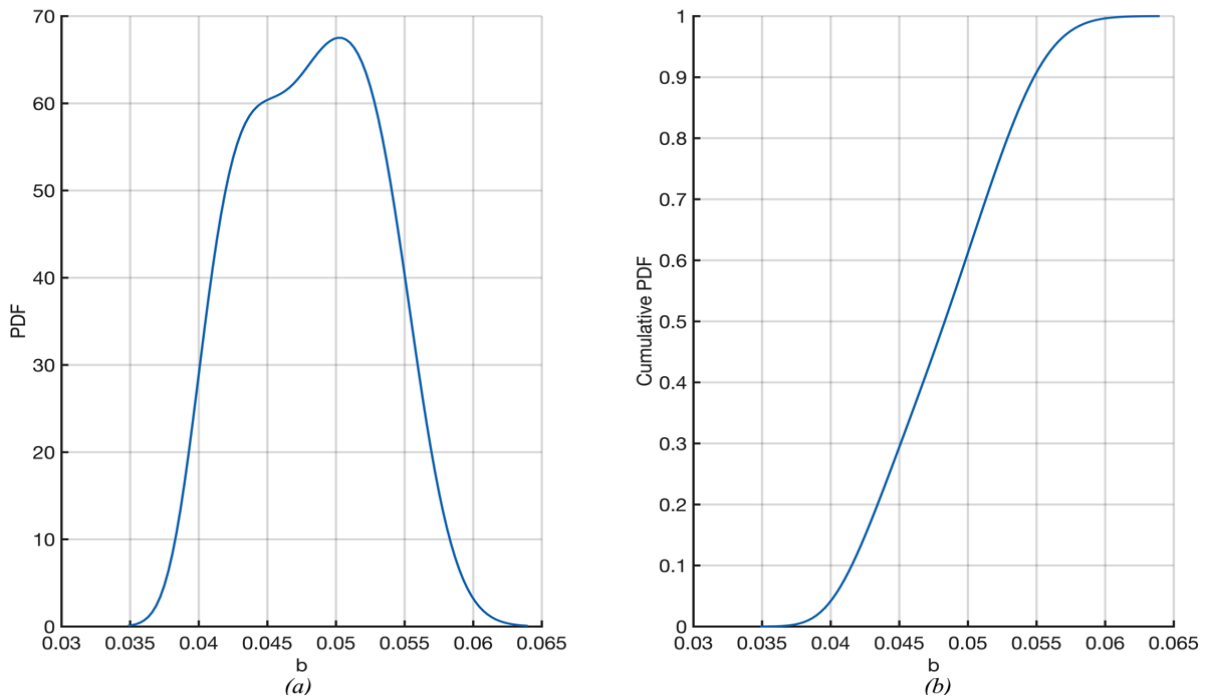


Figura 26. (a) Función de Densidad de Probabilidad Parámetro de viscosidad (b) y (b) Función de Densidad de Probabilidad acumulada de la mezcla de adhesivo del 0% (azul) de lignina

