

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Mílvia Oliveira dos Reis

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM ADESIVO EPÓXI
NANOMODIFICADO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS JUNTAS
ADESIVADAS**

Belo Horizonte

2022

Mílvia Oliveira dos Reis

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM ADESIVO EPÓXI
NANOMODIFICADO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS JUNTAS
ADESIVADAS**

Versão final

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.

Orientador: Prof. Antonio Ferreira Ávila,
PhD.

Belo Horizonte
2022

FICHA CATALOGRÁFICA

R375d	<p>Reis, Mílvia Oliveira dos. Desenvolvimento e caracterização de um adesivo epóxi nanomodificado e avaliação de desempenho das juntas adesivadas [recurso eletrônico] / Mílvia Oliveira dos Reis. - 2022. 1 recurso online (219 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Antonio Ferreira Ávila</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos e apêndices: f. 195-219.</p> <p>Bibliografia: f. 184-194. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Juntas (Engenharia) - Teses. 3. Nanocompósitos (Materiais) - Teses. 4. Propriedades mecânicas - Teses. 5. Resinas epóxi - Teses. I. Ávila, Antonio Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 621(043)</p>
-------	--

Ficha catalográfica elaborada pelo bibliotecário Reginaldo Cesar Vital dos Santos CRB/6 2165
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



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

FOLHA DE APROVAÇÃO

"DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM ADESIVO EPÓXI NANOMODIFICADO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS JUNTAS ADESIVADAS"

MILVIA OLIVEIRA DOS REIS

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^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins (Departamento de Engenharia Química/UFMG), Dr^a. Juliana Primo Basílio de Souza (Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG), Dr. Orlando León Garcia (Fiat Chrysler), Dr^a. Mercês Coelho da Silva (Universidade Federal de Itajubá/UNIFEI) e Dr. Hermano Nascimento Junior (FCA Automóveis), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Doutora em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "Engenharia de Manufatura e Materiais".

Tese aprovada no dia 17 de agosto de 2022.



Documento assinado eletronicamente por Antonio Ferreira Avila, Professor do Magistério Superior, em 18/08/2022, às 16:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior, em 25/08/2022, às 12:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Mercês Coelho da Silva, Usuário Externo, em 25/08/2022, às 15:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Orlando León García, Usuário Externo, em 25/08/2022, às 22:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Juliana Primo Basílio de Souza, Professora do Magistério Superior, em 26/08/2022, às 09:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por Hermano Nascimento Junior, Usuário Externo, em 26/08/2022, às 13:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



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 **1682917** e o código CRC **F4C020D2**.

Ao meu pai, Candido (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Engenharia Mecânica por proporcionarem ensino público e de mais alta qualidade.

Ao Professor Dr. Antônio Ferreira Ávila, pelo brilhante ensinamento, paciência, serenidade em cada conversa e imenso apoio ao longo de todo o período de realização deste trabalho.

A Stellantis, empresa que proporcionou mais esta oportunidade de crescimento além dos meios para o desenvolvimento deste projeto. Aos meus colegas da Materials & Sustainability Engineering: Alexander Assenção, Augusto Pereira, Carlos Grazine, Dênio Oliveira, Diego Leonardo, Fabiano Silva, Julio Souza, Lérida Silva, Mônica Martiniano, Nayara Alves, Orlando Leon, Ricardo Dorledo, Rogerio Batista e Thais Carvalho pelo imensurável suporte e ao Hermano Nascimento, pela partilha de conhecimentos e base de apoio para este estudo.

Aos colegas da Sika, Simone Sampei e Jean Araújo pela disponibilização do adesivo epóxi.

Às professoras Dr^a. Juliana Basilio, Dr^a. Mercês Coelho e Dr^a. Vanessa Lins e aos Drs. Hermano Nascimento e Orlando Garcia que prontamente aceitaram compor a banca de defesa desta tese.

A Raquel Souza, Douglas Miquita e Denilson Cunha, do Centro de Microscopia da UFMG, pelo auxílio e disponibilidade prestada na preparação e caracterização das amostras. Aos colegas do Laboratório de Compósitos, Suchilla Garcia e Elvis Monteiro pela amizade e colaboração. A Marina Cândida, secretária do PPGMEC-UFMG, por estar sempre disposta a ajudar.

À minha família; em especial aos meus pequenos, Murilo e Marina, minha motivação para crescer, aprender e buscar um mundo melhor a cada dia. Ao meu esposo Matheus, grande amigo, companheiro de todas as horas, por acreditar e me suportar das mais diversas formas a concluir este projeto. A minha mãe Luzia e minha irmã Simone por me inspirarem e não me deixarem desistir. A todos meus familiares e amigos que foram rede de apoio nos vários momentos em que precisei de suporte e entenderam minha ausência para chegar até aqui.

"Alguns dos melhores momentos da vida a gente experimenta de olhos fechados, tudo o que acontece dá para imaginar... Tudo o que se imagina, pode acontecer"

Cecília Meireles.

RESUMO

As propriedades mecânicas e térmicas de um sistema epóxi-CNT em diferentes frações de MWCNT (0%, 0,1%, 0,25%, 0,5% e 1,0% m/m) foram investigadas. A dispersão de MWCNT em um adesivo epóxi comumente utilizado em uma aplicação automotiva foi realizada utilizando um equipamento denominado *Grease Worker*. Este dispositivo possui uma placa perfurada capaz de produzir cisalhamento mecânico. Para investigar o comportamento das misturas adesivo-CNT e o desempenho de juntas adesivadas, quatro grupos foram preparados usando duas placas perfuradas diferentes, denominadas P1 e P2. Todos os nanocompósitos foram submetidos a condições ambientais extremas; 500 h a 100 °C, 500 h a 95% de umidade relativa a 40 °C e 500 h sob névoa salina e comparados com a referência (condição não envelhecida). Uma redução na temperatura de transição vítrea foi observada com a adição da nanoestrutura e não foram observados aumentos na temperatura do índice estatístico de resistência ao calor nos nanocompósitos produzidos com ambas as placas. Alterações nos picos em 3300 cm⁻¹, 1510 cm⁻¹ e 835 cm⁻¹ após o envelhecimento foram observadas em espectros de FT-IR. A adição de MWCNT ao epóxi puro aumentou a resistência ao cisalhamento aparente em 14% usando P1. Em P2, responsável pelo dobro do cisalhamento mecânico de P1, não foram observadas diferenças significativas devido a defeitos e agregados de MWCNT observados em análise de imagens.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Epóxi. MWCNT. Efeitos ambientais. Propriedades mecânicas. Juntas adesivadas.

ABSTRACT

Mechanical and thermal properties of CNT-epoxy at different MWCNT weight percentages (0%, 0,1%, 0,25%, 0,5% and 1,0%) were investigated. The dispersion of the MWCNT in an epoxy adhesive commonly used in an automotive application was performed using a grease worker. This device has a perforated plate, able to produce mechanical shear. To investigate the behaviour of adhesive-CNT mixtures and the bonding performance, four groups were prepared using two different perforates plates, P1 and P2. All nanocomposites were submitted to extreme environmental conditions, resumed as reference (non-aged), 500 h at 100°C, 500 h at 95% of relative humidity at 40°C, and 500 h under salt spray. A reduction in glass transition temperature was observed with the addition of the nanofiller and no increases on statistic heat-resistant index temperature were noticed in nanocomposites produced using both plates. Changes in the peaks at 3300 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} and 835 cm^{-1} after aging were seen in FT-IR spectra. The MWCNT addition to pure epoxy increased the apparent shear strength by 14% using P1. In P2, which has the mechanical shear greater by a factor of 2, no significant differences were observed, due to defects and agglomeration of MWCNTs observed by image analysis.

KEYWORDS: Epoxy nanocomposites. MWCNT. Environmental effects. Mechanical properties. Single-lap joints.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Melhoria da rigidez (esquerda) e distribuição de tensão (direita) de juntas coladas em relação a juntas rebitadas. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).	27
Figura 2. Principais seções adesivadas de uma aeronave SAAB 340. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011))......	31
Figura 3. Pavimento de uma aeronave sendo adesivado. (Fonte: 3M, 2019)......	31
Figura 4. Aplicações de adesivo em um capô. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).	33
Figura 5. Aplicações de adesivos em uma carroceria de automóvel. (Fonte: SIKA, 2019)......	33
Figura 6. Ligação mecânica formada quando um polímero líquido molha uma superfície sólida rugosa. (Fonte: adaptado de BALDAN, 2004).	34
Figura 7. Esquema de uma interface tortuosa entre adesivo e aderente. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).	35
Figura 8. Esquema de uma união plana entre adesivo e aderente. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).	36
Figura 9. Ligação formada por atração eletrostática. (Fonte: BALDAN, 2004).	36
Figura 10. Esquema da teoria da difusão. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021)......	37
Figura 11. Ligação formada pelo emaranhamento molecular após a interdifusão. (Fonte: BALDAN, 2004).	38
Figura 12. Esquema para medida de ângulo de contato. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011)......	41
Figura 13. Diagrama de observação do ângulo de contato de um adesivo epóxi (não curado) em quatro diferentes superfícies de variadas tensões superficiais. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).	43
Figura 14. Fluxograma de preparação de superfícies de metais. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021)......	47
Figura 15. Comportamento mecânico típico de fibras, plásticos e elastômeros. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).	50
Figura 16. Anel oxirano. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).	53

Figura 17. Síntese do diglicidil éter de bisfenol A. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).	56
Figura 18. Síntese de duas resinas epóxis cicloalifáticas. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).	57
Figura 19. Reações de cura de resinas epóxi. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).	57
Figura 20. Esquema de (a) folha de grafeno, (b) SWCNT e (c) MWCNT. (Fonte: adaptado de SHENG, 2019).	65
Figura 21. Construção das folhas de grafeno de acordo com o vetor quiral. (Fonte: ANNU et al., 2017).	66
Figura 22. Geometrias típicas para avaliação da resistência ao cisalhamento: (a) junta de sobreposição simples (b) juntas de sobreposição dupla (c) juntas topo a topo. (Fonte: adaptado de ELLIS, 1993).	70
Figura 23. Dimensões de uma junta de sobreposição simples de acordo com a ASTM D1002. (Fonte: adaptado de SOUSA; CORREIA; CABRAL-FONSECA, 2018).	71
Figura 24. Modos de falha: (a) Falha adesiva (b) Falha mista (adesiva/coesiva) (c) Falha coesiva (d) Falha no substrato. (Fonte: V. NATU; R. SHARMA; R. ANEKAR, 2019).	74
Figura 25. Definição de Ra. (Fonte: adaptado de GADELMAWLA et al., 2002).	78
Figura 26. Equipamento Grease Worker (a) vista frontal (b) vista lateral. (Fonte: o autor).	80
Figura 27. Principais dimensões do Grease Worker. (Fonte: adaptado de ASTM D217, 2021).	81
Figura 28. Mistura manual (Fonte: o autor).	82
Figura 29. Placa perfurada conforme ASTM D217 – Placa 1. (Fonte: o autor).	83
Figura 30. Dimensões da placa perfurada conforme ASTM D217 – Placa 1. (Fonte: o autor).	83
Figura 31. Nanocompósitos produzidos com a Placa 1. À esquerda, adesivo epóxi puro; à direita (a) 0,1% m/m MWCNT-epóxi (b) 0,25% m/m MWCNT-epóxi (c) 0,5% m/m MWCNT-epóxi (d) 1,0% m/m MWCNT-epóxi. (Fonte: o autor).	85
Figura 32. Placa 2. (Fonte: o autor).	86
Figura 33. Dimensões da nova placa perfurada - Placa 2. (Fonte: o autor).	86

Figura 34. Nanocompósitos produzidos com a Placa 2. A esquerda, adesivo epóxi puro; a direita (a) 0,1% m/m MWCNT-epóxi (b) 0,25% m/m MWCNT-epóxi (c) 0,5% m/m MWCNT-epóxi (d) 1,0% m/m MWCNT-epóxi. (Fonte: o autor).	88
Figura 35. Spindle 7 para medição de viscosidade. (Fonte: o autor).	88
Figura 36. Mistura depositada em papel antiaderente para a cura em estufa. (Fonte: o autor).	89
Figura 37. Espectro Eletromagnético. (Fonte: adaptado de MICHA et al., 2011).....	89
Figura 38. Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos no IR. (Fonte: ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).	91
Figura 39. Curva típica de DSC. (Fonte: Oréfice, Pereira e Mansur, 2012).	92
Figura 40. Principais tipos de curvas TG. (a) Ausência de decomposição com liberação de produtos voláteis. (b) Curva característica de processos de dessorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa. (Fonte: ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).	94
Figura 41. Comparação de curvas de TG (a) e (b) DTG. (Fonte: ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).	95
Figura 42. Dispositivo de preparação dos corpos de prova para avaliação da resistência ao cisalhamento e sequência de aplicação da mistura sobre os aderentes, sendo (a) dispositivo vazio (b) altura correspondente a espessura de aplicação do adesivo (c) adesivo aplicado em uma das faces de um aderente (d) sobreposição da outra face do aderente (e) aparato metálico para distribuição de pressão (f) dispositivo completo. (Fonte: o autor).	97
Figura 43. Estufa para cura dos corpos de prova com termopares fixados. (Fonte: o autor).	98
Figura 44. Estufa com dispositivo para controle de temperatura. (Fonte: o autor). ...	99
Figura 45. Estufa (a) e (b) corpos de prova no interior da estufa. (Fonte: o autor). 100	
Figura 46. Câmara climática (a) e (b) corpos de prova no interior da câmara. (Fonte: o autor).	101
Figura 47. Câmara de névoa salina (a) e (b) vista dos corpos de prova. (Fonte: o autor).	102
Figura 48. Vista geral da máquina de tração (a) e (b) vista de um corpo de prova entre garras. (Fonte: o autor).	104

Figura 49. Nanocompósitos produzidos com P1 (à esquerda) e P2 (à direita). (a) Resina pura (b) 0,1% m/m MWCNT-epóxi (c) 0,25% m/m MWCNT-epóxi (d) 0,50% m/m MWCNT-epóxi (e) 1,0% m/m MWCNT-epóxi. (Fonte: o autor).	107
Figura 50. Espectros FT-IR do epóxi puro nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2.	110
Figura 51. Espectros FT-IR de 0,1% m/m MWCNT-epóxi nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2.....	111
Figura 52. Espectros FT-IR de 0,25% m/m MWCNT-epóxi nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2.....	112
Figura 53. Espectros FT-IR de 0,5% m/m MWCNT-epóxi nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2.....	113
Figura 54. Espectros FT-IR de 1,0% m/m MWCNT-epóxi nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2.....	114
Figura 55. Curvas DSC das misturas produzidas (a) P1 (b)P2.....	116
Figura 56 – Tg das amostras produzidas em (a) P1 e (b) P2.	118
Figura 57. Reação de decomposição do carbonato de cálcio. (Fonte: adaptado de HAMDANI et al., 2010).....	119
Figura 58. Curvas TG dos nanocompósitos produzidos em P1 (a) Não envelhecido (Novo) (b) Após 500 h a 100 °C (100 °C) (c) Após 500 h em umidade (HH). (d) Após 500 h em névoa salina (SS).	120
Figura 59. Curvas TG dos nanocompósitos produzidos em P2 (a) Não envelhecido (Novo) (b) Após 500 h a 100 °C (100 °C) (c) Após 500 h em umidade (HH). (d) Após 500 h em névoa salina (SS).	121
Figura 60. Curvas DTG dos nanocompósitos produzidos em P1 (a) Não envelhecido (Novo) (b) Após 500 h a 100 °C (100 °C) (c) Após 500 h em umidade (HH). (d) Após 500 h em névoa salina (SS).	121
Figura 61. Curvas DTG dos nanocompósitos produzidos em P2 (a) Não envelhecido (Novo) (b) Após 500 h a 100 °C (100 °C) (c) Após 500 h em umidade (HH). (d) Após 500 h em névoa salina (SS).	122
Figura 62. Seção da junta adesivada preparada para ensaio de cisalhamento.	124
Figura 63. Gráfico típico do ensaio de cisalhamento das juntas com resina epóxi pura, condição sem envelhecimento (a) P1 e (b) P2.	125
Figura 64 – Defeitos no nanotubos de carbono em uma amostra de 1,0% m/m MWCNT-epóxi.	126

Figura 65 – Aglomerados de nanotubos de carbono em uma amostra de 1,0% m/m MWCNT-epóxi.	127
Figura 66. Face cisalhada com epóxi puro a novo (a) P1 (b) P2.	128
Figura 67. Face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.	129
Figura 68. Face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.	130
Figura 69. Face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.	131
Figura 70. Face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.	132
Figura 71. MEV da região de falha adesiva (a) face com adesivo (b) face aderente pós teste (c) substrato virgem.	134
Figura 72. MEV da face cisalhada com epóxi puro a novo (a) P1 (b) P2.	135
Figura 73. MEV da face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.	137
Figura 74. MEV da face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.	138
Figura 75. MEV da face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.	139
Figura 76. MEV da face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.	140
Figura 77. Gráfico típico do ensaio de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 e (b) P2	142
Figura 78. Corpo de prova de cisalhamento do epóxi puro após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.	143
Figura 79. Corpo de prova de cisalhamento de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.	144
Figura 80. Corpo de prova de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.	145
Figura 81. Corpo de prova de cisalhamento de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.	146
Figura 82. Corpo de prova de cisalhamento de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.	147
Figura 83. MEV da face cisalhada do epóxi puro após 500 h a 100°C (a) P1 (b) P2.	149
Figura 84. MEV da face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.	150

Figura 85. MEV da face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.	151
Figura 86. MEV da face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C(a) P1 (b) P2.....	152
Figura 87. MEV da face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.	153
Figura 88. Gráfico típico do ensaio de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em umidade (a) P1 e (b) P2.....	155
Figura 89. Corpo de prova de cisalhamento do epóxi puro após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.....	156
Figura 90. Corpo de prova de cisalhamento de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.	157
Figura 91. Corpo de prova de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.	158
Figura 92. Corpo de prova de cisalhamento de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.	159
Figura 93. Corpo de prova de cisalhamento de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.	160
Figura 94. MEV da face cisalhada do epóxi puro após 500 h em câmara úmida(a) P1 (b) P2.....	162
Figura 95. MEV da face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.....	163
Figura 96. MEV da face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.	164
Figura 97. MEV da face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.....	165
Figura 98. MEV da face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.....	166
Figura 99. Gráfico típico do ensaio de cisalhamento de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 e (b) P2.....	167
Figura 100. Corpo de prova de cisalhamento do epóxi puro após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.	169
Figura 101. Corpo de prova de cisalhamento de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.....	170

Figura 102. Corpo de prova de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.....	171
Figura 103. Corpo de prova de cisalhamento de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.....	172
Figura 104. Corpo de prova de cisalhamento de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.....	173
Figura 105. MEV da face cisalhada do epóxi puro após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.....	174
Figura 106. MEV da face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.....	175
Figura 107. MEV da face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.....	176
Figura 108. MEV da face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.....	177
Figura 109. MEV da face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.....	178
Figura 110. Resumo de todos os valores de resistência ao cisalhamento normalizados com base nas amostras sem envelhecimento (a) P1 (b) P2.....	179
Figura 111. Resumo do dano normalizado (a) P1 (b) P2.....	180

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características de juntas soldadas e de juntas adesivadas	29
Tabela 2. Formas físicas dos adesivos estruturais	52
Tabela 3. Vantagens e desvantagens da incorporação de cargas.	61
Tabela 4. Tipos de carga e respectivas modificações nas propriedades.	61
Tabela 5. Principais reforços em formulações de adesivos.	63
Tabela 6. Propriedades do adesivo de base epóxi, SikaPower-456 LB®.	75
Tabela 7. Características dos MWCNT.	76
Tabela 8. Propriedades mecânicas do aço CR04.	77
Tabela 9. Composição química do aço CR04.	77
Tabela 10. Rugosidade Ra.....	78
Tabela 11. Parâmetros de controle da névoa salina.....	102
Tabela 12. Quantidade de corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao cisalhamento.....	103
Tabela 13. Viscosidade das misturas após processo de dispersão.....	106
Tabela 14. Intensidade de absorbância dos nanocompósitos, calculada através da intensidade relativa normalizada das amostras envelhecidas dividida pela intensidade relativa normalizada das amostras não envelhecidas nos comprimentos de onda selecionados	109
Tabela 15 - Transição vítrea dos nanocompósitos a novo e após envelhecimento	117
Tabela 16. Fatores de estabilidade térmica dos nanocompósitos.	120
Tabela 17. Valores obtidos no ensaio de resistência ao cisalhamento aparente na condição a novo.	124
Tabela 18. Valores obtidos no ensaio de resistência ao cisalhamento aparente após 500 h de envelhecimento a 100 °C.	141
Tabela 19. Valores obtidos no ensaio de resistência ao cisalhamento aparente após 500 h de envelhecimento em câmara úmida	154
Tabela 20. Valores obtidos no ensaio de resistência ao cisalhamento aparente após 500 h de envelhecimento em névoa salina.	167

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorbância
ANOVA	Análise de variância
Å	Angstrom
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BPA	Bisfenol A
BPF	Bisfenol F
CaO	Óxido de Cálcio
C _h	Vetor quiral
CNT	Nanotubos de carbono
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
CVD	Deposição Química a Vapor
DGEBPA	Diglicidil éter de bisfenol A
DMS	Diferença mínima significativa
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
Fe	Ferro
FT-IR	Espectroscopia de Invermelho por Transformada de Fourier
IR	Radiação infravermelha
KBr	Brometo de potássio
/	Comprimento relativo do perfil de rugosidade
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M ₀	Perda de massa inicial
MIR	Infravermelho médio
Mo	Molibdênio

MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
Ni	Níquel
P	Carga de tração
P1	Placa 1
P2	Placa 2
r	Fator de rugosidade
RPM	Rotações por minuto
SWCNT	Nanotubos de carbono de paredes simples
T	Transmitância
T ₀	Temperatura de início de degradação
T _{d30}	Temperatura com 30% de perda de massa
T _{d5}	Temperatura com 5% de perda de massa
T _g	Transição vítrea
T _s	Índice estatístico da temperatura de resistência térmica
W _a	Trabalho termodinâmico de adesão
Zn	Zinco
γ	Tensão superficial
γ_c	Tensão superficial crítica
γ_{LV}	Tensão superficial da interface líquido-vapor
γ_{SL}	Tensão superficial da interface sólido-líquido
γ_{SV}	Tensão superficial da superfície do substrato em contato com o vapor do líquido
θ'	Ângulo de contato que um líquido forma quando colocado em contato com uma superfície sólida áspera
θ	Ângulo de contato que um líquido forma quando colocado em contato com uma superfície sólida lisa
τ	Tensão de cisalhamento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. União adesiva	25
2.2. Vantagens e desvantagens da união adesiva	26
2.3. Usos de adesivos na indústria moderna.....	29
2.4. Teorias da adesão	34
2.4.1. Intertravamento mecânico	34
2.4.2. Teoria eletrostática	36
2.4.3. Teoria da difusão.....	37
2.4.4. Teoria de adsorção.....	38
2.4.5. Teoria da camada fraca.....	39
2.5. Fenômeno da molhabilidade	40
2.6. A preparação de superfícies dos aderentes na união adesiva	45
2.7. Classificação dos adesivos	49
2.7.1. Adesivos estruturais	51
2.7.2. Resinas epóxi.....	53
2.8. Formulação de adesivos estruturais de base epóxi.....	59
2.8.1. Agentes de cura	59
2.8.2. Diluentes	60
2.8.3. Cargas.....	60
2.8.4. Plastificantes	63
2.8.5. Reforços	63
2.8.5.1. Nanotubos de carbono (CNT)	64
2.9. Condições de envelhecimento	68
2.10. Teste de cisalhamento para avaliação do desempenho de adesão em juntas adesivadas	69
2.11. Modos de falha	73
3. MATERIAIS E MÉTODOS	75
3.1. Adesivo epóxi.....	75

3.2.	Nanotubos de carbono	76
3.3.	Aderentes	76
3.4.	Desenvolvimento dos nanocompósitos	79
3.4.1.	Processo de dispersão utilizando placa de mistura padrão – PLACA 1 (P1)	82
3.4.2.	Processo de dispersão utilizando nova placa de mistura – PLACA 2 (P2)	85
3.5.	Caracterização dos nanocompósitos	89
3.5.1.	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FT-IR).....	89
3.5.2.	Propriedades térmicas.....	91
3.5.2.1.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	92
3.5.2.2.	Termogravimetria (TG).....	93
3.5.3.	Avaliação da resistência ao cisalhamento	95
3.5.4.	Condições de envelhecimento.....	99
3.5.4.1.	Temperatura de 100 °C.....	99
3.5.4.2.	Umidade.....	100
3.5.4.3.	Névoa salina	101
3.5.5.	Resumo dos corpos de prova	102
3.5.6.	Análise da superfície de fratura	104
3.6.	Análise estatística	105
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
4.1.	Caracterização dos nanocompósitos	106
4.1.1.	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FT-IR).....	107
4.1.2.	Análise térmica	115
4.1.2.1.	Calorimetria exploratória diferencial	115
4.1.2.2.	Termogravimetria.....	118
4.1.3.	Propriedades mecânicas	123
4.1.3.1.	Resistência ao cisalhamento a novo	124
4.1.3.2.	Resistência ao cisalhamento após 500 h em 100 °C.....	141
4.1.3.3.	Resistência ao cisalhamento após 500 h em umidade.....	154
4.1.3.4.	Resistência ao cisalhamento após 500 h em névoa salina.....	167

4.1.4. Comparativo dos danos	179
5. CONCLUSÕES	182
6. REFERÊNCIAS.....	184
APÊNDICE A - CURVAS CARGA X DESLOCAMENTO	195
APÊNDICE B - TESTE DE NORMALIDADE	202
APÊNDICE C - ANOVA, KRUSKAL-WALLIS ANOVA E TESTE <i>TUKEY</i>.....	206
APÊNDICE D – ARTIGO CIENTÍFICO	214
ANEXO A - FICHA TÉCNICA DO PRODUTO SIKAPOWERS-456 LB	215
ANEXO B - FICHA TÉCNICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS (MWCNT) FUNCIONALIZADAS.....	217
ANEXO C - CERTIFICADO DE QUALIDADE DAS CHAPAS DE AÇO	219

1. INTRODUÇÃO

A resina epóxi é amplamente empregada como adesivo nas indústrias aeronáutica, marinha, automobilística, biomédica, de construção, elétrica e eletrônica, de materiais de esporte etc. devido à sua fácil aplicação, alta resistência à tração e alto módulo, excelentes propriedades anticorrosivas, baixo encolhimento e ausência de subprodutos durante a cura. Além disso, apresenta boa resistência química, boa estabilidade dimensional e alta capacidade de adesão (FALLAHI; MOINI JAZANI; MOLLA-ABBASI, 2022; KUMAR *et al.*, 2018; NADERI; EBRAHIMI, 2021; ZHANG; HUANG, 2021a). Em uniões adesivadas, o epóxi como adesivo, oferece muitas vantagens sobre as juntas tradicionais (por exemplo, fixação mecânica), como a capacidade de unir materiais dissimilares, tais como metais, polímeros, cerâmicos e compósitos; apresenta uma distribuição uniforme de tensões na área colada, atua como selante e contribui para a redução de peso das estruturas coladas, minimizando as emissões e reduzindo o consumo de combustíveis (JOJIBABU; ZHANG; PRUSTY, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2021; POCIUS, 2021).

As juntas adesivadas com epóxi puro possuem algumas restrições, como uma natureza altamente frágil, o que indica baixa resistência à propagação de trincas (KUMAR *et al.*, 2018; ZHANG; HUANG, 2021a). Além disso, uma variação das propriedades do material na interface adesivo-substrato dificulta a estabilidade da união adesiva. A ligação adesiva entre a matriz, em sua maioria polimérica e o material do substrato é muitas vezes a parte mais fraca de toda estrutura do compósito, levando a uma crescente demanda por melhorias nesta união (ZHANG; HUANG, 2021a). Com o intuito de melhorar o desempenho do adesivo à base de epóxi, nanoestruturas vêm sendo aplicadas para reforçá-lo e os nanocompósitos de epóxi vem se tornando adesivos promissores para as junções de vários componentes devido ao seu módulo superior, resistência à fadiga, tenacidade e resistência ao cisalhamento. Dessa forma, nanotubos de carbono (CNT), amplamente utilizados como nano reforços, melhoram as propriedades mecânica, elétrica, anticorrosiva, de aderência e térmica (KUMAR *et al.*, 2018) do adesivo. CNT exibem também excelentes propriedades mecânicas com módulos de Young de até 1,2 TPa e resistência à tração de 50 a 200 GPa. A combinação dessas propriedades mecânicas

excepcionais, alta razão de aspecto e alta área superficial os tornam candidatos ideais para reforço em materiais compósitos (CIVIDANES *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2010).

O desempenho de um adesivo nanocompósito é influenciado por vários fatores, como a dispersão das nanoestruturas na matriz polimérica, a espessura do aderente, a morfologia da superfície aderente, a espessura do adesivo, o comprimento da sobreposição e a molhabilidade do adesivo sobre a superfície do aderente (KUMAR *et al.*, 2018). É sabido também que condições ambientais extremas causam um grande número de falhas adesivas (NASCIMENTO *et al.*, 2021). Neste contexto, esta pesquisa pretende investigar como as propriedades térmicas e mecânicas de juntas de sobreposição simples, à base de um epóxi nanomodificado por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), são afetadas por condições ambientais extremas. Para dispersão dessas nanoestruturas, o equipamento denominado *Grease Worker* será utilizado para o processo de mistura.

Como objetivos específicos pretende-se avaliar:

- As diferenças químicas e físicas dos nanocompósitos produzidos frente às seguintes condições ambientais extremas:
 - Altas temperaturas (100°C);
 - Umidade em presença de temperatura;
 - Névoa salina;e compará-las à condição não envelhecida:
- Caracterização química e térmica dos nanocompósitos produzidos através das técnicas de FT-IR, DSC e TG;
- Avaliação do desempenho das juntas coladas através do ensaio de resistência ao cisalhamento;
- Análise da falha ocorrida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Interpretação e correlação destes fatores visando compreender a amplitude de aplicação dos nanocompósitos produzidos.

O objetivo de longo prazo é aplicar essa nova classe de adesivos na indústria automotiva.

Para uma melhor descrição e análise do trabalho desenvolvido, esta tese foi dividida em 5 capítulos.

O capítulo 2, seguinte a esta introdução, consiste na revisão bibliográfica que aborda os temas mais importantes referentes às uniões adesivas, faz uma revisão das teorias de adesão, classificação e formulação dos adesivos, e, por último, dos métodos de avaliação da resistência ao cisalhamento.

O capítulo 3 corresponde ao trabalho experimental realizado. Inicia pela explanação dos materiais empregados como o aderente, o adesivo e o nano reforço e prossegue com detalhamento do procedimento experimental e ensaios das juntas adesivadas.

No capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos e uma análise das falhas encontradas.

Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões obtidas, assim como possíveis sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. União adesiva

A colagem por adesivos é um método no qual materiais são unidos para formar componentes. A união adesiva não é um método novo. Seu uso foi descrito tanto no Egito Antigo quanto na Bíblia (ELLIS, 1993; POCIUS, 2021). Os egípcios utilizavam goma arábica formada por folhas da acácia, ovos, bálsamos semilíquidos e resinas de outras árvores como cola para diversos fins. Os caixões mortuários de madeira eram decorados com pigmentos adesivados com gesso, uma mistura de giz de calcário e goma arábica. Os papiros, folhas de material vegetal, possibilitaram o desenvolvimento da escrita no antigo Egito, eram raízes amassadas e distribuídas em camadas com aplicação de material adesivo que possibilitava a união das diversas camadas, aumentando sua durabilidade, permitindo que fossem marcadas, escritas e desenhadas com tintas especiais e enroladas para uso futuro. Alguns dos primeiros adesivos naturais ainda são atualmente empregados. Como exemplos, encontram-se o amido e formulações à base de proteínas, colágeno hidrolisado de peles de animais, cascos e ossos e caseína do leite (BALDAN, 2004; POCIUS, 2021).

Segundo definição da ASTM D907, adesivo é uma substância capaz de manter materiais unidos através de suas superfícies de contato. Aderente ou substrato é o material sólido sobre o qual um adesivo é aplicado. Adesão é o estado em que duas superfícies são mantidas unidas por forças interfaciais, de valência ou ação de intertravamento, ou ambas; é um fenômeno que permite que o adesivo transfira uma carga do aderente à união adesiva (ASTM D907, 2000; POCIUS, 2021).

A adesão descreve a capacidade de um adesivo em estabelecer e manter interações com o substrato. Essa propriedade corresponde principalmente à tendência de umedecimento ou molhamento, que descreve como um líquido se espalha espontaneamente sobre a superfície de um substrato. As leis da termodinâmica descrevem o umedecimento das superfícies, mas a condição prática crucial para um adesivo espalhar-se sobre uma superfície é que ele deve estar em um estado suficientemente fluido no momento em que é aplicado, comportando-se então como um líquido (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

O uso generalizado dos adesivos como meio de união é um fenômeno bastante recente. O maior passo dado na tecnologia de adesivos aconteceu no início dos anos 90 com o advento das preparações sintéticas (POCIUS, 2021). O crescimento visto nos últimos anos no uso de adesivos durante a fabricação de componentes pode ser atribuído a várias qualidades desejáveis que este tipo de união possui quando comparada às técnicas de junção mais tradicionais, como pregos, rebites, parafusos e solda (BALDAN, 2004; POCIUS, 2021).

2.2. Vantagens e desvantagens da união adesiva

Todos os tipos de união possuem vantagens e desvantagens e a união adesiva não é diferente. A maior diferença entre uma junta adesivada e uma fixação mecânica é que na segunda, ocorre uma perfuração na montagem do componente, o que pode gerar uma concentração de estresse na região causando uma diminuição das propriedades físicas do aderente e da junta mecânica resultante. Usando adesivo, nenhum furo é gerado e as propriedades físicas do aderente são mantidas após a montagem do componente (POCIUS, 2021). As juntas adesivadas são uma alternativa crescente às juntas mecânicas em aplicações de engenharia e oferecem muitas vantagens sobre as fixações mecânicas convencionais. Adesivos possuem facilidade de aplicação, são leves e eletricamente isolantes, possuem maiores características de amortecimento e redução de ruído, uma distribuição de tensão mais uniforme ao longo da área ligada, o que permite maiores rigidez e transmissão de carga, reduzindo o peso e consequentemente o custo dos componentes adesivados (ÁVILA; BUENO, 2004; JOJIBABU; ZHANG; PRUSTY, 2020; POCIUS, 2021).

