



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Elvis Carneiro Monteiro

BIOMIMÉTICA APLICADA AO PROJETO E À ANÁLISE DE JUNTAS COLADAS
NANOMODIFICADAS POR NANOTUBO DE CARBONO

Belo Horizonte

2020

Elvis Carneiro Monteiro

**BIOMIMÉTICA APLICADA AO PROJETO E À ANÁLISE DE JUNTAS COLADAS
NANOMODIFICADAS POR NANOTUBO DE CARBONO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos e Manufatura

Orientador: Antonio Ferreira Avila.

Belo Horizonte

2020

M775b

Monteiro, Elvis Carneiro.

Biomimética aplicada ao projeto e à análise de juntas coladas nanomodificadas por nanotubo de carbono [recurso eletrônico] / Elvis Carneiro Monteiro. - 2020.

1 recurso online (176 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Antonio Ferreira Avila.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 165-176.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Biomimética - Teses.
3. Nanotubos de carbono - Teses. 4. Polímeros - Teses. I. Ávila, Antônio Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"BIOMIMÉTICA APLICADA AO PROJETO E À ANÁLISE DE JUNTAS COLADAS NANOMODIFICADAS POR NANOTUBO DE CARBONO"

ELVIS CARNEIRO MONTEIRO

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores Dr. Antônio Ferreira Ávila (orientador-Departamento de Engenharia Mecânica-UFMG), Dr. Leandro Soares de Oliveira (Departamento de Engenharia Mecânica-UFMG), Dr. Paulo Vinícius Trevisoli (Departamento de Engenharia Mecânica-UFMG), Dra. Maria Teresa Paulino Aguiar (Departamento de Engenharia de Materiais e Construção Civil-UFMG), Dr. Jánes Landre Júnior (Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais-PUC-Minas), Gray Farias Moita (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais-CEFET-MG) e Dr. Pedro Paiva Brito (Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais-PUC-Minas), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Doutor em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "Engenharia de Manufatura e Materiais".

Tese aprovada no dia 25 de setembro de 2020.

Por:



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Ferreira Avila, Professor do Magistério Superior**, em 23/10/2020, às 12:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Vinicius Trevizoli, Professor do Magistério Superior**, em 25/10/2020, às 23:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Gray Farias Moita, Usuário Externo**, em 27/10/2020, às 11:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Paiva Brito, Usuário Externo**, em 29/10/2020, às 11:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Soares de Oliveira, Membro de comitê**, em 03/11/2020, às 07:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Teresa Paulino Aguilar, Professora do Magistério Superior**, em 04/11/2020, às 17:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jánes Landre Júnior, Usuário Externo**, em 16/11/2020, às 14:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0318785** e o código CRC **1259C1C6**.

Aos meus pais, por tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Armando e Elza, pela imensa dedicação, incentivo e apoio dados a mim ao longo da vida.

Ao professor Ávila, pela atenção, paciência, boa vontade e, sobretudo, pela amizade construída ao longo do tempo.

À minha amiga, Suchila, pela amizade e pela ajuda durante a realização deste trabalho e a todos os amigos do laboratório de Mecânica de Compósitos da UFMG, pelo companheirismo, amizade e pelo suporte dado a este trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior – CAPES, agradeço o suporte financeiro que garantiu minha dedicação à essa pesquisa.

RESUMO

Este trabalho tem o objetivo de propor um novo projeto de juntas coladas em sobreposição simples. Bioinspirado na morfologia das patas de alguns répteis (gekkonidae), as quais possuem micropilares extremamente efetivos na adesão destes animais às superfícies, este projeto introduziu furos milimétricos nas superfícies de sobreposição dos aderentes. Estes furos permitiram a criação de pilares na camada adesiva, promovendo um intertravamento mecânicos e aumentando consideravelmente a resistência das juntas. Os testes foram realizados com adesivos de diferentes comportamentos mecânicos. Os resultados mostraram que a solução proposta mostra-se uma alternativa viável para a melhoria da resistência de juntas coladas, promovendo um aumento de até 93% no deslocamento e resistência final dos corpos testados. Durante o processo também foram avaliadas as características mecânicas dos adesivos, os quais foram nanomodificados pela adição de nanotubos de carbono. Suas propriedades foram analisadas tanto a nível macroscópico, quanto microscópico via microscopia de força atômica. Os nanocompósitos resultantes apresentaram melhoria na rigidez de até 98% se comparado com o adesivo puro. A homogeneidade do material também foi avaliada quantitativamente através dos índices global e local de Moran, cujos resultados corroboraram com as melhorias observadas nos adesivos.

Palavras-chave: Nanocompósitos, polímeros, MWCNT, índices de Moran, nanoindentação, juntas coladas.

ABSTRACT

This work aims to propose a new design of single-lap bonded joint. Bioinspired on feet morphology of some reptiles (gekkonidae) that have extremely effective micropillaries in promoting adhesion in different surfaces, this project introduced millimetric holes in the overlapping surfaces of the adherents. These holes allowed the creation of pillars in the adhesive layer, promoting mechanical interlocking and considerably increasing the resistance of joints. The tests were performed in adhesives with different mechanical behaviors. The results showed that proposed solution proves to be a viable alternative to improve the mechanical resistance of the bonded joints, it promoting increases up to 93% in the displacement and final resistance of the tested bodies. During the process, the mechanical characteristics of the adhesives were evaluated. The adhesives were nanomodified by the addition of carbon nanotubes and its properties were analyzed both at the macroscopic and microscopic level via atomic force microscopy. Nanocomposites showed improvements up to 98% in stiffness if compared to the pure adhesive. The homogeneity of the material was evaluated quantitatively using the global and local Moran indexes. The results corroborating with the improvements observed in mechanical properties of adhesives.

Keywords: Nanocomposites, polymers, MWCNT, Moran's indexes, Nanoindentation, bonded joints

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Configurações de juntas adesivas mais usadas	22
Figura 2 - Tipos de tensões em juntas de sobreposição simples.	23
Figura 3 - Deformação de uma junta single-lap com aderentes rígidos	25
Figura 4 - Junta “single-lap” e a distribuição de tensões cisalhantes no interior da camada adesiva.	25
Figura 5- Deformações no modelo de Volkersen (1938).	26
Figura 6 - Diagrama de forças juntas single-lap.	27
Figura 7 - Diagrama de força no modelo de Goland e Reisner.	29
Figura 8 - Distribuição de tensões: (a) Modelo de Volkersen; (b) Modelo de Goland e Reissner (1944).	32
Figura 9 - Modelo arbitrário juntas de sobreposição simples.	32
Figura 10: Diagrama de forças de Bigwood e Corcombe	33
Figura 11 - Distribuição e magnitude dos pontos de singularidades em juntas single-lap.	39
Figura 12 - Detalhes da transição de malha entre aderente e adesivo. (a) Diferentes espessuras de aderentes e adesivos. (b) Detalhes da transição para elementos triangulares, (c) detalhes da transição para elementos quadrilaterais.	40
Figura 13 - Tipos de irregularidades superficiais.	43
Figura 14 - Condições de penetração do adesivo.	43
Figura 15 - Interações eletrostáticas pela interface.	44
Figura 16: Processo de difusão através da interface.	45
Figura 17: Modelo de junta híbrida proposto por Hu et al.(2018)	46
Figura 18 - Comparação da deformação total do espécime obtida numérica e experimentalmente.	47
Figura 19 - Esquema de juntas híbridas propostas por Li et al. (2020).	47
Figura 20 - Comparação entre a carga de falha das juntas testadas por Li et al. (2020)	48
Figura 21- Comparação obtida por Lopez-Cruz et al. (2017) para diferentes configurações de juntas.	48
Figura 22 - Distribuição de rigidez pela camada adesiva.	49
Figura 23 – Característica morfológica das patas dos Gekkonidae’s.	51
Figura 24: Estrutura hierárquica sintética produzida por Branson et al. (2006).	51
Figura 25 - Pilares superficiais sobre superfície de PSS bioinspirados nas patas do Gecko.	52
Figura 26 - Esquema de fabricação de micropilares pelo processo de Wang et al. (2013).	53

Figura 27 - Resultados obtidos por Wang et al. (2013) para adesão normal.....	53
Figura 28: Comportamento microscópico de memória de forma antes e depois dos processos de deformação.....	54
Figura 29: Resuperação das propriedades adesivas em função do numero de passos	54
Figura 30 - Representação das fases constituintes de um compósito	56
Figura 31 - Representação esquemática dos tipos de nanoestruturas.....	57
Figura 32 - Microscopia TEM de um nanocompósito de montmorillonita, mostrando ambas as morfologias intercalada e esfoliada.	58
Figura 33 - Possível arranjo das moléculas de polímero	59
Figura 34 - Gráfico típico de tensão-deformação para elastômeros.....	61
Figura 35 - Comportamento mecânico hiperelástico.....	62
Figura 36 - Representação esquemática dos tipos de nanopartículas.....	67
Figura 37 - Microscopia de transmissão do grafeno mostrando os átomos de carbono dispostos numa estrutura hexagonal.	67
Figura 38 - Representação de nanotubo de carbono de parede única e nanotubo de carbono de parede múltipla, respectivamente.	69
Figura 39: Dano observado sobre os laminados Epoxi/Fibra de Carbono	73
Figura 40: Seção transversal do compósito após os testes	73
Figura 41 - Filme de grafeno flexível.....	74
Figura 42 - Resistência elétrica das amostras.....	75
Figura 43 - Esquemático da proteção desenvolvida	75
Figura 44 - Morfologia típica do compósito de fibra de carbono revestido com o filme de nanotubo de carbono e a camada isolante de epóxi e nitrito de boro	76
Figura 45 - Modelo da variação da resistência pelo volume de nanoestrutura.....	76
Figura 46 - Resistência ao modo I de fratura de adesivos nanomodificados pela adição de nanotubos de carbono.	77
Figura 47 - Curva Típica do ensaio de nanoindentação	80
Figura 48 - Indentadores mais comuns e suas respectivas áreas características	81
Figura 49 - Impressora 3D GiantArm D200.....	89
Figura 50 - Molde de tração	89
Figura 51 - Molde de compressão	89
Figura 52 - Máquina de ensaios universais EMIC DL 10000	90
Figura 53 - Malha de indentações das amostras de nanocompósitos	91
Figura 54 - Cada adesiva resultante do processo de colagem.	91
Figura 55 - Fresa em V: ângulo de 30° e haste 3,175 mm de diâmetro.	92

Figura 56 - Padrão de furos 8x8 para as juntas de alumínio.....	92
Figura 57 - Gabarito de aço para colagem de juntas coladas	93
Figura 58 - Elemento SOLID 187	96
Figura 59 - Densidade de malha na superfície do adesivo: (a) Profundidade: 0,0 mm; (b) Profundidade: 0,5 mm; (c) Profundidade: 1,0 mm; (d) Profundidade: 1,5 mm.	97
Figura 60 - Densidade de malha na superfície frontal da camada adesiva.....	98
Figura 61 - Simulação numérica: condições de contorno das juntas coladas.....	98
Figura 62 - Linhas de distribuição de tensões a serem analisadas nas simulações	100
Figura 63 - Curvas dos ensaios de tração. Grupo SB-100.....	101
Figura 64 - Curvas dos ensaios de compressão. Grupo SB-100.....	102
Figura 65 - Silicone Branco: Médias das tensões em compressão	103
Figura 66 - Silicone Branco: Médias das deformações máximas na ruptura.	103
Figura 67 - Silicone Branco: Médias das tensões máximas na ruptura.	104
Figura 68 - Regiões de falha SB-100	104
Figura 69 - Tensão uniaxial. Grupo SB-100.....	105
Figura 70 - SB-100: Mooney-Rivlin para 2 parâmetros.....	106
Figura 71 - SB-100: Mooney-Rivlin para 3 parâmetros.....	106
Figura 72 - SB-100: Mooney-Rivlin para 5 parâmetros.....	107
Figura 73 - Mooney-Rivlin para 9 parâmetros	107
Figura 74 - SB-100: Resíduos das regressões de Mooney-Rivlin.....	108
Figura 75 - Curvas dos ensaios de tração. Grupo ST-050.....	109
Figura 76 - Curvas dos ensaios de compressão. Grupo ST-050.....	110
Figura 77 - Silicone Transparente: Médias das tensões em compressão.....	111
Figura 78 - Silicone Transparente: Médias das deformações máximas na ruptura.	111
Figura 79 - Silicone Transparente: Médias das tensões máximas na ruptura.....	112
Figura 80 - Região de falha. Grupo ST-025	113
Figura 81 - Tensão uniaxial. Grupo ST-050.....	113
Figura 82 - SB-100: Modelo de Ogden 1ª ordem.....	114
Figura 83 - Modelo de Ogden 2ª ordem	114
Figura 84 - Modelo de Ogden 3ª ordem	115
Figura 85 - Resíduos das regressões de Ogden	115
Figura 86 - Ensaio de tração grupo RF-100	116
Figura 87 - Ensaio de compressão grupo RF-100	116
Figura 88 - Resina flexível: médias das tensões máximas na compressão.....	117
Figura 89 - Resina flexível: médias das deformações máximas na ruptura.	118

Figura 90 - Resina flexível: médias das tensões máximas na ruptura.....	119
Figura 91 - Região de fratura característica dos corpos de prova de tração do grupo RF-025	119
Figura 92 - Resina Flexível: Resíduos das regressões.....	120
Figura 93 - Modelo Neo-Hookean para o grupo RF-100.....	121
Figura 94 - Modelo de Mooney-Rivlin de 2 parâmetros para o grupo RF-100.....	122
Figura 95 - Imagens AFM para amostra RR-000.....	123
Figura 96 - Imagens AFM para amostra RR-025.....	123
Figura 97 - Imagens AFM para amostra RR-050.....	124
Figura 98 - Imagens AFM para amostra RR-100.....	124
Figura 99 - Análise estatística dos dados da nanoindentação.....	125
Figura 100 - Espectros Raman para os grupos RR-025, RR-050, RR-100.....	127
Figura 101 - Curvas de nanoindentação para a amostra RR-000.....	127
Figura 102 - Dispersão dos valores de dureza pela superfície da amostra RR-000.....	128
Figura 103 - Distribuição espacial do módulo de elasticidade para a amostra RR-000.....	131
Figura 104 - Distribuição espacial da dureza para a amostra RR-000.....	132
Figura 105 - Distribuição espacial do coeficiente de resistência à propagação de trincas para a amostra RR-000.....	133
Figura 106 - Distribuição espacial do módulo de elasticidade para a amostra RR-025.....	134
Figura 107 - Distribuição espacial da dureza para a amostra RR-025.....	135
Figura 108 - Distribuição espacial do coeficiente de resistência à propagação de trincas para a amostra RR-025.....	136
Figura 109 - Distribuição espacial do módulo de elasticidade para a amostra RR-050.....	137
Figura 110 - Distribuição espacial da dureza para a amostra RR-050.....	138
Figura 111 - Distribuição espacial do coeficiente de resistência à propagação de trincas para a amostra RR-050.....	139
Figura 112 - Distribuição espacial do módulo de elasticidade para a amostra RR-100.....	140
Figura 113 - Distribuição espacial da dureza para a amostra RR-100.....	141
Figura 114 - Distribuição espacial do coeficiente de resistência à propagação de trincas para a amostra RR-100.....	142
Figura 115 - RR-000-000: Cisalhamento aparente.....	143
Figura 116 - RR-000-150: Cisalhamento aparente.....	144
Figura 117 - AR260 - Comparação estatística das tensões cisalhantes aparentes.....	145
Figura 118 - AR260 - Comparação estatística das deformações máximas.....	145
Figura 119 - Aumentos relativos de área e tensão para grupos amostrais de juntas coladas.....	146

Figura 120 - Densidade de malha dos modelos de juntas coladas.	147
Figura 121 - Ponto crítico de tensão para juntas de sobreposição simples.....	147
Figura 122 - RR-000: Tensões normais na região de interface adesivo/aderente	148
Figura 123 - RR-000: Tensões normais no plano médio da camada adesiva.....	148
Figura 124 - RR-000: Tensões cisalhantes na região de interface adesivo/aderente.....	149
Figura 125 - RR-000: Tensões cisalhantes no plano médio da camada adesiva	149
Figura 126 - RR-000-000: Distribuição de tensões através da larura da junta: (a) Tensão Normal; (b) Tensão Cisalhante.....	150
Figura 127 - RR-000-050: Distribuição de tensões através da larura da junta: (a) Tensão Normal; (b) Tensão Cisalhante.....	150
Figura 128 - RR-000-100: Distribuição de tensões através da larura da junta: (a) Tensão Normal; (b) Tensão Cisalhante.....	151
Figura 129 - RR-000-150: Distribuição de tensões através da larura da junta: (a) Tensão Normal; (b) Tensão Cisalhante.....	151
Figura 130 - Seções para análise de tensões.....	152
Figura 131 - Grupo RR-000-000: Tensões na seção média: (a) Tensão normal; (b) Tensão cisalhante.	152
Figura 132 - Grupo RR-000-050: Tensões normais nos planos: (a) médio; (b) micropilares.	153
Figura 133 - Grupo RR-000-050: Tensões cisalhantes nos planos: (a) médio; (b) micropilares.	153
Figura 134 - Grupo RR-000-050: Tensão normal no plano médio e dos micropilares.	154
Figura 135 - Grupo RR-000-050: Tensão cisalhante no plano médio e dos micropilares.	154
Figura 136 - Grupo RR-000-100: Tensões normais nos planos: (a) médio; (b) micropilares.	155
Figura 137 - Grupo RR-000-100: Tensões cisalhantes nos planos: (a) médio; (b) micropilares.	155
Figura 138 - Grupo RR-000-100: Tensão normal no plano médio e dos micropilares.	156
Figura 139 - Grupo RR-000-100: Tensão cisalhante no plano médio e dos micropilares.	156
Figura 140 - Grupo RR-000-150 - Tensões normais nos planos: (a) médio; (b) micropilares.	157
Figura 141 - Grupo RR-000-150 - Tensões cisalhante nos planos: (a) médio; (b) micropilares.	157
Figura 142- Grupo RR-000-100: Tensão normal no plano médio e dos micropilares.	157
Figura 143 - Grupo RR-000-150: Tensão cisalhante no plano médio e dos micropilares.	158

Figura 144 - Regiões de falha para as amostras: (a) RR-000-000; (b) RR-000-002; (c) RR-000-050; (d) RR-000-100; (e) RR-000-150.	159
Figura 145 - Região de fratura em destaque: (a) RR-000-050; (b) RR-000-150	159
Figura 146 - RF-000-002: Tensão cisalhante aparente.....	160
Figura 147 - RF-000-100 - Tensão cisalhante aparente	160
Figura 148 - RQ-0120: Média das tensões cisalhantes aparentes máximas	161
Figura 149 - RQ-0120: Média das deformações máximas	161
Figura 150 - Regiões de falha das amostras: (a) RF-000-000; (b) RF-000-002; (c) RF-000-050; (d) RF-000-100; (e) RF-000-150.....	162

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Propriedades mecânicas de alguns tipos de resina.	60
Tabela 2: Propriedade Mecanica dos Nanotubos	70
Tabela 3: Grupos amostrais analisados	88
Tabela 4: Relação diâmetro, profundidade e área para os padrões de furos das juntas de alumínio.....	93
Tabela 5: Relação do número total de nós e elementos gerados pela simulação para os diferentes modelos de juntas colados com o sistema AR-260.....	96
Tabela 6: Parâmetros das melhores regressões de Mooney-Rivlin para o silicone branco....	108
Tabela 7: Parâmetros das melhores regressões de Ogden para o silicone transparente	116
Tabela 8: Parâmetros do modelo de Neo-Hookean.....	121
Tabela 9: Parâmetros do modelo de Mooney-Rivlin 2 Parâmetros.....	121
Tabela 10: Características superficiais das amostras.....	124
Tabela 11: Variáveis representativas do método de Oliver e Phaar	128
Tabela 12: Índices globais de Moran.....	130
Tabela 13: Índices locais de Moran para o módulo de elasticidade da amostra RR-000	131
Tabela 14: Índices locais de Moran para a dureza da amostra RR-000	132
Tabela 15: Índices locais de Moran para o coeficiente de resistência à propagação de trincas da amostra RR-000	133
Tabela 16: Índices locais de Moran para o módulo de elasticidade da amostra RR-025	134
Tabela 177: Índices locais de Moran para a dureza da amostra RR-025	135
Tabela 18: Índices locais de Moran para o coeficiente de resistência à propagação de trincas da amostra RR-025	136
Tabela 19: Índices locais de Moran para o módulo de elasticidade da amostra RR-050.....	137
Tabela 20: Índices locais de Moran para a dureza da amostra RR-050	138
Tabela 21: Índices locais de Moran para o coeficiente de resistência à propagação de trincas da amostra RR-050	139
Tabela 22: Índices locais de Moran para o módulo de elasticidade da amostra RR-100.....	140
Tabela 23: Índices locais de Moran para a dureza da amostra RR-100	141
Tabela 24: Índices locais de Moran para o coeficiente de resistência à propagação de trincas da amostra RR-100	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
CNT	Nanotubo de Carbono
CVD	Deposição Química de Vapor
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	Nanotubo de Carbono de Parede Múltipla
PDMS	Dimetil polissiloxano
PVDF	Fluoreto De Polivinilideno
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
FEA	Análise em Elementos Finitos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivos Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	20
3.1 Juntas Coladas.....	20
3.1.1 Vantagens e Desvantagens	20
3.1.2 Projeto de Juntas Adesivas	21
3.1.3 Análise de tensões	23
3.1.3.1 Análise de tensões clássica.....	24
3.1.3.2 Análise de tensões de Volkersen	26
3.1.3.3 Análise de tensões de Goland e Reissner e suas derivações.....	28
3.1.3.4 Análise de tensões: elementos finitos.....	37
3.1.4 Características dos Adesivos	40
3.1.5 O fenômeno da Adesão	42
3.1.6 Juntas coladas: Avanços científicos e desenvolvimentos recentes.....	46
3.2 Biomimética.....	50
3.3 Nanocompósitos poliméricos	56
3.3.1 Matrizes poliméricas.....	58
3.3.1.1 Elastômeros	60
3.3.1.2 Hiperelasticidade	61
3.3.2 Nanoestruturas	66
3.3.2.1 Grafeno	67
3.3.2.2 Nanotubos de Carbono	69

3.3.3 Nanocompósitos: Avanços científicos e desenvolvimentos recentes.....	71
3.3.4 Nanoindentação	78
3.3.4.1 Formulação matemática.....	79
4 Metodologia.....	85
4.1 Caracterização mecânica	86
4.1.1 Preparação das amostras.....	86
4.1.2 Ensaio de tração e compressão.....	88
4.1.3 Nanoindentação	90
4.1.4 Aderentes, tabs e processo de colagem	91
4.1.5 Análise numérica e simulações em elementos finitos	94
4.1.5.1 Definição de Materiais	94
4.1.5.2 Geração de Malha.....	95
4.1.5.3 Condições de contorno	98
4.1.5.4 Análise de Tensões	99
5 RESULTADOS	101
5.1 Silicone Branco	101
5.1.1 Ensaio de Tração e compressão	101
5.1.2 Tensão uniaxial e modelos hiperelásticos	105
5.2 Silicone Alimentício Transparente	109
5.2.1 Ensaio de Tração e compressão	109
5.2.2 Tensão uniaxial e modelos hiperelásticos	113
5.3 Resina Flexível RQ-0120	116
5.3.1 Ensaio de Tração e compressão	116
5.3.2 Modelo hiperelásticos de Neo Hookean.....	120
5.4 Resina Rígida AR-260.....	122
5.5 Juntas Coladas.....	143

CONCLUSÃO..... 163

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 165

1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas o uso crescente de materiais poliméricos, devido à necessidade de estruturas mais leves, originou uma corrida em busca de novas soluções em materiais e métodos de manufatura e análise. Neste contexto, destacam-se a partir de meados dos anos 1960's o aumento considerável e contínuo do emprego de compósitos poliméricos nos mais diversos setores industriais: construção, aeroespacial, naval, automotiva, etc. A sua adaptabilidade às mais diversas aplicações e formas os fizeram alvos de intensos estudos, principalmente relacionados a compósitos de fibras continua, os quais apresentam entre seus principais atrativos a baixa densidade, alta resistência mecânica e à corrosão e o reduzido custo de manufatura e manutenção.

O crescente uso de novos materiais e de projetos cada vez mais complexos levou à necessidade de métodos mais eficientes de junção entre componentes. Segundo Bueno (2002), os métodos tradicionais de fixação (parafusos e rebites) podem, na maioria das vezes, não ser adequados a todos os materiais, principalmente compósitos reforçados por fibras. Isto se deve ao fato dos furos para passagem destes fixadores cortarem as fibras de reforço e, como resultado, promoverem uma redução da capacidade global cargas da estrutura. Juntas adesivas são uma interessante alternativa para compósitos, ou mesmo para metais, devido às suas muitas vantagens se comparadas às juntas tradicionais, por exemplo, a redução de peso e custo, aumento do desempenho estrutural e resistência à fadiga. Essa crescente demanda por métodos mais eficientes de união de componentes levou ao desenvolvimento de novas técnicas mais versáteis, aplicáveis a condições diversas.

Paralelamente, o desenvolvimento de novas tecnologias a partir da observação e estudos de comportamentos e estruturas naturais tem atraído atenção da comunicada científica internacional. Segundo Goel et al. (2014), as motivações para pesquisas bioinspiradas surgem, geralmente, a partir de dois estímulos principais. O primeiro deles ocorre quando a possível “solução” leva ao desenvolvimento da pesquisa, ou seja, a observação de um fenômeno biológico leva à busca de possíveis aplicações. O segundo ocorre quando a busca de uma solução para determinado problema leva à investigação de fenômenos biológicos capazes de ajudar a resolvê-lo.

O conceito empregado no desenvolvimento desse novo projeto de juntas foi bioinspirada na morfologia das patas de pequenos reptéis do genero *Hemidactylus*, da familia *Gekkonidae*. Os Geckos ou lagartixa doméstica tropical (*Hemidactylus mabouia*) são

encontrados em todas as Américas. As características das patas dos Geckos já vêm sendo estudadas há algumas décadas com bons resultados. Segundo Wang et al. (2013), geckos tem uma incrível capacidade de rapidamente aderir e se soltar das mais diversas superfícies durante o processo de locomoção. Esta capacidade está diretamente ligada a uma série de micro-estruturas musculares hierárquicas distribuídas pelos dedos. De acordo com Li et al. (2019), estas estruturas interagem com as superfícies principalmente através de forças de van der Waals e capilares, originando grande capacidade de aderência. Considerando a natureza das forças de van der Waals, as quais podem ser geradas sob quaisquer condições ambientais, adesivos bioinspirados nestas estruturas podem ser potencialmente aplicados nas mais diversas situações, como na indústria aeroespacial, por exemplo.

Durante o processo de desenvolvimento deste trabalho, também foram avaliadas as propriedades mecânicas de diferentes adesivos, assim como seus respectivos nanocompositos, obtidos pela adição de nanotubos de carbono. Nanocompósitos poliméricos são sintetizados pela dispersão de partículas, as quais possuem pelo menos uma de suas dimensões na faixa nanométrica (1 – 100 nm), em sistemas poliméricos. Segundo Choi e Awaji (2005), estes compósitos nanoestruturados têm apresentado significativa melhora em diversas propriedades em comparação com os materiais compósitos tradicionais: resistência à fratura, resistência última, resistência às variações bruscas de temperatura, resistência ao desgaste, entre outras. A redução nas dimensões do reforço, da escala micrométrica para a escala nanométrica, pode resultar numa gama inteiramente nova de propriedades, porém leva a uma série de novos questionamentos. Um deles é a forma como estas nanoestruturas interagem com as moléculas do polímero e como ocorrem os mecanismos de reforço e transferência de cargas (mecânicas elétricas ou térmicas). O emprego de técnicas cada vez mais apuradas de análise (microscopia de força atômica, varredura, transmissão, além de análises espectroscópicas e nanoindentação) permitiu ampliar o conhecimento sobre as características dos nanomateriais.

Dentre as técnicas de análise, a nanoindentação é uma das mais versáteis para análise de propriedades mecânicas, sendo empregadas em diversos tipos de materiais e permitindo, inclusive, mapear a distribuição das propriedades mecânicas pela superfície das amostras. Neste trabalho é empregada uma metodologia quantitativa, através de nanoindentação, capaz de avaliar o grau de dispersão das propriedades mecânicas das amostras a nível microscópico.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo propor e analisar, do ponto de vista mecânico, um novo projeto de juntas coladas. Este projeto consiste na modificação das clássicas juntas coladas em sobreposição simples, tendo como base a adição de um padrão de micropilares biospirados na morfologia das patas dos gekkos.

2.1 Objetivos Específicos

1. Propor um novo projeto de juntas coladas em sobreposição simples.
2. Avaliar, tendo como base norma ASTM-D1002, a resistência ao cisalhamento aparente apresentada pelas juntas coladas (tradicional e modificada).
3. A partir de simulações em elementos finitos analisar os efeitos destes micropilares na distribuição interna de tensões dentro da camada adesiva.
4. Avaliar as possíveis alterações nos modos de falha da camada adesiva devido à adição destes micropilares.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Juntas Coladas

Adesivos são utilizados há muito séculos, porém somente a partir da segunda metade do século XX adesivos sintéticos foram introduzidos e a utilização estrutural de juntas coladas passou a ocorrer em várias áreas industriais. A indústria aeronáutica foi a primeira a usar em larga escala adesivos estruturais, seguida das indústrias automobilísticas e naval. Ao longo dos anos, o emprego de adesivos poliméricos acabou por se tornar uma interessante alternativa às juntas tradicionais provendo inúmeras vantagens sobre os fixadores mecânicos (CAMPILHO, 2017). Redução de peso estrutural, aumento da resistência à fadiga e uma maior uniformidade na transmissão de carga entre os membros estruturais foram os grandes impulsionadores para o uso extensivo de uniões coladas. Além disso, adesivos flexíveis, por exemplo, podem acomodar diferentes coeficientes de expansão térmica entre os aderentes. Outra característica importante das juntas coladas é a capacidade de conferir estanquidade ou selamento às estruturas, em consequência da natureza contínua da união formada (MONTEIRO, 2016).

3.1.1 Vantagens e Desvantagens

A união adesiva permite a junção de materiais sem causar alteração em suas microestruturas, ou seja, deixando-os praticamente inalterados quimicamente. Esta característica faz das uniões adesivas o caminho mais adequado para unir materiais similares ou dissimilares, tais como: metais com polímeros, cerâmicos com polímeros, metais com compósitos de matriz orgânica, entre outros (BUENO, 2002). Neto (2011) destaca uma série de vantagens do uso de uniões adesivas:

- Permite união adequada de materiais finos e espessos de quaisquer formas;
- Confecção de juntas com contornos suaves e aerodinâmicos;
- Proporciona uma boa relação resistência/peso sendo frequentemente mais rápido e ou mais barato que as fixações mecânicas
- A distribuição uniforme de tensões e redução de concentradores de tensão;

- A existência de uma maior área de transmissão de carga, implicando em um maior potencial de cargas;
- Minimiza ou previne corrosão eletroquímica entre materiais dissimilares.
- Possuem melhor resistência à fadiga e à cargas cíclicas;

As desvantagens do uso de adesivos estão relacionadas principalmente ao processo de fabricação e ao controle de qualidade das mesmas. Bueno (2002) lista como principais desvantagens do uso de adesivo em uniões:

- Cuidadosa preparação do aderente para obter uniões duráveis;
- Controle rígido do processo para conseguir máxima união;
- Necessidade de longos períodos de cura.
- Não visualização direta da área colada fazendo com que a inspeção visual seja difícil;
- Dificuldade no reparo de juntas defeituosas ou deficientes;
- Temperatura de serviço limitada em 180 °C na maioria dos casos, chegando a 370°C no caso de adesivos especiais (usualmente de alto custo);
- Vida útil da junta depende criticamente do ambiente na qual ela é exposta;

3.1.2 Projeto de Juntas Adesivas

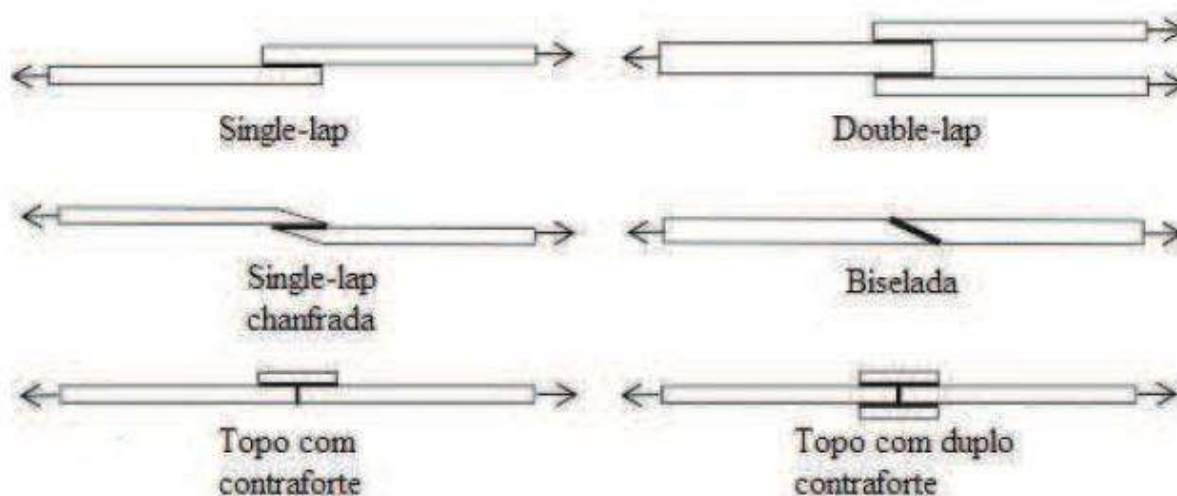
Juntas adesivas devem ser projetadas particularmente para uso de adesivos. A modificação de juntas projetadas para outros métodos de fixação para serem utilizadas como união adesiva, muitas vezes conduz a resultados inadequados (CRUZ, 2013). Em um projeto de juntas unidas por adesivos, as características básicas do adesivo ditam o comportamento do projeto, apesar das características dos aderentes também possuírem um papel importante. Desta forma, juntas coladas devem ser projetadas para obter máxima resistência, minimizando os concentradores de tensões e maximizando a área de colagem, sempre que possível (BUENO, 2002). A resistência de uma junta colada pode ser determinada principalmente pelos seguintes fatores:

- Geometria da junta
- Propriedades mecânicas do adesivo e do aderente;
- Tensões residuais internas geradas durante o processo;
- Grau de contato interfacial alcançado através da aplicação e molhamento do adesivo;

- Tipo de carregamento com o qual a junta é submetida.

Segundo Cruz (2013) existe uma grande variedade de configurações geométricas possíveis para uma junta colada, das quais, as mais analisadas na literatura são: sobreposição simples (“single-lap”), sobreposição dupla (“double-lap”), chanfrada, biselada, de topo com contraforte e com duplo contraforte. Essas juntas são mostradas na Figura 1:

Figura 1 - Configurações de juntas adesivas mais usadas



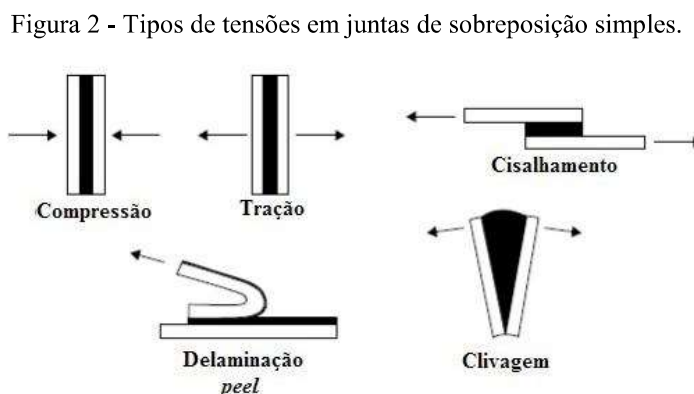
Fonte: Adaptado de Cruz (2013)

Devido a sua simplicidade e eficiência, a junta “single-lap” se tornou a configuração mais utilizada. No entanto, um dos problemas associados a este tipo de junta está no fato das tensões de cisalhamento e “peel” (normais ao plano do adesivo) estarem concentradas nas extremidades da região de sobreposição. Isto ocorre devido ao carregamento não ser colinear, o que leva à flexão do aderente e rotação da região de sobreposição. Raramente o modo de falha de uma junta “single-lap” é controlado pela resistência ao cisalhamento do adesivo, mas sim pelos efeitos da rotação, flexão e pela tensão de “peel” induzida. Devido a isto, os dados obtidos dos ensaios deste tipo de junta não podem ser usados como informações para projeto, mas são frequentemente utilizados como parâmetros de comparação entre adesivos (BANEJA e SILVA, 2009).

3.1.3 Análise de tensões

Predizer com segurança o comportamento mecânico de determinada junta colada requer conhecer sua distribuição interna de tensões, bem como possuir critérios de falha bem definidos. Décadas atrás, quando os adesivos começaram a ser utilizados pela indústria, a maior parte dos projetos baseava-se em tentativa e erro. Porém, as crescentes demandas industriais por maior confiabilidade e velocidade no desenvolvimento de novas soluções, somadas à evolução tecnológica provida pelas novas capacidades computacionais possibilitaram o desenvolvimento e o refinamento das técnicas de análises e soluções. Mesmo assim, ainda hoje, o comportamento mecânico de juntas coladas em condições adversas, como carregamento dinâmico (impacto, vibração, fadiga), elevadas temperatura, umidade, salinidade, entre outros fatores ambientais não é completamente conhecido (CAMPILHO, 2017).

De acordo com Bueno (2002), uma junta colada pode estar submetida a cinco tipos de tensões (veja a Figura 2): compressão pura, cisalhamento puro, tração pura, clivagem e delaminação (“peel”). Estes tipos de tensões podem ocorrer separadamente ou de forma combinada.



Fonte: Adaptado de Neto (2011)

Neto (2011) e Bueno (2002) diferenciam estes tipos de tensões da seguinte forma:

- **Compressão:** uma junta unida por adesivo submetida a um esforço de compressão será provavelmente a última a falhar em comparação às outras juntas submetidas a tipos de esforços diferentes. Infelizmente, esforços semelhantes a este raramente ocorrem na prática.

- Tração: sobre tração pura, teoricamente, as tensões na superfície do aderente e do adesivo são uniformemente distribuídas. Na realidade, deslocamentos na junta, flexão dos aderentes e outras complicações podem causar uma distribuição de tensões não linear, levando ao aparecimento de tensões de “peel” ou clivagem.
- Cisalhamento: é o tipo mais comum de esforço encontrado em juntas adesivamente coladas. Em cisalhamento puro, o esforço é paralelo ao plano da junta e tenta separar os elementos da junta pelo deslizamento de um deles sobre o outro. Com o cisalhamento puro, tem-se a vantagem de se impor uma tensão uniforme através de toda a área colada e, desse modo usar toda a junta para suportar o esforço aplicado. Sempre que possível a maioria do carregamento deve ser transmitido através da junta como um esforço de cisalhamento
- “Peel”: esforço responsável pela delaminação (“peel”). Situado fora do plano da junta, tenta abrir a mesma não uniformemente, frequentemente em uma de suas extremidades. Para este tipo de esforço ocorrer, um ou ambos os aderentes devem ser flexíveis e devem fletir. Quando isto ocorre um alto nível de tensão é desenvolvido localmente na interface adesivo-aderente o que gera a delaminação.
- Clivagem: similar a delaminação, exceto que as extremidades são forçadas de forma a separar o adesivo. A clivagem ocorre quando uma força de tração deslocada ou um momento é aplicado, causando uma distribuição de tensões não uniforme. Semelhante a delaminação, o esforço de clivagem deve também ser evitado quando possível.

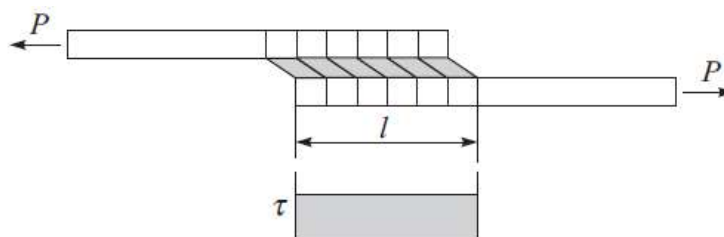
3.1.3.1 Análise de tensões clássica

A distribuição de tensões pode ser obtida tanto por métodos analíticos, quanto por métodos numéricos (FEA), em caso de geometria mais complexas. No entanto, para uma análise rápida os métodos analíticos são mais recomendados. A análise mais simples a ser empregada em uma junta colada, pode ser feita considerando que a camada adesiva sofre apenas cisalhamento e os aderentes se comportam rigidamente (CAMPILHO, 2017). A tensão cisalhante (τ) definida pela Equação (1) é, então, constante por toda extensão da região de sobreposição (l) e pode ser entendida com a tensão média atuante no adesivo, conforme mostrado na Figura 3.

$$\tau = \frac{P}{bl} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que P é a carga aplicada e b a largura da junta.

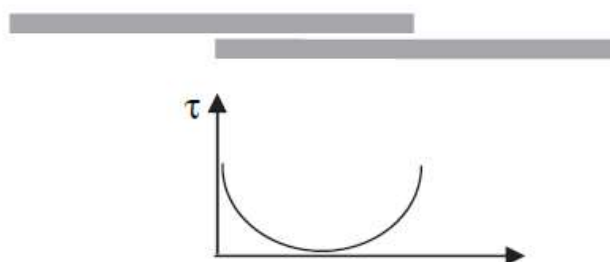
Figura 3 - Deformação de uma junta single-lap com aderentes rígidos



Fonte: Adaptado de Campilho (2017)

Porém, devido às inúmeras simplificações feitas no modelo anterior, esta análise não é realista. Como exposto por Silva e Öchsner (2008), com análises um pouco mais detalhadas e observações experimentais, é possível notar que apesar da transferência da carga axial entre os aderentes ocorrer realmente através de esforços cisalhantes da camada adesiva, estes não são uniformes em toda sua extensão (Figura 4). Apenas uma área limitada da camada adesiva atua efetivamente na transferência de carga entre os aderentes, fazendo com que a capacidade de carga da junta não seja proporcional ao tamanho da área colada. Note que qualquer aumento na área de sobreposição além dessa região de transferência efetiva, acaba por não resultar em um aumento significativo na capacidade de carga total da junta:

Figura 4 - Junta “single-lap” e a distribuição de tensões cisalhantes no interior da camada adesiva.



Fonte: Adaptado de Silva e Öchsner (2008)

Segundo Campilho (2017), projetistas atuais se confrontam com uma extensa lista de modelos analíticos propostos ao longo dos últimos 80 anos, o que acaba por levar a certa dificuldade em encontrar o modelo mais adequado à determinada situação específica.

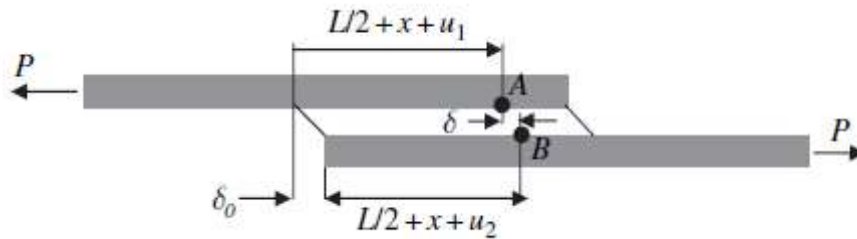
3.1.3.2 Análise de tensões de Volkersen

De acordo com Silva e Öchsner (2008), o modelo de tensões proposto por Volkersen (1938) leva em consideração a variação das tensões cisalhantes ao longo da região de sobreposição da junta. Neste modelo, a tensão cisalhante no adesivo (τ) a uma distância x do centro da região de sobreposição (de comprimento L e espessura da camada adesiva η) é definida em termos da deformação cisalhante γ , como mostrado na equação (2):

$$\tau = G\gamma - G\frac{\delta}{\eta} = G\frac{(\delta_0 + u_2 - u_1)}{\eta} \quad \text{Equação (2)}$$

Os termos u_1 e u_2 representam os deslocamentos do substrato, como mostrado na Figura 5, e podem ser derivados em termos das deformações pelas equações equação (3).

Figura 5- Deformações no modelo de Volkersen (1938).



Fonte: Adaptado de Silva e Öchsner (2008)

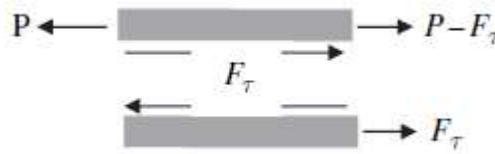
$$u_1 = \int_{-\frac{L}{2}}^x \varepsilon_1 dx$$

Equação (3)

$$u_2 = \int_{-\frac{L}{2}}^x \varepsilon_2 dx$$

As deformações ε_1 e ε_2 podem ser escritas em termos da carga axial P nos aderentes e os seus respectivos módulos de elasticidade (E_i) e espessura (t_i), como mostrado no diagrama de forças da Figura 6 e na equação (4).

Figura 6 - Diagrama de forças juntas single-lap.



Fonte: Adaptado de Silva e Öchsner (2008)

$$\varepsilon_1 = \frac{(P - F_\tau)}{E_1 t_1} = \frac{(P - \int_{-\frac{L}{2}}^x \tau dx)}{E_1 t_1}$$

Equação (4)

$$\varepsilon_1 = \frac{F_\tau}{E_2 t_2} = \frac{\int_{-\frac{L}{2}}^x \tau dx}{E_2 t_2}$$

Considerando substratos do mesmo material, logo $E_1 = E_2 = E_s$, substituindo a equação (2) na equação (4) e a equação (4) na equação (3) e diferenciando duas vezes é possível obter a equação diferencial que governa as tensões cisalhantes na camada adesiva (equação (5)).

$$\frac{d^2 \tau}{dx^2} = \left(\frac{\omega}{L}\right)^2 \tau$$

Equação (5)

Em que $\omega^2 = \left(1 + \frac{t_1}{t_2}\right) k$ e $k = GL^2 / (E_s t_1 \eta)$.

Resolvendo e adimensionalizando a equação (5), obtemos a equação (6):

$$\frac{\tau}{\tau_a} = \frac{\omega \cosh \omega X}{2 \sinh \omega/2} + \left(\frac{t_1 - t_2}{t_1 + t_2} \right) \frac{\omega \sinh \omega X}{2 \cosh \omega/2} \quad \text{Equação (6)}$$

Em que $\tau_a = P/L$ é a tensão cisalhante média e $X = x/L$.

Considerando a tensão de pico nas extremidades da junta ($X=+/-0,5$) e que a junta é extremamente longa, de forma que $\frac{\omega}{2} = \cosh \omega/2$, reduzimos a equação (6) à equação (7):

$$\frac{\tau}{\tau_a} = \frac{\omega}{2} \mp \left(\frac{t_1 - t_2}{t_1 + t_2} \right) \quad \text{Equação (7)}$$

Uma última simplificação ainda pode ser feita considerando que os aderentes possuem a mesma espessura, ou seja, $t_1 = t_2 = t$. Assim obtemos a equação (8).

$$\frac{\tau}{\tau_a} = \frac{\omega}{2} = \sqrt{\frac{GL^2}{2E_s t \eta}} \quad \text{Equação (8)}$$

Segundo Silva (2008), o modelo de Volkersen (1938) nos fornece importantes informações sobre o pico de tensões em uma junta single-lap:

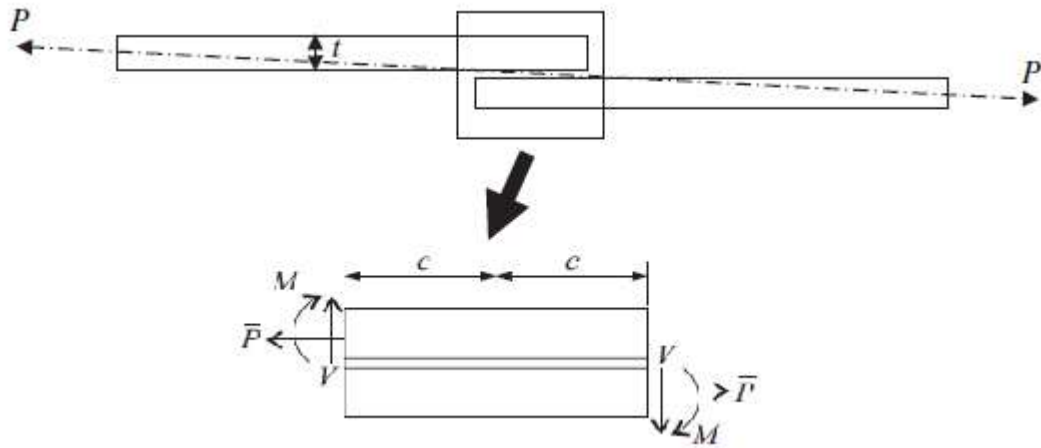
- Para juntas muito longas o pico de tensões é independente do comprimento;
- O pico de tensões aumenta com o aumento do modulo de cisalhamento;
- O pico de tensões aumenta com a diminuição do modulo de elasticidade e espessura do substrato e da espessura da camada adesiva

3.1.3.3 Análise de tensões de Goland e Reissner e suas derivações

Segundo Campilho (2017), o carregamento excêntrico característico das juntas “single-lap” resulta em um momento (M) e em uma força transversal (V) aplicada nas extremidades da região de sobreposição, além da carga axial (P), como mostrado na Figura 7. Devido a este momento (M), a junta tende a rotacionar, alterando a direção da linha das forças atuantes com o intuito de alinhá-las. À medida que ocorre esta rotação, o momento (M) tende

a diminuir, porém ocorre o surgimento de não linearidades geométricas que devem ser levadas em conta.

Figura 7 - Diagrama de força no modelo de Goland e Reissner.



Fonte: Adaptado de Silva (2008)

Goland e Reissner (1944) introduziram, então, um fator para o momento (k) e um fator para a força transversal (k') que correlacionam a carga \bar{P} , o momento M e a força transversal V . Essas equações estão demonstradas pelas equações (9) e (10)

$$M = k \frac{\bar{P}t}{2} \quad \text{Equação (9)}$$

$$V = k' \frac{\bar{P}t}{2} \quad \text{Equação (10)}$$

Em que t é a espessura do aderente ($t = t_1 = t_2$), e c é a metade do comprimento de sobreposição.

Em casos de pequenas cargas aplicadas, onde a rotação da junta é muito pequena, os fatores k e k' são iguais a 1. Como dito anteriormente, à medida que ocorre a rotação da junta, os fatores k e k' diminuem e por consequência o momento (M) e a força transversal (V) também diminuem. Goland e Reissner (1944) levaram em consideração grandes deformações do aderente, mas assumiram que os mesmos eram integrais e a camada adesiva infinitesimalmente pequena. O fator k e k' podem então ser definido pelas equações (11) e (12) (CAMPILHO, 2017).

$$k = \frac{\cosh u_2 c}{\cosh u_2 c + 2\sqrt{2} \sinh u_2 c} \quad \text{Equação (11)}$$

$$k' = \frac{kc}{t} \sqrt{3(1 - \nu^2) \frac{P}{tE}} \quad \text{Equação (12)}$$

Em que u_2 pode ser definido pela equação (13)

$$u_2 = \sqrt{\frac{3(1-\nu^2)}{2} \frac{P}{\eta E}} \quad \text{Equação (13)}$$

Onde ν é o modulo de Poisson do aderente

Hart-Smith apresentou uma expressão alternativa para o fator k proposto por Goland e Reissner (1947), como mostrado na equação (14). Hart-Smith levou consideração a deformação individual dos aderentes superior e inferior ao longo da região de sobreposição, portanto, não negligenciando a espessura da camada adesiva (CAMPILHO, 2017).

$$k = \left(1 + \frac{\eta}{t}\right) \frac{1}{1 + \xi c + \frac{\xi c^2}{6}} \quad \text{Equação (14)}$$

Em que η é a espessura da camada adesiva e $\xi = \sqrt{\bar{P}/D}$, sendo D a rigidez à flexão.

Oplinger (1994) apresentou uma análise um pouco mais detalhada, partindo das análises de Goland e Reissner (1944). Ele levou em consideração os efeitos de grandes deformações na região de sobreposição e fora dela, além das deformações individuais dos aderentes superior e inferior. Acabou por encontrar resultados similares àqueles obtidos por Galand e Reissner (1944). Recentemente, Zhao et al. (2010) desenvolveu uma forma mais simples para o fator de momento (k) que produz resultados precisos para adesivos espessos e rígidos, porém apresenta limitações para regiões de sobreposição curtas. O fator de momento desenvolvido por Zhao et al. (2010) está expresso na equação (15).

$$k = \frac{1}{1 + \xi c} \quad \text{Equação (15)}$$

A partir da determinação das tensões na extremidade da sobreposição, Goland e Reissner (1944) calcularam as tensões de cisalhamento e “peel” (normais) na camada adesiva, considerando um estado plano de tensões. No lugar de resolverem um problema geométrico não linear, acabaram por resolver um problema linear, muito mais simples, aplicando a carga nas extremidades da região colada. As distribuições das tensões cisalhantes e “peel” na camada adesiva, através do modelo de Goland e Reissner (1944), são dadas pelas equações (16) e (17):

$$\tau(x) = -\frac{P}{8c} \left(\frac{\beta c}{t} (1 + 3k) \frac{\cosh \frac{\beta x}{t}}{\sinh \frac{\beta c}{t}} + 3(1 - k) \right) \quad \text{Equação (16)}$$

$$\sigma(x) = \frac{Pt}{\Delta c^2} \begin{pmatrix} \left(R_2 \lambda^2 \frac{k}{2} + \lambda k' \cosh \lambda \cos \lambda \right) \cosh \left(\frac{\lambda x}{c} \right) \cos \left(\frac{\lambda x}{c} \right) + \\ \left(R_1 \lambda^2 \frac{k}{2} + \lambda k' \sinh \lambda \sin \lambda \right) \sinh \left(\frac{\lambda x}{c} \right) \sin \left(\frac{\lambda x}{c} \right) \end{pmatrix} \quad \text{Equação (17)}$$

Em que:

$$\beta = \sqrt{\frac{8G_a t}{E\eta}}; \quad \lambda = \frac{\gamma c}{t}; \quad \gamma = \sqrt[4]{\frac{6E_a t}{EI_a}}; \quad u_2 = \sqrt{\frac{3(1 - \nu^2) P}{2 \eta E}};$$

$$k = \frac{\cosh u_2 c}{\cosh u_2 c + 2\sqrt{2} \sinh u_2 c}; \quad k' = \frac{kc}{t} \sqrt{3(1 - \nu^2) \frac{P}{tE}} \quad ;$$

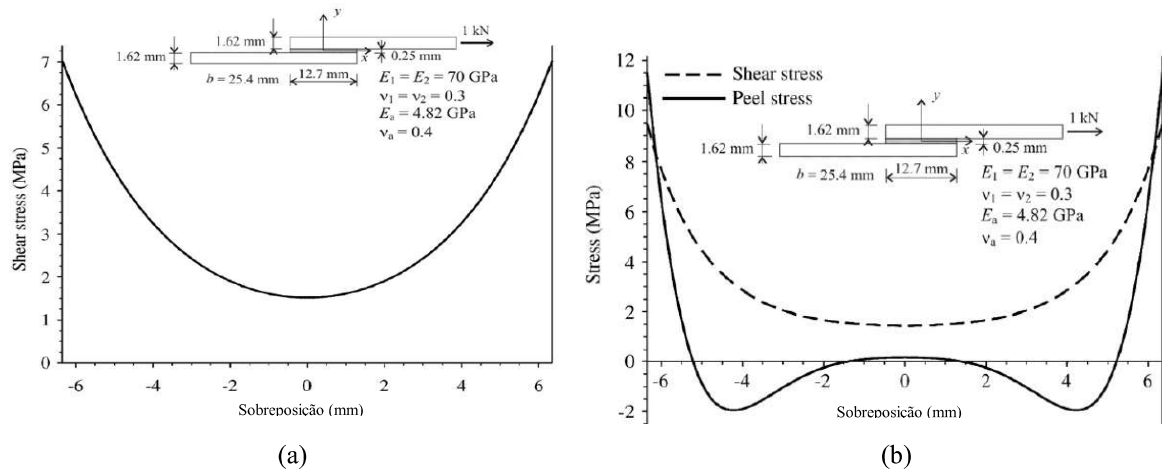
$$R_1 = \cosh \lambda \sin \lambda + \sinh \lambda \cos \lambda; \quad R_2 = \sin \lambda \cos \lambda - \cosh \lambda \sin \lambda;$$

$$\Delta = \frac{1}{2} (\sin 2\lambda + \sinh 2\lambda)$$

Comparando os resultados obtidos por Goland and Reissner (1944) e por Volkersen (1938), é possível observar que ambos produzem distribuições de tensões cisalhantes

similares, sendo as tensões previstas por Goland e Reissner (1944) mais elevadas, como mostrado na Figura 8.

