



## Modelação viscoelástica fracionária do comportamento em relaxação da resina polimérica de ABS com software R Statistics.

Bruno Manuel Ribeiro Alves<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Investigador autônomo – Bachelier en Chimie: orientation chimie appliquée  
Rue de l'usine 37, 6010 Couillet, Charleroi - Belgique

{Ribeiro Alves, Bruno} b.bruno.a@gmail.com

**Abstract.** *There's software that allows the modeling of the behavior of materials. In the generalized case of fluid behavior modeling, the existing software is loaded with inelastic models. So, I intended to use the economic advantages of a powerful open source tool, the R statistics software, in this work. The results obtained with commercial software and open source software was compared and it was concluded that R Statistics allowed through small lines of code to perform the proposed function with the base package of the installation.*

**Resumo.** *Existem softwares que permitem a modelação do comportamento de materiais. No caso generalizado de modelação do comportamento de fluidos, o software disponível é o que possui carregamento com modelos inelásticos. Neste sentido, tendo em conta trabalhos anteriores já realizados, pretendeu-se utilizar as vantagens econômicas de uma poderosa ferramenta "open source", o software R Statistics. Ainda neste trabalho, realizou-se a comparação dos resultados obtidos com um software comercial e com um software open source. Concluiu-se que o software R Statistics permite através de pequenas linhas de código realizar a função proposta com o pacote de base da instalação.*



## Introdução

Os modelos viscoelásticos utilizam-se para modelar o comportamento viscoso e/ ou elástico de materiais poliméricos [Pinho 2003]. Estes modelos viscoelásticos dividem-se em: modelos viscoelásticos lineares e não lineares (diferenciais e integrais) para situações específicas do comportamento do fluido [Bird, Curtiss, Armstrong and Hassenger 1987]. Contudo o comportamento pode ser modelado com modelos muito mais simples e empíricos, que por sua vez permitem obter resultados bastante aceitáveis e por vezes bastante bons [Oliveira, Rossi and Barros 2012]. Esses modelos simples e empíricos são os modelos inelásticos, ou, os modelos de fluidos não-Newtonianos generalizados [Bird, Curtiss, Armstrong and Hassenger 1987].

Muito recentemente, surgiram os modelos que interpolam a ordem da derivada entre zero e um, que são chamados de modelos viscoelásticos fracionários [Rogosin and Mainardi 2014].

Assim existem vários modelos inelásticos como: o modelo de Bingham, o modelo de Lei de Potência (Power-law) e o modelo de Carreau – simplificado [Pinho 2003]. O modelo de Kelvin – Voigt clássico, o modelo de Maxwell linear clássico, o modelo de Zener linear clássico, o modelo de Anti – Zener linear clássico e o modelo de Burgers linear clássico são modelos viscoelásticos diferenciais lineares [Bird, Curtiss, Armstrong and Hassenger 1987]. Pelo contrário, como exemplo de modelos diferenciais não-lineares existe o modelo de Giesekus e de PTT (Phan – Thien – Tanner) bem como os modelos de Pom – Pom com as suas variantes: SXPP (Single eXtended Pom – Pom model), DCPP (Double Convected Pom – Pom model) e DXPP (Double eXtended Pom – Pom model) [Bird, Curtiss, Armstrong and Hassenger 1987; McLeish and Larson 1998]. Por sua vez, um exemplo de modelo integral é o modelo de K – BKZ [Bird, Curtiss, Armstrong and Hassenger 1987].

Os modelos viscoelásticos diferenciais fracionários foram os últimos modelos a surgir [Rogosin and Mainardi 2014]. No entanto talvez não seja muito exagerado dizer que pouco se sabe quanto à melhoria prestada por estes modelos em relação aos ajustes efetuados.