A Figura 1 mostra como a distribuição de tensão em uma junta colada pode apresentar uma maior rigidez e uma distribuição uniforme de tensões em relação a uma junta rebitada.

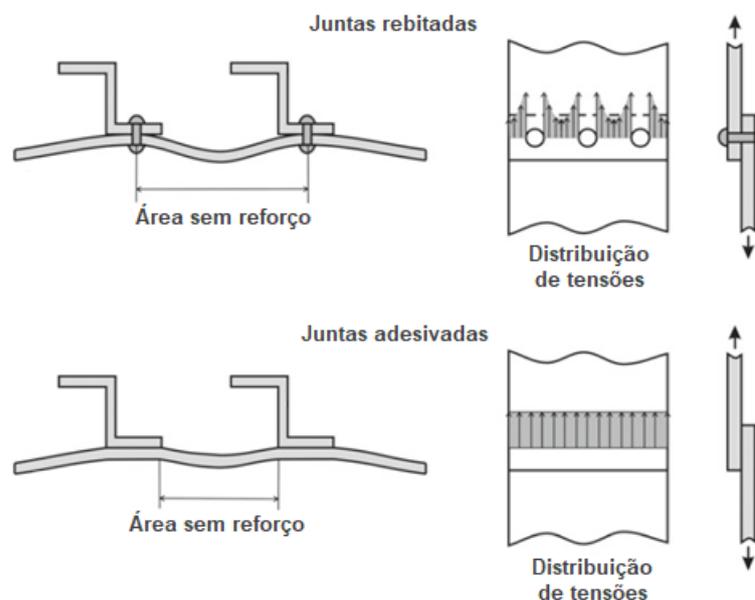


Figura 1. Melhoria da rigidez (esquerda) e distribuição de tensão (direita) de juntas coladas em relação a juntas rebitadas. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

A maior desvantagem da união adesiva é a dependência da adesão para a transferência de carga através do componente. Como a adesão é um fenômeno de superfície, físico-químico, implica que as propriedades da junta adesivada são fortemente dependentes das características da superfície do aderente e de como o adesivo interage com essa superfície (POCIUS, 2021).

Outras vantagens da fixação por adesivo podem ser observadas, tais como:

- a. Melhores desempenhos de fadiga;
- b. Além de formarem a junta, possuem a habilidade de selarem o componente, em um só momento;
- c. Devido à sua natureza dielétrica (adesivos poliméricos são não-iônicos e isolantes elétricos) possuem capacidade de unir materiais diferentes minimizando a possibilidade de corrosão eletroquímica entre metais galvanicamente diferentes;
- d. Permitem a união de metais de reduzida espessura resultando na disponibilidade de estruturas que exibem altas relações resistência/peso;

- e. Permitem maior flexibilidade de projeto e capacidade de fabricar formas complexas;
- f. Reduzem custos de processo em comparação ao processo de soldagem, muitas vezes reduzindo a mão de obra necessária para união dos componentes (BALDAN, 2004; ELLIS, 1993; POCIUS, 2021).

Entre as desvantagens, podem ser citadas:

- a. A força de adesão depende das condições de superfície do aderente;
- b. Durabilidade em ambientes adversos afetada pelas condições da superfície;
- c. Faltam métodos de controle de qualidade não destrutivos;
- d. Faltam disciplinas curriculares sobre união adesiva;
- e. Pode ser mais caro que as fixações mecânicas;
- f. Adesivos são difíceis de serem retrabalhados;
- g. Alguns adesivos possuem componentes tóxicos;
- h. Alguns adesivos possuem validades restritas;
- i. Alguns adesivos possuem baixa resistência à propagação de fissuras (POCIUS, 2021).

A Tabela 1 reúne uma lista de características comparativas entre o método de fixação por solda em comparação à fixação por adesivos (POCIUS, 2021).

Tabela 1. Características de juntas soldadas e de juntas adesivadas

Solda	Adesivo
Pouca ou nenhuma preparação de substrato é necessária	Preparação de superfície do aderente é frequentemente necessária
Equipamentos para soldagem são caros, pesados	Equipamentos não são sempre necessários e podem ser simples como um forno.
Fios, hastes e pontas de soldagem são baratos	Dependendo do tipo, adesivos podem ser moderadamente caros
Taxa de produção pode ser rápida	Taxa de produção pode ser rápida, mas é fortemente dependente do tipo de adesivo
Testes não-destrutivos são aplicáveis, mas são caros	Testes não destrutivos são disponíveis, mas não dão dimensão da força de união
Permanente	Permanente (com adequada preparação de superfície)
Pontos locais de tensão	Distribuição uniforme de tensão
Usada para materiais idênticos	Materiais dissimilares são facilmente unidos
Alta resistência à temperatura	Baixa a moderada resistência a temperatura
Baixa resistência à fadiga	Excelente resistência à fadiga
Precisam ser preparadas quando necessário aplicações estéticas	Sem marcas superficiais

(Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

2.3. Usos de adesivos na indústria moderna

Os adesivos têm apresentado importância tecnológica há muitos anos (BALDAN, 2004). Existem muitos tipos de adesivos, orgânicos e inorgânicos. Os adesivos inorgânicos são familiares ao grande público e incluem materiais como, por exemplo, o cimento Portland (POCIUS, 2021). As propriedades físicas e químicas desses materiais não serão abordadas neste trabalho. Os adesivos orgânicos, por natureza, possuem menores densidades específicas do que os adesivos inorgânicos e a maioria dos aderentes. Assim, componentes produzidos com adesivos orgânicos, como os

poliméricos, pesam muito menos que aqueles produzidos com adesivos inorgânicos ou com fixações metálicas (POCIUS, 2021).

Com os avanços em polímeros ocorridos nos últimos anos, apareceram adesivos sintéticos com características e propriedades mecânicas superiores resultando em uma expansão da gama de aplicações. Essa classe de materiais possui muitas propriedades interessantes e úteis e que são completamente diferentes daquelas dos materiais de engenharia mais tradicionais, como metais e cerâmicos (BALDAN, 2004; POCIUS, 2021). As propriedades desses materiais dependem da estrutura dos polímeros que os compõem. Um adesivo é definido como uma substância polimérica com comportamento viscoelástico capaz de manter unidos os aderentes através das ligações de superfície, produzindo uma junta com alta resistência ao cisalhamento. Alguns polímeros, termoplásticos e termorrígidos, são usados como adesivos. Eles são resistentes, fortes e confiáveis e podem ser aplicados quase em qualquer combinação de materiais (BALDAN, 2004).

As aplicações relacionadas à colagem adesiva são hoje muito diversas e podem ser encontradas em praticamente todos os tipos de indústria. A indústria aeronáutica é uma das precursoras desta tecnologia e o uso de adesivos, para união de materiais similares e dissimilares, aumenta à medida que mais compostos são introduzidos nos aviões (BALDAN, 2004; DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011; MACHALICKÁ; ELIÁŠOVÁ, 2017; R; NAIK, 2019). (HIGGINS, 2000) realizou uma revisão da literatura sobre colagem de estruturas de aeronaves usando adesivos. Ele apontou que através de junções adesivadas é possível fazer construções leves com distribuições de tensão uniformes, que são altamente vantajosas na indústria aeroespacial. A Figura 2 mostra um diagrama de uma aeronave de passageiros e as principais áreas coladas por adesivos. Muitas partes da fuselagem, da estrutura das asas, do compartimento do motor, assim como muitos componentes internos são adesivados (POCIUS, 2021). Estruturas de aeronaves, geralmente, consistem em muitas partes compostas por materiais diferentes, com propriedades distintas e que são utilizados em combinação para alcançar as melhorias no desempenho estrutural. A união de materiais diferentes é necessária e muito desafiadora. Desenvolvimentos contínuos e melhorias nos métodos de junção existentes são essenciais para atingir a melhor formação da junta para os diferentes aderentes empregados (MACHALICKÁ;

ELIÁŠOVÁ, 2017; R; NAIK, 2019). A Figura 3 (a-b), mostra estruturas de aeronaves sendo adesivadas.

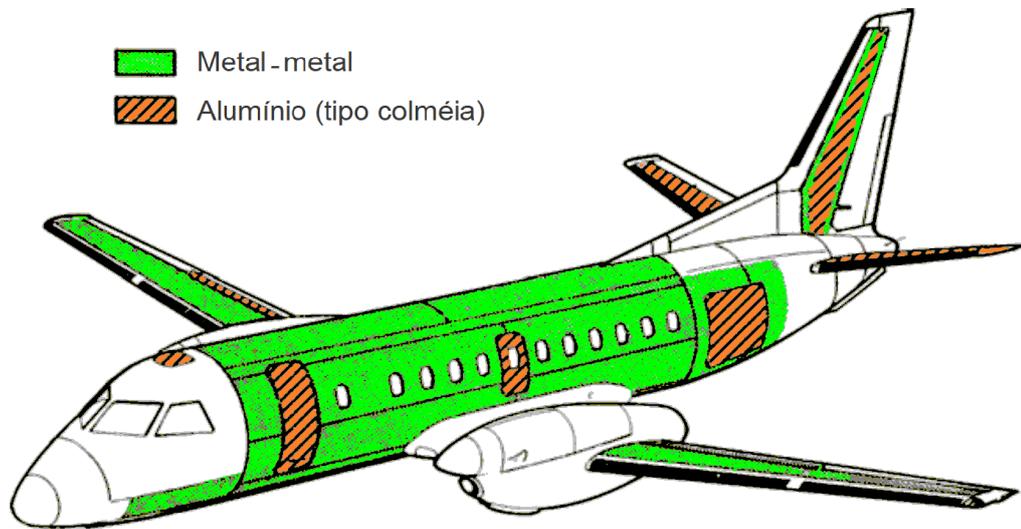


Figura 2. Principais seções adesivadas de uma aeronave SAAB 340. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011)).



Figura 3. Pavimento de uma aeronave sendo adesivado. (Fonte: 3M, 2019).

As indústrias de construção civil, sapatos e eletrônicos são outros exemplos. A biologia e medicina também investem em processos de desenvolvimento com base na adesão celular e adesão de proteínas em superfícies, questões importantes em biocompatibilidade de materiais para próteses, órgãos artificiais e colas cirúrgicas (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

As indústrias ferroviária e automotiva vêm aplicando adesivos para produzir veículos cada vez mais leves. Atualmente, existe uma crescente tendência em otimizar a força, o peso e durabilidade das estruturas automotivas combinando metais tradicionais com compósitos poliméricos. Por exemplo, os compósitos são mais estruturalmente eficientes que os metais e não sofrem corrosão galvânica, enquanto metais, têm melhor tolerância a danos e previsibilidade de falhas do que os compósitos e não são afetados pelos solventes e temperaturas que tendem a degradar polímeros. Portanto, para otimizar os benefícios proporcionados pelos dois tipos de materiais, as juntas multimateriais entre metais e materiais compósitos estão sendo cada vez mais desenvolvidas. A crescente demanda por veículos com baixo consumo de combustível tem levado os fabricantes a aumentarem o uso de materiais leves, como aços de alta resistência, ligas de magnésio, ligas de alumínio e compósitos na fabricação dos componentes das carrocerias como forma de obterem uma redução de massa do veículo. Além disso, combinações de diferentes materiais proporcionam flexibilidade de design. A união adesiva pode ser utilizada para unir praticamente todos os tipos de materiais e essas combinações vem sendo cada vez mais empregadas na indústria automotiva. No entanto, combinar materiais diferentes traz grandes desafios ao processo de montagem de carrocerias. O entendimento adequado do comportamento dos adesivos em juntas coladas é necessário para garantir eficiência, segurança e confiabilidade dessas junções (BANEJA *et al.*, 2018). Na indústria automobilística, exemplos típicos do uso de adesivos podem ser encontrados, como na fixação dos parabrisas às carrocerias; na grafagem das portas, em que o painel externo tem suas extremidades dobradas sobre o painel interno e as duas peças são unidas e seladas por adesivos; na construção de capôs, conforme mostrado na Figura 4, que mostra um painel externo e um interno unidos por adesivos (BALDAN, 2004; POCIUS, 2021).

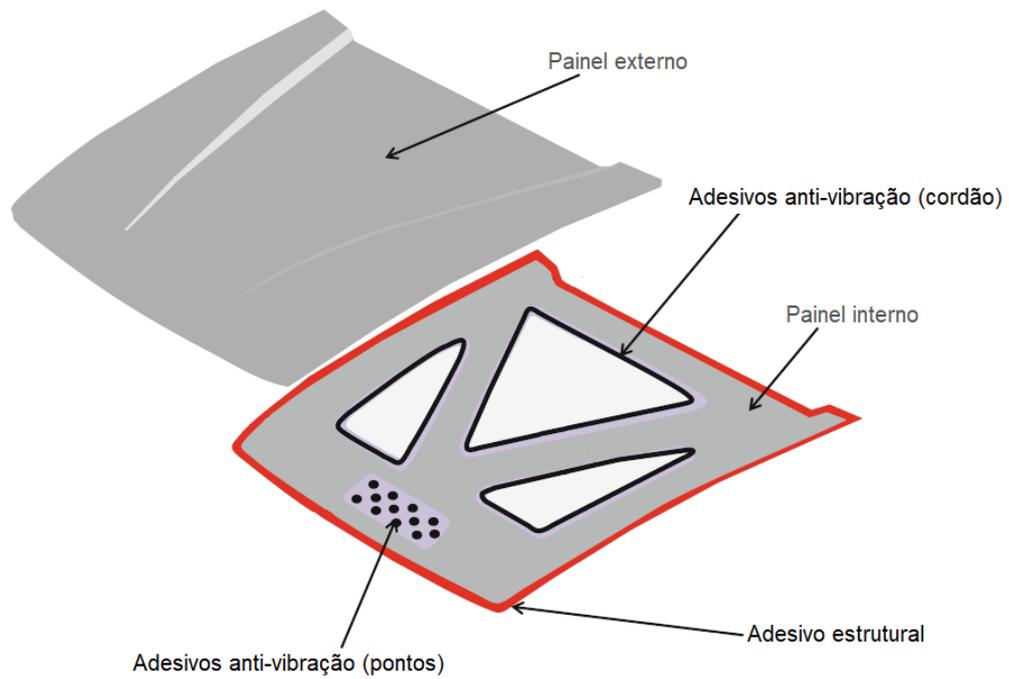
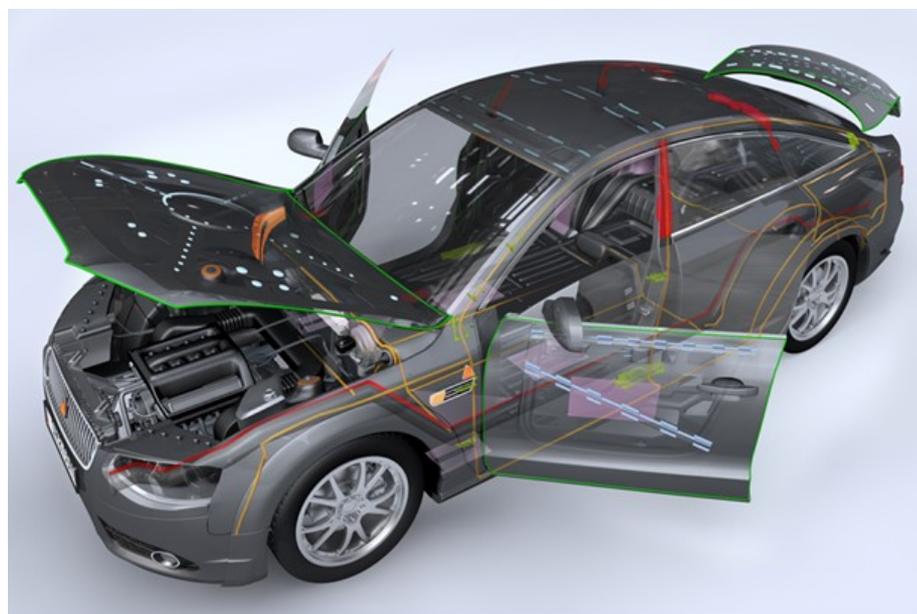


Figura 4. Aplicações de adesivo em um capô. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

A Figura 5 mostra algumas das diversas aplicações dos adesivos em automóveis.



- Adesivos estruturais
- Adesivos de resistência a impacto
- Adesivos para grafagem
- Adesivos anti-vibração
- Selantes

Figura 5. Aplicações de adesivos em uma carroceria de automóvel. (Fonte: SIKA, 2019).

2.4. Teorias da adesão

Não existe uma teoria única, completa, que relaciona as propriedades físico-químicas do adesivo e do aderente às suas resistências em uma união adesivada (POCIUS, 2021). Cinco teorias principais foram propostas para explicar o fenômeno de adesão: (a) intertravamento mecânico, (b) eletrostática, (c) difusão (d) adsorção e (e) camada fraca.

2.4.1. Intertravamento mecânico

A teoria do intertravamento mecânico propõe que a adesão entre um adesivo e o substrato é principalmente dependente da codificação mecânica do adesivo nas irregularidades da superfície do substrato como mostrado na Figura 6. (BALDAN, 2004; ELLIS, 1993).

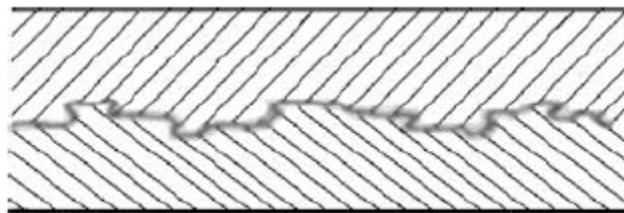


Figura 6. Ligação mecânica formada quando um polímero líquido molha uma superfície sólida rugosa. (Fonte: adaptado de BALDAN, 2004).

Esta teoria aponta que as superfícies, em uma escala micro, são muito ásperas, portanto, quando um adesivo líquido é colocado entre duas superfícies, ele penetra nas fendas e poros e então solidifica formando uma ligação mecânica. O fato de que superfícies rugosas fornecem a melhor adesão suportam esta teoria. Simples efeitos mecânicos de intertravamento entre duas superfícies podem levar a um grau considerável de aderência e o efeito chave-fechadura, mostrado na Figura 7, presente em um aderente rugoso é outro fator responsável pelo aumento da resistência da ligação. Um adesivo sólido quando ocupa um poro, não pode se mover além da saliência do poro sem se deformar plasticamente. A deformação plástica atua como um mecanismo de absorção de energia e a força da ligação adesiva então aumenta. A relação entre rugosidade e adesão não é muito simples. O perfil de superfície ideal

varia de um adesivo para outro e depende do tipo de estresse aplicado. Um dos possíveis efeitos positivos da rugosidade da superfície é que o aumento na área superficial resulta no aumento da ligação intermolecular e chaveamento para adesão mecânica. Isso, por sua vez, pode desviar o caminho da falha da interface para a massa do adesivo (BALDAN, 2004).

Se uma trinca for inserida na extremidade da união, nenhum plano abrupto de transferência de tensão é visto. Ao invés disso, para que a trinca se propague através da ligação, as linhas de força precisam fazer desvios. Alguns dos desvios vão para o adesivo. Na maioria dos casos, o adesivo pode se deformar mais do que o aderente. Se o adesivo (ou o aderente) se deforma plasticamente durante a descolagem, a energia é consumida e a resistência da união adesiva torna-se maior (POCIUS, 2021).

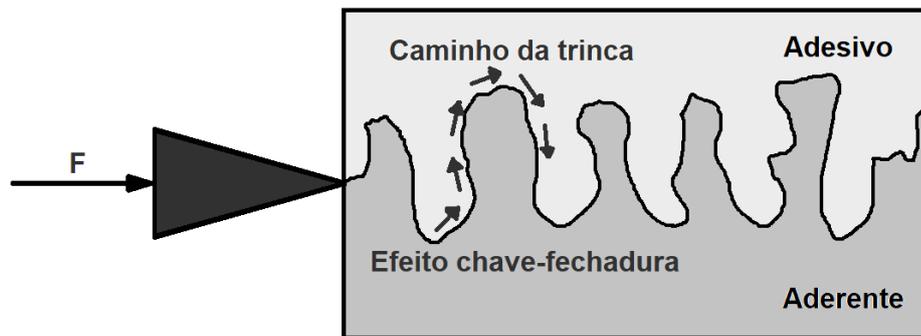


Figura 7. Esquema de uma interface tortuosa entre adesivo e aderente. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

Outra razão pela qual superfícies rugosas aumentam a adesão é puramente pelo aumento da área de contato. A Figura 8 mostra uma situação em que a área de contato entre dois materiais é um plano, a menor área de contato possível entre dois materiais, o contrário da situação mostrada anteriormente, na qual a área superficial é aumentada substancialmente e a energia total aumentada proporcionalmente.

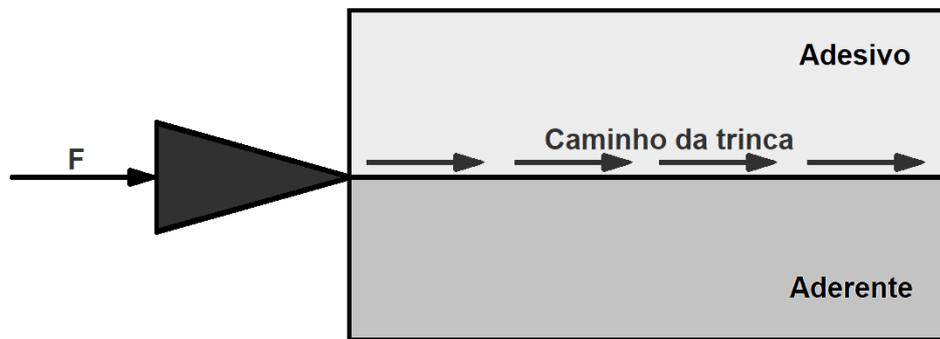


Figura 8. Esquema de uma união plana entre adesivo e aderente. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

Em geral, a ligação mecânica é uma ligação de baixa energia em relação a uma ligação química. Ligações mecânicas envolvem unicamente intertravamento mecânico na superfície. É improvável que a força desta interface seja muito alta no sentido transversal, mas a resistência ao cisalhamento pode ser bastante significativa, dependendo do grau de rugosidade da superfície. No entanto, a ligação mecânica é bem eficiente na transferência de carga quando a força aplicada é paralela à interface (BALDAN, 2004).

2.4.2. Teoria eletrostática

Todos os átomos possuem eletronegatividade, que mede a força de atração entre um determinado átomo e um elétron (POCIUS, 2021). A teoria eletrostática de adesão, exposta inicialmente por Deryagiun, é baseada na existência de uma dupla camada elétrica na interface (BALDAN, 2004; DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011; ELLIS, 1993). Em outras palavras, as forças de atração ocorrem entre duas superfícies quando uma é carregada positivamente e a outra carregada negativamente, como mostra a Figura 9 (BALDAN, 2004).

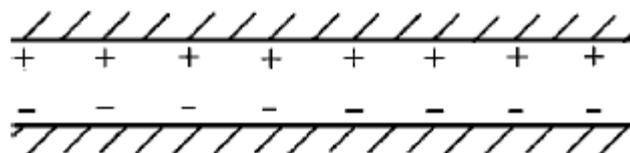


Figura 9. Ligação formada por atração eletrostática. (Fonte: BALDAN, 2004).

Hoje, sabe-se que a resistência dessa ligação depende da densidade da carga elétrica e que tais fenômenos não fornecem uma contribuição significativa para a adesão (BALDAN, 2004).

2.4.3. Teoria da difusão

A teoria de difusão de adesão foi inicialmente proposta por Voyutskii, na União Soviética. A ideia principal é que dois materiais, A e B, quando colocados em contato, se um dos materiais é solúvel no outro, eles formam uma solução. Como resultado desta difusão, não há mais uma interface verdadeira, e sim uma interfase, em que as propriedades do material A mudam gradualmente para as propriedades do material B, como mostrado na Figura 10 (POCIUS, 2021).

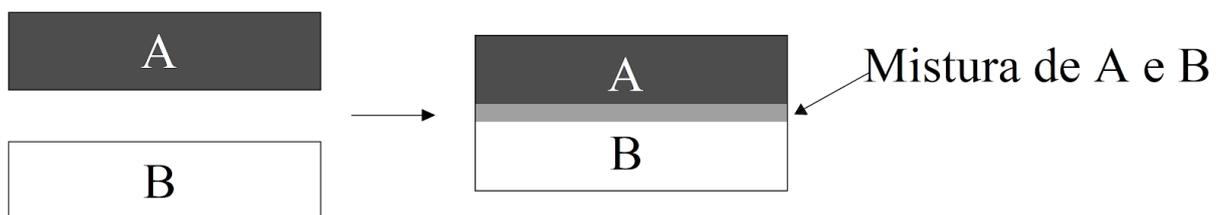


Figura 10. Esquema da teoria da difusão. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

A adesão entre duas fases ocorre como resultado direto da mistura de dois substratos em nível molecular de contato, vide Figura 11. Para isso ocorrer, as moléculas existentes dentro da zona interfacial devem: (a) ter, ou, sob certas condições, serem capazes de exibir alta mobilidade molecular e (b) exibir um grau de compatibilidade suficientemente alto. O último requisito é improvável de ser cumprido para a maioria das aplicações de colagem nas quais um adesivo é empregado para unir substratos termoplásticos, uma vez que níveis necessários de compatibilidade, particularmente em massas moleculares elevadas, presente na maioria das composições termoplásticas, é insuficiente para a formação da ligação através de um processo de difusão molecular (ELLIS, 1993).

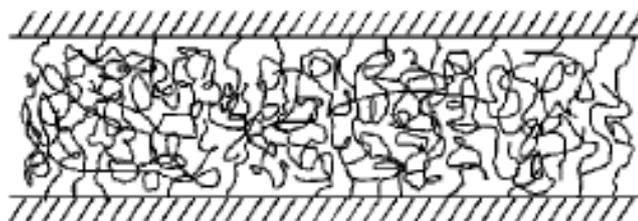


Figura 11. Ligação formada pelo emaranhamento molecular após a interdifusão. (Fonte: BALDAN, 2004).

Muitos pesquisadores sugeriram a necessidade de difusão do adesivo nas camadas ásperas de óxido poroso encontradas em muitas ligas metálicas, como o alumínio. Embora o processo de difusão seja claramente necessário para maximizar o grau necessário de contato da área entre o adesivo e o substrato, a difusão deve ser considerada como uma mistura dos dois componentes de uma interface no nível molecular. Consequentemente, a difusão não pode ser considerada como tendo qualquer significado na ligação de materiais estruturais, como metais e compostos com epóxis ou mesmo qualquer outro tipo de adesivo estrutural (ELLIS, 1993).

2.4.4. Teoria de adsorção

De todas as teorias propostas para suportar o fenômeno da adesão, a chamada teoria da adsorção é aquela que alcançou maior aceitação.

A teoria de molhamento e espalhamento relaciona as energias superficiais e tensões superficiais aos ângulos de contato e à extensão de umedecimento. Quando as energias de superfície relevantes e ângulos de contato são conhecidos, ou podem ser deduzidos, a extensão do contato entre um adesivo específico e o substrato em equilíbrio pode ser prevista. A ideia essencial da teoria de adsorção é que sempre que houver contato entre dois materiais a nível molecular, haverá adesão. Quando dois materiais entram em contato, haverá forças de atração entre eles, que dependerão da natureza química das superfícies dos materiais em questão. Se isso for conhecido, pode ser possível postular, ou mesmo provar experimentalmente, a formação de um tipo específico de ligação (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

O princípio básico da teoria de adsorção é que, desde que haja contato intermolecular suficientemente íntimo entre dois materiais, eles irão aderir por causa das interações de força de superfície entre os átomos nos dois materiais em contato. As forças intermoleculares responsáveis por isso incluem as forças de van der Waals, que podem incluir o universo de forças de dispersão que resultam de dipolos flutuantes aleatoriamente, para o de forças intermoleculares mais fortes associadas a dipolos permanentes e ligações de hidrogênio. As propriedades exibidas pelos epóxis são devidas, em grande parte, ao grupo hidroxila que existe dentro de suas estruturas moleculares e que são capazes de interagir, através da formação de ligações de hidrogênio, com grupos hidroxila frequentemente encontrados em abundância na maioria das superfícies dos óxidos de metal em condições normais (ELLIS, 1993).

A expressão 'contato intermolecular íntimo' fornece provavelmente a chave para uma adesão bem-sucedida e fornece as razões pelas quais os adesivos, como epóxis, são frequentemente necessários para a união de materiais. Todas as forças intermoleculares responsáveis pela adesão são de curto alcance, exercendo influências apenas nas distâncias de A^0 . Em todas as superfícies práticas, não importa o quão árduas tentativas sejam feitas para suavizar e polir, são extremamente ásperas, ou seja, o contato alcançado é muito limitado, a tal ponto que apenas uma proporção muito pequena das duas superfícies estão em verdadeiro contato intermolecular (ELLIS, 1993). Assim, sempre que houver contato entre dois materiais em nível molecular, haverá adesão. Ocorrerá adsorção física ou química (quimissorção). Tipos específicos de ligação podem estar presentes, e sempre haverá, pelo menos, forças de van der Waals. Esta é a ideia essencial da teoria de adesão por adsorção (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

2.4.5. Teoria da camada fraca

Esta teoria relaciona-se com as razões para dois materiais se manterem unidos por uma ligação adesiva, por mais fraca que seja. Uma camada fraca é uma camada coesivamente frágil na região interfacial de uma junta adesivada, o que pode fazer

com que a própria junta falhe com baixa tensão ou com baixa energia de fratura (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

A existência de camadas limite fracas resulta em efeitos prejudiciais na adesão. Quase todas as superfícies são contaminadas em algum grau pelo ambiente ao qual foram expostas. Desta forma, os pré-tratamentos de superfície, antes da colagem, são quase sempre um pré-requisito para sucesso. De um modo geral, limpeza extensiva sob condições de ultra alto vácuo são necessárias para remover tal contaminação e manter uma superfície molecularmente "limpa" (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Grande parte das técnicas de preparação de uniões adesivadas busca evitar a existência das camadas fracas, pois é a região onde normalmente a falha ocorrerá, ou seja, perto da interface adesivo-substrato. O limite da camada fraca, frequentemente, será muito fino em termos macroscópicos. O exame cuidadoso do local de falha é um fator importante no estudo das uniões adesivadas (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

2.5. Fenômeno da molhabilidade

Quando duas superfícies eletricamente neutras são colocadas suficientemente perto uma da outra, há uma atração física, que é a melhor compreensão do fenômeno de molhabilidade de superfícies sólidas por líquidos. Essa molhabilidade pode ser expressa em termos do trabalho termodinâmico de adesão W_a , que representa uma ligação física resultante de forças de dispersão intermolecular altamente localizadas entre diferentes fases. A Equação 1, referente ao trabalho termodinâmico de adesão para a separação do líquido de um sólido (ambos em equilíbrio com a fase de vapor) afirma que:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

Equação 1

Onde:

γ_{SV} : tensão superficial da superfície do substrato em contato com o vapor do líquido;

γ_{LV} : tensão superficial da interface líquido-vapor;

γ_{SL} : tensão superficial da interface sólido-líquido (adesivo) (BALDAN, 2004; ELLIS, 1993; LEROY; MÜLLER-PLATHE, 2015).

Esta equação é relacionada à situação física de uma gota líquida sobre uma superfície sólida conforme mostrada na Figura 12.

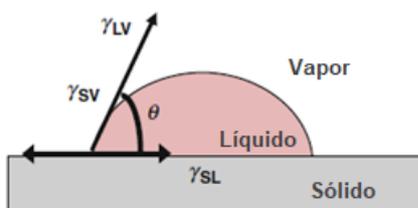


Figura 12. Esquema para medida de ângulo de contato. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Possivelmente um dos fatores mais importantes que podem influenciar a força de uma junta adesivada é a capacidade do adesivo em molhar e espalhar-se espontaneamente na superfície do substrato. Esta característica mais importante pode ser quantificada em termos do ângulo de contato, θ , que um líquido (adesivo) forma quando colocado em contato com uma superfície sólida (BALDAN, 2004).

Considerado inicialmente por Young, em 1805, ele relacionou o ângulo de contato θ com a energia de superfície de dois materiais em contato, conforme indicado na Equação 2, que recebeu seu nome (ELLIS, 1993).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Equação 2}$$

Ângulo de contato igual a zero é um objetivo desejável. A Equação 2 pode ser empregada para demonstrar um critério simples de umedecimento, ou seja, aquele

para o caso em que um adesivo se espalhará espontaneamente sobre um substrato, então:

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad \text{Equação 3}$$

Se a energia livre interfacial, γ_{SL} , for ignorada, o critério demonstrado na Equação 3 pode ser simplificado para afirmar que a propagação do adesivo no substrato ocorrerá quando:

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} \quad \text{Equação 4}$$

ou seja, quando a energia livre da superfície do substrato for maior do que a do adesivo aplicado (BALDAN, 2004; ELLIS, 1993).

Este corolário pode ser observado na Figura 13, na qual, à medida que a tensão superficial crítica diminui, o ângulo de contato de um adesivo líquido de base epóxi sobre a superfície aumenta.