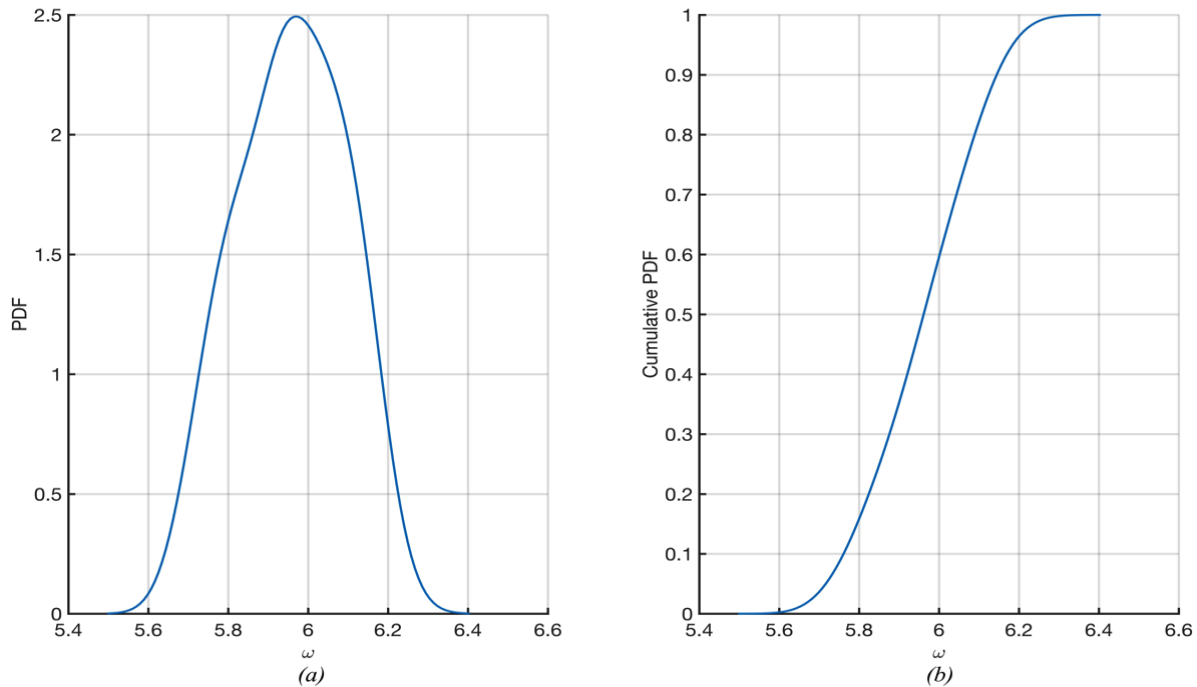


Figura 27. (a) Función de Densidad de Probabilidad del Parámetro de energía de decohesión (ω) y (b) Función de Densidad de Probabilidad acumulada de la mezcla de adhesivo del 0% (azul) de lignina

En la *Tabla 8* se observan los valores de la media y su desviación de los parámetros que se apreciaron en la *Figura 25*, *Figura 26*, y *Figura 27*.

Tabla 8.

Media μ y desviación estándar σ de los parámetros obtenidos de ensayos de carga de cizallamiento

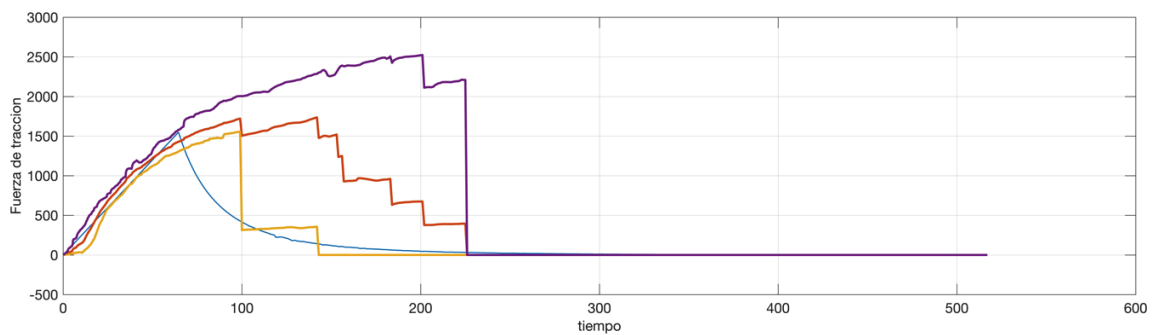
	C_v [N/m]		b [N-m-s]		ω [N - m]	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ
PL0	$1,302 \cdot 10^5$	$7,4578 \cdot 10^3$	0,05015	0,0045	5,965	0,1302