Os modelos mais conhecidos na literatura são os modelos derivados dos modelos viscoelásticos lineares tais como: os modelos de Voigt fracionário, o modelo de Kelvin – Voigt fracionário, o modelo de Maxwell fracionário, o modelo de Zener fracionário, o modelo de Anti – Zener fracionário, os modelos standard de ordem fracionária para sólidos e fluidos e o modelo generalizado fracionário de Maxwell [Mainardi 2010; Freed, Diethelm and Luchko 2002; Jayshankar and McKinley 2012]. O que caracteriza estes modelos viscoelásticos fracionários é a ordem caracterizada para a derivada, que pode variar entre zero e as suas quasi – propriedades [Jayshankar and McKinley 2012].

O polímero de ABS (Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno) foi apresentado inicialmente na década de 50 como um derivado do Poliestireno através da incorporação do Polibutadieno com copolímeros de estireno – acrilonitrila (SAN) mistura esta realizada mecanicamente [Ciniello 2016]. O Polibutadieno possui como características principais a baixa temperatura de transição vítrea, a sua boa dispersão e adesão interfacial na fase de SAN [Ciniello 2016].

O ABS pode ser obtido através da incorporação do Polibutadieno no processo de copolimerização de estireno e acrilonitrila e as suas propriedades variam de acordo com o percentual dos monômeros utilizados na síntese [Ciniello 2016]. O ABS obtido desta forma é então constituído por partículas de Polibutadieno distribuídas em uma matriz de SAN [Ciniello 2016].

## Materiais/ Métodos

O material polimérico utilizado neste trabalho foi o Cyclocac BDT 5510, uma resina polimérica de ABS [Ciniello 2016]. As experiências foram realizadas na temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$ , em ensaio de tração com taxa de deformação de  $0.0833\text{ mm/mm/s}$  [Ciniello 2016]. Os ensaios foram realizados pela empresa SABIC, conforme a norma ASTM D638 [Ciniello 2016].

O método que foi utilizado para a computação do código comercial, foi o método do algoritmo modificado de D. Normand com o software Wolfram Mathematica 12, que por sua vez se baseou no algoritmo de D. Normand [Ribeiro Alves 2019; Normand, Murray and Peleg 2012].

Uma vez coletados os dados de Ciniello estes foram introduzidos no software R Statistics [Ciniello 2016; R Statistical Computing 2019]. Foi introduzida a função a ajustar relativa ao modelo de Scott Blair e ao modelo de Kelvin-Voigt fracionário, disponíveis por sua vez no trabalho de Mainardi [Mainardi 2010]. Foi depois importante traçarem-se curvas com a função inserida com diferentes valores de parâmetros até a obtenção de uma curva que forneça uma boa sobreposição aos dados experimentais. Aí, realizou-se o ajuste, e caso o ajuste funcionasse pedia-se o retorno dos valores dos resultados experimentais.

## Resultados/ Discussão de resultados

Os resultados obtidos com o modelo de Scott-Blair e com o modelo de Kelvin-Voigt fracionário podem ser observados na Tabela 1 e na Tabela 2 (ver Tabela 1-2).

**Tabela 1: Resultados para o modelo de Scott Blair para a resina de ABS**

Parâmetro	$\alpha$	$\eta$	$R^2$
Valores	0.0522	254.948	0.9999265

**Tabela 2: Resultados para o modelo de Kelvin-Voigt fracionário para a resina de ABS**

Parâmetro	$\alpha$	$\eta$	m	$R^2$
Valores	0.2226	34.990	230	1.000

De acordo com o observado na Tabela 1, para se obedecer à termodinâmica do modelo de Scott-Blair o parâmetro de ordem fracionária  $\alpha$ , teve de estar compreendido entre zero e um (o que se verifica) e o parâmetro  $\eta$  teve de ser superior a zero (o que também se verifica) [Jaishankar and McKinley].