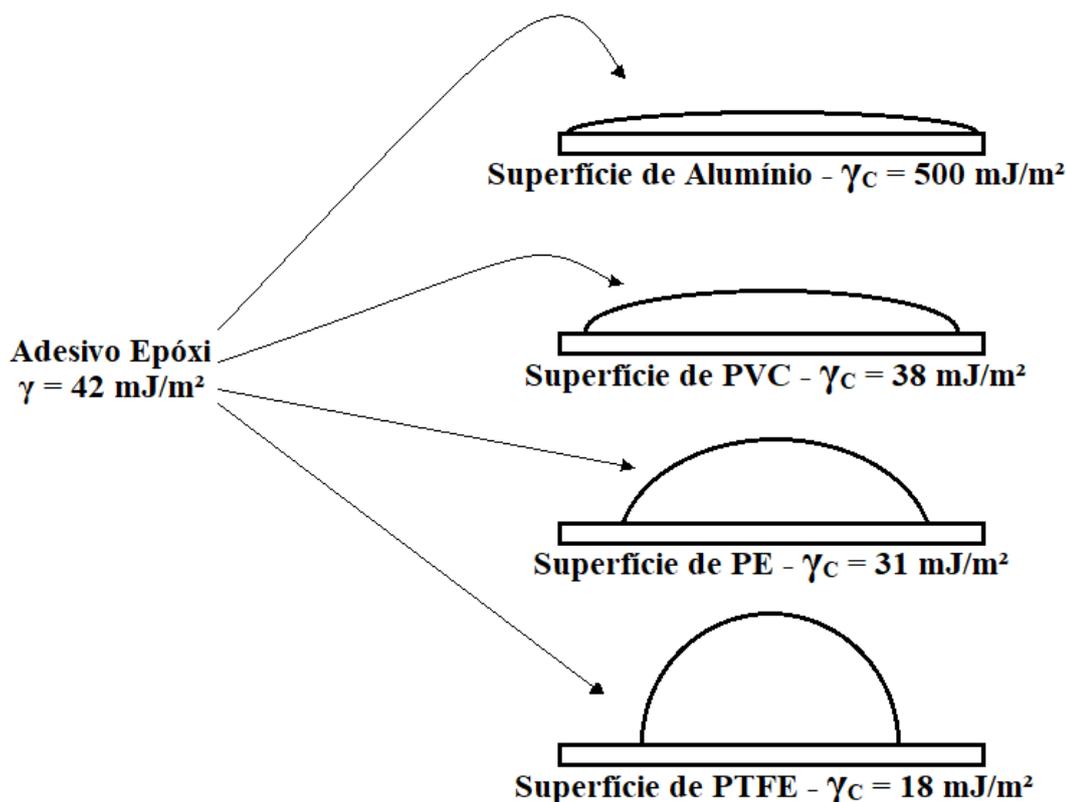


Figura 13. Diagrama de observação do ângulo de contato de um adesivo epóxi (não curado) em quatro diferentes superfícies de variadas tensões superficiais. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

Observe que o fenômeno descrito anteriormente mostra que a energia de superfície é um dos fatores que devem ser considerados na manipulação de adesivos estruturais (ELLIS, 1993). Na verdade, a necessidade de tratamentos superficiais da maioria dos materiais antes da união com adesivos, sejam metais, compósitos ou plásticos, pode ser atribuída, em parte pelo menos, ao critério indicado na Equação 2.

Os valores de ângulo de contato exibidos por uma gama de líquidos orgânicos em várias superfícies de substrato têm sido usados para fornecer valores de energia livre de superfície. No que diz respeito à adesão e umedecimento, as superfícies de substratos sólidos podem ser agrupadas naquelas que exibem baixas energias livres de superfície, incluindo polímeros fluorados e de hidrocarbonetos com valores de aproximadamente 20 mJ.m^{-2} . De maior magnitude estariam os polímeros exibindo algum caráter polar considerável seguido por substratos como materiais inorgânicos e metais exibindo valores superiores a 500 mJ.m^{-2} . Assim, adesivos como os baseados em epóxis, que exibem energias livres de superfície de aproximadamente 45 mJ.m^{-2} , não molham ou aderem fortemente em superfícies de energia

relativamente baixa como polietileno. No entanto, o inverso é esperado. Sobre sólidos de alta energia, como metais, adesivos de base epóxi geralmente apresentam melhor desempenho (ELLIS, 1993).

Embora metais e óxidos metálicos sejam, em teoria, considerados substratos de alta energia superficial, na prática, a realidade pode ser um pouco diferente. Os próprios fatores que promovem o molhamento e boa adesão na presença de um adesivo também promovem a adsorção de contaminantes atmosféricos, como hidrocarbonetos e umidade, convertendo a superfície do substrato de uma de alta energia superficial para uma de baixa energia superficial (ELLIS, 1993).

Além dos fatores termodinâmicos discutidos anteriormente, a molhabilidade da superfície é também um processo cinético importante, uma vez que a energia de superfície pode indicar o estabelecimento de um contato molecular íntimo entre um adesivo e o substrato. Por exemplo, um epóxi de cura rápida, ou de uma viscosidade particularmente alta, pode não ser capaz de cumprir o umedecimento potencial implícito apenas por considerações termodinâmicas (ELLIS, 1993).

Fatores topográficos também podem influenciar a molhabilidade. A rugosidade da superfície, por exemplo, pode exercer uma forte influência no ângulo de contato que um adesivo exibe sobre a superfície, sendo demonstrado matematicamente assim:

$$\cos \theta' = r \cos \theta \quad \text{Equação 5}$$

onde r é definido como um fator de rugosidade dado pela razão da área real para a área projetada da superfície, e θ' e θ são os valores do ângulo de contato para superfícies ásperas e lisas, respectivamente. Assim, com uma superfície lisa, exibindo θ menor que 90° , a rugosidade resultaria em uma redução em θ' com uma aparente melhora na molhabilidade. No entanto, se θ for maior que 90° então, um aumento na rugosidade da superfície terá o efeito inverso, com θ' parecendo aumentar ainda mais (ELLIS, 1993).

2.6. A preparação de superfícies dos aderentes na união adesiva

Como mencionado anteriormente, a adesão é um fenômeno que existe dentro de poucas camadas moleculares dos materiais em contato. Assim, é necessário produzir superfícies que promovam interações intermoleculares eficientes, de alta resistência e longevidade no ambiente de serviço pretendido da junta adesivada formada (BALDAN, 2004; ELLIS, 1993).

Em termos simples, os tratamentos são necessários para tornar a superfície receptiva ao adesivo. Um tratamento também pode ser necessário para fornecer uma superfície mecanicamente forte para ser colada e também minimizar a influência prejudicial de fatores externos como envelhecimento ambiental ou corrosão (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

A principal função de qualquer tratamento é fornecer aspectos físicos e propriedades químicas para a superfície que irá atingir os objetivos mencionados. Para fazer isso, um tratamento específico irá facilitar uma ou mais das seguintes funções:

- a. Remoção ou prevenção de formação de qualquer camada limite fraca na superfície aderente;
- b. Maximização do grau de contato molecular íntimo entre o adesivo ou primer e o aderente durante os processos de colagem e cura. Isso geralmente envolve a criação de uma alta energia livre de superfície e a introdução de grupos funcionais específicos;
- c. Geração de uma estrutura ou textura específica na superfície do aderente. Mesmo o intertravamento sendo mecânico, este pode não ser responsável pela ligação primária. As estruturas complexas presentes, por exemplo, em superfícies revestidas por conversão ou anodizadas podem criar uma área de superfície estendida, que pode ser utilizada se o adesivo for capaz de fluir, por exemplo, para os poros dos óxidos anódicos.
- d. Passivação da superfície do adesivo antes da colagem. Isso é fundamental para aderentes de alta energia, visto que não são apenas receptivos ao adesivo, mas também à contaminação, que pode ser orgânica ou inorgânica e influenciar a adesão de várias maneiras, incluindo redução da energia livre de

superfície, contaminação grosseira ou corrosão. Os processos de passivação oferecem proteção da superfície, fornecendo resistência eletroquímica e de barreira à corrosão ao substrato (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

O grau necessário de preparação da superfície dependerá de vários fatores, incluindo em particular o nível de resistência desejada, requisitos de longevidade (dependente do ambiente de serviço), nível de contaminação e a natureza do substrato. Numerosos tratamentos de superfície existem para uma ampla gama de substratos e que diferem em complexidade, eficiência e natureza de seus efeitos nas superfícies do substrato (ELLIS, 1993). Uma superfície de metal não preparada, como oriunda das indústrias, possui características resultantes dos processos de laminação que podem não ser boas para a adesão, como, por exemplo, a presença de óxidos ou incrustações que cobrem o metal. Por cima dos óxidos metálicos, usualmente, é encontrada uma camada de moléculas orgânicas adsorvidas a partir da atmosfera ou adicionadas pelas usinas com o objetivo de lubrificar as peças (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011; POCIUS, 2021).

As moléculas orgânicas polares encontradas na superfície podem ou não ter sido adsorvidas de forma desvantajosa. A água, onipresente, é encontrada como uma camada adsorvida por cima da camada orgânica e, possivelmente, como uma camada de água quimissorvida e fisissorvida na superfície do óxido de metal. Além disso, dependendo das condições de umidade relativa da atmosfera, a água pode ser encontrada como um líquido na superfície do metal. Dependendo das condições de processamento, a camada de contaminantes na superfície do metal pode ser da espessura de 2,54 μm ou mais. Assim, quando um adesivo é colocado em contato com o que é considerado uma superfície de alta energia, na verdade, está mais perto de ser uma superfície de baixa energia, devido à presença dos contaminantes.

Existem outras duas razões para o uso da preparação de superfície anterior à colagem com adesivo. As superfícies de metais industriais não possuem uma estrutura ou química específica. Vários lubrificantes podem ser aplicados sobre suas superfícies. Seu uso é determinado principalmente pelo custo. Portanto, a primeira razão para a preparação de superfície é fornecer uma superfície reproduzível para que a operação de colagem seja consistente. A segunda razão para usar a preparação de superfície é a durabilidade das juntas produzidas (POCIUS, 2021).

Problemas similares ocorrem ao usar a abrasão como método de preparação de superfícies. Se o metal está muito oleado, a abrasão apenas conduz o óleo mais fundo nas fendas da superfície. O desengraxe é necessário antes de um tratamento abrasivo de superfície, assim como é necessário antes de um tratamento eletroquímico de superfície (POCIUS, 2021).

As etapas de enxágue são também importantes, pois os detritos deixados em uma superfície podem atuar como uma camada limite fraca ou os particulados podem atuar como um ponto de concentração de tensão, enfraquecendo a estrutura geral. Quando o enxágue único é usado, a secagem torna-se importante pelas razões expressas anteriormente (POCIUS, 2021).

O esquema a seguir, Figura 14, mostra as principais etapas de uma preparação de superfície (POCIUS, 2021).



Figura 14. Fluxograma de preparação de superfícies de metais. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

A relação entre o material aderente e o adesivo e conseqüentemente a transferência de carga da junta está intrinsecamente relacionada ao estado de superfície. A natureza do tratamento de superfície antes da união exerce uma grande influência no controle deste efeito. O pré-tratamento da superfície aumenta a força de adesão

alterando a superfície do substrato de várias maneiras, incluindo: (a) aumento da tensão superficial, (b) aumento da rugosidade da superfície ou (c) alteração da química da superfície. Ao aumentar a rugosidade da superfície, ocorre um aumento na área de superfície que permite maior fluência do adesivo dentro e ao redor das irregularidades formando uma ligação mecânica (BALDAN, 2004).

A preparação adequada requer total remoção de contaminantes (camadas de corrosão remanescentes, sujeira, lubrificação e até bio organismos) (AMORIM *et al.*, 2018; BABURAJ *et al.*, 2007). Uma forte adesão depende do tratamento da superfície para melhorar a resistência da junta, embora essa resistência não aumente com o aumento de rugosidade (AMORIM *et al.*, 2018; AZARI; PAPINI; SPELT, 2010). As modificações da rugosidade da superfície na área da junta promovem um efeito expressivo nas estruturas coladas (AMORIM *et al.*, 2018). As principais técnicas para modificação de superfície são jato de areia, retificação e limpeza com produtos químicos, que geram uma variedade de topografias de superfície específicas na região de colagem. As vantagens da preparação de superfície são um ótimo acoplamento mecânico do adesivo ao substrato e uma boa compatibilidade química das cadeias poliméricas do adesivo com as camadas de substrato (AMORIM *et al.*, 2018; BABURAJ *et al.*, 2007).

Tratamentos mecânicos são usados principalmente para produzir uma superfície limpa macroscopicamente áspera e para remover parte da camada de óxido existente. A combinação de uma superfície aderente limpa com uma macro rugosidade melhora significativamente a resistência inicial. No entanto, as técnicas de abrasão e jateamento de areia não são métodos de tratamento de superfície quando operados individualmente, mas sim quando combinados com tratamentos com produtos químicos ou eletroquímicos, resultando em ligação muito mais durável. Abrasão e/ou limpeza com solvente podem ser empregados para desgordurar a superfície e remover agentes desmoldantes do aderente (BALDAN, 2004).

O desengraxe com solvente deve ser realizado sob uma atmosfera controlada para evitar a recontaminação da superfície. A contaminação da superfície deve ser removida como a primeira etapa na preparação, como, desgorduramento após abrasão, ou o tratamento químico resultará em uma camada de contaminação parcialmente dissolvida em solvente remanescente na superfície preparada, o que pode inibir a adesão (BALDAN, 2004).

O tipo de solvente também é importante. Cuidados são necessários para garantir que o solvente não degrade a estrutura a ser desengordurada. Por exemplo, muitos solventes clorados podem causar corrosão. Solventes com uma rápida taxa de evaporação são melhores para desengraxe manual, pois quaisquer poças residuais de solvente espalharão contaminação parcialmente dissolvida conforme o material evapora; quanto mais rápido o solvente evapora, menos a superfície é contaminada. O desengraxe deve ser realizado usando um solvente em vez de um detergente. Os detergentes funcionam molhando a superfície melhor do que a contaminação, tornando-se também um contaminante. Importante observar que a solubilidade em água de um detergente não é uma garantia de sua remoção (BALDAN, 2004).

Tão importante quanto a seleção de um solvente é a seleção de um lenço de limpeza apropriado que não irá contaminar a superfície. Malhas, gazes e até mesmo alguns lenços de limpeza patenteados podem conter contaminantes. Outros, podem conter lanolina para reduzir a abrasão da pele nas mãos do usuário, e que devem ser evitados (BALDAN, 2004). Em resumo, o jateamento é muito mais eficaz na produção de uma superfície ativa, principalmente porque é um processo sem contato, com uma medida de eficácia clara e visível. Um requisito para o jateamento é que o abrasivo deve cortar a superfície e não perfurar a superfície. Assim, abrasivos como pontas de vidro, areia e granalha de aço não são adequados. Pó de óxido de alumínio e zircônia são considerados eficazes. É importante que o pó abrasivo não seja reciclado, para evitar a recontaminação de superfícies expostas. A areia deve ser fornecida em um fluxo de gás inerte e seco. O ar comprimido não é adequado devido ao teor de óleo e água que pode existir (BALDAN, 2004).

2.7. Classificação dos adesivos

A resina primária dos adesivos é o principal componente que fornece muitas características como molhabilidade, força de adesão, propriedade térmica, resistência química e às condições ambientais diversas. A palavra "resina" significa uma secreção de hidrocarbonetos de muitas plantas, particularmente árvores coníferas. Na indústria de adesivos, a resina primária significa o polímero que constitui a cadeia principal na estrutura molecular do adesivo. A compreensão das resinas primárias é essencial

para o entendimento da cura do adesivo, sua aplicabilidade, confiabilidade e análise de falha de adesão (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Adesivos podem ser classificados com base em seu tipo químico e forma física e em suas condições de reação e/ou processamento. Tais classificações ajudam na determinação do método de aplicação e fixação do adesivo, bem como na montagem e fixação conforme este se relaciona com a natureza e o propósito dos objetos a serem unidos, facilitando, assim, a seleção do adesivo (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

A fim de ser capaz de descrever os polímeros e os compostos que são empregados na produção de adesivos, uma classificação geral dos polímeros deve ser realizada. A natureza de um polímero definido como um plástico, um elastômero (borracha) ou uma fibra depende da força de suas ligações intermoleculares e da estrutura molecular. Em temperaturas acima da transição vítrea, T_g , os elastômeros (borrachas) são normalmente polímeros não cristalinos com forças intermoleculares fracas (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Polímeros com forças intermoleculares moderadas são classificados como plásticos, em temperaturas abaixo de suas T_g 's. Por outro lado, polímeros com ligações de hidrogênio forte e, principalmente, aqueles com alta cristalinidade podem ser transformados em fibras fortes, que são geralmente usadas para reforçar elastômeros e plásticos. Além disso, borrachas são flexíveis e prontamente deformáveis podendo adquirir propriedades reversivelmente elásticas através de processo de reticulação (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). A Figura 15 mostra o comportamento de deformação sob tensão dos principais tipos de polímeros.

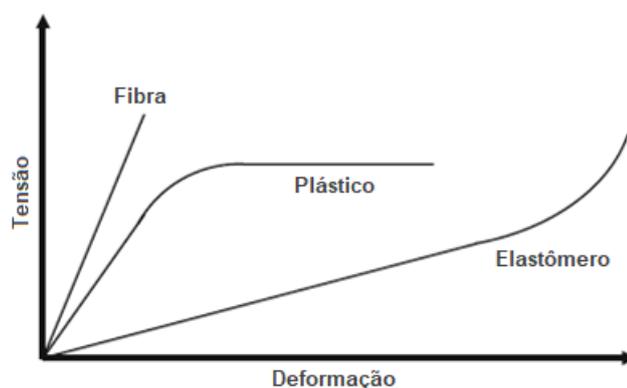


Figura 15. Comportamento mecânico típico de fibras, plásticos e elastômeros. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Os materiais termofixos ou termorrígidos consistem em redes de moléculas reticuladas tridimensionais. Resinas termorrígidas curam por reticulação de oligômeros reativos de baixa massa molecular ou pela reação de reticulação dos polímeros de alta massa molecular com grupos funcionais reativos. Subsequente a tais processos de cura, essas resinas tornam-se materiais infusíveis e insolúveis.

Uma resina termoplástica é um polímero que se funde quando é aquecido e retorna ao estado sólido quando é resfriado. A estrutura molecular das resinas termoplásticas é linear ou ramificada. Polímeros lineares e ramificados são frequentemente solúveis em solventes como clorofórmio, benzeno, tolueno e tetrahidrofurano.

2.7.1. Adesivos estruturais

Uma definição para adesivo estrutural é um material usado para unir outros materiais de altas resistências, tais como madeira, compósitos ou metais, de modo que a força de adesão seja superior a 6,9 MPa a temperatura ambiente. Outra definição para adesivo estrutural é: um material que não deforma sob significativas cargas de projeto (POCIUS, 2021).

Os adesivos estruturais são usados para transferir cargas entre os aderentes em seus ambientes de serviço. Devido à necessidade de desempenho, eles são normalmente polímeros reticulados ou termofixos, compostos orgânicos de natureza polar e de alta energia superficial. Alguns polímeros termoplásticos, como acrílicos, também são empregados em algumas aplicações de transferência de carga estrutural (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). Eles são usualmente resistentes a vários tipos de ambientes agressivos e devem resistir em ambientes severos por muitos anos, se não décadas (POCIUS, 2021).

Adesivos estruturais estão disponíveis tanto em produtos industriais quanto de consumo e podem ser encontrados em diversas formas, tais como filmes, pastas, sendo estas na forma mono ou bi componentes, líquidas ou em solução (POCIUS, 2021).

Adesivos monocomponentes normalmente necessitam de calor ou outra forma de energia para curarem. São vendidos na forma de formulação completa e contém todas

as substâncias necessárias para a cura. Eles não são normalmente disponíveis ao consumidor, mas são amplamente empregados em indústrias, principalmente as de transporte (POCIUS, 2021).

Adesivos bicomponentes, por sua vez, são bem familiares ao consumidor final. Estes adesivos são formulados de forma que a resina está presente na parte “um” e os agentes de reticulação ou cura estão presentes na parte “dois”. A cura destes materiais é efetivada quando as partes são misturadas. Eles são amplamente utilizados nas indústrias, mas são também familiares ao consumidor final (POCIUS, 2021).

As juntas coladas com adesivos estruturais podem ser tensionadas em alta proporção de carga máxima de ruptura no ambiente de serviço. Apresentam como vantagens, principalmente, a resistência a temperaturas elevadas, solventes e fluência. Como limitações, observa-se que os sistemas de dois componentes requerem dosagem e misturas cuidadosas. Alguns tipos são difíceis de remover e reparar, tem baixa resistência à pelagem, requerem calor para curar e alguns produzem produtos perigosos durante a cura (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

A Tabela 2 lista diversas formas físicas nas quais os adesivos estruturais podem ser encontrados (POCIUS, 2021).

Tabela 2. Formas físicas dos adesivos estruturais

Tipo	Forma	Temperatura de cura (°C)
Fenólico	Filmes ou pastas curados por calor	171
Epóxi	Filmes ou pastas curados por calor	82, 121, 171
Epóxi	Monocomponente ativado por luz	25
Epóxi	Pasta bicomponente	25
Acrílico	Monocomponente ativado por luz	25
Acrílico	Primer ativador	25
Uretano	Bicomponente	25
Poliimida	Filmes curados por calor	220

(Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

Embora exista essa variedade de adesivos estruturais quimicamente diferentes, os baseados em resinas epóxi têm ganhado, nos últimos anos, grande reputação por combinar o caráter de alta resistência juntamente com a facilidade de processamento.

Existem muitos tipos diferentes de resinas epoxídicas, variando desde o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) aos mais complexos sistemas baseados em resinas tri e tetrafuncionais (ELLIS, 1993). O próximo capítulo dá ênfase à primeira.

2.7.2. Resinas epóxi

O termo resina epóxi pode ser aplicado tanto aos pré-polímeros quanto às resinas curadas (ELLIS, 1993). Resinas com um anel oxirano (grupos epóxi reativos) que são convertidos em estruturas dimensionais por uma variedade de reações de cura, são conhecidas como resinas epóxis. Elas são, majoritariamente, usadas como materiais termofixos que se ligam formando uma matriz tridimensional não fundente. A Figura 16 mostra o anel oxirano:

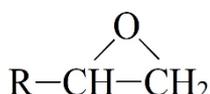


Figura 16. Anel oxirano. (Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Os epóxis termofixos são os mais antigos, mais comuns e mais diversos dos sistemas adesivos e podem ser unidos a maioria dos materiais de engenharia, incluindo metais, vidros, compósitos e cerâmicos. Os adesivos epóxi podem ser monocomponentes (agente de cura já misturados) ou bicomponentes, em que o agente de cura é misturado pouco antes de se usar. A forma do material monocomponente é na maioria das vezes uma placa pré-impregnada sem reforço, ou uma pasta. Sistemas de cura a temperatura ambiente e a temperatura elevada são empregados, embora muitas vezes os adesivos de cura a temperatura ambiente requerem pós-cura para desenvolverem propriedades mecânicas totais (BALDAN, 2004). Os tempos de cura

podem variar de alguns minutos para peças não críticas simples a mais de 12h para peças grandes de desempenho crítico.

Os adesivos epóxi são os mais importantes e versáteis da família de adesivos estruturais. São resinas termo endurecidas e reticuladas mas podem ser formuladas para serem flexíveis e/ou resistentes sem perda de resistência à tração por uma variedade de procedimentos, por exemplo, adição de elastômeros ou adição de solvente (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Adesivos epóxi são utilizados com sucesso para unir uma variedade de substratos e podem ser formulados para curar em uma gama de temperaturas e em condições secas ou úmidas (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). São os sistemas poliméricos mais usados como adesivos estruturais de alto desempenho e são capazes de se ligarem bem a uma variedade de superfícies metálicas tratadas ou não (MONTEIRO; AVILA, 2018).

A faixa de temperatura de serviço é de 55 °C a 121 °C. Vários epóxios podem ser aplicados sobre a faixa de temperatura -51 °C a 260 °C, sendo essa última tolerada por curtos períodos de tempo (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). Depois de curados, as resistências ao cisalhamento podem ser tão altas quanto 35 a 70 MPa (BALDAN, 2004).

Adesivos de base epóxi reforçados fornecem alta resistência térmica e elétrica. Por exemplo, reforços de fibra, como vidro, carbono e reforços de fibra de aramida, fornecem propriedades mecânicas superiores e tornam os epóxios adequados para muitas aplicações estruturais. A adição de cargas de metal em pó fornece condutividade elétrica/térmica; enchimentos de alumina fornecem condutividade térmica; mica fornece resistência elétrica; sílica e carbonato de cálcio proporcionam redução de custos; e os pós de grafite fornecem baixo atrito. Esferas de vidro revestidas de prata podem ser usadas para substituir o caro pó de prata para fornecer condutividade elétrica em sistemas epóxi. Além disso, o uso de enchimentos também pode servir para aumentar a transição vítrea (T_g), aumentar a condutividade térmica e a resistência térmica do composto e para reduzir o encolhimento. O comportamento reológico e portanto o comportamento de molhamento/espalhamento e penetração dos poros e o comportamento do rendimento da resina preenchida depende da

quantidade e do tipo de enchimento usado (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Os adesivos epóxi apresentam várias características que os tornam altamente favoráveis:

- a. Apresentam excelente adesão à maioria das ligas metálicas e vários outros tipos de substrato;
- b. Podem ser trabalhadas em temperaturas de até aproximadamente 150 °C para aplicações de curto e longo prazo;
- c. São altamente versáteis no sentido de que uma ampla gama de processamento, características de cura e propriedades podem ser alcançadas;
- d. Curam por mecanismos de reação que não geram subprodutos voláteis, por exemplo água. Assim, o processamento é relativamente fácil, sem a necessidade de altas pressões aplicadas durante a operação de colagem;
- e. Exibem boas propriedades umectantes quando aplicadas a superfícies e exibem encolhimento relativamente baixo durante a cura (ELLIS, 1993).

Entre as desvantagens, as resinas epóxi apresentam:

- a. Reação de cura exotérmica;
- b. Proporções exatas durante a formulação são necessárias para obter as propriedades ótimas;
- c. Prazos de validade curtos.

As principais resinas epóxis são baseadas na reação de fenóis com epicloridrina. A reação do bisfenol A (BPA) ou 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano com epicloridrina, na presença de hidróxido de sódio, produz a resina epóxi mais comum, o diglicidil éter de bisfenol A (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

DGEBPA, como é chamada esta resina, pode ser posteriormente reagida com bisfenol A para gerar resinas de maior massa molecular que podem ser terminadas em epóxi ou fenol. A Figura 17 mostra a síntese do diglicidil éter de bisfenol A, o epóxi.

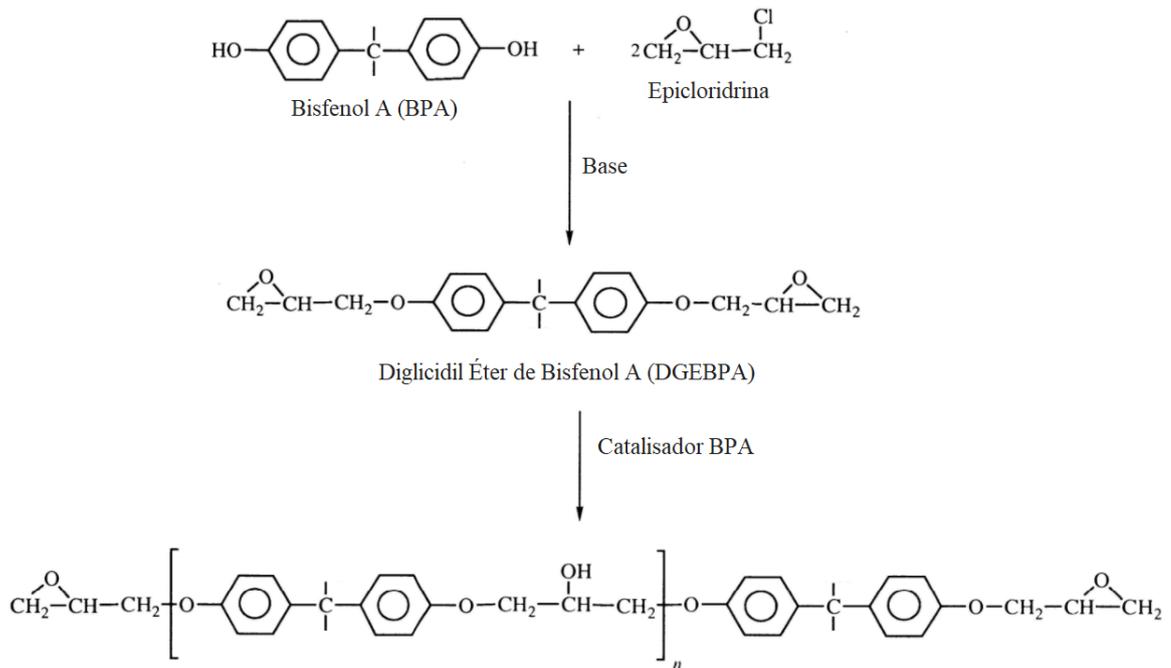


Figura 17. Síntese do diglicidil éter de bisfenol A. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

A formulação de resinas epóxi usadas em adesivos é baseada na mistura de resinas epóxi de alta massa moleculares com os corretos agentes de cura. BPF (bisfenol F, produzido a partir da reação de bisfenol com formaldeído) também pode ser reagido com epicloridrina gerando resinas análogas às resinas DGEBPA mas de menor viscosidade, podendo ser aplicadas como modificadores de propriedades dos adesivos baseados naquelas resinas. Um inconveniente das resinas DGEBPA é a presença de íons cloreto devido ao uso de epicloridrina em sua formulação, podendo causar corrosão de componentes eletrônicos. Seu uso nestas aplicações é, então, restrito, sendo priorizado o uso de resinas epóxi cicloalifáticas, que são formadas por peroxidação, como mostrada na Figura 18 (POCIUS, 2021).

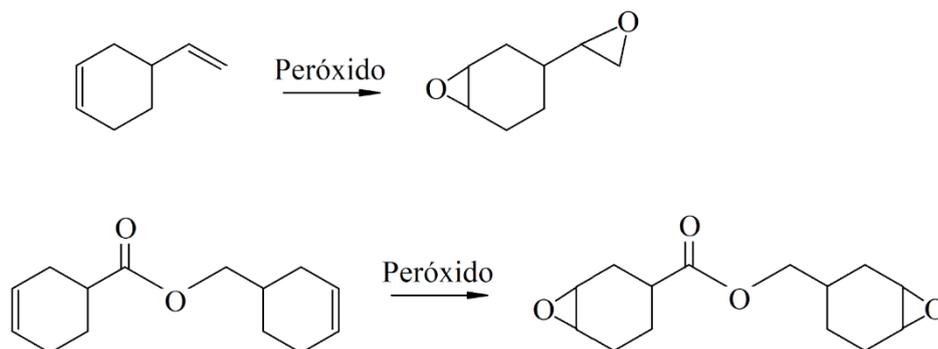


Figura 18. Síntese de duas resinas epóxis cicloalifáticas. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

Parte da razão do extenso uso de resinas epóxi em adesivos estruturais é o substancial número de ligações cruzadas às quais os grupos oxiranos são sensíveis. A Figura 19 lista as diversas reações usadas para curar as resinas epóxi.

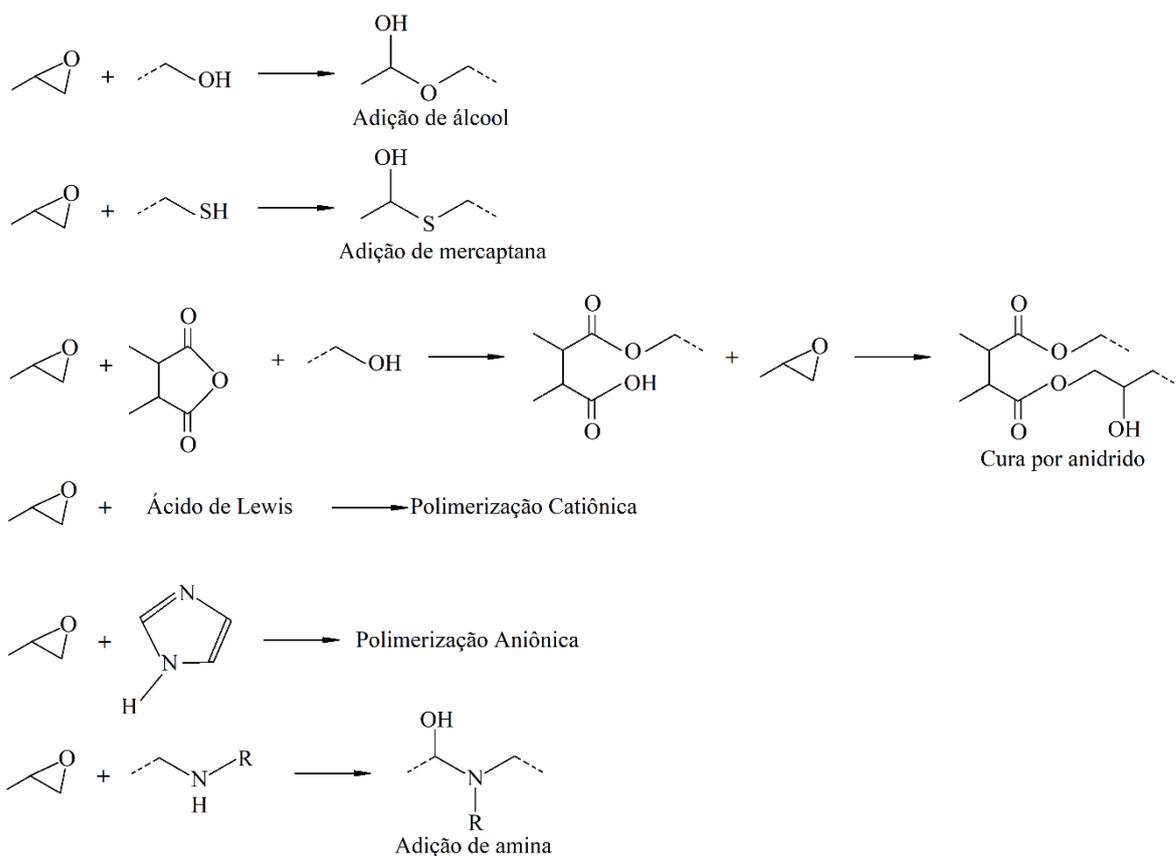


Figura 19. Reações de cura de resinas epóxi. (Fonte: adaptado de POCIUS, 2021).

Resinas epóxi podem reagir com álcool gerando éteres etílicos. O álcool pode ser obtido a partir de fenóis ou de alcoóis gerados pela reação de oxiranos com álcool.

Esta reação normalmente não acontece a temperatura ambiente, mas sim a temperaturas maiores que 120 °C, na presença de catalisador amina. A reação de oxiranos com fenóis ou álcoois é uma importante reação de cura e pode competir com ou ocorrer simultaneamente com as reações de oxiranos com aminas (POCIUS, 2021).

As mercaptanas reagem com grupos oxiranos, mesmo em temperatura ambiente, produzindo mercapto-éter-álcool. Esta reação é acelerada na presença de catalisadores de amina terciária tais como tris-dimetil amino fenol (POCIUS, 2021).

A cura por anidridos não é normalmente usada em adesivos, exceto na indústria de eletrônicos, onde é amplamente usada. A reação de anidridos com resinas epóxi produz materiais bem duros e a reação ocorre a elevadas temperaturas. Nota-se que a reação de um oxirano com um anidrido não ocorre diretamente, ao contrário, o anidrido, na presença de um catalisador básico, reage com álcool para formar um éster e um ácido carboxílico. O ácido carboxílico então reage com outro grupo oxirano para formar uma ligação cruzada. O resultado é um diéster. Muito frequentemente, resinas epóxi cicloalifáticas são usadas com agentes de cura anidridos (POCIUS, 2021).