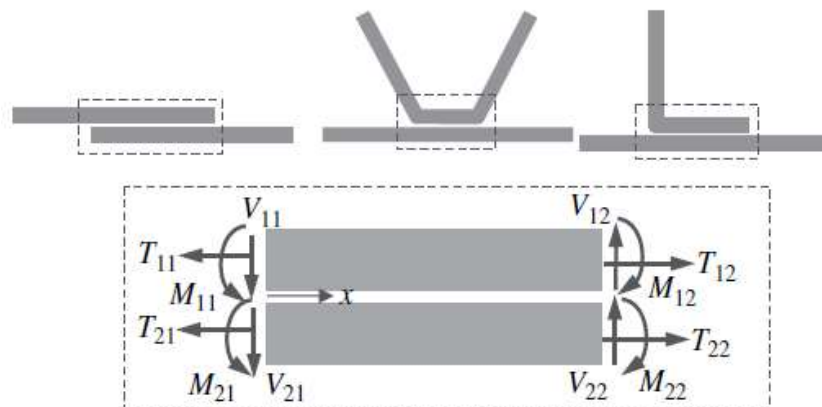
Figura 8 - Distribuição de tensões: (a) Modelo de Volkersen; (b) Modelo de Goland e Reissner (1944).



Fonte: Adaptado de Silva (2009)

Em 1989, Bigwood e Crocombe (1989) generalizaram o modelo desenvolvido anos antes por Goland e Reissner (1944), tornando-o aplicável a qualquer configuração de junta baseada em uma sobreposição simples, como mostrado na Figura 9.

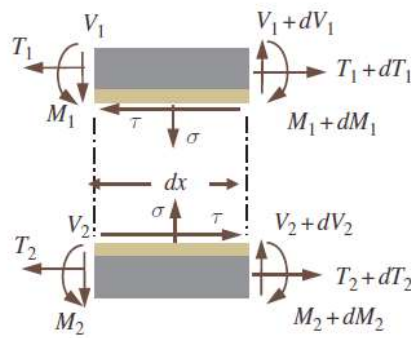
Figura 9 - Modelo arbitrário juntas de sobreposição simples



Fonte: Adaptado de Silva (2008)

O diagrama de forças agindo em um pequeno elemento dos substratos superior e inferior é mostrado na Figura 10. A partir dele, as condições de equilíbrio fornecem as equações (18).

Figura 10: Diagrama de forças de Bigwood e Corcombe



Fonte: Adaptado de Silva e Öchsner (2008)

$$\frac{dT_i}{dx} = \tau; \quad \frac{dV_i}{dx} = \sigma; \quad \frac{dM_i}{dx} - V_i + \tau \frac{t_i}{2} = 0 \quad \text{Equação (18)}$$

Em que i pode ser igual a 1 ou 2 e representa os aderentes superior e inferior.

Os deslocamentos axial (u_i) e transversal (v_i) podem ser expressos pelas tensões e momentos nos aderentes, como demonstrado nas equações (19) e (20).

$$\frac{du_i}{dx} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i t_i} \left(P_i \frac{M_i t_i^2}{2I_i} \right) \quad \text{Equação (19)}$$

$$\frac{d^2 v_i}{dx^2} = - \frac{(1-\nu_i^2) M_i}{E_i I_i} \quad \text{Equação (20)}$$

Onde ν_i e I_i são respectivamente o módulo de Poisson e o segundo momento de área do substrato. As equações para as tensões cisalhante e transversal podem ser definidas através das equações (21) e (22).

$$\tau = G\gamma = G \frac{(u_1 - u_2)}{\eta} \quad \text{Equação (21)}$$

$$\sigma = E\varepsilon = E \frac{(v_1 - v_2)}{\eta} \quad \text{Equação (22)}$$

As equações diferenciais governantes deste problema podem ser obtidas diferenciando o número apropriado de vezes as equações (19) e (20), conforme mostrado pelas equações (23) e (24).

$$\frac{d^7\tau}{dx^7} - K_1 \frac{d^5\tau}{dx^5} + K_3 \frac{d^3\tau}{dx^3} - K_5 \frac{d\tau}{dx} = 0 \quad \text{Equação (23)}$$

$$\frac{d^6\sigma}{dx^6} - K_1 \frac{d^4\sigma}{dx^4} + K_3 \frac{d^2\sigma}{dx^2} - K_5\sigma = 0 \quad \text{Equação (24)}$$

Outras teorias de ordens superiores, como as propostas por Allman (1977) e Chen e Cheng (1983), predizem que o pico de tensão cisalhante ocorre próximo às extremidades das juntas e não nas extremidades em si. Allman (1977) incluiu em sua teoria elástica os efeitos de torção, estiramento e cisalhamento nos aderentes, além dos efeitos de cisalhamento e “peel” (tensões normais) no adesivo. O modelo foi inicialmente baseado em uma junta de sobreposição simples, porém podendo ser empregado para outros tipos como sobreposição dupla, por exemplo. Tanto materiais isotrópicos e compósitos foram considerados. Os resultados mostraram que a proximidade entre o pico de tensão e a extremidade da junta depende da rigidez relativa entre os aderentes e a camada adesiva. Chen e Cheng (1983) também consideraram características não lineares e concluíram que o pico de tensão dista das extremidades da junta cerca de 20% da espessura do aderente, sendo iguais nas duas extremidades para aderentes iguais. Já em outro estudo Chen e Cheng (1991), utilizando aderentes dissimilares, constataram que as tensões atuantes são diferentes em ambas as extremidades.

No estudo desenvolvido por Adams e Mallick (1992), foram consideradas juntas de sobreposição simples e dupla, aderentes isotrópicos e ortotrópicos. Os aderentes isotrópicos podem ser diferentes em seus materiais e espessuras, porém, os aderentes ortotrópicos foram limitados a compósitos unidirecionais. O adesivo foi considerado como podendo se deformar plasticamente, enquanto os aderentes, independente do material, foram considerados apenas

em regime elástico. Neste modelo, as tensões na camada adesiva e as tensões longitudinais foram consideradas como variáveis linearmente pela espessura do adesivo e aderente. O modelo em questão pode ser resolvido unicamente por meios numéricos, porém apresentou a vantagem de considerar a plasticidade do adesivo e a variação de tensões pela espessura do mesmo.

Srinivas (1975) desenvolveu uma análise não linear elástica assumindo que a junta se encontra em estado plano de deformação ou em estado plano de tensões, podendo os aderentes serem isotrópicos ou ortotrópicos. Sua análise foi empregada tanto em juntas balanceadas, quanto não balanceadas e desconsiderou a tensão longitudinal normal da camada adesiva. Suas equações governantes foram obtidas integrando as equações de equilíbrio do modelo bidimensional linear elástico, obtendo a distribuição das tensões cisalhante e transversal para o aderente e adesivo, além da tensão longitudinal normal através da espessura do aderente. Após extensivos estudos paramétricos, mostrou que desconsiderando as deformações transversais e cisalhantes do aderente é possível obter uma confiável estimativa das tensões cisalhante e de arrancamento na camada adesiva, para juntas flexíveis e longas regiões de sobreposição. Seu trabalho também mostrou que é possível reduzir os picos das tensões de cisalhamento e “peel” da camada adesiva diminuindo o módulo de elasticidade do adesivo, adicionando “tapering” ao final da sobreposição, ou empregando adesivo misto (sendo um adesivo mais flexível nas extremidades e um mais rígido no centro). Suas maiores desvantagens são a necessidade do emprego de uma solução numérica e o fato de desconsiderar as variações da tensão pela espessura do adesivo.

Sawa et al. (1975), analisou juntas single-lap submetidas a tensões de tração como um problema de contato entre 3 corpos, aplicando a teoria de elasticidade em um modelo bidimensional e assim avaliando a distribuição de tensões na interface adesivo/aderente. Seus resultados mostraram que ao final da região de sobreposição ocorre um rápido aumento nas tensões da interface indicando a presença de uma singularidade nessa região. Observou-se também que o aumento na espessura da camada adesiva tende a provocar um aumento das tensões no ponto de singularidade, resultando na existência de um valor de espessura ótimo, onde as tensões nesse ponto singular são mínimas. Na verdade, a maioria dos métodos analíticos mostra condição similar: aumento da resistência da junta com o aumento da espessura da camada adesiva (SILVA, 2008)

Wah (1973) realizou o primeiro estudo a considerar compósitos laminados (apenas simétricos) como aderentes. Para tal, a tensão cisalhante foi assumida como constante e a tensão de “peel” variável através da espessura da camada adesiva. Este modelo foi

desenvolvido para ser empregado tanto em juntas balanceadas e não balanceadas. Para os dois casos, um conjunto de duas equações diferenciais de segunda ordem deve ser resolvido, além de uma equação auxiliar para o caso das juntas não balanceadas, e cujo objetivo é satisfazer todas as condições de contorno. No entanto, os resultados mostraram que os fatores de correção introduzidos pelas equações auxiliares são negligenciáveis, sendo que na maioria das vezes as equações fundamentais do problema resultam em respostas adequadas. Posteriormente, trabalhos como os desenvolvidos por Yang e Pang (1996) e Mortensen e Thomsen (1999) expandiram as análises aplicando-as também a aderentes de compósitos assimétricos, levando em consideração os efeitos extras dos momentos e trações induzidas pela assimetria.

Considerando uma junta “single-lap” dividida em três regiões, sendo duas externas a região de sobreposição e a outra a própria sobreposição, Yang e Pang (1996) desenvolveram um modelo onde o comportamento dos aderentes foi determinado a partir da teoria de placas laminadas anisotrópicas de primeira ordem. Desconsiderando a variação das tensões cisalhantes e de “peel” ao longo da espessura do adesivo e a condição de tensão zero ao fim da sobreposição, um sistema de seis equações diferenciais ordinárias de segunda ordem acopladas foi obtido para a região de sobreposição, sendo o mesmo resolvido através de séries de Fourier. Os resultados obtidos apresentaram curvas de distribuição de tensão muito próximas àquelas obtidas através de modelos de elementos finitos.

Mortensen e Thomsen (1999), por sua vez, empregaram a teoria clássica de laminados para modelar o comportamento de aderentes em compósitos assimétricos, tanto para juntas balanceadas e não balanceadas. A análise desenvolvida pode ser empregada para a maior parte das juntas adesivas, principalmente juntas de sobreposição simples e duplas. O adesivo foi modelado tanto como linear elástico (homogêneo, isotrópico, material elástico linear), como não linear. A espessura da camada adesiva foi considerada pequena se comparada com os aderentes, e as tensões de “peel” e de cisalhamento foram consideradas constantes pela espessura do adesivo.

Recentemente, Zhao and Lu (2009) e Zhao et al (2014) publicaram dois modelos analíticos para juntas tipo “single-lap”. O primeiro deles forneceu um modelo elástico explícito para as tensões, baseando-se em uma análise elástica bidimensional, a qual permitiu incluir simultaneamente as relações deformação-deslocamento e tensão-deformação. Além disso, atendeu a todas as condições de contorno, incluindo a condição de tensão cisalhante nula ao final da sobreposição. Este método apresentou uma melhora de 4 – 13% se comparado ao modelo clássico de Goland e Reissner (1944). Já o segundo modelo desenvolvido por Zhao

et al (2014) baseia-se no teorema de energia variacional, o qual permite a determinação das tensões normais e cisalhantes minimizando o funcional de energia. Os resultados obtidos foram muito similares ao do estudo anterior (Zhao e Lu (2009)), mas com a vantagem de permitir maior customização das condições da junta.

3.1.3.4 Análise de tensões: elementos finitos

O aumento na complexidade geométrica das juntas, devido à necessidade de novas soluções industriais, levou a uma maior dificuldade de se obter as equações governantes a fim de determinar suas propriedades mecânicas. Já que o comportamento mecânico das juntas coladas é influenciado não somente pela sua geometria, mas também pelas condições de contorno das mesmas. Além do mais, o comportamento não linear, devido à plasticidade, da maioria dos materiais é de difícil modelagem, pois as análises matemáticas se tornam muito complexas. A fim de contornar esses problemas, desde os anos de 1970 a técnicas de elementos finitos passou a ser usada frequentemente na predição do comportamento mecânico de juntas coladas, sobretudo devido aos grandes avanços computacionais alcançados desde então (HE, 2011).

De modo geral, o método de elementos finitos pode ser definido como um método para resolver problemas físicos ou de engenharia através da discretização de um domínio contínuo em regiões (elementos) de tamanho finito. Em cada um desses elementos, a solução é aproximada por funções (geralmente polinomiais) em coordenadas espaciais. Os coeficientes dessas funções dependem dos valores das propriedades físicas envolvidos nos problemas (temperatura, deslocamento, etc.) em determinados pontos, chamados nós. Esses valores nodais são determinados considerando equações pertinentes ao problema (equilíbrio, compatibilidade, propriedades mecânicas), as quais são solucionadas numericamente (CAMPILHO, 2017).

O primeiro trabalho registrado sobre o emprego de elementos finitos na análise de juntas coladas foi o de Wooley e Carver (1971), o qual desenvolveu um modelo bidimensional para avaliar os fatores de concentração de tensão das juntas, tendo como parâmetros o comprimento do overlap, a razão entre as espessuras da camada adesiva e o do aderente, além de diferentes valores de módulo de elasticidade tanto para o aderente quanto para o adesivo. Alguns anos depois, em 1974, Adams e Peppiat (1974) realizaram um estudo bidimensional sobre o efeito do “fillet” da camada adesiva no estado de tensões da junta, no

qual comprovaram que o valor máximo de tensões ocorre na extremidade do aderente. De forma similar, Adam e Peppiat (1977) e Adams et al. (1978) realizaram análises de tensões para juntas tubulares e juntas de topo assimétricas, respectivamente. Em ambos os casos, as juntas foram submetidas a cargas axiais e torcionais, ainda tendo como centro da investigação o papel do “fillet” adesivo na concentração de tensões. Vale ainda ressaltar que estas primeiras análises eram baseadas unicamente em modelos de comportamento elástico.

Crocombe e Adams (1982) desenvolveram um das primeiras análises não lineares tendo como foco as tensões de “peel” da camada adesiva, onde levaram em consideração os efeitos elastoplásticos e de grandes deformações para adesivos e aderentes. Mais tarde, Adams e Harris (1987) investigaram como pequenas mudanças na geometria da junta impactavam a distribuição local de tensões próximo à extremidade do aderente, levando em consideração a plasticidade do adesivo. Crocombe (1989) usou um modelo elastoplástico para juntas simples e duplas para validar o critério de falha de escoamento global (CAMPILHO, 2017).

O uso do método de elementos finitos possui inúmeras vantagens, em que a principal seja sua capacidade de determinar as propriedades mecânicas de praticamente qualquer geometria de junta colada, sob a aplicação de variadas condições de contorno. Ao longo dos anos, vários estudos na área de elementos finitos vêm sendo desenvolvidos em diferentes tipos de juntas coladas.

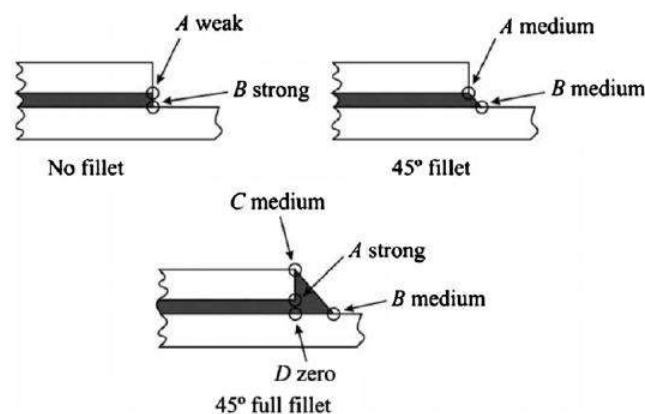
Haghani et al (2010) desenvolveu um estudo paramétrico baseado em elementos finitos para investigar os efeitos do comprimento do “tapering” e das propriedades dos materiais (adesivo e aderentes) na distribuição de tensões na junta. O autor conclui que a distribuição de tensões na junta é altamente dependente da rigidez dos aderentes e adesivos, além do “tapering” reverso possuir maior efeito na redução de tensões que o “tapering” normal.

Pereira et al. (2010) analisou os efeitos dos parâmetros de fabricação na resistência final da junta com o objetivo de otimizar as tensões cisalhantes. O modelo de elementos finitos foi desenvolvido para ajudar a explicar a influência dos parâmetros geométricos na rotação da junta, no campo de tensões e na carga de ruptura.

Kumar e Pandey's (2010) realizaram análises não lineares 2D e 3D em juntas tipo sobreposição simples com adesivos graduados (propriedades mecânicas diferentes) sob carga monotônica. Os adesivos foram modelados como materiais multi-lineares de comportamento elastoplástico, enquanto os substratos foram considerados materiais lineares elásticos e

bilineares elastoplástico. As análises tridimensionais revelaram a existência de um estado multiaxial complexo de tensões e deformações nas extremidades da sobreposição, as quais não puderam ser observadas numa análise bidimensional. As diferenças entre as propriedades mecânicas entre adesivos e aderentes geralmente é a principal causa destes pontos de singularidades, principalmente nas extremidades livres da zona de sobreposição das juntas coladas, como os identificados por He (2011). A Figura 11 mostra a distribuição e influência destes pontos de singularidade.

Figura 11 - Distribuição e magnitude dos pontos de singularidades em juntas single-lap



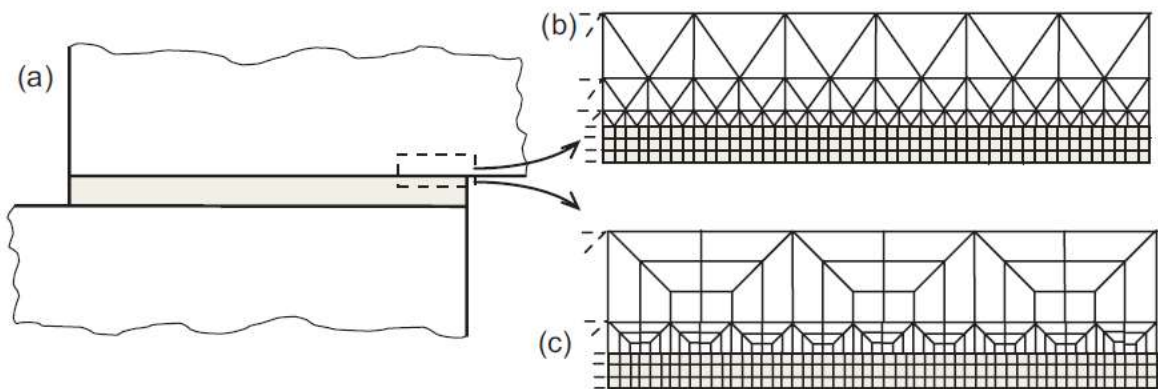
Fonte: Adaptado de He (2011)

A fim de aperfeiçoar o projeto de juntas de sobreposição simples compostas de aderentes dissimilares (compósitos e metal), Mahmoud et al. (2007) avaliou a influência da adição de “tapering” à junta. Através de modelos de elementos finitos e utilizando critérios de falhas baseados em energia de deformação, observou que houve queda considerável na magnitude das três principais componentes de tensões dentro da camada adesiva (axial, cisalhante e arrancamento) com a introdução de tapering.

Um aspecto muito peculiar na modelagem de juntas coladas através de elementos finitos são as dimensões características de cada componente da junta, com destaque para as diferentes ordens de magnitude entre camada adesiva e aderente. Enquanto a espessura do aderente tem ordem de milímetros, a camada adesiva tem ordem de décimos de milímetros. Segundo Campilho (2017), para se alcançar resultados satisfatórios para o campo tensão-deformação são necessários pelo menos de 5-10 elementos ao longo da espessura da camada adesiva, ainda assim nesse modelo os pontos de singularidades são desconsiderados. Já o número de elementos no aderente é conseqüentemente influenciado pelo adotado na camada adesiva, uma vez que as posições dos nós na região de interface devem coincidir. O contexto

torna-se crítico quando é necessário realizar a simulação não somente da região de sobreposição, mas também da estrutura além da mesma. Nesse caso torna-se necessário definir uma variação nas dimensões da malha, sendo mais refinada no adesivo e mais grosseira ao se afastar dele. A figura 12 mostra um esquemático de refinamento de malha para um modelo bidimensional, sendo a figura 12b para um modelo de elementos triangulares e a figura 12c para um modelo quadrilateral.

Figura 12 - Detalhes da transição de malha entre aderente e adesivo. (a) Diferentes espessuras de aderentes e adesivos. (b) Detalhes da transição para elementos triangulares, (c) detalhes da transição para elementos quadrilaterais.



Fonte: Adaptado de Campilho (2017)

Uma vez calculadas as tensões, passa ser necessário a definição de um critério de falha apropriado. Para questões de projeto, uma aproximação simples como a proposta por Goglio et al. (2008) onde as tensões cisalhantes são obtidas empiricamente através de testes em corpos de provas submetidos à diferentes combinações de tensões, faz-se suficiente. A princípio esta metodologia foi proposta para modelos analíticos, mas também pode ser aplicado à análises de elementos finitos, se considerado o plano médio da camada adesiva.

3.1.4 Características dos Adesivos

Segundo Banea e Silva (2009) adesivos utilizados em aplicações estruturais incluem: epóxis, cianocrilatos, anaeróbicos, acrílicos, poliuretano, silicones e adesivos para alta temperatura (fenólicos, poliamidas e bismaleimidas). A seleção de um adesivo, por sua vez, inclui muitos fatores como o tipo e a natureza dos aderentes, cura e método de aplicação do

adesivo e expectativa de carga que a estrutura deverá suportar em serviço. Em alguns casos o custo do adesivo pode se tornar um fator de seleção importante. Banea e Silva (2009) listam as principais características para os tipos de adesivos mais utilizados.

- Epoxi: Alta resistência mecânica e à temperatura, baixa temperatura de cura, fácil manuseio e baixo custo. Possuem temperatura de serviço variando entre -40 e 180°C.
- Cianocrilatos: Capacidade de colagem rápida (segundos ou minutos, quando expostos ao ambiente) para plásticos e borrachas, mas possuem baixa resistência à umidade e temperatura. Possuem temperatura de serviço variando de -30 a + 80°C.
- Anaeróbicos: Desenvolvidos para aplicações de colagem rápida e de selamento, no qual a ligação adesiva deve ser formada na ausência de luz, calor ou oxigênio. As temperaturas de serviço variam entre -55 a 150 °C.
- Acrílicos: São adesivos versáteis com capacidade de cura rápida e toleram superfícies menos preparadas. Operam em uma faixa de temperaturas variando entre -40 e 120 °C.
- Poliuretanos: Possuem boa flexibilidade em baixas temperaturas e boa resistência à fadiga e ao impacto, além de possuir boa durabilidade. O processo de cura se dá à temperatura ambiente e são capazes de operar entre -200 e +80 °C.
- Silicones: São excelentes selantes para aplicações onde a solicitação mecânica é de pequena magnitude, possuindo alto grau de flexibilidade, capacidade de selar e unir materiais de naturezas diversas, longo tempo de cura (realizada em temperatura ambiente) e baixa resistência mecânica. Operam em temperaturas variando entre -60 e +300 °C.
- Fenólicas: Possuem boa resistência de retenção por curtos períodos de tempo e baixa resistência a choque térmico. Sua cura se dá sob a aplicação de temperatura e pressão. São indicados para aplicações cuja a temperatura não exceda a faixa de -40 a +175 °C.
- Poliamidas: Possuem excelente estabilidade térmica, porém suas características são dependentes de inúmeros fatores. De difícil processamento, sua cura ocorre sob temperatura e alta pressão. Operam entre -40 e +250°C.
- Bismaleimidas: São extremamente rígidas e com baixa resistência a esforços de “peel”. Sua cura ocorre sob alta pressão e temperatura. Operam entre -50 e 200°C.

3.1.5 O fenômeno da Adesão

Adesão entre duas superfícies está diretamente ligada às características dos materiais que as compõe. É um fenômeno amplo e muito complexo, envolvendo conhecimentos multidisciplinares de química, mecânica da fratura, mecânica de materiais, reologia e além de outras ciências.

O fenômeno da adesão é importante em muitas áreas científicas e tecnológicas, tornando-se alvo de intensos estudos e desenvolvendo um importante papel em varias aplicações, sobretudo na área de juntas coladas. A maioria das resinas poliméricas e materiais compósitos utilizados pela indústria possuem baixa energia superficial, devido principalmente à falta de grupos polares funcionais em sua superfície, resultando em propriedades adesivas pobres. Estas características levaram a um intenso desenvolvimento de estudos para o entendimento e modificação das características superficiais dos polímeros. Além disso, a compreensão das relações atômicas e moleculares dos polímeros permite a seleção adequada de materiais a fim de se obter as propriedades desejadas (BALDAN, 2012).

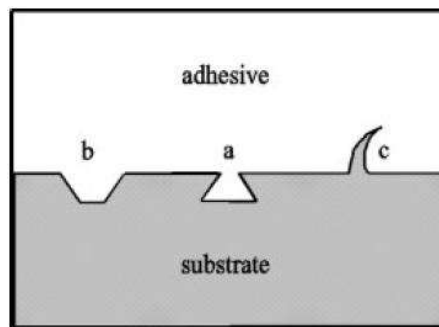
Segundo Baldan (2012), as interfaces constituem o elo mais frágil na cadeia de transmissão de cargas em uma junta colada. As interfaces existem em muitos sistemas e podem ser definidas como a região de contato entre duas substancias ou fases. São de extrema importância não somente para os processos de união, mas também para o estudo de microestruturas, atrito e desgaste, reações químicas, oxidação, corrosão, além de desempenhar papel fundamental na interação fibra-resina de determinado compósito. Geralmente possuem comportamentos diferentes do material em si, devido principalmente à mudança química abrupta nos contornos da interface. Essas alterações levam a um desequilíbrio nas forças de ligação das moléculas resultando em um excesso de energia chamada de energia superficial livre (γ). A magnitude de γ pode ser estimada para materiais metálicos e covalentes considerando o numero de ligações que de precisam ser rompidas para a criação de uma nova superfície.

Existem muitos fatores que determinam como um polímero adere à determinada superfície. Entre as características físicas principais, pode-se citar a viscoelasticidade, a massa molar (M), a temperatura de transição vítrea (T_g), e a distribuição de grupos funcionais pela superfície de contato. Outros fatores não menos importantes para o processo de adesão incluem a temperatura, a umidade, rugosidade e energia superficial, além do tempo total de contato (PICKERING et al., 2001).

De forma geral, existem seis mecanismos ou modelos bem aceitos cientificamente que governam e ajudam a explicar os fenômenos associados à adesão: o modelo de intertravamento mecânico; teoria eletrostática, difusão; adsorção; ligações químicas e a teoria de falha coesiva.

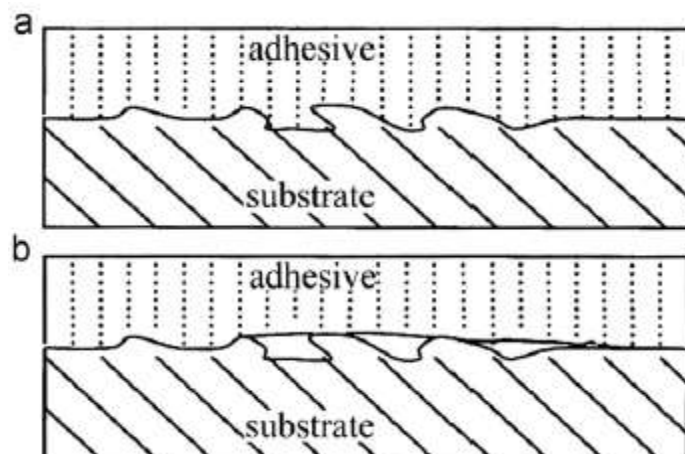
Segundo van Leeden e Frens (2002), o modelo de intertravamento mecânico está relacionado à rugosidade superficial, ou seja, envolve a interação entre irregularidades superficiais do substrato e do adesivo curado em nível macroscópico. Os autores ainda sugerem a existência de três tipos de irregularidades superficiais, como mostrado na figura 13, porém apenas a irregularidade sinalizada pela letra a é capaz de formar um intertravamento mecânico. Porém a rugosidade, porosidade e as irregularidades superficiais apenas são efetivas caso o adesivo utilizado consiga penetra-las, ou seja, apresente uma boa molhabilidade superficial. A figura 14a mostra uma condição ideal de penetração do adesivo nas cavidades superficiais do aderente e a figura 14b uma condição de “molhabilidade” insuficiente.

Figura 13 - Tipos de irregularidades superficiais.



Fonte: Adaptado de van Leeden e Frens (2002)

Figura 14 - Condições de penetração do adesivo.

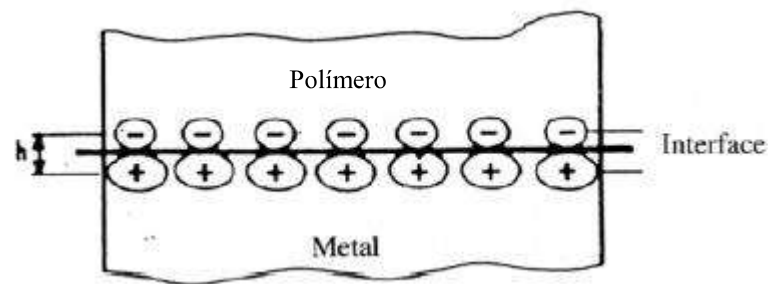


Fonte: Adaptado de Baldan (2012)

Como exposto por Baldan (2012), o modelo de intertravamento mecânico não pode ser considerado uma teoria universal, pois é possível alcançar uma boa adesão mesmo em superfícies completamente lisas, além do mesmo na considerar as interações a nível molecular dos materiais. Porém, como salientado por van Leeden e Frens (2002), deve ser considerado como um fator significativo nos processos adesivos.

O modelo eletrostático baseia-se no conceito de que dois materiais em processo adesivo, e que possuem bandas eletrônicas diferentes, compartilham elétrons através da interface. Ou seja, forças atrativas ocorrem entre as superfícies devido a uma oposição de cargas eletrostáticas, como mostrado na figura 15. A resistência da interface dependerá da densidade carga existente (BALDAN, 2012).

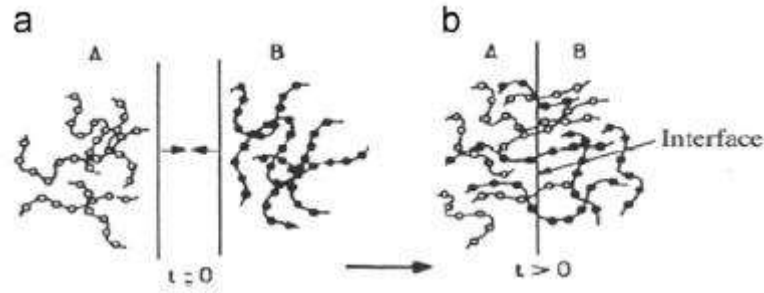
Figura 15 - Interações eletrostáticas pela interface.



Fonte: Adaptado de Baldan (2012)

A teoria de difusão proposta por Voyutski (1963) presume que a adesão ocorre devido à intradifusão de macromoléculas através da interface de dois materiais poliméricos, os quais devem ser mutuamente miscíveis e compatíveis, como mostrado na figura 16. No caso de polímeros colocados em contato sob uma pressão de montagem constante, a difusão ocorre de acordo com a lei de difusão de Flick, mostrada na equação (25).

Figura 16: Processo de difusão através da interface.



Fonte: Adaptado de Baldan (2012)

$$F_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação (25)}$$

Em que D é o coeficiente de difusão e C é o gradiente de concentração.

Maeva et al. (2004) concluiu que o modelo de difusão não contribui para o processo adesivo se o substrato é cristalino ou possui alta densidade de ligações cruzadas, ou ainda se o contato entre as superfícies ocorre abaixo da temperatura de transição vítrea. A aplicação deste modelo também se torna limitada caso adesivo e substrato não sejam solúveis.

A teoria de adsorção presume que a aderência entre os materiais ocorre devido a interações de forças interatômicas e intermoleculares entre adesivo e aderente. Essas forças podem ter origem em ligações químicas primárias: (i) covalente, (ii) iônica, (iii) metálica; ligações químicas secundárias: (i) van der Waals e (ii) ligações de hidrogênio; e interações doador-receptor que consistem em interações de força intermediária entre primárias e secundárias. Segundo esta teoria, para que haja uma boa aderência entre as partes é necessário que o adesivo seja capaz de estabelecer maior área de contato possível com o aderente. Ou seja, o adesivo deve possuir tensão superficial inferior a do aderente, como é o caso de resinas epóxi e substratos de metal que geram boas uniões adesivas (MAEVA, 2004).

A teoria de falha adesiva ou teoria da camada frágil supõe que para haver uma adesão satisfatória entre aderente e adesivo, a camada externa e geralmente mais frágil do aderente deve ser removida, como, por exemplo, a camada de óxido que envolve os metais. Uma vez que, durante o processo de separação da junta, a falha provavelmente se propagara por essa região (BALDAN, 2012).

Por fim, a teoria de ligações químicas ou de ligações moleculares assume que a natureza das ligações químicas formadas entre aderente e adesivo são as principais

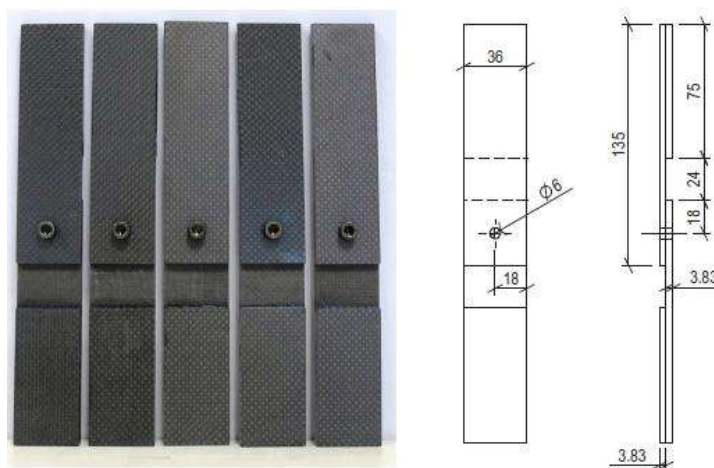
responsáveis pelo comportamento químico e físico da adesão. A ligação química é formada entre um determinado grupo químico na superfície do adesivo e um grupo químico compatível no aderente. A resistência dessa ligação está diretamente ligada ao número e tipo de ligação formada. Nesse caso, geralmente são utilizados tratamentos superficiais, tanto mecânicos quanto químicos, para melhorar a qualidade das ligações.

3.1.6 Juntas coladas: Avanços científicos e desenvolvimentos recentes

Ao longo dos anos uma série de soluções e novos projetos de juntas foram propostas, a fim de aumentar o desempenho e a confiabilidade deste sistema de união. Uma área que recebeu grande atenção foi o desenvolvimento de juntas híbridas, uma junção entre o uso de adesivos e fixadores mecânicos, como pinos e parafusos.

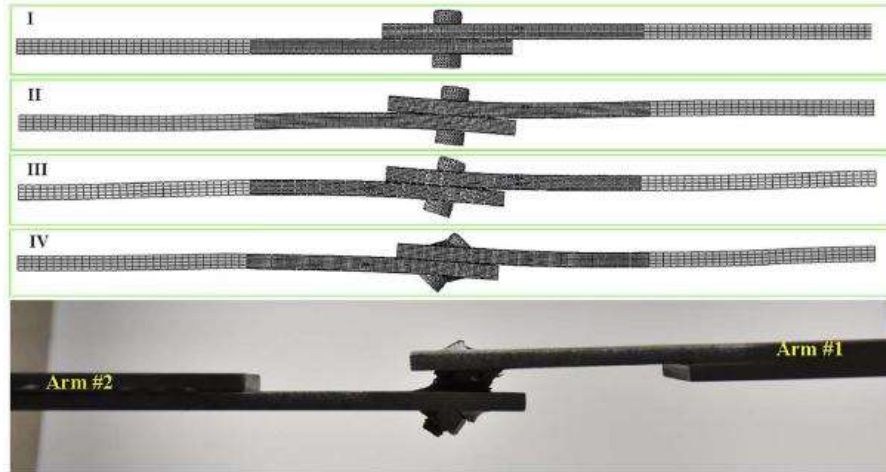
Hu et al. (2018) realizou um conjunto de experimentos e análises computacionais a fim de investigar falhas progressivas em juntas híbridas de compósitos laminados em fibra de carbono. Como fixador mecânico foi utilizado um parafuso tipo Allen com tensão de ruptura de 970 MPa, e para avaliar o deslocamento fora do plano foi empregado um sistema de correlacionamento de imagens digitais. Nesse sistema o deslocamento é obtido através de imagens gravadas antes e depois da deformação do espécime de teste. De acordo com os resultados obtidos houve um aumento de até 50% na energia de fratura e de 25% na resistência final da junta. A figura 17 mostra o modelo de junta proposto e a Figura 18 mostra o comportamento da junta durante o ensaio.

Figura 17: Modelo de junta híbrida proposto por Hu et al.(2018)



FONTE: Adaptado de Hu et al. (2018)

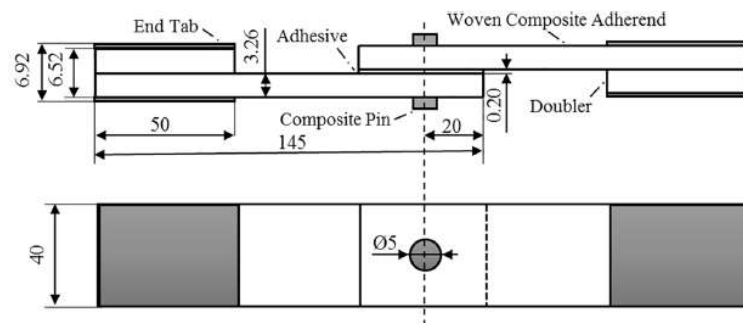
Figura 18 - Comparação da deformação total do espécime obtida numérica e experimentalmente



FONTE: Adaptado de Hu et al. (2018)

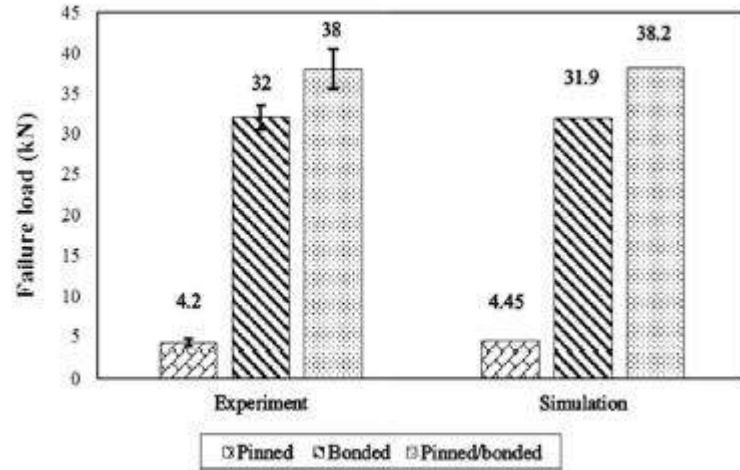
Li et al. (2020) propôs o emprego de juntas coladas híbridas para melhorar o desempenho de juntas “single-lap” em compósitos laminados. As juntas coladas foram reforçadas pela adição de um pino de fibra de carbono. As análises experimentais mostraram uma melhoria de cerca 19,1% na resistência média da junta, enquanto as análises numéricas indicaram que o aumento de resistência pode ser parcialmente atribuído a uma distribuição de cargas entre o adesivo e o pino e ao fato da adição do pino ter aumentado a resistência à flexão fora do plano da junta. A figura 19 mostra o esquema do projeto desenvolvido, enquanto a figura 20 compara os valores de carga obtidos para juntas apenas com pinos, apenas coladas e juntas híbridas.

Figura 19 - Esquema de juntas híbridas propostas por Li et al. (2020)



FONTE: Adaptado de Li et al. (2020)

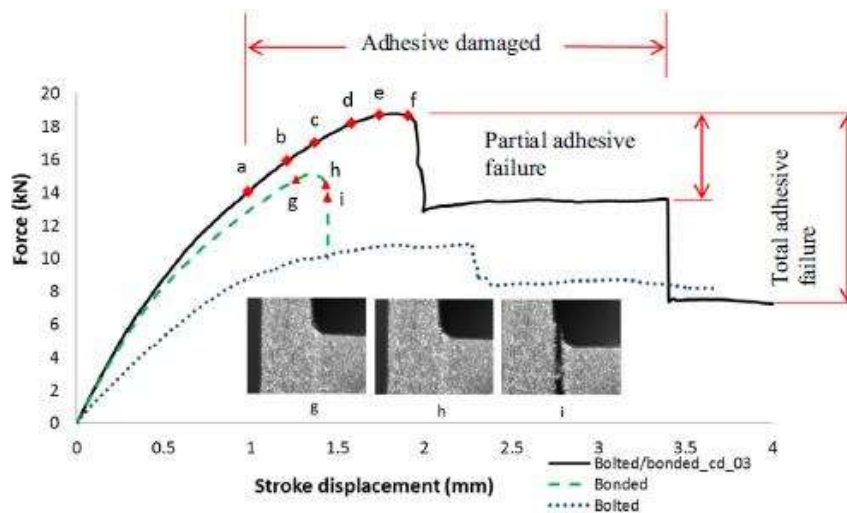
Figura 20 - Comparação entre a carga de falha das juntas testadas por Li et al. (2020)



FONTE: Adaptado de Li et al. (2020)

Lopez-Cruz et al. (2017) conduziu uma series de experimentos em sua pesquisa a fim de determinar quantitativamente os efeitos dos diversos fatores construtivos na resistência mecânica de juntas híbridas. O estudo incluiu a espessura e a rigidez dos aderentes, o módulo de elasticidade e espessura do adesivo, e a folga entre o pino (parafuso) e o furo. Sua análise mostrou que o módulo de elasticidade e a espessura dos aderentes possuem um efeito combinado de 77.1% sobre a carga do primeiro ponto de falha e de 67.1% sobre a máxima resistência da junta. Já o efeito da folga entre furo e parafuso mostrou uma influência de 12.4% na resistência máxima da junta. A figura 21 mostra o comportamento de três configurações de juntas: híbrida, somente colada e somente parafusada.

Figura 21- Comparação obtida por Lopez-Cruz et al. (2017) para diferentes configurações de juntas.



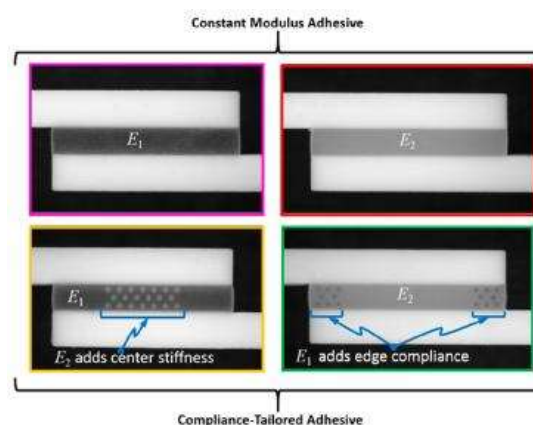
FONTE: Adaptado de Lopez-Cruz et al. (2017)

Lim et al. (2018) investigou o comportamento mecânico de adesivos flexíveis em juntas híbridas sob carga cíclica. Seu estudo mostrou que à medida que o número de ciclos aumenta, maior se torna a deformação do parafuso, indicando que a cada ciclo uma maior parcela de carga é transferida do adesivo para o parafuso. A cada ciclo de carregamento o módulo e a tensão de escoamento do adesivo aumentam devido ao acúmulo de deformações plásticas. À medida que os ciclos de carregamento se seguem, a resposta tensão/deformação converge para determinado valor, limitando o efeito cíclico acumulativo à determinado número de ciclos.

Kovan et al. (2017) analisou comportamento de juntas single-lap em aderentes impressos em PLA (ácido polilático) através de impressão 3D. Seu estudo focou na influência da espessura e orientação da camada de impressão na adesão e resistência das juntas. Analisando três orientações de deposição: 0° , 45° e 90° em relação à linha de força; e três espessura de camadas: $125\ \mu\text{m}$, $250\ \mu\text{m}$ e $500\ \mu\text{m}$. Seus resultados mostraram que a combinação de deposição a 90° e espessura de $125\ \mu\text{m}$, e a combinação de orientação a 45° e espessura de $500\ \mu\text{m}$ obtiveram os maiores valores de resistência mecânica.

Kumar et al. (2017) analisou o efeito da distribuição espacial não uniforme da rigidez do adesivo na resistência final de juntas simples. Utilizando uma técnica de impressão 3D de fotopolímeros, a qual permite a deposição de vários materiais diferentes, criou combinações de distribuição de rigidez pela camada adesiva, como mostrado na figura 22. Seus resultados mostraram um aumento superior a 100% na resistência final da junta e a 150% na resistência a fratura para ambas as condições de distribuição de rigidez não uniforme em comparação ao adesivo com rigidez constante.

Figura 22 - Distribuição de rigidez pela camada adesiva



FONTE: Adaptado de Kumar et al. (2017)

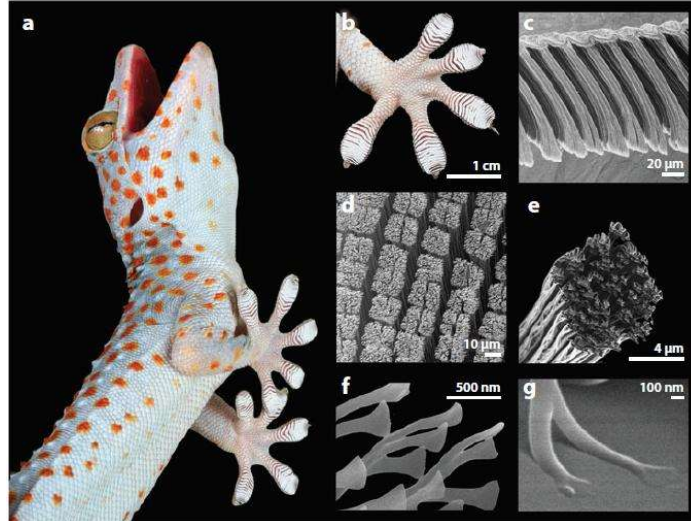
3.2 Biomimética

Para o desenvolvimento do trabalho aqui proposto foi desenvolvida uma nova geometria, com algumas pequenas alterações às tradicionais juntas de sobreposição simples. Esta nova geometria foi bioinspirada na morfologia das patas de alguns reptéis da família Gekkonidae. Gekkonidae, ou simplesmente geckos, é uma família de reptéis escamados, da subordem dos lagartos, que inclui animais vulgarmente designados no Brasil por lagartixas, tarúiras, osgas, gecos, catongas, bribas, bibas, sardaniscas ou sardanitas.

Segundo Rault et al. (2018), a incomum capacidade dos geckos de escalar paredes verticais reside em um conjunto de estruturas hierárquicas de micro pilares extremamente desenvolvidos sob as patas e compostos de tecidos rígidos (mostrados na figura 23), o que lhe permite manter-se estável e com confiável adesão nas mais diversas superfícies. Segundo Li et al. (2019) ao longo dos anos surgiram várias hipóteses para o comportamento adesivo dos geckos, como microintertravamento, interações eletrostáticas, sucção, secreções, forças capilares e de van der Waals. A maioria delas foi descartada experimentalmente, enquanto as forças de van der Waals e capilares tem sido consideradas as principais responsáveis pelo fenômeno.

Segundo Arzt (2006), o aprimoramento da capacidade de adesão em aplicações tecnológicas é de grande importância, principalmente para os chamados dispositivos de adesão inteligente, em que o processo adesivo é reversível não provocando alterações nas superfícies envolvidas. Para a aplicação destes conceitos faz-se extremamente útil o estudo de mecanismos presentes nos mais diversos sistemas biológicos. Sistemas tecnológicos bioinspirados possuem um incrível potencial nas mais diversas aplicações: robótica, diagnóstico e dispositivos médicos, indústria energética, indústria aeroespacial e diversos produtos industriais.

Figura 23 – Característica morfológica das patas dos Gekkonidae's.

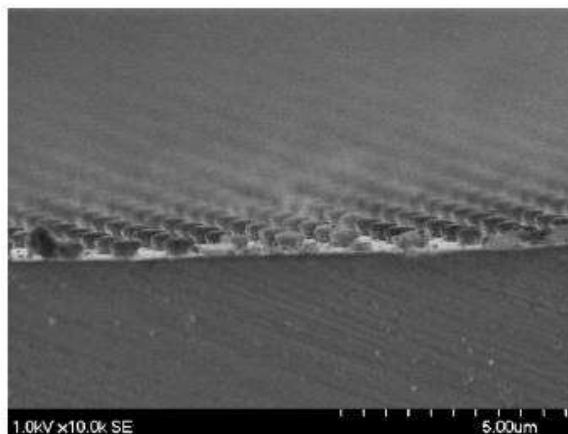


Fonte: Adaptado de Autumn et al. (2014)

Ao longo das duas últimas décadas inúmeros estudos têm sido conduzidos a fim de compreender melhor o comportamento destes mecanismos biológicos e transformá-los em novas tecnologias. Dentre estes estudos citaremos alguns.

Branson et al. (2006) produziram em laboratório, com extrema eficiência, estruturas hierárquicas semelhantes às presentes nas patas dos Gekkos, utilizando técnicas combinadas de litografia e micro-moldagem, como mostrado na figura 24. Os resultados obtidos mostraram que a estrutura sintética produzida apresentou tensões de ruptura na interface variando entre 20 N/cm^2 e 100 N/cm^2 . Valores cerca de 2 a 10 vezes superiores aos reportados na literatura para as estruturas biológicas (10 N/cm^2 para a espécie Tokay gecko).

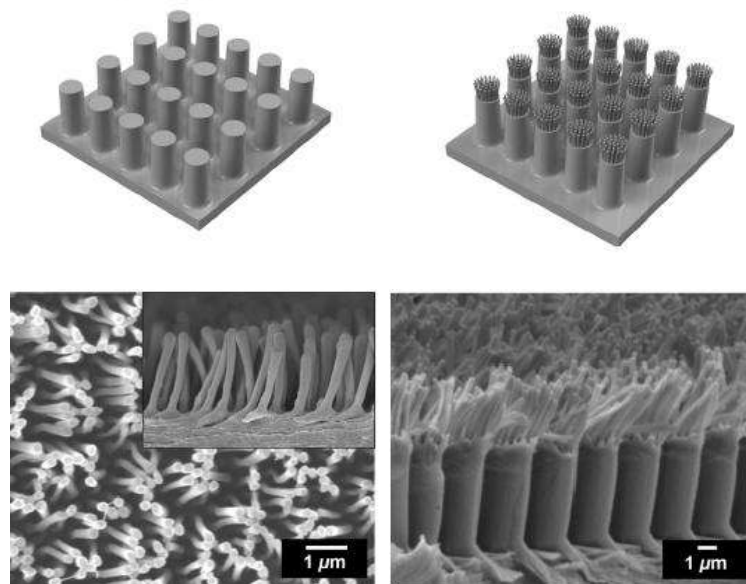
Figura 24: Estrutura hierárquica sintética produzida por Branson et al. (2006)



Fonte: Adaptado de Branson et al. (2006)

Rault et al. (2018) em seu estudo propôs o desenvolvimento de um adesivo de colagem a seco baseado em uma matriz superficial de micropilares. Fabricados a partir da deposição de PSS (poliestireno sulfonado) sobre um molde cuidadosamente preparado, os pilares foram dispostos de forma hexagonalmente compacta a fim de maximizar a densidade, como mostrado na figura 25. Seus resultados mostraram uma formidável adesão e uma resistência ao cisalhamento de $11,91 \pm 0,43 \text{ N/cm}^2$, apresentando uma queda de apenas 20% após 50 ciclos e assim permanecendo constante até em torno de 200 ciclos.

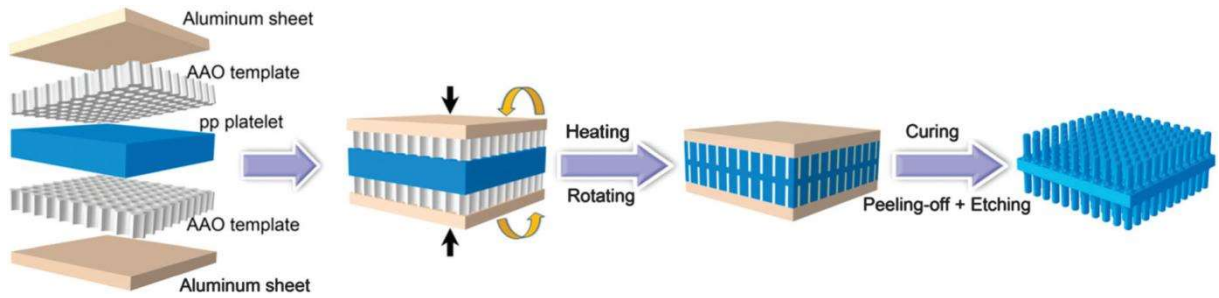
Figura 25 - Pilares superficiais sobre superfície de PSS bioinspirados nas patas do Gecko



Fonte: Adaptado de Rault et al. (2018)

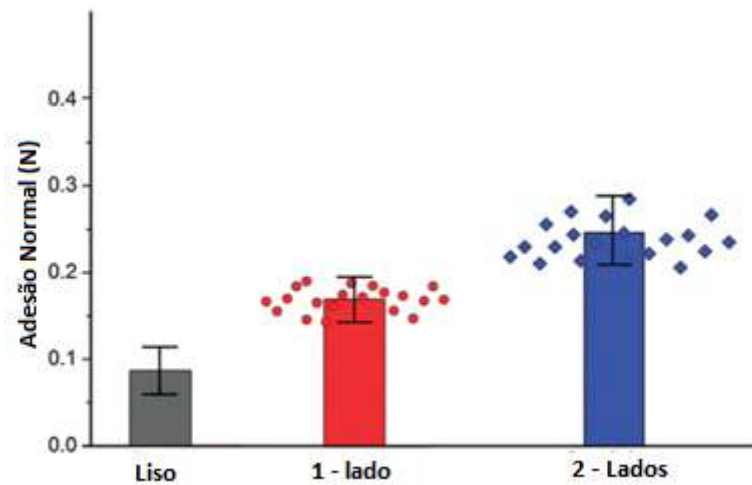
Wang et al. (2013) propôs o desenvolvimento de um adesivo dupla face, também bioinspirado no comportamento das patas do Gecko, em que uma matriz de micro pilares foi moldada por conformação em polipropileno (PP), conforme mostrado na figura 26. Seus resultados mostraram um aumento na resistência às cargas de tração normais à superfície de cerca de 312.5% em relação ao adesivo plano, como mostrado na figura 27.

Figura 26 - Esquema de fabricação de micropilares pelo processo de Wang et al. (2013)



FONTE: Adaptado de Wang et al. (2013)

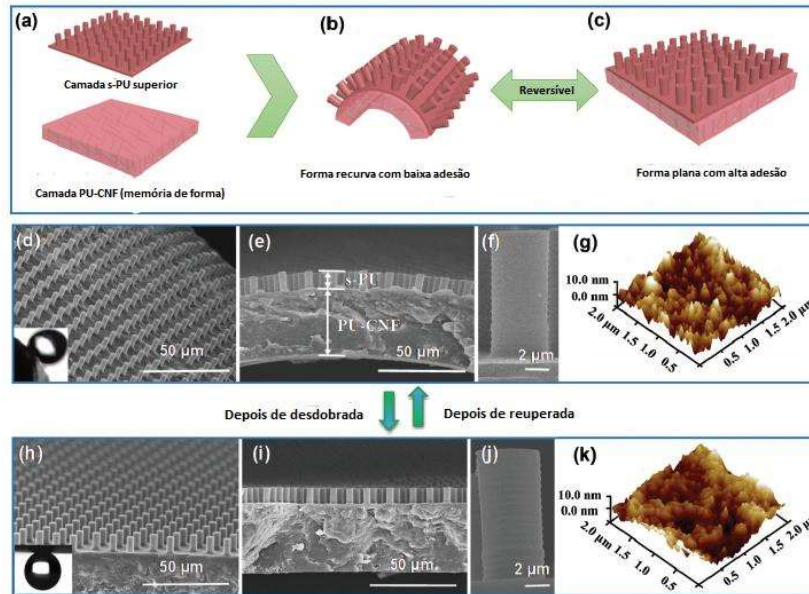
Figura 27 - Resultados obtidos por Wang et al. (2013) para adesão normal



FONTE: Adaptado de Wang et al. (2013)

Wang et al (2019) desenvolveu um estudo sobre superfícies super-hidrofóbicas providas de memória de forma, tendo como base a morfologia dos geckos. A partir de filmes de poliuretano e nanofibras de carbono, utilizando de métodos de estampagem, produziram substratos de compostos de PU/PU-CNF recurvos com presença de microfilamentos superficiais, como mostrado na figura 28. Os resultados mostraram alto grau de hidrofobicidade, apresentando ângulos de contato de gota entre 150.5° e 160° . Os filmes também mostraram reversibilidade completa de forma mesmo após 10 ciclos de deformação.