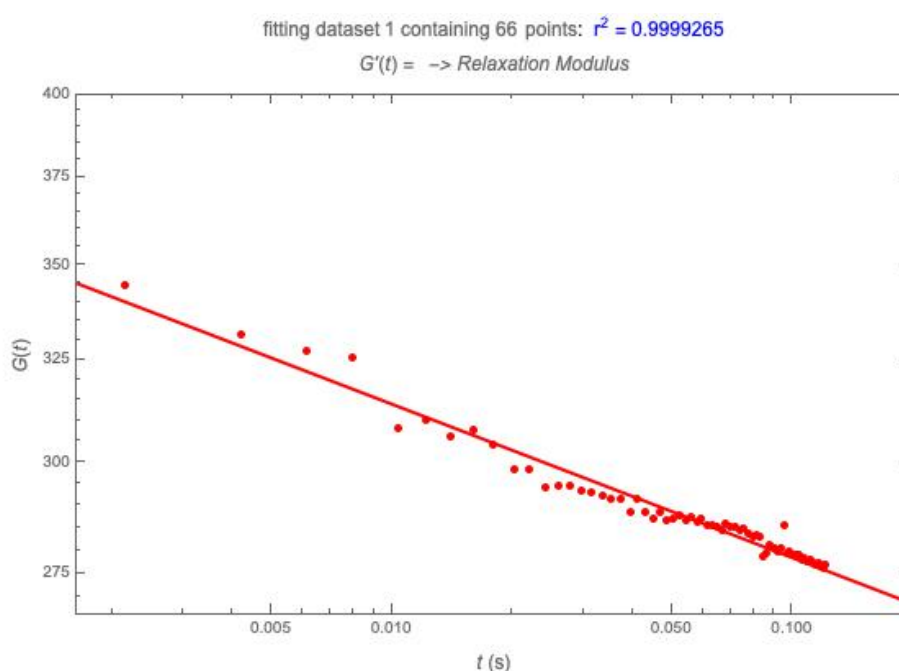
Na Tabela 2 temos os resultados para o modelo de Kelvin-Voigt Fracionário e para obedecer aos valores termodinâmicos os parâmetros  $\eta$  e  $m$  tiveram de ser superiores a zero (o que se verifica) e o valor de ordem fracionária  $\alpha$  teve de estar compreendido entre zero e um (o que também se verifica).

Foi verificado que através dos ajustes com o modelo de Scott – Blair e o modelo de Kelvin-Voigt fracionário que a qualidade de ajuste em termos de  $R^2$ , aumentou com o aumento do número de parâmetros, nesta situação em específico. No entanto com o algoritmo modificado de Ribeiro Alves não foi possível obter o tratamento estatístico em relação aos parâmetros, por isso foi imperativo utilizar a ferramenta R Statistics.

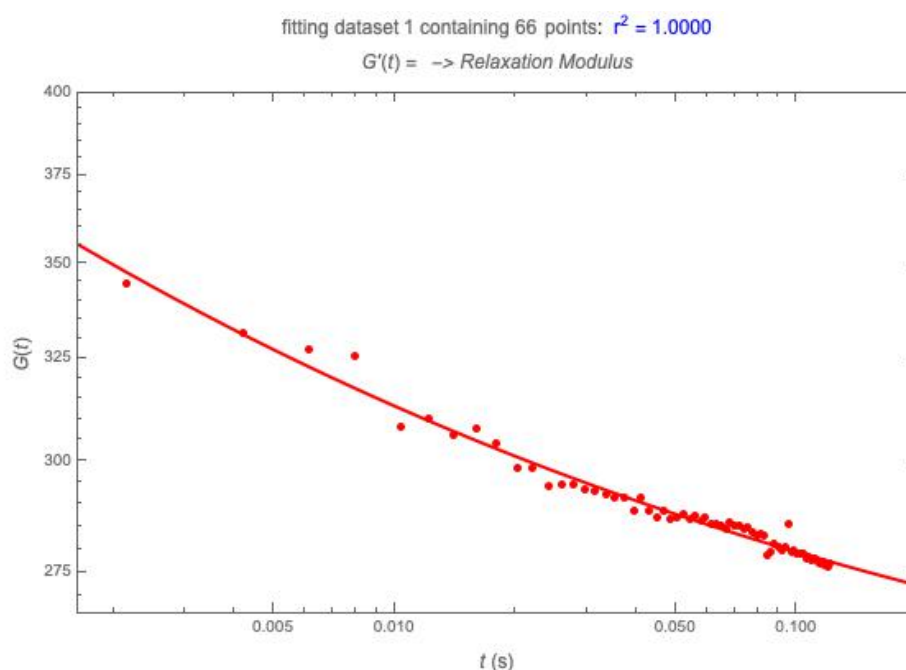
Assim, como com o valor de  $R^2$ , não se pode decidir por completo quanto à qualidade do ajuste, realizaram-se ajustes com o software de código aberto R Statistics.