En la *Figura 28* se observa una comparación del intervalo de confianza (90%) de los datos experimentales de carga de cizallamiento y el comportamiento del modelo, esto con el fin de mostrar, que en los casos de PL1, PL3 y PL5, el modelo no se ajusta al comportamiento de los

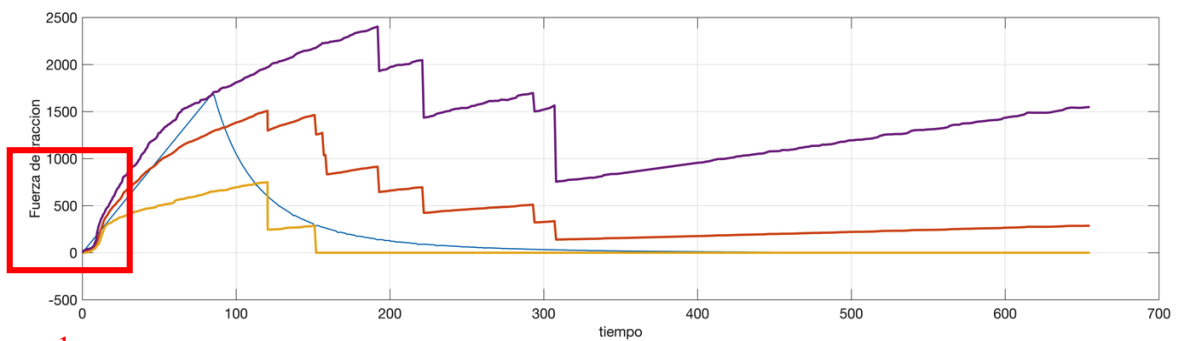
datos experimentales. Además, se hace un aumento de la sección donde se puede observar que el modelo no se ajusta a los resultados obtenidos experimentalmente. Los valores estimados para los parámetros de las tres mezclas de adhesivo se presentan en la Tabla 9

Tabla 9
Parámetros estimados de PL1, PL3 y PL5

	C_v [N/mm]	b[N-mm-s]	w[N-mm]
PL1	120	60	20000
PL3	100	65	29000
PL5	100	65	24000



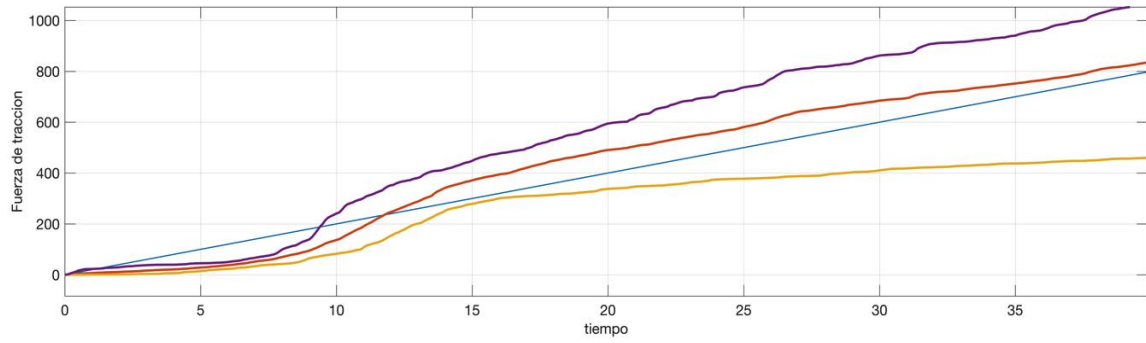
(a)