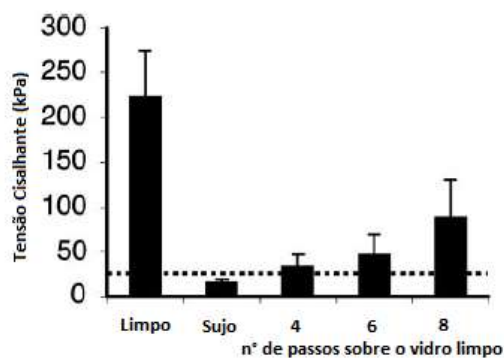
Figura 28: Comportamento microscópico de memória de forma antes e depois dos processos de deformação



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2019)

Outro importante comportamento apresentado pelos gekkos é sua capacidade promover a autolimpeza de suas patas. Devido à sua grande capacidade adesiva, seria de esperar grande acúmulo de partículas em suas patas, o que não ocorre. Segundo Yu et al. (2020), em apenas alguns passos os gekkos conseguem expulsar as impurezas presentes em suas patas e recuperar suas propriedades adesivas. Hansen e Autumn (2005) desenvolveram um modelo mecânico capaz de explicar este fenômeno. Segundo o estudo desenvolvido por eles, essa capacidade deve-se basicamente a três fatores: a área de contato das patas ser menor que os detritos, os filamentos das patas serem de material relativamente duro e possuírem baixa energia superficial. A figura 29 mostra a recuperação da capacidade adesiva com relação ao esforço cisalhante em função do número de passos dados.

Figura 29: Resuperação das propriedades adesivas em função do número de passos



Fonte: Adaptado de Hansen e Autumn (2005)

Xu et al. (2015) investigou a capacidade de auto-limpeza que os gekkos possuem em suas patas. A partir de microfibras de poliéster, uma única estrutura espatular sintética foi desenvolvida e submetida a ensaios para determinação de sua capacidade de adesão e resposta dinâmica. De acordo com os resultados obtidos, este comportamento está relacionado com a velocidade de adesão das partículas e a resposta dinâmica das nanoestruturas hierárquicas. Assim foi possível observar uma probabilidade de cerca de 80% das partículas desgrudarem da superfície do filamento em altas frequências de contato. Também ficou claro que cada nanoestrutura das patas desempenha papel crucial no comportamento macro do sistema.

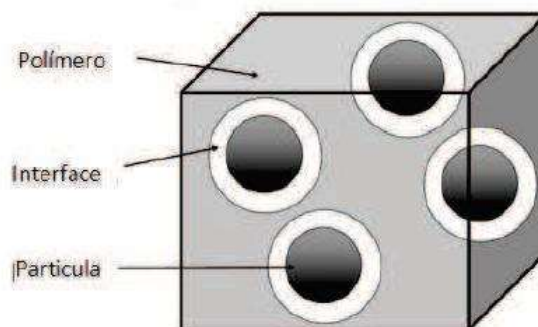
Hou et al. (2020) desenvolveu filmes compostos de poliuretano acrilato altamente transparentes, flexíveis e superhidrofóbicos, através da adição de óxido de grafeno e de micropilares superficiais criados através de processo de moldagem por transferência. Os filmes resultantes apresentaram transmitância ótica acima de 84% no espectro visível de luz e quando utilizados como revestimentos em placas solares apresentaram PCE (eficiência de conversão energética) superior a 9.10%, maior que os revestimentos comuns (cerca 8.80%). Além disso, apresentaram altos valores de ângulo de contato de gota, cerca de 145.3°.

Apesar das numerosas possibilidades apresentadas pela biomimética o foco deste trabalho será a melhoria das propriedades mecânicas das juntas coladas, através da adição de microfuros na região de sobreposição dos aderentes. Este microfuros geram micropilares na camada adesiva na expectativa de melhoria nas propriedades mecânicas das juntas coladas.

3.3 Nanocompósitos poliméricos

Para Smith (1998), compósito é qualquer material formado de constituintes diferentes. Porém esta definição é muito abrangente, pois dependendo da escala métrica em que é feita a análise, algumas ligas metálicas e alguns materiais poliméricos podem ser considerados compósitos, uma vez que são formados por grupamentos atômicos diferentes. Para fins deste trabalho será adotada a definição proposta por Daniel e Ishai (1994) e por Jones (1999), na qual compósito se refere a um sistema de duas ou mais fases combinadas em uma escala macroscópica, que se bem projetado, apresenta características muito superiores aos seus constituintes isolados. Uma dessas fases apresenta-se de forma descontínua, sendo mais rígida e resistente, recebendo o nome de reforço. Enquanto a fase menos rígida e contínua recebe o nome de matriz. Em alguns casos dependendo da interação química entre as fases, pode haver o surgimento de uma terceira fase chamada interface, que se apresenta como uma fina camada envolvendo o reforço (figura 30).

Figura 30 - Representação das fases constituintes de um compósito



FONTE: Adaptado de Odegard et al. (2004)

As propriedades finais de um compósito são definidas pelas características individuais de cada um dos seus constituintes, fração volumétrica de ambos na composição final do material, processo empregado na sua manufatura e da distribuição interna do reforço na matriz. Segundo Daniel e Ishai (1994), os compósitos apresentam vantagens sobre os materiais monolíticos (com uma única fase), tais como maior resistência mecânica, alta rigidez, baixa densidade, longa vida em fadiga e adaptabilidade para funções pré-determinadas. Porém, dependendo do tipo de reforço utilizado e da sua distribuição interna, o compósito pode apresentar comportamento ortotrópico ou mesmo anisotrópico. Requerendo do projetista uma análise estrutural mais complexa e detalhada, além de aumentar

consideravelmente o número de testes necessários para a determinação das suas propriedades. Um dos testes mais usuais para caracterização dos materiais é o ensaio de tração.

Por sua vez, nanocompósitos poliméricos são sintetizados pela dispersão de partículas em sistemas poliméricos, nas quais pelo menos uma de suas dimensões se encontra na faixa nanométrica. Estes compósitos nanoestruturados têm apresentado significativa melhora em diversas propriedades em comparação com os materiais compósitos tradicionais: resistência à fratura, resistência última, resistência às variações bruscas de temperatura, resistência ao desgaste, entre outras. (CHOI; AWAJI, 2005). A redução nas dimensões do reforço, da escala micrométrica para a escala nanométrica pode resultar numa gama inteiramente nova de propriedades (THOSTENSON et al., 2005).

Como dito por Hussain et al. (2006), as propriedades finais de nanocompósitos são influenciadas principalmente pelo tamanho de suas fases, as frações mássicas de matriz e reforço utilizadas e pelo grau de dispersão do aditivo. A figura 31 exemplifica através de uma nanoestrutura lamelar as possíveis formas em que o material disperso pode ser encontrado no interior da matriz.

Figura 31 - Representação esquemática dos tipos de nanoestruturas

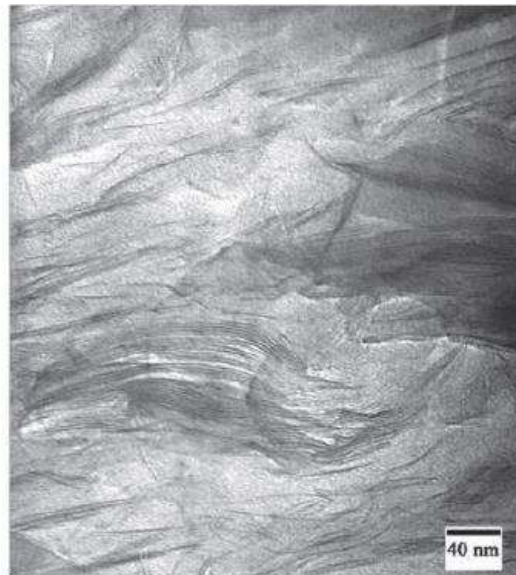


FONTE: Adaptado de Hussain et al. (2006)

De acordo com Pavlidou e Papaspyrades (2008) nem toda mistura polímero/nanoestrutura é capaz de formar um nanocompósito. Na maioria dos casos ocorre a separação entre fases discretas. A baixa interação entre os componentes orgânicos e inorgânicos leva à formação de aglomerados de nanoestruturas cujas propriedades estão na mesma faixa dos microcompósitos tradicionais (GIANNELIS, 1996). Estruturas intercaladas

são formadas quando uma ou mais cadeias poliméricas penetram entre as camadas lamelares. Este processo resulta em uma estrutura bem ordenada de camadas alternadas de polímeros e camadas inorgânicas. Por fim, a estrutura esfoliada é obtida quando as lamelas da nanoestrutura se encontram bem separadas uma das outras e individualmente dispersas na matriz (PAVLIDOU; PAPASPYRADES, 2008). Geralmente, as estruturas esfoliadas são as que apresentam maiores alterações nas propriedades mecânicas e físicas, uma vez que esta configuração permite que a total superfície da nanoestrutura esteja disponível para interagir com o polímero (BEYER, 2002). Estruturas completamente esfoliadas são raramente alcançadas, sendo a estrutura mista (intercalada e esfoliada) mais comumente observada, como mostrado na figura 32.

Figura 32 - Microscopia TEM de um nanocompósito de montmorillonita, mostrando ambas as morfologias intercalada e esfoliada.



Fonte: Adaptado de Thostenson et al. (2005)

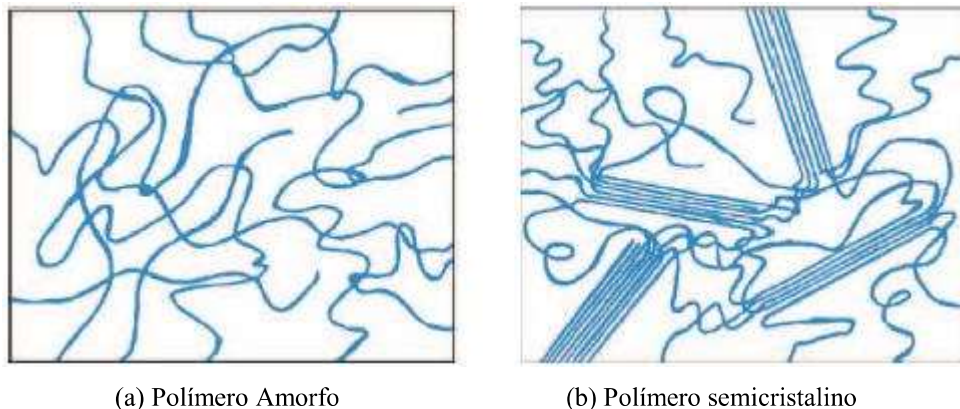
3.3.1 Matrizes poliméricas

O polímero (poli=muito e mero=unidade ou molécula) se apresenta como longas cadeias de moléculas contendo uma ou mais unidades (conjuntos de átomos) de repetição, unidas entre si por fortes ligações covalentes. Um material polimérico pode ser então definido, como uma coleção de grande número de moléculas de polímeros com estrutura química similar, mas não necessariamente o mesmo tamanho (MALLICK, 2007). No estado

sólido estas moléculas estão organizadas no espaço sob a forma de polímero amorfo (figura 33a) ou semicristalino (figura 33b).

Segundo Jones (1999), polímeros estão divididos em duas principais categorias: termoplásticos e termofixos. Nos termoplásticos as moléculas individuais são unidas através de fracas ligações de van der Waals e de hidrogênio. Sob ação de calor, estas ligações secundárias se rompem fazendo que o polímero se funda, permitindo que termoplásticos sejam moldados quantas vezes desejados. Já os termofixos, apresentam moléculas unidas através de ligações covalentes cruzadas, formando uma rígida rede tridimensional. Mallick (2007), uma vez formadas as ligações cruzadas, o polímero termofixo não se funde sob aplicação de calor, porém pode tornar-se menos rígido a elevadas temperaturas.

Figura 33 - Possível arranjo das moléculas de polímero



FONTE: Adaptado de Chawla (2013)

As características mecânicas de um polímero em estado sólido dependem da temperatura de trabalho e da taxa de aplicação de carga. Se a temperatura estiver acima da temperatura de transição vítrea (T_g), o polímero geralmente exibirá baixa dureza superficial, baixo módulo de elasticidade e alta ductilidade. Se a temperatura estiver abaixo da T_g , a maioria dos polímeros apresenta comportamento frágil. Segundo Mallick (2007), os efeitos do carregamento se dão de forma oposta aos da temperatura. Se submetidos a uma aplicação de carga lenta os polímeros podem se comportar de maneira dúctil, apresentando alta resistência à fratura. Em incrementos de carga rápidos, o mesmo polímero pode se comportar de maneira rígida e frágil.

Os polímeros mais utilizados como matriz de laminados compósitos reforçados por fibras são o epóxi e o poliéster, ambos termofixos. Utilizados não somente pelas suas características mecânicas, frequentemente superiores a dos termoplásticos, mas também

devido à sua estabilidade térmica que confere maior confiabilidade dimensional. (MALLICK, 2007). A tabela 1 lista as principais propriedades das matrizes poliméricas termofixas mais comuns.

Tabela 1: Propriedades mecânicas de alguns tipos de resina.

Tipo de resina	Modulo de Elasticidade E (GPa)	Resistencia a tração σ_u (GPa)	Densidade ρ ($\frac{g}{cm^3}$)
Epoxi	2,5 – 4,0	35 - 85	1,38
Poliéster	2,0 – 4,0	40 -70	1,10 – 1,40
Fenolica	5,3	50 - 55	1,30
PEEK	5,0	92	1,30

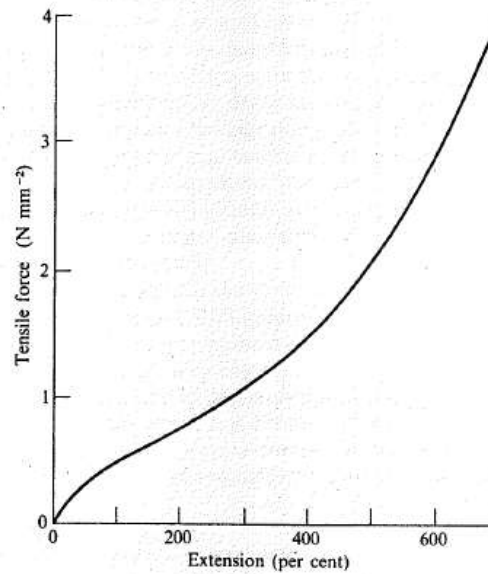
FONTE: Adaptado de CHAWLA (2011)

3.3.1.1 Elastômeros

Segundo Araby et al. (2015), elastômeros são uma classe de polímeros que podem sofrer enormes deformações e retornar ao seu comprimento original de maneira reversível (em alguns casos até 1000%). De maneira geral, elastômeros possuem as seguintes características principais: propriedades amorfas com alto peso molecular; suas ligações moleculares são relativamente livres para se deslocarem, permitindo uma resposta a qualquer força aplicada; sua temperatura de transição vítrea, geralmente é menor que a do ambiente, levando a um comportamento viscoelástico; possuem um baixo número de ligações cruzadas. Elastômeros em seu estado natural possuem longas cadeias de moléculas não conectadas entre se por ligações cruzadas, o que confere a estes materiais uma característica de goma. Para obter elastômeros duráveis e realmente aplicáveis ao uso é necessário construir ligações cruzadas entre as cadeias de moléculas, isto é feito através da adição, na maioria das vezes, de catalizadores (processo chamado de vulcanização).

Para Treloar (1975), a característica física mais óbvia e também mais importante dos elastômeros é seu alto grau de deformabilidade sob a ação de tensões relativamente pequenas, onde sua deformação máxima comumente se encontra na faixa de 500-1000%. Característica essa também marcada por uma relação não linear entre tensão e deformação, conforme observado na Figura 34.

Figura 34 - Gráfico típico de tensão-deformação para elastômeros



FONTE: Adaptado de Treloar (2015)

Um dos mais comuns elastômeros utilizados pela indústria é o PDMS (polidimetilsiloxano) ou silicone. O PDMS possui características muito atrativas para seu uso em larga escala na indústria: facilmente moldável, capaz de replicar superfícies e formas de tamanhos menores que 1 μm ; devido sua baixa energia superficial tem baixíssima adesão ao molde; não é tóxico e pode suportar crescimento celular; é permeável a gases e solventes orgânicos não polares, mas impermeável à água. Porém o seu uso, projeto e manufatura requerem alguns cuidados, sobretudo uma caracterização detalhada do seu comportamento mecânico.

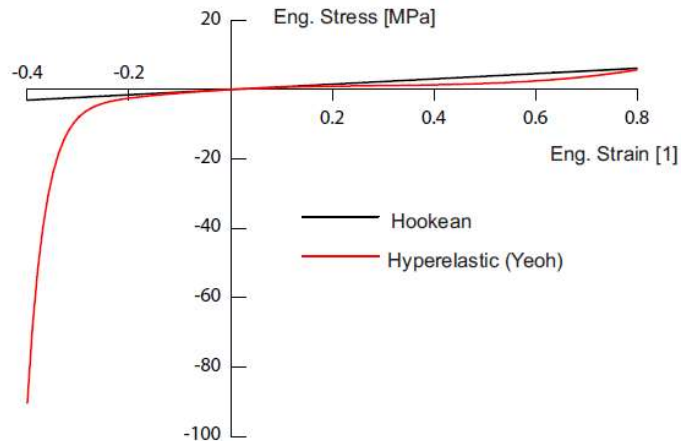
3.3.1.2 Hiperelasticidade

A principal característica dos materiais elastoméricos e outros polímeros mais flexíveis consiste em sua flexibilidade e capacidade de absorver grandes deformações. Além disso, a relação entre tensão e deformação é altamente não linear, não sendo possível utilizar relações constitutivas lineares como a lei de Hooke (GMAP, 2011).

Uma das principais diferenças entre o comportamento hiperelástico e a lei de Hooke é referente à compressão. Enquanto a lei de Hooke assume que a tensão é proporcional à deformação, isto não ocorre nos materiais hiperelásticos, como elastômeros. A

incompressibilidade de uma borracha causa tensões de compressão muito superiores às tensões produzidas durante a tração (MSC Software, 2000). A figura 35 abaixo demonstra as diferenças de comportamento entre um material linear elástico e um material hiperelásticos.

Figura 35 - Comportamento mecânico hiperelástico



FONTE: Adaptado de MSC Softwares (2000)

Um material hiperelástico é caracterizado por diferentes formas (modelos matemáticos) em razão de funções baseadas em energia de deformação. No uso dessas funções implicitamente assume-se que o material é isotrópico. A forma geral dessas relações, para materiais incompressíveis é mostrada na equação (26):

$$W = f(I_1, I_2) \quad \text{Equação (26)}$$

Em que I_1 e I_2 são o primeiro e segundo invariante de deformações (que podem ser escritos diretamente em termos dos alongamentos λ_1 e λ_2 , como mostrado na equação (27), respectivamente). Normalmente, f é escrita em termo de diferentes constantes a serem determinadas:

$$W = \sum_{i=0}^n C_i g_i(I_1, I_2) = \sum_{i=0}^n C_i h_i(\lambda_1, \lambda_2) \quad \text{Equação (27)}$$

Em que C_i são as n constantes dos materiais do modelo hiperelástico e g_i e h_i são funções escalares dos invariantes de deformação e dos alongamentos, respectivamente. Para determinar essas constantes, utiliza-se duas informações básicas: as relações teóricas entre tensão e deformação, que são dadas pelo modelo adotado, e os dados experimentais referentes ao carregamento descrito. Os casos mais explorados são a tração uniaxial (ou compressão) uniaxial, o cisalhamento puro e a tração biaxial (GMAP, 2011).

Uma vez escolhido o modelo (W), fica estabelecida a relação $t \times \lambda$ para cada tipo de ensaio. Esta relação dependerá de constantes, podem ser calculadas através de ajuste com a mesma curva obtida experimentalmente. As constantes dos modelos hiperelásticos são extremamente sensíveis aos estados de deformação do material. À medida que os modelos se tornam mais complexos, são necessárias maiores informações sobre o comportamento experimental do material (ensaio uniaxial, de cisalhamento e tração biaxial) para uma determinação segura das constantes do modelo escolhido (MSC Software, 2000).

Segundo Kumar et al. (2016), a escolha do modelo hiperelásticos depende da sua aplicação, das variáveis correspondentes e da quantidade de dados disponíveis sobre o material. Alguns dos modelos hiperelásticos mais utilizados são o Neo-Hookean (faixa de deformação de 100%), Mooney-Rivlin (30% de deformação na compressão e 200% na tração, dependendo da ordem do modelo adotado), Arruda-Boyce (300% de deformação) e Ogden (até 700% de deformação). Devido os níveis de deformações observados experimentalmente, neste trabalho serão adotados os modelos de Mooney-Rivlin, Neo-Hookean e Ogden.

Segundo Martins et al. (2006), Mooney-Rivlin é talvez o mais conhecido e um dos mais importantes modelos hiperelásticos, não somente por ser o primeiro a ser desenvolvido, mas pela sua grande precisão em prever o comportamento mecânico de materiais isotrópicos hiperelásticos. A energia de deformação do material, neste modelo, é determinada pela equação 28:

$$W = \sum_{i=1}^2 c_i (I_i - 3) \quad \text{Equação (28)}$$

Onde c_i é o parâmetro do material (constante a ser determinada) e I_i é o invariante de deformação.

A tensão no modelo de Mooney-Rivlin, para um estado de tensões uniaxial, pode ser obtida através da equação (29):

$$\sigma_{Mooney} = 2 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \left(c_1 + c_2 \frac{1}{\lambda} \right) \quad \text{Equação (29)}$$

Para o modelo de Ogden, a função que define a energia de deformação da matéria é dada pela equação (30):

$$W = \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) \quad \text{Equação (30)}$$

Onde α_i e μ_i são constantes do material (constante a ser determinada) e $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ são os alongamentos principais.

As tensões preditas pelo modelo de Ogden, para um estado uniaxial de tensões, podem ser calculadas através da equação (31).

$$\sigma_{Ogden} = \sum_{i=1}^N \mu_i \left(\lambda^{\alpha_i} - \lambda^{-\alpha_i/2} \right) \quad \text{Equação (31)}$$

Onde λ é o alongamento uniaxial.

Para Neo-Hookean a formulação da energia de deformação é dada pela equação 32:

$$W = c_1 (I_1 - 3) \quad \text{Equação (32)}$$

Onde c_1 é uma constante a ser determinada, e está diretamente relacionada ao módulo de cisalhamento (μ) do material pela equação (33)

$$c_1 = \frac{\mu}{2} \quad \text{Equação (33)}$$

A tensão predita pelo modelo de Neo-Hookean, para um estado uniaxial de tensões, pode ser calculada através da equação (34):

$$\sigma_{Neo-Hookean} = 2c_1 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad \text{Equação (34)}$$

Segundo Martins et al. (2016), o modelo de Yeoh foi apresentado pela primeira vez na década de 1990. Este modelo é baseado na energia livre de Helmholtz, uma função polinomial de terceira ordem dependente unicamente do primeiro invariante de deformação (I_1). A equação (35) define matematicamente o modelo de Yeoh:

$$\Psi = \sum_{i=1}^3 c_i (I_1 - 3)^i \quad \text{Equação (35)}$$

A tensão uniaxial obtida no modelo de Yeoh pode ser definida pela equação (36):

$$\sigma_{uniax} = 2[c_1 + 2c_2(I_1 - 3) + 3c_3(I_1 - 3)^2] \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad \text{Equação (36)}$$

A grande vantagem do modelo de Yeoh consiste na sua não dependência do segundo invariante de deformação.

O modelo proposto por Arruda e Boyce, também chamado de “8-chain model”, baseia-se no comportamento das microestruturas dos elastômeros. Este modelo assume que as macromoléculas (cadeias poliméricas) se posicionam ao longo da diagonal de uma célula unitária localizada no vetor de deformação principal. Neste modelo, a função de energia é definida pela equação (37):

$$\Psi = \Psi(c) = \mu_0 \sum_{p=1}^N \frac{c_p}{\lambda_{lock}^{2p-2}} (I_c^p - 3^p) \quad \text{Equação (37)}$$

Em que μ_0 é o modulo de deformação inicial, c_p são as constantes obtidas estatisticamente e λ_{lock} e N são constantes do material.

A tensão uniaxial pode ser definida pela equação (38):

$$\sigma_{uniax} = \frac{\mu_0}{\bar{\lambda}^*} \frac{\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\bar{\lambda}^*}{\lambda_{lock}}\right)}{\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{1}{\lambda_{lock}}\right)} \left[\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right] \quad \text{Equação (38)}$$

Em que $\bar{\lambda}^*$ é definido pela equação (39):

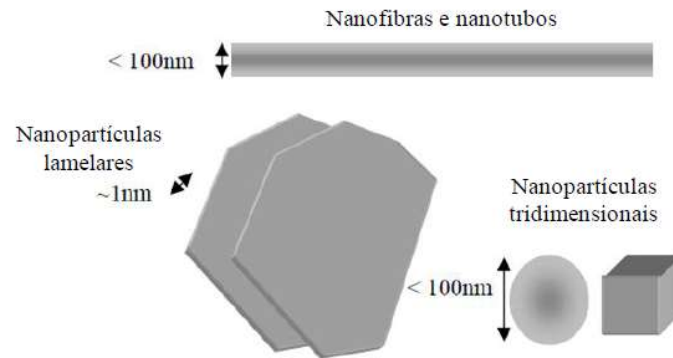
$$\bar{\lambda}^* = \left[\frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{3} \right]^{1/2} \quad \text{Equação (39)}$$

Esses modelos podem ser utilizados para predizer os campos de tensão e/ou deformação de materiais elastoméricos e seus nanocompósitos.

3.3.2 Nanoestruturas

Segundo Thostenson et al. (2005) nanopartículas geralmente possuem dimensões entre 1 nm e 100 nm e podem ser divididos em três grupos: particulado (sílica, metal e outras partículas orgânicas e inorgânicas), lamelares (grafite, silicatos lamelares entre outros minerais lamelares) e materiais fibrosos (nanofibras e nanotubos), conforme mostrado na figura 36. Sua utilização está ligada a que tipo de propriedades se deseja alcançar. Nanoparticulados como sílica e metais podem ser utilizados para melhorar o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento. Montmorillonita, saponita e mica sintética (materiais lamelares) são utilizadas para promover melhorias na rigidez, na resistência mecânica, na estabilidade térmica e na permeabilidade de gases. Grafite/grafeno (lamelar) e nanotubos de carbono (material fibroso) são utilizados devido a seu alto modulo de elasticidade e tensão última de ruptura, alta condutividade térmica e baixa resistividade elétrica.

Figura 36 - Representação esquemática dos tipos de nanopartículas

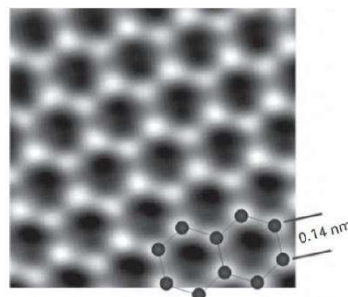


FONTE: Adaptado de Ajayam et al. (2005)

3.3.2.1 Grafeno

O grafeno pode ser definido como o bloco básico de construção de todas as formas gráficas do carbono. Consiste de uma única camada atômica de átomos hibridizados de carbono (sp^2) arranjados numa estrutura colmeia (honeycomb), como mostrado na figura 37 (YOUNG et al., 2012). Desde o primeiro relato da preparação e isolamento de uma única camada de grafeno, o interesse no estudo de suas propriedades cresceu rapidamente. Pesquisas rapidamente mostraram que o grafeno é um dos mais excitantes tópicos na ciência dos materiais, possuindo interessantes propriedades como altos níveis de rigidez e resistência mecânica, alta condutividade térmica, impermeabilidade a gases, entre outras. O grafeno tornou-se então uma promissora perspectiva para aplicação no campo de nanocompósitos (YOUNG et al., 2012; GEIN e NOVOSELEV, 2007).

Figura 37 - Microscopia de transmissão do grafeno mostrando os átomos de carbono dispostos numa estrutura hexagonal.



Adaptado de Wong et al. (2011)

Desde sua primeira observação em 2004, muito se têm estudado sobre as formas de obtenção do grafeno. As mais comuns envolvem a quebra do grafite através de técnicas como clivagem mecânica ou exfoliação em fase líquida (estas técnicas muitas vezes são conhecidas como “top-down” uma vez que têm como princípio quebra de uma estrutura macro até alcançar seu bloco básico de constituição). Outra técnica também empregada na síntese de grafeno é a deposição química a vapor (CVD) que permite o crescimento da folha de grafeno sobre um substrato específico (geralmente metais) (YOUNG et al., 2012).

As propriedades mecânicas de monocamadas de grafite foram medidas por Lee et al. (2008) através da nanoindentação de membranas de grafeno. O módulo de Young medido experimentalmente foi de 1000 ± 100 GPa e a resistência intrínseca foi de 130 ± 10 GPa. O grafeno também possui outras interessantes propriedades: condutividade térmica elevada ($4840 - 5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), mobilidade eletrônica excedendo $25000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, excelente impermeabilidade gasosa e área superficial de $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (MITTAL, 2014).

As macro-propriedades dos nanocompósitos dependem principalmente de fatores como a compatibilidade interfacial do polímero com o reforço, da dispersão, do tamanho e forma da nanopartícula (MITTAL, 2014). No entanto, a dispersão e a compatibilidade superficial entre as nanopartículas e o polímero ainda são desafios a serem superados. Gong et al. (2010) demonstrou em seu estudo que a tensão cisalhante na interface polímero-grafeno na ruptura é da ordem de 1 MPa. Relativamente pobre se comparada com a tensão interfacial apresentada pelos polímeros reforçados por fibra de carbono, que varia da ordem de 20-40 MPa. Devido a estes fatores é muito comum a funcionalização da superfície da nanopartícula ou a polarização do polímero através da adição de compatibilizadores, a fim de promover uma melhor interação interfacial entre as fases (MITTAL, 2014).

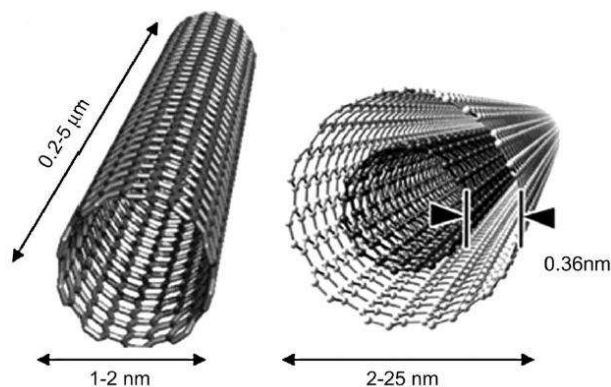
A grande maioria dos trabalhos desenvolvidos nesta área utiliza no lugar do grafeno, o óxido de grafeno. O óxido de grafeno possui muitos atrativos se comparado ao grafeno, uma vez que pode ser obtido em grandes quantidades, é mais fácil de esfoliar e dispersar em matriz polimérica e possui grupos funcionais disponíveis para formar ligações interfaciais fortes com a matriz. Além disso, pode ser esfoliado em água o que permite a preparação de nanocompósitos com polímeros solúveis e não solúveis em água (YOUNG et al., 2012). Porém, a redução do grafite em óxido de grafeno utiliza hidrazina, que não é adequado ao meio ambiente. Neste contexto vale a pena destacar que a palavra grafeno tem sido usada tanto para o grafeno quanto para o óxido de grafeno, o que torna difícil dizer qual a verdadeira natureza do trabalho apenas pelo seu título.

3.3.2.2 Nanotubos de Carbono

O nanotubo de carbono é uma estrutura cilíndrica com extremidades semiesféricas formada por átomos de carbono ligados entre si através de ligações covalentes (sp^2) (PEREIRA, 2013). Essa estrutura foi primeiramente reportada em 1991 por Iijima (1991), mas relatos da existência de estruturas carbonicas “worm-like” datam à década de 1950, quando pesquisadores russos observaram a formação de longos filamentos de cristais carbônicos com diâmetro aproximado de 50 nm na fuligem resultante da composição de CO sobre partículas de ferro a 600 °C. Porém devido às limitações dos equipamentos disponíveis (a resolução do TEM empregado na análise era muito baixa, cerca de 5-6 nm) não foi possível a exata identificação das estruturas observadas (MARINKOVIC, 2008).

Existem basicamente dois tipos de nanotubos de carbono (CNTs – "carbon nanotubes"): de parede única (SWCNTs – "single-wall carbon nanotubes") e de paredes múltiplas (MWCNTs – "Multi-wall carbon nanotubes"), mostrados respectivamente pela figura 38. SWCNTs foram observados e tiveram o seu processo de síntese descrito primeiramente em 1993, por Iijima (1991). Morfologicamente podem ser comparados a uma folha de grafeno enrolada, possuindo na extremidade uma estrutura semiesférica derivada a partir de um fulereno (C_{60}) (PEREIRA, 2013). Comercialmente, SWCNT são encontrados com diâmetros variando entre 0,3 e 2 nm e com comprimento até 50 μm s (KANG et al., 2006). MWCNTs podem ser considerados como um conjunto de SWCNTs concêntricos com diferentes diâmetros. Como sua constituição (comprimento, diâmetro e número de paredes) difere muito de SWCNTs suas propriedades também são muito distintas (PEREIRA, 2013).

Figura 38 - Representação de nanotubo de carbono de parede única e nanotubo de carbono de parede múltipla, respectivamente.



FONTE: Adaptado de Marinkovic (2008)

As excepcionais propriedades dos nanotubos de carbono têm atraído a atenção de inúmeros pesquisadores e aberto uma nova e vasta área de pesquisa desde a sua descoberta. Apesar da dificuldade em se manipular objetos em escala nanométrica, vários artigos na literatura reportam medições experimentais diretas do módulo de Young de CNTs (PRASEK et al., 2011). Treacy et al. (1996) concluiu em seus experimentos que o módulo de elasticidade SWCNTs varia entre 0,9 a 1,9 TPa. Krishman et al. (1998) chegaram a resultados de $1,3 \pm 0,4$ TPa. Hernandez et al. (1998) obtiveram valores de 1,24 TPa. Popov e Doren (2000) encontraram valores próximos a 1,0 TPa. A grande variabilidade dos resultados pode ser atribuída às formas de medição e à dificuldade de manipular estruturas tão pequenas. Para os MWCNTs, os estudos mostram resultados diferentes dos encontrados para os SWCNTs, decorrentes principalmente da interação entre os vários tubos concêntricos que se dá principalmente por forças de Van der Waals.

Natsuki et al. (2004) obteve valores de 0,8 a 1,6 TPa para o módulo de elasticidade de MWCNTs. Valores diferentes do obtido por Wong et al. (1997), que em seu estudo encontrou $1,28 \pm 0,59$ TPa. A tabela 2 resume os valores encontrados tipicamente para as principais propriedades mecânicas de CNTs.

Tabela 2: Propriedade Mecânica dos Nanotubos

Propriedade	Faixa de Valores
t (mm)	0,066 - 0,69
E (TPa)	0,27 - 5,50
G (GPa)	0,20 - 0,50
N	0,12 – 0,28
σ_{rup} (GPa)	11 – 300
ϵ (mm/mm)	0,12 – 0,30

Fonte: Elaborado pelo Autor

Eletricamente, SWCNTs possuem baixa resistividade variando entre 4 cme 10 cme suportam a maior densidade de corrente entre todos os materiais conhecidos $10^9 A/cm^2$. Quanto as propriedades térmicas, CNTs são estáveis a 2800 °C, com condutividade térmica variando entre 17500 W/mK a 5800 W/mK (PEREIRA, 2013).

Devido às essas formidáveis características, muito se têm estudado sobre a aplicação de CNTs como reforço em materiais compósitos, principalmente de matrizes poliméricas.

3.3.3 Nanocompósitos: Avanços científicos e desenvolvimentos recentes

Achaby e Quaiss (2013) comparou o desempenho de nanocompósitos de grafeno e de MWCNTs em matriz de polietileno de alta densidade. A uma concentração de 3% em peso de grafeno, a resistência à tração do nanocomposito foi 77% maior que a da resina pura, enquanto a mesma concentração de nanotubos promoveu um aumento de 58%. De forma similar, o módulo de elasticidade dos nanocompósitos de grafeno e nanotubo aumentou respectivamente 87% e 57% se comparado ao polímero em seu estado original.

Milani et al. (2013) investigou a síntese e propriedades de nanocompositos baseados em polipropileno isotático e grafeno. Em seu estudo ele observou um aumento no módulo de elasticidade de 1280 MPa da resina pura para 1920 MPa no nanocompósito e um aumento na condutividade elétrica na ordem de 108% em relação à resina pura. Yadav e Cho (2013) observaram um aumento de mais de dez vezes no módulo de elasticidade de nanompósitos baseados em poliuretano e grafeno funcionalizado em comparação com o polímero puro. Kuilla et al. (2009) reportou um aumento de 400% na condutividade térmica ao adicionar 5% de óxido de grafeno em resina epóxi. Zaman et al. (2011) sintetizou um nanocomposito epóxi/grafeno combinando dispersão por ultrassom e funcionalização. Os compósitos com 4% de grafeno quimicamente modificado apresentaram uma energia de fratura de $613,4 \text{ Jm}^{-2}$, enquanto os nanocompositos não modificados quimicamente e a resina epóxi pura apresentaram valores de $417,3 \text{ Jm}^{-2}$ e $204,1 \text{ Jm}^{-2}$, respectivamente.

Shen et al. (2013) observou melhorias significativas no comportamento tribológico de nanocompósitos sintetizados através da adição de pequenas concentrações (0.05% - 0.5% wt.) de óxido de grafeno em matriz epóxi. A 0.5% wt. a redução na taxa específica de desgaste foi de 90 - 94.1% em comparação com a resina pura. Avila et al. (2010) demonstrou que a adição de grafeno em matriz polimérica de laminados de fibra de carbono melhora a resistência às chamas. Para amostras em forma de viga curta a adição do grafeno aumentou a área não queimada de 0,16 mm para 2,74 mm, enquanto nas amostras na forma de pequenas placas a resistência foi reduzida em cerca de 12,8%. Neto et al. (2013) investigou o uso de adesivo epóxi nanomodificado pela adição de folhas de grafeno. A adição de 2% em massa de nanopartículas na matriz epóxi promoveu um aumento de 57% na capacidade de carga e 22% na rigidez dos adesivos. Gojny et al. (2005b) testou o comportamento de resinas epoxidílicas reforçadas com nanotubos funcionalizados e não funcionalizados. De acordo com os resultados obtidos, foi observado um aumento de 43% na resistência à fratura da resina com adição de 0,5% de nanotubos (DWCNTs) funcionalizados. Em outro trabalho, Gojny et al.

(2005a) mostrou que para compósitos de fibra de vidro em matriz epoxi modificada pela adição de 0,3 wt% MWCNTs-NH₂ (amino-funcionalizados), a resistência à delaminação é 19% maior que a apresentada pelo compósito tradicional.

Tai et al. (2004) sintetizou um nanocompósito baseado em resina fenólica e MWCNTs com diâmetro inferior a 50 nm e comprimento superior a 10 µm, em seu estudo ele reportou aumento tanto no módulo de elasticidade como na resistência final devido a adição de nanotubos. Gojny et al. (2004) desenvolveu um nanocompósitos através da dispersão de MWCNTs em resina polimérica. O material resultante mostrou significativo aumento no módulo de elasticidade, na deformação até falha e na resistência a fratura, mesmo para pequenas quantidades dispersas (0.1 wt.%).

Frogley et al. (2003) adicionou SWCNTs em matriz de silicone. Os testes mostraram um aumento inicial no módulo de elasticidade acompanhado por uma redução no limite de resistência. As análises de espectroscopia mostraram uma redução na transferência de tensão da matriz para o reforço em aproximadamente 10-20% de deformação, sugerindo a quebra da interface polímero-nanoestrutura.

Gouda et al. (2013) analisou o comportamento de compósitos híbridos (grafeno mais CNTs) utilizando diferentes concentrações de grafeno e MWCNTs até o limite de 0,2 wt.% para cada uma das nano estruturas. Ele observou um aumento no módulo de elasticidade entre 10 – 15% para os compósitos reforçados com 0,2% de grafeno e nanotubos e um aumento de 35.4% na resistência à flexão nos espécimes sem adição de grafeno. Além de um aumento na dureza de 12,34% para a adição de 0,2% grafeno e 8,5% para a adição de 0,2% CNT.

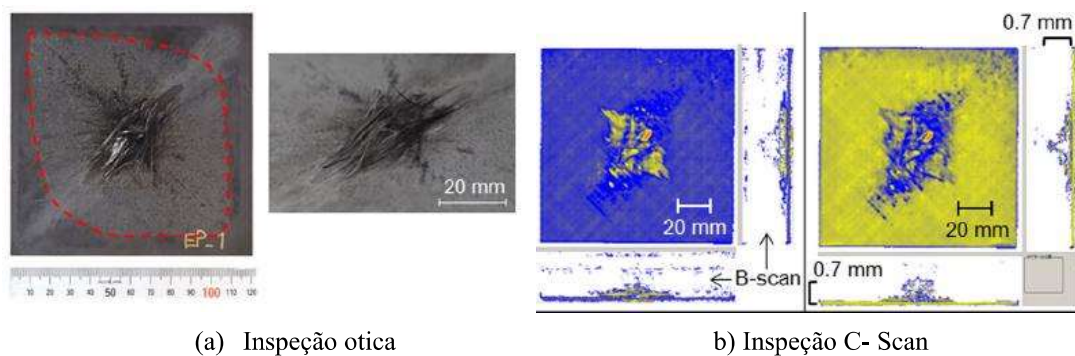
Seyhan et al. (2008) observaram o comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro (E-glass)/Estireno nano modificados pela adição de 0,1 wt.% MWCNTs amino-funcionalizados (MWCNTs-NH₂). Em comparação ao compósito tradicional, os nanocompósitos apresentaram um aumento de 8% na resistência à fratura ao MODO II e um aumento na resistência à delaminação de 11%. O comportamento do material à fratura pelo MODO I permaneceu inalterado.

Bilge et al. (2012) sintetizaram fibras de copolímeros e MWCNTs utilizando eletrospinning e as utilizaram como camada intermediária de reforço entre as camadas de fibras. Eles observaram um aumento da resistência a flexão e da rigidez em torno de 17%, da absorção de energia de impacto em 20% e da resistência a tração transversal de 27%.

O impacto da adição de nanoestruturas de carbono nas propriedades elétrica de polímeros também tem sido intensamente investigado nos últimos anos. Ichkitidze et al. (2013) usaram gel eletricamente condutor na forma de uma solução aquosa de carboximetil celulose (4 wt.% CMC) e 5 wt.% de MWCNTs para criar substratos sólidos, afim de investigar a influência da adição de CNTs na condutividade elétrica de polímeros. Os nanocompósitos criados apresentaram condutividade de 4 – 6 vezes a ordem de grandeza das amostras de controle baseada somente em carboximetil celulose.

Yamashida et al. (2017) analisaram em seu estudo os danos e as propriedades mecânicas residuais de compositos de fibra de carbono, após a simulação de descargas elétricas atmosféricas. Os danos sofridos pelos corpos de prova foram caracterizados por inspeção visual, análise de ultrassom e microscopia ótica, enquanto as propriedades mecânicas residuais foram caracterizadas através de ensaio de flexão de quatro pontos. Foi observada uma redução entre 16% e 23% na resistência a flexão dos corpos de prova, principalmente devido a delaminação provocada pela descarga elétrica, como mostrado nas figuras 39 e 40.

Figura 39: Dano observado sobre os laminados Epoxi/Fibra de Carbono

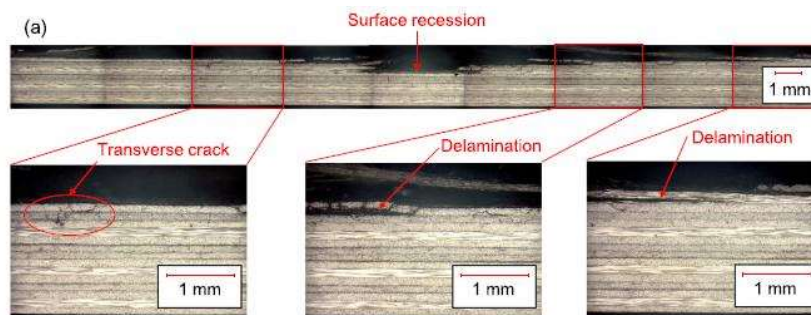


(a) Inspeção ótica

b) Inspeção C- Scan

FONTE: Adaptado de Yamashida et al. (2017)

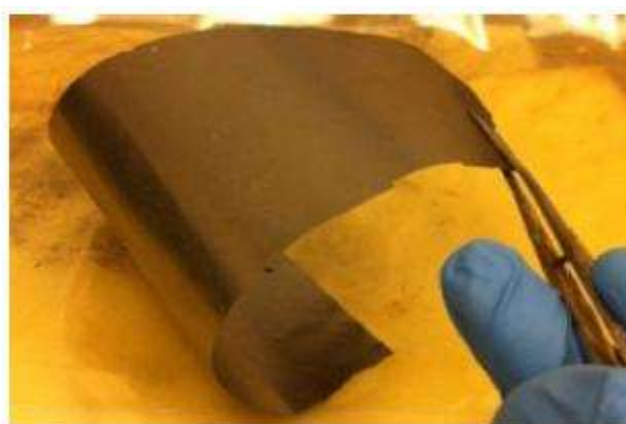
Figura 40: Seção transversal do compósito após os testes



FONTE: Adaptado de Yamashida et al. (2017)

Zhang et al. (2017) desenvolveu em seu estudo um revestimento fino e flexível baseado em um buckpaper de grafeno, como mostrado na figura 41, o qual aplicou sobre placas comerciais pré-impregnadas de epóxi e fibra de carbono. As placas foram submetidas a descargas elétricas simuladas e testes de proteção eletromagnética efetiva (EMI SE). Foi observado que as placas que receberam revestimento apresentaram uma redução da área e do volume do dano em 94% e 96% respectivamente. A proteção eletromagnética efetiva mostrou uma melhoria de 22% para a frequência de ondas entre 100 e 2000 MHz, 44% para a faixa de frequência entre 8 e 12 GHz e 49% para a faixa entre 12-18 GHz. Os filmes de grafeno com espessura de 0,1 mm apresentaram condutividade de $2,14 \times 10^4$ S/m.

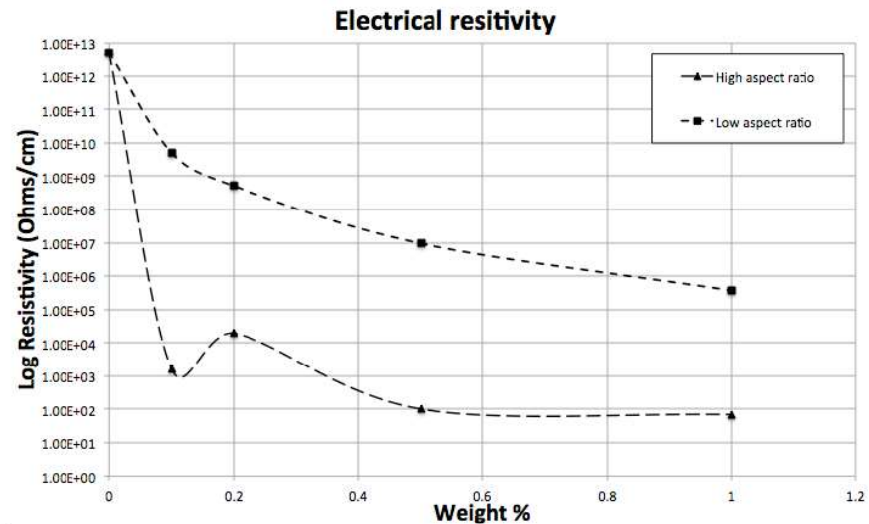
Figura 41 - Filme de grafeno flexível.



FONTE: Adaptado de Zhang et al (2017).

Russ et al. (2013) propôs o desenvolvimento de um nanocomposito baseado em uma matriz epóxi e nanotubos de carbono. Para tal, uma resina epóxi tipo Bisfemol A e nanotubos com baixa e elevada razão de aspecto foram utilizados. Frações em massa de até 1% de nanotubos foram adicionadas a resina. Foram produzidos filmes de 3 mm de espessura e dimensões de acordo com a norma ASTM D790. Foram avaliadas a condutividade térmica e elétrica e a resistência à flexão dos espécimes testados. Os resultados mostraram que a condutividade térmica das amostras melhorou em até 78% para a amostra com 1% de CNT com elevada razão de aspecto, e de 7% para o grupo que recebeu 0,5% de CNTs com baixa razão de aspecto. Os testes mecânicos mostraram uma diminuição no módulo de flexão com o aumento das concentrações de CNT, enquanto a resistência à flexão por sua vez aumentou. Os testes de condutividade elétrica mostraram um aumento substancial mesmo em pequenas quantidades de CNT. A razão de aspecto mostrou ter influência no limiar de percolação das amostras, como mostrado na figura 42.

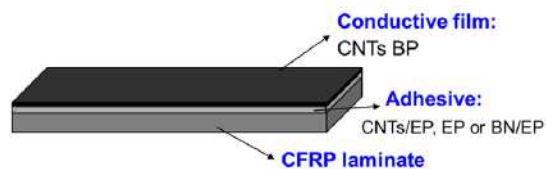
Figura 42 - Resistência elétrica das amostras



FONTE: Adaptado de Russ et al. (2013)

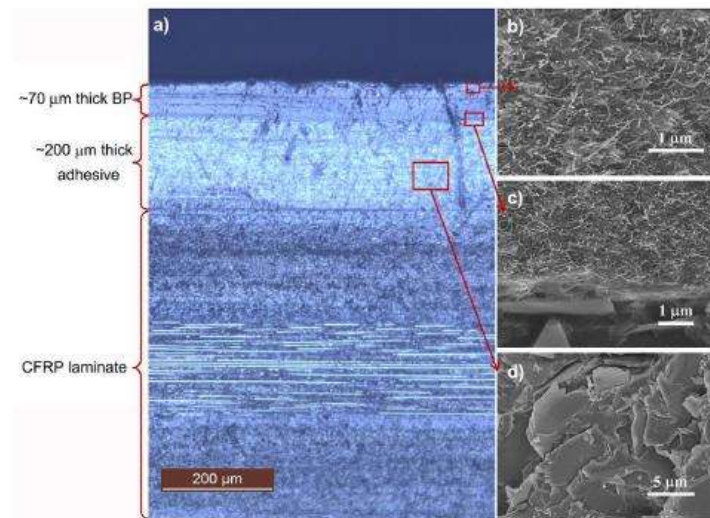
Han et al. (2015) propôs a utilização de um revestimento para proteção contra descargas elétricas baseado em uma camada condutora constituída de um filme (buckpaper) de nanotubos de carbono e uma camada isolante constituída de uma resina epóxi modificada pela adição de nitrito de boro, como mostrado na Figura 43 e Figura 44. Dentre as diversas combinações de espessuras e concentrações testadas, a combinação composta de um filme de nanotubo e carbono com 70 μm e uma camada isolante de resina mais nitrito de boro de 200 μm resultou numa redução de 30% no dano sofrido pelo compósito, após receber uma descarga de 100 kA, em comparação com a proteção de cobre usual.

Figura 43 - Esquemático da proteção desenvolvida



FONTE: Adaptado de Han et al. (2015)

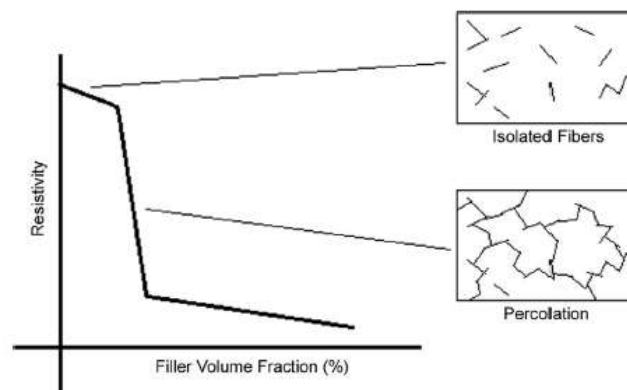
Figura 44 - Morfologia típica do compósito de fibra de carbono revestido com o filme de nanotubo de carbono e a camada isolante de epóxi e nitrito de boro



FONTE: Adaptado de Han et al. (2015)

Segundo Gagne et al. (2014) o tipo de partícula afeta a formação de uma rede percolada. Em seu estudo, mostrou que partículas em nanoescalas possuem baixa rugosidade superficial, baixa distância média de separação e alta força dispersiva, devido a baixa intensidade das forças de Van der Waals. Razões de aspecto como a dos CNTs afetam os valores do limiar de percolação, onde após certo valor crítico, a dispersão e a distribuição se tornam parâmetros cruciais. Partículas com alta razão de aspecto são capazes de formar percolação a baixa concentração, da ordem de 1-5% em volume. Após atingir a percolação, a resistividade dos nanocompósitos passa a decair mais rapidamente, como mostrado na figura 45.

Figura 45 - Modelo da variação da resistência pelo volume de nanoestrutura.

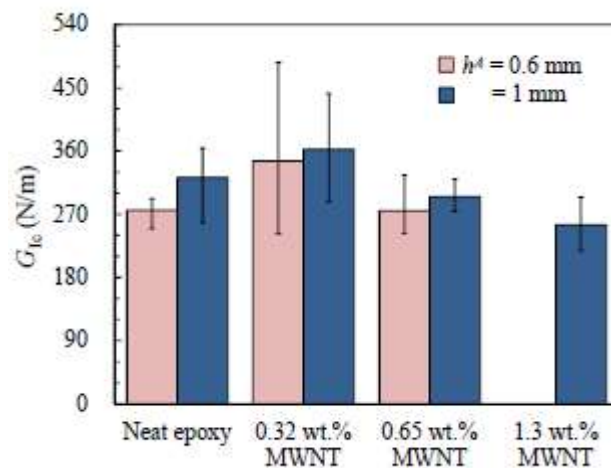


FONTE: Adaptado de Gagne et al. (2014)

Giffney et al. (2017) desenvolveu um sensor de grandes deformações baseado em um nanocompósito de silicone e nanotubos de carbono de parede múltiplas, com concentrações em peso entre 5-10%. Suas análises mostraram que a relação deformação x resistência elétrica permaneceu linear mesmo a deformações de 300%.

Takeda et al. (2017) analisou a propagação de falhas em juntas de compósitos de fibra de carbono coladas com adesivos nanomodificados pela adição de nanotubos de carbono. Seus resultados, obtidos através de ensaios DCB, mostraram que a adição de 0,32% de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), promoveu um aumento de cerca 26,0% na resistência ao modo I de fratura para uma espessura de camada adesiva de 0,6 mm e de cerca de 12,0% para uma espessura de 1,0 mm em comparação com o adesivo puro, como mostrado na Figura 46.

Figura 46 - Resistência ao modo I de fratura de adesivos nanomodificados pela adição de nanotubos de carbono.



FONTE: Adaptado de Takeda et al. (2017)

An et al. (2019) avaliou a influencia da adição de nanotubos de carbono ao adesivo polimérico na resistência final de juntas coladas de aderentes metálicos espessos (7 mm). Seus resultados mostraram uma incremento de cerca de 10,77% na resistência final da junta para a concentração de 1,0% de CNT. Também foi observada uma mudança significativa nos modos de falha, de puramente adesiva para uma falha coesiva.

3.3.4 Nanoindentação

Segundo Jakes (2017) a nanoindentação consiste em pressionar uma minúscula sonda (indentador) contra a superfície do material, enquanto os respectivos valores de profundidade de penetração e força são continuamente monitorados. Como comentado por Gibson (2014), é uma técnica experimental empregada desde os anos 1970's, porém o marco na utilização desta análise foi o trabalho desenvolvido por Oliver e Pharr (1992). Sendo adequada a diversos materiais, variando desde fibras contínuas até filmes finos (inclusive nanomembranas).

Ao longo dos anos, muito tem sido feito relativo ao emprego e desenvolvimento da técnica em diversos tipos de materiais. Bourmaud e Baley (2012) realizaram análises em fibras de linho, Perrier et al. (2016) a empregou em compósitos de fibra de cânhamo e fibras descontínuas e Das et al. (2019) analisou propriedades da casca de arroz. Em todos estes casos, as nanoindentações foram conduzidas utilizando um indentador Berkovich e uma profundidade de penetração variando entre 200-400 nm. No caso de filmes finos, uma das maiores questões a serem consideradas é a influencia da rigidez do substrato nos resultados experimentais. Como observado por Neralla et al (2016), esta condição pode ser contornada realizando indentações com pequenas profundidades (em torno de 100 nm), tornando a influência do substrato negligenciável.