Para o software R Statistical computing, estimaram-se além dos parâmetros e do valor de  $R^2$  como em Wolfram Mathematica 12, o erro padrão de cada parâmetro, o valor de  $t$  estimado bem como o erro padrão residual, o número de graus de liberdade, o número de iterações para se realizar a convergência, a tolerância da convergência conseguida e a soma dos quadrados residuais.

Na Figura 1 e na Figura 2 tenho representado os ajustes com o software comercial Wolfram Mathematica 12.



**Figura 1. Ajuste com o modelo de Scott-Blair para a resina de ABS**



**Figura 2: Ajuste com o modelo Kelvin- Voigt fracionário para a resina de ABS**

Pela observação da Figura 1 e da Figura 2, os ajustes apresentaram elevada qualidade com o software Wolfram Mathematica 12. No entanto como será que funcionam com o software R Statistical Computing?

Ao nível dos ajustes obtiveram-se ajustes com os mesmos valores de parâmetros em relação ao software comercial (que por sua vez é pago). Os resultados estão representados na Tabela 3 para o modelo de Scott-Blair e na tabela 4 para o modelo de Kelvin-Voigt fracionário.

**Tabela 3: Ajuste com R para o modelo de Scott-Blair**

	$\eta$	$\alpha$
Parâmetros estimados	254.7	0.05248
Erro padrão estimado	0.7153	0.001078
t estimado	356.1	48.7
Erro padrão residual	2.344	
Pr(t) estimado	<0.0000000000000002	<0.000002
Graus de liberdade	64	
Numero de iterações para convergência	2	
Tolerância de convergência conseguida	0.000004735	



Soma dos quadrados residuais	351.7
------------------------------	-------

**Tabela 4: Ajuste com R para o modelo de Kelvin-Voigt fracionário**

	$\eta$	$\alpha$	m
Parâmetros estimados	38.5289	0.2142	225.7141
Erro padrão estimado	7.96454	0.02712	9.34972
t estimado	4.838	7.899	24.141
Erro padrão residual	1.898		
Pr(t) estimado	0.0000000000536	0.00000884	<0.0000000000000002
Graus de liberdade	63		
Numero de iterações para convergência	3		
Tolerância de convergência conseguida	0.0000577		
Soma dos quadrados residuais	226.9		

Verificou – se que quanto menor o erro padrão estimado, o Pr (t) estimado, o t estimado, o erro padrão residual, o numero de graus de liberdade, o numero de iterações para convergir, a tolerância de convergência conseguida e a soma dos quadrados residuais maior qualidade teve o ajuste.

Tendo como base a verificação anterior concluiu – se que estamos perante dois bons ajustes, mas que, como se verificou um aumento do numero de parâmetros do modelo de Scott-Blair para o modelo de Kelvin-Voigt fracionário , optou-se pelo ajuste com menor numero de parâmetros (ajuste designado pelo modelo de Scott-Blair).