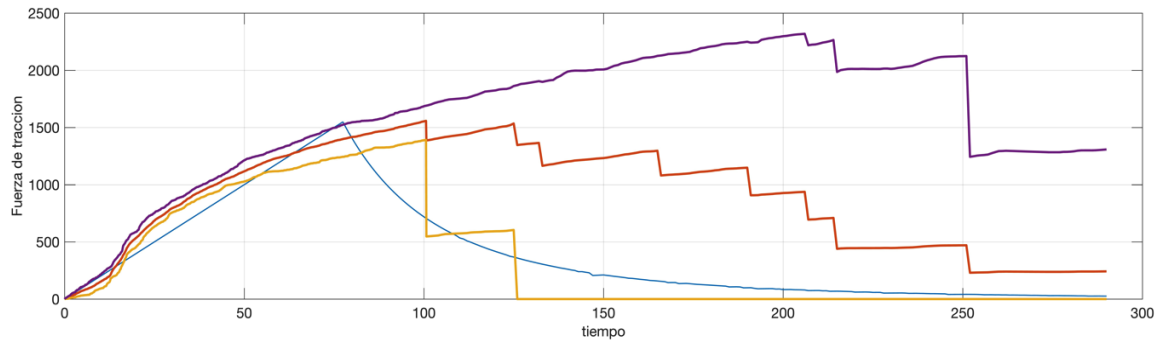
1

(b)

1



(c)



(d)

Figura 28. (a) Representación del modelo con parámetros supuestos para PL1, (b) Representación del modelo con parámetros supuestos para PL3, (c) Zoom de la sección del modelo que no se acomoda a los datos experimentales, PL3 y (d) Representación del modelo con parámetros supuestos para PL5

4. Conclusiones

- La adición gradual de lignina redujo los módulos de Young y Rigidez para los casos de carga axial y de cizallamiento respectivamente; el valor de referencia para 0% de lignina fue 44,85[MPa] para BL0 y 4,02[MPa] para PL0, así, la mayor reducción en ambos casos se dio con un porcentaje de lignina del 5% reduciéndose a 31,85[MPa] en carga axial y a 3,86[MPa] para cizallamiento; por lo tanto, se observa una relación inversamente proporcional entre la lignina y el módulo de Young y Rigidez del material. Ver Tabla 3 y Tabla 4.
- La reducción del módulo de Young y Rigidez al agregar lignina, indica una menor resistencia a ser deformado el material, esto da un efecto en las curvas de Fuerza vs. Tiempo donde el material registra inicialmente valores de fuerza bajos que después de un periodo de tiempo (diferente para cada concentración de lignina) aumentan súbitamente su valor de fuerza, este cambio se presenta a consecuencia de que el sistema debe mantener una velocidad constante de avance, entonces, si el material en determinado tiempo empieza a oponerse, el sistema tendrá que aplicar una mayor fuerza. Ver *Figura 16* y *Figura 19*.
- Con respecto a la energía total de falla dada por el área bajo la curva de Esfuerzo vs Deformación, en carga axial sólo con concentración de 5% se presentó un aumento de la energía, con una relación del 53% con respecto al adhesivo puro; esto se apoya al obtener simultáneamente un porcentaje de deformación del 67% mayor a nuestra referencia (BL0). En el caso de cizallamiento. con todas las concentraciones de lignina se presentó

un aumento de la energía total de falla, con incrementos de más del doble. Ver Tabla 3 y Tabla 4.

- Aplicando el algoritmo de Markov Chain Monte Carlo (MCMC) para carga axial se obtuvieron rangos de valores para los parámetros constitutivos de BL0 y BL1 de los cuales el parámetro de rigidez (C_n) y el de viscosidad (b) tuvieron un aumento, evidenciando que la lignina logra generar cambios significativos en el comportamiento del adhesivo de resina tipo epoxi de dos componentes; para el caso de BL3 Y BL5 el modelo no logra adaptarse al comportamiento que presenta los datos experimentales, impidiendo que se logren establecer valores estables de los parámetros constitutivos evaluados. Algo similar ocurrió en el caso de carga de cizallamiento, en donde sólo se logró caracterizar las muestras de PL0.
- En carga axial, a partir del 3% de concentración de lignina se presenta un aumento del tiempo en que ocurre la falla, de igual forma, para el caso de cizallamiento a partir del 1% de adición de lignina, esto permite que en la aplicación de estos se tenga mayor confiabilidad en el tiempo, lo cual es conveniente para la toma de decisiones respecto al cambio o mantenimiento que involucra la unión de este tipo.
- En general, es posible que el aumento de lignina en concentraciones mayores de 1.0% generen cambios, tanto en el comportamiento del material como en su microestructura, otorgándole una conducta que lo aleja del comportamiento elástico que el modelo de Raous representa. Por lo tanto el modelo presenta limitaciones para caracterizar estos adhesivos de resina sintética tipo epoxi en presencia de lignina.