Segundo Barajas-Valdes (2020), a adesão interfacial é outra importante característica mecânica que pode ser mensurada experimentalmente através de nanoindentações. Este efeito foi investigado por Jhou et al. (2018) em filmes finos multicamadas com propriedades de memória de forma, nos quais foi avaliada a quantidade necessária de deformação provocada pelo indentador para ativar a transformação de fase da camada de nitinol (NiTi). Os resultados mostraram uma relação inversamente proporcional entre a espessura do filme e a deformação necessária. Khedmati et al. (2019), em seu trabalho teve como foco a interface formada entre agregados cimentícios reciclados e a pasta cimentícia. Os autores compararam dois conjuntos de amostras e suas respectivas interfaces, considerando os valores médios de rigidez e dureza, bem como sua distribuição espacial. Como resultado conseguiram mapear as diferentes propriedades formadas pela interface agregados/pasta cimentícia. Abordagem similar foi empregada por Asl et al. (2019). Utilizando do mesmo conceito de valor médio, investigou as propriedades formadas pelo nanocompósito cerâmico $ZrB_2 - SiC$ dopado com grafeno. Seu trabalho foi capaz de identificar os valores médios de módulo de elasticidade e dureza para

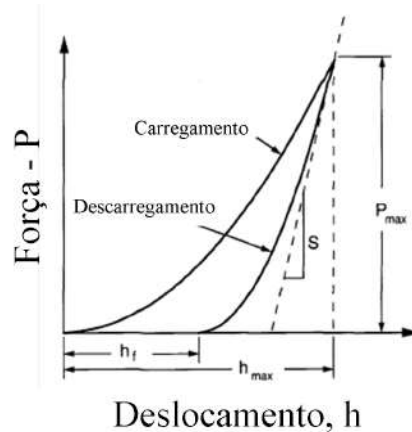
cada fase e suas respectivas interfaces, porém sem identificar a distribuição espacial das mesmas.

Apesar da capacidade de mapeamento de propriedades mecânicas através de nanoindentação ser um processo bem estabelecido, a grande maioria dos trabalhos trata os resultados dos ensaios como um valor médio, sendo os efeitos locais em grande parte negligenciados. O “mapeamento” local de propriedades foi abordado por Enrique-Jimenez et al. (2019) em um estudo envolvendo compósitos híbridos de Polipropileno isotático/fibra de carbono + grafeno. Neste caso, uma serie de nanoindentações utilizando um indentador Berkovich permitiu mapear a variação das propriedades mecânicas, rigidez e dureza, em torno das fibras de carbono. Porém nenhuma relação entre a distribuição dessas propriedades e o comportamento em macroescala do compósito foi estabelecida. Análise similar foi desenvolvida por Martinez-Tong et al. (2014) para a avaliação das propriedades de biocompósitos. Novamente os dados obtidos para as propriedades mecânicas foram analisados e apresentados sob a forma de valores médios. Li et al. (2017) avaliou o efeito local da distribuição das propriedades mecânicas, utilizando a nanoindentação para investigar as diferentes zonas de transição de propriedades em compósitos de matriz epóxi e fibra sisal. Neste caso, os autores utilizaram a nanoindentação associada a uma análise global baseada em densidade espectral. Infelizmente nenhuma correlação entre a distribuição espacial de propriedades e o comportamento macro do material foi estabelecida. A análise local e global de propriedades é parte de uma nova metodologia para entender a anisotropia de nanocompósitos.

3.3.4.1 Formulação matemática

Segundo Oliver e Pharr (2004), a formulação matemática aplicada à nanoindentação é baseada em um ciclo de carregamento e descarregamento, representado através de uma curva P_xh , onde P é a carga aplicada e h a profundidade de penetração. A partir destes dados, três importantes grandezas podem ser mensuradas: a carga máxima (P_{max}), o deslocamento ou penetração máxima (h_{max}), e a rigidez ($S=dP/dh$), a qual é definida pela inclinação da porção inicial da curva de descarregamento. A figura 47 mostra uma curva típica de nanoindentação.

Figura 47 - Curva Típica do ensaio de nanoindentação



FONTE: Adaptado de Neto (2011)

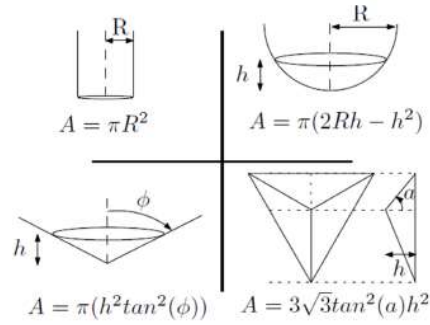
De acordo com Oliver e Pharr (2004), as curvas de carregamento e descarregamento podem ser mais bem representadas através de funções potenciais, sendo a curva de carregamento essencialmente de características plásticas e a curva de descarregamento de características elásticas. As equações (40) e (41) representam as curvas de carregamento e descarregamento, respectivamente.

$$P = \alpha_1 h^{m_1} \quad \text{Equação (40)}$$

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad \text{Equação (41)}$$

Segundo Bei et al. (2005), existem vários tipos de nanoindentadores, onde alguns exemplos podem ser observados na figura 48. Destes, o mais usual é o tipo Berkovich, um indentador piramidal de três faces. De acordo com Oliver e Pharr (2004) a profundidade de contato de um indentador Berkovich pode ser descrita através da equação (42).

Figura 48 - Indentadores mais comuns e suas respectivas áreas características



FONTE: Adaptado de Neto (2011)

$$h_c = h_{max} - 0.75 \frac{P_{max}}{S} \quad \text{Equação (42)}$$

Em que h_{max} , P_{max} , são respectivamente a profundidade e a força máxima de indentação, e S é a inclinação da curva de descarregamento, conforme expresso na equação (43).

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{max}} = \alpha m (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad \text{Equação (43)}$$

Através da nanoindentação, é possível obter o módulo elástico efetivo, também chamado de módulo reduzido (E_r). A fórmula original é descrita por Oliver e Pharr (2004) e sua forma reduzida, para um indentador Berkovich, é definida pela equação (44):

$$E_r = 0.857 \frac{S}{\sqrt{A}} \quad \text{Equação (44)}$$

Em que 0,857 é uma constante específica para um indentador Berkovich, A é a área projetada da nanoindentação, cujo valor aproximado para um indentador Berkovich, de acordo com Gao e Liu (2017), é definido pela equação (45).

$$A = 24.56 h_c^2 \quad \text{Equação (45)}$$

Outra importante propriedade, mensurada a partir dos resultados obtidos, é a dureza (H). A qual pode ser quantificada através da equação (46), empregada por Chai et al. (2020):

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad \text{Equação (46)}$$

Estas duas propriedades mecânicas (E_r and H) são, em geral, tratadas como valores médios das n medições em diferentes pontos da amostra. Porém, para nanocompósitos, que são quase anisotrópicos, esta abordagem geralmente não reflete o comportamento geral do material. Labone et al. (2017), por exemplo, utiliza o índice de elasticidade (EI), descrito pela equação (47)

$$\chi = \frac{H}{E_r} \quad \text{Equação (47)}$$

Basicamente, o índice de elasticidade (χ) corresponde à razão entre a dureza (trabalho realizado pela deformação plástica) e o módulo reduzido (trabalho realizado pela deformação elástica). Como comentado por Kossman et al. (2017), a profundidade de penetração (h_c), à qual é medida a área de contato e que influencia tanto os valores de H e E_r , é dependente do modo de deformação. Portanto, uma expressão independente da área projetada e da profundidade de contato (h_c), é mais prática. Substituindo as equações (44) e (46) na equação (47), obtemos a equação (48).

$$\psi = \frac{\chi}{E_r^2} = \frac{4\beta^2 P_{max}}{\pi S^2} \quad \text{Equação (48)}$$

Onde β é uma constante relacionada ao tipo de indentador, neste caso, para indentadores Berkovich este valor equivale a $\beta = 1.034$.

Valores elevados de χ estão diretamente relacionados a altos valores de resistência ao desgaste. Geralmente, os valores de χ para filmes protetores se encontram acima 0,1, porém

de acordo com Coy et al. (2016), estes valores normalmente estão na faixa de 0,05 para demais superfícies. Em seu estudo, o índice de elasticidade não foi somente aplicado para avaliar o comportamento superficial de nanocompósitos, mas também para avaliar a resistência à formação de trincas (κ), a qual pode ser definida pela equação (49).

$$\kappa = \frac{H^3}{E_r^2} = H\chi^2 = H^2\psi = H^2 \frac{4\beta^2 P_{max}}{\pi S^2} \quad \text{Equação (49)}$$

Apesar de Labonte et al. (2017) indicar que a equação (44) é independente do modo de deformação, esta não é a realidade, uma vez que a rigidez (S) é dependente da profundidade de indentação. Sendo assim, para avaliar a homogeneidade de nanocompósitos, uma metodologia diferente é proposta. Analisando as propriedades em cada ponto da grade da AFM, uma superfície bidimensional pode ser desenvolvida a partir dessas informações.

De acordo com Nečas e Klapetek (2012) a microscopia de força atômica (AFM) é um conjunto de dados discretos que formam uma grade bidimensional regular (M linhas por N colunas). Segundo os mesmos, a função de autocorrelação (ACF) e a função de densidade espectral podem ser expressas através de uma transformada discreta de Fourier usando o teorema de correlação. Esses recursos podem ser ferramentas poderosas para avaliar superfícies através de correlações digitais de imagem (DIC). Como exposto por Lanorte et al. (2012), é importante obter indicadores numéricos para quantificar a correlação entre o conjunto de dados obtidos para determinada região de estudo. De acordo com ele, um dos principais indicadores globais de autocorrelação é o índice global de Moran, o qual é definido pela equação 50.

$$I = \frac{N \sum_i \sum_j \omega_{ij} (x_i - \mu)(x_j - \mu)}{(\sum_i \sum_j \omega_{ij})(\sum_i (x_i - \mu)^2)} \quad \text{Equação (50)}$$

Em que N é o número total de pontos, x_i e x_j são as respectivas intensidades nos pontos i e j , respectivamente; μ é o valor médio e w_{ij} é um elemento da matriz de pesos. Segundo Lanorte et al. (2012) a matriz de pesos espaciais mais usada é baseada no método inverso da distância. A equação (51) mostra essa matriz.

$$\omega_{ij} = d_{ij}^z \quad \text{Equação (51)}$$

Onde $z=-1$ e d_{ij} é a distancia entre pontos e é definida pela equação (52)

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2} \quad \text{Equação (52)}$$

De acordo com Fan e Myint (2014) outro importante índice que pode ser utilizado para descrever a correlação local é o índice local de Moran, e pode ser definido pela equação 53.

$$I_i = \frac{x_i - \mu}{\sum_i (x_i - \mu)^2} \sum_j \omega_{ij} (x_j - \mu) \quad \text{Equação (53)}$$

Neste trabalho, módulo de Young e dureza foram medidos experimentalmente, enquanto o coeficiente de formação de trincas foi calculado a partir dos dados obtidos. Estas propriedades podem ser mapeadas em uma superfície bidimensional e, calculando os índices locais e globais de Moran, é possível avaliar a homogeneidade do nanocompósito. A correlação espacial indica se há ou não formação de aglomerados em determinada área. Valores positivos para o índice global de Moran são indicativos de formação de aglomerados, enquanto valores negativos implicam em uma superfície dispersa. Já o índice local de Moran indica o provável local de formação destes aglomerados. Do ponto de vista da ciência de materiais, regiões vizinhas com valores similares (formação de aglomerados de acordo com o índice de Moran) podem ser descritas como materiais homogêneos, enquanto regiões próximas com valores dissimilares (valores dispersos de acordo com o índice de Moran) podem ser interpretadas como materiais não homogêneos.

4 Metodologia

Na primeira etapa de análise e caracterização de propriedades mecânicas de nanocompósitos, quatro sistemas poliméricos foram utilizados.

- O sistema epóxi flexível RQ-0120, fornecido pela Huntsman, cuja proporção da resina/endurecedor é de 100 partes para 45.
- Silicone Branco, fornecido pela Dimclay, composto de polímero mais catalizador, na relação de 0.025 g de catalizador para cada grama de silicone.
- Silicone de Grau Alimentício Transparente 2420, fornecido pela Dimclay, composto por duas partes A (viscosidade de 2500 cps) e parte B (3500 cps), com razão de mistura de 50% para cada.
- O sistema epóxi rígido AR260 e endurecedor AH-130, na razão de 100:26 respectivamente. Ambos fornecidos pelas Barracuda Composites

Como aditivo foram utilizados nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) não funcionalizados, crescidos por CVD, fornecidos pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. As quantidades em peso de MWCNT a serem dispersas nas matrizes poliméricas, nesta primeira abordagem, foram definidas como 0,25%, 0,50%, 1,00%. Estes valores foram definidos tendo como base estudos anteriores, como publicado por Monteiro e Avila (2017), que indicam que a concentração limite para melhoria de propriedades mecânicas tende a 1,00%. Além desse valor a formação de aglomerados torna-se praticamente inevitável, levando a um declínio da resistência mecânica. É preciso considerar que estes valores de referência levam em conta uma dispersão eficiente das nanoestruturas na matriz.

Para as juntas coladas, foram utilizados nos aderentes uma liga de alumínio T2024 cortada e preparada de acordo com a norma ASTM D1002.

O processo de desenvolvimento e caracterização será composto de 2 partes principais: caracterização mecânica e morfológica do material (distribuição de propriedades) e caracterização do comportamento mecânico experimental e análise numérica da junta colada

4.1 Caracterização mecânica

A caracterização do comportamento mecânico dos adesivos será feita da seguinte maneira:

- Para a resina RQ-0120, silicone branco e silicone transparente, que possuem comportamento hiperelástico, os ensaios de tração e compressão foram realizados seguindo as referências das normas ASTM D412 e ASTM D575, respectivamente.
- Para o sistema epóxi AR260, de comportamento linear elástico, ensaios de nanoindentação foram realizados para a compreensão do comportamento mecânico dos materiais.

As juntas coladas metálicas foram desenvolvidas e ensaiadas de acordo com as normas ASTM D1002.

Numa última etapa, simulações numéricas serão conduzidas para melhor entender a distribuição de tensões e o comportamento mecânico observado.

4.1.1 Preparação das amostras

As amostras de MWCNT, crescidos por CVD, foram recebidas do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Duas balanças eletrônicas foram utilizadas para pesagem dos nanotubos e dos polímeros, ambas fabricadas pela Ohaus. O modelo ARA520 com capacidade de 1500g e incremento de 0,01g foi utilizado na pesagem dos sistemas poliméricos e o modelo AR3130 com capacidade de 310g e incremento de 0,001g para a pesagem das nanoestruturas.

A funcionalização não-covalente das nanoestruturas foi feita em solução aquosa contendo 100 ppm de SDBS (dodecilbenzeno sulfonato de sódio). A solução aquosa foi levada ao alto-cisalhamento por 30 min a uma velocidade de 10000 rpm e posteriormente levada ao disruptor de célula ultrassônico por mais 15 min. Após terminado o processo de dispersão, a mistura foi levada à estufa durante 48 horas a uma temperatura de 100 °C para secagem.

No processo de dispersão dos MWCNT em silicones branco e alimentício, o misturador Thinky ARV-310 foi programado com o seguinte ciclo de dispersão: 5 min à 1200 rpm para o silicone branco e à 1600 rpm para o silicone alimentício, 20 min em repouso e mais 5 min em condições idênticas à da primeira etapa. Após este período a mistura silicone/MWCNT foi retirada do equipamento e deixada resfriando sob monitoramento (termômetro digital) até retornar a temperatura ambiente. O ciclo inicial foi repetido por mais uma vez. Novamente a mistura foi deixada resfriando até a temperatura ambiente. Na parte final do processo de dispersão, o catalizador foi adicionado ao silicone branco e a parte B adicionada ao silicone alimentício. A mistura final foi levada novamente ao Thinky ARV-310 por mais 3 min a 800 rpm. Deste modo a temperatura máxima foi mantida a 40°C.

O método de dispersão empregado em ambas as matrizes epoxidílicas foi idêntico e constituiu-se de duas etapas: a primeira utilizando o misturador de alto cisalhamento por 3 ciclos de 10 minutos a uma rotação de 10000 rpm, a fim de manter a temperatura estável e não permitir que a mesma se eleva-se muito, o béquer contendo a mistura resina/nanotubo foi imerso em água gelada sob constante recirculação. Entre cada ciclo de 10 minutos foi definido um período de repouso para o resfriamento da mistura até a temperatura ambiente. Na segunda etapa a mistura foi levada ao disruptor ultrassônico e submetido a 3 ciclos de 9 minutos à uma potência de 150W. Cada ciclo de mistura foi intercalado com um período de repouso da solução para que essa resfriasse à temperatura ambiente. A temperatura foi monitorada durante as duas etapas, não ultrapassando 40°C.

Após o processo de dispersão, os nanocompósitos em matriz RQ-0120 e em silicone (branco e transparente) foram colocados nos moldes previamente revestidos com vaselina sólida. Antes de serem fechados, os moldes foram levados ao vácuo mais uma vez por cerca de 15 min. Após fechados, os moldes foram deixados para curar por 24 horas. Depois de retirados dos moldes, os corpos de prova foram deixados curando por mais 72 horas, para somente depois serem realizados os ensaios.

Os nanocompósitos em matriz AR-260, submetidos a ensaios de nanoindentação, foram curados em placas de petri revestidas de teflon. O processo de cura empregado foi o mesmo que o utilizado para a resina RQ-0120. A tabela 3, seguinte, mostra os grupos amostrais analisados.

Tabela 3: Grupos amostrais analisados

Polímero	Concentração de MWCNT (%)	Código das Amostras
Resina Flexível RQ-0120	0	RF-000
	0,25	RF-025
	0,5	RF-050
	1	RF-100
Resina AR-260	0	RR-000
	0,25	RR-025
	0,5	RR-050
	1	RR-100
Silicone Branco	0	SB-000
	0,25	SB-025
	0,5	SB-050
	1	SB-100
Silicone Transparente	0	ST-000
	0,25	ST-025
	0,5	ST-050
	1	ST-100

FONTE: Elaborado pelo Autor

4.1.2 Ensaio de tração e compressão

Para a produção dos corpos de prova de tração e compressão empregados na resina RQ-0120 e silicones, foram primeiramente fabricados 4 conjuntos de moldes (2 conjuntos de tração e 2 conjuntos de compressão). Cada conjunto destes contendo 6 unidades, permitindo a fabricação de dois conjuntos amostrais por vez. Deste modo, os espécimes de tração e compressão foram produzidos a partir da mesma mistura polímero/MWCNT, para cada concentração.

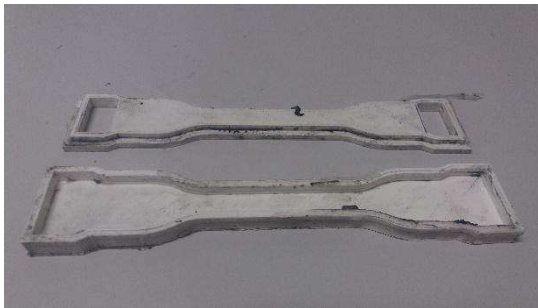
Os moldes foram fabricados no Laboratório de Mecânica de Materiais Compósitos tendo como referência as normas ASTM D412 para tração e ASTM D575 para compressão. Os projetos foram realizados em CAD e impressos em PLA, através de uma impressora 3D modelo GiantArm D200, fabricada pela Geetech (figura 49). A figura 50 e figura 51 mostram os moldes desenvolvidos.

Figura 49 - Impressora 3D GiantArm D200

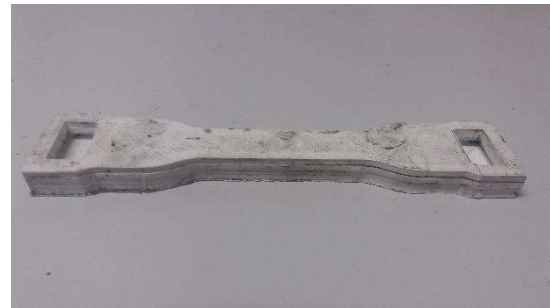


FONTE: Arquivo do autor

Figura 50 - Molde de tração



(a) Molde aberto



(b) Molde fechado

FONTE: Arquivo do autor

Figura 51 - Molde de compressão



(a) Molde aberto



(b) Molde fechado

FONTE: Arquivo do autor

Os corpos de prova de tração e compressão foram ensaiados, de acordo com as recomendações de suas respectivas normas, em uma máquina de tração universal EMIC DL 10000 (Figura 52), utilizando uma célula de carga de 500 kgf. As curvas foram exportadas e

as análises estatísticas realizadas no software Origin 9.0. Foram realizadas análises de variância com nível significância $\alpha=0,05$ e testes Tukey para comparação entre as médias.

Figura 52 - Máquina de ensaios universais EMIC DL 10000

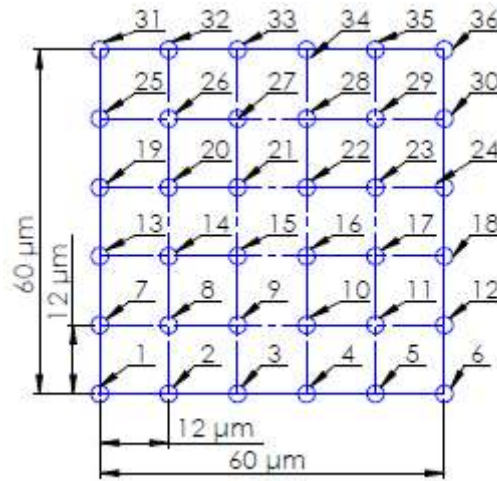


FONTE: Arquivo do autor

4.1.3 Nanoindentação

Para a realização das nanoindentações, amostras dos nanocompósitos foram retiradas das placas de petri e enviadas ao Centro de Microscopia da UFMG onde foram cortadas em ultramicrotomo e preparadas para as análises. As análises foram conduzidas em um Microscópio de Força Atômica e Nanoindentador - ASYLUM RESEARCH MFP-3D-AS, equipado com um nanoindentador Berkovich. As propriedades mecânicas, dureza e módulo de elasticidade, foram obtidos através de ensaios conduzidos a uma carga constante de $0,4 \mu\text{N/s}$ até atingir $100 \mu\text{N}$. A grade de ensaio constituiu-se de 36 pontos distribuídos em uma matriz 6×6 , igualmente espaçados a $12 \mu\text{m}$ de distância em ambas as direções, conforme mostrado na figura 53. O valor de $12 \mu\text{m}$ foi escolhido baseado no trabalho de Ma et al. (2019). Para evitar os efeitos de borda, a grade foi posicionada a uma distancia mínima de $20 \mu\text{m}$ das bordas da amostra. Segundo Ma et al. (2019) essas distancias de $12 \mu\text{m}$ e $20 \mu\text{m}$ são suficientes para permitir a dissipação das tensões residuais. Depois de terminado os ensaios de nanoindentação, os índices de Moran foram calculados e cada amostra foi avaliada juntamente com seu respectivo processo de dispersão.

Figura 53 - Malha de indentações das amostras de nanocompósitos

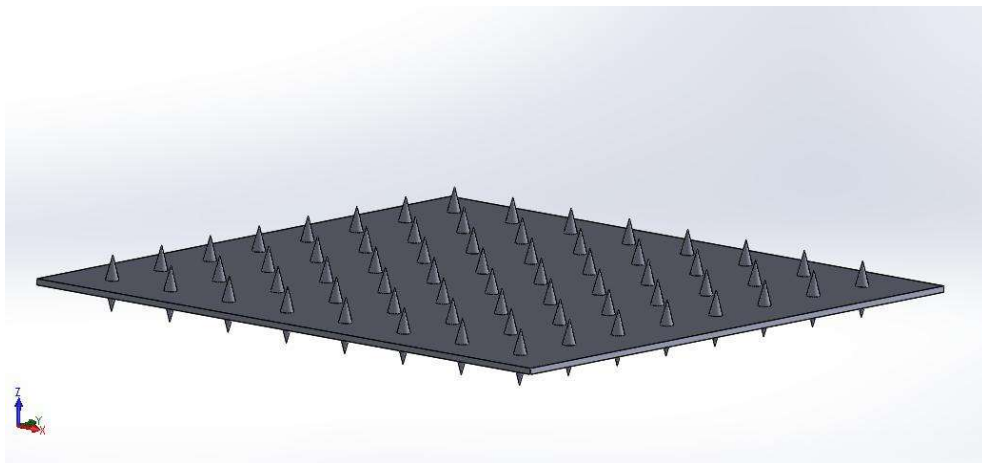


FONTE: Elaborado pelo autor

4.1.4 Aderentes, tabs e processo de colagem

Baseando-se em um conceito bioinspirado nas estruturas presentes nas patas dos Geckos, o desenvolvimento do projeto de juntas em questão optou pela criação de uma matriz de pilares macroscópicos sobre a superfície do adesivo, utilizando como molde a própria superfície do aderente, através de orifícios cuidadosamente usinados na mesma. Sendo assim, durante o processo de colagem, o adesivo penetrou estas cavidades criando pilares internos ao corpo do aderente. A figura 54 mostra a camada adesiva gerada por este processo.

Figura 54 - Cada adesiva resultante do processo de colagem.

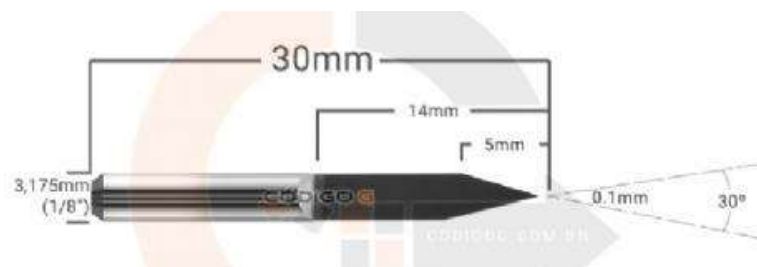


FONTE: Elaborado pelo autor

Para tal, os aderentes de alumínio foram confeccionados a partir de barras chatas de alumínio T2024 com 25,4 mm de largura, 3 mm de espessura e 6 metros de comprimento. Os aderentes e os tabs de alinhamento foram cortados de acordo com as dimensões expressas na norma ASTM D1002.

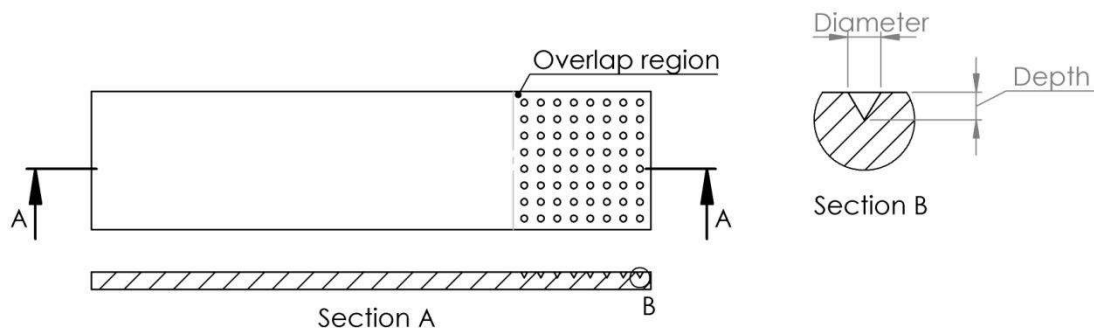
Para os testes, os furos foram dispostos em uma malha 8x8 e realizados em uma máquina CNC utilizando uma fresa v de 1/8 polegadas de diâmetro e ângulo de 30°, conforme Figura 55, dando origem ao padrão de furos demonstrado na Figura 56.

Figura 55 - Fresa em V: ângulo de 30° e haste 3,175 mm de diâmetro.



FONTE: Adaptado de CodigoG

Figura 56 - Padrão de furos 8x8 para as juntas de alumínio.



FONTE: Elaborado pelo autor

A relação de profundidade e diâmetro para os padrões de furos adotados, bem como as áreas totais de contato produzidas, estão demonstradas na tabela 4. No campo amostra, XXXX corresponde à identificação do sistema polimérico definido na tabela 3.

Tabela 4: Relação diâmetro, profundidade e área para os padrões de furos das juntas de alumínio.

Amostra	Profundidade do furo (mm)	Diâmetro do furo (mm)	Área original da sobreposição (mm ²)	Área pós-furos (mm ²)	Aumento de área (%)
XXXX-000	0	0	625	625	0
XXXX-002	0,2	0,25	625	626,73	0,28
XXXX-005	0,5	0,60	625	635,82	1,73
XXXX-100	1	1,15	625	668,28	6,92
XXXX-150	1,5	1,75	625	722,38	15,6

FONTE: Elaborado pelo autor

Antes da colagem, a região de sobreposição das juntas foi lixada com lixa grau 80 e limpa com acetona, a fim de melhorar a adesão nas áreas não perfuradas. A resina foi espalhada manualmente e colocada em um gabarito de aço, previamente revestido com vaselina para facilitar a retirada das juntas posteriormente, como mostrado na figura 57. A função do gabarito é garantir o alinhamento dos aderentes, além de auxiliar no controle da espessura da camada adesiva, a qual foi mantida em 0,3 mm. Após os aderentes devidamente posicionados e com o adesivo já depositado, os gabaritos foram levados à prensa hidráulica com objetivo de garantir uma pressão uniforme sobre a colagem.

Figura 57 - Gabarito de aço para colagem de juntas coladas



FONTE: Arquivo do autor

4.1.5 Análise numérica e simulações em elementos finitos

As simulações em elementos finitos foram conduzidas no software ANSYS Workbench, versão 18.1, utilizando o módulo de análise estrutural estática. Os modelos tridimensionais foram desenvolvidos utilizando o Software SolidWorks, em sua versão 2018, seus dados exportados em arquivos parasolid e carregados posteriormente para análise através do módulo de modelagem computacional do Ansys, SpaceClaim. Posteriormente foram geradas as malhas com seus devidos pontos de refinamento, definidas as condições de contorno e processada a solução.

4.1.5.1 Definição de Materiais

Alumínio e nanocompositos em resina AR260 foram definidos como materiais de comportamento linear e isotrópico. As propriedades do alumínio foram definidas com valores usuais disponíveis na própria base de dados do ANSYS, sendo o módulo de elasticidade $E=71$ GPa e coeficiente de Poisson $\nu=0,33$. As propriedades dos nanocompositos foram definidas pelos dados de caracterização mecânica.

Para análise numérica do comportamento da resina RQ-0120, do silicone branco, do silicone transparente e seus respectivos nanocompósitos, modelos hiperelásticos de Mooney-Rivlin, Ogden e Neo-Hookean foram utilizados. O emprego específico desses modelos foi feito de acordo com a sua compatibilidade com os níveis de deformações observados experimentalmente. O software Ansys 18.1 utiliza como dados de entrada os seguinte dados experimentais:

- Tensão Uniaxial
- Tensão Biaxial
- Cisalhamento Puro
- Tração Uniaxial
- Compressão Uniaxial
- Ensaio Volumétrico

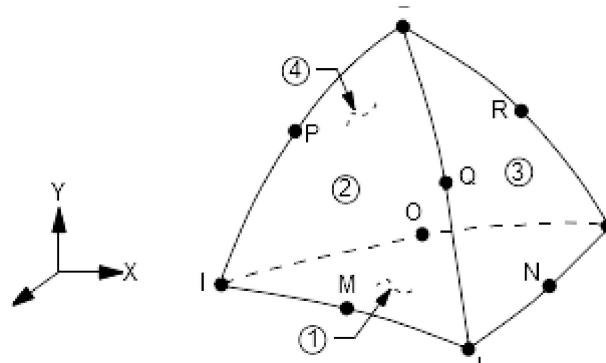
Para os modelos de Mooney-Rivlin e Ogden, foi necessário trabalhar com o ensaio de tensão uniaxial, que consiste em informações do comportamento do material durante toda a sollicitação uniaxial, desde a compressão até a tração. Para isso, as curvas de compressão e tração foram combinadas em um mesmo arquivo, de forma sequencial, adotando a seguinte convenção de sinais: sinal negativo para as deformações e tensões na compressão e sinal positivo para deformações e tensões na tração. As curvas foram combinadas adotando a seguinte referência: o corpo de prova CP-1 de tração, combinado com o corpo de prova CP-1 de compressão. Apesar de não haver uma ligação direta entre os dois corpos de prova, ambos são provenientes da mesma solução, e em tese não deve haver diferença na forma com que os corpos de prova dos ensaios foram combinados. O modelo de Neo-Hookean e mesmo o Modelo de Mooney-Rivlin de 2 parâmetros podem ser utilizados apenas com os dados provenientes dos ensaios de tração.

Depois de gerados, os modelos teóricos foram comparados, tendo como parâmetros o resíduo da regressão e a adaptação da curva ao comportamento mecânico dos dados de ensaios. A comparação foi feita entre os modelos de Mooney-Rivlin com 2, 3, 5 e 9 parâmetros, entre os modelos de Ogden de 1^a, 2^a e 3^a ordem, e entre o modelo de Neo-Hookean e o modelo de Mooney-Rivlin de 2 parâmetros, respeitando sempre as limitações de cada modelo. Sendo assim, o modelo de Mooney-Rivlin, foi utilizado para modelar o comportamento mecânico dos grupos em silicone branco, Ogden foi utilizado para modelar o comportamento dos grupos em silicone alimentício transparente, e Neo-Hookean e Mooney-Rivlin de 2 parâmetros para os grupos em epóxi flexível.

4.1.5.2 Geração de Malha

Para a geração da malha foi selecionado o elemento SOLID187 presente na biblioteca nativa do software ANSYS. Este elemento permite um comportamento quadrático muito adaptável a modelos com malhas irregulares. O SOLID187 é um elemento tetraédrico definido por 10 nós, cada um com 3 graus de liberdade, sendo estes as translações nas direções nodais X, Y e Z. Possui capacidade de simular problemas de plasticidade, hipereleasticidade, encruamento, fluência, grandes deflexões e grandes deformações. Sua formulação mista também permite simular deformações próximas as de materiais elastoplásticos incompressíveis e materiais hiperelásticos completamente incompressíveis. A figura 58 ilustra a forma básica deste elemento.

Figura 58 - Elemento SOLID 187



FONTE: Adaptado de Ansys User's Guide (2020)

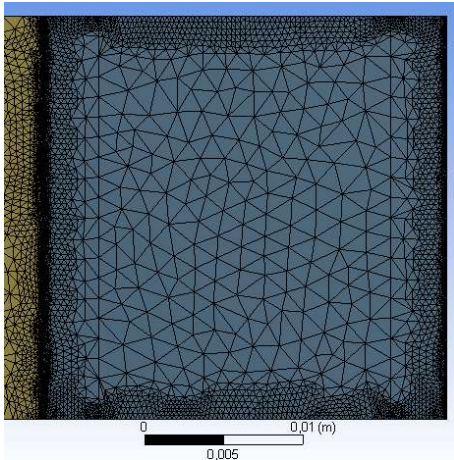
Devido à existência de geometrias extremamente pequenas e pontiagudas na camada adesiva (região de interesse da análise), originadas da penetração do nanocompósito pelos orifícios cônicos dos aderentes, optou-se pela geração de malha com tamanho de elementos governado pela função adaptativa do próprio software. Esta se mostrou a solução mais efetiva e rápida para a geração de malha. Foram então definidos como parâmetros a geração de uma malha fina para todo o modelo e o refinamento máximo das quatro faces laterais do adesivo e também de suas quatro arestas, situadas nas extremidades longitudinais da região de sobreposição da junta. Foi estabelecida também como parâmetro da geração de malha uma transição lenta de dimensões entre os elementos, a fim de evitar elementos extremamente deformados. A Tabela 6 mostra o numero total de nós e elementos gerados no modelo completo para as amostras coladas com AR-260, e a figura 59 e figura 60 mostram a densidade da malha gerada na superfície do adesivo.

Tabela 5: Relação do número total de nós e elementos gerados pela simulação para os diferentes modelos de juntas colados com o sistema AR-260.

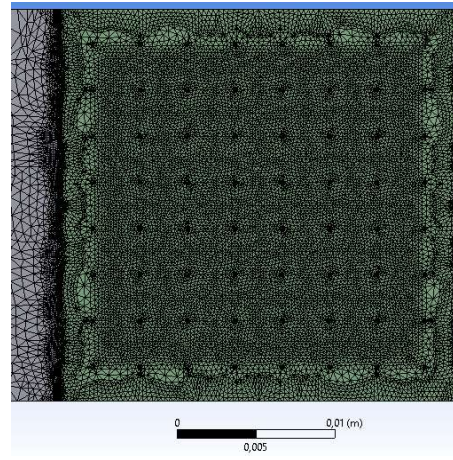
Numero do Modelo	Profundidade do furo (mm)	Numero de Nós	Numero de elementos
1	0	563343	397677
2	0,2	—	—
3	0,5	1036888	750388
4	1	1150195	838788
5	1,5	763346	550062

FONTE: Elaborado pelo autor

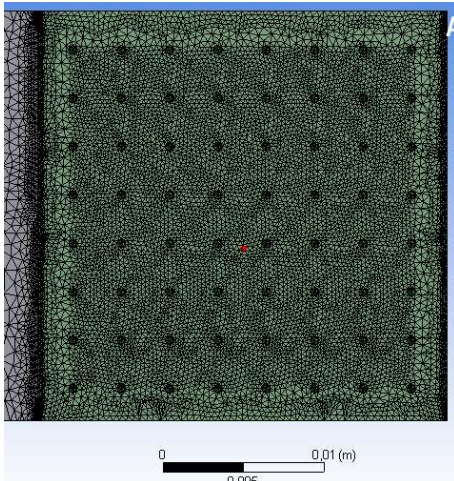
Figura 59 - Densidade de malha na superfície do adesivo: (a) Profundidade: 0,0 mm; (b) Profundidade: 0,5 mm; (c) Profundidade: 1,0 mm; (d) Profundidade: 1,5 mm.



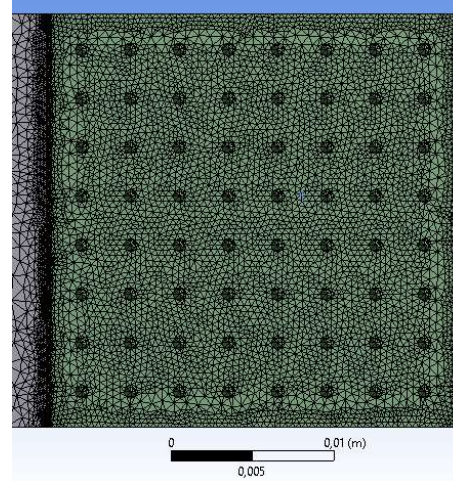
(a)



(b)



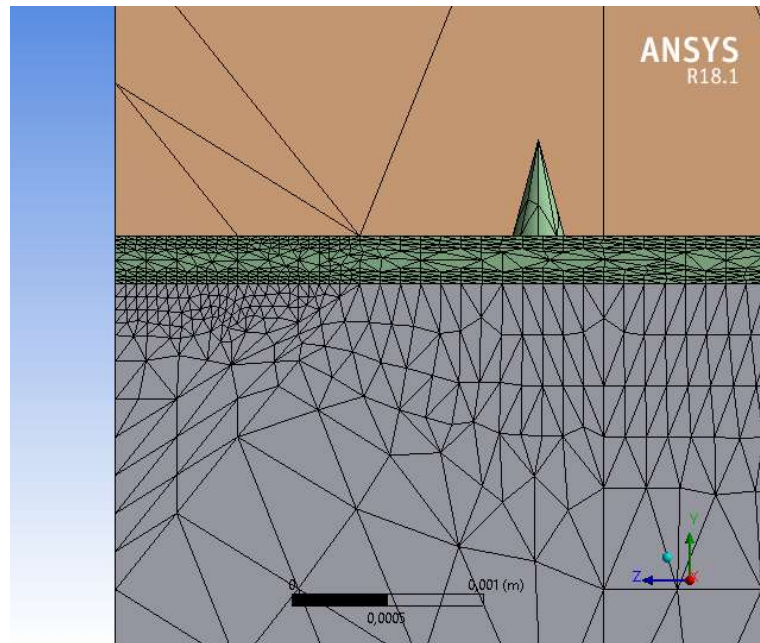
(c)



(d)

FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 60 - Densidade de malha na superfície frontal da camada adesiva

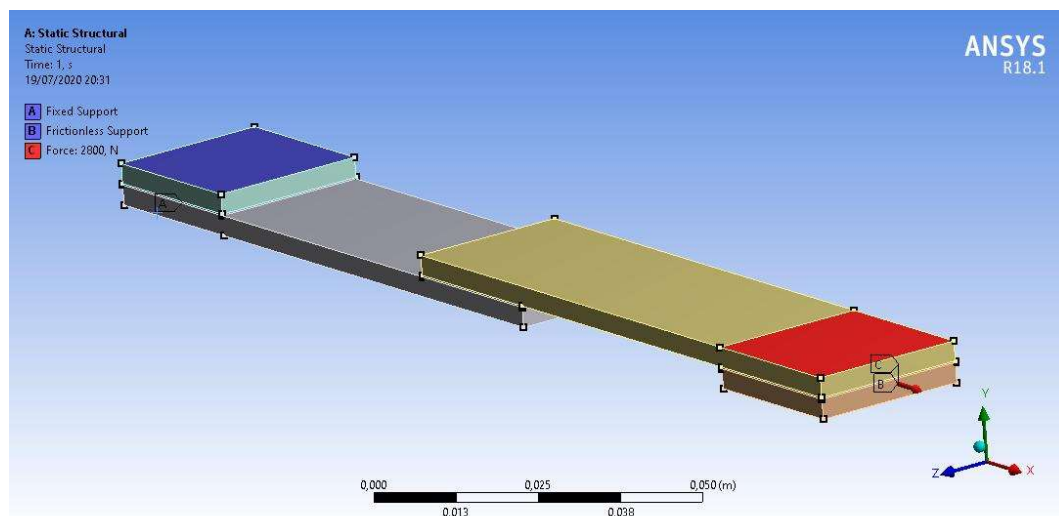


FONTE: Elaborado pelo autor

4.1.5.3 Condições de contorno

As condições de contorno foram estabelecidas de forma a melhor corresponder aos esforços sofridos pelas juntas durante o ensaio real de tração. A figura 61 mostra as condições de carregamento impostas.

Figura 61 - Simulação numérica: condições de contorno das juntas coladas



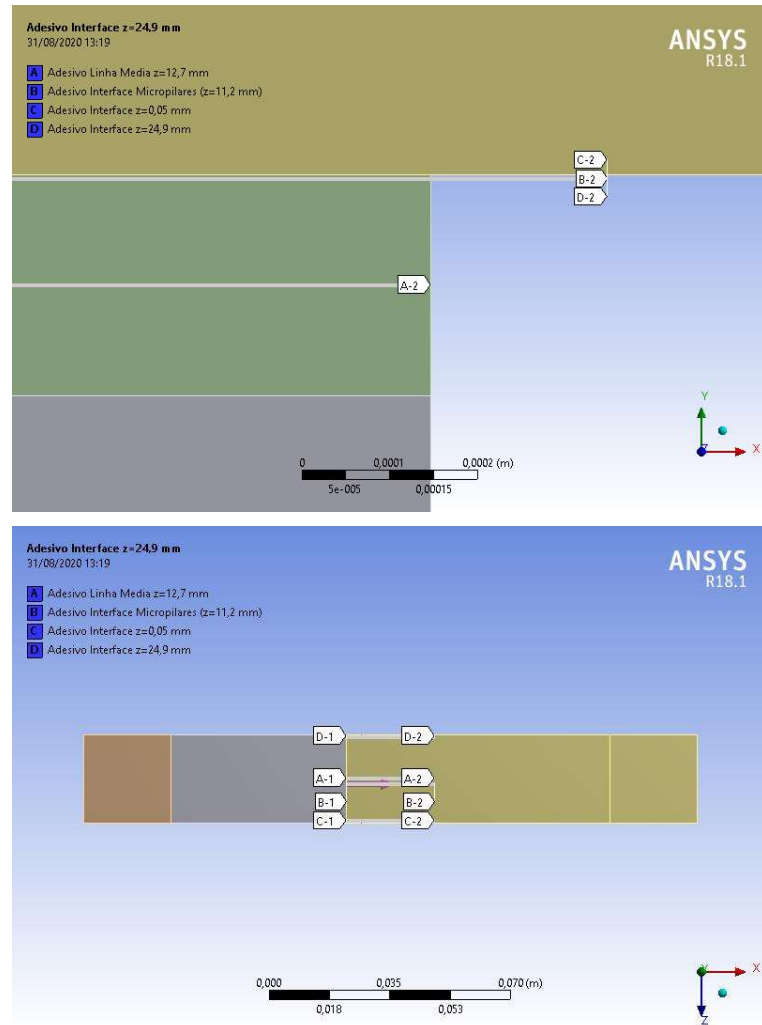
FONTE: Elaborado pelo autor

A região em roxo (tanto superior como inferior) foi definida como um suporte fixo, ou seja, com deslocamento restrito a zero em todos os seus graus de liberdade. Esta região representa parte das juntas presa às agarras fixas da máquina de tração. À região em vermelho foram aplicadas duas condições de contorno, uma representando as limitações impostas pela agarra móvel da máquina de tração e outra representando a força de tração aplicada. A agarra móvel foi representada por um suporte deslizante sem atrito, o qual restringe apenas o deslocamento normal à superfície, neste caso representado pelo eixo Y do modelo. E a tração foi definida como uma força atuante na direção X, cuja magnitude foi definida a partir do melhor resultado de resistência mecânica obtido experimentalmente.

4.1.5.4 Análise de Tensões

A análise tensões foi conduzida observando o comportamento de toda superfície do adesivo, planos e seções, além de locais de interesse para a compreensão dos fenômenos ocorridos. Segmentos para as análises de tensões foram criados de acordo com a necessidade. Toda a análise de distribuição de tensões na interface foi realizada no interior da camada adesiva a 0,05 mm da interface superior, como mostrada pelas indicações B-2, C-2, D-2 na figura 62. Foram realizadas análises das tensões interfaciais em quatro pontos através da largura da junta: $z=0,5$ mm (C1-C2), $z=12,7$ mm (A1-A2), $z=24,9$ mm (D1-D2) e $z=11,2$ mm (B1-B-2, sob uma fileira de micropilares). As tensões também foram avaliadas quanto ao plano médio da camada adesiva como mostrado pela indicação A-2 na figura 62.

Figura 62 - Linhas de distribuição de tensões a serem analisadas nas simulações



FONTE: Elaborado pelo autor

5 RESULTADOS

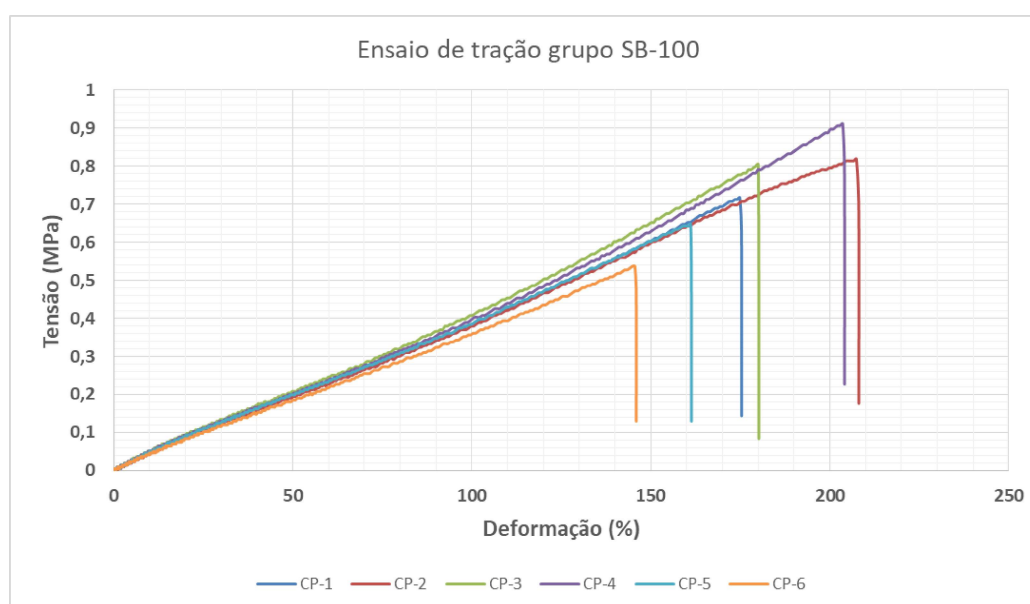
Na primeira fase de testes foram caracterizadas e analisadas as propriedades mecânicas dos quatro sistemas poliméricos selecionados e seus respectivos nanocompósitos. As respectivas análises são discutidas a seguir.

5.1 Silicone Branco

5.1.1 Ensaio de Tração e compressão

Os ensaios de tração e compressão, para os grupos baseados em silicone branco, apresentaram boa reprodutibilidade de forma geral. Apesar das variações apresentadas pelos grupos, quanto à deformação e tensão máximas, o comportamento geral da curva $\sigma \times \epsilon$ manteve-se quase inalterado para os seis grupos testados. As figuras 63 e 64 apresentam os gráficos característicos obtidos para os ensaios de tração e compressão dos grupos em matriz de silicone branco.

Figura 63 - Curvas dos ensaios de tração. Grupo SB-100



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 64 - Curvas dos ensaios de compressão. Grupo SB-100



FONTE: Elaborado pelo autor

Como pode ser visto, apesar de uma dispersão quanto à deformação e à tensão máxima apresentada pelos corpos de prova de tração, o comportamento geral da curva permaneceu praticamente inalterado. Para os corpos de prova de compressão praticamente não houve variações. Este comportamento foi característico de todos os conjuntos em silicone branco.

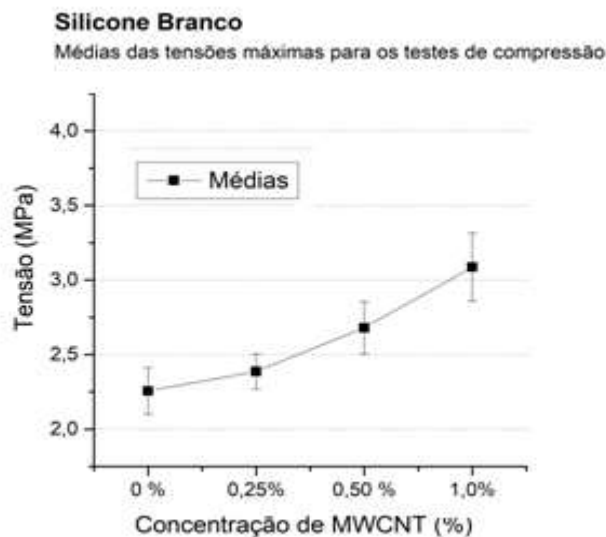
Análises estatísticas mostraram que a dispersão de MWCNT no silicone aumentou consideravelmente sua resistência durante a compressão, como mostrado na figura 65. Pode-se observar um aumento de 38,8% na tensão máxima alcançada pelo grupo SB-100 quando comparado ao grupo de silicone puro. Os corpos de compressão foram submetidos a uma deformação máxima de 61,5% e mesmo assim permaneceram dentro do regime elástico, apresentando recuperação total de sua forma original.

Esse aumento na tensão máxima se justifica na necessidade de maior carga para se comprimir a fase rígida introduzida na matriz. Além disso, a presença dessa fase, devido a sua grande rigidez, pode ter levado a uma maior restrição ao deslocamento das cadeias poliméricas. Originalmente elastômeros possuem baixa quantidade de ligações cruzadas, o que é caracterizado por sua grande capacidade de deformação.

Essa hipótese ganha mais força quando se analisa os dados de deformação máxima na ruptura para os ensaios de tração. Existe uma tendência na diminuição dos valores médios de deformação na ruptura com o aumento da concentração de MWCNT, como pode ser visto na

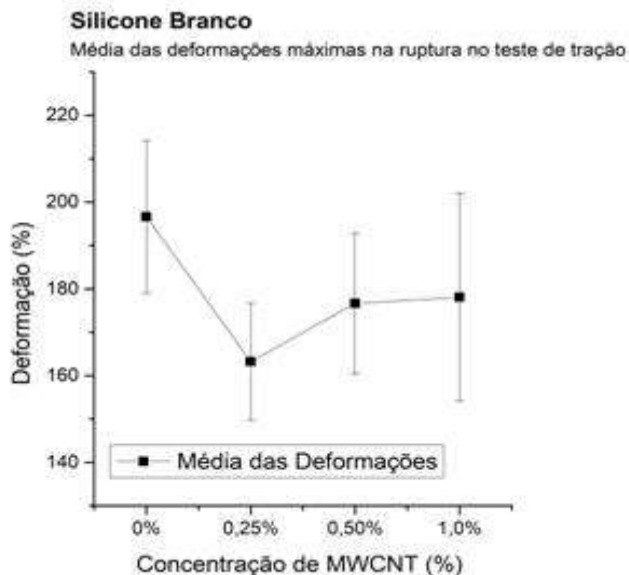
figura 66. Para o grupo com 1,00% de MWCNT essa redução chegou a 11,5%, quando comparado ao grupo de controle.

Figura 65 - Silicone Branco: Médias das tensões em compressão



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 66 - Silicone Branco: Médias das deformações máximas na ruptura.

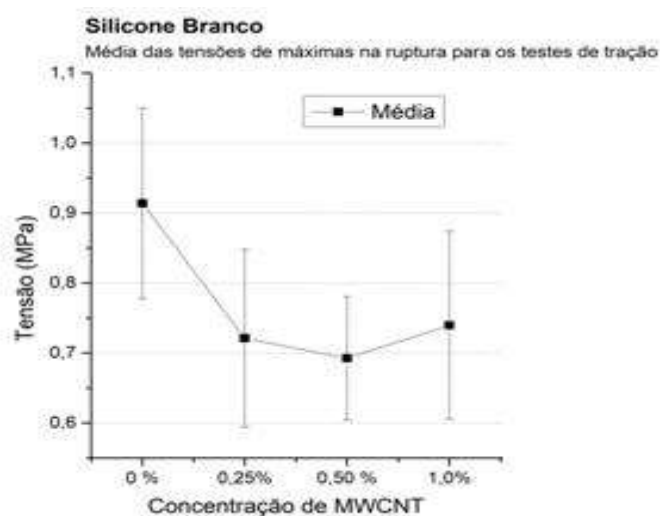


FONTE: Elaborado pelo autor

Ao analisar os resultados das tensões máximas na ruptura para os ensaios de tração, também é possível observar uma tendência à queda nos seus valores médios à medida que a concentração de nanotubos aumenta, como mostrado na figura 67. Apresentando sua redução

máxima para o grupo SB-050, onde houve uma queda de 24,21% em relação ao grupo SB-000. Acredita-se que a rigidez elevada da nanoestrutura em contraste com alta flexibilidade da matriz pode ter induzido uma região de interface frágil, suscetível a concentradores de tensões. Caso essa hipótese realmente tenha ocorrido, provavelmente a falha na ruptura, que apesar das grandes deformações permaneceu frágil (figura 68), propagou-se pelos contornos dos MWCNT.

Figura 67 - Silicone Branco: Médias das tensões máximas na ruptura.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 68 - Regiões de falha SB-100

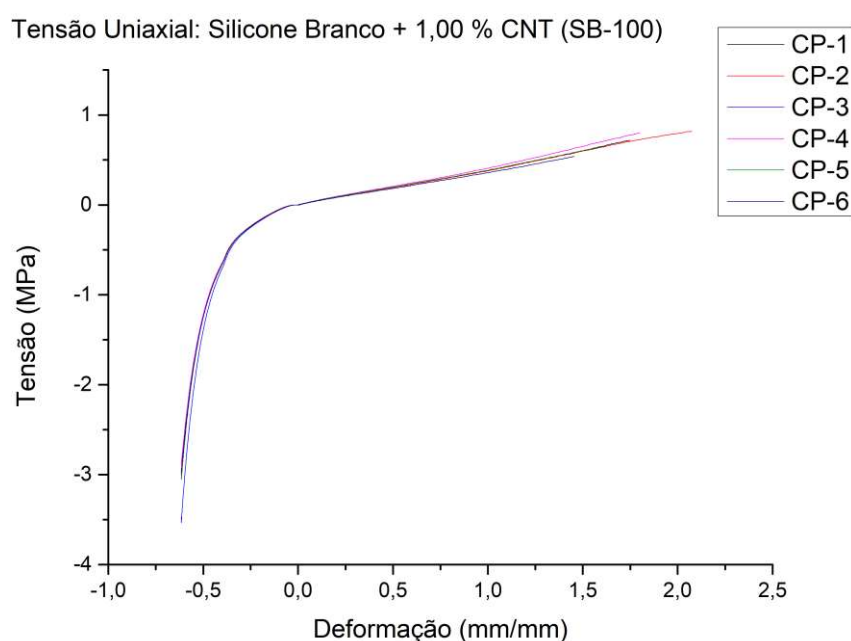


FONTE: Elaborado pelo autor

5.1.2 Tensão uniaxial e modelos hiperelásticos

Para a utilização dos modelos hiperelásticos de Mooney-Rivlin no software Ansys foi necessário, primeiramente, obter as curvas de tensão uniaxial dos grupos analisados. Estas curvas foram obtidas a partir da combinação dos dados dos ensaios de tração e compressão. O resultado pode ser visto na figura 69, que mostra as curvas de tensão uniaxial para o grupo SB-100. Essas curvas também são características dos demais grupos.