Ácidos de Lewis também podem agir como agentes de cura de resinas epóxi, embora seja mais correto dizer que os ácidos de Lewis agem como catalisadores para a polimerização catiônica de resinas epóxi. Exemplos de ácidos de Lewis que podem induzir a polimerização catiônica de resinas epóxi são BF_3 e SnCl_4 . Ácidos de Lewis usualmente não são usados em seu estado puro, mas complexados com uma amina para torná-los latentes ou desacelerar sua reatividade (POCIUS, 2021).

Resinas epóxi podem ser polimerizadas anionicamente. Um tipo de catalisador aniônico é o imidazol ou 1,3-diazol que pode ser misturado à resina epóxi gerando um material com moderada estabilidade a temperatura ambiente. A polimerização ocorre rapidamente a 82 °C ou acima. Complexos de imidazol com íons metálicos, como a prata, podem ser utilizados para criar catalisadores latentes que polimerizam as resinas epóxis a temperaturas elevadas, tais como 171 °C (POCIUS, 2021).

2.8. Formulação de adesivos estruturais de base epóxi

Além da resina, citada no capítulo anterior, vários outros materiais de formulação estão disponíveis e são frequentemente empregados para modificar as propriedades e características de epóxios, tanto não curados quanto em sua forma curada. São listados a seguir:

2.8.1. Agentes de cura

Para converter resinas epóxi em redes termofixas duras e infusíveis são necessários agentes de reticulação. Os agentes de cura fazem parte dos dois principais ingredientes para a formulação de um adesivo epóxi. Estes reticuladores, endurecedores ou agentes de cura, como são amplamente conhecidos, promovem a reticulação ou cura das resinas epóxi. A cura pode ocorrer por homopolimerização, iniciada por um agente de cura catalítico ou uma reação de poliadição/copolimerização com um agente de cura multifuncional (ELLIS, 1993).

Entre os agentes de cura, podemos citar os que possuem em suas estruturas nitrogênio, oxigênio, enxofre, além dos agentes mistos. A escolha precisa do tipo de agente de cura pode afetar as propriedades de uma resina epóxi quando curada. Como é incomum para um único catalisador ou agente de cura fornecer características ideais em qualquer aplicação, a identificação e seleção de um agente de cura satisfatória é frequentemente um procedimento complexo (ELLIS, 1993).

Os agentes de cura mais usados em resinas epóxi são as aminas. Aminas primárias reagem com resinas epóxi a temperaturas ambiente sem a presença de catalisadores. Aminas aromáticas reagem com resinas epóxi lentamente a temperatura ambiente, mas rapidamente em elevadas temperaturas. Para resinas epóxios com cura a temperatura ambiente, os agentes de cura mais comuns são as aminas primárias alifáticas. Para curas a altas temperaturas, as dicianidamida ou 2-cianoguanidina são mais comuns (POCIUS, 2021).

2.8.2. Diluentes

Os diluentes são geralmente empregados como meio de reduzir a viscosidade, a fim de auxiliar na processabilidade geral, bem como permitir uma maior incorporação de outros ingredientes da formulação, como enchimentos e como um meio de melhorar características como umectação e a incorporação de resinas em vários reforços fibrosos. Além da viscosidade, é importante reconhecer que outras propriedades também são modificadas, as propriedades em questão e a magnitude da modificação é dependente do tipo e da quantidade do diluente empregado (ELLIS, 1993).

Além disso, muitos dos materiais capazes de exercer efeitos diluentes possuem características toxicológicas adversas, em muitos casos sendo mais severas do que àqueles encontrados na resina e no agente de cura, o que requer grande cuidado tanto na seleção quanto no uso. Os diluentes considerados para uso em resinas epóxis podem ser divididos em duas grandes classes compreendendo aquelas que podem ser consideradas como não reativo ou reativo (ELLIS, 1993).

2.8.3. Cargas

Além da resina e dos agentes de cura, as cargas são possivelmente os ingredientes mais comuns empregados na maioria das formulações de epóxi. Centenas de diferentes tipos de preenchimento podem e têm sido utilizados para modificar, de uma forma ou de outra, as propriedades e características dos epóxis, além de reduzir custos. A Tabela 3 indica em termos de vantagens e desvantagens, os vários efeitos da incorporação de enchimentos. Embora os enchimentos possam ser considerados benéficos para muitas aplicações, desvantagens, como um aumento de densidade (e, portanto, peso), juntamente com um aumento na viscosidade, provavelmente influenciará o comportamento de processamento da formulação (ELLIS, 1993).

Tabela 3. Vantagens e desvantagens da incorporação de cargas.

Vantagens	Desvantagens
Reduz custos de formulação	Aumento de peso
Reduz encolhimento	Aumenta viscosidade
Aumenta dureza	Aumento da constante dielétrica
Aumenta resistência à abrasão	Dificuldades de processamento
Reduz absorção de água	
Aumenta condutividade térmica	
Reduz coeficiente de expansão térmica	

(Fonte: adaptado de ELLIS, 1993).

A Tabela 4 lista algumas das cargas particuladas mais importantes empregadas em formulações de epóxi e as respectivas modificações que estes tipos de preenchimento podem apresentar.

Tabela 4. Tipos de carga e respectivas modificações nas propriedades.

Cargas	Propriedades modificadas
Alumínio	Resistência a impacto, condutividade térmica, propriedades mecânicas, estabilidade dimensional
Alumina	Resistência a abrasão, resistividade elétrica, estabilidade dimensional, dureza, condutividade térmica
Silicato de alumínio	Pigmentação, estabilidade dimensional, resistência química, enchimento
Carbonato de cálcio	Pigmentação, estabilidade dimensional, processabilidade, propriedades mecânicas
Negro de fumo	Reforço, pigmentação, condutividade térmica, condutividade elétrica, resistência térmica
Fibra de vidro	Resistência a impacto
Sílica	Resistência à abrasão, propriedades elétricas, estabilidade dimensional, condutividade térmica, resistência à umidade
Prata	Condutividades térmica e elétrica
Dióxido de titânio	Pigmentação, propriedades dielétricas
Cobre	Condutividades elétrica e térmica, propriedades mecânicas
Talco	Enchimento

(Fonte: adaptado de ELLIS, 1993).

A adição de cargas particuladas geralmente resulta em reduções nas características de resistência como resistência à tração e flexão. Preenchimentos fibrosos, no entanto, quando empregados em níveis de carregamento maiores do que um valor crítico, frequentemente fornecem melhorias nestes parâmetros de força. A incorporação de cargas, particuladas ou fibrosas, invariavelmente produz aumentos substanciais no módulo de elasticidade, sendo a magnitude dependente do tipo de enchimento e nível de carregamento. Uma aplicação específica em que as cargas demonstraram transmitir melhorias substanciais de resistência são em formulações de adesivos estruturais em que a adição de alumínio e alumina é prática comum. Enchimentos geralmente não fornecem qualquer melhoria significativa na T_g ou em outras medidas de temperatura de distorção (ELLIS, 1993).

As cargas podem também modificar várias características térmicas de resinas epóxi, incluindo propriedades como comportamento exotérmico, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica. As características exotérmicas de muitas formulações de epóxi podem dar origem a sérias dificuldades de processamento, especialmente na produção de itens volumosos. A incorporação de cargas pode diminuir substancialmente a geração de calor exotérmico, reduzindo a quantidade de resina na formulação e aumentando a condutividade térmica de modo a permitir remoção mais eficiente do calor exotérmico. Na verdade, a condutividade térmica pode ser aumentada por um fator de aproximadamente cinco com a adição de enchimentos como alumínio, alumina e cobre (ELLIS, 1993). Geralmente um aumento na concentração de enchimentos aumenta a condutividade térmica.

O limite máximo para o carregamento geralmente é associado à viscosidade durante o processamento. A incorporação de enchimentos em um epóxi invariavelmente resulta em um aumento de viscosidade. A carga máxima de enchimento para a maioria das aplicações é frequentemente restringida pela viscosidade de trabalho máxima permitida. Geralmente, enchimentos fibrosos exercem maiores efeitos de aumento de viscosidade. Dentre as partículas, cargas de pequeno tamanho tendem a aumentar viscosidade em um grau maior do que os enchimentos correspondentes de partículas de tamanhos maiores. Isso pode ser atribuído à maior área de superfície do primeiro. Alguns enchimentos, em particular vários tipos de sílica, são capazes de exercer um efeito tixotrópico que tem sido bem aplicado em adesivos estruturais e formulações que requerem características anti escorrimento (ELLIS, 1993).

Quando os epóxis sofrem polimerização e reticulação, ocorre o encolhimento ao longo do processo de cura, o que pode ser prejudicial em uma série de aplicações que variam de eletrônicos a adesivos. A incorporação de preenchimento reduz o encolhimento por volume simplesmente por substituição da resina por um composto inerte que não participa do processo de reticulação (ELLIS, 1993).

2.8.4. Plastificantes

O principal objetivo dos plastificantes é modificar as propriedades dos adesivos, aumentando a fluidez e flexibilidade e reduzindo o módulo de elasticidade, rigidez, dureza e a temperatura de transição vítrea. Como resultado, a processabilidade e capacidade de extrusão de adesivos podem ser melhoradas. Os plastificantes também afetam a propriedade de adesão. A adição de plastificante ao adesivo reduz a força coesiva e tem efeito na aderência, dependendo do tipo de plastificante usado (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

2.8.5. Reforços

Os reforços são utilizados para melhorar principalmente as propriedades mecânicas e agem como agentes de reticulação. Isso significa que o reforço reduz a deformação em um teste de cisalhamento e pode aumentar a resistência mecânica do adesivo. Os principais reforços em formulações de adesivos estão listados na Tabela 5:

Tabela 5. Principais reforços em formulações de adesivos.

Reforço	Principal função
Argila	Propriedades mecânicas
Nanotubos de carbono	Propriedades mecânicas, condutividade elétrica
Grafite	Propriedades mecânicas
Negro de fumo	Propriedades mecânicas, corante

(Fonte: adaptado de DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Em aplicações recentes, como nas indústrias aeronáutica e aeroespacial, adesivos estruturais são frequentemente modificados pela adição de enchimentos para melhorar as propriedades físicas. Entre os reforços, um dos mais promissores são os nanotubos de carbono (MONTEIRO; AVILA, 2018). Nanotubos de carbono (CNT) tem excelentes propriedades mecânicas, como, por exemplo, elevada resistência e rigidez muito alta, com módulo de Young de cerca de 1 TPa e o módulo de cisalhamento de 0,45 TPa (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). O próximo capítulo dedica-se a este aditivo, em especial ao MWCNT, utilizado neste trabalho.

2.8.5.1. Nanotubos de carbono (CNT)

Nanotubos de carbono são alótropos de carbono com formato tubular, alta razão de aspecto e feitos pelo enrolamento contínuo de uma folha de grafeno (ANNU *et al.*, 2017; ATES, 2017). Existem dois tipos principais de nanotubos, conforme mostra a Figura 20. Os nanotubos de parede única, SWCNT (*single-wall carbon nanotubes*), consistem em uma única folha de grafeno enrolada perfeitamente para formar um cilindro com diâmetro da ordem de 1 nm e comprimento de até milímetros e os nanotubos de paredes múltiplas, MWCNT (*multi-wall carbon nanotubes*) que consistem em uma matriz de tais cilindros formados concentricamente e separados por 0,35 nm, semelhante à separação do plano basal do grafite. MWCNT podem ter diâmetros de 2 a 100 nm e comprimentos de dezenas de microns (ATES, 2017; COLEMAN *et al.*, 2006; SAHA; JIANG; MARTÍ, 2014) Suas densidades podem ser tão baixas quanto $1,3 \text{ g/cm}^3$ e seus módulos de Young são superiores a todas as fibras de carbono, apresentando valores maiores de 1 TPa. No entanto, sua força é o que realmente os diferenciam. A maior resistência medida para um nanotubo de carbono foi de 63 GPa. Mesmo o mais fraco tipo de nanotubo de carbono possui resistências da ordem de vários GPa (COLEMAN, 2006).

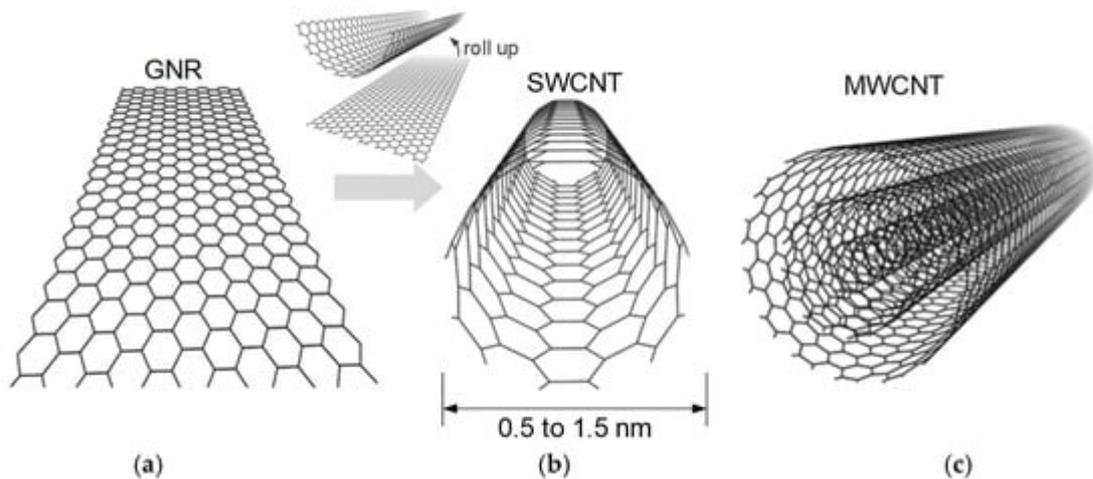


Figura 20. Esquema de (a) folha de grafeno, (b) SWCNT e (c) MWCNT. (Fonte: adaptado de SHENG, 2019).

A forma como uma folha de grafeno é enrolada ao longo de sua estrutura em favo de mel é dada pelo vetor quiral (C_h) que é o resultado de um par (n, m) de inteiros que correspondem aos vetores de grafeno (a_1 e a_2). O princípio da construção de um SWCNT a partir de uma folha de grafeno ao longo do vetor quiral é mostrado na Figura 21. Existem dois tipos padrão de construções de SWCNT de uma folha única de grafeno de acordo com números inteiros (n, m) . A estrutura $(n, 0)$ é chamada de “ziguezague” e a estrutura onde $n = m$ é chamada “*armchair*”. O terceiro tipo, não padrão, de construção de um CNT, que pode ser caracterizado pela equação em que $n > m > 0$, é chamado de “quiral”. A quiralidade predestina, entre outras, as propriedades elétricas, mecânicas e ópticas dos nanotubos.

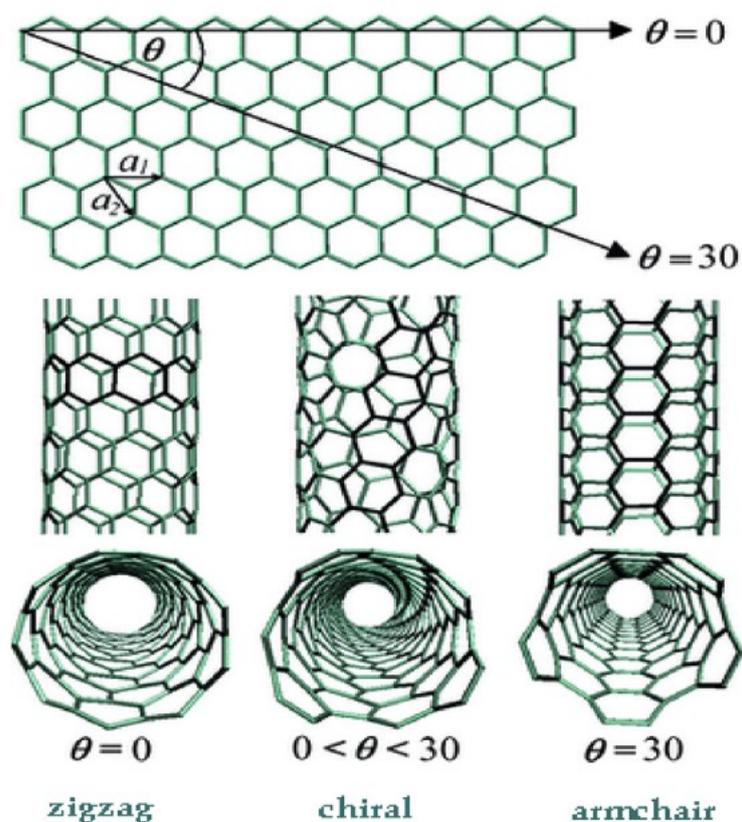


Figura 21. Construção das folhas de grafeno de acordo com o vetor quiral. (Fonte: ANNU *et al.*, 2017).

Para um nanotubo de carbono crescer, ele precisa primeiro de uma nanopartícula de catalisador. Os átomos de carbono se ligam à essa partícula do catalisador e criam um tubo que pode ter uma ou várias paredes. Quando as partículas de catalisador estão estreitamente dispostas em um substrato, os CNT podem crescer de tal maneira que parecem formar uma "floresta". Esses nanotubos de carbono geralmente crescem em um substrato por meio de um processo chamado deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*). No CVD, as partículas de catalisador são criadas depositando um filme de espessura nanométrica antes do crescimento ou injeção de um precursor líquido durante o crescimento (ANNU *et al.*, 2017). CVD é atualmente o método mais popular e amplamente empregado devido ao bom rendimento e escalabilidade e substituiu técnicas de preparação de alta temperatura, como descarga por arco elétrico, ablação por laser ou fotoablação, usadas pela primeira vez para produzir os nanotubos de carbono (ZDROJEK *et al.*, 2015).

No CVD, o crescimento do nanotubo é conduzido em um reator de alta temperatura (geralmente ~ 700 °C). As altas temperatura servem a dois propósitos: decompõem os vários gases em seus constituintes atômicos e permitem que os átomos do catalisador se difundam na superfície do substrato para formar as partículas em torno das quais os nanotubos irão crescer. Para um CNT crescer, muitos fatores diferentes devem ser controlados simultaneamente durante o processo. Algumas das variáveis mais importantes no crescimento do CNT são a superfície do substrato, temperatura de crescimento, concentração de ferroceno, taxa e duração de injeção de precursor, taxa de fluxo do gás transportador e a razão de gases do reagente na câmara (esses gases podem ser amônia, hidrogênio, água, etileno ou outros.). O ajuste fino dessas variáveis determina a quantidade, tipos e taxas de crescimento dos CNT (ANNU *et al.*, 2017).

Qualquer que seja o método de preparação, os nanotubos de carbono serão sempre produzidos com uma série de impurezas cujo tipo e quantidade dependem da técnica utilizada. A maioria dos métodos mencionados produzem pós que contêm apenas uma pequena fração de CNT e também outras partículas carbonáceas, como grafite nanocristalino, carbono amorfo, fulerenos e metais (normalmente Fe, Co, Mo ou Ni) que foram introduzidos como catalisadores durante a síntese. Essas impurezas podem interferir na maioria das propriedades desejadas dos CNT (PRASEK *et al.*, 2011).

Desde sua descoberta em 1991 por Iijima *et al.*, os nanotubos de carbono têm contribuído enormemente na maioria das áreas de ciência e engenharia devido a suas características físicas e químicas sem precedentes. Nenhum material anterior exibiu a combinação das propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas que lhes são atribuídas. Em particular, esta combinação de propriedades torna-os candidatos ideais a materiais de enchimento avançados em compósitos (COLEMAN *et al.*, 2006).

Devido a algumas restrições apresentadas pelas juntas adesivadas, como por exemplo, a necessidade de tratamento de superfície e as limitações frente às condições ambientais adversas, o aumento das propriedades mecânicas faz-se necessário. De acordo com a literatura, a inclusão de nanoestruturas em adesivos aumenta a resistência ao cisalhamento e resistência à fadiga das juntas em comparação com aquelas que foram feitas usando apenas adesivos sem adição de tais cargas (REZA BORGHEI; BEHJAT; YAZDANI, 2019). Yu *et al.* (YU; TONG;

CRITCHLOW, 2010) investigaram a força e durabilidade de juntas adesivas com nanotubos de carbono e descobriram o aumento dessas propriedades com a adição dessa nanopartícula.

Por sua vez, as inúmeras interações de van der Waals entre os nanotubos de carbono causam uma forte tendência de aglomeração e conseqüente formação de aglomerados micrométricos. A dispersão em uma variedade de solventes e matrizes poliméricas é um ponto crítico para garantir que o uso dos CNT realmente ocorra em escala nanométrica com transferência efetiva de suas propriedades aos produtos de interesse (CASTRO *et al.*, 2019).

2.9. Condições de envelhecimento

As uniões por adesivos são fortemente influenciadas pelas condições ambientais. Sabe-se que um ambiente úmido é responsável por uma plastificação do adesivo, o que resulta em uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), além de uma redução nas propriedades mecânicas desses (ALDERUCCI *et al.*, 2019; LEGER; ROY; GRANDIDIER, 2013).

O princípio da degradação de juntas adesivadas pela presença de água é por difusão através do adesivo ou transporte ao longo da interface óxido/adesivo ou absorção através do aderente poroso onde a água pode penetrar nas interfaces entre o adesivo e o aderente. Uma vez que a umidade penetrou na junta, a degradação dessa pode ocorrer devido à degradação do próprio adesivo e à degradação da interface adesivo/aderente dentro de um adesivo colado na junta. Dentro do próprio adesivo, a entrada de umidade leva à plastificação ou degradação química e física do adesivo, causando uma redução nas propriedades mecânicas do adesivo (MARIAM *et al.*, 2019; NGUYEN *et al.*, 2012).

Ao avaliar a durabilidade das juntas adesivas, o efeito da água no adesivo é de considerável importância. É bastante claro que a presença de água reduz a resistência e rigidez do adesivo. A umidade quando presente em uma junta pode atacar a união alterando o adesivo de forma reversível, como por exemplo, plastificando-o ou inchando-o, rompendo ligações da interface aderente/adesiva, ou de forma irreversível, por exemplo, hidrolisando ou fissurando e finalmente hidratando ou

corroendo a superfície aderente. Quando considerados os efeitos da água nas juntas coladas, é necessário tomar outros fatores em consideração, como temperatura, estresse e tempo, devido à influência significativa nos resultados observados (MARIAM *et al.*, 2019; NGUYEN *et al.*, 2012).

Temperaturas altas aceleram o processo de degradação de juntas adesivadas. O uso de alta temperatura como meio para acelerar o processo de degradação tem sido amplamente empregado por muitos pesquisadores. No entanto, é preciso ser cauteloso, pois há o risco de que a degradação que ocorre em temperaturas mais altas pode não ocorrer em temperaturas mais baixas. O tempo é outro fator importante. A taxa da degradação da resistência das juntas a uma temperatura constante pode mudar em função do tempo (NGUYEN *et al.*, 2012).

O efeito das condições de envelhecimento, tipos de adesivo e tipos de substratos sobre a durabilidade das juntas adesivadas foram investigados em muitos estudos. Em aplicações de engenharia, as juntas coladas com adesivos são frequentemente submetidas a condições de umidade e temperatura associadas a solicitações mecânicas. A influência da combinação de temperatura, umidade e carga na degradação da resistência das juntas atraiu a atenção de muitos pesquisadores. (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011) investigaram as propriedades mecânicas de diferentes adesivos com cargas aplicadas de -55 a 200 °C, com o objetivo de estudar a durabilidade da força em uma ampla gama de temperaturas. (HARTANTO *et al.*, 2018) estudaram o desempenho de juntas sob temperatura, umidade e tensão, e descobriram que a força diminuiu muito sob a influência de carregamento combinado.

2.10. Teste de cisalhamento para avaliação do desempenho de adesão em juntas adesivadas

Os testes mecânicos de juntas adesivadas estruturais podem ser divididos em duas classificações: (i) testes em pequena escala, em corpos de prova colados e sob especificações bem definidas e (ii) avaliação em nível estrutural de uma peça/estrutura completa ou de um subcomponente. A primeira abordagem fornece um meio para avaliar várias qualidades da junta adesivada associadas aos componentes

do material, tratamentos de superfície e procedimentos de união, permitindo a geração de grandes quantidades de dados a um baixo custo. Por outro lado, os testes de peças em um nível estrutural fornecem muito mais informações, a um custo maior, mas, geralmente, são realizados em projetos específicos e para uma aplicação particular e, portanto, exclusivos. Este trabalho é dedicado ao teste de cisalhamento de juntas adesivadas utilizando corpos de prova aplicados a adesivos de base epóxi.

Adesivos mostram suas maiores resistências quando submetidos a cargas por cisalhamento (POCIUS, 2021). Existem várias formas de avaliação com diferentes geometrias e é o método mais comum empregado para avaliação das juntas adesivadas conforme mostra a Figura 22.

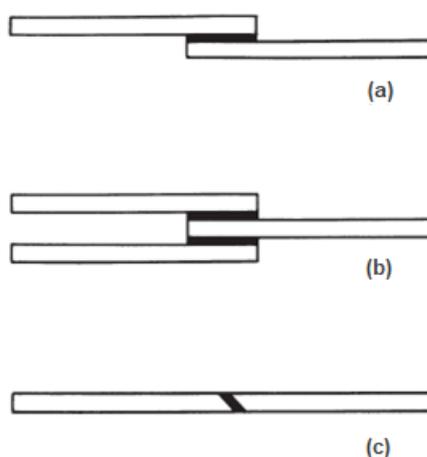


Figura 22. Geometrias típicas para avaliação da resistência ao cisalhamento: (a) junta de sobreposição simples (b) juntas de sobreposição dupla (c) juntas topo a topo. (Fonte: adaptado de ELLIS, 1993).

O método padrão para avaliação da resistência ao cisalhamento de juntas adesivadas é descrito na ASTM D1002. A configuração é a de sobreposição simples e é detalhada na Figura 23.

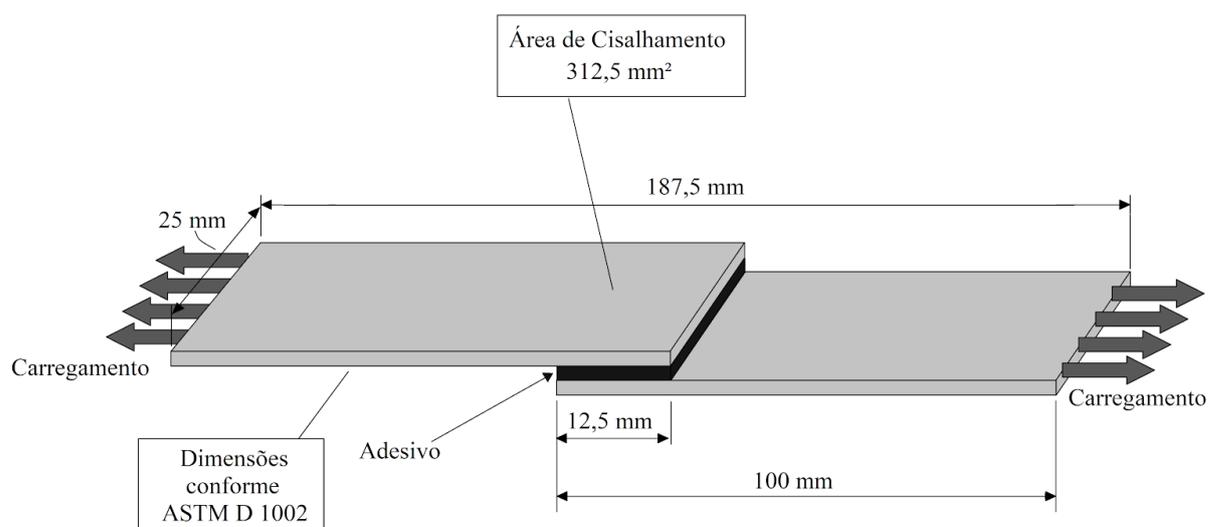


Figura 23. Dimensões de uma junta de sobreposição simples de acordo com a ASTM D1002. (Fonte: adaptado de SOUSA; CORREIA; CABRAL-FONSECA, 2018).

Neste método, os aderentes são limpos por um método de preparação específico e o adesivo é aplicado somente na região a ser sobreposta. O comprimento e largura dessa região é de 12,5 mm e 25 mm respectivamente. A espessura do adesivo é determinada pela intenção de uso. A união dos aderentes pode ser realizada através de métodos simples como cliques nas bordas da região adesivada, ou métodos complicados como vácuo, operado na indústria aeroespacial (ASTM D1002, 2019; POCIUS, 2021).

A função da fixação do dispositivo é aplicar pressão na região de aplicação do adesivo e manter os aderentes na mesma posição até a cura. Observa-se que o adesivo tem a tendência de fluir para fora da área de união, formando um filete de adesivo que se estende além da faixa dos aderentes. Existem variações deste teste no qual o filete é propositalmente eliminado para avaliar somente o desempenho da junta adesivada. O filete aumenta o comprimento da junta e pode minimizar a descontinuidade das propriedades na extremidade do aderente (POCIUS, 2021).

Após todo este procedimento, a junta adesivada é então submetida à cura e avaliada em uma máquina de tração, carregando-a até a falha. A direção de aplicação da carga é mostrada na Figura 23. Muitas especificações de resistência ao cisalhamento definem o quanto do aderente deve ser preso (POCIUS, 2021), pois a tensão real aplicada ao adesivo depende da distância do ponto de carregamento à região do

contorno. Os conjuntos preparados podem também ser colocados em um ambiente adverso (temperaturas elevadas, solventes, alta umidade) anterior ao ensaio de cisalhamento. É preciso tomar cuidado para manter os aderentes alinhados durante a cura, caso contrário, um torque extra na região adesivada pode ocorrer durante o teste. Além disso, o adesivo pode escorrer nas laterais da junta. Este excesso de adesivo pode selar a região de uma maneira não pretendida. Por último, é importante observar que os aderentes, na região da junta, sejam livres de rebarbas, que podem obstruir o adesivo (POCIUS, 2021).

A máxima tensão de cisalhamento pode ser encontrada nas extremidades da sobreposição, e diminui quando o comprimento de sobreposição aumenta, especialmente para adesivos rígidos. Os menores valores de tensão de cisalhamento são encontrados em juntas com maior espessura de adesivo. A influência do comprimento da sobreposição na distribuição de tensão é insignificante para um adesivo flexível, no qual, a transferência de carga é proporcional ao comprimento de sobreposição, pois fornece uma melhor distribuição de tensões (MACHALICKÁ; ELIÁŠOVÁ, 2017). Linhas de ligação mais espessas produzem menores resistências de ligação devido a uma variedade de fatores, com a porosidade do adesivo epóxi sendo um dos mais críticos. Espessuras de adesivo mais espessas aumentam a probabilidade de mais vazios internos e micro trincas, o que pode levar a uma maior possibilidade de falha precoce (ZHANG; HUANG, 2021a). Do contrário, segundo (MONTEIRO; AVILA, 2018), uma redução na espessura do adesivo de 0,40 mm para 0,05 mm promove uma redistribuição de tensão na camada adesiva interna melhorando o pico de força em até 13,91%.

É importante notar que a distribuição da tensão de cisalhamento depende consideravelmente da geometria da junta (o comprimento de sobreposição e a espessura do adesivo), as características mecânicas do adesivo e o módulo de elasticidade dos materiais aderentes (MACHALICKÁ; ELIÁŠOVÁ, 2017).

2.11. Modos de falha

Uma das formas de se definir o modo de falha de adesivos é a visualização do local, na junta adesivada, no qual a falha se propaga. Se, após a falha, é possível ver adesivo em ambos os lados do espécime avaliado, a falha é denominada coesiva. Há também a falha coesiva no aderente, conhecida como falha aderente ou falha no substrato. Se, por outro lado, for verificado visualmente a união adesiva e encontrado o que parece ser adesivo em somente um aderente e a superfície do aderente na outra face, descreve-se a falha como falha adesiva (POCIUS, 2021; V. NATU; R. SHARMA; R. ANEKAR, 2019). A falha adesiva é geralmente regida pela força de ligação interfacial entre o adesivo e o aderente e ocorre quando a resistência dessa força está abaixo da capacidade de união do adesivo (ZHANG; HUANG, 2021a).

As falhas visuais na adesão podem não ser necessariamente falhas adesivas. Pode ter ocorrido uma falha fina na coesão do adesivo ou falha do adesivo próxima à superfície aderente. Tal modo de falha pode ser detectado por técnicas modernas de análise de superfície ou técnicas mais antigas, como coloração ou medição do ângulo de contato (POCIUS, 2021).

Em projetos, podem ser especificados não apenas a resistência de um adesivo usado em uma determinada situação, mas também o modo de falha que é observado quando a colagem é testada. A falha coesiva do adesivo ou do aderente é o modo preferido pois esse tipo de falha fornece garantia ao usuário do adesivo de que este realmente aderiu e que a resistência da colagem foi limitada pelas propriedades físicas do adesivo e não pela adesão. Uma união adesiva que foi projetada corretamente é geralmente aquela que exhibe falha coesiva no adesivo (POCIUS, 2021).

O modo de falha mista, ou adesiva/coesiva é um termo usado em uma situação quando uma combinação de falha adesiva aparente e falha coesiva é observada. Algumas vezes, este modo de falha acontece devido à contaminação no adesivo ou no aderente ou até mesmo por falhas durante a aplicação.

Os diferentes modos de falha em uma junta adesivada simples pode ser visualizada na Figura 24.

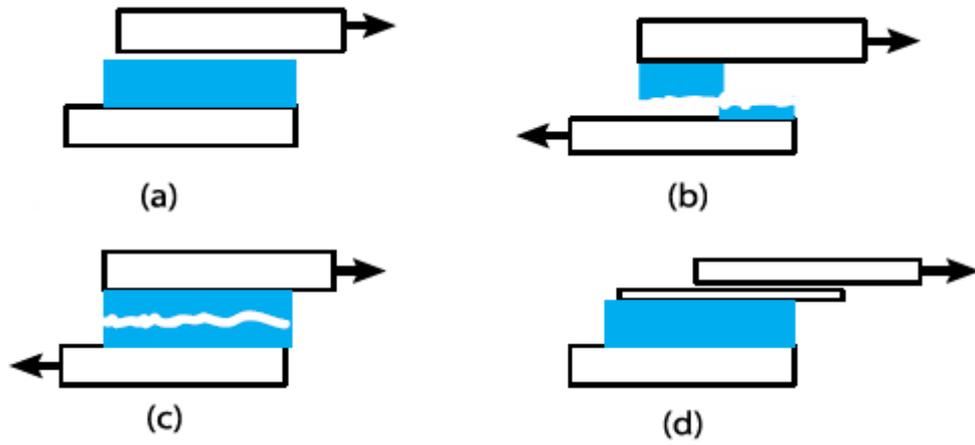


Figura 24. Modos de falha: (a) Falha adesiva (b) Falha mista (adesiva/coesiva) (c) Falha coesiva (d) Falha no substrato. (Fonte: V. NATU; R. SHARMA; R. ANEKAR, 2019).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Adesivo epóxi

Este trabalho foi conduzido utilizando o adesivo à base de resina epóxi ou diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), denominado SikaPower®-456 LB, da empresa Sika. Este material é pastoso, com alta viscosidade (700 Pa.s), aplicado a temperatura ambiente e é curado através de temperatura em estufas.