4.1. Estudios futuros

- Con el fin de mejorar la repetibilidad de los datos se recomienda realizar una cantidad mayor de ensayos mecánicos, ya que la poca recolección de datos aporta menos confiabilidad, debido a su variabilidad e incertidumbre. Además, es posible que por tan pocos datos experimentales recolectados los intervalos de confianza generados no permitieran que el modelo se acercase más al comportamiento real de las mezclas de adhesivos estudiadas.
- Ahondar en la búsqueda y/o formulación de un modelo que describa el comportamiento que genera la concentración de lignina en los adhesivos.
- Contrastar los resultados con la evaluación del efecto de otros tipos de lignina para determinar cuál convendría implementar en los adhesivos epoxi de dos componentes.
- Estudiar la aplicabilidad del uso de lignina en adhesivos de resina epoxi de dos componentes en industrias como aeronáutica, automotriz, aeroespacial, donde se debe tener un alto seguimiento de la condición de los componentes del equipo, con el fin de desarrollar un mayor conocimiento en estos tipos de materiales y su influencia en el diseño.

Referencias Bibliográficas

- Adams, R. D., & Wake, W. C. (1984). *Structural Adhesive Joints in Engineering*. London: Elsevier. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5616-2>
- Anónimo. (n.d.). La web de los adhesivos. Retrieved from <https://www.losadhesivos.com/adhesivos-epoxi.html>
- Barenblatt, G. I. (1962). The Mathematical Theory of Equilibrium of Crack in Brittle Fracture. *Adv. Appl. Mech.*, 7, 55–129. <https://doi.org/>Last accessed: 14/04/2016
- Bauer, S., Sorek, H., Mitchell, V. D., Iba, A. B., & Wemmer, D. E. (2012). Characterization of Miscanthus giganteus Lignin Isolated by Ethanol Organosolv Process under Re fl ux Condition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 8203–8212. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/jf302409d>
- Belgacem, M. N., Blayo, A., & Gandini, A. (2003). Organosol v lignin as a filler in inks , v arnishes and paints. *INDUSTRIAL CROPOS AND PRODUCTS*, 18, 145–153. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(03\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(03)00042-6)
- Berrocal, M. (1983). Efecto de los residuos de la industria azucar-alcoholera, bagazo, cachaza y vinaza, en la produccion de cana y azucar en un vertisol de guanacaste1, *12(2)*, 147–153.
- Billington, S. L., & Sattely, E. S. (2018). A lignin-epoxy resin derived from biomass as an alternative to formaldehyde-based wood adhesives. *Green Chemistry*, (7), 1459–1466. <https://doi.org/10.1039/c7gc03026f>
- Calvetti, D., & Somersalo, E. (2007). *Introduction to Bayesian Scientific Computing*. (S. S. Antman, J. E. Marsden, & L. Sirovich, Eds.). New York: Springer.
- Castillo Carrillo, A. (2009). Síntesis de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de titanio

por el proceso sol-gel. Retrieved from
<http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/CienciaCierta/CC20/CC20hibridosresina.htm>
1

Cateto, C. A., Barreiro, M. F., & Rodrigues, A. E. (2007). Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR. *ScienceDirect*, 7, 168–174.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.018>

Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, Estructura Y Aplicaciones: Métodos De Despolimerización Para La Obtención De Derivados Aromáticos De Interés Industrial. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15–46. Retrieved from
http://www.exceedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2013/Vol4/Nro4/3-ACI1184-13-full.pdf

Del Piero, G., & Raous, M. (2010). A unified model for adhesive interfaces with damage, viscosity, and friction. *European Journal of Mechanics / A Solids*, 29(4), 496–507.
<https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2010.02.004>

Dugdale, D. S. (1960). Yielding of steel sheets containing slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 8(2), 100–104. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(60\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0022-5096(60)90013-2)

Ebnesajjad, S., & Landrock, A. H. (2009). *Adhesives Technology Handbook*. ELSEVIER.

Ferdosian, F. (2015). *Synthesis , Characterization and Applications of Lignin-Based Epoxy Resins*. The University of Western Ontario.

Frémond, M. (1983). Contact Unilateral Avec Adherence. *Unilateral Problems In Structural Analysis*, 288(September 22-24), 57–80.

Hernández, W. P., Castello, D. A., & Matt, C. F. T. (2018). On the model building for transmission line cables : a Bayesian approach. *Inverse Problems in Science and*

- Engineering*, 5977, 1–30. <https://doi.org/10.1080/17415977.2018.1436171>
- Hernández, W. P., Castello, D. A., Roitman, N., & Magluta, C. (2017). Thermorheologically simple materials : A bayesian framework for model calibration and validation. *Journal of Sound and Vibration*, 402, 14–30. <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2017.05.005>
- Herrera Santos, C. (2013). *Estudio del fallo en uniones adhesivas con materiales compuestos. Proyecto Fin de Carrera Ingenieria Aeronautica*. Universidad de Sevilla.
- Hibbeler, R. C. (2011). *Mecánica de Materiales* (8th ed.). Naucalpan de Juárez.
- Imadi, S. R., & Kazi, A. G. (2015). Extraction of Lignin from Biomass for Biofuel Production. *Agricultural Biomass Based Potential Materials*, 1–505. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-13847-3>
- International, A. Standard Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding, 90 Society § (2000). <https://doi.org/10.1520/D2651-01R08.2>
- Issn, P. (2006). Convergencia de las cadenas de markov. *Scientia et Technica*, (32), 73–78.
- Kaipio, J., & Somersalo, E. (2005). *Statistical and Computational Inverse Problems*. (A. J. E. M. L. Sirovich, H. P. Holmes, J. K. J. Keller, B. J. M. A. Mielke, & C. S. P. K. R. Sreenivasan, Eds.) (Vol. 160). New York: Springer.
- Kinloch, A. J. (1987). *Adhesion and Adhesives: science and technology*. London. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-7764-9>
- Kong, X., Xu, Z., Guan, L., & Di, M. (2014). Study on polyblending epoxy resin adhesive with lignin I-curing temperature. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48, 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.003>
- Laurichesse, S., & Avérous, L. (2013). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*.

<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>

- Lisperguer, J., Ballerini, A., Nuñez, M., & Palavecino, P. (2000). Análisis Térmico De Adhesivos Fenólicos Modificados Con Lignina. *Boletín de La Sociedad Chilena de Química*, 45(3). <https://doi.org/10.4067/S0366-16442000000300010>
- Lora, J. H., & Glasser, W. G. (2002). Recent Industrial Applications of Lignin : A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(April), 39–48.
- Marcelo, E., Aplicaciones, E. Y., Despolimerización, M. D. E., & La, P. (2013). *Lignin , Structure And Applications : Depolymerization Methods For Industrial Interest*.
- O'dogherty, M. J., Huber, J. A., Dyson, J., & Marshall, C. J. (1995). A study of the physical and mechanical properties of wheat straw. *Journal of Agricultural Engineering Research*. Feichten. <https://doi.org/10.1006/jaer.1995.1072>
- Orlandini, L. R. (2016). *Caracterização Termomecânica de Adesivos com Lignina*. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Petrie, E. M. (2005). *Epoxy Adhesive Formulations*. New York: McGraw-Hill Book Company. <https://doi.org/10.1036/0071455442>
- Ragauskas, A. J., Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., ... Tschaplinski, T. (2006). The Path Forward for Biofuels. *Science*, 311, 484–489. <https://doi.org/10.1126/science.1114736>
- Rambabu, P., Prasad, N. E., & Kutumbarao, V. V. (2017). Aluminium Alloys for Aerospace Applications. *Aerospace Materials and Material Technologies*, 1, 25–52. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-2143-5>
- Raous, M. (1999). A consistent model coupling adhesion , friction , and unilateral contact,