Figura 69 - Tensão uniaxial. Grupo SB-100



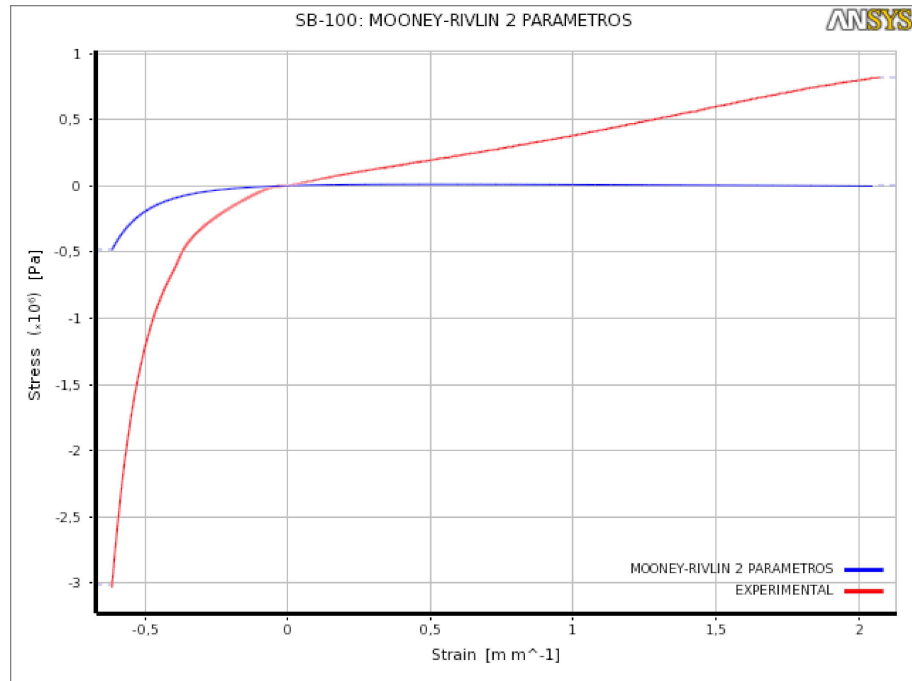
FONTE: Elaborado pelo autor

Como é possível observar pelo gráfico, as curvas apresentaram excelente reprodutibilidade. Sendo assim, foi escolhida uma curva representativa do comportamento do grupo e a partir dela aplicados os modelos hiperelásticos. Esse procedimento foi repetido para os demais grupos. Para o grupo SB-100, a curva escolhida foi a CP-2.

Como relatado na metodologia o modelo de Mooney-Rivlin foi aplicado para modelar o comportamento dos grupos em silicone branco. A escolha foi feita baseado na faixa de aplicação do modelo que é condizente com o comportamento experimental observado. Os

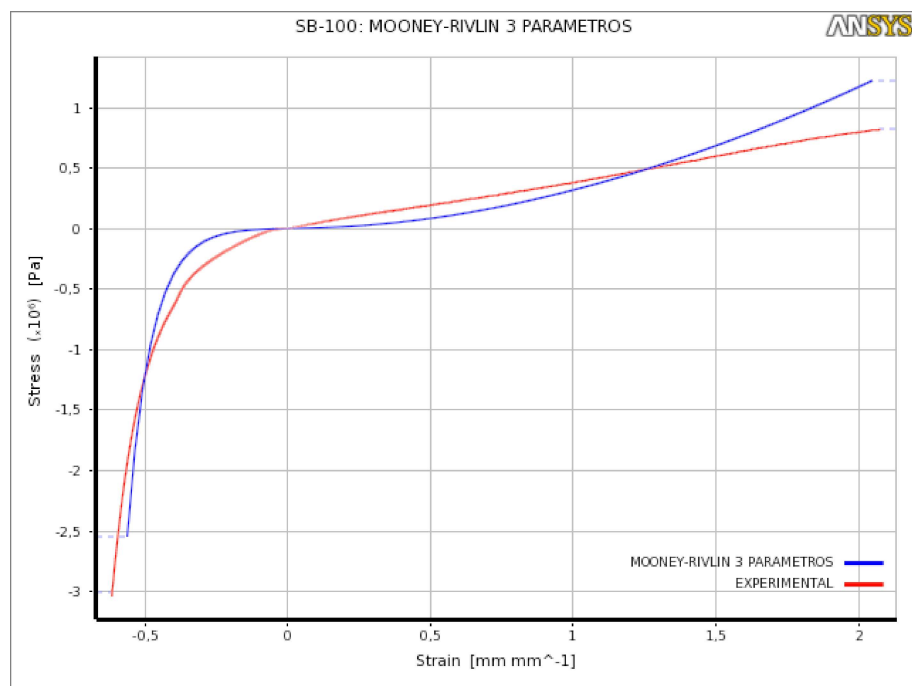
gráficos das figuras 70 até 73 apresentam as regressões feitas utilizando os modelos de Mooney-Rivlin de 2, 3, 5 e 9 parâmetros respectivamente.

Figura 70 - SB-100: Mooney-Rivlin para 2 parâmetros.



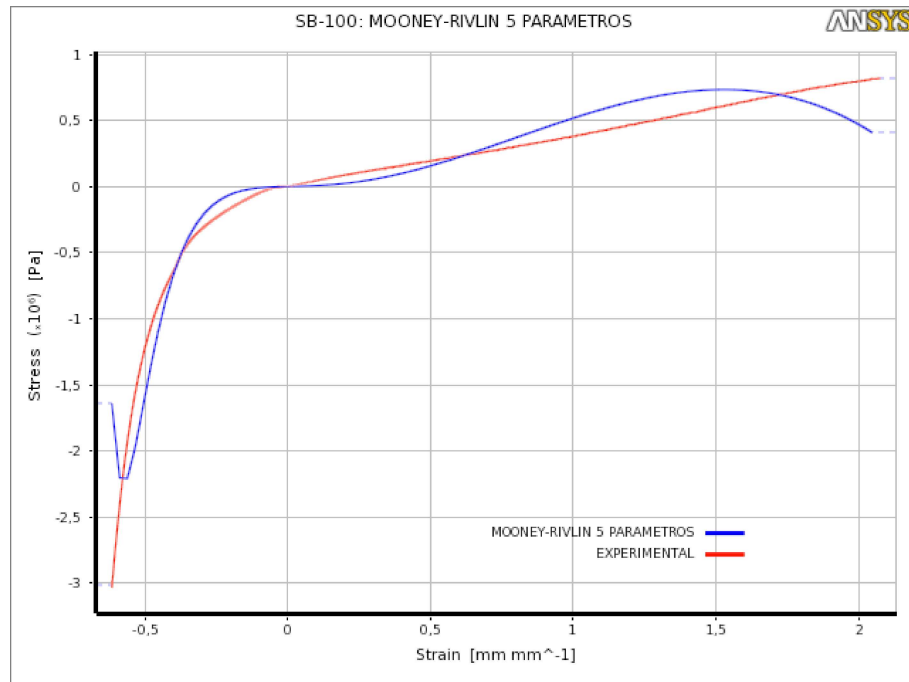
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 71 - SB-100: Mooney-Rivlin para 3 parâmetros



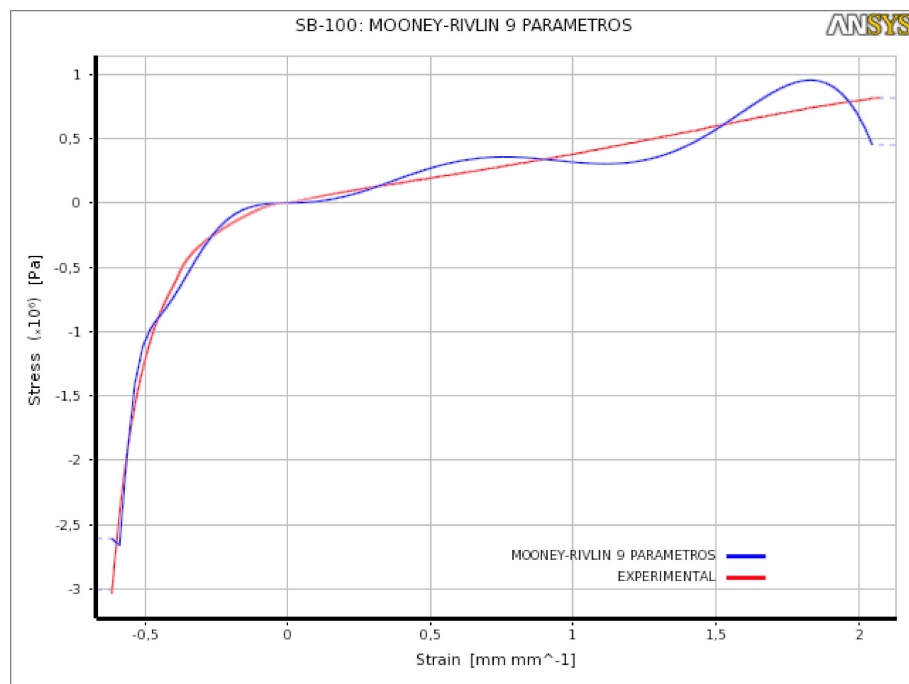
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 72 - SB-100: Mooney-Rivlin para 5 parâmetros



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 73 - Mooney-Rivlin para 9 parâmetros

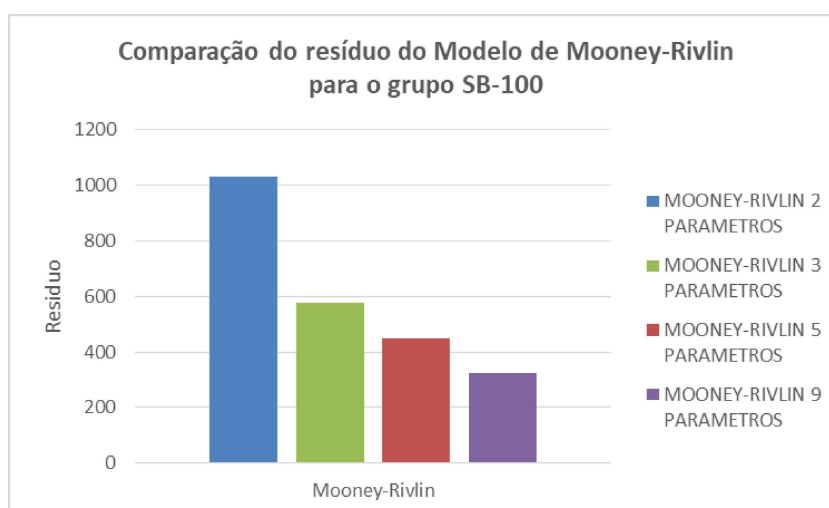


FONTE: Elaborado pelo autor

Analisando o gráfico de resíduos apresentado na figura 73, observa-se que as regressões de 5 e 9 parâmetros mostraram os menores valores. Porém ao comparar os gráficos das regressões com a curva experimental, nota-se que ambos os comportamentos destoam

muito do que foi observado em ensaios. Sendo assim, optou-se nesse caso por utilizar em futuras simulações Mooney-Rivlin para 3 parâmetros, uma vez que esse mostrou-se mais próximo do comportamento real observado e com uma diferença relativamente pequena para os resíduos observados com 5 e 9 parâmetros.

Figura 74 - SB-100: Resíduos das regressões de Mooney-Rivlin



FONTE: Elaborado pelo autor

Essa mesma metodologia de análise foi aplicada para os demais grupos de silicone, os resultados das constantes obtidas para os modelos se encontram na tabela. 6. Para o silicone, de forma, geral as regressões de Mooney-Rivlin com 3 parâmetros apresentaram os melhores resultados

Tabela 6: Parâmetros das melhores regressões de Mooney-Rivlin para o silicone branco.

Parâmetros para Mooney-Rivlin para o silicone branco: melhores regressões				
	<i>SB-000</i>	<i>SB-025</i>	<i>SB-050</i>	<i>SB-100</i>
<i>Curva característica</i>	CP-3	CP-3	CP-4	CP-2
<i>Incompressibilidade D_1 (Pa^{-1})</i>	0	0	0	0
<i>Constante do Material C_{01} (Pa)</i>	-23808,18	-82026,84	-10183,82	303,89
<i>Constante do Material C_{10} (Pa)</i>	45480,04	103176,10	17822,17	9100,96
<i>Constante do Material C_{11} (Pa)</i>	30718,25	25395,47	38132,35	36272,09
<i>Resíduo</i>	508,38	666,58	605,44	576,474

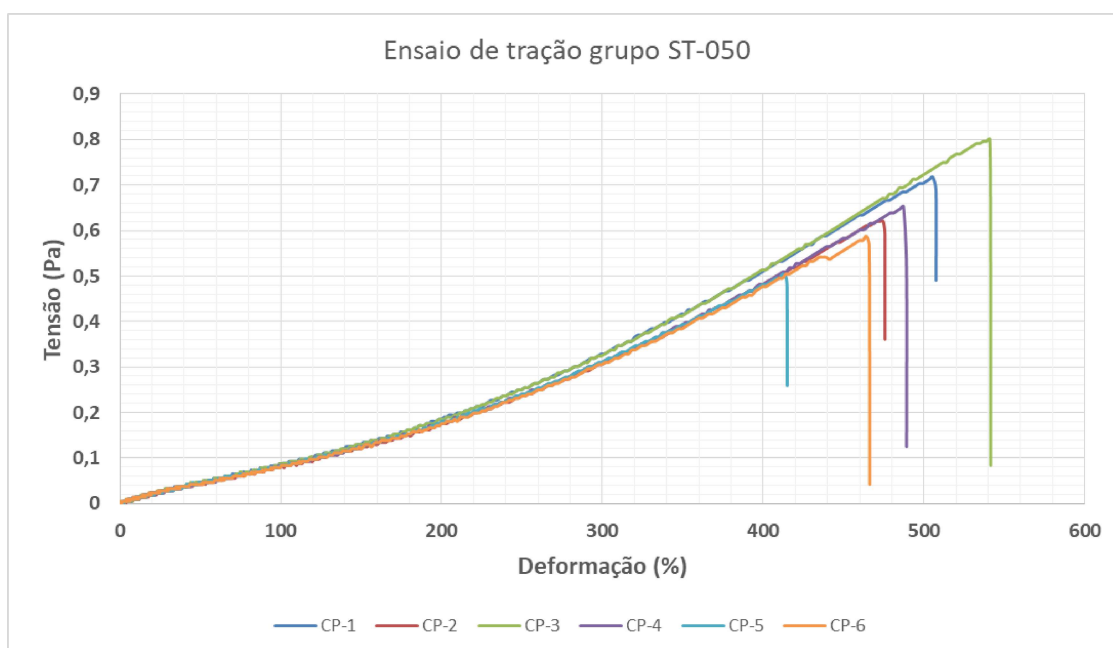
FONTE: Elaborado pelo autor

5.2 Silicone Alimentício Transparente

5.2.1 Ensaio de Tração e compressão

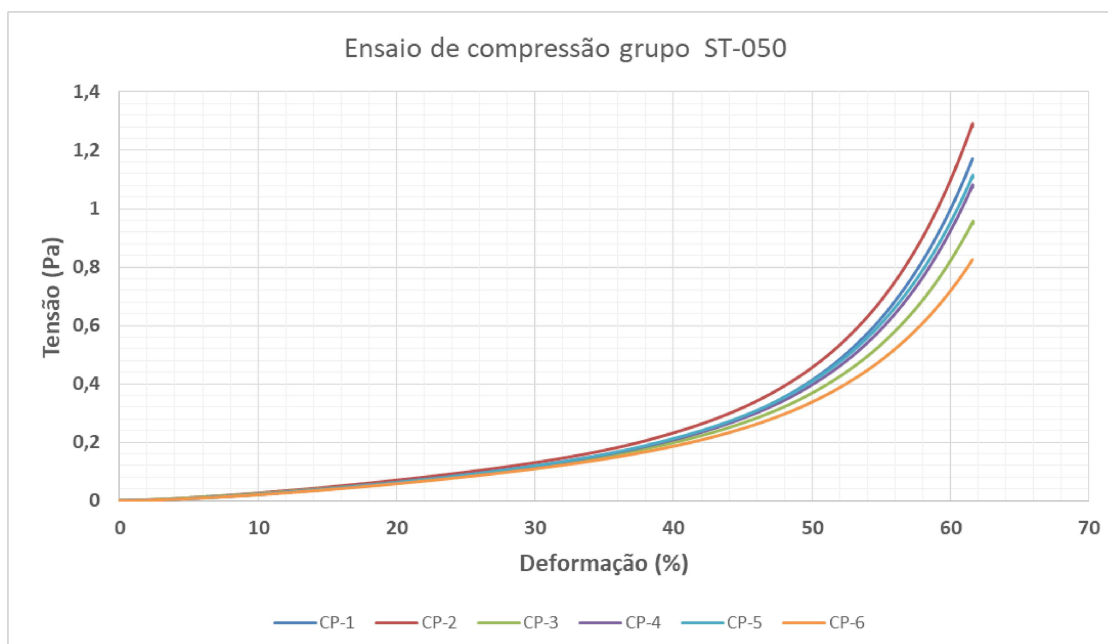
Assim como ocorreu para os grupos de silicone branco, os grupos de silicone transparente também apresentaram uma boa reprodutibilidade nas curvas de tensão e deformação, tanto nos ensaios de tração quanto nos ensaios de compressão. Foi observada uma variação de tensão e deformação máximas na tração, porém o comportamento geral da curva se manteve constante. O comportamento mecânico típico apresentado por estes conjuntos pode ser observado nas figuras 75 e 76, as quais apresentam os gráficos dos ensaios de tração e compressão para o grupo ST-050, respectivamente.

Figura 75 - Curvas dos ensaios de tração. Grupo ST-050



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 76 - Curvas dos ensaios de compressão. Grupo ST-050

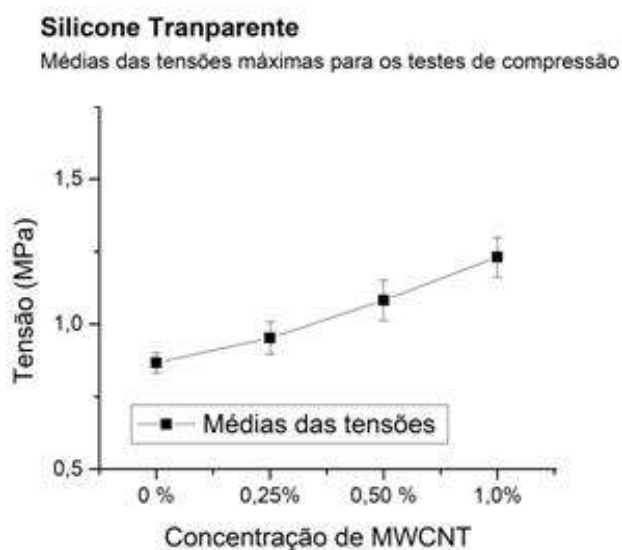


FONTE: Elaborado pelo autor

As análises estatísticas para os grupos testados de silicone transparente apresentaram uma tendência similar à apresentada pelos grupos de silicone branco. Observa-se nos ensaios de compressão (figura 77) um aumento considerável na carga necessária para se produzir a mesma deformação de 61,2%, à medida que as concentrações de MWCNT aumentam. Esse aumento foi máximo para o grupo ST-100 (cerca de 86,6 %) quando comparado ao grupo de controle.

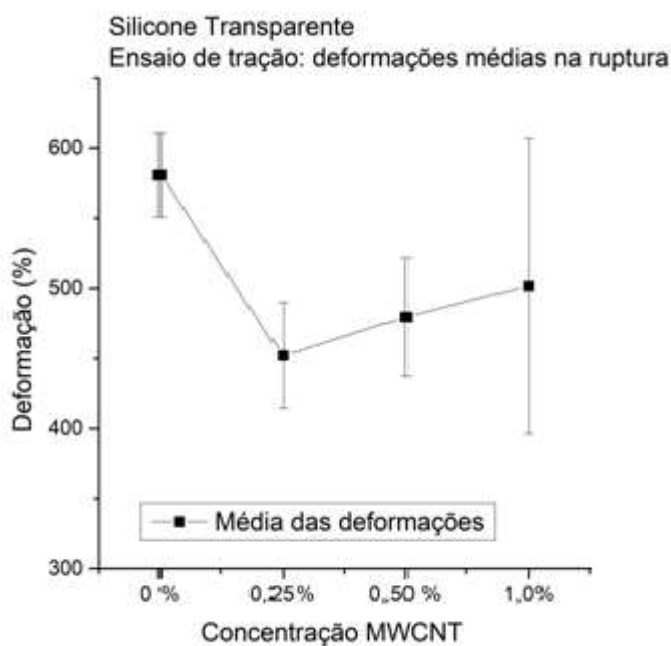
Possivelmente, devido à sua grande capacidade elástica (atingindo até 600% de deformação), este elastômero se mostrou mais sensível aos efeitos da adição de uma fase rígida durante o processo de compressão. Esses efeitos também podem ser observados, sobretudo, quando analisamos as médias da deformação até ruptura no ensaio de tração (figura 78). Neste caso, para o mesmo grupo ST-100, uma redução de 15,5% foi observada, além de um desvio padrão significativo. Condição que reforça a hipótese que os nanotubos foram capazes de criar uma barreira mecânica, limitando a movimentação das cadeias poliméricas, reduzindo sua capacidade de deformação.

Figura 77 - Silicone Transparente: Médias das tensões em compressão



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 78 - Silicone Transparente: Médias das deformações máximas na ruptura.

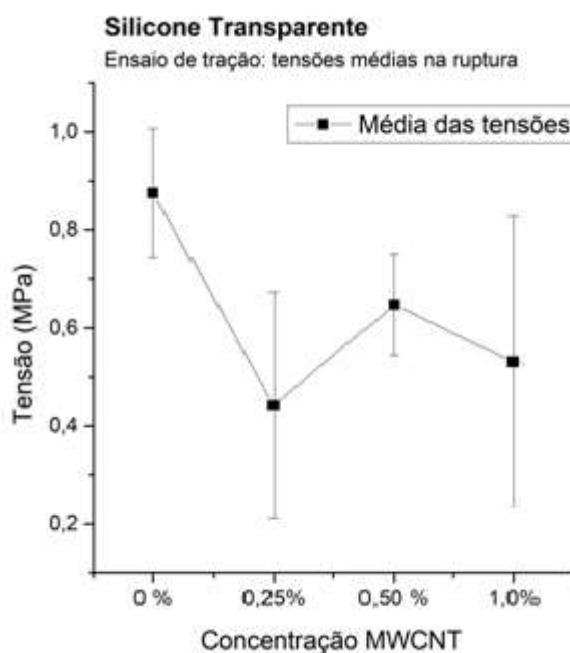


FONTE: Elaborado pelo autor

As tensões máximas na ruptura, durante o ensaio de tração, também mostraram uma tendência à redução à medida que a concentração de MWCNT aumentou (figura 79). A redução foi máxima para o grupo ST-025, onde os níveis de tensões mostraram-se cerca de 49,5% menores. Este resultado pode ter sofrido a influência da presença de aglomerados de

MWCNT (observados na figura 80), visíveis ainda a olho nu, e que claramente devem ter atuado como concentradores de tensões, indicando que melhorias no processo de dispersão serão necessárias em futuras pesquisas. Outro fator que corrobora com esta teoria é o crescente aumento da dispersão dos dados à medida que a concentração de MWCNT aumenta, sendo máxima para o grupo ST-100. Esta dispersão de dados pode estar relacionada justamente a concentradores de tensão aleatoriamente distribuídos, provocando falhas em níveis de tensões completamente diferentes. De qualquer forma, acredita-se que o mecanismo atuante aqui seja similar ao presente no silicone branco, onde a introdução de uma fase extremamente rígida em uma matriz muito flexível levou ao surgimento de uma interface mais suscetível à falha, muito possivelmente devido aos discrepantes níveis de deformação apresentado pelos dois materiais.

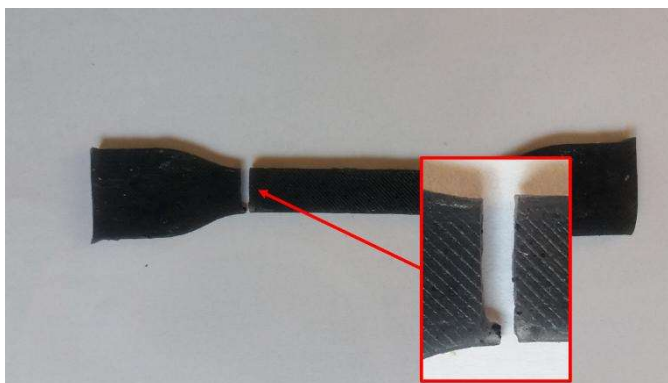
Figura 79 - Silicone Transparente: Médias das tensões máximas na ruptura.



FONTE: Elaborado pelo autor

As falhas, apesar dos níveis elevados de deformação, permaneceram frágeis, como pode ser visto na figura 80, onde pode ser observada a falha de um dos corpos de prova do grupo ST-025.

Figura 80 - Região de falha. Grupo ST-025

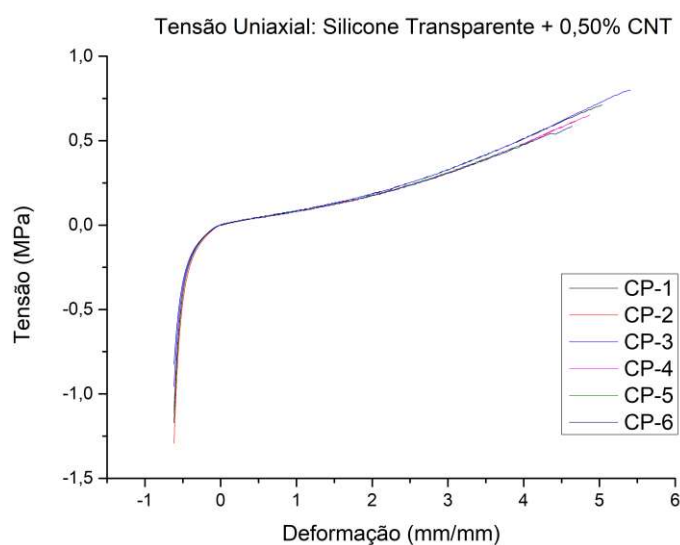


FONTE: Elaborado pelo autor

5.2.2 Tensão uniaxial e modelos hiperelásticos

Assim como para os modelos de Mooney-Rivlin, para a aplicação dos modelos de Ogden também foram obtidas as curvas de tensão uniaxial a partir dos dados experimentais de tração e compressão. O resultado da combinação de ambos pode ser visto na figura 81, onde são mostradas as curvas de tensão uniaxial para os corpos de prova do grupo ST-050. De forma geral essas curvas são bem características de todos os grupos do silicone transparente, variando apenas os valores de tensão e deformação.

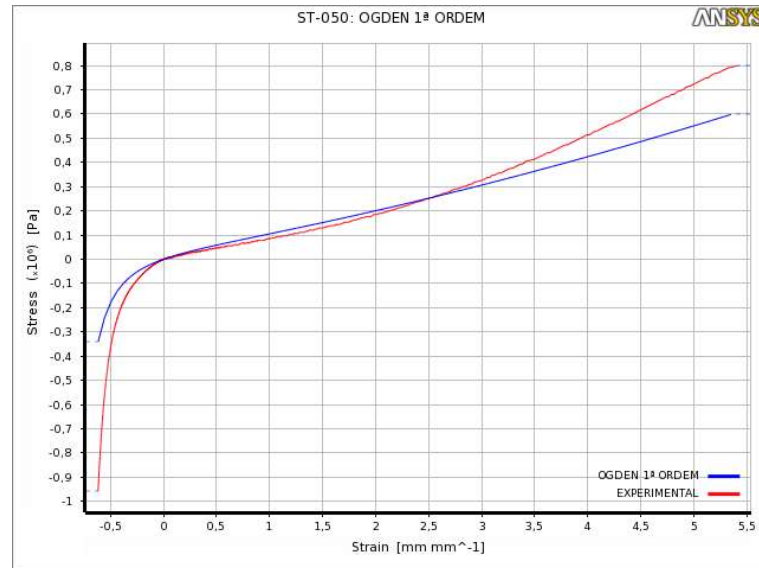
Figura 81 - Tensão uniaxial. Grupo ST-050



FONTE: Elaborado pelo autor

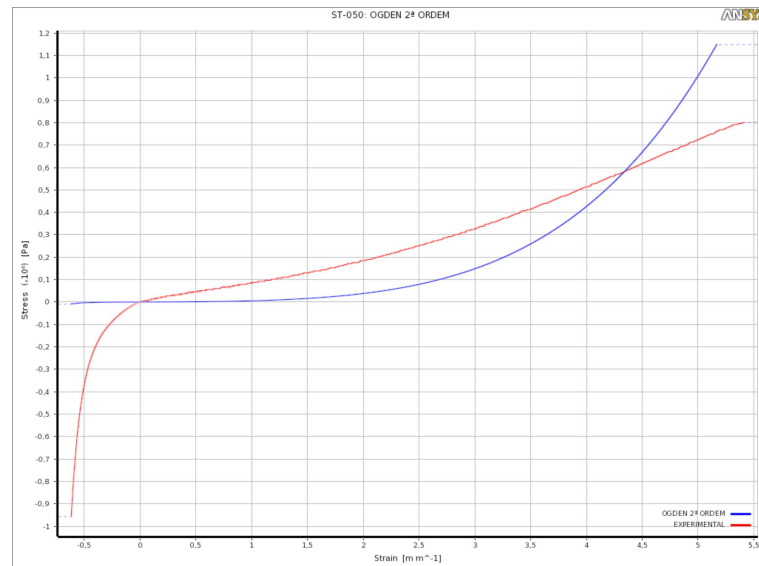
Os gráficos mostrados nas figuras 82 até 84 apresentam os resultados das regressões para os modelos de Ogden de 1ª ordem, 2ª ordem e 3ª ordem, para o grupo ST-050 respectivamente.

Figura 82 - SB-100: Modelo de Ogden 1ª ordem



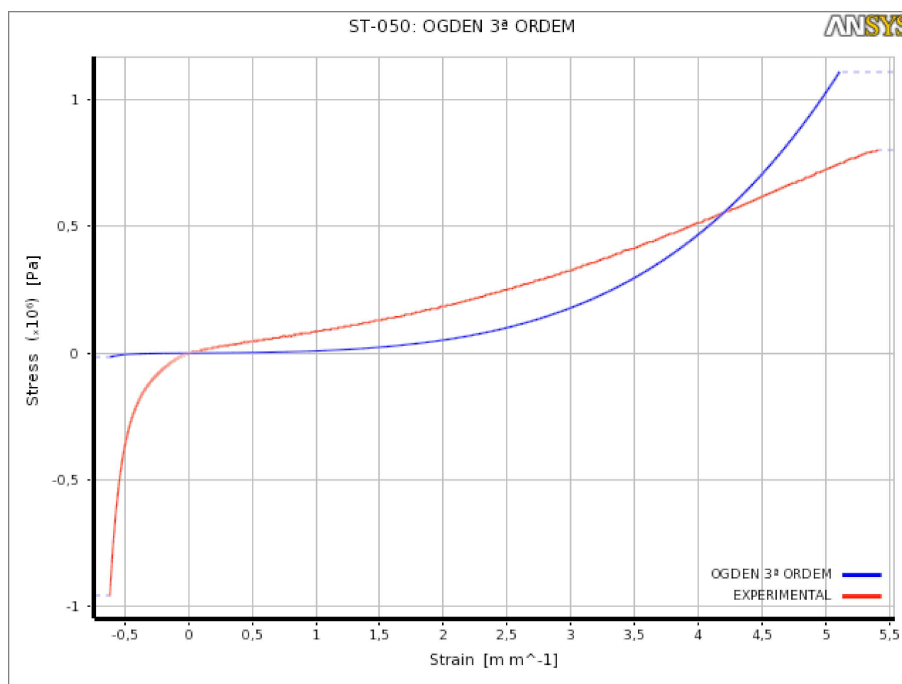
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 83 - Modelo de Ogden 2ª ordem



FONTE: Elaborado pelo autor

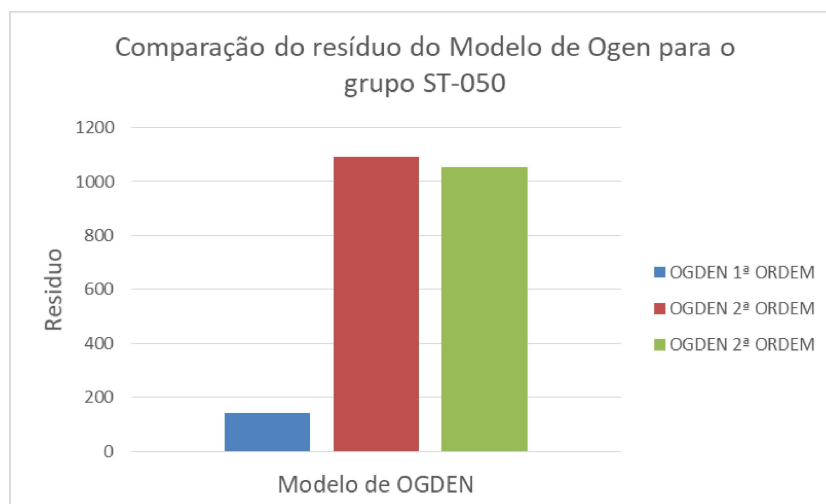
Figura 84 - Modelo de Ogden 3ª ordem



FONTE: Elaborado pelo autor

Podemos observar pelas figuras 82 até 84, bem como pela análise dos resíduos na figura 85, que o modelo de Ogden de 1ª ordem foi o que melhor se adaptou aos dados experimentais. Este modelo, de modo geral, foi o que melhor se adaptou a todos os grupos de silicone transparente. A principal diferença observada foram valores preditos levemente inferiores aos observados experimentalmente.

Figura 85 - Resíduos das regressões de Ogden



FONTE: Elaborado pelo autor

Essa mesma metodologia de análise foi aplicada para os demais grupos de silicone, os resultados das constantes obtidas para os modelos se encontram na tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros das melhores regressões de Ogden para o silicone transparente

Parâmetros para o modelo de Ogden para o silicone Transparente: melhores regressões				
	ST-000	ST-025	ST-050	ST-100
Curva Característica	CP-3	CP-4	CP-3	CP-2
Incompressibilidade D1 (Pa ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00
Constante do material α_1	2,81	2,81	2,44	2,90
Constante do material μ_1 (Pa)	28227,75	23015,55	42145,60	21593,45
Residuo	147,80	237,58	143,11	356,17

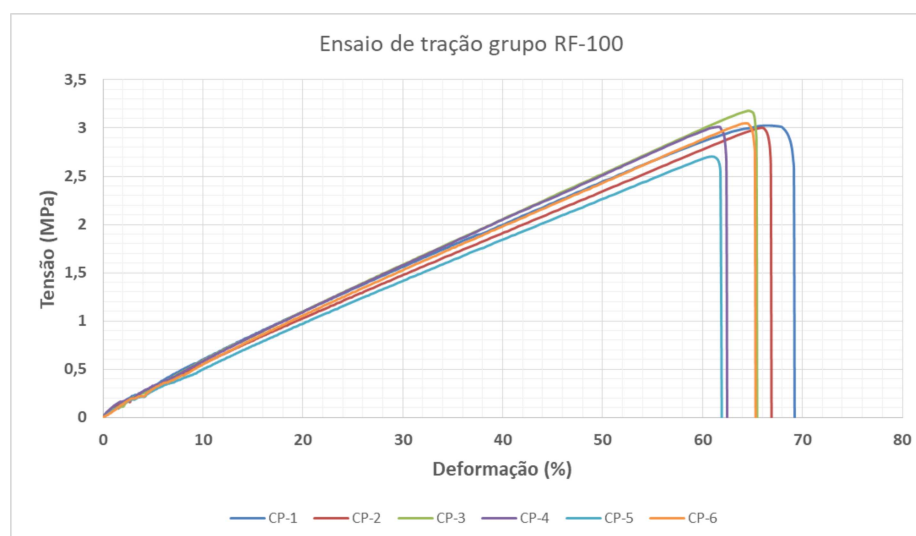
FONTE: Elaborado pelo autor

5.3 Resina Flexível RQ-0120

5.3.1 Ensaio de Tração e compressão

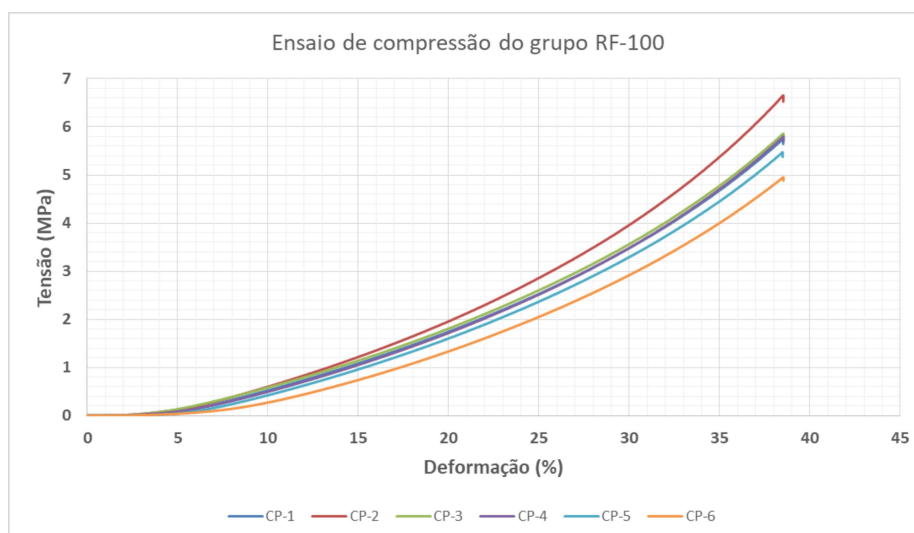
Os ensaios de tração e compressão apresentaram boa reprodutibilidade, uma dispersão dentro do esperado e comportamento mecânico similar aos outros conjuntos hiperelásticos já mencionados neste trabalho. Curvas obtidas para os ensaios de tração e compressão do grupo RF-100 se encontram nas figuras 86 e 87.

Figura86 - Ensaio de tração grupo RF-100



FONTE: Elaborado pelo autor

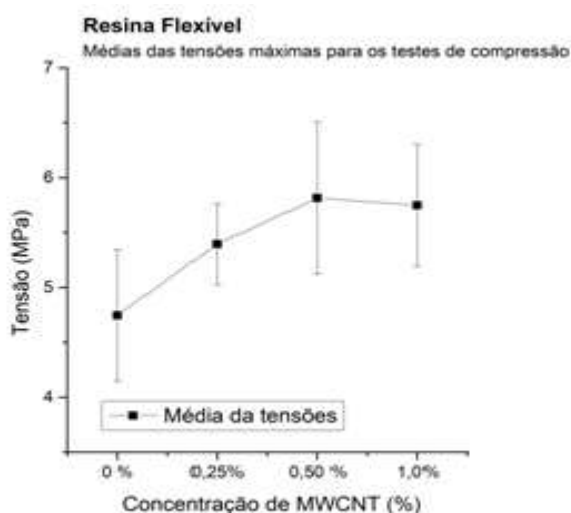
Figura 87 - Ensaio de compressão grupo RF-100



FONTE: Elaborado pelo autor

Assim como os demais grupos já analisados, pode-se observar no gráfico da figura 88, uma tendência ao aumento da rigidez do material com o aumento da concentração de MWCNT. Todos os grupos em resina foram submetidos a um deslocamento máximo de 5 mm (uma deformação de aproximadamente 38,4%), porém a tensão necessária para isto foi 23,15% superior para concentração de 1,00% de MWCNT (RF-100) em comparação à resina pura (RF-000).

Figura 88 - Resina flexível: médias das tensões máximas na compressão.



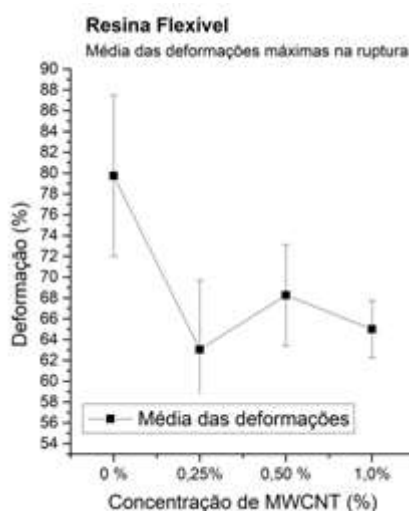
FONTE: Elaborado pelo autor

Ao analisar os resultados estatísticos do ensaio de tração, observamos a tendência de queda nos valores, tanto da tensão máxima, quanto para a deformação máxima na ruptura.

Observando o gráfico da deformação máxima na ruptura, apresentado na figura 89, nota-se uma redução de 23,07% na deformação final do grupo RF-100, comparado com o grupo RF-000. Acredita-se que o mecanismo de ação do MWCNT, aqui, seja similar ao ocorrido nos elastômeros analisados anteriormente, onde as nanoestruturas podem ter atuado como pontos de ancoragem entre as cadeias poliméricas restringindo seu deslocamento, reduzindo assim a capacidade de deformação do material.

É preciso destacar o comportamento inesperado do grupo RF-025, o qual apresentou valores muito baixos de tensão e deformação final na ruptura, muito destoante da tendência apresentada pelos demais grupos. Ao analisar mais detalhadamente os corpos de prova rompidos, é possível encontrar bolha presentes exatamente na região de falha de alguns deles, como mostrado na figura 91. Este fato possivelmente é o responsável pelo rompimento precoce dos corpos de prova.

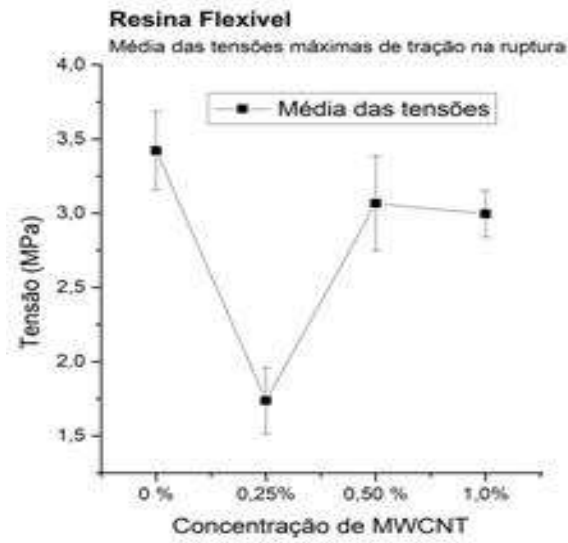
Figura 89 - Resina flexível: médias das deformações máximas na ruptura.



FONTE: Elaborado pelo autor

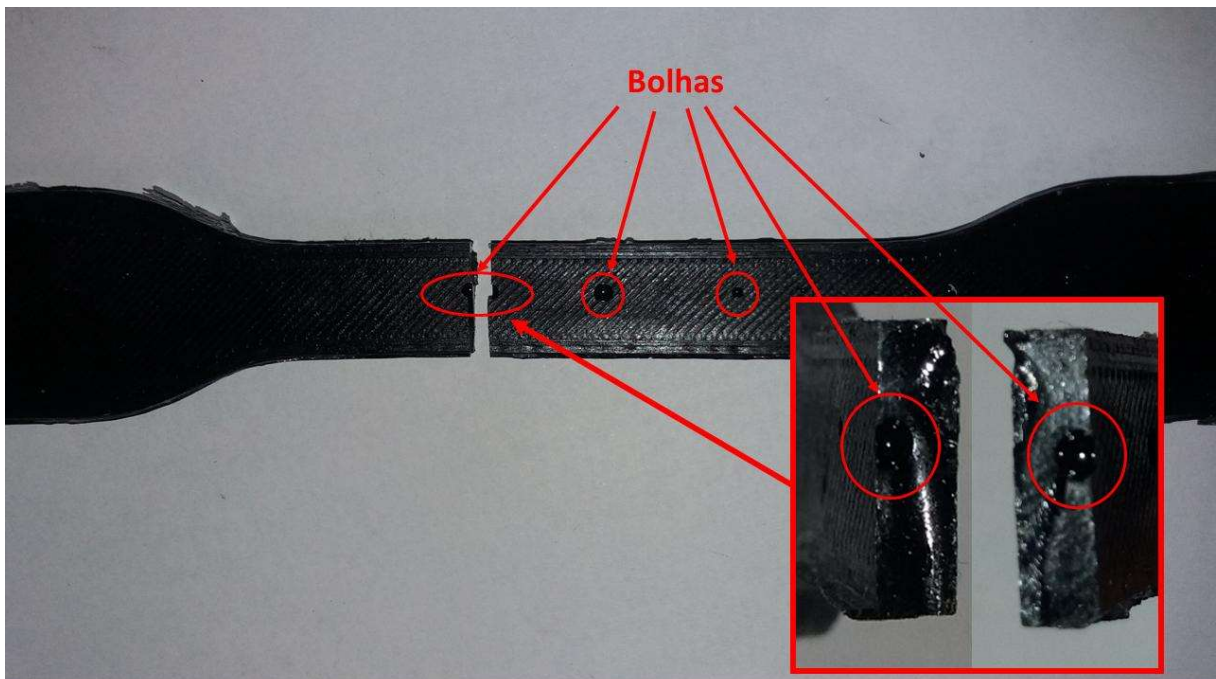
Analisando as tensões máximas na ruptura, apresentadas na figura 90, pode-se observar que apesar da tendência na diminuição da resistência final com o aumento da concentração de MWCNT mantêm-se, assim como para os grupos de elastômeros, neste caso, se deu de forma menos pronunciada. As reduções na resistência foram mais discretas, sendo a maior queda registrada para o grupo com 1,00% de MWCNT, cerca de 14,7%. Fato possivelmente explicado, por uma menor discrepância no comportamento (matriz/nanoestrutura), visto que a resina epóxi utilizada apresenta uma capacidade de deformação consideravelmente inferior às amostras de silicone testadas.

Figura 90 - Resina flexível: médias das tensões máximas na ruptura.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 91 - Região de fratura característica dos corpos de prova de tração do grupo RF-025



FONTE: Elaborado pelo autor

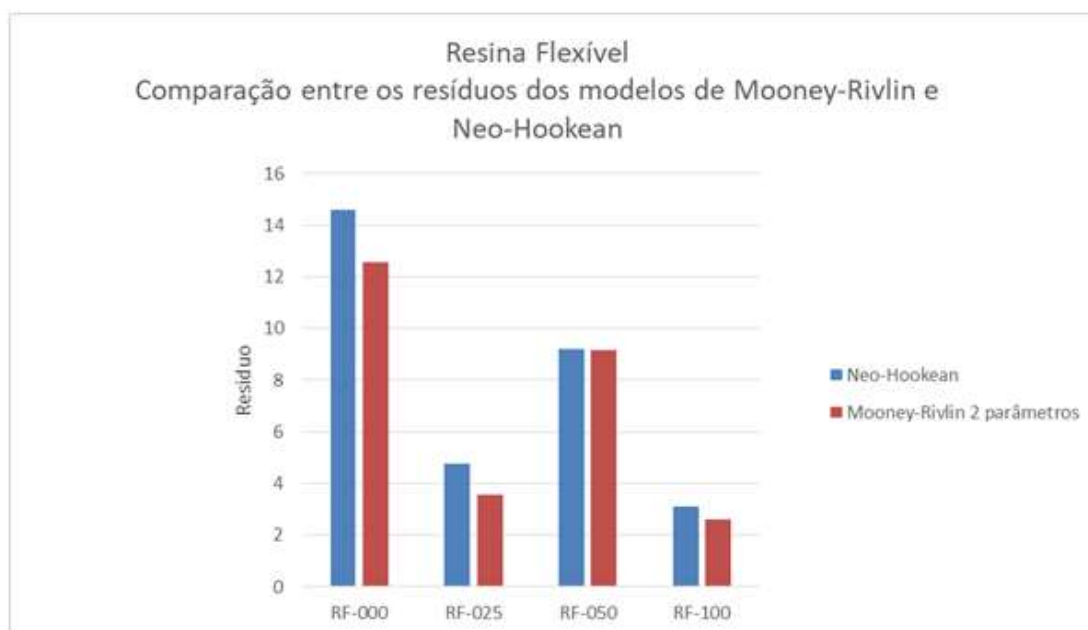
5.3.2 Modelo hiperelásticos de Neo Hookean

Para os grupos amostrais em resina, foram utilizados o modelo hiperelástico de Neo-Hookeane e o modelo de Mooney-Rivlin de 2 parâmetros, para estimar seu comportamento mecânico. Os modelos de Neo-Hookean e Mooney-Rivlin de 2 parâmetros não necessitam da utilização de dados de tensão uniaxial, podendo ser realizados apenas com as informações dos ensaios de tração. Assim sendo, foi selecionada uma curva característica de cada ensaio de tração e utilizada para a adequação dos modelos.

O gráfico da figura 92 apresenta os resíduos obtidos durante a regressão de cada grupo e modelo, enquanto as figuras 93 e 94 mostram o resultado obtido das regressões de Neo-Hookean e Mooney-Rivlin, respectivamente, para o grupo RF-100. As tabelas 8 e tabela 9 resumem os valores das constantes obtidas.

De modo geral, ambos os modelos de Neo-Hookean e Mooney-Rivlin de 2 parâmetros se ajustaram muito bem aos dados experimentais, sendo que para alguns grupos Neo-Hookean apresentou melhores resultados e para outros, Mooney-Rivlin 2 parâmetros obteve melhor desempenho.

Figura 92 - Resina Flexível: Resíduos das regressões



FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 8: Parâmetros do modelo de Neo-Hookean.

Parâmetros do modelo de Neo-Hookean				
	RF-000	RF-025	RF-050	RF-100
Curva Caraterística adotada	CP-2	CP-4	CP-6	CP-6
Incompressibilidade D_1 (Pa^{-1})	0,00	0,00	0,00	0,00
Módulo inicial de cisalhamento μ (Pa)	2307029,78	1898896,75	2115580,03	2115223,11
Resíduo	14,61	4,75	9,20	3,10

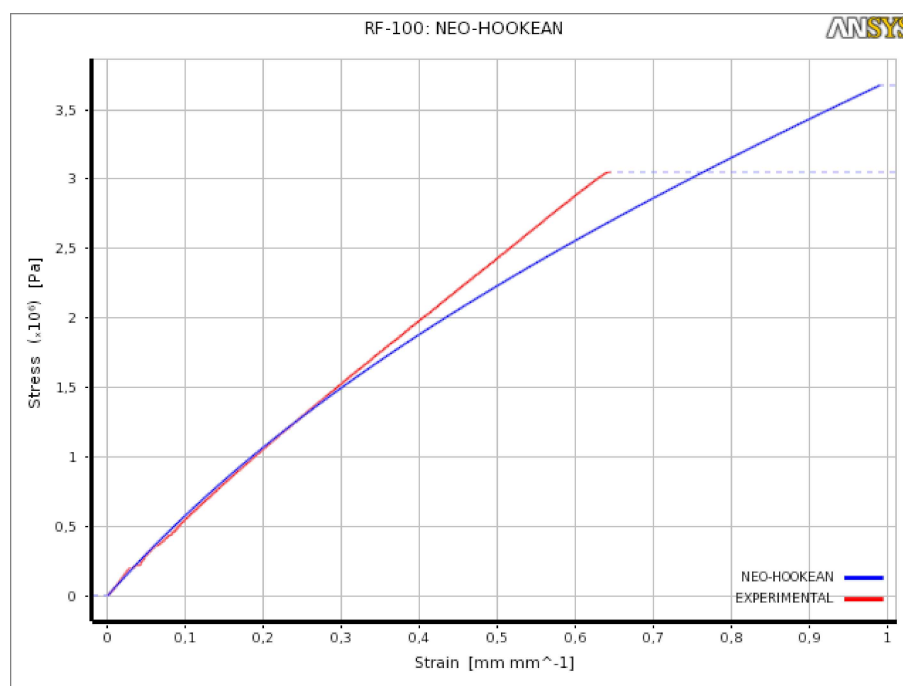
FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 9: Parâmetros do modelo de Mooney-Rivlin 2 Parâmetros

Parâmetros do modelo de Mooney-Rivlin 2 Parâmetros				
	RF-000	RF-025	RF-050	RF-100
Curva Caraterística adotada	CP-2	CP-4	CP-6	CP-6
Incompressibilidade D_1 (Pa^{-1})	0,00	0,00	0,00	0,00
Constante do Material C_{01} (Pa)	657497,83	573919,00	105788,33	-363790,74
Constante do Material C_{10} (Pa)	630604,44	437011,62	968946,31	1369200,40
Resíduo	12,58	3,57	9,15	2,60

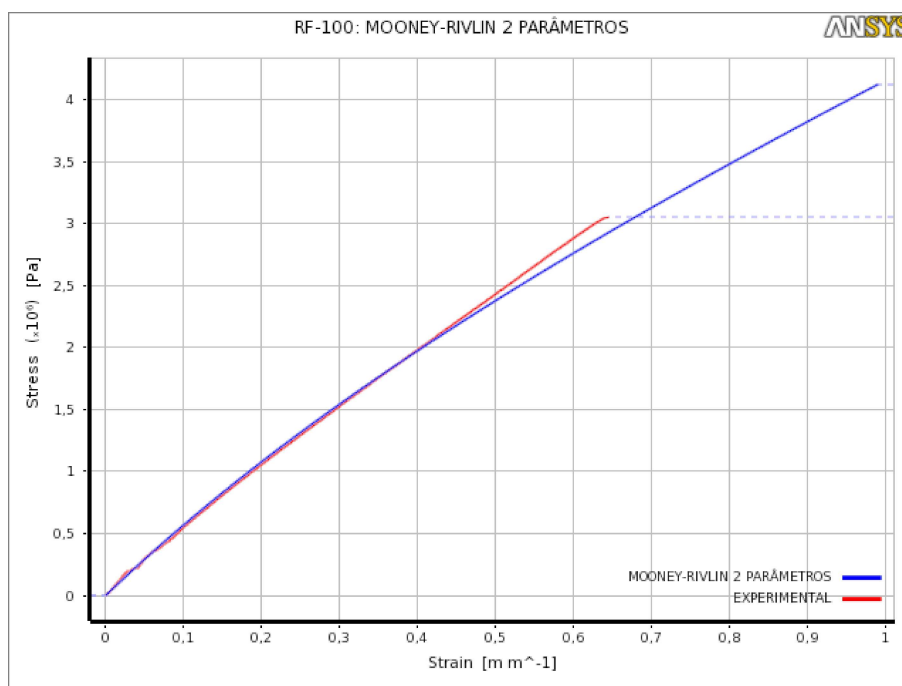
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 93 - Modelo Neo-Hookean para o grupo RF-100



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 94 - Modelo de Mooney-Rivlin de 2 parâmetros para o grupo RF-100



FONTE: Elaborado pelo autor

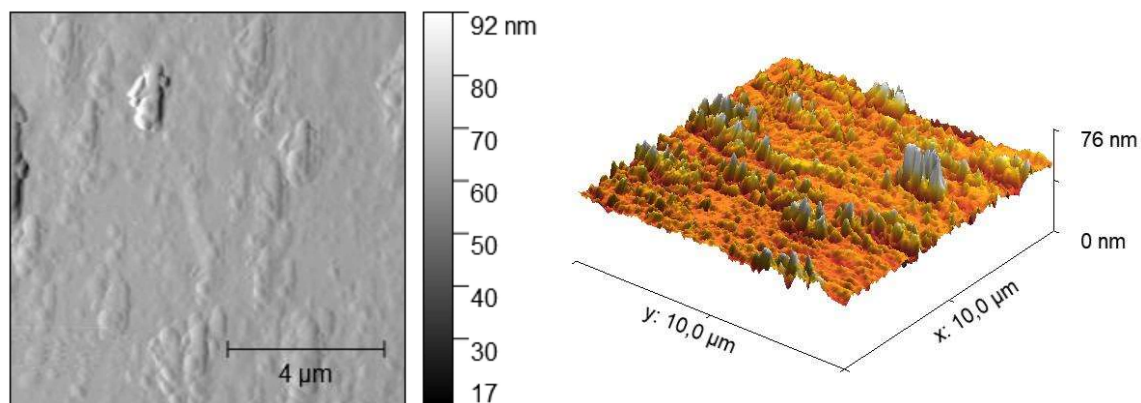
5.4 Resina Rígida AR-260

O comportamento macroscópico de resinas rígidas, como AR300 e AR260, já foram amplamente estudadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Mecânica de Compósitos da UFMG. Entre esses trabalhos, podemos citar com destaque o trabalho de Munhoz (2016), o qual investigou a influência da adição de MWCNT em um sistema epóxi AR300. Seus resultados mostraram um aumento de 23,5% na resistência final a tração para a concentração de 0,30%wt. de MWCNT. Obtendo valores de tensão de ruptura superiores a 40 MPa, mesmo para o grupo de controle.

De acordo com Oliver e Pharr (2004), os dados obtidos através das nanoindentações são apresentados através dos valores médios do módulo de elasticidade e dureza. O comportamento das curvas de carregamento e descarregamento, também pode fornecer uma ideia a respeito da homogeneidade do material estudado. Afinal, curvas com comportamento similar são indicadores de uma superfície homogênea. Porém, esta é uma análise apenas qualitativa. Até o momento, metodologias de análises quantitativas baseadas nos dados de nanoindentações, com o intuito de avaliar a homogeneidade de materiais, não estão disponíveis. Neste contexto, esta análise propõe uma metodologia com o intuito de avaliar quantitativamente a homogeneidade de materiais.