SikaPower®-456 LB é concebido para trabalhos de união de chapas metálicas no processo de formação das carrocerias na indústria automobilística.

Algumas propriedades do adesivo, encontradas no boletim técnico (Anexo A) podem ser visualizadas na Tabela 6:

Tabela 6. Propriedades do adesivo de base epóxi, SikaPower-456 LB®.

Base Química	Epóxi
Aspecto	Pastoso, livre de partículas em suspensão
Cor	Rosa
Peso específico <small>Picnômetro de metal a 25° C</small>	1,30 a 1,50 g/cm ³
Teor de sólidos <small>ASTM D 2834</small>	Mínimo 99%
Temperatura de aplicação	20 a 35 °C
Temperatura de cura	10 minutos a 140 °C
Aderência em chapa zincada e oleada <small>após 10' a 140 °C</small>	Adesão com falha coesiva
Resistência ao cisalhamento em chapa zincada e oleada <small>após 10' a 140 °C Mínimo</small>	10 MPa
Tempo de armazenamento a 23 °C	3 meses

(Fonte: adaptado da ficha técnica do produto, vide Anexo A).

3.2. Nanotubos de carbono

Neste trabalho foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas, MWCNT, funcionalizados sob cavitação ultrassônica em um reduzido volume de ácido (solução 3:1_{vol} H₂SO₄/HNO₃), combinado com temperatura moderada de 70 °C e tempo de reação de apenas 20 minutos conforme Castro *et al.* (2019). Os nanotubos, com alta proporção de grupos carboxílicos, foram cedidos pelo CTNano - Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e possuem as seguintes características, mostradas na Tabela 7, retiradas da ficha técnica do produto, vide ANEXO B:

Tabela 7. Características dos MWCNT.

Distribuição de diâmetro	8 a 45 nm
Diâmetro médio	20 nm
Distribuição de comprimento	0,5 a 15 µm
Comprimento médio	4,5 µm
Grau de funcionalização (grupos oxigenados):	~ 9% em massa
Razão de aspecto (calculado*)	25 a 750

(Fonte: adaptado da ficha técnica do produto, vide Anexo B).

3.3. Aderentes

Os aderentes usados neste trabalho foram retirados de chapas de aço de baixo carbono, especificados segundo norma Stellantis MS.50002 como do tipo CR04. Eles são caracterizados por baixa resistência ao escoamento e alta ductilidade e são especialmente adequados para a produção de peças complexas, próprios para operações como a estampagem de portas e capôs. Além do baixo carbono, apresentam teor de nitrogênio muito baixo e são estabilizados pela adição de titânio e/ou nióbio (NASCIMENTO *et al.*, 2021; STELLANTIS MS.50002, 2022).

A massa do revestimento das chapas é determinada de acordo com a norma ISO 1460. Tanto a massa quanto a espessura do revestimento podem ser usadas para determinar a classe desse. Neste trabalho, os aderentes foram fornecidos pela

empresa Arcelor. Possuem espessura de 0,8 mm, são zincados a quente com espessura de revestimento de 7,5 μm (ISO 1460, 2020).

As propriedades mecânicas e composição química do aço, especificadas na mesma norma, podem ser visualizadas nas Tabelas 8 e 9, respectivamente. O Certificado de Qualidade do material encontra-se no ANEXO C.

Tabela 8. Propriedades mecânicas do aço CR04.

Propriedades mecânicas do aço CR04						
	Tensão de escoamento transversal (MPa)	Resistência a tração transversal (MPa)	A ₅₀ % min	A ₈₀ % min	n 10%-20% min	r-90° min
Especificado	140-210	270-350	38	38	0,18	1,6

(Fonte: adaptado de MS.50002)

Tabela 9. Composição química do aço CR04.

Composição química do aço CR04								
	Carbono	Silício	Manganês	Fósforo	Enxofre	Titânio	Cobre	Alumínio
Especificado	0,08 _{max}	0,50 _{max}	0,50 _{max}	0,025 _{max}	0,020 _{max}	0,3 _{max}	0,25 _{max}	0,01 _{min}

(Fonte: adaptado de MS.50002)

O aço dos aderentes apresentou-se livre de rebarbas ou materiais estranhos e a superfície zincada do material, uniforme, livre de defeitos e/ou oxidação. As duas faces dos aderentes foram fornecidas com uma película de óleo neutro, aplicada na própria usina, em quantidade de 1,3 a 1,7 g/m².

A rugosidade da superfície dos substratos possui grande importância para a adesão interfacial de juntas adesivadas. A literatura indica que uma superfície suficientemente áspera desempenha um papel crítico na obtenção de uma união confiável por meio do aumento da área de contato e induz forte intertravamento mecânico entre o adesivo e o aderente (HUNTER *et al.*, 2012; ZHANG; HUANG; WANG, 2021).

O processo de medição da rugosidade dos aderentes constou de uma etapa de desengraxe da superfície com solvente éter de petróleo em uma amostra de 10 mm x 10 mm, seguido da medição em um rugosímetro da marca Taylor Hobson, modelo Form Talysurf FTS IND 120. Os valores verificados para o parâmetro avaliado (Ra) de

rugosidade são dados na Tabela 10 dentro de um comprimento de amostragem, ou cut off, de 0,08 mm. O parâmetro de avaliação da rugosidade especificado é o da rugosidade média (R_a) dada em μm . R_a é definido como a média aritmética das irregularidades de rugosidade de uma linha média ao longo de um comprimento de amostragem, conforme mostrado na Figura 25 (GADELMAWLA *et al.*, 2002). A equação que define a rugosidade média é a seguinte:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad \text{Equação 6}$$

onde l é o comprimento relativo do perfil.

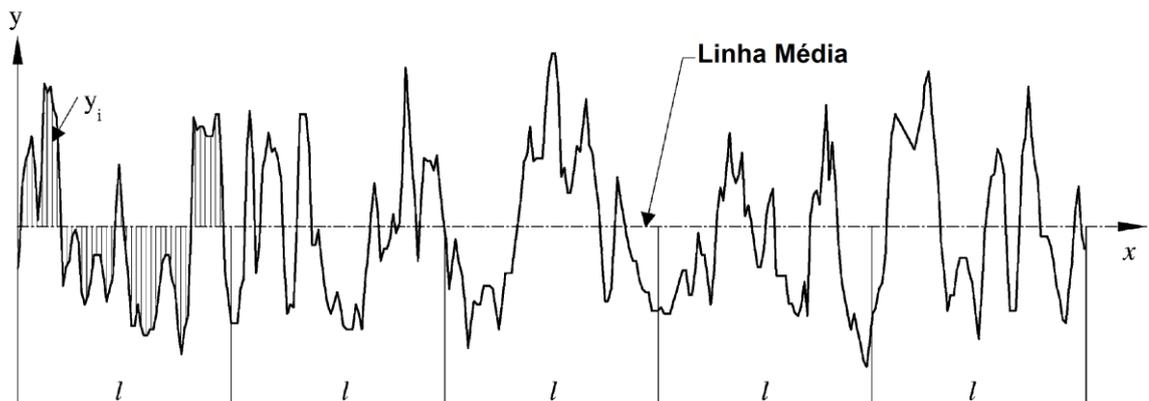


Figura 25. Definição de R_a . (Fonte: adaptado de GADELMAWLA *et al.*, 2002).

Tabela 10. Rugosidade R_a .

Parâmetro	Valor especificado (μm)	Valor encontrado (μm)
Rugosidade R_a (μm)	1,00 \pm 0,30	0,92 \pm 0,05

(Fonte: adaptado de MS.50002).

3.4. Desenvolvimento dos nanocompósitos

Esta etapa trata-se do processo de produção dos nanocompósitos, que consiste na mistura do adesivo de base epóxi com os nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizadas (MWCNT), em diferentes concentrações em massa. Devido às altas energias de superfície, nanotubos de carbono têm alta tendência a se aglomerar. Assim, a dispersão eficaz de nanopartículas é sempre um desafio (BISHT; DASGUPTA; LAHIRI, 2018). As inúmeras interações de van der Waals entre os nanotubos de carbono causam uma forte tendência de aglomeração e consequente formação de aglomerados micrométricos (CASTRO *et al.*, 2019). Além disso, segundo (NADERI; EBRAHIMI, 2021; ROY; PETROVA; MITRA, 2018) para aumentar a adesão entre a superfície do CNT e o polímero, a inserção de grupos funcionais através da funcionalização proporciona uma boa dispersão desta nanoestrutura na matriz (ROY; PETROVA; MITRA, 2018) melhorando as propriedades mecânicas dos materiais.

O processo de mistura foi realizado em um equipamento chamado *Grease Worker*. Segundo (NASCIMENTO *et al.*, 2021), este equipamento é indicado para trabalhar graxas e lubrificantes de forma prolongada a fim de determinar posteriormente a consistência destes materiais através do ensaio de penetração, realizado com o auxílio de um cone de dimensões, massa e acabamentos específicos. É composto de um copo, uma tampa rosqueada, uma haste de acionamento e uma chapa circular perfurada fixada a esta haste de acionamento, como mostrado nas Figuras 26 e 27. O equipamento trabalha a uma taxa de 60 ± 10 golpes por minuto com um alcance mínimo da haste de 63 mm conforme descrito na ASTM D217 e promove um ótimo nível de cisalhamento mecânico possibilitando uma mistura intensa da resina e a carga nanométrica usada neste trabalho (ASTM D217, 2021). A escolha do *Grease Worker* para misturar as nanoestruturas em resinas de altas viscosidades, como a usada neste trabalho, foi com base em um levantamento de diferentes métodos convencionais. (TARANI *et al.*, 2020) estudaram um misturador mecânico usado para misturas de baixa viscosidade. (JIN; MA; PARK, 2011) reportaram que misturas em equipamentos de alto cisalhamento e ultrassom têm limitações em misturas de alta viscosidade, que podem resultar em interações fracas entre os nanotubos de carbono e resina epóxi. As diferentes possibilidades ou parâmetros de teste que podem influenciar a dispersão de nanotubos em resinas de alta viscosidade, como

mencionado por (ROSCA; HOA, 2009) usando o método de moagem de três rolos também contribuiu para a escolha do método utilizado.



(a)



(b)

Figura 26. Equipamento Grease Worker (a) vista frontal (b) vista lateral. (Fonte: o autor).

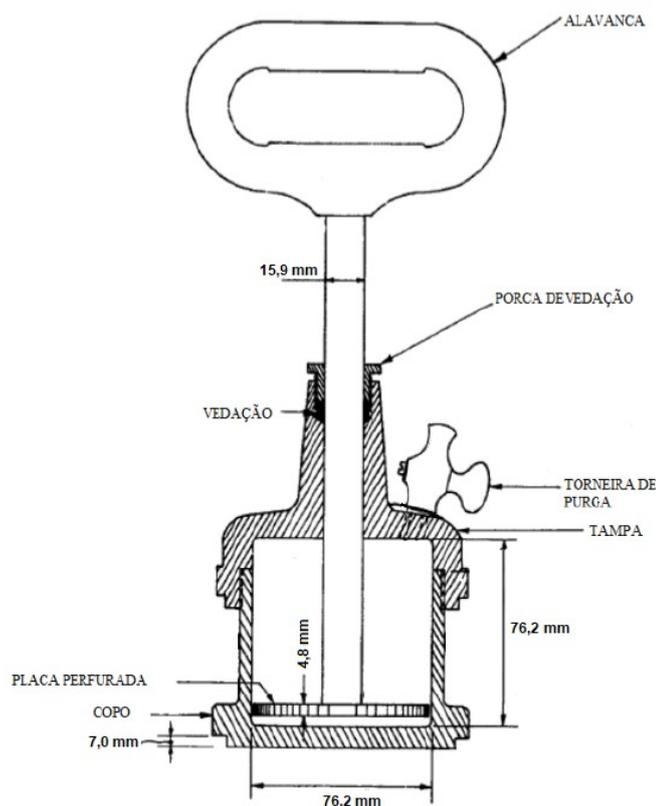


Figura 27. Principais dimensões do Grease Worker. (Fonte: adaptado de ASTM D217, 2021).

(NASCIMENTO *et al.*, 2021) em seu trabalho verificaram que o tempo de 120 minutos de dispersão foi o que apresentou maior efetividade nos resultados e serviu como referência de tempo padrão de mistura para dispersão dos nanotubos na matriz epóxi adotada. As concentrações de nanotubos de carbono estudadas foram 0,0%, 0,1%, 0,25%, 0,5% e 1,0% em massa (m/m). Esses foram pesados em uma balança analítica de alta precisão (0,00001g) da marca SHIMADZU AUW 220D.

Misturas prévias do adesivo epóxi puro com os MWCNT, como mostrado na Figura 28, foram feitas manualmente com espátula, diretamente no copo, durante aproximadamente 2 minutos, evitando perdas por transferência. O copo do misturador foi fechado junto à haste de acionamento e levado ao *Grease Worker* para o processo de dispersão durante 2 horas. A massa total de resina e o copo do misturador foram pesados em uma balança marca Digimed, modelo KN 8000C (0,1g).



Figura 28. Mistura manual (Fonte: o autor).

3.4.1. Processo de dispersão utilizando placa de mistura padrão – PLACA 1 (P1)

Esta etapa foi realizada usando a placa de mistura padrão do *Grease Worker* conforme ASTM D217, denominada neste trabalho como Placa 1 (P1). Esta é feita do material latão e possui ao todo 51 furos, divididos em três círculos concêntricos contendo 12, 17 e 22 furos cada um. O diâmetro de cada furo é de 6,4 mm e os diâmetros de cada círculo, do menor para o maior de 33,4 mm, 49,2 mm, 65,1 mm e por último, o diâmetro externo do círculo, de 74,6 mm. A Placa 1 e suas dimensões podem ser vistas respectivamente nas Figuras 29 e 30.



Figura 29. Placa perfurada conforme ASTM D217 – Placa 1. (Fonte: o autor).

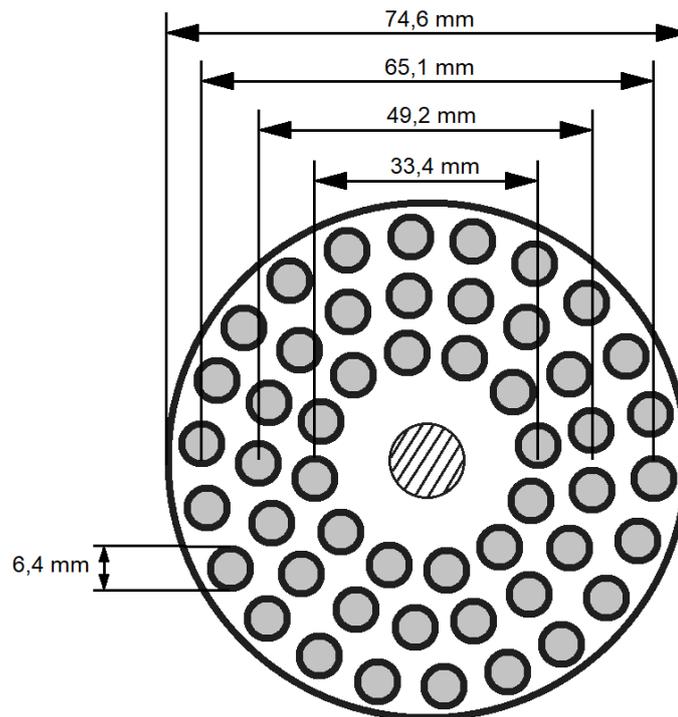


Figura 30. Dimensões da placa perfurada conforme ASTM D217 – Placa 1. (Fonte: o autor).

Os nanocompósitos produzidos nas concentrações citadas, com P1, podem ser visualizados na Figura 31(a-d), à direita, bem como suas cores correspondentes; comparadas a cor do adesivo epóxi puro, à esquerda.



(a)



(b)



(c)



Figura 31. Nanocompósitos produzidos com a Placa 1. À esquerda, adesivo epóxi puro; à direita (a) 0,1% m/m MWCNT-epóxi (b) 0,25% m/m MWCNT-epóxi (c) 0,5% m/m MWCNT-epóxi (d) 1,0% m/m MWCNT-epóxi. (Fonte: o autor).

3.4.2. Processo de dispersão utilizando nova placa de mistura – PLACA 2 (P2)

Para a realização desta etapa foi construída uma nova placa perfurada, também em material latão, mas com novas dimensões, com intuito de produzir uma dispersão mais efetiva. A nova placa, denominada neste trabalho como Placa 2 (P2), possui quatro círculos concêntricos contendo 23, 30, 37 e 44 furos cada um. O diâmetro de cada furo é de 3,2 mm, o que impôs uma taxa de cisalhamento duas vezes maior que a estabelecida em P1. O cálculo do cisalhamento imposto foi realizado através de aproximações baseadas nas equações da mecânica dos fluidos, que levam em consideração fatores como a área do furo e a viscosidade do fluido (JUVINALL; MARSHEK, 2016). Os diâmetros de cada círculo de P2 são 33,4 mm, 43,9 mm, 54,5 mm e 65,1 mm (do menor para o maior) e o mesmo diâmetro externo da placa padrão (P1) como podem ser visualizados nas Figuras 32 e 33.



Figura 32. Placa 2. (Fonte: o autor).

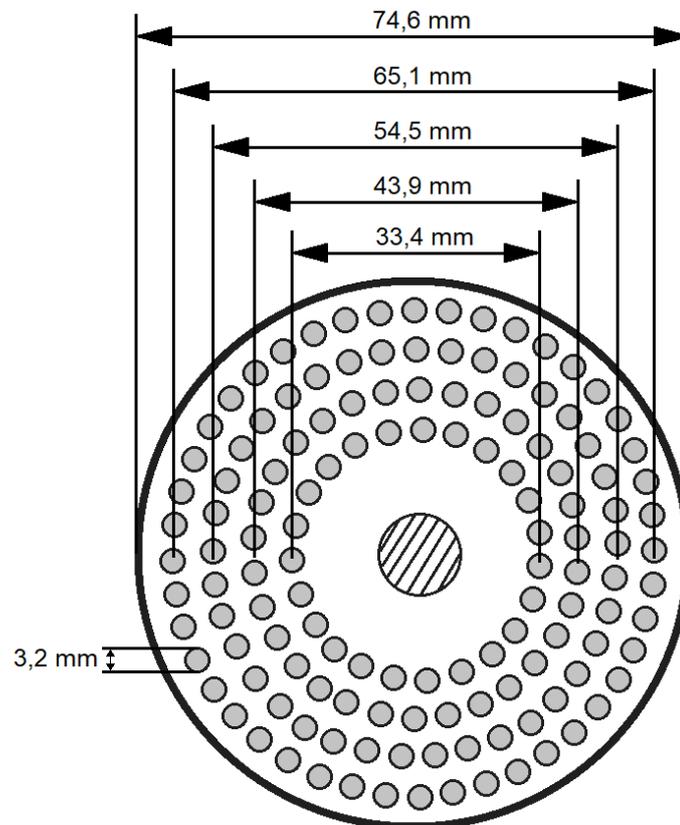


Figura 33. Dimensões da nova placa perfurada - Placa 2. (Fonte: o autor).

Os nanocompósitos produzidos nas concentrações citadas anteriormente, com P2, podem ser visualizados na Figura 34(a-d), à direita, assim como suas cores correspondentes, comparadas a cor do adesivo epóxi puro, à esquerda.



(a)



(b)



(c)



Figura 34. Nanocompósitos produzidos com a Placa 2. A esquerda, adesivo epóxi puro; a direita (a) 0,1% m/m MWCNT-epóxi (b) 0,25% m/m MWCNT-epóxi (c) 0,5% m/m MWCNT-epóxi (d) 1,0% m/m MWCNT-epóxi. (Fonte: o autor).

Após cada processo de dispersão, as misturas permaneceram em repouso por duas horas para posterior medidas de viscosidade em viscosímetro BROOKFIELD, modelo DV2T. As medidas foram realizadas a temperatura de 23 ± 2 °C a uma umidade relativa de 60 a 65%. O *spindle* ou eixo utilizado para medição da mistura foi o de número 7, conforme mostra a Figura 35, a uma velocidade de 4 RPM.



Figura 35. Spindle 7 para medição de viscosidade. (Fonte: o autor).

De acordo a ficha técnica do adesivo epóxi usado neste trabalho (ANEXO A), o produto cura a 140 °C por 10 minutos. Como uma forma de reduzir as emissões de carbono da indústria automotiva, a cura do adesivo é realizada durante o ciclo produtivo nas estufas do processo de pintura. Assim, o ciclo de cura deve ser o mesmo que o processo de pintura industrial padrão, ou seja, 160 °C durante 20 minutos (DOS REIS *et al.*, 2022). O adesivo epóxi puro e as misturas produzidas com P1 e P2 foram então depositadas em papel antiaderente, conforme mostrado na Figura 36, e submetidos a cura em estufa, marca Ethik Technology Modelo 420-DE.

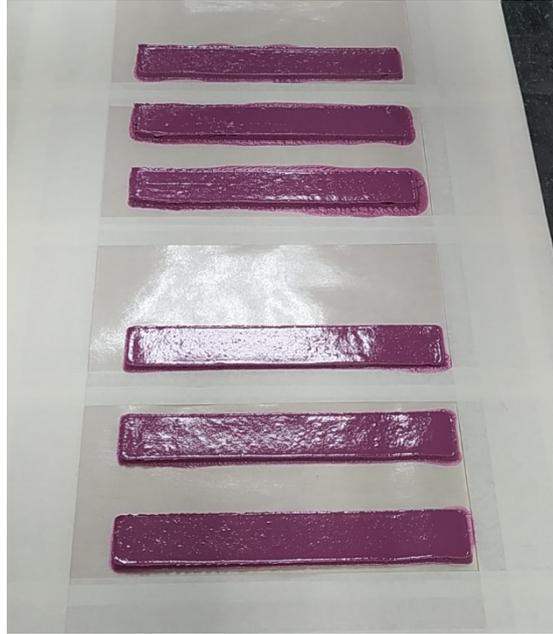


Figura 36. Mistura depositada em papel antiaderente para a cura em estufa. (Fonte: o autor).

3.5. Caracterização dos nanocompósitos

3.5.1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FT-IR)

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas, conforme mostrado na Figura 37. A porção de maior uso é a do infravermelho médio, MIR, situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

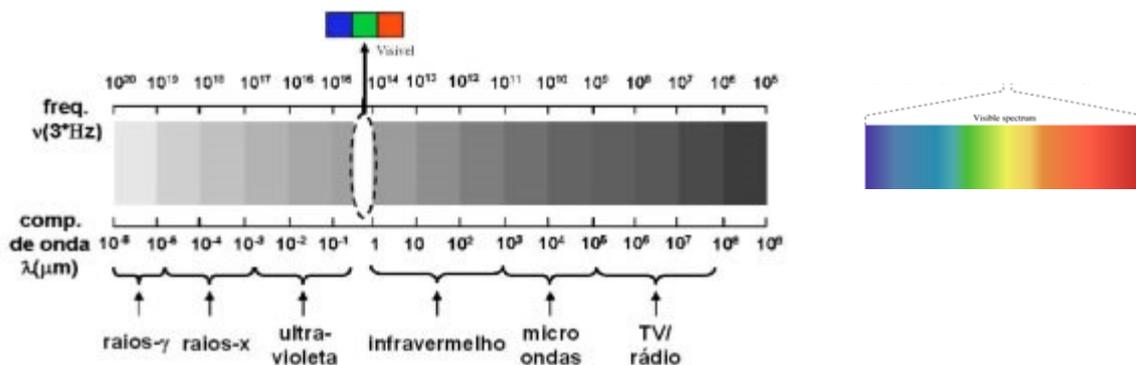


Figura 37. Espectro Eletromagnético. (Fonte: adaptado de MICHA et al., 2011)

Na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} , a radiação infravermelha converte-se, quando absorvida, em energia de vibração molecular. O processo é quantizado, porém, o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas em vez de linhas, pois cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas de vibração-rotação que ocorrem entre 4.000 e 400 cm^{-1} . A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações e da geometria dos átomos (ROBERT SILVERSTEIN, FRANCIS WEBSTER, DAVID KIEMLE, 2019).

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, conforme mostra a Equação 7:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Equação 7}$$

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem (ROBERT SILVERSTEIN, FRANCIS WEBSTER, DAVID KIEMLE, 2019).

Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção da energia radiante (ROBERT SILVERSTEIN, FRANCIS WEBSTER, DAVID KIEMLE, 2019). As diferentes faixas de energia, associadas aos

grupos orgânicos ativos no infravermelho podem ser visualizadas na Figura 38 (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

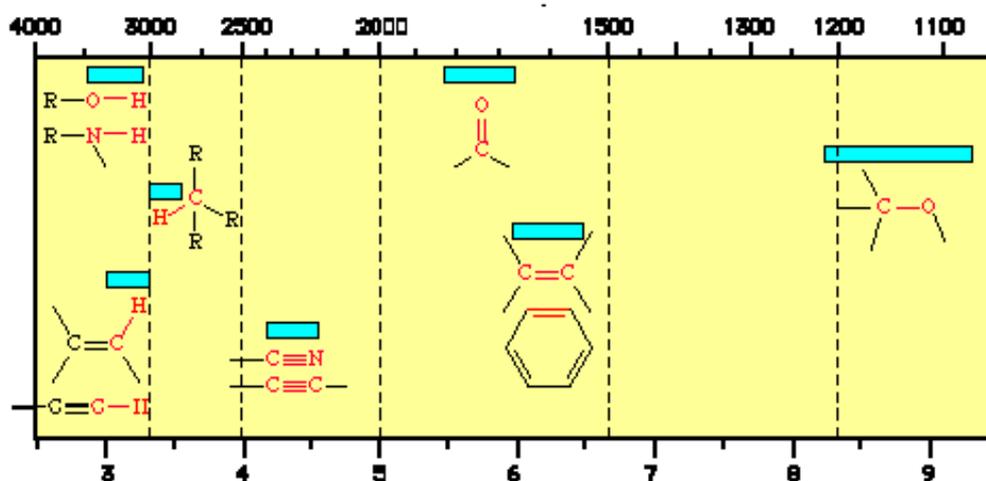


Figura 38. Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos no IR. (Fonte: ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

Os resíduos voláteis da pirólise das amostras dos nanocompósitos curadas foram depositados sobre pastilha de brometo de potássio (KBr). Os filmes foram analisados em um aparelho Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR da Thermo Electron Corporation. Foram coletados 1868 pontos, com uma distância entre eles de aproximadamente 2 cm^{-1} . A leitura foi realizada entre 4000 e 400 cm^{-1} acumulando 32 espectros e os resultados apresentados sob a forma de absorbância.

3.5.2. Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos adesivos afetam seu comportamento de várias maneiras como, por exemplo, os processos de cura, o tempo de prateleira e suas validades. As altas temperaturas podem limitar a vida útil de adesivos, causando degradação química e, em alguns casos, introduzindo tensões devido às diferenças na expansão térmica. A transição vítrea (T_g) é a temperatura mais importante para caracterização de um adesivo, pois essa difere a fase borracha da fase rígida e o uso determinante de um adesivo em serviço.

3.5.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e em uma referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa controlado de temperatura (SKOOG, 2009).

A calorimetria diferencial de varredura, DSC, é uma técnica empregada para determinar a quantidade de calor absorvida ou emitida por um material durante o seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante em função do tempo. Ou seja, pode-se determinar se estão ocorrendo processos exotérmicos ou endotérmicos. A partir destes dados determinam-se as temperaturas nas quais ocorrem as transições de fase de primeira e de segunda ordem típica de polímeros. Transições como fusão são endotérmicas, ou seja, absorvem calor, e transições como cristalização são exotérmicas, ou seja, liberam calor. Ambas, em conjunto com a temperatura de transição vítrea, são amplamente aplicadas na caracterização de materiais (PAOLI, 2009). As medidas podem ser feitas sob diversas atmosferas. Através do DSC é possível detectar reações exotérmicas ou endotérmicas que ocorrem sem mudança de massa. A Figura 39 mostra uma curva típica de DSC.

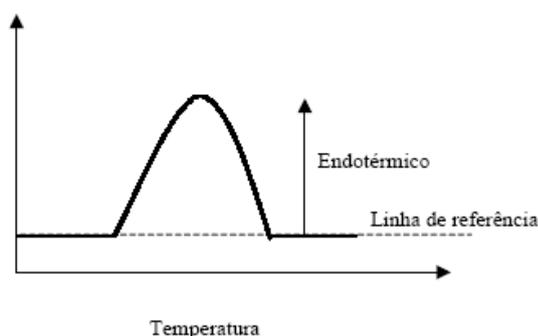


Figura 39. Curva típica de DSC. (Fonte: Oréfice, Pereira e Mansur, 2012).

Através do DSC determinou-se a transição vítrea das amostras. A técnica avalia a quantidade de energia necessária para se elevar a temperatura da amostra de 1° , ou seja, a capacidade calorífica ou C_p . Como C_p é relacionada com a derivada da função

termodinâmica entropia, segundo a Equação 8, tem-se que a transição vítrea se mostra no termograma DSC como uma variação na linha de base.

$$C_p = \frac{1}{T} \left(\frac{dS}{dT} \right) \quad \text{Equação 8}$$

A caracterização térmica dos nanocompósitos, por calorimetria exploratória diferencial, foi realizada no calorímetro 2920 Modulated DSC, da TA Instruments em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 mL/min. Pequenas amostras dos nanocompósitos curados, com aproximadamente 10 mg, foram pesadas e colocadas em um cadinho de alumínio tampado e prensado. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 160 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e posteriormente resfriadas. Um novo aquecimento, com a mesma taxa, foi realizado e o resultado do segundo aquecimento, após retirada a história térmica dos nanocompósitos, é apresentado na forma de fluxo de calor versus temperatura. A temperatura de transição vítrea, apresentada como uma mudança da linha de base do calor específico, foi calculada conforme ASTM E1356 (ASTM E1356, 2008).

3.5.2.2. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria consiste basicamente em uma balança de alta precisão associada a um forno, na qual se pode controlar a taxa de aquecimento ou manter a temperatura constante. Registra-se a variação de massa durante o aquecimento. A atmosfera à qual a amostra está submetida também pode ser controlada. As possibilidades são atmosferas inertes, geralmente nitrogênio ou argônio, ou atmosferas oxidantes, geralmente ar sintético ou oxigênio. O que se mede é a variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura (com rampa de aquecimento) ou do tempo (medida isotérmica).

A variação de massa em função do tempo ou da temperatura é um registro da instabilidade térmica de um material. Geralmente se registra a temperatura de início

de perda de massa (T_0), porém podem ocorrer diversos processos de perda de massa. Estes aparec[erão na curva na forma de patamares. Quanto mais baixa a temperatura de início de perda de massa, T_0 , menor é a estabilidade de um material às condições do experimento. O teor de resíduos depois da degradação térmica também pode ser determinado a partir das curvas TG (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012; PAOLI, 2009). Os principais tipos de curvas termogravimétricas ou curvas TG podem ser visualizados na Figura 40.

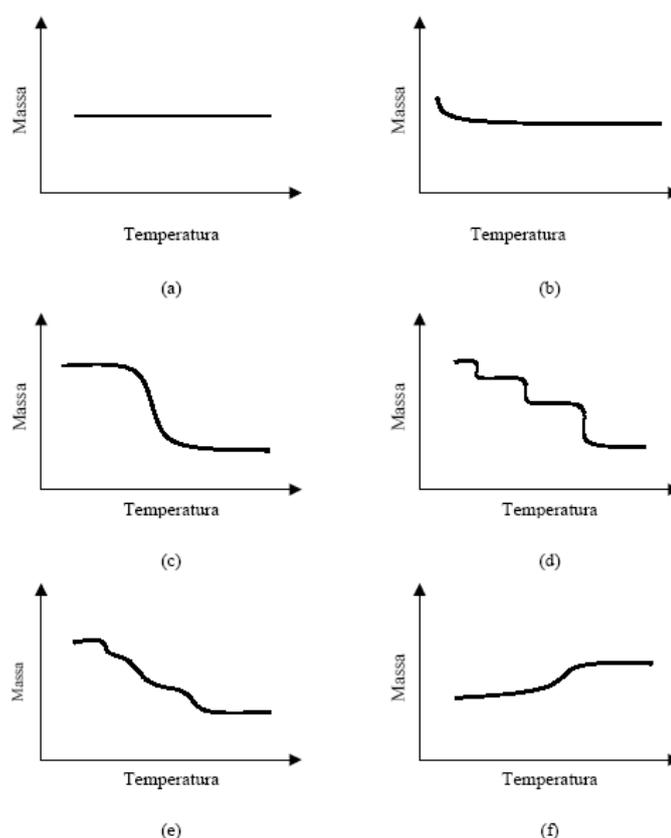


Figura 40. Principais tipos de curvas TG. (a) Ausência de decomposição com liberação de produtos voláteis. (b) Curva característica de processos de dessecagem e secagem. (c) Decomposição em um único estágio (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa. (Fonte: ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

Um aumento da resolução das curvas de TG mais complexas pode ser obtida colocando os resultados na forma diferencial ($d_{\text{massa}}/d_{\text{tempo}}$ ou dm/dt). Esta análise é conhecida como análise termogravimétrica diferencial (DTG). As análises DTG são capazes de mostrar pequenas variações nas curvas de TG além de que as temperaturas do início e do fim dos picos obtidos pela DTG correspondem ao começo e ao fim das transformações além de indicar mais claramente a ocorrência dos

diversos processos de perda de massa. A Figura 41 compara curvas de TG e DTG (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

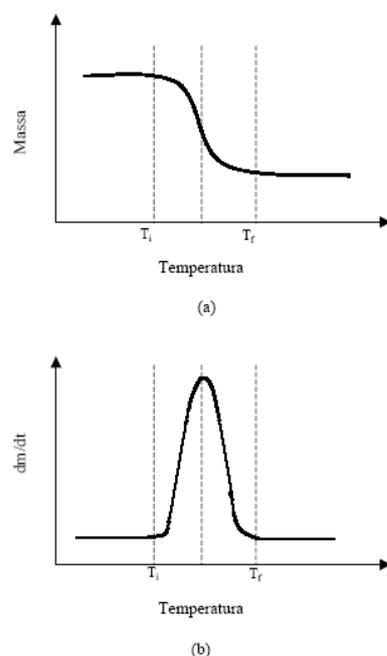


Figura 41. Comparação de curvas de TG (a) e (b) DTG. (Fonte: ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

As análises dos nanocompósitos foram realizadas em um analisador termogravimétrico da *TA Instruments*, modelo TGA 2950 Hi Res em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 mL.min⁻¹. A massa analisada de cada nanocompósito foi de aproximadamente 10 mg. Utilizou-se porta amostra de platina e o aquecimento foi efetuado a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a partir da temperatura ambiente, estabilizadas a 40 °C e aquecidas até 800 °C.