7825(98).

- Raous, M. (2011). Comptes Rendus Mecanique Modèles d ' interface couplant adhésion et frottement. *Comptes Rendus Mecanique*, 339(7–8), 491–501. <https://doi.org/10.1016/j.crme.2011.05.007>
- Rivera Lozano, M., Mesa Paez, L. O., & Romero Davila, J. A. (2011). Descripción general de la Inferencia Bayesiana y sus aplicaciones en los procesos de gestión. *La Simulacion Al Servicio de La Academia*, (Febrero 2011), 28.
- Rodríguez, C. B., & Morales Pardo, T. (n.d.). Lignina, Energético del Futuro.
- Silva, G. L. S., Hernández, W. P., Borges, L. A., & Castello, D. A. (2016). Calibration of adhesion models based on the extended Kalman filtering. *The Journal of Adhesion*, 00(00), 1–27. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/00218464.2016.1188382>
- Silva, L. C., & Benavides, A. (2001). El enfoque bayesiano: otra manera de inferir, *15*(4), 341–346.
- Sivia, D. ., & Skilling, J. (2006). *Data Analysis a Bayesian Tutorial* (2nd ed.). New York: Oxford University Press Inc.
- Sun, H., Sun, G., Lv, H., Liu, Y., Zhao, B., Zhu, N., & Hu, K. (2007). DSC Study on the Effect of Cure Reagents on the Lignin Base Epoxy Cure Reaction, *105*, 2332–2338. <https://doi.org/10.1002/app>
- Torné Fernandez, V. (2007). *Preparación, Caracterización y Aplicaciones de Carbones Activados preparados a partir de Lignina Kraft* (Primera ed). Universitat Rovira i Virgili, Tarrangona.
- Tvergaard, V. (1995). Fibre debonding and breakage in a whisker-reinforced metal. *Materials Science and Engineering A*, 190(1–2), 215–222. <https://doi.org/10.1016/0921->

5093(95)80005-0

- Valoroso, N., & Fedele, R. (2010). Characterization of a cohesive-zone model describing damage and de-cohesion at bonded interfaces. Sensitivity analysis and mode-I parameter identification. *International Journal of Solids and Structures*, 47(13), 1666–1677. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.03.001>
- Vázquez, G., González, J., Freire, S., & Antorrena, G. (1997). Effect of Chemical Modification of Lignin on the Gluebond Performance of Lignin-Phenolic Resins. *BioresourceTechnology*, 60, 191–198.
- Xu, C., & Ferdosian, F. (2017). *Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials*. (G. C. and S. Technology & Series, Eds.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9>
- Xu, X. P., & Needleman, A. (1994). Numerical Simulations of Fast Crack-Growth in Brittle Solids. *J. Mech. Phys. Solids*, 42(9), 1397-. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0022-5096(94)90003-5)
- Yan, R., Yang, D., Zhang, N., Zhao, Q., Liu, B., Xiang, W., ... Xu, R. (2018). Progress in Organic Coatings Performance of UV curable lignin based epoxy acrylate coatings. *Progress in Organic Coatings*, 116(November 2017), 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.11.011>