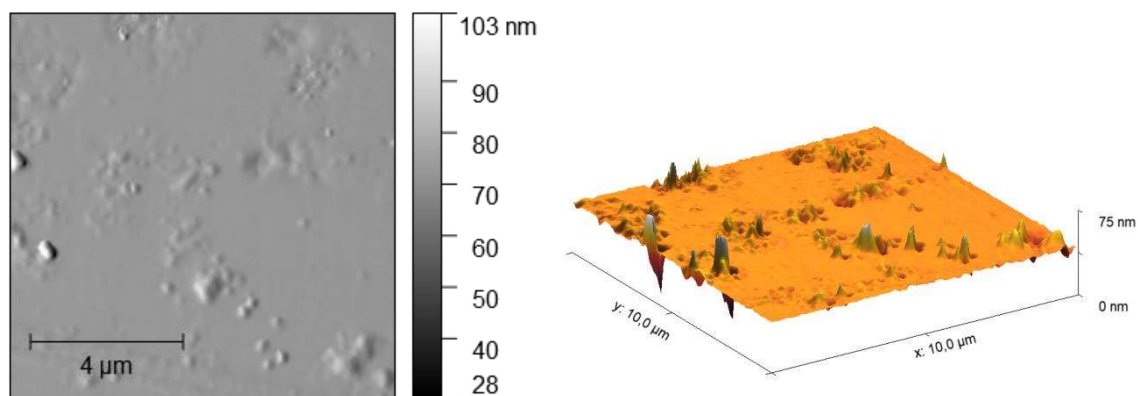
Antes da realização das nanoindentações, as amostras foram submetidas a microscopia de força atômica, a fim de avaliar a topologia das superfícies a serem analisadas. As figuras 95 a 98 mostram as imagens obtidas, enquanto a tabela 10 apresenta alguns dados sobre a condição superficial das amostras. De forma geral, as amostras mostraram boa qualidade superficial, com baixa rugosidade média, não sendo um fator comprometedor para as análises seguintes.

Figura 95 - Imagens AFM para amostra RR-000



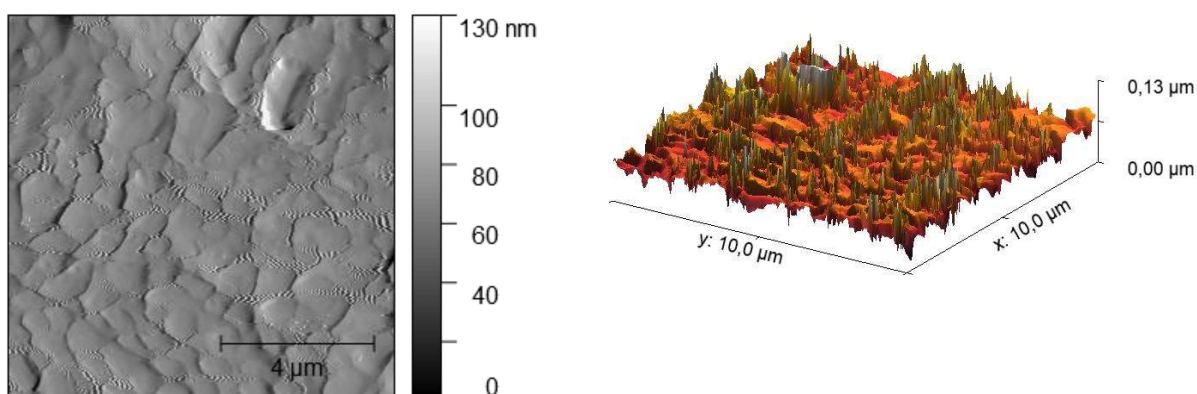
FONTE: Elaborado pelo Autor

Figura 96 - Imagens AFM para amostra RR-025



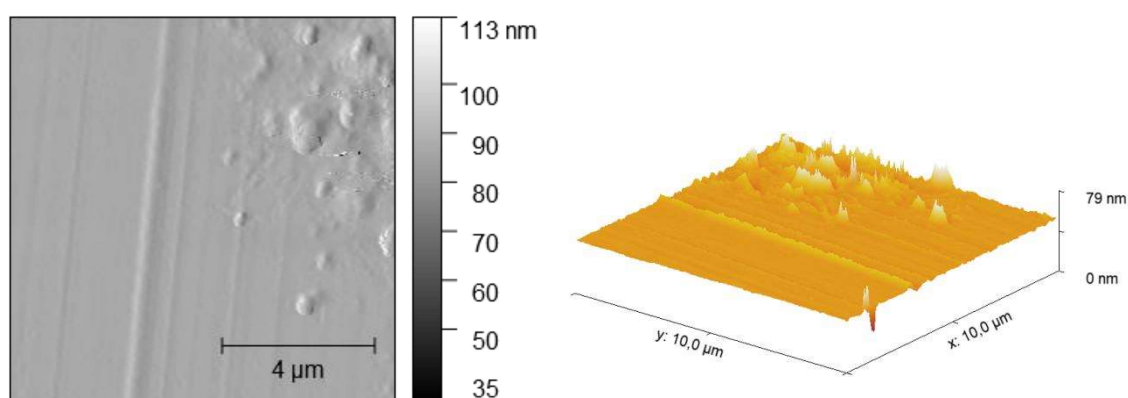
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 97 - Imagens AFM para amostra RR-050



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 98 - Imagens AFM para amostra RR-100



Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 10: Características superficiais das amostras

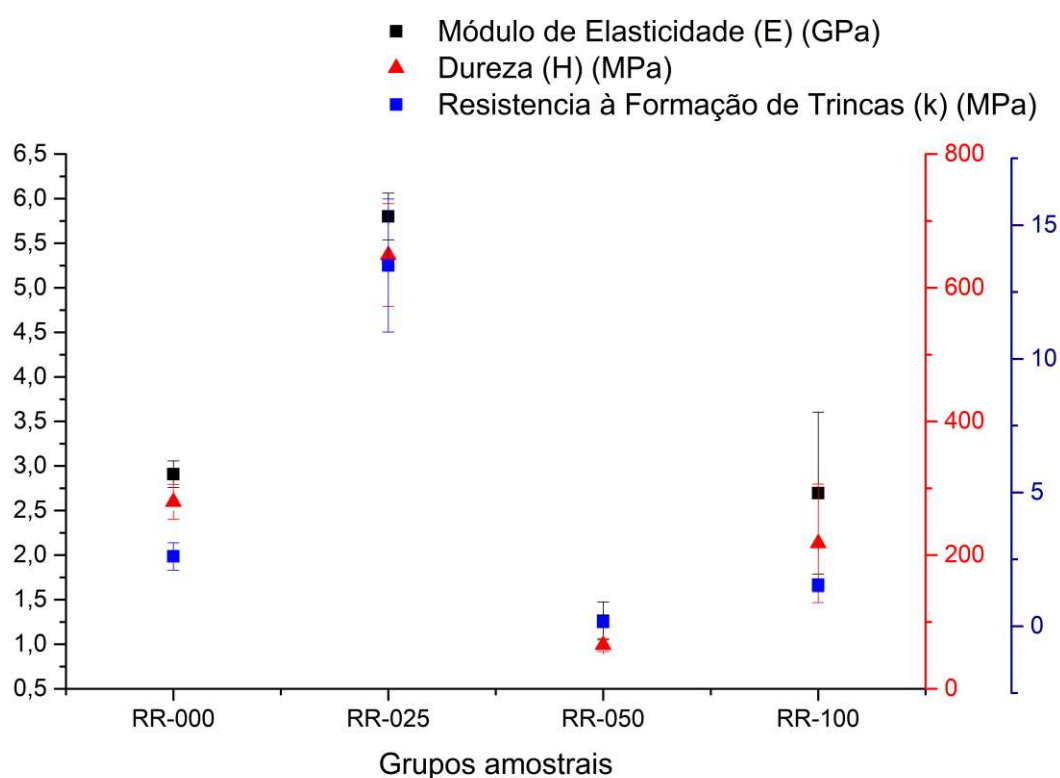
Dados superficiais das amostras				
Amostra	Área superficial	Pico - Max.	Vale - Max.	Rugosidade média
RR-000	100,992 μm^2	26,5562 nm	49,1785 nm	2,49724 nm
RR-0,25	100,856 μm^2	30,5654 nm	44,3333 nm	1,20866 nm
RR-050	105,919 μm^2	65,8350 nm	64,6950 nm	8,74790 nm
RR-100	100,896 μm^2	26,7378 nm	51,8940 nm	1,36920 nm

Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 99 mostra a variação da rigidez (E), dureza (H) e coeficiente de resistência à propagação de trincas (κ) para cada grupo de nanocompósitos estudado. Como pode ser observado, à medida que a quantidade de MWCNT aumenta, o desvio padrão das amostras também aumenta. Este fato é um indicativo de dois fenômenos diferentes. O primeiro deles é a capacidade de interação entre o sistema epóxi e os nanotubos de carbono, e o segundo é a distribuição espacial dos MWCNT. Segundo Cao e Gao (2019), alguns aspectos da variação

das propriedades espaciais podem ser detectados através de análises AFM/nanoindentação. Mesmo um material homogêneo, como o sistema epóxi empregado nesta análise, pode apresentar uma variação espacial nas propriedades mecânicas, devido principalmente à formação de micro bolhas e mudanças na cristalinidade ao longo do material. Sendo assim, uma análise estatística (ANOVA) foi realizada em todos os quatro grupos estudados. Aplicando os parâmetros ANOVA de acordo com o teste de Bonferroni, todos os valores médios de dureza e resistência à trincas mostraram-se estatisticamente diferentes. Ao considerar a rigidez, porém, foi observado que os valores médios do módulo de elasticidade para os grupos RR-000 e RR-100 são similares, isso ocorreu devido ao grande desvio padrão observado na amostra RR-100. Estas observações indicam que a adição de MWCNT em sistemas poliméricos foi capaz de promover mudanças nas propriedades mecânicas do material. Além do mais, o alto desvio padrão observado na amostra RR-100 é um indicador de uma dispersão não uniforme, onde a ocorrência de aglomerados de MWCNT é uma hipótese provável.

Figura 99 - Análise estatística dos dados da nanoindentação

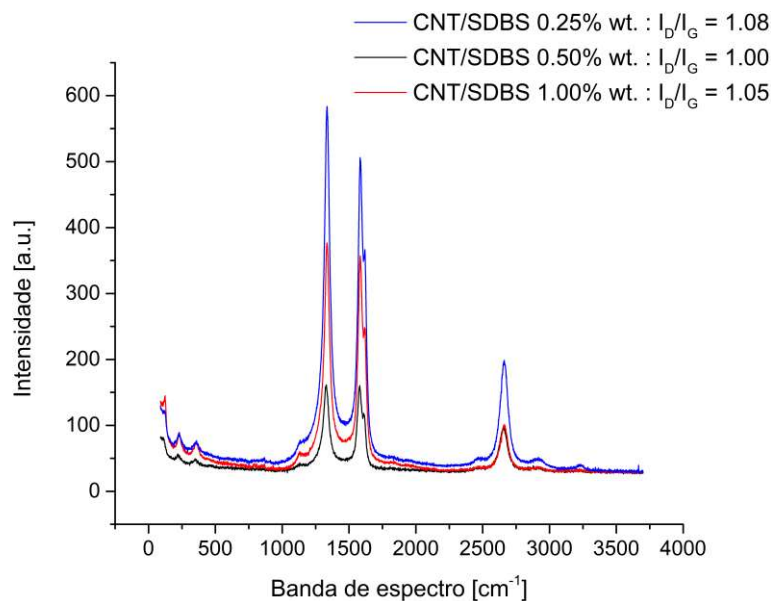


FONTE: Elaborado pelo Autor

Observando a figura 99 é possível notar que o grupo RR-025 (concentração de 0,25 wt.% MWCNT) apresentou os melhores valores para todas as três propriedades avaliadas. Por outro lado, o grupo RR-050 apresentou o menor desvio padrão, mas também as piores propriedades mecânicas. Este efeito pode ser consequência da concentração de tensão originada por pequenos aglomerados agindo como agentes de nucleação de micro trincas. Estas micro trincas podem provocar a redução das propriedades mecânicas do material. Como exposto por Jha et al. (2013), a melhora nas propriedades mecânicas à medida que a concentração de MWCNT aumenta é um comportamento esperado. No entanto, o desvio-padrão elevado, observado principalmente na amostra do grupo RR-100, é indicativo de uma distribuição não uniforme das nanoestruturas. Esta condição foi discutida por Monteiro e Avila (2017), tendo como base o limite de saturação do sistema epóxi AR300 (sistema epóxi muito similar ao sistema epóxi AR-260 empregado neste trabalho atual). O sistema AR-300 estudado possui um limite de saturação variando entre 0,5 e 1,0%wt MWCNT. Os dois fatores que mais influenciam o limite de saturação são a concentração de surfactantes durante a funcionalização não-covalente das nanoestruturas e os níveis de temperatura alcançados durante o processo de dispersão. Uma quantidade elevada de surfactante pode levar a um efeito contrario ao desejado e acabar promovendo a formação de aglomerados. Neste trabalho, a quantidade do surfactante SDBS foi mantida ao mínimo (cerca de 100 ppm), enquanto a temperatura de dispersão foi monitorada e mantida em torno de 40°C. Mantendo os dois fatores de maior influência (temperatura e quantidade de surfactante) em valores de trabalho mínimos, o limite de saturação passa a ser função unicamente da quantidade de MWCNT dispersa. Um aumento nas interações entre MWCNT/SBDS foi detectada através de espectroscopia Raman, o que ajuda a entender melhor a qualidade da dispersão alcançada.

A figura 100 mostra três espectros Raman para as concentrações de 0,25%, 0,50% e 1,00%wt. de MWCNT, todas funcionalizadas com SDBS à concentração de 100 ppm. De acordo com Dresselhaus et al. (2010), a banda de espectro G em 1580 cm^{-1} representa o estiramento das ligações C-C, enquanto a banda D em 1350 cm^{-1} é um indicador de imperfeições/defeitos. Segundo Englert et al. (2013), a razão entre as intensidades das bandas (I_D/I_G) é um indicativo da efetividade do processo de funcionalização. Corroborando com os resultados experimentais, o maior valor para a razão I_D/I_G foi encontrada na concentração de 0,25%wt. MWCNT, indicando a melhor dispersão entre as amostras.

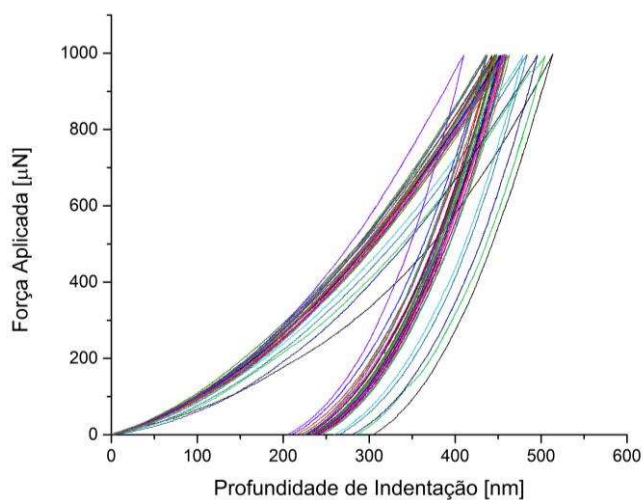
Figura 100 - Espectros Raman para os grupos RR-025, RR-050, RR-100



Fonte: Elaborado pelo Autor

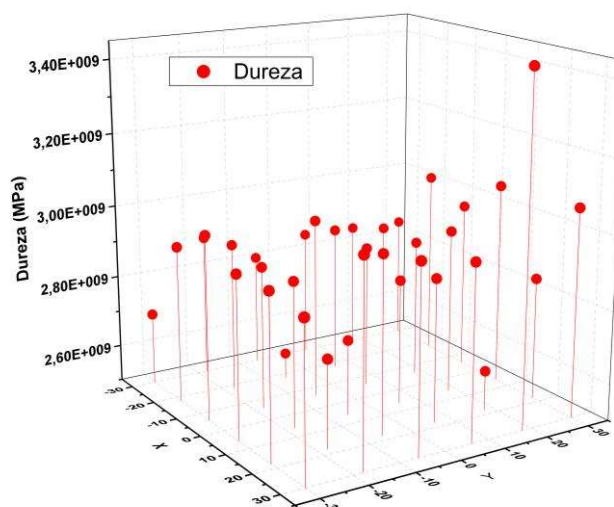
A figura 101 mostra as curvas obtidas pelo ensaio de nanoindentação para o grupo RR-000, um sistema epóxi puro, ou seja, um material homogêneo em teoria. Porém, como pode ser observado, as curvas força-deslocamento não coincidem entre si. Estas variações podem ser decorrentes da presença de micro vazios ou mesmo de mudanças na cristalinidade do polímero. Estas pequenas variações espaciais podem ser observadas na figura 102, através da distribuição dos valores dureza pela superfície analisada.

Figura 101 - Curvas de nanoindentação para a amostra RR-000



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 102 - Dispersão dos valores de dureza pela superfície da amostra RR-000



Fonte: Elaborado pelo Autor

Para avaliar a variação espacial das propriedades e a homogeneidade do nanocompósito, o primeiro passo foi obter, através de regressões, as principais variáveis empregadas no método clássico de Oliver e Phaar, descrito na revisão pelas equações 40, 41, 43 e 46. Observando os valores relacionados na tabela 11, podemos perceber um significativo aumento na rigidez média da amostra RR-025, cerca de 98,96%, em comparação com o grupo de controle. Porém, para os grupos RR-050 e RR-100, foram observadas reduções de 56,7% e 7,5% nos valores médios de rigidez, respectivamente. Como discutido anteriormente, este efeito muito provavelmente está ligado ao limite de saturação do sistema polimérico, abordado por Monteiro e Ávila (2017). Esta hipótese pode ser confirmada aplicando autocorrelação espacial proposta nesta análise.

Tabela 11: Variáveis representativas do método de Oliver e Phaar

Amostra	H [MPa] $\times 10^2$	E_r [GPa]	S [N/m] $\times 10^3$	Fase de		Fase de	
				Carregamento		descarregamento	
				$\alpha \times 10^{-2}$	m	$\alpha_1 \times 10^{-2}$	m_1
RR-000	2.79 ± 0.26	2.91 ± 0.15	8.15	5.22	1.61	10.41	1.69
RR-025	6.49 ± 0.87	5.79 ± 0.58	11.89	9.01	1.62	17.92	1.70
RR-050	0.65 ± 0.09	1.26 ± 0.21	6.38	8.01	1.41	7.89	1.73
RR-100	2.17 ± 0.89	2.69 ± 0.91	8.92	0.96	1.86	16.29	1.69

Fonte: Elaborado pelo Autor

Após a obtenção dos parâmetros de Oliver e Phaar, o próximo passo foi calcular a matriz espacial de pesos através da equação 46. Neste trabalho, uma grade de nanoindentação 6x6 foi empregada nas análises, originando também uma matriz quadrada de dimensões correspondentes. O método do inverso da distancia (equação 51) foi aplicado nos cálculos da matriz, pois, como discutido por Bivand e Wong (2018), este método implica que todos os pontos são vizinhos entre si. Assim, para as condições aplicadas neste trabalho, a matriz de pesos correspondentes pode ser definida como:

$$\omega_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 2.85 & 3.26 & 3.26 & 2.85 & 2.36 \\ 2.85 & 0 & 5.27 & 5.27 & 3.92 & 2.83 \\ 3.26 & 5.27 & 0 & 11.79 & 5.27 & 3.26 \\ 3.26 & 5.27 & 11.79 & 0 & 5.27 & 3.26 \\ 2.85 & 3.92 & 5.27 & 5.27 & 0 & 2.85 \\ 2.36 & 2.83 & 3.26 & 3.26 & 2.85 & 0 \end{bmatrix} \times 10^{-2} \mu m^{-1}$$

Como descrito por Anselin (1995) a matriz de pesos é uma matriz simétrica. A partir desta matriz e normalizando cada linha, foi obtida uma nova matriz de pesos:

$$\omega_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 1.42 & 1.13 & 1.13 & 1.42 & 1.62 \\ 1.95 & 0 & 1.83 & 1.83 & 1.94 & 1.95 \\ 2.24 & 2.62 & 0 & 4.08 & 2.62 & 2.24 \\ 2.24 & 2.62 & 4.08 & 0 & 2.62 & 2.24 \\ 1.95 & 1.94 & 1.83 & 1.83 & 0 & 1.95 \\ 1.62 & 1.42 & 1.13 & 1.13 & 1.42 & 0 \end{bmatrix} \times 10^{-1}$$

A partir da matriz de pesos, o índice global de Moran foi calculado considerando para isto o módulo de elasticidade, a dureza e a resistência à propagação de trincas. Os valores obtidos estão relacionados na tabela 12.

Tabela 12: Índices globais de Moran

Índices de Moran			
Amostra	Módulo de elasticidade	Dureza	Resistência à propagação de trincas
RR-000	-1.8762E-01	6.4345E-03	9,6250E-01
RR-025	6.8234E-01	1.4642E-01	9,0895E-01
RR-050	1.5689E-01	1.7785E-01	5,6255E-02
RR-100	-1.2916E-01	-1.7277E-01	2,1436E-01

Fonte: Elaborado pelo Autor

Baseado no índice global de Moran, os dados dos grupos RR-025 e RR-050 estão distribuídos na forma de aglomerados (índices positivos), ou seja, a dispersão dos dados é pequena entre pontos adjacentes, indicando uma boa dispersão das nanoestruturas. Ou seja, o material se apresenta de forma mais homogênea. Já para os grupos RR-000 e RR-100, os dados se encontram de forma dispersa (índices negativos). Ou seja, as propriedades apresentam valores destoantes entre regiões vizinhas, indicando a presença de aglomerados de nanoestruturas ou cristalinidades diferentes. Outro ponto a se destacar para o grupo RR-000, é o valor do índice global de Moran para a dureza, que é próximo a zero. Segundo Anselin (1995), índices globais próximos de zero são indicativos de que não existe autocorrelação entre pontos vizinhos. Como discutido anteriormente, a homogeneidade observada para o grupo RR-025 corrobora com a significativa melhora obtida para as propriedades mecânicas.

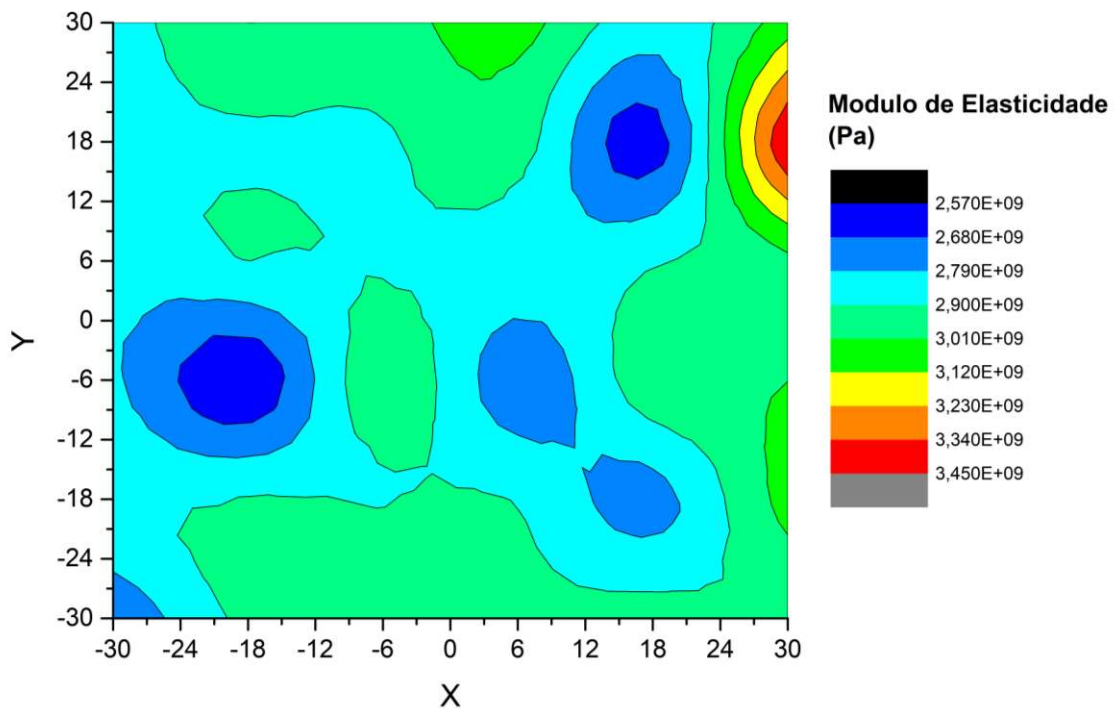
A fim de entender melhor a distribuição de propriedades, os índices locais de Moran para rigidez, dureza e resistência à propagação de trincas foram calculados. Estes índices são indicadores de uma associação espacial local entre as propriedades. Valores positivos indicam que pontos vizinhos possuem propriedades com valores próximos, o que pode ser interpretado como uma região homogênea do material. Além disso, quanto mais próximos os valores, menor a dispersão das propriedades avaliadas. Observando as figuras 103 a 114 e as respectivas tabelas contendo a distribuição índices locais de Moran, é possível concluir que existe uma correlação entre a distribuição bidimensional das propriedades mecânicas e estes índices. Sendo assim, os índices globais e locais de Moran podem fornecer parâmetros quantitativos confiáveis para a análise da homogeneidade de nanocompósitos.

Tabela 13: Índices locais de Moran para o módulo de elasticidade da amostra RR-000

9.9209E-02	-1.5583E-01	-8.3470E-02	-2.2426E-01	1.0469E-01	-2.4431E-01
9.0964E-02	3.3971E-02	3.7635E-02	-6.9804E-02	4.4751E-01	-8.1250E-01
8.4611E-02	6.1874E-03	2.3924E-02	9.5289E-02	2.1130E-02	-1.0819E-01
1.4985E-01	5.0557E-01	-1.2783E-01	2.9904E-01	-1.1660E-01	-1.5200E-01
2.4960E-02	-5.1662E-03	2.4014E-02	1.5739E-02	2.5092E-01	-2.1390E-01
3.1508E-01	-3.4677E-02	-1.4269E-01	-5.3840E-02	-5.6468E-02	-2.7528E-02

Fonte: Elaborado pelo Auto

Figura 103 - Distribuição espacial do módulo de elasticidade para a amostra RR-000



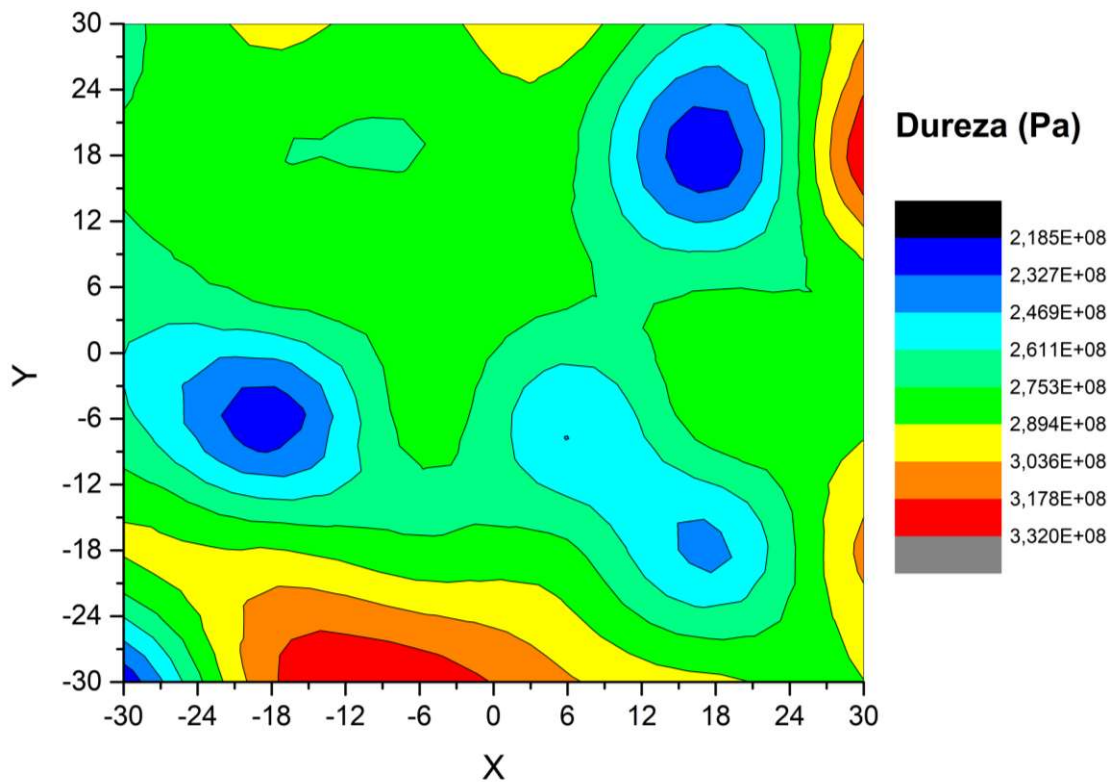
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 14: Índices locais de Moran para a dureza da amostra RR-000

9,9209E-02	-1,5583E-01	-8,3470E-02	-2,2426E-01	1,0469E-01	-2,4431E-01
9,0964E-02	3,3971E-02	3,7635E-02	-6,9804E-02	4,4751E-01	-8,1250E-01
8,4611E-02	6,1874E-03	2,3924E-02	9,5289E-02	2,1130E-02	1,0819E-01
1,4985E-01	5,0557E-01	-1,2783E-01	2,9904E-01	-1,1660E-01	-1,5200E-01
2,4960E-02	-5,1662E-03	2,4014E-02	1,5739E-02	2,5092E-01	-2,1390E-01
3,1508E-01	-3,4677E-02	-1,4269E-01	-5,3840E-02	-5,6468E-02	-2,7528E-02

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 104 - Distribuição espacial da dureza para a amostra RR-000



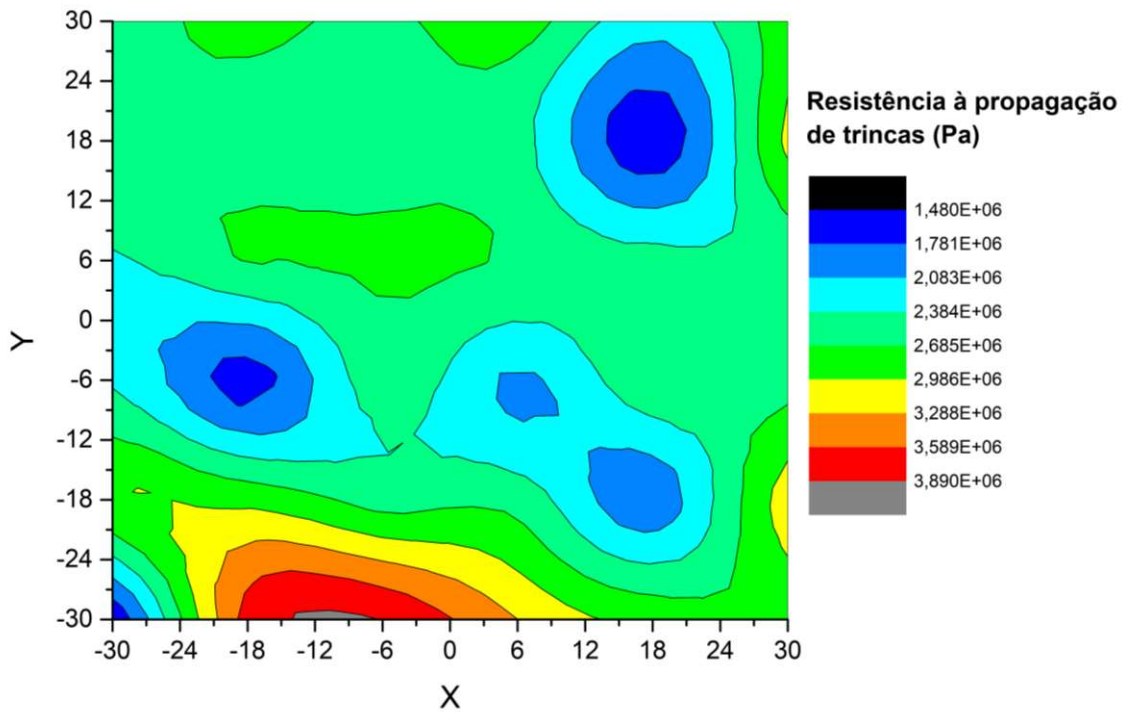
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 15: Índices locais de Moran para o coeficiente de resistência à propagação de trincas da amostra RR-000

5,8273E-02	-9,0488E-02	2,5825E-03	-1,1152E-01	1,8549E-01	-1,3277E-01
-1,0905E-02	5,1829E-02	5,1695E-02	5,0144E-02	4,8366E-01	-2,0791E-01
1,1675E-01	-4,8242E-02	-6,0742E-02	-2,4294E-02	4,6554E-02	5,3878E-02
1,2140E-01	4,5394E-01	1,6428E-02	2,7501E-01	-2,1781E-02	1,4862E-02
-1,6972E-01	-1,3367E-01	2,8501E-02	8,1415E-03	3,3758E-01	-2,4746E-01
5,0700E-01	-4,9540E-01	-5,7710E-01	-3,0814E-01	-1,2730E-01	-9,6283E-02

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 105 - Distribuição espacial do coeficiente de resistência à propagação de trincas para a amostra RR-000



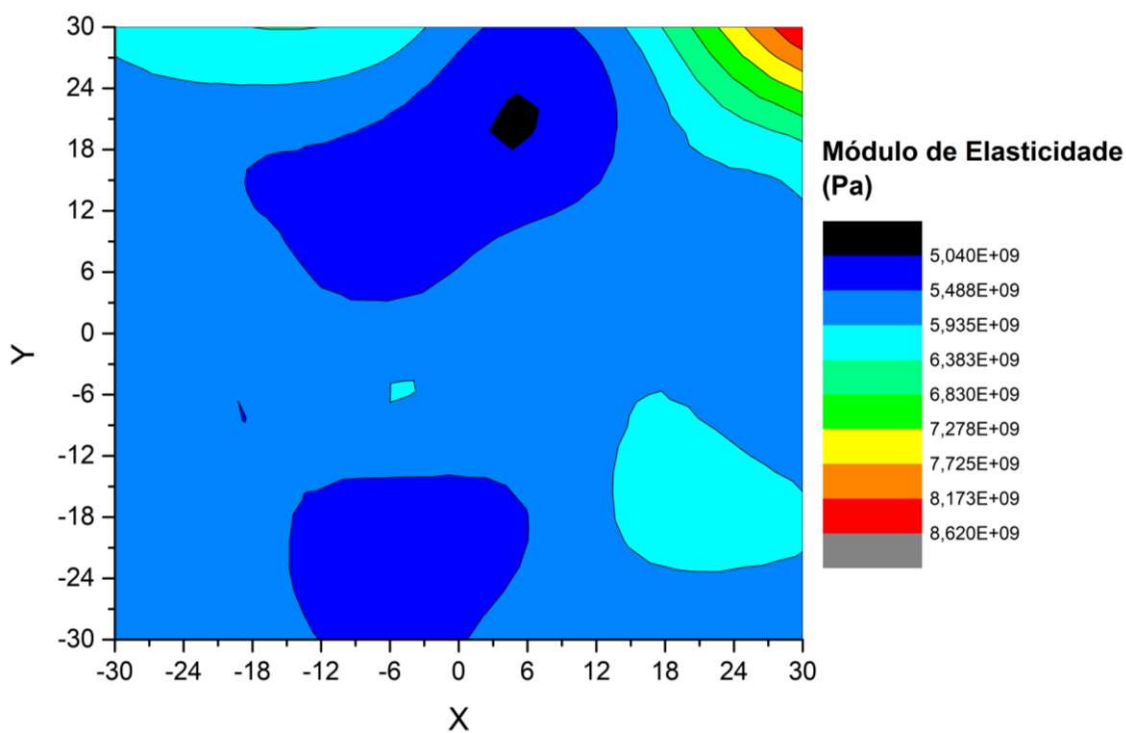
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 16: Índices locais de Moran para o módulo de elasticidade da amostra RR-025

-4.2992E-01	-1.1986E+00	-8.3986E-01	1.0325E+00	-1.2699E+00	-5.7532E+00
2.4797E-02	5.8320E-01	9.9514E-01	1.5390E+00	-2.3714E-02	-8.8764E-01
5.2710E-01	3.2766E-01	1.0276E+00	1.2552E-02	-8.7394E-02	-1.6906E-02
-2.1661E-01	6.9565E-01	-3.7378E-01	1.7573E-01	-2.8136E-01	4.8440E-01
3.8500E-01	4.5895E-01	1.0831E+00	6.6295E-01	-7.2495E-01	-4.1166E-01
-1.3308E-01	3.5651E-01	8.0392E-01	3.9531E-01	5.6257E-01	5.1291E-01

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 106 - Distribuição espacial do módulo de elasticidade para a amostra RR-025



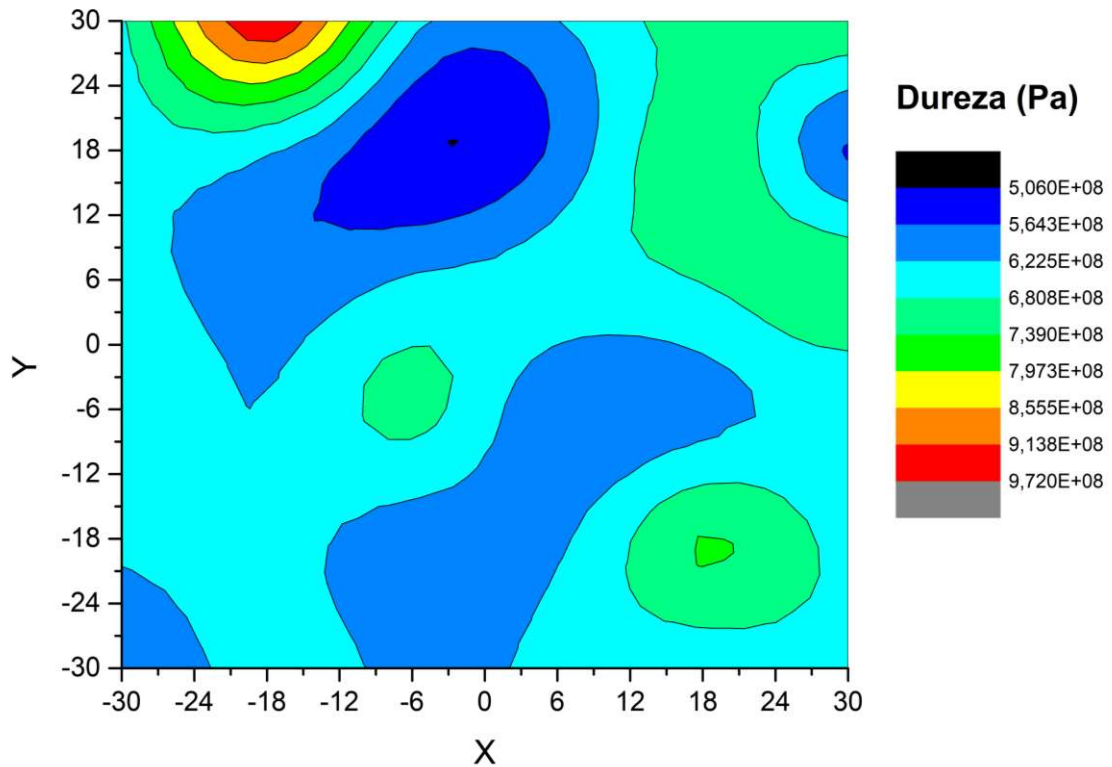
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 177: Índices locais de Moran para a dureza da amostra RR-025

-2.4525E-01	-3.5970E+00	5.3813E-02	3.0860E-01	-7.0085E-01	-9.6963E-01
9.8169E-02	2.2625E-01	1.5925E+00	8.2121E-01	-9.0847E-01	1.0381E+00
1.6674E-02	7.1282E-01	2.1297E-01	-9.2458E-02	-3.8553E-01	-9.2760E-01
-3.2878E-01	3.1501E-01	-6.3701E-01	8.3625E-01	5.8785E-01	2.1332E-01
1.6779E-01	1.4305E-01	6.0379E-01	4.1431E-01	-1.1101E+00	-1.2076E-01
7.7123E-01	9.1243E-02	3.9193E-01	1.6375E-01	1.2548E-01	1.1780E-01

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 107 - Distribuição espacial da dureza para a amostra RR-025



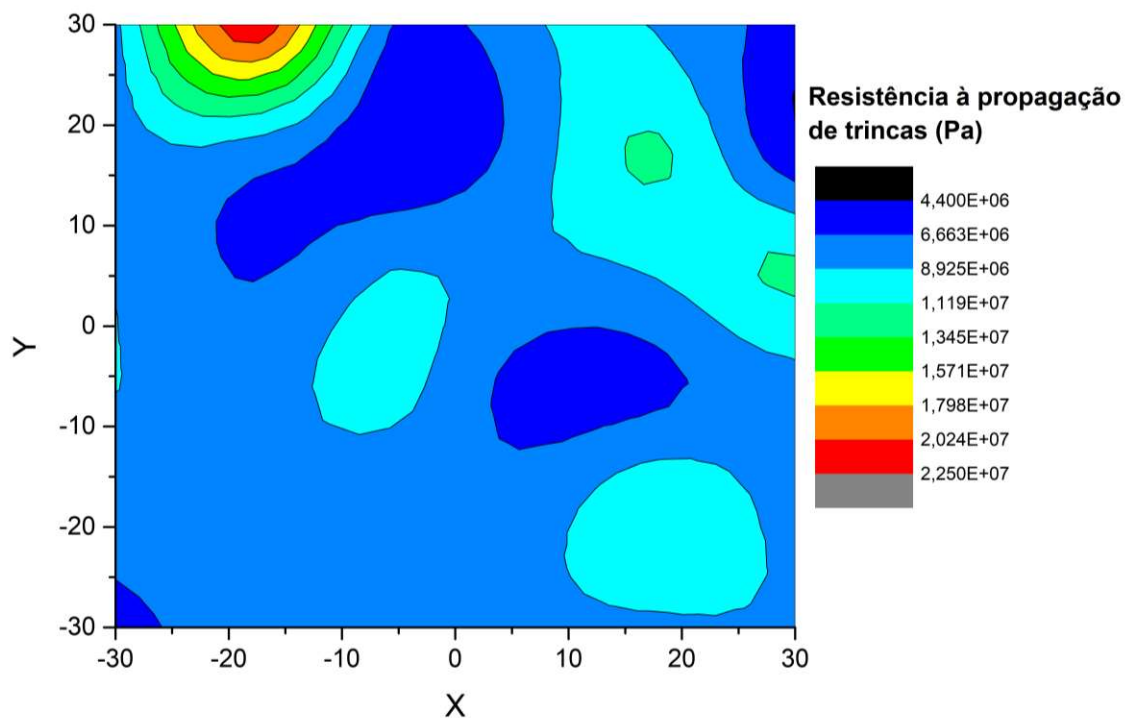
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 18: Índices locais de Moran para o coeficiente de resistência à propagação de trincas da amostra RR-025

3,5803E-03	-7,7880E-03	5,6786E-03	1,0366E-02	4,1041E-03	2,5247E-03
4,8968E-03	4,6031E-03	-1,2008E-01	5,2043E-03	1,6871E-03	1,0181E-02
4,0259E-03	6,2262E-03	-3,0022E-02	4,3541E-03	3,5774E-03	1,6050E-03
3,9256E-03	4,7304E-03	3,1622E-03	6,6629E-03	6,4716E-03	4,6870E-03
4,6731E-03	4,5072E-03	5,1165E-03	5,0640E-03	2,0919E-03	4,7725E-03
6,7714E-03	4,4790E-03	4,8272E-03	4,6485E-03	4,3206E-03	4,3612E-03

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 108 - Distribuição espacial do coeficiente de resistência à propagação de trincas para a amostra RR-025



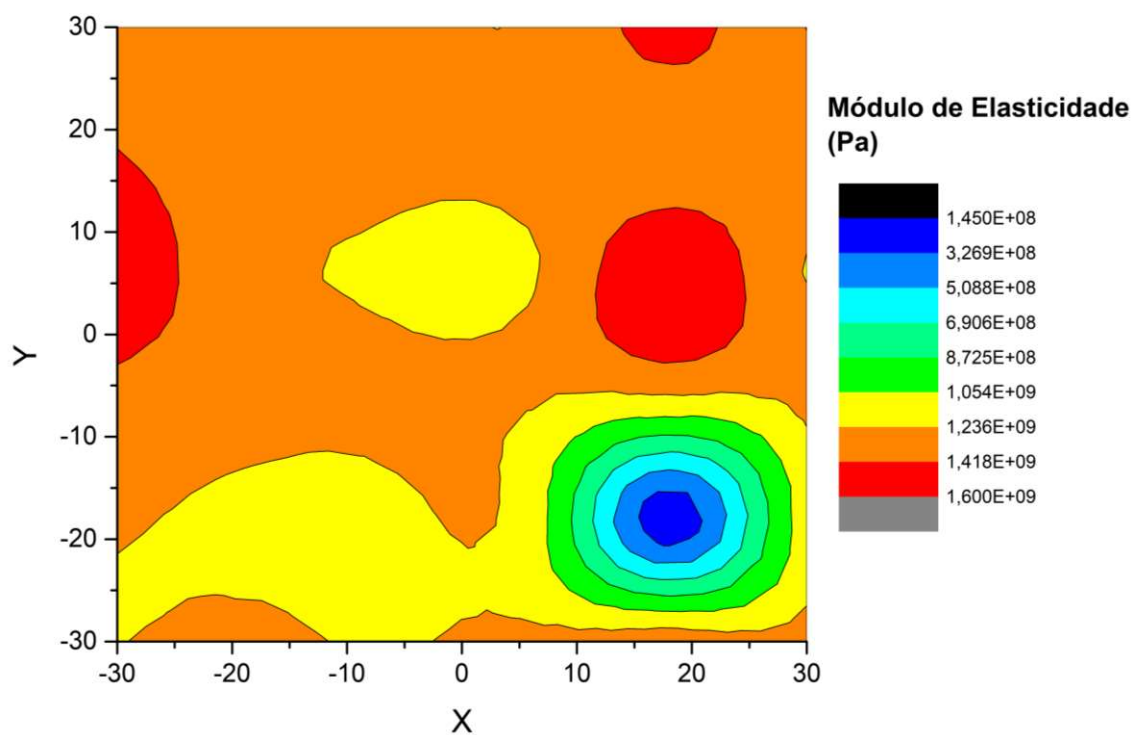
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 19: Índices locais de Moran para o módulo de elasticidade da amostra RR-050

6.5965E-02	2.8388E-02	3.9501E-03	-1.0772E-02	1.7177E-01	-2.2560E-02
1.2211E-01	3.1601E-02	9.6387E-03	2.9847E-02	1.9588E-02	4.7619E-02
2.1686E-01	4.0898E-03	-2.9607E-02	-4.3079E-02	2.6015E-01	-3.0274E-02
8.1595E-02	3.0825E-02	2.6541E-03	-3.9269E-03	-9.4757E-03	1.9440E-02
-5.9757E-03	-5.3121E-02	-5.0033E-02	-7.7001E-02	-8.6339E-01	-7.2507E-02
-2.3173E-02	2.0170E-02	-4.3436E-02	2.5292E-02	9.3282E-02	5.4743E-02

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 109 - Distribuição espacial do módulo de elasticidade para a amostra RR-050



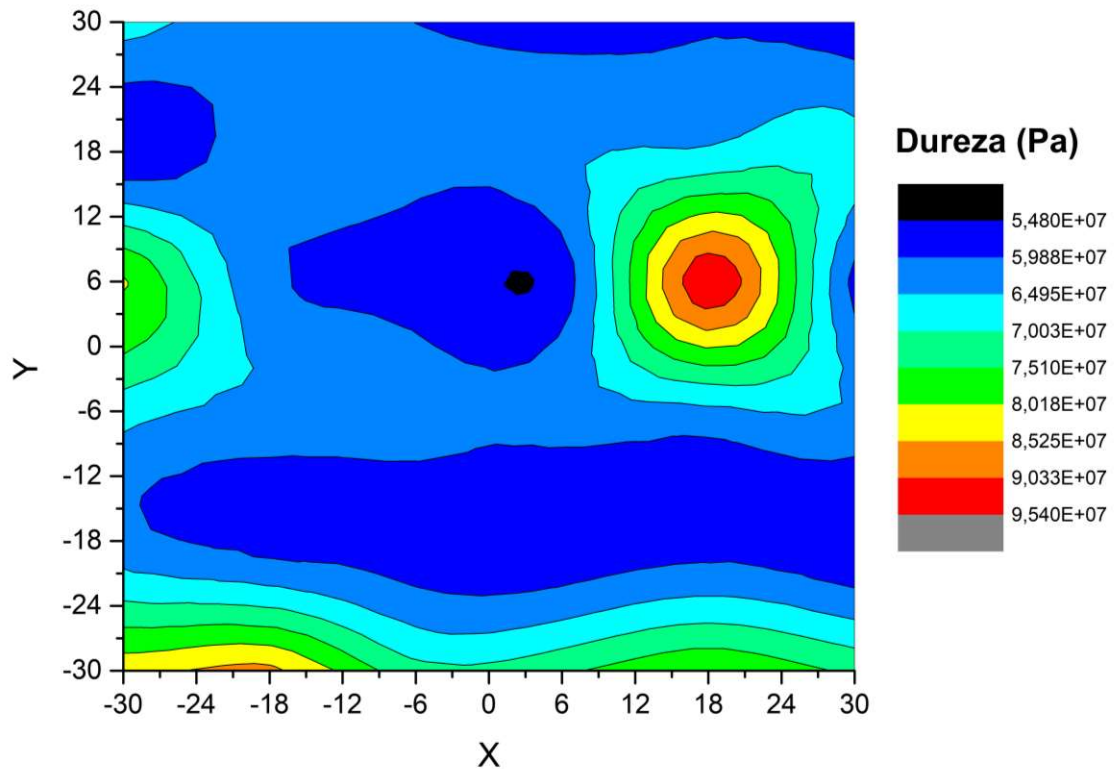
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 20: Índices locais de Moran para a dureza da amostra RR-050

-5.6129E-03	9.4227E-03	1.4965E-02	1.8831E-02	1.5897E-02	2.4444E-02
2.7636E-02	6.6188E-03	9.9220E-03	3.0724E-03	4.7285E-04	-6.8952E-03
-4.4320E-02	1.3801E-02	1.8825E-02	2.5209E-02	-8.5093E-02	2.0256E-02
-4.9740E-03	4.6660E-03	7.2873E-03	7.6642E-03	5.6773E-03	2.9750E-03
1.0186E-02	2.2030E-02	2.3418E-02	2.6848E-02	2.1373E-02	2.8597E-02
-5.2157E-02	-6.1006E-02	-1.8686E-02	-2.5410E-02	-4.1005E-02	-2.4960E-02

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 110 - Distribuição espacial da dureza para a amostra RR-050



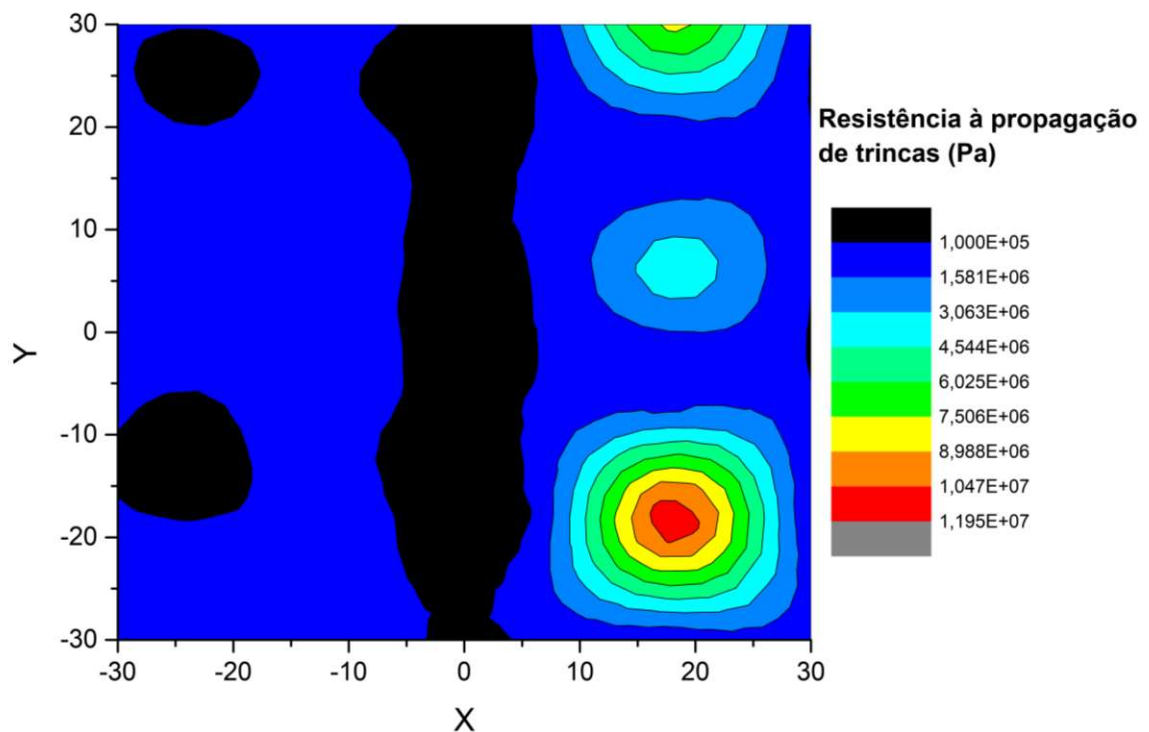
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 21: Índices locais de Moran para o coeficiente de resistência à propagação de trincas da amostra RR-050

1,2934E-02	1,3443E-02	1,3567E-02	1,3665E-02	-1,3624E-01	1,3851E-02
1,2075E-02	1,3330E-02	1,3365E-02	-1,3150E-02	1,2958E-02	1,2753E-02
8,0055E-03	1,3515E-02	1,3567E-02	1,3785E-02	-6,0635E-02	1,3629E-02
1,3058E-02	1,3233E-02	1,3198E-02	1,3178E-02	1,3043E-02	1,3084E-02
1,3290E-02	1,3590E-02	1,3670E-02	1,3685E-02	-2,0963E-01	1,3788E-02
2,1246E-03	8,6221E-03	1,1277E-02	1,1482E-02	1,1072E-02	1,1769E-02

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 111 - Distribuição espacial do coeficiente de resistência à propagação de trincas para a amostra RR-050



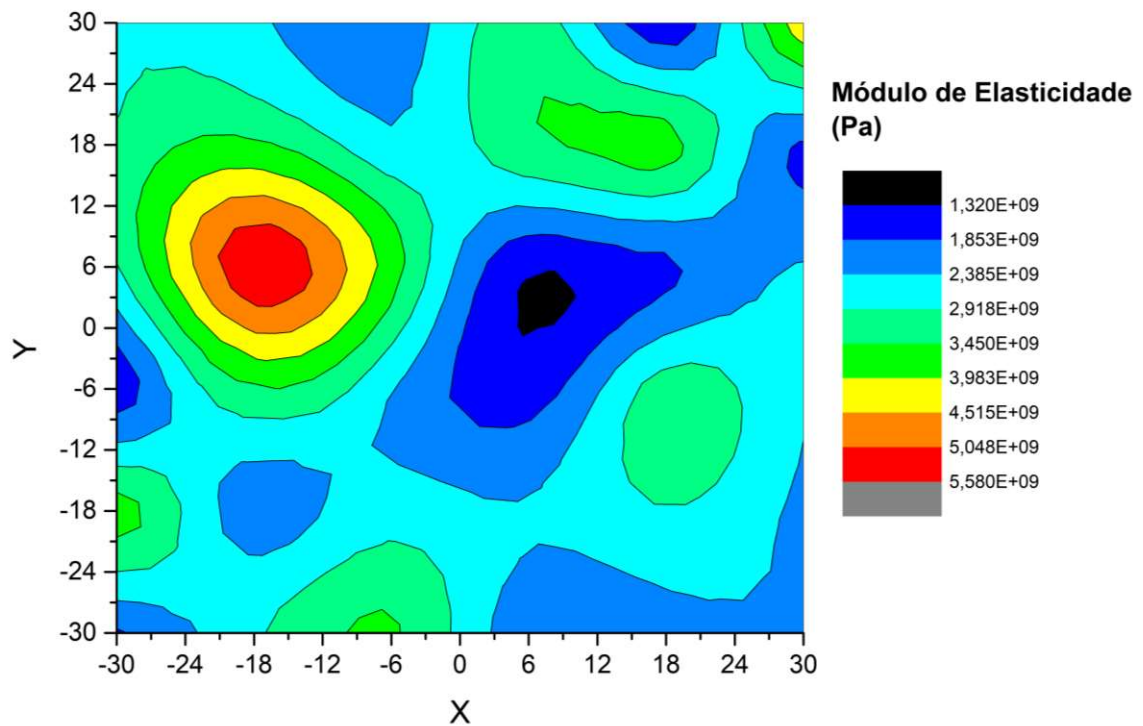
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 22: Índices locais de Moran para o módulo de elasticidade da amostra RR-100