As curvas apresentadas são o registro da massa em função da temperatura (TG) e a derivada primeira da variação da massa em relação a temperatura (DTG).

3.5.3. Avaliação da resistência ao cisalhamento

Os aderentes usados neste trabalho para realização dos ensaios de cisalhamento foram cortados nas dimensões especificadas conforme ASTM D1002 e mostrados na Figura 23. Diferente do recomendado na ASTM D1002, que tem espessura de chapa

indicada de 1,6 mm, as chapas empregadas na indústria automotiva possuem aproximadamente a metade da espessura, 0,8 mm. Em seguida, como preparação de superfície, foram submetidos ao procedimento de desengraxe com solvente heptano e então acondicionados a temperatura de 23 ± 5 °C, umidade relativa de 45 a 70 %, estando prontos para receber a camada dos nanocompósitos preparados. Em juntas coladas com adesivo, a limpeza da superfície do aderente é um fator importante, pois elimina a sujeira e óleos presentes na superfície, melhorando a resistência das juntas (ASTM D1002, 2019; GHUMATKAR *et al.*, 2016).

Para realização da medida de resistência ao cisalhamento aparente, as misturas em suas diferentes concentrações foram aplicadas sobre os aderentes seguindo o seguinte procedimento:

- a. Aplicação de uma camada de adesivo sobre a extremidade da face aderente inferior. Faces já limpas na operação de preparação das superfícies;
- b. Sobreposição da extremidade da face aderente superior sobre a região pré-delimitada de 12,5 mm de largura formando a junta adesivada;
- c. Aplicação de pressão suficiente sobre a junção garantindo uniformidade do adesivo e espessura de 0,2 mm.

A espessura de 0,2 mm, o alinhamento e o comprimento da sobreposição, assim como a pressão constante de $0,1 \text{ N/mm}^2$ aplicada sobre a região da junta foram garantidos através de um dispositivo (NASCIMENTO *et al.*, 2021) e aparatos metálicos construídos para facilitar a confecção dos corpos de prova, garantir a uniformidade da aplicação e repetibilidade dos resultados.

O dispositivo e a sequência de aplicação da mistura produzida podem ser visualizados na Figura 42 (a-e).

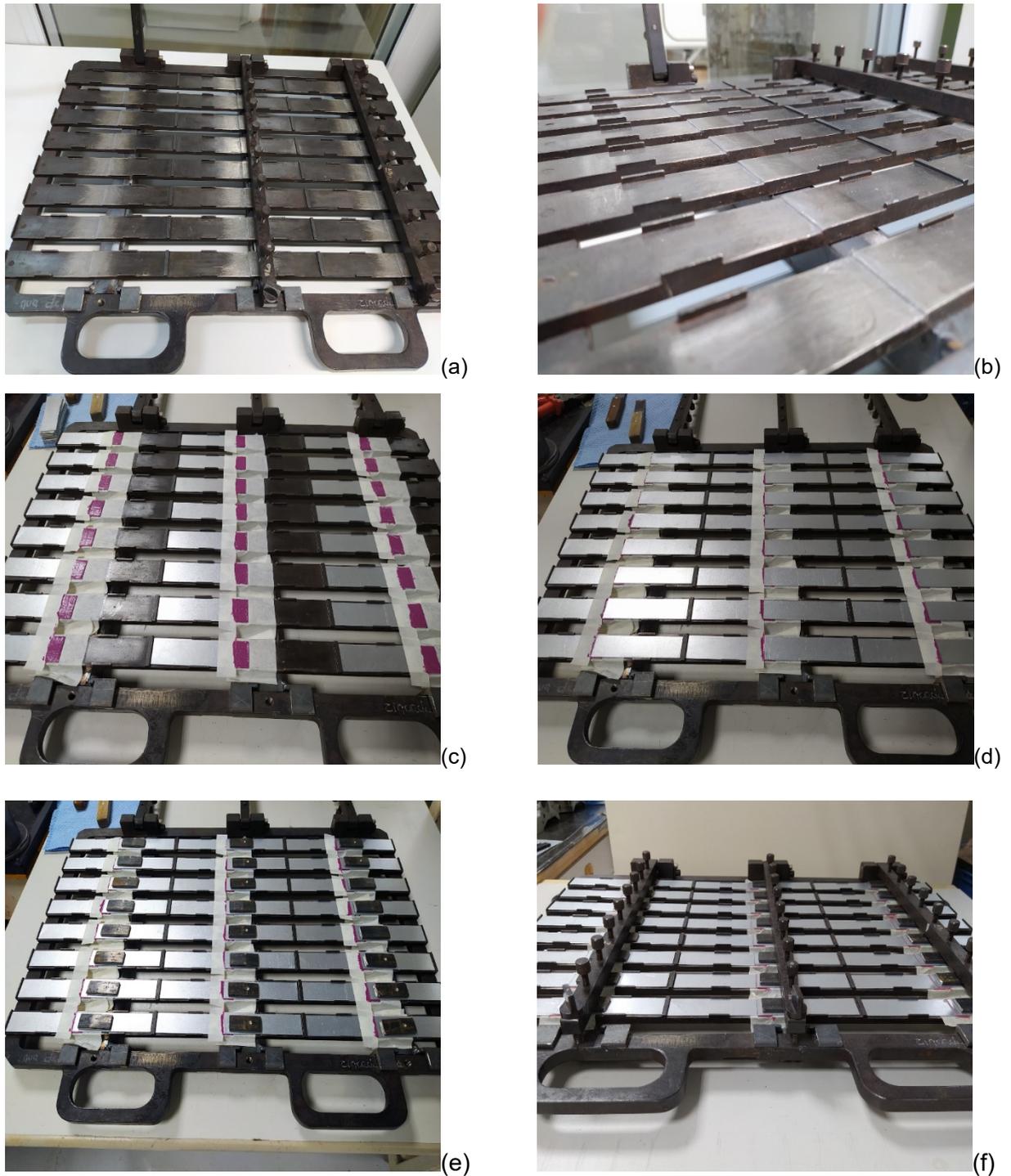


Figura 42. Dispositivo de preparação dos corpos de prova para avaliação da resistência ao cisalhamento e sequência de aplicação da mistura sobre os aderentes, sendo (a) dispositivo vazio (b) altura correspondente a espessura de aplicação do adesivo (c) adesivo aplicado em uma das faces de um aderente (d) sobreposição da outra face do aderente (e) aparato metálico para distribuição de pressão (f) dispositivo completo. (Fonte: o autor).

O dispositivo completo foi levado à estufa, marca Ethik Technology Modelo 420-DE, para a realização da etapa de cura dos nanocompósitos. Termopares, modelo Fluke Hydra Series II, foram clipados o mais perto possível da junção adesivada para controle da temperatura. O tempo de controle foi iniciado após o atingimento da

temperatura de 160 °C e terminado após 20 minutos neste patamar. Tais parâmetros foram escolhidos por simular o processo industrial de pintura automotiva, onde o adesivo é curado. A estufa e termopares para medição de temperatura podem ser visualizados nas Figuras 43 e 44. O mesmo dispositivo foi mantido estável até o resfriamento completo para posterior retirada dos corpos de prova.



Figura 43. Estufa para cura dos corpos de prova com termopares fixados. (Fonte: o autor).



Figura 44. Estufa com dispositivo para controle de temperatura. (Fonte: o autor).

3.5.4. Condições de envelhecimento

A proposta deste trabalho é avaliar como as características químicas, térmicas e mecânicas dos nanocompósitos em suas diferentes concentrações de nanotubos de carbono, produzidas a partir dos processos de dispersão utilizando P1 e P2, são influenciadas por diferentes condições de envelhecimento. Foram estudadas as condições a novo (sem envelhecimento), considerada referência, sob a temperatura de 100 °C, em câmara úmida (95% de umidade a 40 °C) e em névoa salina. Os envelhecimentos ocorreram durante o tempo de 500 h e serão detalhados no capítulo a seguir:

3.5.4.1. Temperatura de 100 °C

O envelhecimento sob a temperatura de 100 °C foi realizado em uma estufa com circulação mecânica de ar, marca FANEM, modelo 320E. Os corpos de prova foram colocados sob a prateleira interna e a temperatura monitorada no próprio display do

equipamento. Fotos da estufa e dos corpos de prova podem ser visualizados na Figura 45.



Figura 45. Estufa (a) e (b) corpos de prova no interior da estufa. (Fonte: o autor).

3.5.4.2. Umidade

O envelhecimento em umidade foi realizado em uma câmara climática, marca BASS, modelo UK-S-03/2014. O equipamento produz uma atmosfera de umidade saturada, entre 95 e 100% com condensação contínua sobre os corpos de prova. O equipamento é constituído de uma câmara, construída de material resistente à corrosão, com uma porta selada hermeticamente. A temperatura no interior da câmara é de 40 ± 2 °C. As faces dos corpos de prova são expostas e não há gotejamento da umidade condensada sobre as mesmas. O aquecimento da água desmineralizada contida na câmara é regulado por um termostato e as temperaturas por termômetros com precisão de ± 1 °C. A câmara contém um dispositivo que mantém constante o nível de água e uma circulação de ar constante em seu interior (ASTM D2247, 2020).

Anterior ao início do envelhecimento, as faces dos corpos de prova de cisalhamento, com exceção da região da união adesivada, foram protegidas com parafina, que tem como objetivo preservar a região a ser presa pelas garras durante a realização dos ensaios. Fotos do externo e interno da câmara úmida podem ser visualizadas na Figura 46.

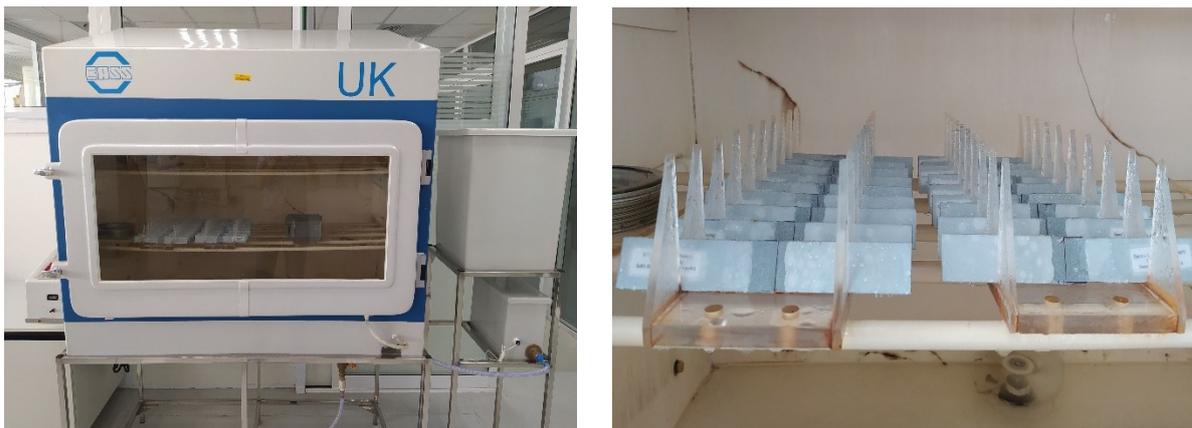


Figura 46. Câmara climática (a) e (b) corpos de prova no interior da câmara. (Fonte: o autor).

3.5.4.3. Névoa salina

O envelhecimento em névoa salina foi realizado em um equipamento da marca BASS, modelo CCT-GS-STD-i-04/2012, conforme ASTM B117 e norma Stellantis 50180, ambas método A1. A câmara é cúbica, onde a solução corrosiva é pulverizada sobre as amostras. O exterior e o interior da câmara são revestidos com uma resina poliéster com fibra de vidro. A câmara também possui uma porta ou tampa hermética e duas aberturas de medição. A abertura superior serve como uma saída para a névoa salina e, portanto, deve ser conectada a um tubo em material inerte. A abertura inferior serve para drenar as gotas de solução que se acumulam por condensação ou que caem das amostras testadas. Há um aquecedor, capaz de atingir e manter a temperatura da câmara especificada e é equipado com um termostato adequadamente sensível e que garante uniformidade de temperatura dentro da câmara (ASTM B117, 2003; STELLANTIS 50180, 2007). A composição da solução corrosiva foi de cloreto de sódio (NaCl) P.A., da marca Fmaia. A Tabela 11 mostra os demais parâmetros de teste:

Tabela 11. Parâmetros de controle da névoa salina.

Concentração de cloreto de sódio	50±5 g/L
Umidade relativa	95%
pH	6,5 a 7,2
Constante pluviométrica	1 a 2 cm ³ /h
Temperatura	35±2 °C

(Fonte: STELLANTIS 50180, 2007).

As faces dos corpos de prova submetidos ao ensaio de névoa salina receberam a mesma proteção de parafina, preservando a região a ser presa pelas garras durante os ensaios de cisalhamento. A câmara externa e os corpos de prova em seu interior podem ser visualizadas na Figura 47, a e b, respectivamente.



Figura 47. Câmara de névoa salina (a) e (b) vista dos corpos de prova. (Fonte: o autor).

3.5.5. Resumo dos corpos de prova

A Tabela 12 resume a quantidade de corpos de prova, nas diferentes concentrações de nanotubos de carbono para estudo das propriedades químicas e mecânicas propostas neste trabalho.

Tabela 12. Quantidade de corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao cisalhamento.

Placa 1				
Concentração MWCNT (% m/m)	A novo	100 °C	Umidade	Névoa Salina
0 (Puro)	6	6	6	6
0,1	6	6	6	6
0,25	6	6	6	6
0,5	6	6	6	6
1,0	6	6	6	6
Placa 2				
Concentração MWCNT (% m/m)	A novo	100 °C	Umidade	Névoa Salina
0 (Puro)	6	6	6	6
0,1	6	6	6	6
0,25	6	6	6	6
0,5	6	6	6	6
1,0	6	6	6	6

(Fonte: O autor).

Para medida da resistência ao cisalhamento, as medidas de comprimento e largura após a cura foram certificadas através de um paquímetro digital da marca Mitutoyo, modelo Digimatic Caliper (0,01 – 150 mm). Os testes foram realizados em máquina de tração Instron modelo 5867R, conforme visto na Figura 48, com célula de carga de 30 kN a uma velocidade de 12 ± 2 mm/min. O deslocamento medido durante o ensaio foi aquele dado pelo extensômetro interno da máquina através do deslocamento da travessa superior. A temperatura dos testes foi de 23 ± 5 °C, pressão atmosférica de 860 a 1060 mbar e umidade relativa de 45 a 70 %. Os ensaios foram realizados seguindo as especificações ASTM D1002 e norma interna Stellantis MS.90114_9.55712/02 (ASTM D1002, 2019; STELLANTIS MS.90114, 2019).

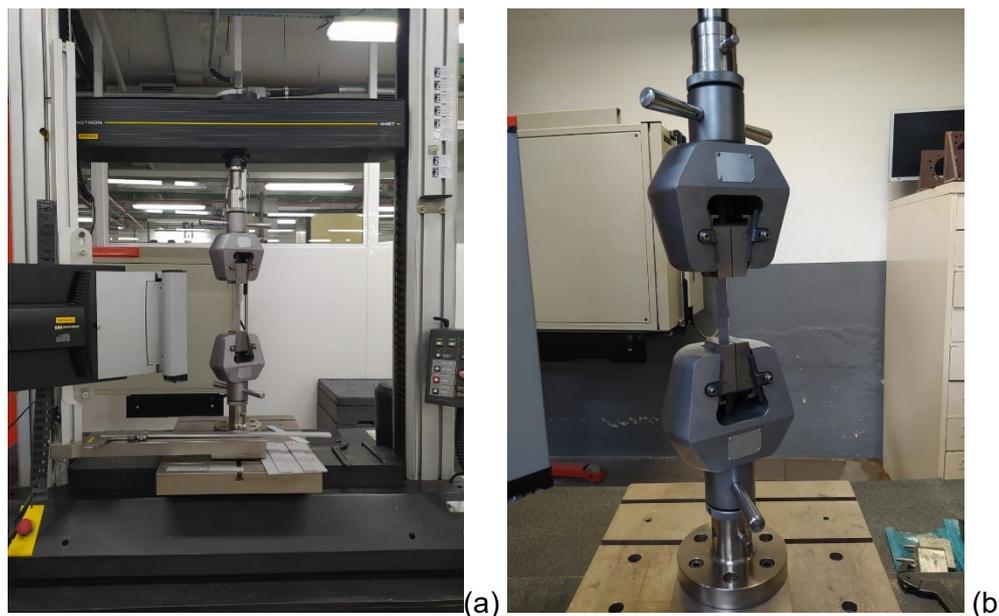


Figura 48. Vista geral da máquina de tração (a) e (b) vista de um corpo de prova entre garras. (Fonte: o autor).

3.5.6. Análise da superfície de fratura

As superfícies das juntas adesivadas submetidas ao ensaio de cisalhamento foram também investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este não seja transparente aos elétrons. O feixe de elétrons primários gerado por efeito termoiônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna óptico-eletrônica, sendo conduzido à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao focalizar um ponto da amostra gera sinais que são captados e amplificados, fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012). A região da microfalha foi examinada no equipamento modelo VERSA 3D, fabricante FEI, com uma aceleração de voltagem de 20 kV. Todas as superfícies de falha foram previamente metalizadas com ouro em um metalizador a vácuo da marca Denton Vacuum, modelo Desk V, tornando-as condutoras.

3.6. Análise estatística

Para análise estatística dos resultados de cisalhamento aparente usou-se o software Origin. A normalidade dos dados foi verificada através da ferramenta *Normality Test*. Foram calculados as médias e os desvios-padrão para os grupos das amostras. No caso das amostras com distribuição normal, utilizou-se a Análise de variância (ANOVA). Nos casos em que as suposições exigidas pela ANOVA não foram atendidas, procedeu-se o teste de *Kruskal-Wallis* ANOVA, que é um método não-paramétrico alternativo à ANOVA para um fator.

Em ambos os casos, a análise evidencia se a distribuição de pelo menos um dos grupos se difere dos demais, mas não indica entre quais grupos a diferença é significativa. Assim, foi realizado o teste *Tukey*, de comparações múltiplas. O teste *Tukey* permite estabelecer a diferença mínima significativa (dms), ou seja, a menor diferença de médias de amostras que deve ser tomada como estatisticamente significativa. Um limite de confiança de 95% foi considerado para decidir a significância dos fatores (COSTA *et al.*, 2020).

A partir do teste *Tukey* foi gerada uma tabela de sinais. Sinais iguais a 1 indicam que a diferença entre as médias é significativa e sinais iguais a 0 indicam que a diferença entre as médias não é significativa para o nível de significância escolhido. Os resultados da ANOVA e do teste *Tukey* foram calculados usando o software Origin. As análises estatísticas encontram-se nos APÊNDICES B e C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos nanocompósitos

A resina epóxi utilizada neste trabalho possui alta viscosidade. Na condição de fornecimento, o produto apresentou valores de viscosidade de aproximadamente 1.000.000 cPs (faixa máxima de leitura do viscosímetro Brookfield). Após o tempo estabelecido de duas horas posterior ao término do trabalho de dispersão no equipamento *Grease Worker*, observou-se uma redução nos valores de viscosidade. A resina epóxi é um material tixotrópico. Este tipo de material exibe uma diminuição na viscosidade com o cisalhamento (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). Além disso, o processo é reversível. Desta forma, quando o cisalhamento é interrompido, o material retorna ao seu estado anterior (PIRES NETO *et al.*, 2020).

As misturas preparadas com P2 apresentaram menores valores de viscosidade quando comparadas às misturas produzidas com P1. A configuração com maior quantidade de furos e menores diâmetros implica em uma maior tensão de cisalhamento gerado naquela placa. Houve também um aumento progressivo da viscosidade com a adição das nanoestruturas, em ambas as placas estudadas. Os valores de viscosidade Brookfield podem ser visualizadas na Tabela 13.

Tabela 13. Viscosidade das misturas após processo de dispersão

Mistura	Viscosidade (cPS)	
	P1	P2
Resina pura	693.000	680.000
0,1% m/m MWCNT-epóxi	731.000	695.000
0,25% m/m MWCNT-epóxi	743.000	712.000
0,5% m/m MWCNT-epóxi	828.000	795.000
1,0% m/m MWCNT-epóxi	894.000	821.000

Após a cura dos nanocompósitos, durante 20 minutos a 160 °C em estufa, foi possível observar diferenças de cores dos materiais de mesmas concentrações de MWCNT produzidos com P1 e P2, conforme mostra a Figura 49. Esta diferença pode estar associada à redução da razão de aspecto (razão do comprimento sobre o diâmetro) dos nanotubos de carbono, causada pela taxa de cisalhamento gerada por P2, duas vezes maior que a taxa de cisalhamento efetuada em P1 conforme (JUVINALL; MARSHEK, 2016), e conseqüente presença de menores estruturas de carbono, que dispersam, atuando como pigmentos nas misturas produzidas.

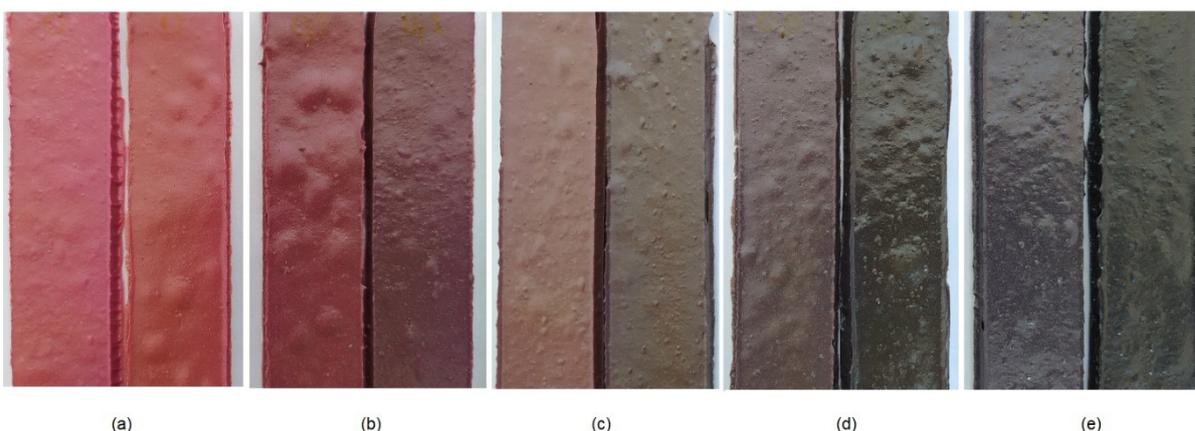


Figura 49. Nanocompósitos produzidos com P1 (à esquerda) e P2 (à direita). (a) Resina pura (b) 0,1% m/m MWCNT-epóxi (c) 0,25% m/m MWCNT-epóxi (d) 0,50% m/m MWCNT-epóxi (e) 1,0% m/m MWCNT-epóxi. (Fonte: o autor).

Os nanocompósitos foram submetidos às seguintes caracterizações e avaliações:

4.1.1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FT-IR)

As Figuras 50 a 54 mostram os espectros FT-IR dos nanocompósitos produzidos com P1 e P2, em todas as concentrações estudadas e em todas as condições de envelhecimento realizadas (alta temperatura, umidade e névoa salina). Os espectros foram normalizados e a linha de base de todos corrigida com o auxílio do software *Omnice*.

Conforme sugerido por (JOJIBABU *et al.*, 2017), para poder avaliar a mudança nos grupos funcionais em função do envelhecimento, os espectros foram analisados e as

intensidades relativas (pico de intensidade normalizado após o envelhecimento dividido pela intensidade normalizada da condição não envelhecida) nos principais números de onda que representam a oxidação foram calculados e mostrados na Tabela 14.

Nos espectros, o número de onda de 3300 cm^{-1} , em todas as condições de envelhecimento, indica vibração de estiramento da ligação OH^- (ASLAN *et al.*, 2021; FAN; LI, 2014; JOJIBABU *et al.*, 2017). Conforme encontrado por (LIN *et al.*, 2006) e (JOJIBABU *et al.*, 2017), houve um aumento da intensidade dessa absorção após as condições de envelhecimento em especial para concentrações de 0,25% e 0,50% m/m de MWCNT, vide Tabela 14

Em todas as amostras, observou-se picos em 3050 cm^{-1} correspondentes ao estiramento das ligações C-H dos anéis de oxirano (AKPINAR *et al.*, 2018). Após o envelhecimento em câmara úmida, observou-se nos espectros um deslocamento na absorção em aproximadamente 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} . De acordo com (ASLAN *et al.*, 2021) e (AKPINAR *et al.*, 2018), os picos em 2920 cm^{-1} referem-se ao alongamento simétrico da ligação C-H e o pico em 2850 cm^{-1} corresponde a grupos C-H alifáticos que podem ter surgido devido à degradação dessas amostras em ambientes com presença de água (CONTU; FENZY; TAYLOR, 2012).

Os picos em 1595 cm^{-1} e 1606 cm^{-1} correspondem ao estiramento C=C dos anéis aromáticos (AKPINAR *et al.*, 2018; ALI *et al.*, 2021; GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012) e segundo (ASLAN *et al.*, 2021), os picos em 1510 cm^{-1} correspondem às ligações C-C dos anéis aromáticos. Neste número de onda, conforme indicado na Tabela 14, a adição de 0,25% e 0,50% m/m MWCNT em P1 parece promover uma diminuição na oxidação na condição de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Em alta umidade, a concentração de MWCNT parece não ter efeito no controle da oxidação para ambas as condições (P1 e P2) e após névoa salina, a presença de MWCNT atua como uma barreira contra a oxidação.

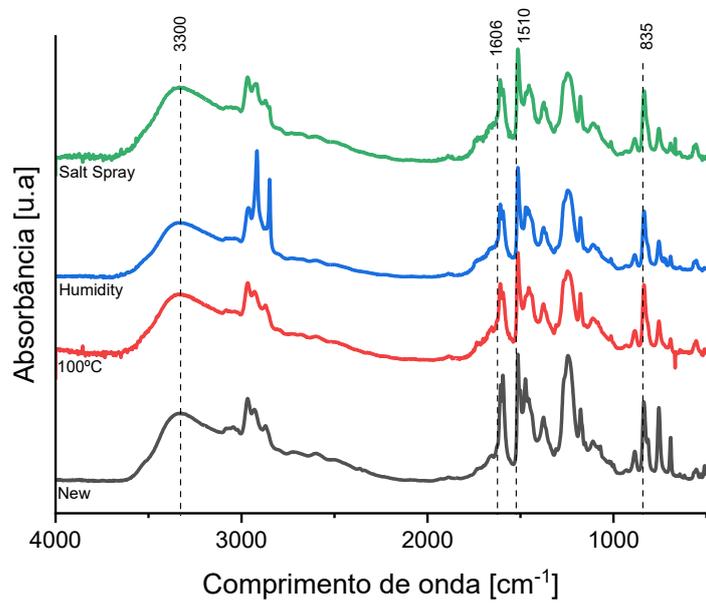
Em 1475 cm^{-1} observou-se uma vibração nas amostras a novo que diminuiu após os envelhecimentos, indicando alteração nos grupos funcionais, mas não foi encontrada correspondência deste pico na literatura.

Os picos em 1245 cm^{-1} representam o estiramento das ligações C-C-O-C dos éteres (ALI *et al.*, 2021; ASLAN *et al.*, 2021; GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012). Os picos em 835 cm^{-1} representam o estiramento do hidrogênio nas ligações do anel benzeno e observou-se um aumento na profundidade deste pico em condições de envelhecimento em umidade e névoa salina. (LIN *et al.*, 2006) e (JOJIBABU *et al.*, 2017) observaram um aumento semelhante em um pico próximo, em 826 cm^{-1} . Um aumento nesta intensidade foi observado com a adição de MWCNT em P1. Intensidades semelhantes com 0,25 e 0,5% m/m de MWCNT foram encontradas após ambos os envelhecimentos nas amostras produzidas em P2. Em alta temperatura ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$), essas mesmas concentrações de MWCNT são mais eficientes como controladores de oxidação especialmente em P1.

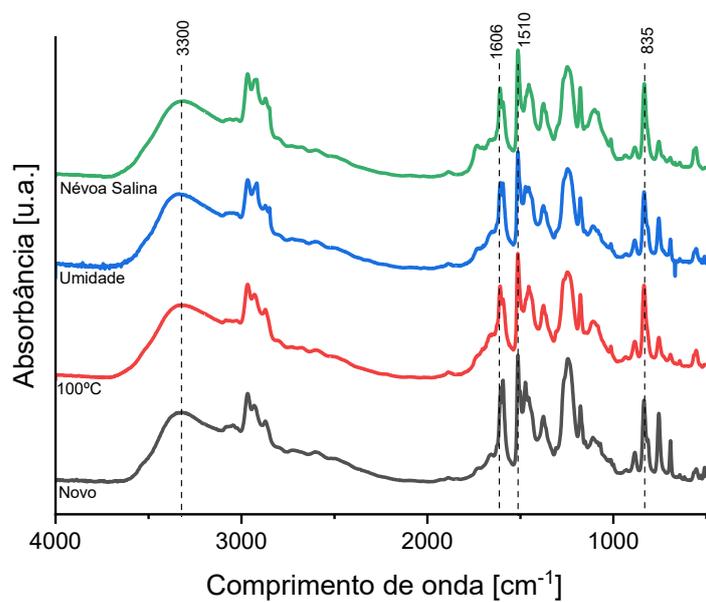
Conforme afirmado por (ASLAN *et al.*, 2021), os picos em 3300 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} e 835 cm^{-1} são indicadores de oxidação. O aumento da profundidade desses picos foi observado em todas as amostras após envelhecimento em umidade e névoa salina e em todas as frações de MWCNT. Esses aumentos estão relacionados à formação de grupos hidroxila nas cadeias epóxi devido à presença de água em ambientes envelhecidos (ASLAN *et al.*, 2021; JOJIBABU *et al.*, 2017).

Tabela 14. Intensidade de absorvância dos nanocompósitos, calculada através da intensidade relativa normalizada das amostras envelhecidas dividida pela intensidade relativa normalizada das amostras não envelhecidas nos comprimentos de onda selecionados

PLACA	Comprimento de onda [cm^{-1}]	MWCNT (%)														
		0,0			0,1			0,25			0,5			1,0		
		100°C / Novo	HH / Novo	SS / Novo	100°C / Novo	HH / Novo	SS / Novo	100°C / Novo	HH / Novo	SS / Novo	100°C / Novo	HH / Novo	SS / Novo	100°C / Novo	HH / Novo	SS / Novo
P 1	3300	1,0	1,0	1,2	1,0	1,2	1,0	1,3	1,2	1,4	1,3	1,3	1,1	1,1	1,0	1,0
	1510	2,4	2,3	2,7	3,1	2,9	2,7	2,1	2,6	1,9	2,1	2,1	2,0	2,9	2,7	2,3
	1606	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,3	1,6	1,9	1,0	1,0	1,1
	835	1,2	1,4	1,9	2,0	2,1	2,1	0,9	2,2	2,4	0,9	1,8	2,0	2,0	1,9	2,1
P 2	3300	1,2	1,5	1,4	1,1	1,3	0,9	1,4	1,2	1,4	1,5	1,1	1,6	1,4	1,7	1,3
	1510	2,3	2,3	2,9	1,7	0,3	1,7	2,1	2,4	2,3	1,7	1,7	1,4	1,8	0,7	2,0
	1606	1,6	1,0	1,7	1,5	0,9	1,1	1,5	0,9	1,1	1,5	1,4	1,9	1,1	1,1	1,1
	835	2,2	2,0	2,3	2,2	0,8	2,0	2,2	2,2	2,2	2,3	2,0	2,3	2,5	0,9	1,2

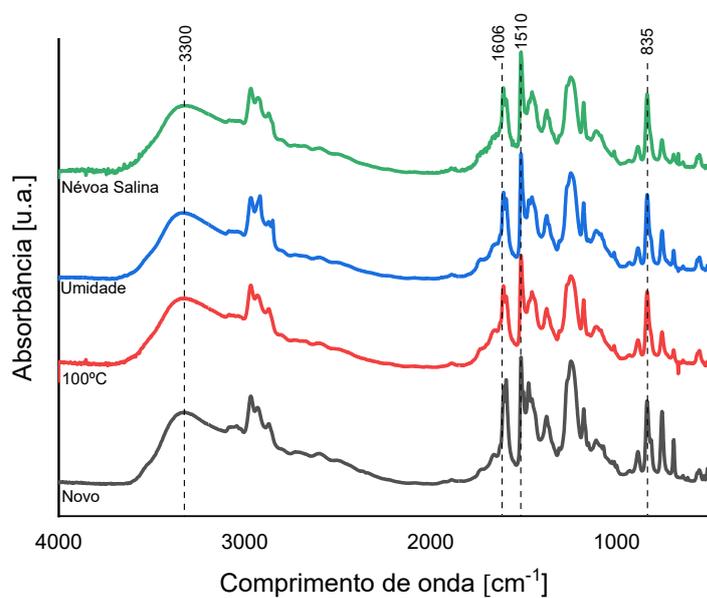


(a)

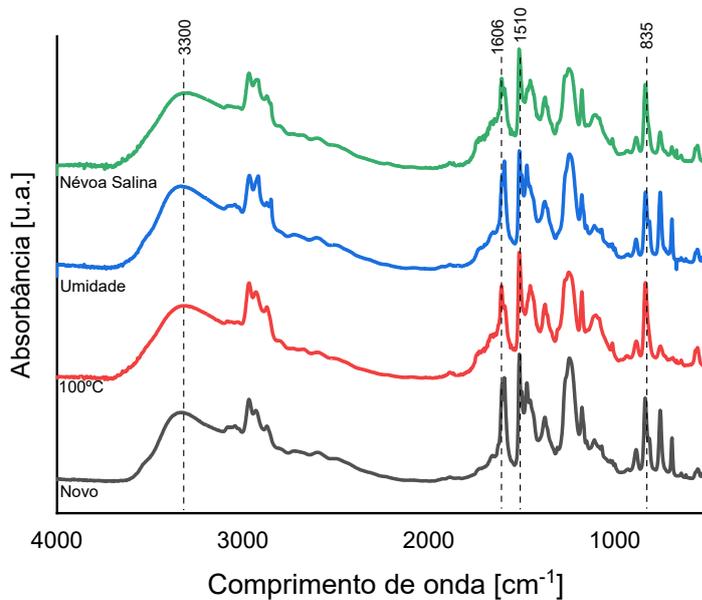


(b)

Figura 50. Espectros FT-IR do epóxi puro nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2.