A Figura 3 e a Figura 4 correspondem a ajustes em R Statistics em escala linear, para o modelo de Kelvin-Voigt fracionário e de Scott-Blair, respectivamente, com y a corresponder ao módulo de relaxação e x a corresponder ao tempo. Como se pode observar, ambos os modelos previram o comportamento dos dados com este software de código aberto.

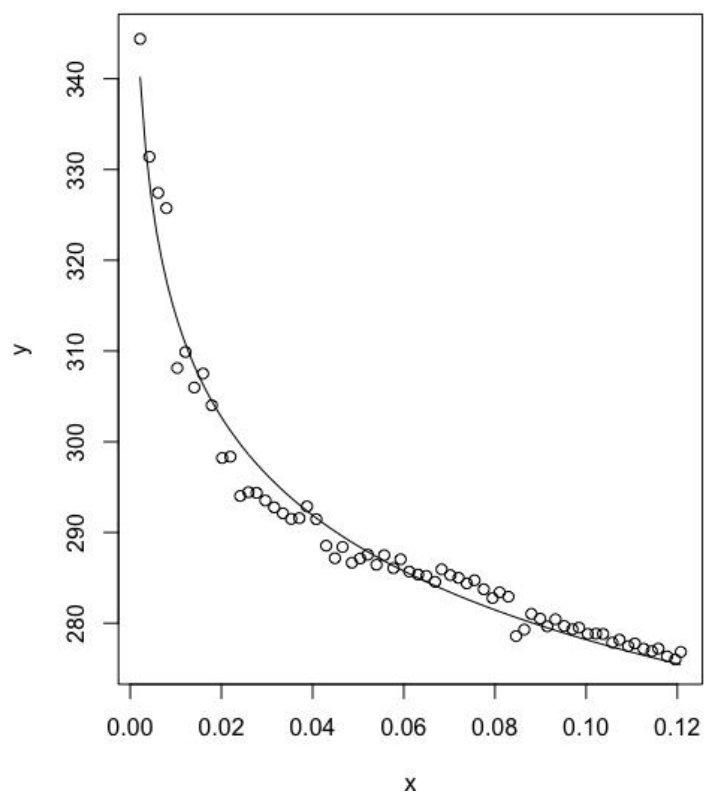


Figura 3: Ajuste com software R através do modelo de Scott-Blair

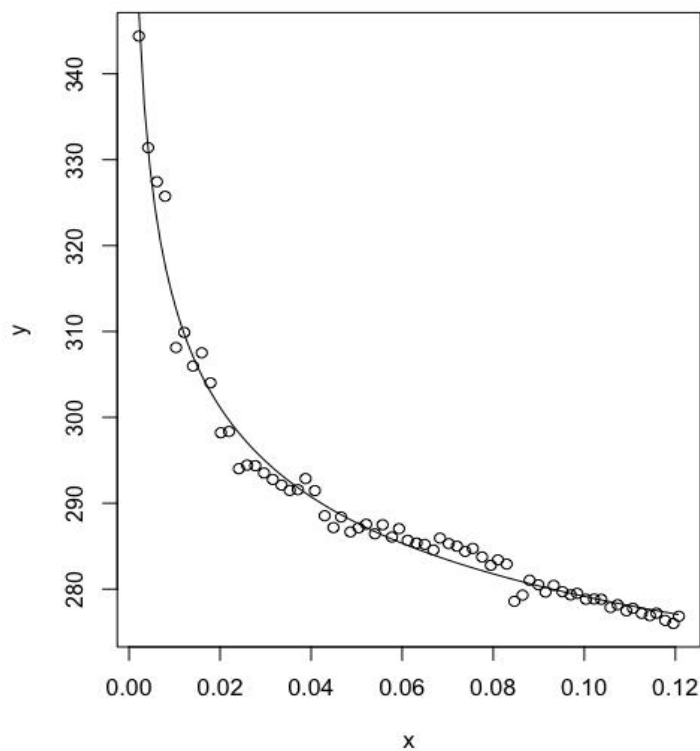


Figura 3: Ajuste com software R através do modelo fracionário de Kelvin-Voigt.