5.2350E-02	-8.9854E-02	-2.7843E-01	2.3121E-01	-5.5160E-01	7.2985E-01
1.1858E-01	3.6284E-01	-8.8779E-02	2.7713E-01	4.4371E-01	-4.0164E-01
8.0384E-02	1.2382E+00	4.4756E-01	-5.8403E-01	-4.1868E-01	-1.1458E-01
-5.3108E-01	3.1539E-01	-1.2670E-01	-4.9501E-01	2.3934E-01	-1.3391E-01
4.3713E-01	-2.8934E-01	1.1167E-02	-1.1478E-01	8.8487E-02	-1.9017E-01
-3.9471E-01	6.2473E-02	3.6630E-01	-3.1447E-01	-2.2757E-01	-1.5711E-01

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 112 - Distribuição espacial do módulo de elasticidade para a amostra RR-100



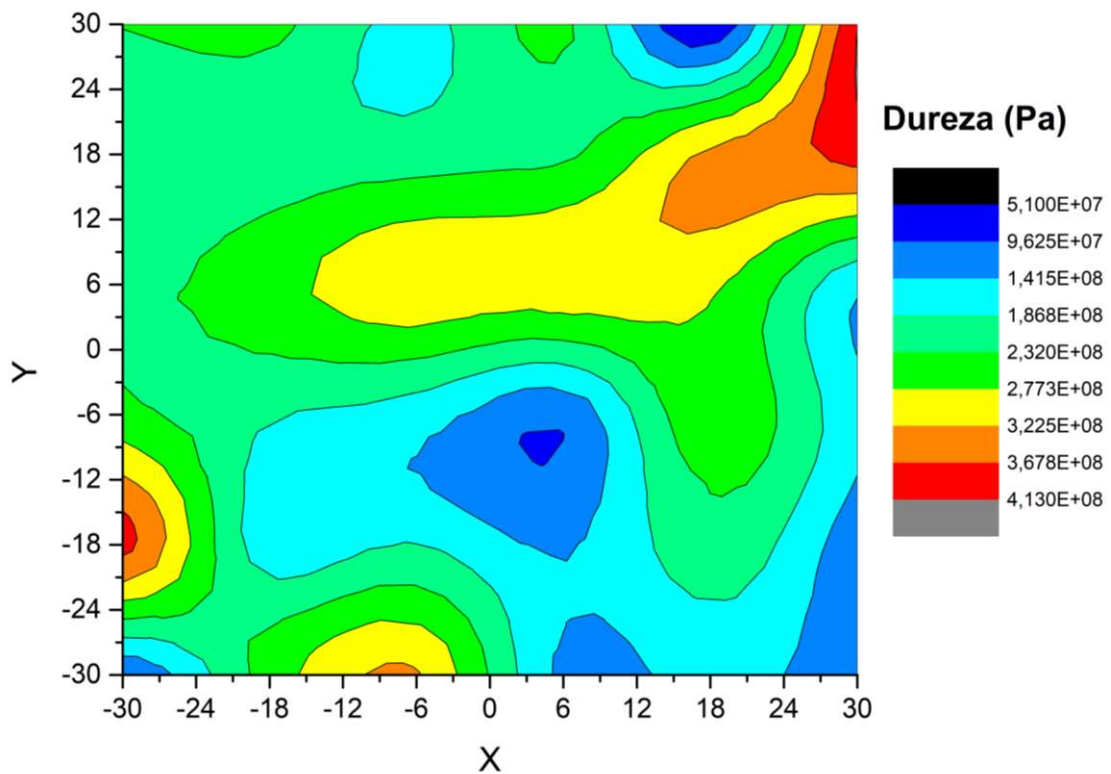
Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 23: Índices locais de Moran para a dureza da amostra RR-100

-3.6790E-02	-6.4437E-02	1.0677E-01	-6.1845E-02	3.7173E-01	-4.3526E-01
6.5490E-02	4.3073E-02	1.9626E-02	-9.6611E-03	-2.6837E-01	-3.7539E-01
-1.3178E-02	-1.0658E-01	-2.2137E-01	-2.0932E-01	-1.5172E-01	1.6020E-01
-5.8662E-02	6.2795E-02	1.2511E-01	2.6279E-01	-1.1638E-01	1.3874E-01
-3.8102E-01	1.4076E-01	6.4522E-02	1.7937E-01	9.4734E-04	2.4136E-01
2.7559E-01	-8.3165E-02	-2.4807E-01	1.9815E-01	1.2800E-01	2.5618E-01

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 113 - Distribuição espacial da dureza para a amostra RR-100

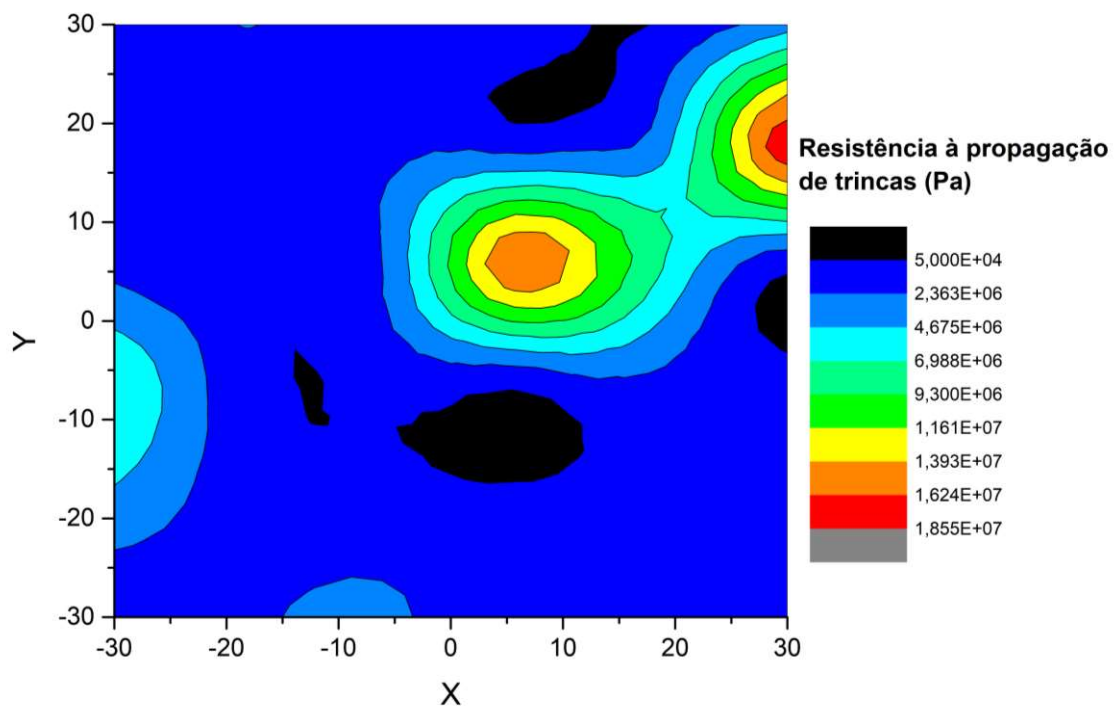


Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 24: Índices locais de Moran para o coeficiente de resistência à propagação de trincas da amostra RR-100

9,1057E-02	9,8628E-03	1,3618E-01	1,1166E-01	2,4716E-01	-1,1233E-01
1,7772E-01	1,9119E-01	1,0575E-01	1,5519E-01	-2,5448E-02	-1,6102E+00
1,1848E-01	1,9343E-01	2,4676E-02	-1,4483E+00	-5,3796E-01	2,0087E-01
-4,3217E-01	1,9562E-01	1,8011E-01	2,1165E-01	6,7006E-02	1,8723E-01
-1,7370E-01	1,6283E-01	1,6245E-01	2,0968E-01	1,3127E-01	2,2782E-01
2,2721E-01	4,7240E-02	-3,0306E-02	1,9793E-01	1,6540E-01	2,3369E-01

Figura 114 - Distribuição espacial do coeficiente de resistência à propagação de trincas para a amostra RR-100



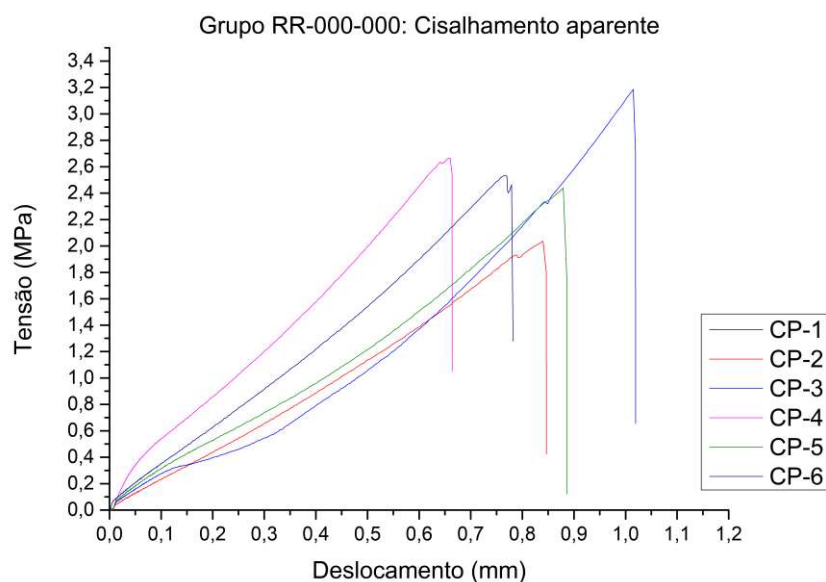
Fonte: Elaborado pelo Autor

5.5 Juntas Coladas

Para avaliar o comportamento do novo projeto de juntas coladas, entre os quatro sistemas poliméricos estudados, dois foram selecionados baseado nos valores máximos de resistência à tração. Sendo assim, os sistemas poliméricos AR260 e RQ-0120 foram selecionados para esta próxima etapa do estudo. É importante salientar que estes dois sistemas poliméricos tem comportamentos distintos. O Sistema AR260 é um polímero rígido, enquanto o sistema RQ-0120 apresenta comportamento hiperelástico. Os ensaios de cisalhamento aparente por tração, através da norma ASTM D1002, apresentaram resultados promissores para o projeto proposto, quando utilizado com o sistema polimérico rígido AR260.

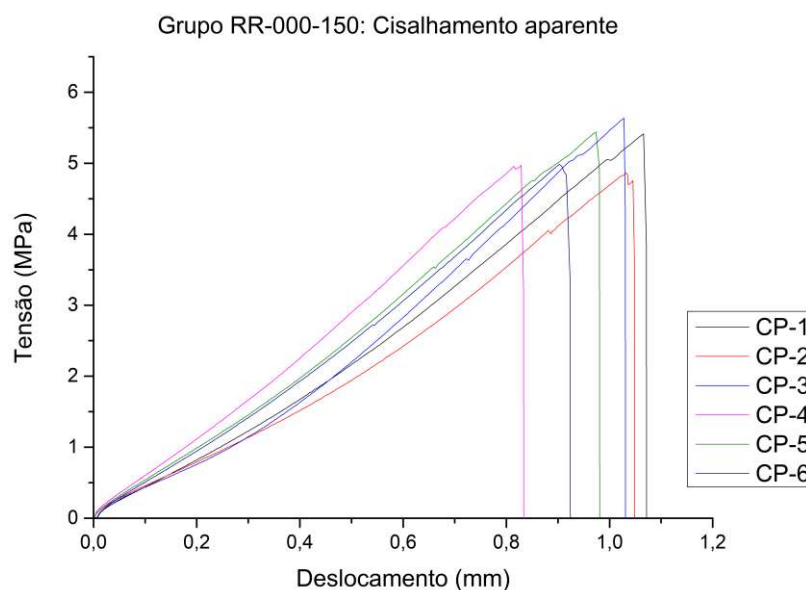
As figuras 115 e 116 mostram o comportamento típico das curvas $\sigma \times d$ durante ensaio de tração para as amostras RR-000-000 e RR-000-150, respectivamente. Pode-se observar que a presença do padrão de furos não alterou o comportamento geral da curva, permanecendo as curvas do grupo RR-000-150 praticamente idênticas às do grupo de controle RR-000-000. Essa condição repetiu-se para os demais grupos analisados.

Figura 115 - RR-000-000: Cisalhamento aparente



Fonte: Elaborado pelo autor

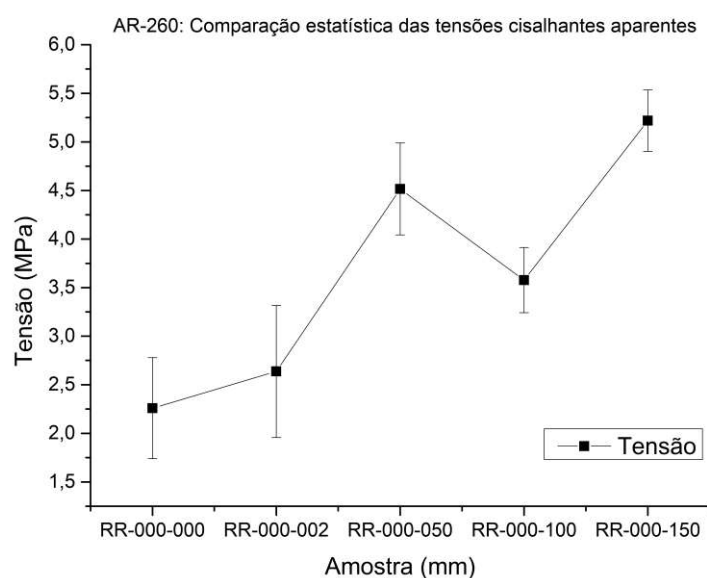
Figura 116 - RR-000-150: Cisalhamento aparente



Fonte: Elaborado pelo autor

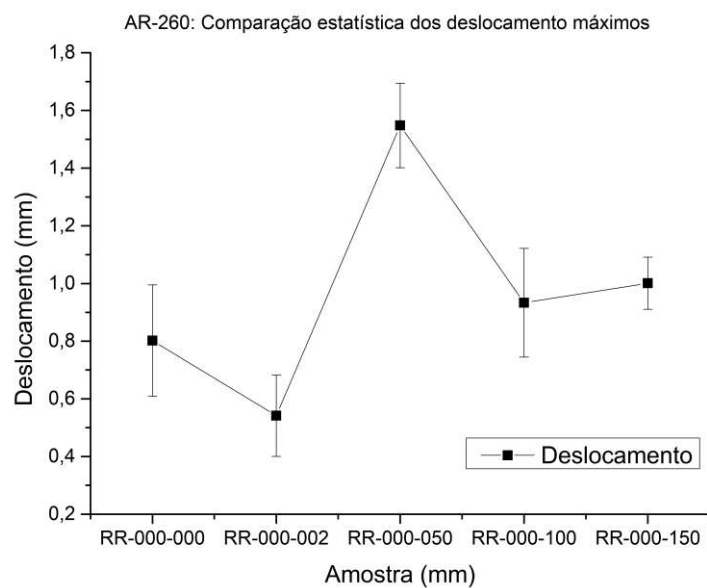
As análises estatísticas mostraram um significativo aumento na capacidade máxima de carga das juntas com o aumento da profundidade dos furos. A ANOVA mostrou também que os grupos RR-000-000 e RR-000-002 não apresentaram médias de tensões significativamente diferentes. Fato similar foi observado também para os grupos RR-000-050 e RR-000-100. Analisando a figura 117, observamos que todos os grupos que receberam o padrão de furos apresentaram melhoras significativas na capacidade de carga, com exceção do grupo RR-000-002. Os maiores aumentos relativos foram observados para os grupos RR-000-050 e RR-000-150, nos quais a adição de furos promoveu melhorias de 92,68% e 99,84% na carga máxima da junta, respectivamente. Quando analisado o desempenho dos grupos em relação aos deslocamentos máximos, a hipótese da existência de uma profundidade ótima (em torno de 0,5 mm) para o padrão de furos estabelecido torna-se aceitável. O grupo de RR-000-050, além de apresentar 92,68% de melhoria na carga máxima suportada pela junta, também permitiu um aumento de 93,06% na sua capacidade de deformação máxima, conforme pode ser observado na figura 118.

Figura 117 - AR260 - Comparação estatística das tensões cisalhantes aparentes



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 118 - AR260 - Comparação estatística das deformações máximas

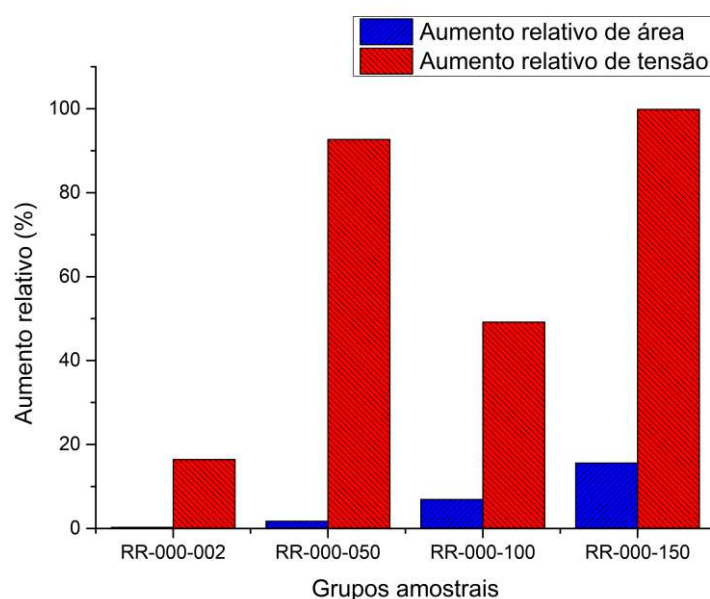


Fonte: Elaborado pelo autor

Na tentativa de explicar os mecanismos que promoveram estas alterações no comportamento das juntas, alguns fatores devem ser analisados. O primeiro deles diz respeito à área superficial da região de sobreposição. A substituição da área correspondente à base circular pela área das paredes laterais dos furos cônicos levou a um aumento da área de contato aderente/adesivo. Porém, como mostrado na figura 119, o aumento relativo de área é

consideravelmente inferior às melhorias observadas na capacidade de carga da junta. Ou seja, apesar de estar diretamente relacionado à resistência mecânica do sistema, ao que tudo indica o aumento de área não foi o principal mecanismo atuante neste processo.

Figura 119 - Aumentos relativos de área e tensão para grupos amostrais de juntas coladas

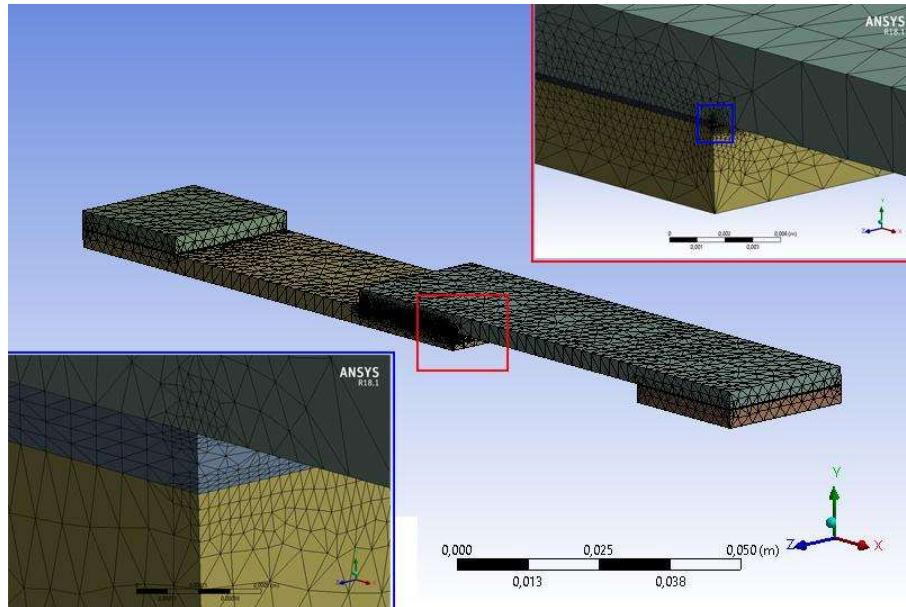


Fonte: Elaborado pelo autor

Para melhor entender os mecanismos por trás das melhorias observadas, uma série de simulações em elementos finitos foram realizadas. A figura 120 demonstra a densidade e o refinamento de malha empregada nos modelos. O refinamento foi empregado nas extremidades dos adesivos, pois estas são regiões críticas onde ocorrem os maiores e picos de tensão, como mostrado na figura 121. Uma primeira avaliação foi feita para interface e plano médio do adesivo na posição $z=12,7$ mm, como mostrado pela figura 59. As figuras 122 a 125 mostram a distribuição de tensões ao longo da linha média (em relação à largura da junta, $z=12,7$ mm), tanto para interface quanto para o plano médio da camada adesiva, respectivamente. Nesta primeira análise, pode-se observar que não houve mudança na forma em que as tensões se distribuem, em nenhuma das duas situações. Porém, os valores máximos para as tensões na interface se mostraram significativamente menores, principalmente para o grupo RR-000-050. Houve neste caso reduções de 18,11% e 16,90% para os picos de tensão normal (“peel”) e tensão cisalhante. Para as tensões no plano médio não houve variações consideráveis. Segundo Silva e Öchsner (2008), as elevadas tensões normais originadas nas

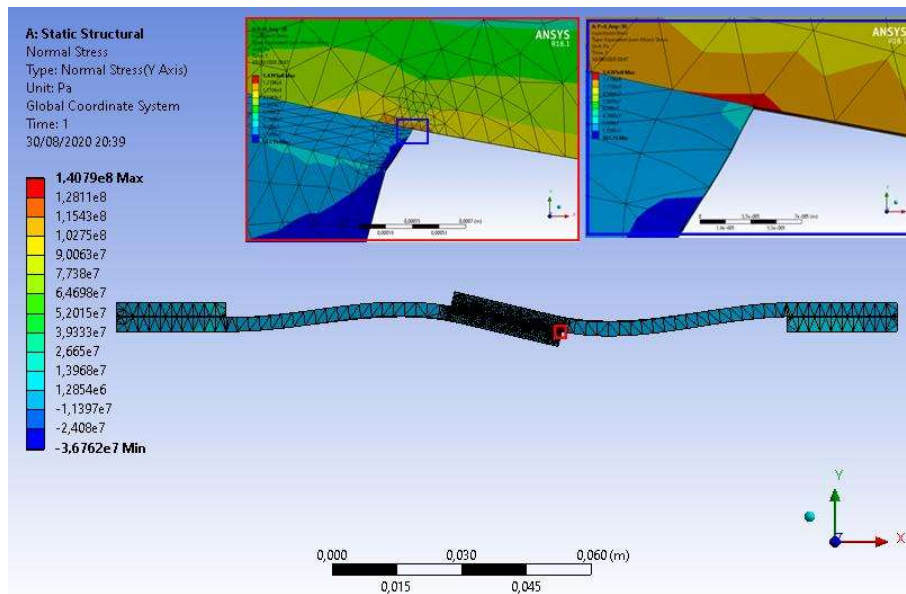
extremidades das juntas, devido à excentricidade da linha de carregamento, são o principal motivo de falha de juntas de sobreposição simples. A redução de 18,11% neste valor corrobora com o aumento na capacidade de carga observado no grupo RR-000-050.

Figura 120 - Densidade de malha dos modelos de juntas coladas.



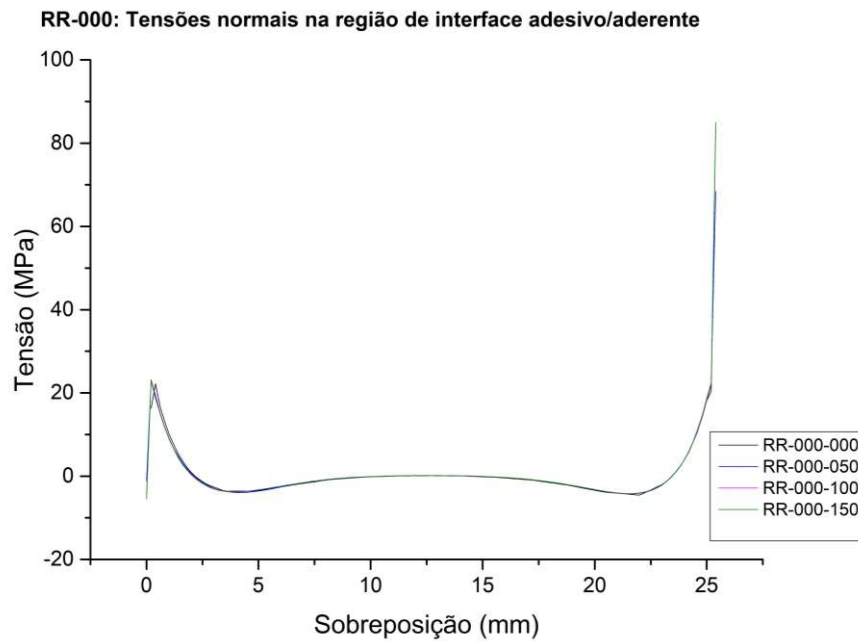
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 121 - Ponto crítico de tensão para juntas de sobreposição simples



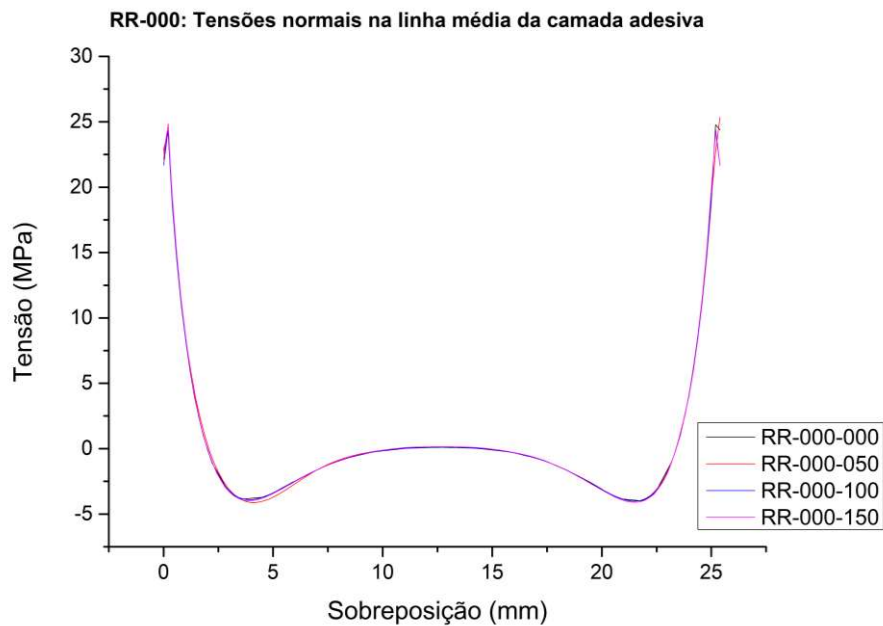
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 122 - RR-000: Tensões normais na região de interface adesivo/aderente



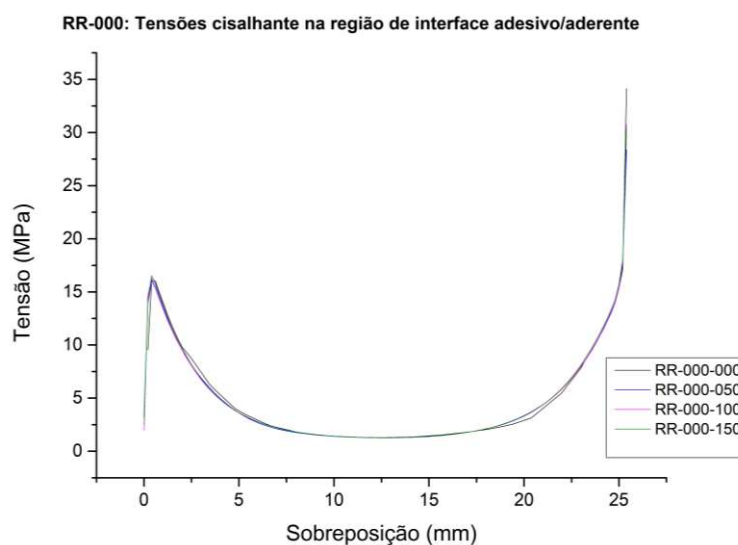
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 123 - RR-000: Tensões normais no plano médio da camada adesiva



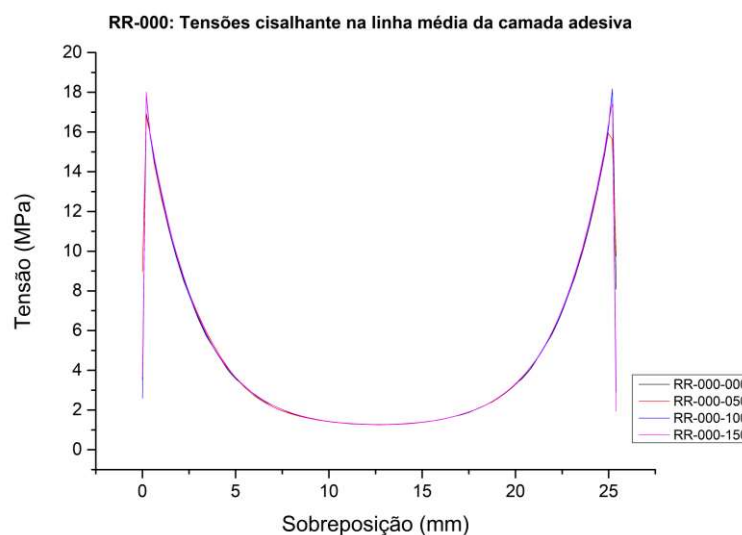
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 124 - RR-000: Tensões cisalhantes na região de interface adesivo/aderente



Fonte: Elaborado pelo autor

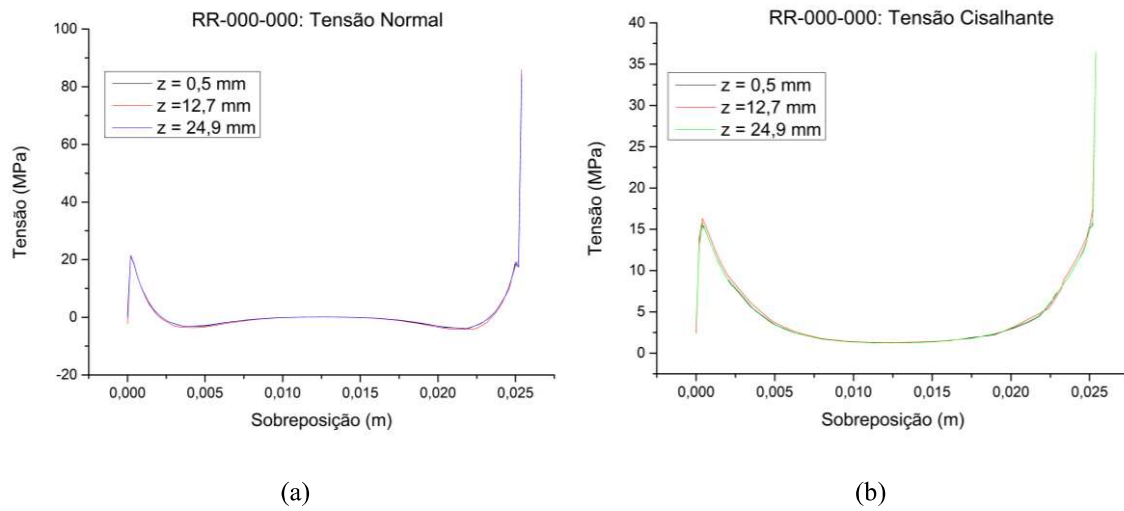
Figura 125 - RR-000: Tensões cisalhantes no plano médio da camada adesiva



Fonte: Elaborado pelo autor

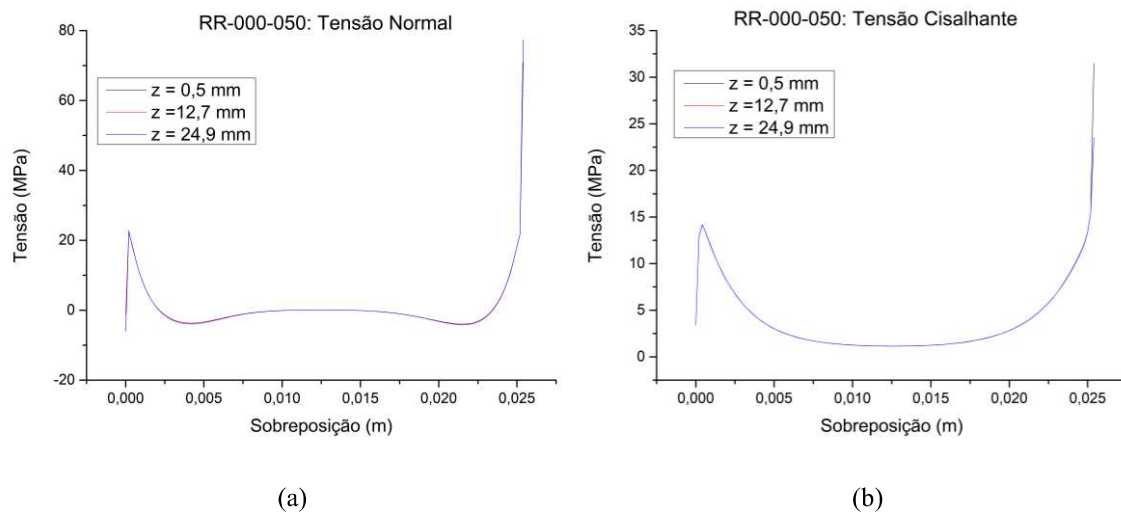
A fim de investigar se existe variação de tensões em função da largura (z) da junta, foram comparadas as distribuições de tensões em três regiões diferentes através da largura da junta: $z=0,5$ mm, $z=12,7$ mm, (plano médio), $z=24,9$ mm. Mais uma vez, as tensões foram analisadas no interior da camada adesiva, a 0,05 mm da interface superior. As figuras 126 a 129 mostram os resultados obtidos, através dos quais se pode observar que não há variação significativa da distribuição de tensões em função da largura da junta.

Figura 126 - RR-000-000: Distribuição de tensões através da larura da junta: (a) Tensão Normal; (b) Tensão Cisalhante



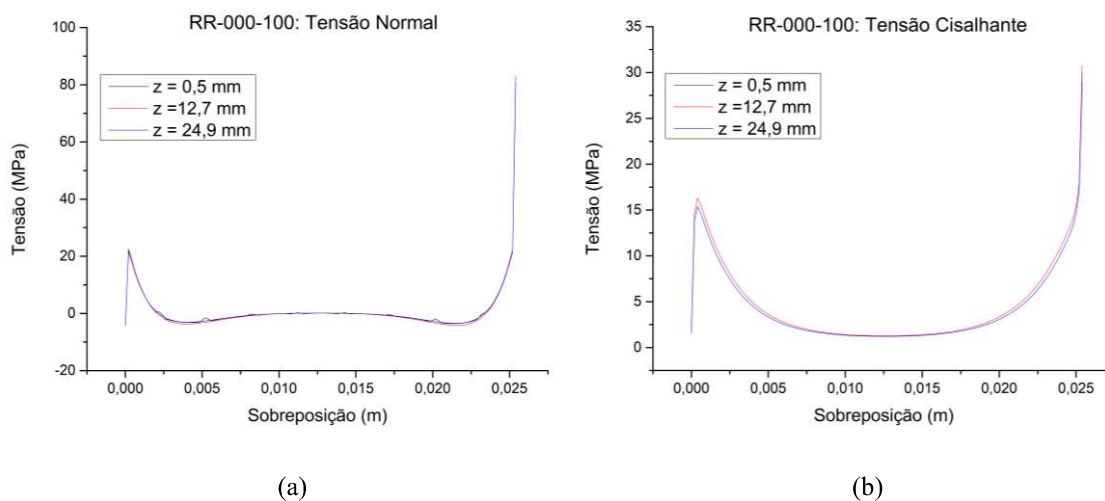
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 127 - RR-000-050: Distribuição de tensões através da larura da junta: (a) Tensão Normal; (b) Tensão Cisalhante.



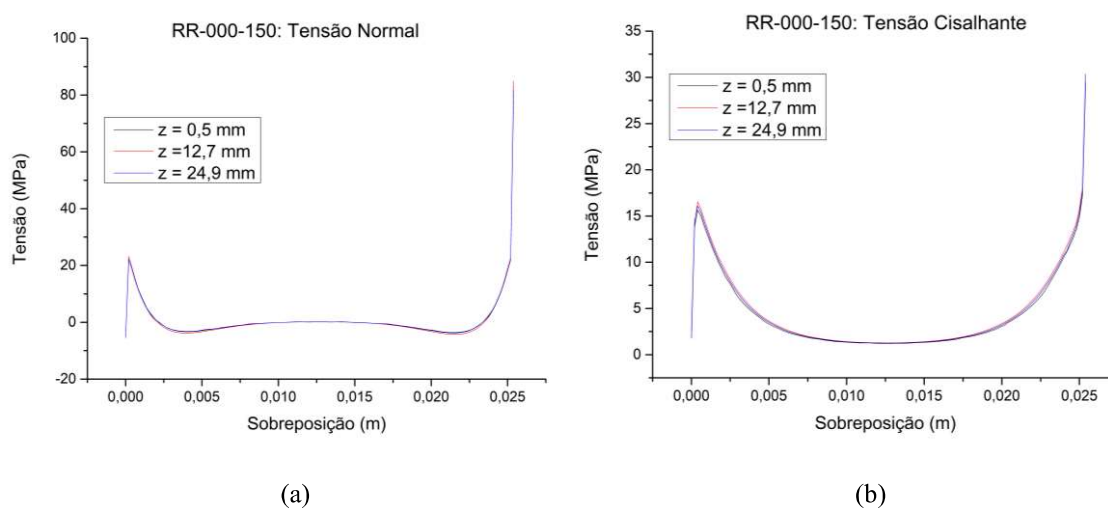
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 128 - RR-000-100: Distribuição de tensões através da larura da junta: (a) Tensão Normal; (b) Tensão Cisalhante.



Fonte: Elaborado pelo Autor

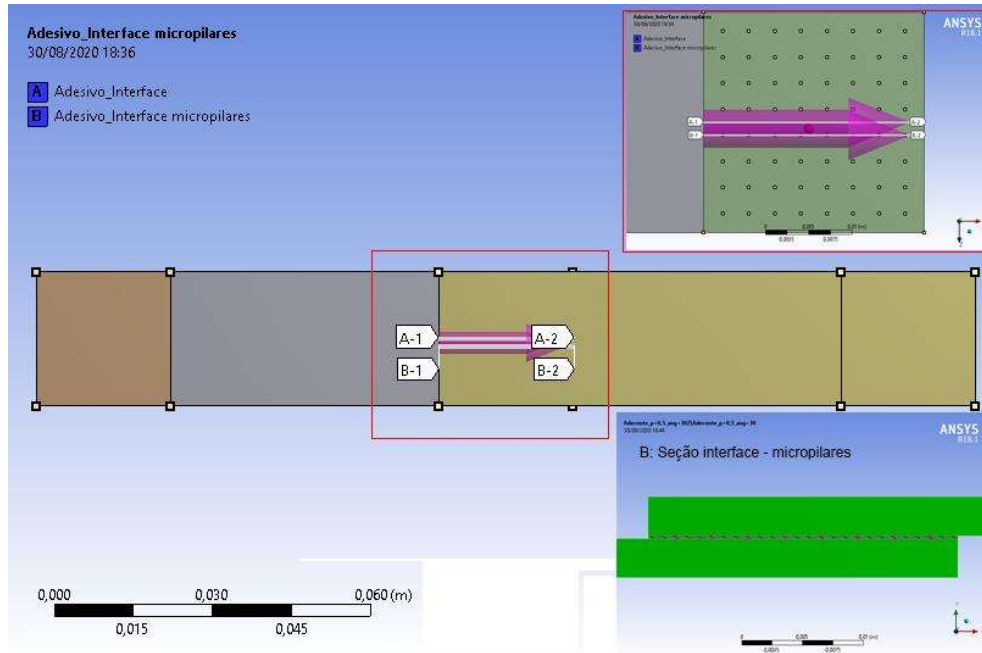
Figura 129 - RR-000-150: Distribuição de tensões através da larura da junta: (a) Tensão Normal; (b) Tensão Cisalhante.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Para melhor avaliar a influência dos furos na distribuição interna de tensões, duas seções foram criadas nos modelos. Uma no plano médio em relação à largura da junta ($z=12,7$ mm) e a outra na primeira fileira de micropilares adjacente a esta ($z=11,2$ mm). A figura 130 mostra em detalhes os planos analisados, onde A1-A2 representa a seção média e B1-B2 a seção dos micropilares.

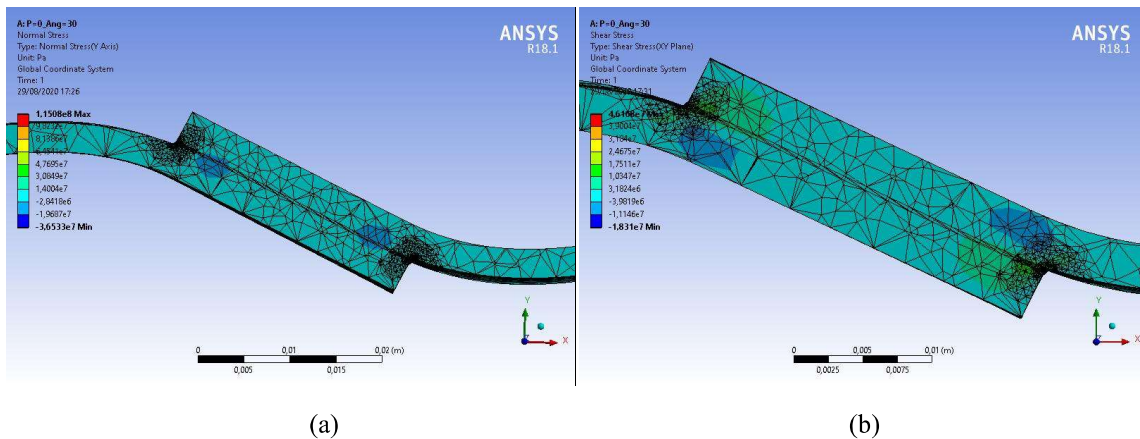
Figura 130 - Seções para análise de tensões



FONTE: Elaborado pelo autor

As figuras 131 a 143 mostram as distribuições de tensões normais e cisalhantes obtidas para os dois planos criados, em regiões de interesse onde foram visualizadas alterações significativas. A figura 131 mostra as distribuições de tensões normais e cisalhantes para o grupo RR-000-000, ou seja, aquele que não possui furos nos aderentes. Neste caso, não foi observada nenhuma alteração na distribuição de tensões entre as seções. Na figura 131, portanto, estão representadas as tensões na seção média.

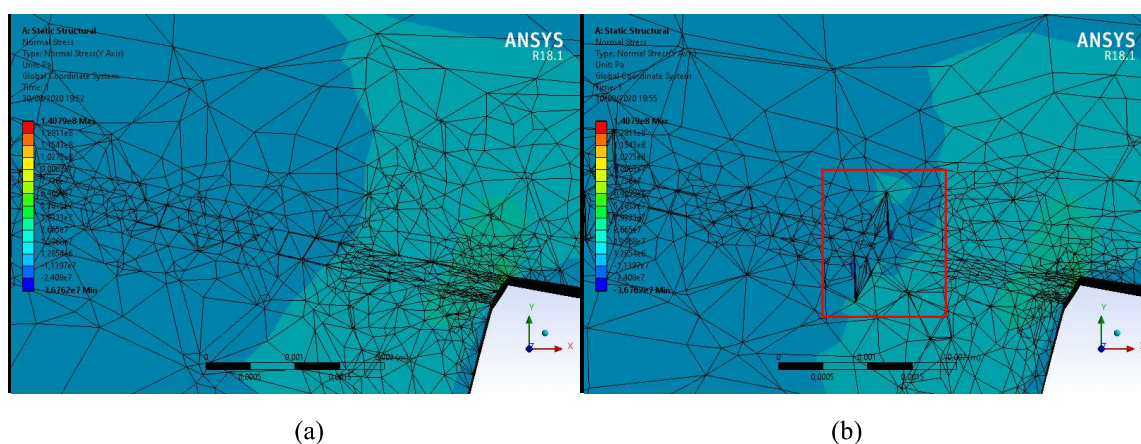
Figura 131 - Grupo RR-000-000: Tensões na seção média: (a) Tensão normal; (b) Tensão cisalhante.



Fonte: Elaborado pelo autor

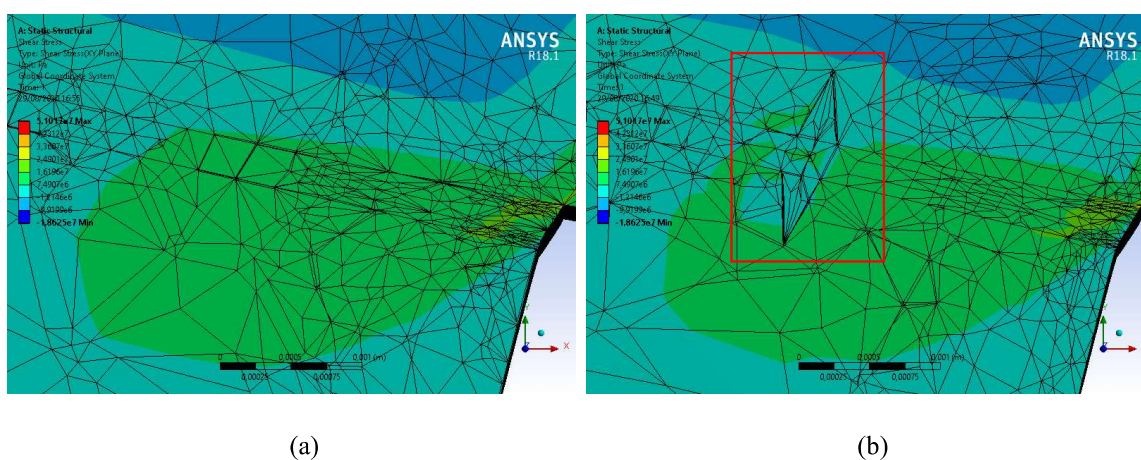
Para o grupo RR-000-050 variações foram observadas na distribuição de tensões em torno dos micropilares (figuras 132 e 133). Para as tensões normais, como mostrado na figura 131, pequenas oscilações são visíveis nas respectivas posições dos pilares. Apesar de muito discretas do ponto de vista global, representam uma redução de até 39,88% em módulo da tensão local. Vale ressaltar que neste local as tensões normais são de compressão. Para as tensões cisalhantes (figura 133), os efeitos dos micropilares foram mais significativos, podendo-se observar uma redução local de 61,6% sob os pilares mais externos. Outro fato observável é o comportamento simétrico das distribuições de tensões. Também é válido ressaltar que não houve alterações significativas nas tensões de pico para ambas as distribuições.

Figura 132 - Grupo RR-000-050: Tensões normais nos planos: (a) médio; (b) micropilares.



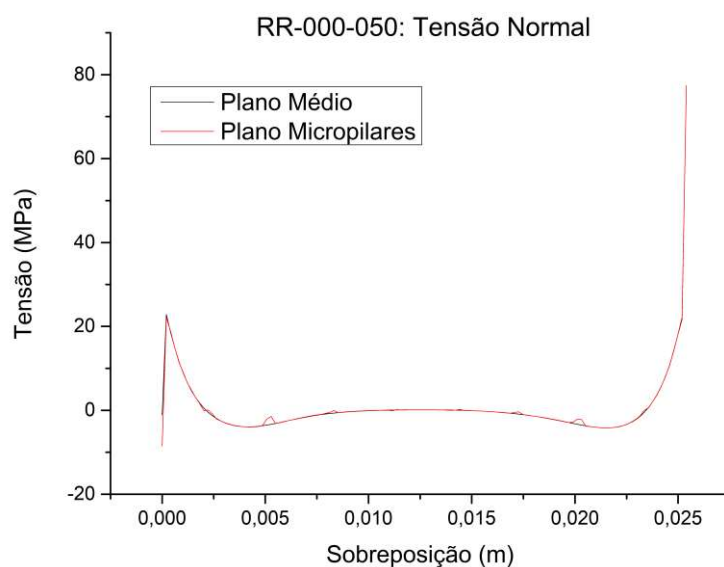
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 133 - Grupo RR-000-050: Tensões cisalhantes nos planos: (a) médio; (b) micropilares.



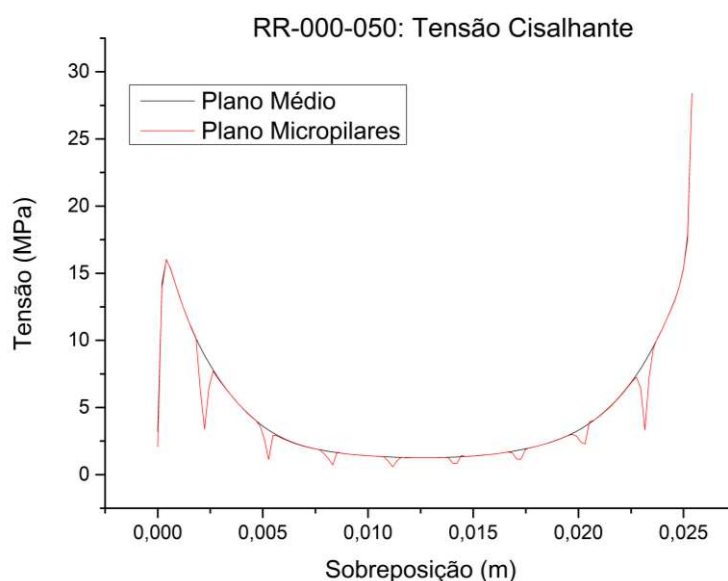
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 134 - Grupo RR-000-050: Tensão normal no plano médio e dos micropilares.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 135 - Grupo RR-000-050: Tensão cisalhante no plano médio e dos micropilares.

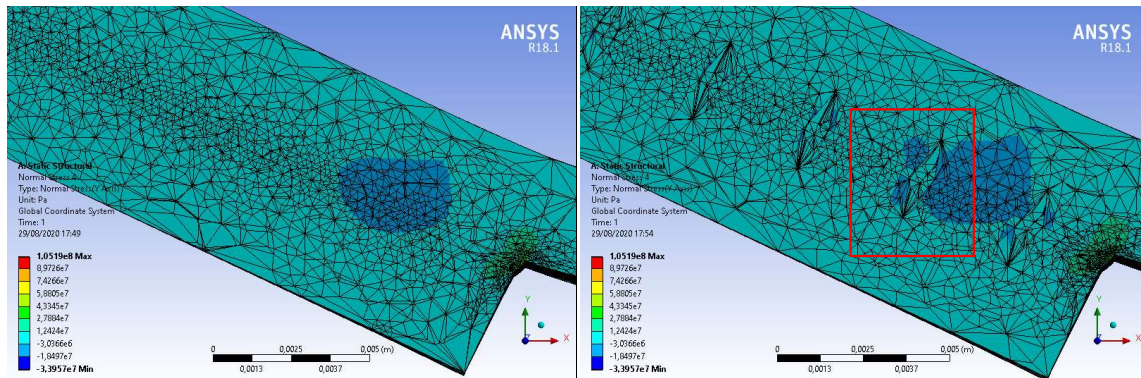


FONTE: Elaborado pelo autor

Comportamento similar ao observado para o grupo RR-000-050, foi notado também para os grupos RR-000-100 e RR-000-150 (figuras 136 a 143), onde alterações mais discretas foram observadas para as tensões normais e altrações mais proeminentes para o cisalhamento na região dos micropilares. Para o grupo RR-000-100 houve uma redução local em módulo de

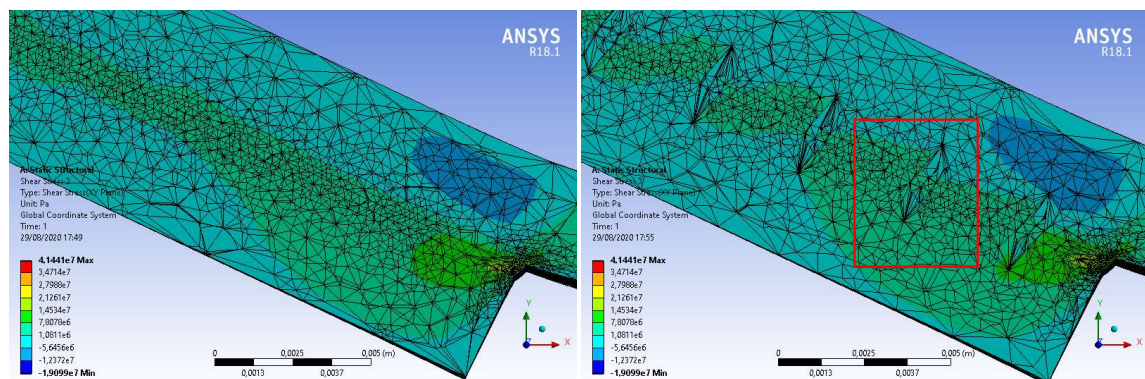
39,2% para a tensão normal e para o cisalhamento de até 53,23%. Para o grupo RR-000-0150 estas reduções foram de 60,22% para tensão cisalhante e 50,06% para as tensões normais. Alterações nas tensões de pico não foram constatadas.

Figura 136 - Grupo RR-000-100: Tensões normais nos planos: (a) médio; (b) micropilares.



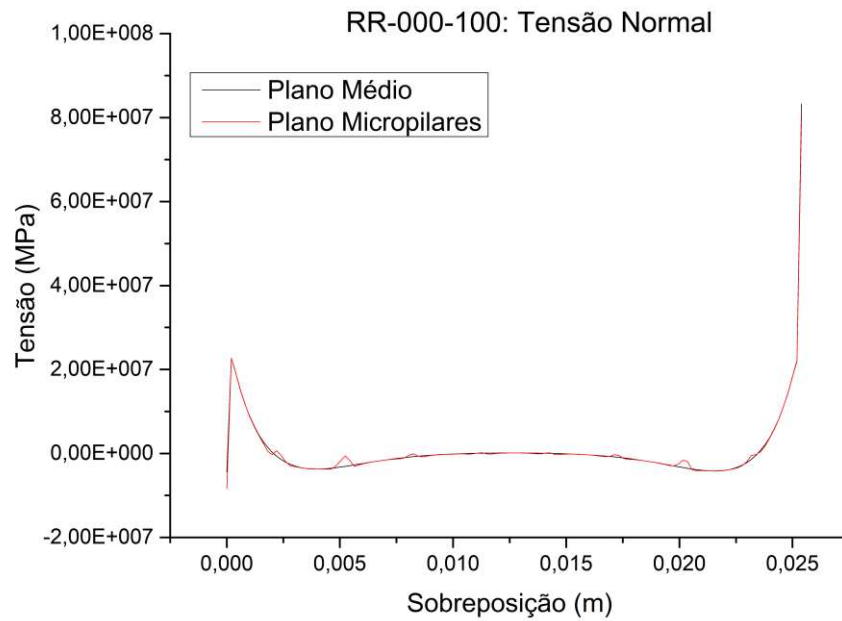
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 137 - Grupo RR-000-100: Tensões cisalhantes nos planos: (a) médio; (b) micropilares.



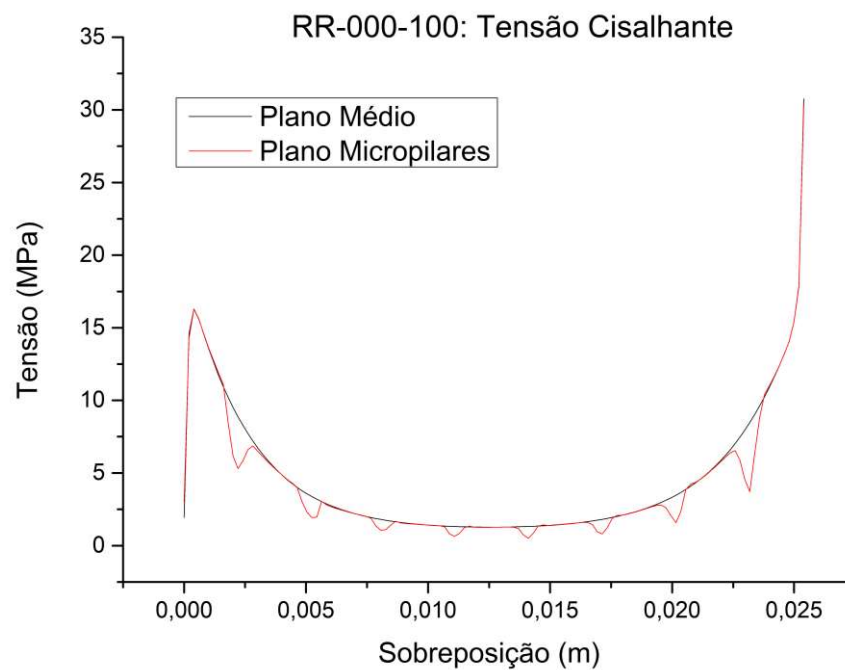
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 138 - Grupo RR-000-100: Tensão normal no plano médio e dos micropilares.