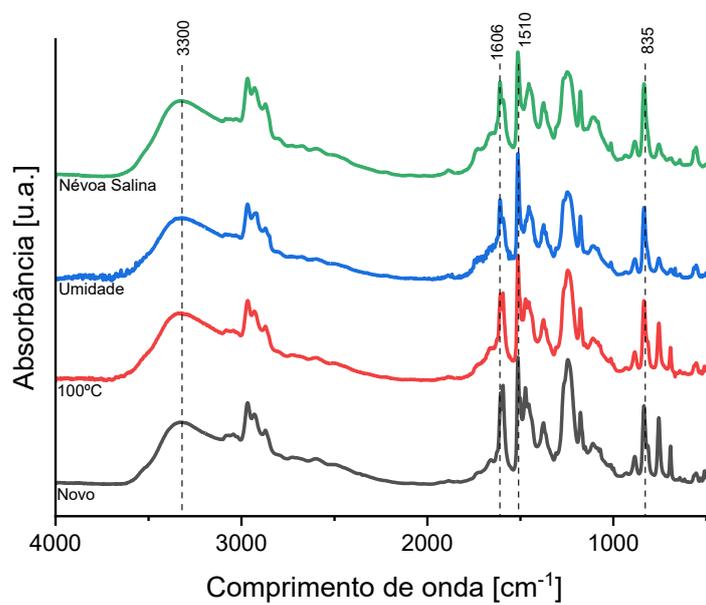


(a)

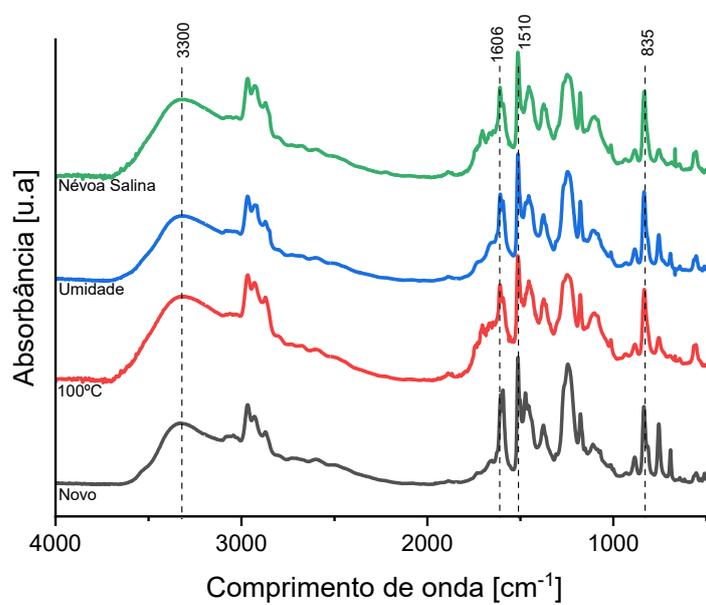


(b)

Figura 51. Espectros FT-IR de 0,1% m/m MWCNT-epóxi nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2.

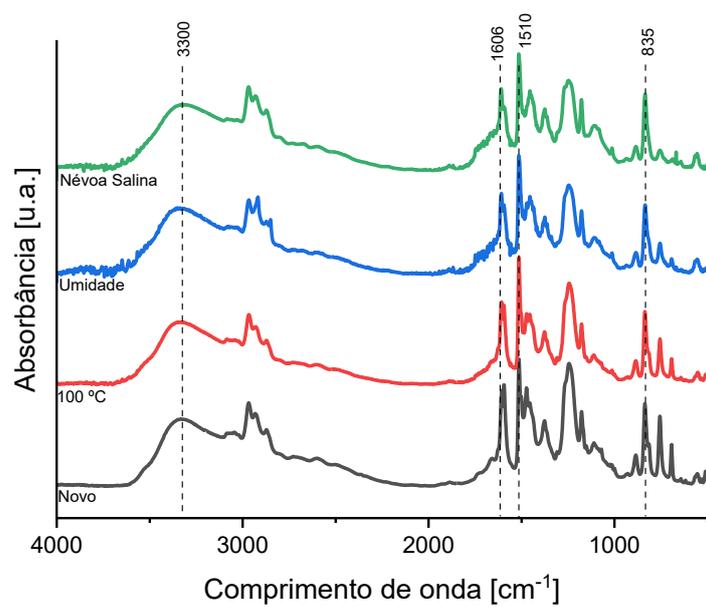


(a)

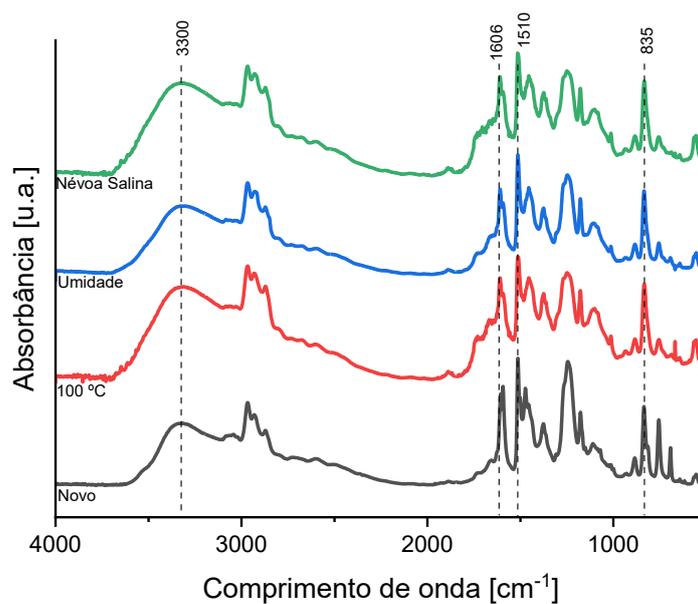


(b)

Figura 52. Espectros FT-IR de 0,25% m/m MWCNT-epóxi nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2.

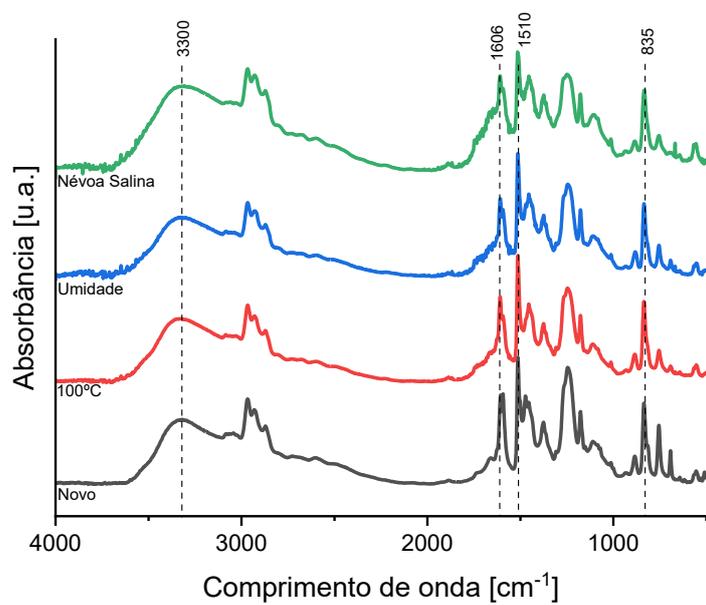


(a)

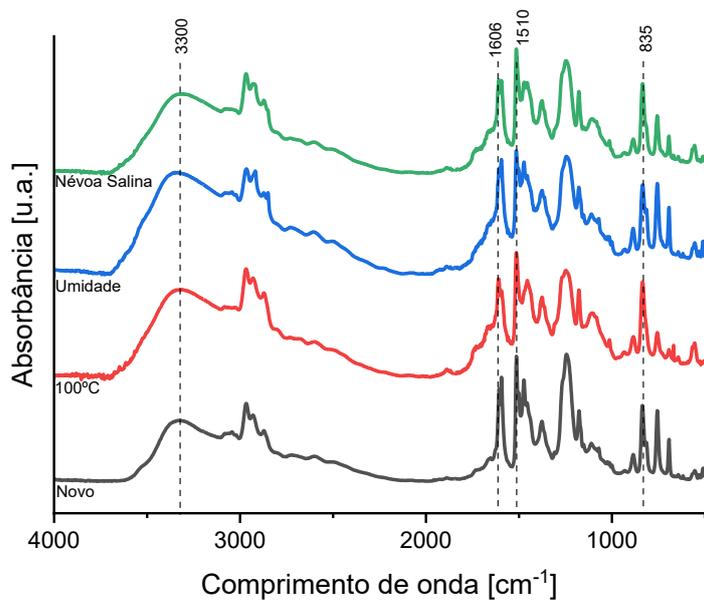


(b)

Figura 53. Espectros FT-IR de 0,5% m/m MWCNT-epóxi nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2.



(a)



(b)

Figura 54. Espectros FT-IR de 1,0% m/m MWCNT-epóxi nas diferentes condições de envelhecimento (a) P1 (b) P2

4.1.2. Análise térmica

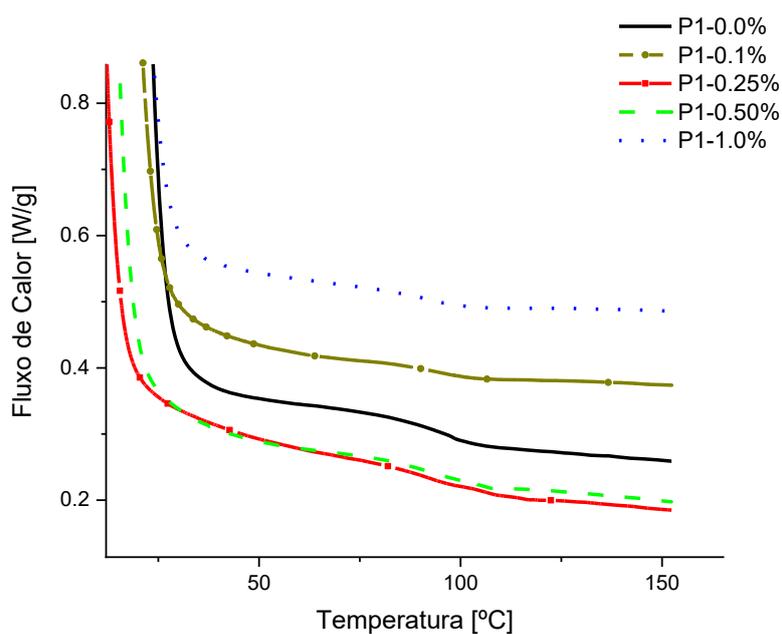
4.1.2.1. Calorimetria exploratória diferencial

Estudos de estabilidade térmica de resinas epóxi curadas fornecem informações importantes sobre a durabilidade das juntas sob condições de altas temperaturas (HADIPEYKANI; AGHADAVOUDI; TOGHRAIE, 2020; JOJIBABU *et al.*, 2017). As propriedades térmicas de nanocompósitos normalmente dependem da natureza da matriz polimérica, orientação e dispersão dos nanomateriais adicionados e a resistência térmica limite na interface entre o material da matriz e as nanopartículas. A mudança das propriedades térmicas de diferentes nanocompósitos são refletidas em suas temperaturas de transição vítrea (T_g) e perfis de análise termogravimétrica (ROY; PETROVA; MITRA, 2018).

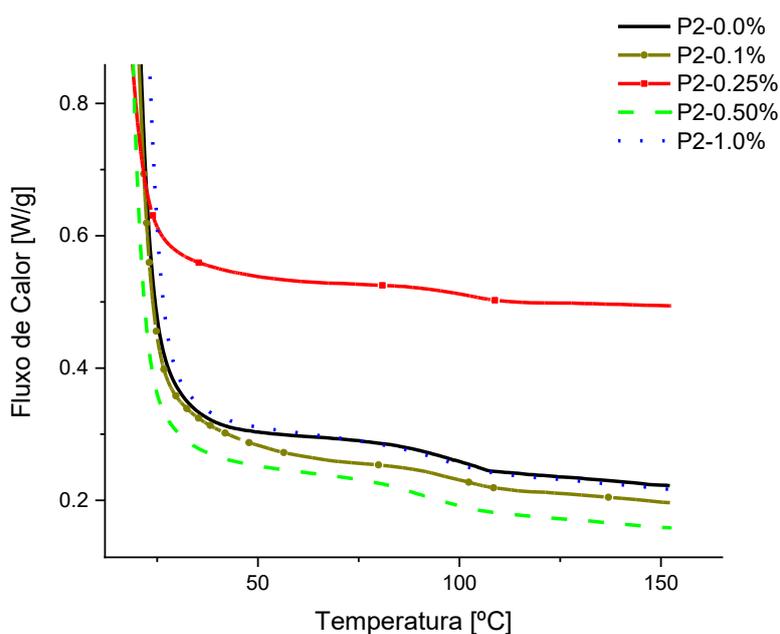
A presença dos CNT que são dimensionalmente semelhantes às unidades de construção das cadeias de polímero, mas muito mais rígidos, é conhecida por influenciar o alinhamento das cadeias de polímero e, assim, alterar a T_g . Esta depende do movimento das cadeias de polímero e há uma diminuição acentuada no volume livre na presença de elementos secundários (nanotubos de carbono), portanto, os CNTs incorporados no polímero devem agir como um bloco que inibe significativamente a mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica (JIANG *et al.*, 2018; ROY; PETROVA; MITRA, 2018).

Relatos da presença dos CNT comprometendo a estrutura do epóxi curado e conseqüentemente afetando a T_g são encontrados na literatura sob diferentes perspectivas. (JIN; MA; PARK, 2011) relataram um aumento de 11 °C na temperatura de transição vítrea em nanocompósitos de epóxi-CNT tratados com dodecilamina. A redução na T_g por sua vez foi relatada por (KHARE; KHABAZ; KHARE, 2014) em nanocompósitos de epóxi-CNT.

Em todas as amostras analisadas, tanto nas misturas preparadas quanto na resina pura, foi observada a presença de uma transição vítrea, sinalizada por uma suave transição na linha de base, conforme mostrado na Figura 55.



(a)



(b)

Figura 55. Curvas DSC das misturas produzidas (a) P1 (b)P2.

Observou-se uma pequena redução dos valores de T_g com o acréscimo dos MWCNT na condição sem envelhecimento, chegando a 7°C com 1,0% m/m de acréscimo de CNT em relação ao epóxi puro, nas amostras produzidas com P1. Uma redução de aproximadamente 12°C foi observada com o acréscimo de 1,0% m/m de MWCNT em

relação ao epóxi puro, nas misturas produzidas com P2. Putz et al. (PUTZ *et al.*, 2008) propuseram mecanismos para explicar os fatores que diminuem a T_g em uma resina termofixa com a adição de nanopartículas. Para justificar a diminuição da T_g , eles propuseram que nanotubos de carbono podem quebrar e/ou reduzir a rede de reticulação do sistema corroborando os resultados encontrados. Essa redução na reticulação e o conseqüente aumento na mobilidade da cadeia também foi relatada por (FRANKOWIAK; BELLO; COELHO, 2020). Devido à difusão da água após o envelhecimento em umidade e névoa salina, observou-se uma diminuição da T_g após o processo de envelhecimento. Essas moléculas podem penetrar na resina epóxi, atuando como plastificante, permeando entre as cadeias da resina, aumentando sua mobilidade e reduzindo a T_g (YANG *et al.*, 2021). O aumento da mobilidade das cadeias após o envelhecimento a 100 °C também contribuiu para a redução da T_g em relação à resina sem envelhecimento. Segundo (FRANKOWIAK; BELLO; COELHO, 2020), a presença dos nanotubos pode também reduzir as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas da resina, aumentando a distância entre elas e também a mobilidade contribuindo para a redução da T_g . Os resultados de T_g , calculados conforme ASTM E 1356 e com auxílio do software TA Universal Analysis 2000, encontrados para o epóxi puro e os nanocompósitos são resumidos na Tabela 15 (ASTM E1356, 2008). A Figura 56 mostra os valores comparativos da T_g das amostras envelhecidas em relação à amostra nova de P1 (Figura 56-a) e P2 (Figura 56-b).

Tabela 15 - Transição vítrea dos nanocompósitos a novo e após envelhecimento

Placa	MWCNT [%]	Envelhecimento			
		Novo	100 °C	Umidade	Névoa Salina
P1	0	98	90	83	97
	0,1	94	85	89	77
	0,25	93	85	83	82
	0,5	92	80	86	86
	1	91	85	84	84
P2	0	106	97	83	97
	0,1	103	102	80	94
	0,25	101	92	86	94
	0,5	92	93	80	89
	1	94	91	84	89

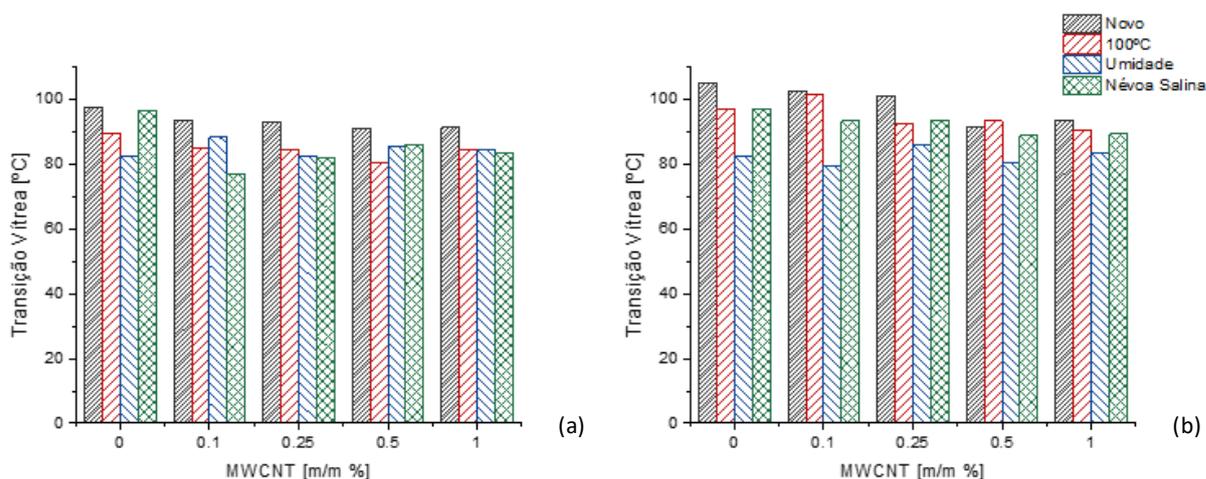


Figura 56 – Tg das amostras produzidas em (a) P1 e (b) P2.

4.1.2.2. Termogravimetria

Após a investigação da temperatura de transição vítrea das amostras produzidas a partir dos processos de dispersão com as placas 1 e 2, procedeu-se ao estudo da estabilidade térmica das amostras submetidas às diferentes condições de envelhecimentos propostas neste trabalho (temperatura de 100°C, umidade e névoa salina) através das curvas termogravimétricas.

O índice estatístico da temperatura de resistência térmica (T_s) foi calculado com base nas temperaturas com 5% e 30% de perda de massa, T_{d5} e T_{d30} respectivamente (BIBIAO *et al.*, 2001; JIN; MA; PARK, 2011; ZHAO; ABU-OMAR, 2016). É um valor característico da estabilidade térmica de resinas curadas e é obtido a partir da seguinte equação:

$$T_s = 0,49[T_{d5} + 0,6 \times (T_{d30} - T_{d5})] \quad \text{Equação 9}$$

O primeiro grande estágio de degradação observado ocorreu a temperaturas acima de 300°C, em todas as condições, tanto para a resina pura quanto para os

nanocompósitos e correspondem a maior perda de massa, aproximadamente 50%. Esta perda de massa está relacionada à resina DGEBA, um composto de alta massa molecular (ASLAN *et al.*, 2021). Um segundo estágio, próximo a 700°C, foi verificado em todas as amostras. Este refere-se à degradação de compostos minerais, frequentemente misturados às formulações de adesivos para controle de viscosidade, redução da quantidade de resina e conseqüente redução de custo (DA SILVA, LUCAS F. M.; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). Esta temperatura de degradação foi verificada nos trabalhos de (HAMDANI *et al.*, 2010) como sendo de carbonatos de cálcio, que degradam segundo a seguinte reação, mostrada na Figura 57, gerando óxido de cálcio (CaO) e CO₂.

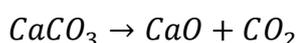


Figura 57. Reação de decomposição do carbonato de cálcio. (Fonte: adaptado de HAMDANI *et al.*, 2010).

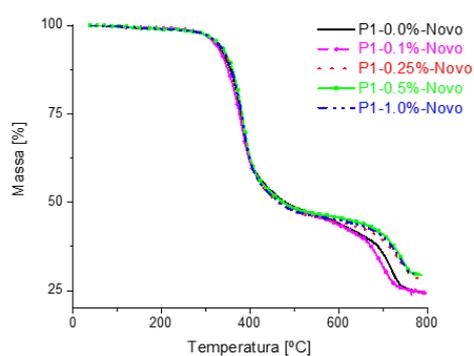
O resíduo obtido ao término do aquecimento, em aproximadamente 800°C, em ambas as placas foi de 25± 5% e incorpora, além do óxido de cálcio, outras cargas minerais ou aditivos inorgânicos que podem ter sido acrescentados à formulação para incremento de outras propriedades.

A partir das curvas DTG foram calculadas as temperaturas de início de degradação extrapoladas, *onset* ou T₀, conforme ASTM E2550 e com o auxílio do software *Universal Analysis* 2000. Em todas as amostras esta temperatura de foi de aproximadamente 300°C (ASTM E 2550, 2017).

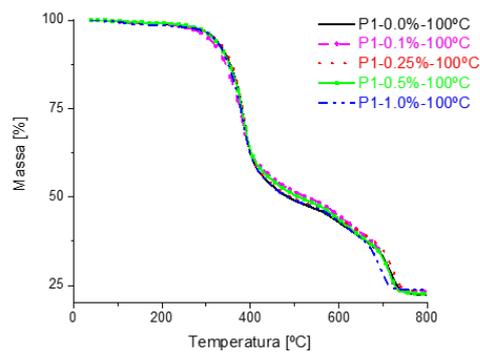
As curvas de perda de massa versus temperatura (TG), assim como as curvas da derivada da perda de massa em função da temperatura (DTG), de todas as amostras produzidas nas placas 1 e 2 são apresentadas nas Figuras 58 a 61. Os valores de T₀, T_{d5}, T_{d30}, T_s, assim como os valores de T_{d50} (temperatura com 50% de perda de massa) e os resíduos obtidos a 800 °C para os nanocompósitos produzidos com as placas 1 e 2 estão resumidos na Tabela 16.

Tabela 16. Fatores de estabilidade térmica dos nanocompósitos.

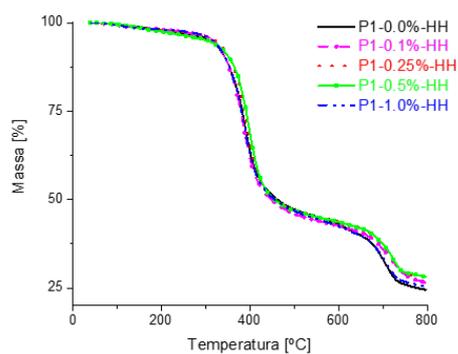
% CNT	Condição de envelhecimento	PLACA 1						PLACA 2					
		T ₀	T (5%)	T (30%)	T (50%)	Resíduo	T _s	T ₀	T (5%)	T (30%)	T (50%)	Resíduo	T _s
0,0	Novo	347	324	387	478	24	177	354	331	392	474	29	180
	100°C	349	317	388	484	22	176	354	327	392	479	29	179
	Cam.Úmida	349	310	390	461	25	175	350	314	391	449	27	176
	Névoa Salina	347	306	387	477	28	174	352	326	390	475	29	179
0,1	Novo	336	322	380	459	29	175	357	335	392	458	29	181
	100°C	335	313	379	457	29	173	352	324	387	444	29	177
	Cam.Úmida	345	315	387	449	27	175	350	295	391	439	28	173
	Névoa Salina	343	299	387	479	28	172	352	328	389	464	30	179
0,25	Novo	350	325	387	463	28	178	345	329	388	461	29	179
	100°C	351	320	389	490	23	177	357	332	394	476	31	181
	Cam.Úmida	355	321	394	457	28	179	353	310	392	452	26	176
	Névoa Salina	346	295	388	469	27	172	348	318	390	479	30	177
0,5	Novo	352	328	389	473	26	179	355	333	391	451	28	180
	100°C	345	316	388	509	28	176	352	325	391	468	29	178
	Cam.Úmida	358	302	399	455	28	176	357	320	392	434	28	178
	Névoa Salina	348	325	386	468	28	177	351	310	391	459	29	176
1,0	Novo	350	327	387	465	24	178	349	332	391	475	30	180
	100°C	346	317	386	482	24	176	351	326	393	505	28	179
	Cam.Úmida	347	315	388	455	25	176	345	313	386	443	28	175
	Névoa Salina	332	312	382	513	26	173	350	319	390	476	31	177



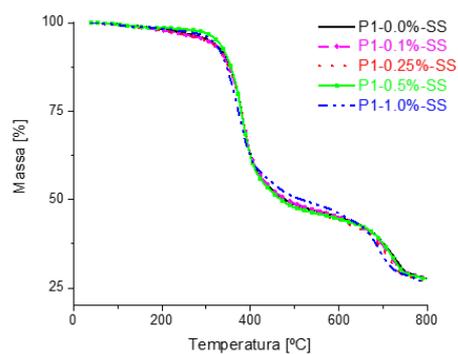
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 58. Curvas TG dos nanocompósitos produzidos em P1 (a) Não envelhecido (Novo) (b) Após 500 h a 100 °C (100 °C) (c) Após 500 h em umidade (HH). (d) Após 500 h em névoa salina (SS).

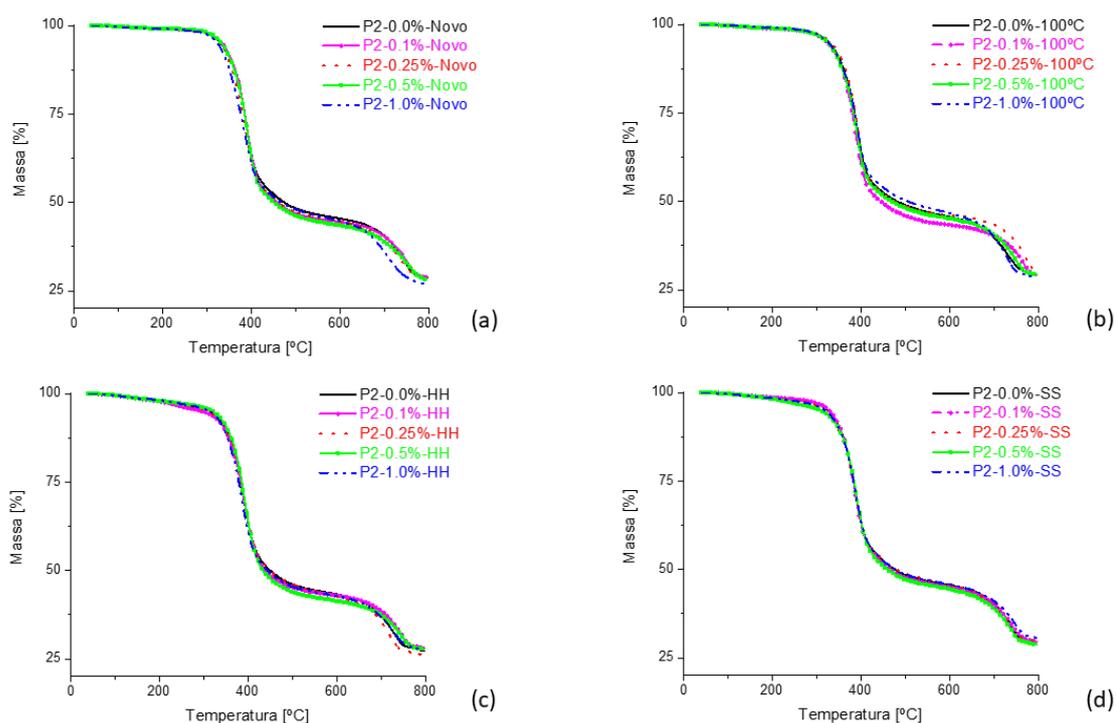


Figura 59. Curvas TG dos nanocompósitos produzidos em P2 (a) Não envelhecido (Novo) (b) Após 500 h a 100 °C (100 °C) (c) Após 500 h em umidade (HH). (d) Após 500 h em névoa salina (SS).

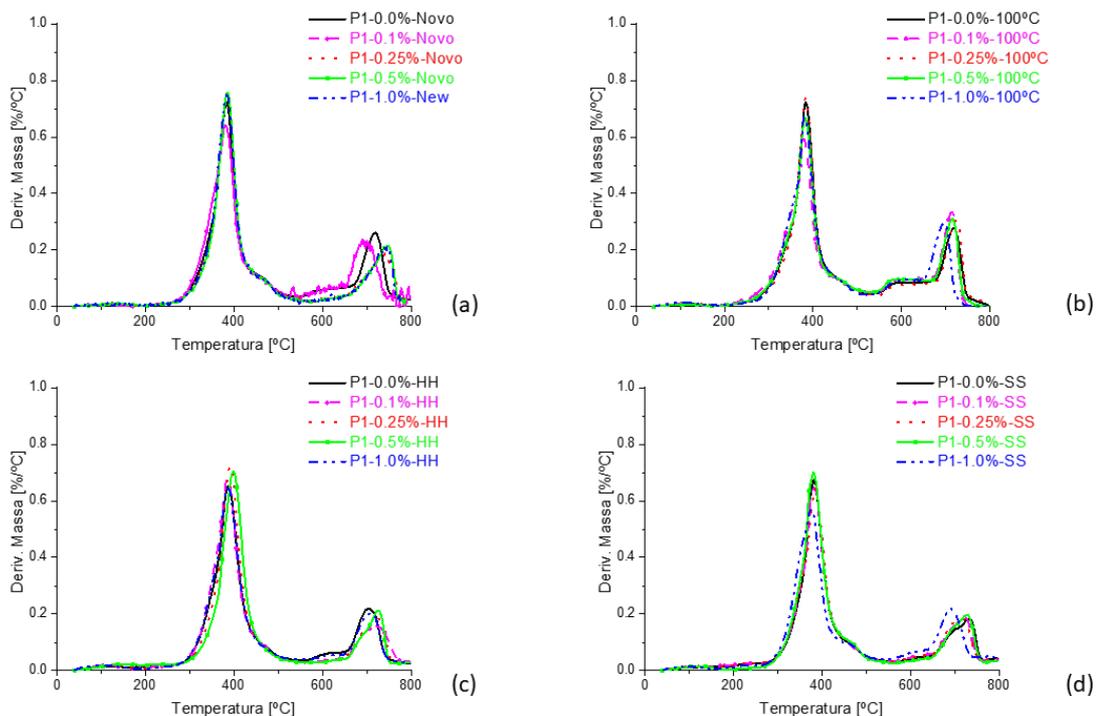


Figura 60. Curvas DTG dos nanocompósitos produzidos em P1 (a) Não envelhecido (Novo) (b) Após 500 h a 100 °C (100 °C) (c) Após 500 h em umidade (HH). (d) Após 500 h em névoa salina (SS).

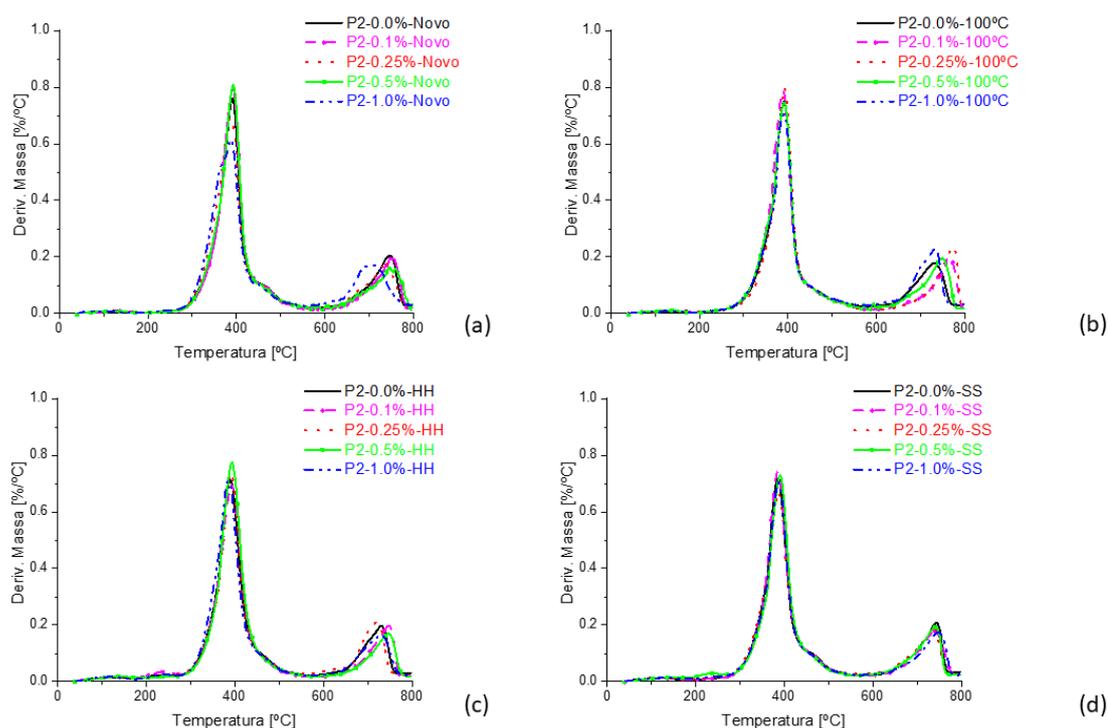


Figura 61. Curvas DTG dos nanocompósitos produzidos em P2 (a) Não envelhecido (Novo) (b) Após 500 h a 100 °C (100 °C) (c) Após 500 h em umidade (HH). (d) Após 500 h em névoa salina (SS).