## Conclusão

No final deste trabalho concluiu-se que o software de código aberto foi capaz de realizar ajustes com a mesma precisão de softwares de topo da engenharia informática, o que permitiu redução de custos para as empresas e profissionais.

Já validado por pares o software Mathematica, conseguiram-se resultados semelhantes com o software R Statistics, contudo, com análises mais detalhadas dos parâmetros e das suas componentes estatísticas [Ribeiro Alves 2019].

Assim, realizaram-se dois ajustes com extrema qualidade e permitiu-se colocar em dúvida a conclusão do Mathematica 12, pois apenas com o valor do coeficiente de determinação não se conseguiu decidir de forma efetiva quanto à qualidade do ajuste.

A potencialidade do modelo Scott – Blair pode ser vista nesta modelação do comportamento viscoelástico de ABS, pois em escala linear/ logarítmica e para curtos valores de tempo de relaxação o modelo foi efetivo.

Apenas restará saber se todos os softwares open source existentes no mercado conseguirão resultados semelhantes.

## Referências

- Bird, B., Curtiss, C. F., Armstrong, R. C., & Hassager, O. (1987). Dynamics of Polymeric Liquids - Fluid Dynamics (2 ed., Vol. 2). Wiley-Interscience.
- Ciniello, A. P. (2016). Aplicação do cálculo fracionário na identificação do módulo de relaxação de materiais viscoelásticos no domínio do tempo. . Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Freed, A., Diethelm, K., & Luchko, Y. (2002). Fractional-Order Viscoelasticity (FOV): Constitutive Development Using the Fractional Calculus: First Annual Report. Nasa Glenn Research Center. Retrieved from <http://gltrs.nasa.gov>
- Jayshankar, A., & McKinley, G. (2012). Power-law rheology in the bulk and at the interface: quasi-properties and fractional constitutive equations. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, pp. 121. doi:10.1098/rspa.2012.0284
- Mainardi, F. (2010). Fractional Calculus and Waves in Linear Viscoelasticity (2 Ed.). Bologna: World Scientific - Connecting great minds. doi:https://doi.org/10.1142/p614
- McLeish, T. C., & Larson, R. (1998). Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer. Journal of rheology, 42(1), p. 81. doi:10.1122/1.550933





- Normand, M., Murray, E., & Peleg, M. (2012, 05 02). Wolfram Demonstrations Project. "Choosing Initial Parameter Values for Nonlinear Regression". Retrieved from <http://demonstrations.wolfram.com/ChoosingInitialParameterValuesForNonlinearRegression/>
- Oliveira, R. C., Rossi, R. M., & Barros, S. T. (2012). Estudo reológico da polpa de morango (*Fragaria vesca*) em diferentes temperaturas. *Acta Scientiarum. Technology*, 3, 283-288. doi:10.4025/actascitechnol.v34i3.7833
- Pinho, F. (2003). *Cálculo De Escoamentos De Fluidos Não Newtonianos Em Regime Laminar*. Lição de síntese para Provas de agregação, Universidade do Porto, Porto.
- R Statistical computing. (2019). The R Project for Statistical Computing. Retrieved 09 08, 2019, from R: <https://www.r-project.org/>
- Ribeiro Alves, B. M. (2019). Modeling INSITE® Technology Ethylene  $\alpha$ -olefin Resins with Standard FOV fluid in 1D. (A. Fakeha, Ed.) *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 31(2), pp. 157-163. doi:10.1016/j.jksues.2017.01.001
- Rogosin, S., & Mainardi, F. (2014). George William Scott Blair--the pioneer of fractional calculus in rheology. *arXiv preprint arXiv:1404.3295*, 1-20. doi:10.1685/journal.caim.481

### **Agradecimentos**

A ti, minha filha, Victoria Fouto Alves dedico este trabalho.