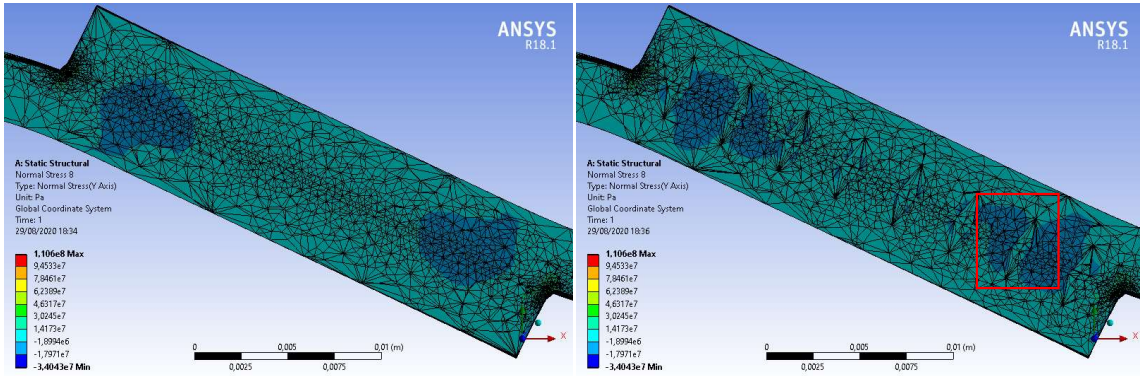
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 139 - Grupo RR-000-100: Tensão cisalhante no plano médio e dos micropilares.



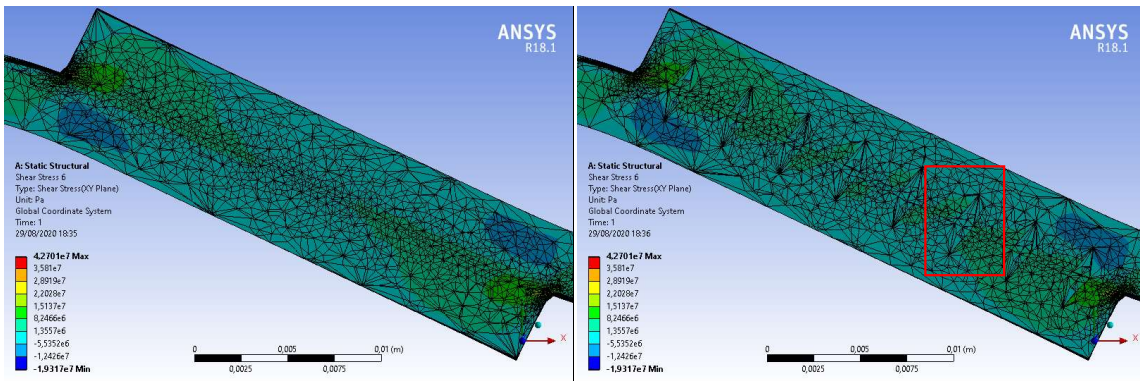
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 140 - Grupo RR-000-150 - Tensões normais nos planos: (a) médio; (b) micropilares.



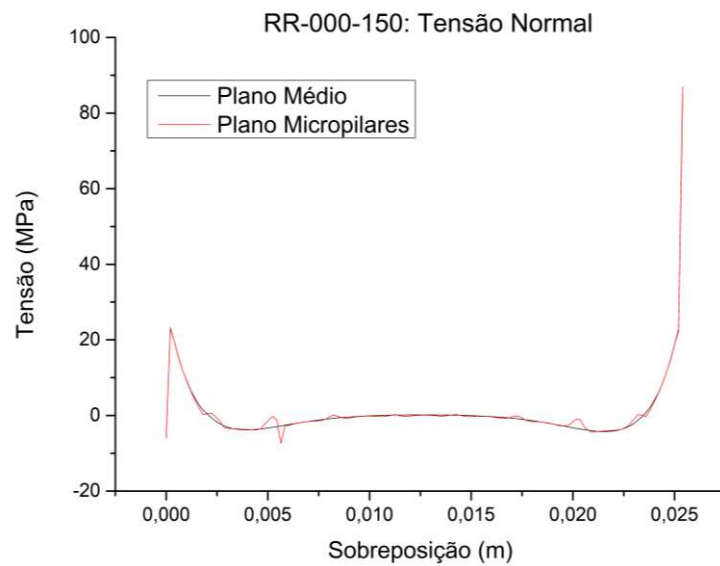
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 141 - Grupo RR-000-150 - Tensões cisalhante nos planos: (a) médio; (b) micropilares.



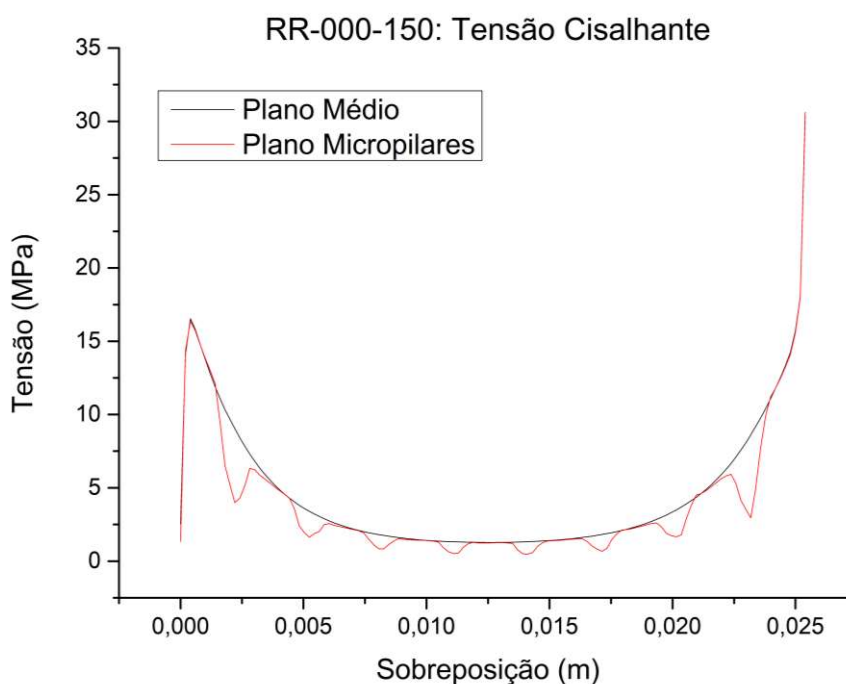
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 142- Grupo RR-000-100: Tensão normal no plano médio e dos micropilares.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 143 - Grupo RR-000-150: Tensão cisalhante no plano médio e dos micropilares.



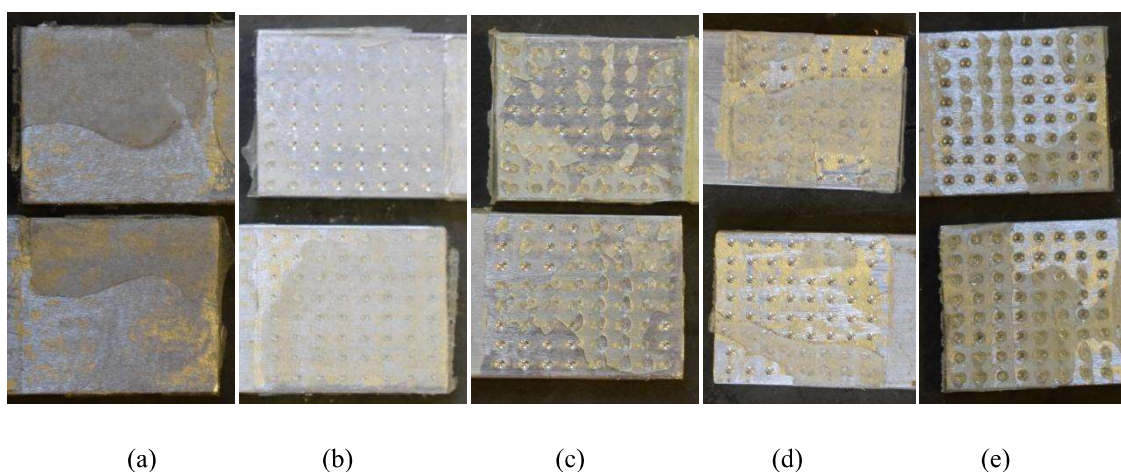
FONTE: Elaborado pelo autor

A partir das análises numéricas realizadas, podem-se levantar algumas conclusões. A primeira delas é que não há variação significativa de tensão ao longo do eixo z (largura) da junta. Isso implica que a redução de 18,11% no pico de tensão normal para o grupo RR-000-050, observada no plano médio da interface, se propaga por toda largura da junta. O que ajuda a explicar o seu melhor desempenho nos testes mecânicos. A segunda conclusão reside no fato de que os micropilares foram capazes de provocar alterações locais (ao redor dos mesmos) na distribuição de tensões dentro da camada adesiva. Estas alterações se caracterizaram por reduções nos valores de tensões observados. Este fato associado ao número de pilares contribuiu para explicar porque todos os grupos tiveram desempenho superior às juntas convencionais.

Por fim, analisando as regiões de falha, pode-se observar que os “micropilares” criados pelos furos funcionaram como ancoradores mecânicos. Este fato pode ser comprovado pelo aumento da fragmentação da camada adesiva à medida que a profundidade dos furos aumenta. A figura 144 mostra que o modo de falha passa de uma falha puramente adesiva presente no grupo RR-000-000 para falhas coesivas extremamente fragmentadas nos grupos RR-000-050, RR-000-100 e RR-000-150. Destes, os grupos que apresentaram regiões de falha mais fraturadas foram os grupos RR-000-050 e RR-000-150, como mostrado em

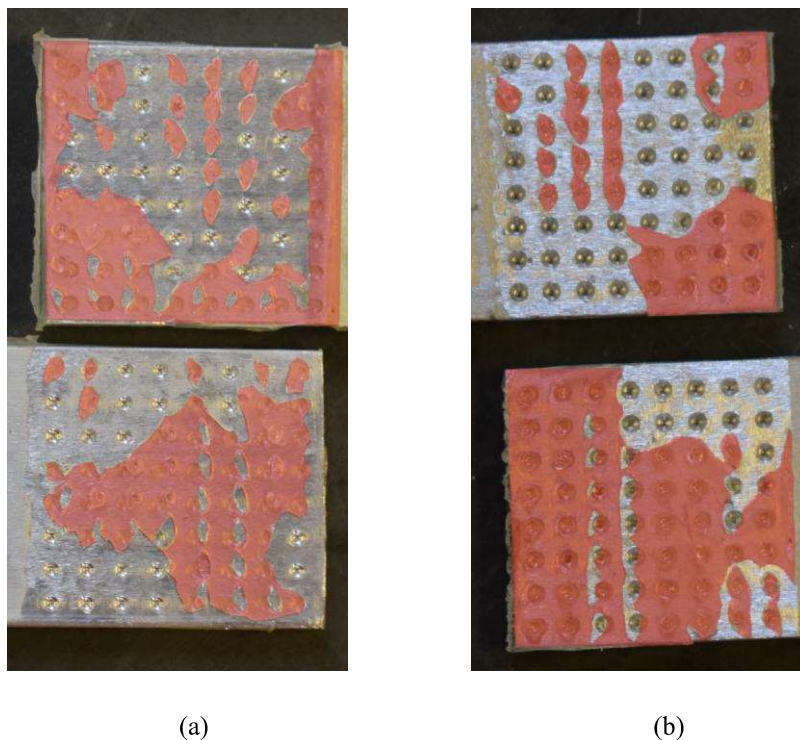
destaque pela figura 145. Isso implica que mais energia precisou ser gasta para promover o rompimento destas juntas, o que corrobora com os valores de tensão final mais elevados observados para estes grupos. Pode-se concluir que as melhorias mecânicas observadas nestes conjuntos ocorreram pela combinação de três fatores: o aumento da área colada, redução das tensões de pico (caso do grupo RR-000-050) e mudanças nos modos de falha.

Figura 144 - Regiões de falha para as amostras: (a) RR-000-000; (b) RR-000-002; (c) RR-000-050; (d) RR-000-100; (e) RR-000-150.



FONTE: Elaborado pelo autor

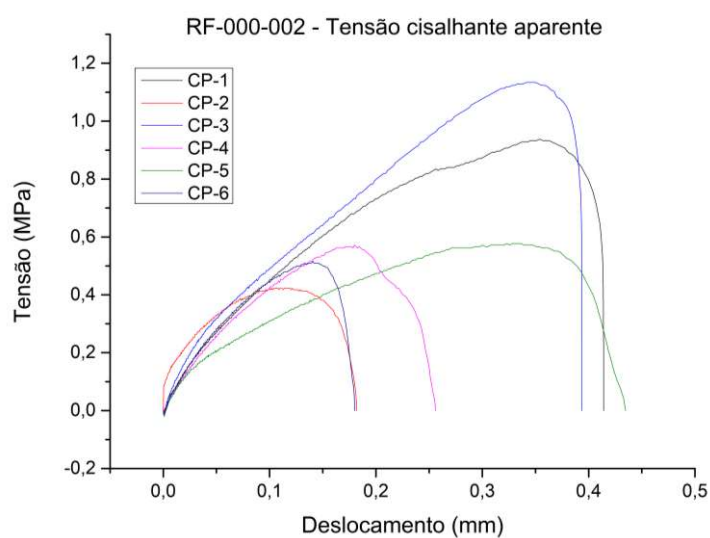
Figura 145 - Região de fratura em destaque: (a) RR-000-050; (b) RR-000-150



FONTE: Elaborado pelo autor

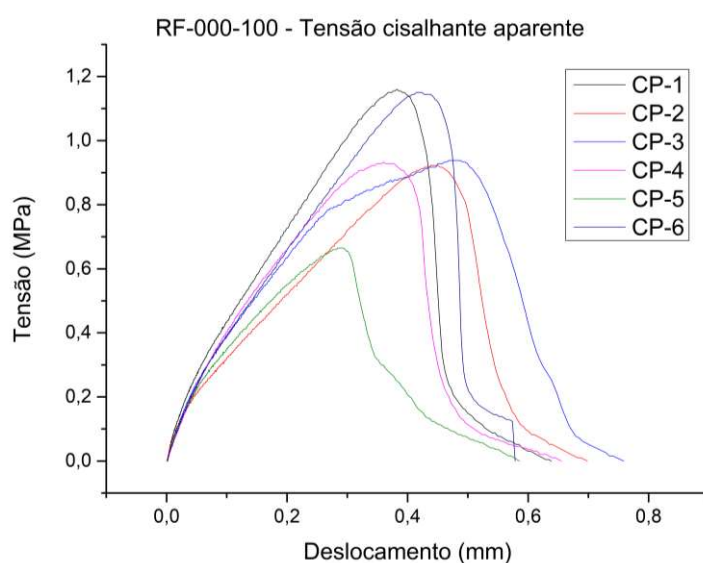
Os resultados obtidos para a resina RQ-0120 não foram promissores, em termos de propriedades mecânicas, como os resultados apresentados pela resina AR260. Como podem ser observadas nas figuras 146 e 147, as curvas obtidas no ensaio aparente de tração para os grupos RF-000-002 e RF-000-100 apresentam comportamentos dissimilares. Mesmo para os espécimes de um mesmo grupo, a tensão e o deslocamento máximo se apresentaram de forma muito discrepante.

Figura 146 - RF-000-002: Tensão cisalhante aparente



Fonte: Elaborado pelo autor

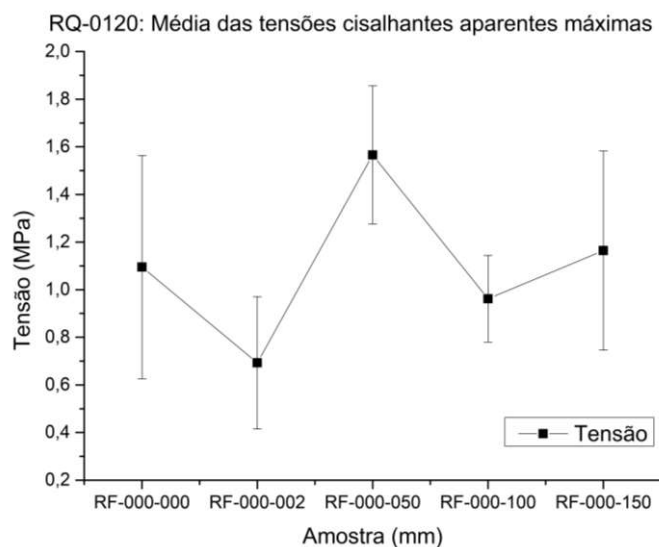
Figura 147 - RF-000-100 - Tensão cisalhante aparente



Fonte: Elaborado pelo autor

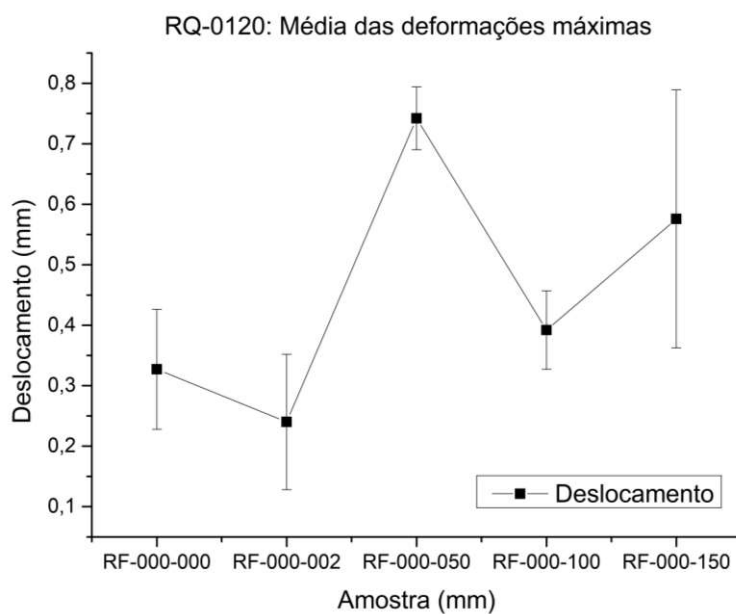
As análises estatísticas confirmaram a grande dispersão já observada nas curvas de tensão x deformação, como pode ser visto nas figuras 148 e 149. Porém, apesar da ANOVA não apontar valores estatisticamente diferentes para médias de tensão, podemos ver indícios que, como para sistema AR-260, o grupo com profundidade de furo de 0,5 mm apresentou desempenho levemente superior.

Figura 148 - RQ-0120: Média das tensões cisalhantes aparentes máximas



Fonte: Elaborado pelo autor

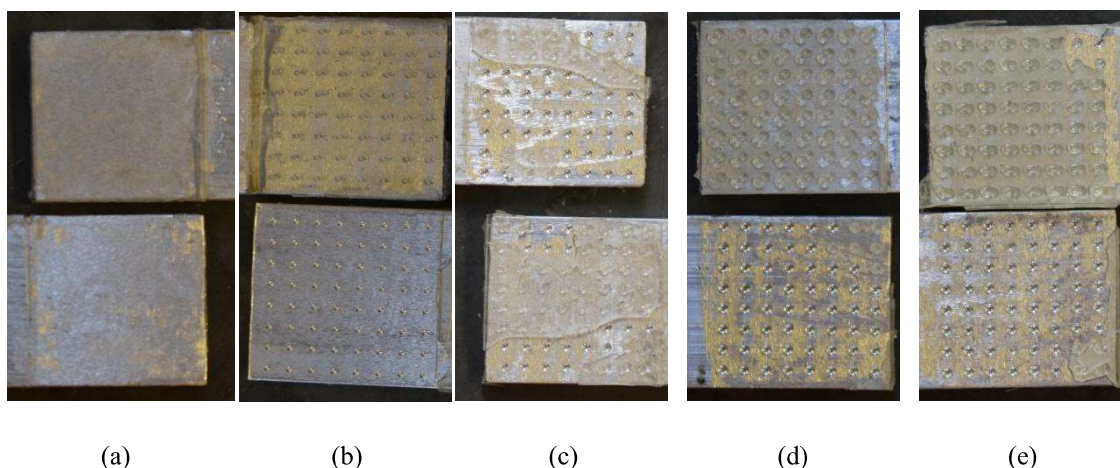
Figura 149 - RQ-0120: Média das deformações máximas



Fonte: Elaborado pelo autor

Em busca de uma explicação para este comportamento, foi conduzida uma análise minuciosa nas regiões de falha das juntas coladas. A figura 150 mostra as regiões de falha analisadas. Pode-se observar que as falhas, em geral, caracterizam-se por falhas adesivas. Estas falhas se apresentaram através de um desprendimento completo da camada adesiva da face do aderente. A partir deste fato, podemos levantar a hipótese de que haja incompatibilidade entre a superfície do aderente e o polímero, promovendo um decréscimo na capacidade de adesão dos mesmos. Também pode ser a causa da elevada dispersão dos dados observados nos resultados, podendo ter sido influenciada por características individuais de cada interface.

Figura 150 - Regiões de falha das amostras: (a) RF-000-000; (b) RF-000-002; (c) RF-000-050; (d) RF-000-100; (e) RF-000-150.



(b) Fonte: Elaborado pelo autor

As simulações em elementos finitos não se mostraram uteis para compreensão do comportamento destes corpos de prova. Uma vez que as falhas ocorreram essencialmente como falhas adesivas, devido a propriedades específicas da interface alumínio/adesivo. Determinar estas propriedades, para a realização de uma simulação mais condizente à realidade, requer quantidades maiores e mais complexas de testes que fogem ao escopo deste trabalho.

CONCLUSÃO

Para os polímeros de comportamento hiperelástico a adição de nanotubos proveu melhora de desempenho em condições de compressão. Para a tração, decréscimos na resistência e deformação finais foram observados com o aumento da concentração de nanotubos. Na compressão foram observados aumentos de até 86,6% da resistência, como o mostrado pelo grupo ST-100; na tração foi observada uma redução de 49,5% da tensão final de ruptura no grupo ST-025, além de elevada dispersão de dados. Este fenômeno pode estar associado à discrepância entre os comportamentos de matriz e reforço, sendo uma hiperelastica e outro completamente rígido. Características que podem ter levado ao surgimento de uma interface frágil entre reforço/matriz. Todavia, os dados mostram que se o objetivo for o emprego do nanocompósito em condições de compressão, a adição de nanotubos se mostra um recurso interessante.

Os modelos hiperelásticos de ordens inferiores foram os que mostraram melhor adequação ao comportamento mecânico das curvas analisadas. Para o silicone branco, o modelo de Mooney-Rivlin de 3 parâmetros apresentou os melhores resultados. Já para o silicone transparente, o modelo de Ogden de 1ª ordem mostrou-se mais adequado às curvas experimentais. Para a resina flexível, tanto os modelos de Neo-Hookean e Mooney-Rivlin de 2 parâmetros mostraram-se adequados à utilização. Fato esse que corrobora com a literatura, a qual ressalva que para a utilização de modelos de ordens superiores ou maior número de parâmetros é necessário um maior número de dados como ensaios biaxiais, de cisalhamento e volumétricos.

Para o adesivo rígido a adição de nanotubos mostrou-se capaz de promover um aumento de rigidez e dureza próximo a 98%, como observado para o grupo RR-025. Esta melhoria nas propriedades mecânicas mostrou-se estar diretamente ligada à qualidade de dispersão das nanoestruturas, como pode ser avaliado através de espectroscopia Raman e pelos índices locais e globais de Moran. A aplicação dos índices de Moran para avaliação das propriedades mecânicas, a partir de dados de nanoindentações, mostrou-se uma ferramenta extremamente útil. Através dos índices locais e globais foi possível avaliar quantitativamente, e de forma confiável, a homogeneidade das propriedades mecânicas (a nível microscópico) da superfície analisada.

O projeto bioinspirado de juntas coladas em sobreposição simples mostrou-se efetivo quando combinado a um adesivo rígido. A adição de microfuros com profundidade de 0,5 mm

promoveu um aumento de cerca 93% nos valores de deformação e tensão na ruptura. Através de análises em elementos finitos foi possível observar uma redução de até 18,11% nas tensões de pico da camada adesiva. Alterações significativas de tensões foram observadas localmente ao redor dos micropilares. Mudanças consideráveis no modo de falha também foram observadas com o aumento da profundidade dos orifícios cônicos. As falhas passaram de uma condição quase inteiramente adesiva para falhas coesivas extremamente fragmentadas. Fatos que ajudam a explicar a considerável melhoria mecânica observada.

O projeto de juntas coladas aqui proposto mostra-se um processo viável para aumentar a resistência de juntas coladas, visto que sua implementação a nível industrial não é complexa, necessitando, a princípio, apenas de um centro de usinagem para realização dos furos. Além do mais, este trabalho abre um leque enorme de novas possibilidades para desenvolvimentos de pesquisas e tecnologias. Como sugestão para trabalhos futuros destacam-se a possibilidade de avaliar outros tipos de juntas, novos padrões de furação (quantidade, profundidade, angulação e distribuição espacial dos furos) e diferentes materiais (outras ligas metálicas e especialmente compósitos poliméricos). Também se faz importante investigar a influência destas modificações em outras propriedades das juntas, como resposta a carregamento cíclico e resposta dinâmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ACHABY, M.; QUAISS, A. Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Materials Design*, v. 44, p. 81–89, 2013.
- 2 ADAMS, R. D.; COPPENDALE, J.; AND PEPPIATT, N. A. Stress analysis of axisymmetric butt joints loaded in torsion and tension. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design* v. 13, p. 1-10. 1978
- 3 ADAMS, R. D.; COMYN, J.; WAKE, W. C. *Structural Adhesive Joints in Engineering*, ed. 2nd. 1997
- 4 ADAMS, R. D.; HARRIS, J. A. The influence of local geometry on the strength of adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* v. 7, p. 69-80. 1987.
- 5 ADAMS, R. D.; MALLICK, V. A method for the stress analysis of lap joints. *The Journal of Adhesion* v. 38(3-4), p. 199-217. 1992.
- 6 ADAMS, R. D. PEPPIATT, N. A. Stress analysis of adhesive-bonded lap joints. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design* v. 9: p. 185-196. 1974.
- 7 ADAMS, R. D.; PEPPIATT, N. A. Stress analysis of adhesive bonded tubular lap joints. *Journal of Adhesion*. v. 9. p. 1-18. 1977.
- 8 AJAYAM, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. *Nanocomposite science and technology*. Wiley-VCH, n. 230, 2005.
- 9 ALLMAN, D. J. A theory for elastic stresses in adhesive bonded lap joints. *Quarterly. Journal of Mechanics and Applied Mathematics*. v. 30. p. 415-436. 1977.
- 10 ANSELIN, L. Local Indicators of Spatial Association—LISA. *Geographical Analysis*, v. 27, p. 93–115, 1995.
- 11 AN, W.-J.; KIM C.-H.; KIM, T.-H.; CHOI, J.-H. Study on strength and defect detection capability of bonded joints according to CNT content. *Journal of Composite Structures*. v. 207. p. 204-212. 2019.
- 12 ARABY, S.; MENG, Q.; ZHANG, L.; ZAMAN, I.; MAJEWSKI, P., MA, J. Elastomeric composites based um carbon nanomaterials. *Nanotechnology*, v. 26, 2015.
- 13 ASTM D412-16, *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- 14 ASTM D575-91(2018), *Standard Test Methods for Rubber Properties in Compression*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018,

- 15 ASTM D1002-10(2019), Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
- 16 ÁVILA, A. F.; DE, L. G. Z.; NETO, A. S.; DE ÁVILA JUNIOR, J.; CARVALHO, M. G. R. Bending investigation on carbon fiber/epoxy composites nano-modified by graphene. *Journal of Brazilian Society of Mechanical Science and Engineering*, v. 34, p. 269–75, 2012.
- 17 ÁVILA, A. F.; MORAIS, D. T. S. Modeling nanoclay effects into laminates failure strength and porosity. *Composite Structures*, v. 7, p. 55–62, 2009
- 18 AVILA, A. F.; YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, M. G. R.; DIAS, E. C.; JNIOR, J. A. An investigation on post-fire behavior of hybrid nanocomposites under bending loads. *Composites Part B: Engineering*, v. 41, p. 380–387, 2010.
- 19 BALDAN A. Adhesion phenomena in Bonded joints. *International Journal of adhesion & Adhesives*.v.38. p. 95-116. 2012.
- 20 BANEJA, M. D.; SILVA, L. F. M. da. Adhesively bonded joints in composite materials: an overview. *Journal of Materials Design and Applications*, v. 223, p. 1–18. 2009.
- 21 BARAJAS-VALDES, U.; SUÁREZ, O.M. Nanomechanical properties of thin films manufactured via magnetron sputtering from pure aluminum and aluminum-boron targets. *Thin Solid Films*; p. 693, 2020.
- 22 BEI, H.; GEORGE, E. P.; HAY, J. L.; PHARR, G.M. Influence of indenter tip geometry on elastic deformation during nanoindentation. *Physics Review Letter*, v. 95, p. 1–4, 2005.
- 23 BEYER, G. Nanocomposite: a new class of flame retardants for polymers. *Plastics, Additives and Compounding*, v. 4. p. 22–7. 2002.
- 24 BIGWOOD, D. A.; CROCOMBE, A. D. Elastic analysis and engineering design formulae for bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v. 9, p. 229-242. 1989.
- 25 BIGWOOD, D. A.; CROCOMBE, A. D. Non-linear adhesive bonded joint design analyses. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v. 10. p. 31-41. 1990.
- 26 BILGE, K.; OZDEN-YENIGUN, E.; SIMSEK, E.; MENCELOGLU, Y.; PAPILLAN, M. Structural composite hybrid with epoxy compatible polymer/mwcnt nonfibrous interlayers. *Composite Science and Technology*. v. 72. p. 1639–1645, 2012.
- 27 BIVAND, R. S.; WONG, D. W. S. Comparing implementations of global and local indicators of spatial association. *Test*, v. 27, p. 716–48, 2018.

- 28 BUENO, P. O. Análise Comparativa entre Juntas de "Single-Lap" e "Wavy-Lap" de Compósitos Unidas Por Adesivos. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.
- 29 BOURMAUD, A.; BALEY, C. Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers. *Composites Part B Engineering*, v. 43, p. 2861–6, 2012.
- 30 CAMPILHO, R. D. S. G., *Strength Prediction of Adhesively-Bonded Joints*. CRC Press, 2017.
- 31 CAO, G.; GAO, H. Mechanical properties characterization of two-dimensional materials via nanoindentation experiments. *Progress in Material Science*, v. 103, p. 558–95, 2019.
- 32 CHAI, P.; LI, S.; LI, Y.; LIANG, L.; YIN, X. Mechanical behavior investigation of 4H-SiC single crystal at the micro-nano scale. *Micromachines*, v.11, 2020
- 33 CHAWLA, K. K. *Composite Materials: Science and Engineering*. [S.l.]: Springer, 2013.
- 34 CHEN, D.; CHENG, S. Analysis of adhesive-bonded single-lap joints. *Journal of Applied Mechanics, Transactions. ASME*. v.50, p. 109-115. 1983
- 35 CHENG, S., CHEN, D.; SHI, Y. Analysis of adhesive-bonded joints with nonidentical adherents. *Journal of Engineering Mechanics*. v. 117(3), p. 605-623. 1991.
- 36 CHOI, S.-M.; AWAJI, H. Nanocomposites - a new material design concept. *Science and Technology of Advanced Materials*. v. 6. p. 2–10. 2005.
- 37 CROCOMBE, A. D. Global yielding as a failure criterion for bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* v. 9, p. 145-153. 1989.
- 38 CROCOMBE, A. D.; ADAMS, R. D. An elasto-plastic investigation of the peel test. *The Journal of Adhesion*. v. 13. p. 241-267. 1982.
- 39 CROCOMBE, A. D.; BIGWOOD, D. A. Development of a full elasto-plastic adhesive joint design analysis. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*. v. 27. p. 211-218. 1992.
- 40 CRUZ, D. T. L. da. Efeito da exposição a luz ultravioleta em adesivo em adesivo nanomodificado por grafeno. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal De Minas Gerais, 2013.
- 41 DANIEL, I. M.; ISHAI, O. *Engineering Mechanics of Composites Materials*. New York: Oxford University Press, 1994.
- 42 DAS, O.; HEDENQVIST, M.S.; PRAKASH, C.; LIN, R. J. T. Nanoindentation and flammability characterisation of five rice husk biomasses for biocomposites applications. *Compos Part A Applied Science and Manufacturing*, v. 125, p. 105566. 2019.
- 43 DELALE, F.; ERDOGAN, F.; AYDINOGLU, M. N. Stresses in adhesively bonded joints: A closed-form solution. *Journal of Composite Materials*. v. 15, p. 249-271, 1981.

- 44 DRESSELHAUS M. S.; JORIO, A.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nanotechnology Letters*, v. 10, p. 751–8, 2010.
- 45 ENGLERT, J. M.; VECERA, P.; KNIRSCH, K. C.; SCHÄFER, R. A.; HAUKE, F.; HIRSCH, A. Scanning-Raman-microscopy for the statistical analysis of covalently functionalized graphene. *ACS Applied Nanomaterials*, v. 7, p. 5472–82, 2013.
- 46 ENRIQUE-JIMENEZ, P.; QUILES-DÍAZ, S.; SALAVAGIONE, H. J.; FERNÁNDEZ-BLÁZQUEZ, J. P.; Monclús MA, Guzman de Villoria R, et al. Nanoindentation mapping of multiscale composites of graphene-reinforced polypropylene and carbon fibres. *Composite Science and Technology*, v. 169, p. 151-7, 2019.
- 47 FAN, C.; MYINT, S. A comparison of spatial autocorrelation indices and landscape metrics in measuring urban landscape fragmentation. *Landscape and Urban Planning*, v. 121, p. 117–28, 2014
- 48 FROGLEY, M.; RAVICH, D.; WAGNER., H. Mechanical properties of carbon nanoparticle reinforced elastomers. *Composite Science and Technology*. v. 63. p. 1647-54. 2003.
- 49 FROSTIG, Y.; THOMSEN, O. T.; MORTENSEN, F. Analysis of adhesive-bonded joints, square-end, and spew-fillet-high-order theory approach. *Journal of Engineering Mechanics*, v. 125, p. 1298-1307, 1999.
- 50 GAGNÉ; M., THERRIAULT D. Lightning strike protection of composites. *Progress in Aerospace Sciences*. v 64, p. 1–16, 2014.
- 51 GAO, C.; LIU, M. Instrumented indentation of fused silica by Berkovich indenter. *J Non-Crystalline Solids*, v. 475, p. 151–60, 2017.
- 52 GEIN, A. K.; NOVOSELEV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p. 183–191, 2007.
- 53 GIANNELIS, E. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, v. 8, p. 29–35, 1996.
- 54 GIFFNEY, T.; BEJAMIN, E.; KURIAN, A. S.; TRAVAS-SEJDIC, J., AW, K. Highly stretchable printed strain sensor using multi-walled carbon nanotube/silicone rubber composites. *Sensors and Actuators A*. v. 259, p. 44-49, 2017.
- 55 GIBSON, R.F. A review of recent research on nanoindentation of polymer composites and their constituents. *Composite Science and Technology*, v. 105, p. 51–65, 2014
- 56 GOJNY, F. H.; WICHMANN, M. H.; FIEDLER, G.; SCHULTE, K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites: A comparative study. *Composite Science and Technology*, v. 65, p. 2300–2313, 2005.
- 57 GOLAND M.; REISSNER E. Stresses in cemented joint. *ASME Journal Applied Mechanical*. v. 11, p. 17–27, 1944.

- 58 GOGLIO, L.; ROSSETO, M.; DRAGONI, E. Design of adhesive joint based on peak elastic stresses. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 28, p. 427-435. 2008.
- 59 GOUDA, S. P. S.; RAGHAVENDRA, K.; KURBET S., N.; DAYANANDA, J. Effects of multi walled carbon nanotubes and graphene on the mechanical properties of hybrid polymer composites. *Advanced Materials Letters*, v. 4, p. 261–270, 2013.
- 60 GRIMES, G. C.; GREIMANN, L. F. Analysis of discontinuities, edge effects and joints. *Journal of Composite Materials*, v. 8, p. 135-230, 1975.
- 61 HAGHANI R.; AL-EMRANI, M.; KLIGER, R. Stress distribution in adhesive joints with tapered laminates—Effect of tapering length and material properties. *Journal of composite materials*, v. 44, p. 287-302, 2010.
- 62 HAN, J.-H.; ZHANG, H.; CHEN, M.-J.; WANG, D.; LIU, Q. ; WU, Q.-L.; ZHANG, Z. The combination of carbon nanotube buckypaper and insulating adhesive for lightning strike protection of the carbon fiber/epoxy laminates. *Journal of Carbon*, v. 94, p. 101-113, 2015.
- 63 HART-SMITH, L. J. Adhesive-bonded double-lap joints. NASA technical report. 1973a
- 64 HART-SMITH, L. J. Adhesive-bonded single-lap joints. NASA technical report. 1973b
- 65 HE, X. A review of finite element analysis of adhesively bonded joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 31, p. 248 – 264, 2011.
- 66 HANSEN, W. R.; AUTUMN, K. Evidence for self-cleaning in Gecko setae. v. 102, p. 385-389. 2005.
- 67 HERNANDEZ, E.; GOZE, C.; BERNIER, P.; RUBIO, A. Elastic properties of c and bxcynz composite nanotubes. *Physics Review Letter*, v. 80, n. 20, p. 4502–4505, 1998.
- 68 HOU, T.-F.; SHANMUGASUNDARAM, A.; KIM, D.-S., LEE, D.-W. High Flexible Superhydrophobic Poly (Urethane Acrylate) Film for Applications Requiring High transparency. *Macromolecular Materials and Engineering*. p. 1-12. 2020.
- 69 HU, X. F.; HARIS, A.; RIDHA, M.; TAN, V. B. C.; TAY, T. E. Progressive failure of bolted single-lap joints of woven fiber-reinforced composites. *Journal of Composite Structures*, v. 180, p. 443-454. 2018.
- 70 HUSSAIN, S.; DALUI, S.; ROY, R. K.; PAL, A. K. Synthesis of B-Sb by rapid thermal annealing of B/Sb multilayer films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39, 2006.
- 71 JAKES, J. E. Improved method for nanoindentation Berkovich probe calibration using fused silica. *Journal of Material Science*, v. 53, p. 4814-4827. 2017.

- 72 JHA, K. K.; ZHANG, S.; SUKSAWANG, N.; WANG, T. LO; AGARWAL, A. Work-of-indentation as a means to characterize indenter geometry and load-displacement response of a material. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, 2013.
- 73 JIN, K.; TIAN, Y.; ERICJSON, J. S.; PUTHOFF, J.; AUTUMN, K.; PESIKA, N. S. Design and fabrication of Gecko-inspired adhesives. v. 28, p. 5737-5742, 2012.
- 74 JHOU, W. T.; WANG, C.; II, S.; HSUEH, C. H. Nanoscaled superelastic behavior of shape memory alloy/metallic glass multilayered films. *Composite Part B Engineering* v. 142, p. 193–9, 2018.
- 75 ICHKITIDZE, L.; PODGAETSKY, V.; SELISHCHEV, S.; BLAGOV, E.; GALPERIN, V.; SHAMAN, Y.; PAVLOV, A.; KITSYUK, E. Electrically-conductive composite nanomaterial with multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Application*, v. 4, p. 1–7, 2013.
- 76 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56-58, 1991.
- 77 JONES, R. M. *Mechanics of Composite Materials*. Second edition. Blacksburg, Virginia: Taylor and Francis, 1999.
- 78 KANG, I.; HEUNG, Y.; KIM, J.; LEE, J.; GALLAPUDI, R.; S, S.; NARASIMHADEVARA, S.; HURD, D.; KIRIKERA, G. R.; SHANOV, V.; SHULZ, M.; DONGLU, S.; BOERIO, J.; MALL, S.; RUGGLES-WREN, M. Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart material. *Composite Part B*, v. 37, p. 382–394, 2006.
- 79 KHEDMATI, M.; KIM, Y. R.; TURNER, J. A. Investigation of the interphase between recycled aggregates and cementitious binding materials using integrated microstructural-nanomechanical-chemical characterization. *Composite Part B Engineering*, v. 158, p. 218–29, 2019.
- 80 KOVAN, V.; ALTAN, G.; TOPAL, E. S. Effect of layer thickness and print orientation on strength of 3D printed and adhesively bonded single lap joints. *Journal of Mechanical Science and Technology*, v. 31, p. 2187-2201, 2017.
- 81 KRISHMAN, A.; DUJARDIN, E.; EBBESEN, T.; TREACY, P. Y. M. Young's modulus of single-walled carbon nanotubes. *Physics Review B*, v. 58, n. 20, p. 14013–14019, 1998.
- 82 KUILLA, T.; ARIVASTAVA, S.; BHOWMICK, A. K. Rubber/ldh nanocomposites by solution blending. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 111, p. 635–641, 2009.
- 83 KUMAR, N.; RAO, V. V. Hyperelastic Mooney-Rivlin Model: Determination and Physical Interpretation of Materials Constants. *MIT International Journal of Mechanical Engineering*, v. 6, p. 43-46, 2016.

- 84 KUMAR, S. WARDLE, B. L. ARIF, M. F. Strength and performance enhancement of bonded joint by spatial tailoring of adhesive compliance via 3D printing. *Journal of Applied Materials & Interfaces*, v. 9, p. 884-891, 2017.
- 85 KUMAR, S.; PANDEY, P. Behaviour of Bi-adhesive Joints. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 24, p. 1251-1281, 2010.
- 86 LANORTE, A.; DANESE, M.; LASAPONARA, R.; MURGANTE, B. Multiscale mapping of burn area and severity using multisensor satellite data and spatial autocorrelation analysis. *International Journal of Applied Earth Observation and Geospatial information*, v. 20, p. 42–51, 2012.
- 87 LEÃO, S. G.; DE MELO MARTINS, M. G.; MENEZES, N. C. F.; DE MENDONÇA LIMA F. L. R.; SILVA, C. F.; ARANTES, G. C. et al. Experimental multi-scale analysis of carbon/epoxy composites nano-reinforced by carbon nanotubes/multi-layer graphene. *Material Research*, v. 20, 2017.
- 88 LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J.; HONE, J. Measurements of the elastic properties and intrinsic strength of monolayers graphene. *Science*, v. 321, p. 365–393, 2008.
- 89 LI, Q.; LI, Y.; Zhou, L. Nanoscale evaluation of multi-layer interfacial mechanical properties of sisal fiber reinforced composites by nanoindentation technique. *Composite Science and Technology*, v.152: p. 211–21, 2017.
- 90 LI, X.; LI, Y.; LI, Y.; HE, J. Gecko-like adhesion in electrospinning process. *Results in Physics*. v. 16, 2020.
- 91 LI, W.; GUO, S.; GIANNOPOULOS, I. K.; HE, S.; LIU, Y. Strength enhancement of bonded composite laminate joints reinforced by composite Pins. *Composite Structures*. v. 236, 2020
- 92 LIM, G.-H.; BODJONA, K.; RAJU, K. P.; FIELDING, S.; ROMANOV, R.; LESSARD, L. Evolution of mechanical properties of flexible epoxy adhesive under cyclic loading and its effects on composite hybrid bolted/bonded joint design. *Journal of Composite Structure*, v. 189, p. 54-60, 2018.
- 93 LOPEZ-CRUZ, P.; LALIBERTÉ, J.; LESSARD, L. Investigation of bolted/bonded composite joint behavior using design of experiments, v. 170, p. 192-201, 2017.
- 94 PERRIER, A.; LE BOURHIS, E.; TOUCHARD F.; CHOCINSKI-ARNAULT L. Effect of water ageing on nanoindentation response of single hemp yarn/epoxy composites. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, v. 84, p. 216–23, 2016.
- 95 MA, L.; XING, H.; DING, Q.; HAN, Y.; LI, Q.; QIU, W. Analysis of residual stress around a Berkovich nano-indentation by micro-Raman spectroscopy. *AIP Advances*, p. 1–6, 2019.

- 96 MAEVA, E.; SEVERINA, I.; BONDARENKO, S.; CHAPMAN, G. B. Acoustical methods for the investigation of adhesively bonded structures: A review. *Canadian Journal of Physics*, v. 82, p. 981–1025, 2004.
- 97 MAHMOUD M. S.; LESSARD L. B.; GOLUBOVIC, A. Adhesively Bonded Carbon/Titanium Joints Under In-plane and Bending Loads. *Iranian Polymer Journal*, v. 16, p. 291 – 307, 2007.
- 98 MALLICK, P. K. *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*. Third edition. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2007.
- 99 MARINKOVIC, S. N. Carbon nanotubes. *Journal of Serbian Chemical Society*, v. 73, p.891–913, 2008.
- 100 MARTÍNEZ-TONG, D. E.; NAJAR, A. S.; SOCCIO, M.; NOGALES, A.; BITINIS, N.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A., ET AL. Quantitative mapping of mechanical properties in polylactic acid/natural rubber/organoclay bionanocomposites as revealed by nanoindentation with atomic force microscopy. *Composite Science and Technology*, v. 104, p. 34–9, 2014.
- 101 MATINS, P. A. L. S.; JORGE, R. M. N.; FERREIRA, A. J. M. A comparative study of several material models for prediction of hyperelastic properties: Application to silicone-rubber and soft tissues. *Strain*, v. 42, p. 135-147, (2006)
- 102 MILANI, M. A.; GONZALEZ, D.; QUIJADA, R.; BASSO, N. R. S.; CERRADA, M. L.; AZAMBUJA, D. S.; GALLAND, G. B. Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Composite Science and Technology*, v. 84, p. 1–7, 2013.
- 103 MITTAL K. L., *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, Vol. 2. Utrecht: VSP; 2000.
- 104 MONTEIRO, E. C. *Desenvolvimento e Análise de Adesivos Nanodificados por Nanotubo de Carbono*. Dissertação. UFMG. 2016.
- 105 MONTEIRO, E. C.; AVILA, A. F. The carbon nanotubes effect into single-lap joint failure modes and load capacity: A macromechanical analysis. *Material Research*, v. 20, 2017.
- 106 MORTENSEN, F.; THOMSEN, O. T. Analysis of adhesive bonded joints: A unified approach. *Composites Science and Technology*, v. 62, p.1011-1031, 2002.
- 107 MSC Software. *Nonlinear Finite element analysis of elastomers*. Tech. rep. 2000
- 108 MUNHOZ, V. C. *Funcionalização não covalente de nanotubos de carbono e grafeno para aplicação em compósitos carbono/epóxi*. Dissertação (Mestrado). UFMG. 2016.
- 109 NATSUKI, T.; TANTRAKARN, K.; ENDO, M. Effects of carbon nanotubes structures on mechanical properties. *Applied Physics A*, v. 79, p. 117–124, 2004.

- 110 NAGANUMA, T.; KAGAWA, Y. Effect of particle size on the optically transparent nanometer-order glass particle-dispersed epoxy matrix composite. *Composite Science and Technology*, v. 62, p. 1187–1214, 2002.
- 111 NEČAS, D.; KLAPETEK, P. One-dimensional autocorrelation and power spectrum density functions of irregular regions. *Ultramicroscopy*, v. 124, p. 13–9, 2013.
- 112 NERALLA, S.; KOTOKA, R.; FIALKOVA, S.; YARMOLENKO, S.; KVIT, A.; PAI, D.; et al. Effect of Fe and Ni nanoparticles on the structure and mechanical properties of alumina thin films. *Composite Part B Engineering*; v. 96, p. 255–63, 2016.
- 113 NETO, A. S. Desenvolvimento de Adesivo Nanomodificado por Grafeno. Dissertação (Mestrado)— Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- 114 ODEGARD, G. M. Constitutive modeling of piezoelectric polymer composites. *Acta Materialia*, v. 52, p. 5315-5330, 2004.
- 115 OLIVER W.C.; PHARR G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Material Research*., v. 7, p. 1564–83, 1992.
- 116 OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J Material Research*,v. 19, p. 3–20. 2004
- 117 OJALVO, I. U.; EIDINOFF, H. L. Bond thickness effects upon stresses in single-lap adhesive joints. *AIAA Journal*, v. 16(3), p. 204-211, 1978.
- 118 OPLINGER, D. W. Effects of adherend deflections in single lap joints. *International Journal of Solids and Structures*, v 31, p. 2565-2587, 1994
- 119 PAVLIDOU, S.; PAPASPYRADES, C. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 1119–1198, 2008.
- 120 PEREIRA A. M.; FERREIRA J. M.; ANTUNES F. V.; BARTOLO P. J. Analysis of manufacturing parameters on the shear strength of aluminium adhesive single-lap joints. *Journal of Material Process Technologies*, v. 210, p. 610-617, 2010
- 121 PICKERING J. P.; VAN DER MEER D. W.; VANCOSO G. J. Effects of contact time, humidity, and surface roughness on the adhesion hysteresis of polydimethylsiloxane. *Journal of Adhesion Science Technology*, v. 15, p. 1429-1441, 2001.
- 122 PIRVICS, J. Two Dimensional Displacement-Stress Distributions in Adhesive Bonded Composite Structures. *Journal of Adhesion*, v. 6, 1974.
- 123 POPOV, V.; DOREN, V. V. Elastic properties of single walled carbon nanotubes. *Physics Review B*, v. 61, n. 4, p. 3078–3084, 2000.

- 124 PRASEK, J.; DRBOHLAVOVA, J.; CHOMOUCKA, J.; HUBALEK, J.; JASEK, O.; ADAM, V.; KIZEK, R. Method for carbon nanotubes synthesis - review. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 15872–15884, 2011.
- 125 RAUT, H. K. BAJI, A. HARIRI, H. H., PARVEEN, H. SOH, G. S. LOW, H. Y. WOOD, K. L. Gecko-Inspired dry adhesive based on micro-nanoscale hierarchical arrays for application in climbing devices. *Journal of Applied Materials & Interfaces*, v. 10, p. 1288-1296, 2018
- 126 RENTON, J. W.; VINSON, J. R. The efficient design of adhesive bonded joints. *The Journal of Adhesion*, v. 7, p. 175-193, 1975a
- 127 RENTON, J. W.; VINSON, J. R. On the behavior of bonded joints in composite material structures. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 7, p. 41-52, 1975b.
- 128 RUSS, M.; RAHATEKAR, S.; KOZIOL, K.; FARMER, B.; PENG, H.-X. Length-dependent electrical and thermal properties of carbon nanotube-loaded epoxy nanocomposites. *Journal of Composites Science and Technology*, v. 81, p. 42-47. 2013.
- 129 SAWA, T.; LIU, J.; NAKANO, K.; TANAKA, J. A two-dimensional stress analysis of single-lap adhesive joints of dissimilar adherends subjected to tensile loads. *Journal of Adhesion Science and Technology*. v. 14. p. 43-66. 2000.
- 130 SEYHAN, A. T.; TANOGLU, M.; SCHULTE, K. Mode I and mode II fracture toughness of e-glass non-crimp fabric/carbon nanotubes (CNT) modified polymer based composites. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 2008, n. 75, p. 5151–5162, 2008.
- 131 SHAHEDI, ASL M.; NAYEBI, B.; MOTALLEBZADEH, A.; SHOKOUHIMEHR, M. Nanoindentation and nanostructural characterization of ZrB₂-SiC composite doped with graphite nano-flakes. *Composite Part B Engineering*; v. 175, p. 107153, 2019.
- 132 SHEN, X.-J.; PEI, X.-Q.; FU, S.-Y.; FRIEDRICH, K. Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content. *Polymer*, v. 54, p. 1234–1242, 2013.
- 133 SILVA, L.F.M da; ÖCHSNER, A. *Modeling of Adhesively Bonded Joints*. Springer. 2008.
- 134 SMELTZER, S. S.; KLANG, E. C. Analysis of elastic-plastic adhesively bonded joints with anisotropic adherents. Paper read at Proceedings of the American Society for Composites 18th Annual Technical Conference. 2003.
- 135 SMITH, W. *Principals of Materials Science and Engineering*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1998.
- 136 SRINIVAS S. Analysis of Bonded Joint. NASA Technical Note, NASA TN D-7855. 1975.
- 137 TAI, N.; YEH, M.; LIU, J. Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement. *Carbon*, v. 42, p. 2774 – 2781, 2004.

- 138 TAKEDA, T.; NARITA, F. Fracture behavior and crack sensing capability of bonded carbon fiber composite joints with carbon nanotube-based polymer adhesive layer under Mode I loading. *Journal of Composite Science and Technology*. v. 146. p. 26-33. 2017.
- 139 THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. W. Nanocomposites in context. *Composite Science and Technology*, v. 65, p. 491–516, 2005.
- 140 TONG, L. Bond strength for adhesive-bonded single-lap joints. *Acta Mechanica*, v. 117(1), p. 101-113, 1996.
- 141 TREACY, M.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, v. 381, p. 678–680, 1996.
- 142 TRELOAR, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press, Oxford. 1975.
- 143 van DER LEEDEN, M.; FRENS, G. Surface Properties of Plastic Materials in Relation to Their Adhering Performance. *Advanced. Engineering. Material*, v. 4. p. 280-289, 2002
- 144 VOLKERSEN O. Die niet kraftverteilung in zugbeanspruchten. *Luftfahrt forschung*, v. 15, p. 41–47, 1938.
- 145 VOYUTSKII, S. S. *Autohesion and adhesion of high polymers*. Interscience Publisher. New York. 1963.
- 146 WAH, T. Stress Distribution in a Bonded Anisotropic Lap Joint. *Journal of Engineering Materials and Technology*. v. 95(3), p.174–181, 1973
- 147 WANG, R. X.; CUI, J.; SINCLAIR, A. N.; SPELT, J. K. Strength of adhesive joints with adherend yielding: I. analytical model. *The Journal of Adhesion*, v. 79(1), p. 23-48, 2003.
- 148 WNAG, Y.; LAI, H.; CHENG, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, E.; LV.; T.; LIU, Y. JHNAG, L. Gecko toe pads inspired in situ switchable superhydrophobic shape memory adhesive film. *Nanoscale – Royal Society of Chemistry*. 2019
- 149 WHANG, Z. GU, P. WU, X. A gecko-inspired double-sided adhesive. *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 20764-20770, 2013
- 150 WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, v. 277, n. 5334, p. 1971–1975, 1997.
- 151 WOOLEY, G. R.; CARVER, D. R. Stress concentration factors for bonded lap joints. *Journal of Aircraft*, v. 8, p. 817-820, 1971.
- 152 YADAV, S. K.; CHO, J. W. Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites. *Applied Surface Science*, v. 266, p. 360–367, 2013.
- 153 YAMASHIDA, S.; SONEHARAM T.; TAKAHASHI, J.; KAWABE, K.; MURAKAMI, T.; Effect of thin-ply on damage behavior of continuous and discontinuos carbon fibre reinforced thermoplastics subjected to simulated lightning strike. *Journal of Composites part A: Applied Science and Manufacturing*. v. 95. pp. 132-140. 2017.

- 154 YANG, C.; PANG, S. S. Stress-strain analysis of single-lap composite joints under tension. *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME* v. 118(2): p. 247-255. 1996.
- 155 YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A.; GONG, L.; NOVOSELOV, K. S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composite Science and Technology*, v. 72, p. 1459–1476, 2012.
- 156 YU, C.; SASIC, S.; LIU, K.; SALAMEH, S.; RAS, R. H. A.; OMMEN, R. v. Nature-Inspired self-cleaning surface: Mechanism, modeling and manufacturing. *Chemical Engineering Research and Design*. v. 155, p. 48-65. 2020.
- 157 ZAMAN, I.; PHAN, T. T.; KUAN, H.-C.; MENG, Q.; LA, L. T. B.; LUONG, L.; YOUSSEF, O.; MA, J. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength. *Polymer*, v. 52, p. 1603–1611, 2011.
- 158 ZHAO, X.; ADAMS, R. D.; DA SILVA, L. F. M. A new method for the determination of bending moments in single lap joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v. 30(2), p. 63-71. 2010.
- 159 ZHAO, B.; LU, Z. H. A two-dimensional approach of single-lap adhesive bonded joints. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, v. 16, p. 130-159, 2009.
- 160 ZHAO, B.; LU, Z. H.; LU, Y. N. Two-dimensional analytical solution of elastic stresses for balanced single-lap joints - Variational method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 49, p. 115-126. 2014.
- 161 ZHAO, Z. J.; ZHANG, B. Y.; DU, Y.; HEI, Y. W.; YI, X. S.; SHI, F. H.; XIAN, G. J. MWCNT modified structure-conductive composite and its electromagnetic shielding behavior. *Journal of Composites Part B: Engineering*, v. 130, p. 21-27. 2017.