Conforme visto nas figuras 60 e 61, as curvas possuem perfis termogravimétricos semelhantes. Os resultados de T_s foram no mínimo 170°C para todas as amostras estudadas revelando uma moderada resistência térmica das resinas curadas. Ao contrário dos estudos de Jojibabu et al. (JOJIBABU et al., 2017), não foram observados aumentos nas temperaturas de decomposição com a adição dos MWCNT nos nanocompósitos produzidos tanto pelo processo P1 quanto pelo processo P2.

Uma pequena redução nos valores de T_s , aproximadamente 2% em relação às amostras novas, foi observada nas amostras envelhecidas após umidade e névoa salina. Essa redução pode estar associada à degradação do adesivo em presença de umidade. O aumento da profundidade dos picos de oxidação (3300 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} e 835 cm^{-1}) observados nos espectros FTI-IR das amostras em todas as frações de MWCNT confirmam essa hipótese. Nenhuma referência deste índice após as diferentes condições de envelhecimento estudadas neste trabalho foi encontrada na literatura.

Não houve tendência regular nos valores de T_s com adição de MWCNT. Esta variação nos resultados é relacionada à diversidade de interfaces formadas entre os CNT e a

resina epóxi (JIANG *et al.*, 2018). Fatores como por exemplo os grupos ligados às paredes dos nanotubos funcionalizados, razão de aspecto e orientação dos CNT, a quantidade e o tipo de impurezas presentes podem afetar a interação interfacial epóxi-CNT (CIVIDANES *et al.*, 2014) podendo modificar a homogeneidade dos nanocompósitos. Como o processo dispersivo das placas 1 e 2 podem ter alterado de diversas formas a área superficial dos nanotubos de carbono acrescentados às misturas, pode haver diversas regiões de interfase distintas, interferindo na mobilidade e produzindo materiais com diferentes propriedades e conseqüente diferentes estabilidades térmicas.

É sabido que em temperaturas acima da T_g , as cadeias apresentam mobilidade elevada e que favorecem deslocamentos quando da ação de carregamento mecânico. Portanto, uma vez estudada a temperatura de transição vítrea das amostras e seu perfil de degradação térmica, procedeu-se ao estudo da propriedade mecânica resistência ao cisalhamento.

4.1.3. Propriedades mecânicas

Uma seção retirada das juntas adesivadas preparadas para o ensaio de cisalhamento foi avaliada no microscópio óptico com lentes *Navitar Zoom 7000* e as imagens capturadas com o auxílio do software *analySIS docu*. Observou-se a espessura dos aderentes de aproximadamente 0,8 mm, e a espessura da camada de adesivo aplicada, de aproximadamente 0,2 mm, mostrados na Figura 62. Após a confirmação da uniformidade da aplicação do adesivo, as juntas foram submetidas ao ensaio de cisalhamento.

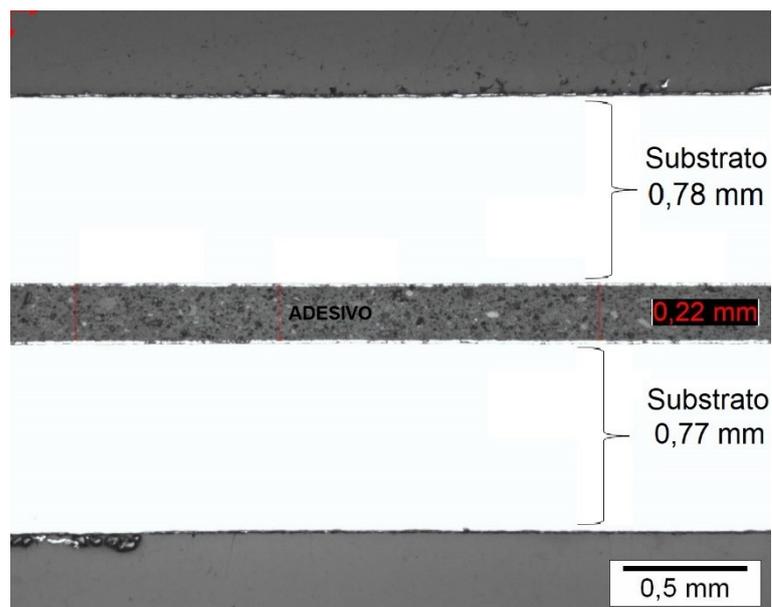


Figura 62. Seção da junta adesivada preparada para ensaio de cisalhamento.

4.1.3.1. Resistência ao cisalhamento a novo

A Tabela 17 mostra os resultados encontrados após o ensaio de resistência ao cisalhamento aparente, na condição a novo.

Tabela 17. Valores obtidos no ensaio de resistência ao cisalhamento aparente na condição a novo.

Concentração de nanotubos de carbono (%)		0	0,1	0,25	0,5	1
Limite de resistência (MPa)	P1	12,9±0,5	13,6±0,7	14,0±0,7	14,4±0,7	14,7±0,6
	P2	13,9±0,7	14,1±0,9	14,2±0,4	14,4±0,5	13,9±0,7
Deslocamento na fratura (mm)	P1	5,5±0,6	5,9±1,0	5,4±0,5	5,1±0,5	6,6±0,6
	P2	6,6±0,3	7,1±0,4	6,6±0,5	6,8±0,5	7,0±0,4

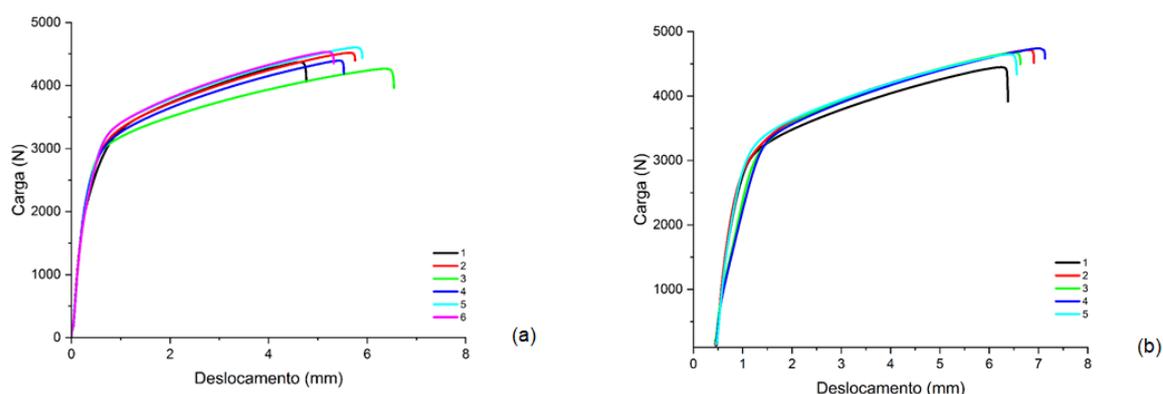


Figura 63. Gráfico típico do ensaio de cisalhamento das juntas com resina epóxi pura, condição sem envelhecimento (a) P1 e (b) P2.

A Figura 63 mostra o gráfico típico de força (N) x deslocamento (mm) para o ensaio de resistência ao cisalhamento, para as placas 1 e 2, de amostras de resina epóxi pura. Foi possível observar que a inclinação das curvas se manteve constante em um primeiro estágio, até valores de carga de aproximadamente 2000 N. Em um segundo estágio, após esse valor de carregamento, a inclinação das curvas diminuiu suavemente. E, em um terceiro estágio, quando a carga atingiu valores próximos a 3200 N, pôde se dizer que o comportamento passou a ser não-linear. As curvas de todos nanocompósitos produzidos com P1 e P2 podem ser visualizados no APÊNDICE A.

Após o teste de normalidade (*Normality Test*), verificou-se que os conjuntos de dados para o limite de resistência seguem uma distribuição normal, exceto as amostras com 1,0% m/m MWCNT obtidas com P2. Os testes de normalidade podem ser visualizados no APÊNDICE B.

A ANOVA foi realizada em todos os conjuntos de dados com distribuição normal, já a análise Kruskal-Wallis ANOVA foi realizada no conjunto de dados não-normais. Todas as análises podem ser visualizadas no APÊNDICE C. A partir do teste *Tukey*, com um intervalo de confiança de 95%, foi possível concluir que existem diferenças significativas (sinal igual a 1) entre os valores médios obtidos nas amostras produzidas com P1. Um aumento na resistência ao cisalhamento aparente de aproximadamente 9%, 12% e 14% foi observado para as concentrações de MWCNT de 0,25%, 0,50% e 1,0% m/m, respectivamente.

Não houve aumento na resistência ao cisalhamento das juntas adesivadas com o acréscimo dos nanotubos de carbono após processo de dispersão utilizando P2. Para um intervalo de confiança de 95%, as médias das amostras obtidas não apresentaram diferenças significativas (sinal igual a zero).

Esta placa impôs uma alta taxa de cisalhamento nas misturas. Como mencionado anteriormente, os menores diâmetros de furo de P2 foram responsáveis pelo dobro da taxa de cisalhamento de P1. Esta é a única diferença entre os demais parâmetros, e assumiu-se que este maior cisalhamento pode ser responsável pela diferença encontrada em relação à resistência ao cisalhamento entre as duas placas (DOS REIS *et al.*, 2022). As maiores taxas de cisalhamento efetuadas por P2 podem ter gerado danos aos nanotubos, como desintegração, enrugamento ou outros defeitos, causando prejuízo nas propriedades mecânicas (BISHT; DASGUPTA; LAHIRI, 2018; GHALEB; MARIATTI; ARIFF, 2014) desse material, o que pode ter contribuído para a ausência de melhoria no desempenho dos materiais produzidos com esta placa. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras com 1,0% m/m de MWCNT, Figura 64, corroboraram essa hipótese.



Figura 64 – Defeitos no nanotubos de carbono em uma amostra de 1,0% m/m MWCNT-epóxi.

Observou-se aglomerados de nanotubos de carbono sobre as faces cisalhadas dos corpos de provas produzidos com as misturas de MWCNT. É bem conhecido que a

qualidade da dispersão e a força da interface entre enchimento e matriz são fatores-chave para determinar as propriedades dos nanocompósitos (HAN *et al.*, 2019), produzindo materiais com alto desempenho mecânico. Os aglomerados são, portanto, resultado de uma dispersão relativamente imperfeita, realizadas em ambas as placas. A alta viscosidade da resina epóxi (ZHANG; HUANG; WANG, 2021) e a alta área superficial dos CNT (RAZAVI *et al.*, 2018) também são fatores que contribuem para a formação desses aglomerados. O resultado desta agregação é uma redução na performance de adesão contribuindo para resultados de desempenho inferiores aos encontrados na literatura, como o aumento de 11% na resistência a tração com o acréscimo de 0,5% de MWCNT relatados por (ROY; PETROVA; MITRA, 2018). Incrementos nos valores de resistência ao cisalhamento de até 20% foram citados por (HAN *et al.*, 2019) para uma concentração de CNT de 0,375% em massa e uma boa dispersão dos nanotubos na resina mostrada através de imagens de MET. Aglomerados de nanotubos de carbono em uma amostra de nanocompósito com 1,0% m/m MWCNT, visualizados em uma imagem de MET, são mostrados na Figura 65, e suportam essa discussão.



Figura 65 – Aglomerados de nanotubos de carbono em uma amostra de 1,0% m/m MWCNT-epóxi.

A falha observada nas faces cisalhadas foi do tipo mista, havendo regiões de falha coesiva (falha no adesivo) e regiões de falha adesiva (adesivo em apenas uma face dos aderentes) em todas as concentrações. Segundo (PETRIE, 2007), a maior parte da tensão de cisalhamento está localizada nas extremidades da sobreposição. Em

uma junta de cisalhamento feita com aderentes relativamente finos e flexíveis, como as usadas neste trabalho, pode haver uma tendência de distorção da área adesivada. Esta distorção causa tensão de clivagem nas extremidades da junta e a força da articulação pode ser consideravelmente prejudicada, o que explica a falha adesiva observada nas extremidades. As setas verde e laranja, na Figura 66, mostram as regiões de falha coesiva e adesiva, respectivamente, e que podem ser observadas em todas as concentrações. As setas pretas indicadas nas Figuras 67 a 70 mostram os aglomerados das estruturas de carbono.

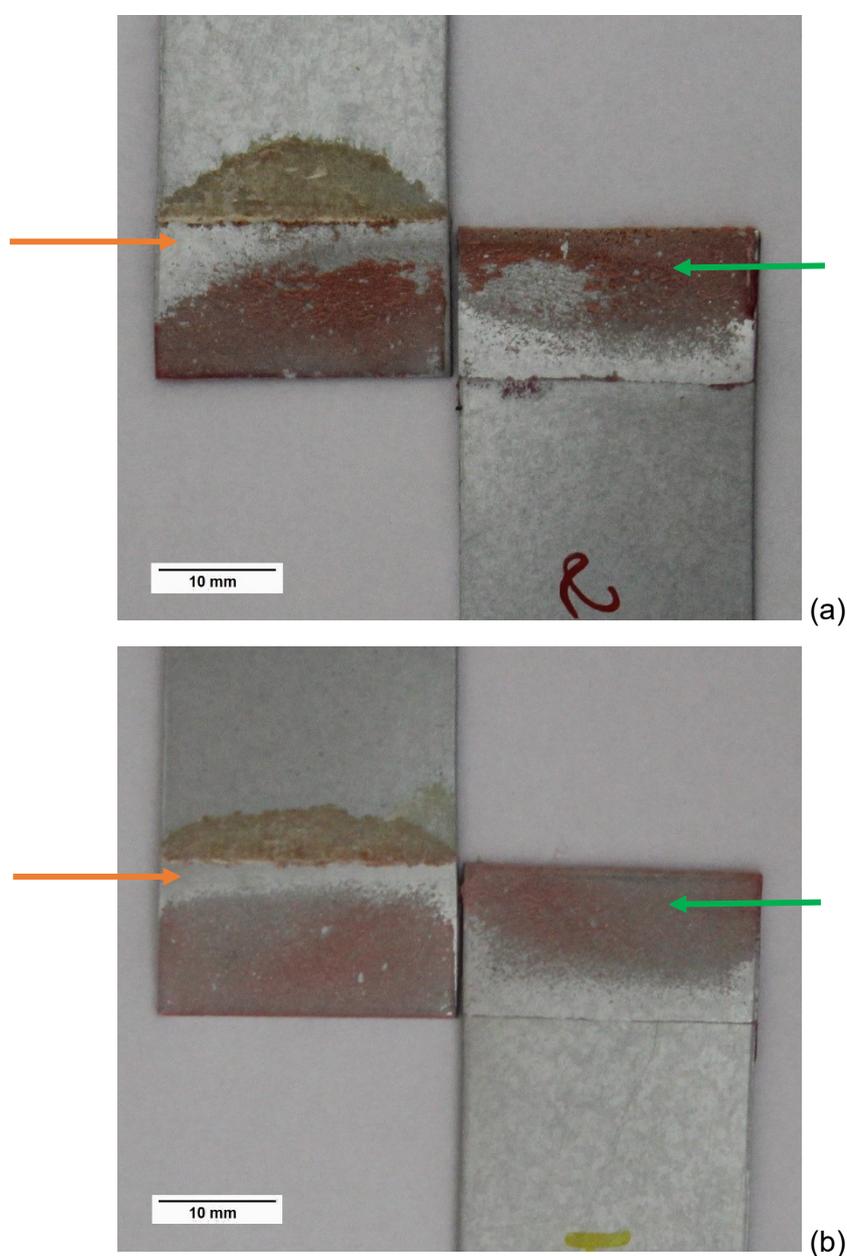


Figura 66. Face cisalhada com epóxi puro a novo (a) P1 (b) P2.

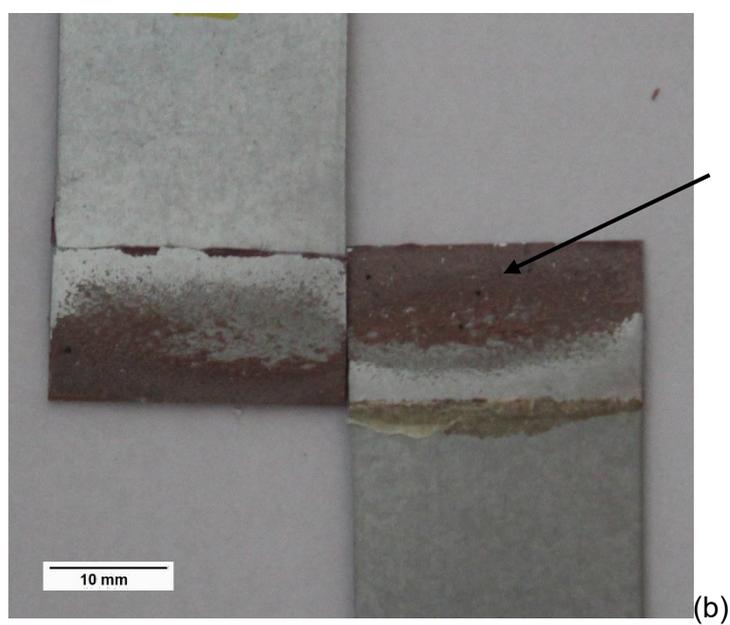
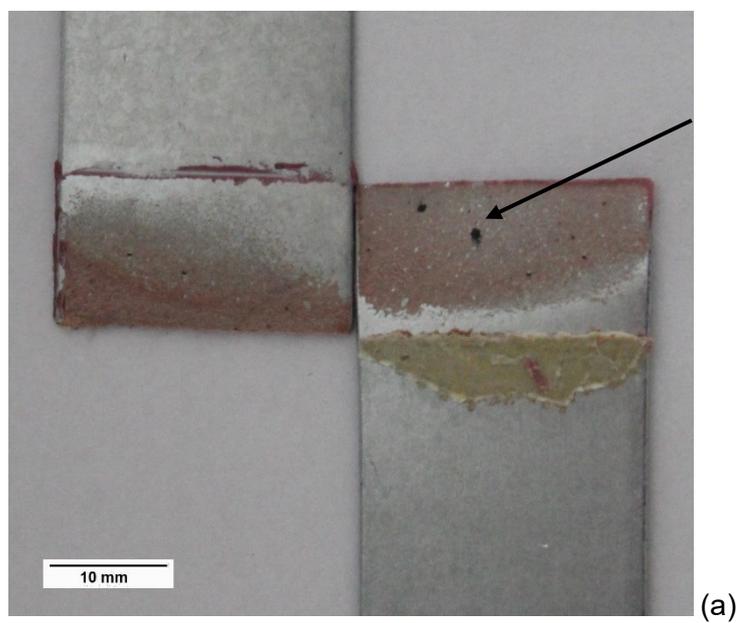


Figura 67. Face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.

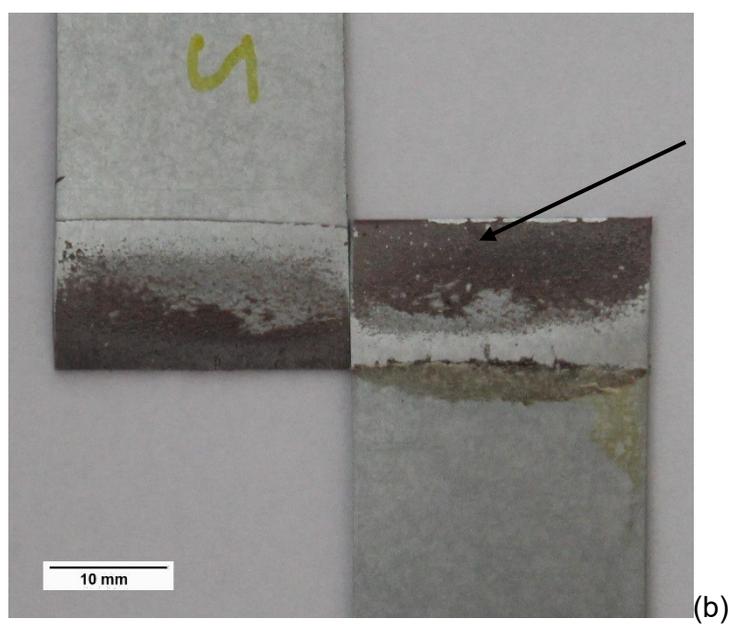
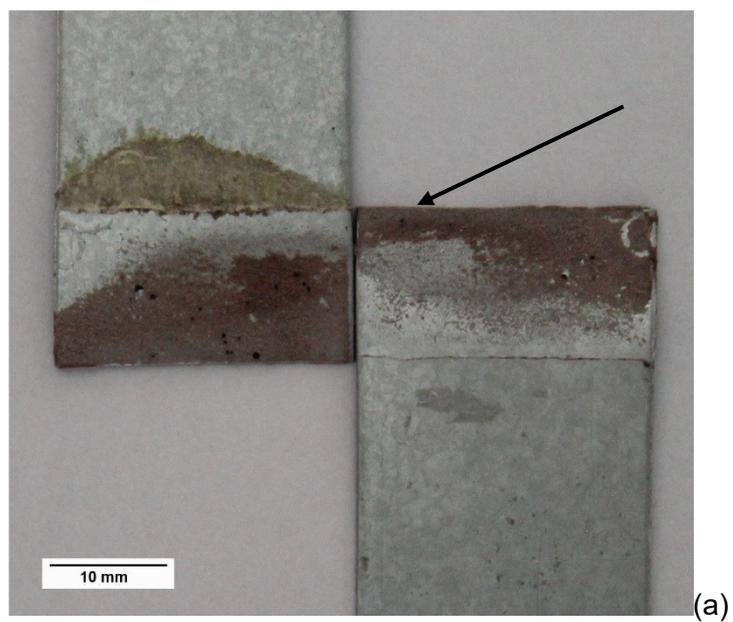


Figura 68. Face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.

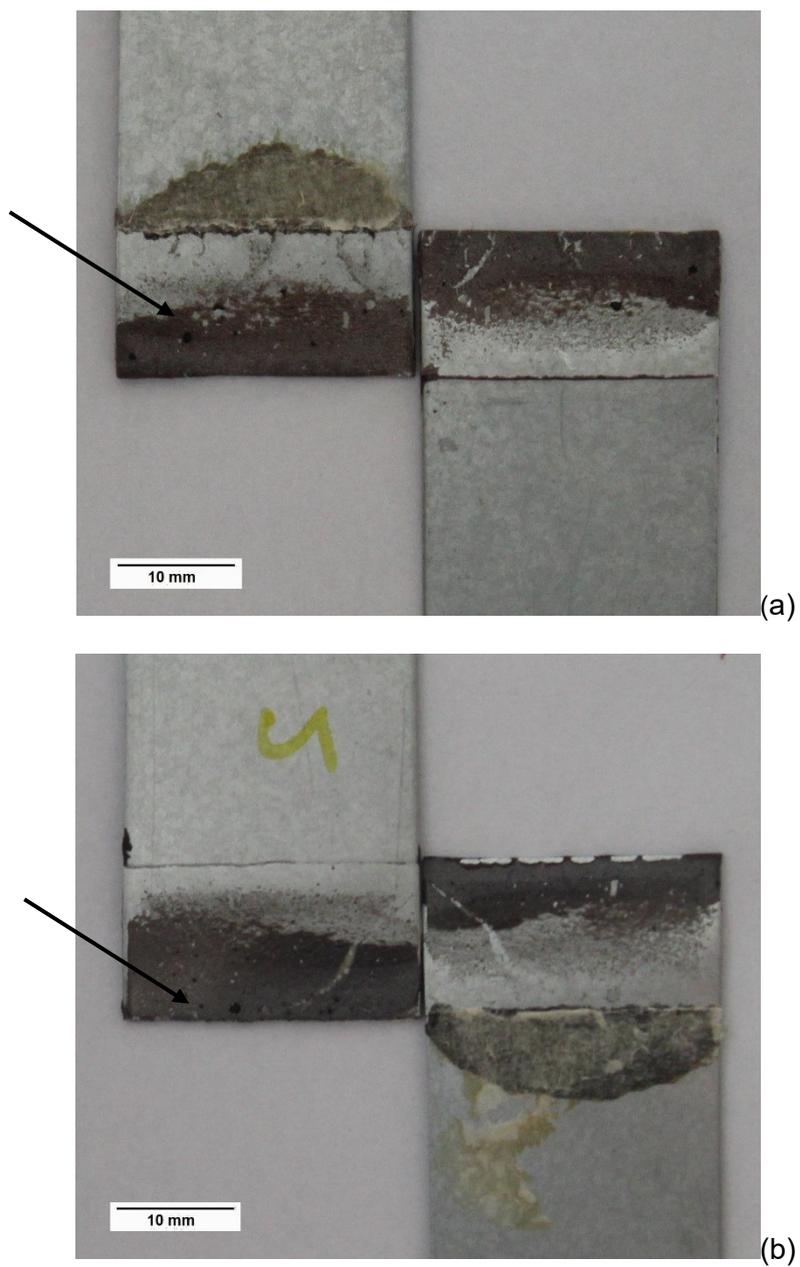


Figura 69. Face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.

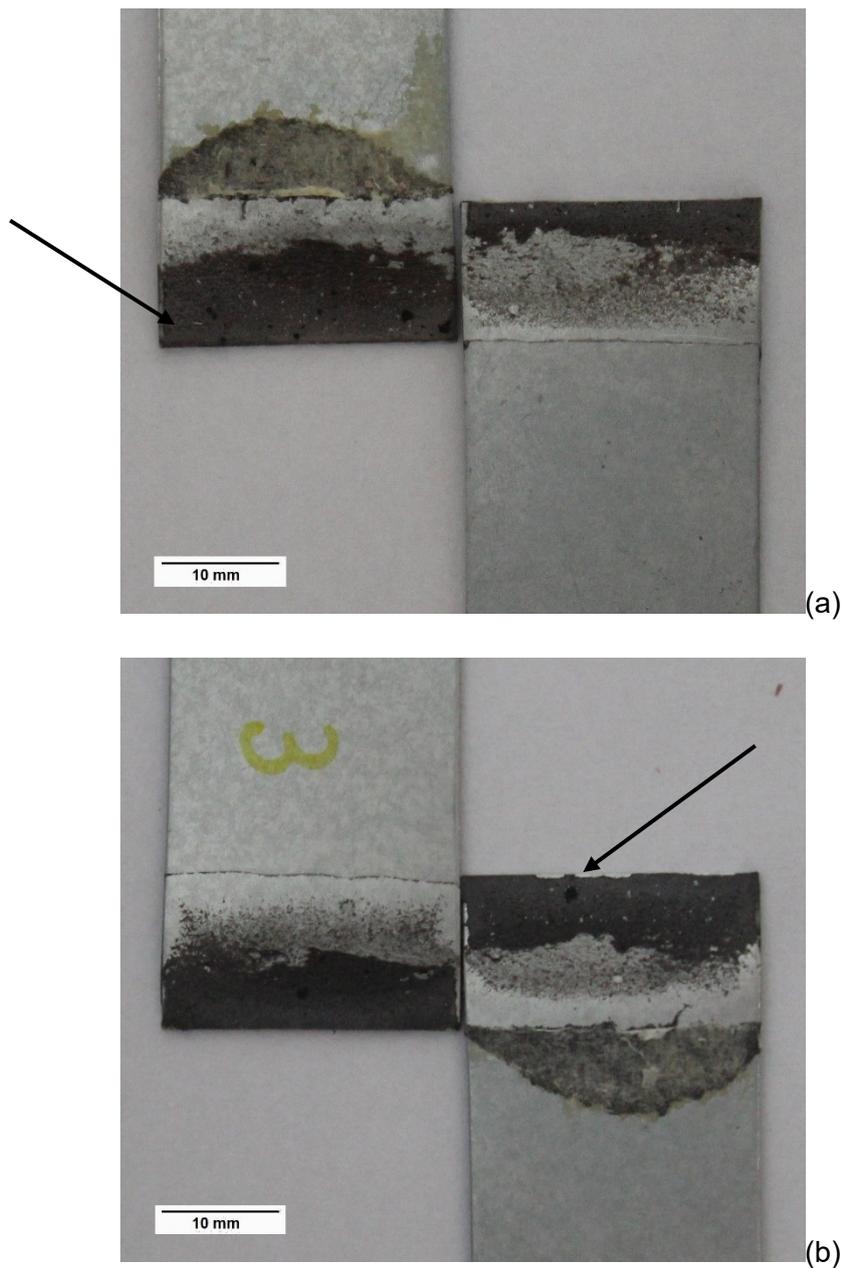
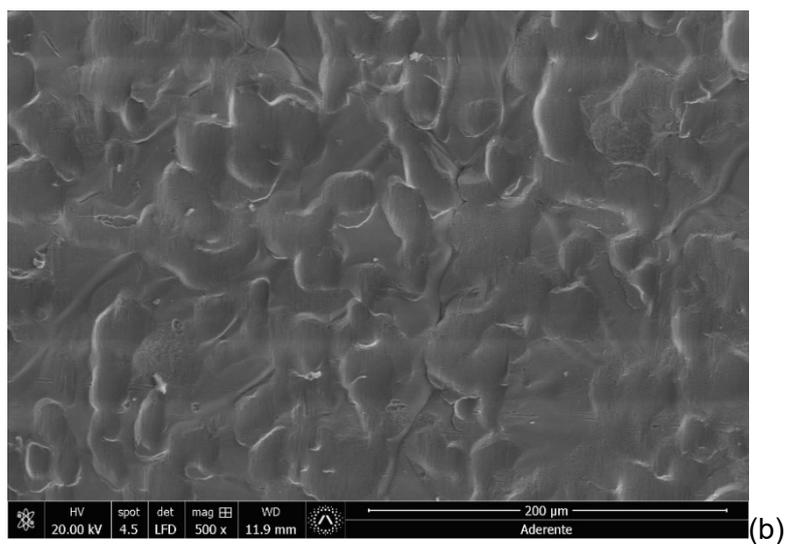
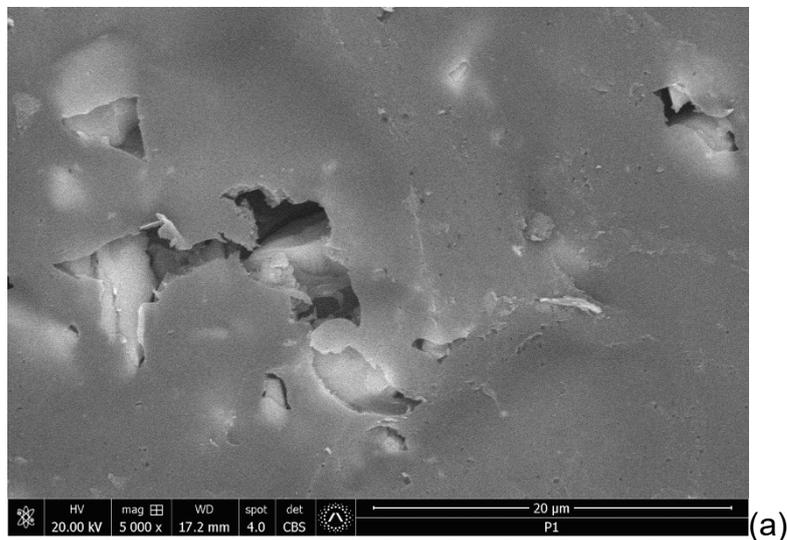


Figura 70. Face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas sobre a superfície das juntas após o ensaio de cisalhamento mostram a característica da falha adesiva ocorrida nas extremidades. A Figura 71-a mostra a face do aderente na qual há predominância de adesivo, com aspecto liso (HAN *et al.*, 2019) semelhante à um deslizamento de material, indicativo de falha adesiva na região. Na outra face do aderente, Figura 71-b, é possível notar o substrato, sem a presença de adesivo e na Figura 71-c, uma face do substrato, não submetida ao ensaio, mostrando a microestrutura do revestimento em zinco.

Este comportamento foi observado em todas as concentrações estudadas, de ambas as placas, conforme pode ser observado nas faces cisalhadas apresentadas anteriormente.



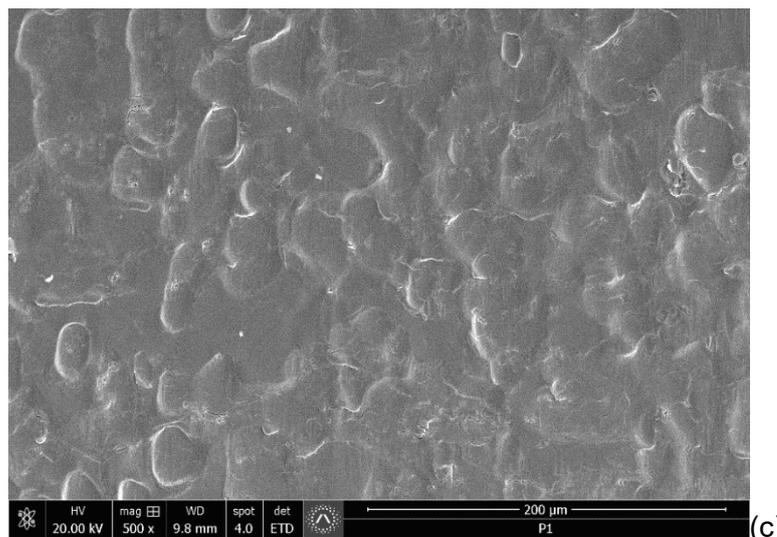


Figura 71. MEV da região de falha adesiva (a) face com adesivo (b) face aderente pós teste (c) substrato virgem.

Nas Figuras 72 a 76 a seguir são mostradas as superfícies das regiões de falha coesiva (adesivo em ambas as faces dos aderentes) após o ensaio de cisalhamento das amostras condicionadas a temperatura ambiente, com aumento de 5000x. Segundo (NADERI; EBRAHIMI, 2021), um comportamento de falha misto, caracterizado pela morfologia frágil/dúctil foi observada nas amostras de resina epóxi pura, Figuras 72 (a-b). Apesar do modo de falha misto, foi possível observar uma diferença na morfologia das amostras produzidas com as diferentes placas. As amostras produzidas com P1 (Figura 72-a) apresentaram comportamento dúctil predominante, indicadas por círculos vermelhos, enquanto um comportamento mais susceptível à falha frágil foi evidenciado nas amostras produzidas com P2 (Figura 72-b), caracterizado pelas maiores estruturas falhadas coesivamente e indicadas por retângulos pretos.

Constatou-se que a variação nas taxas de cisalhamento apresentou relação com as mudanças de morfologia. O menor cisalhamento de P1 contribuiu para uma maior uniformidade de tensões dentro do adesivo. Os maiores resultados de resistência ao cisalhamento encontrados nesta placa quando comparados aos de P2 corroboraram esta afirmação.

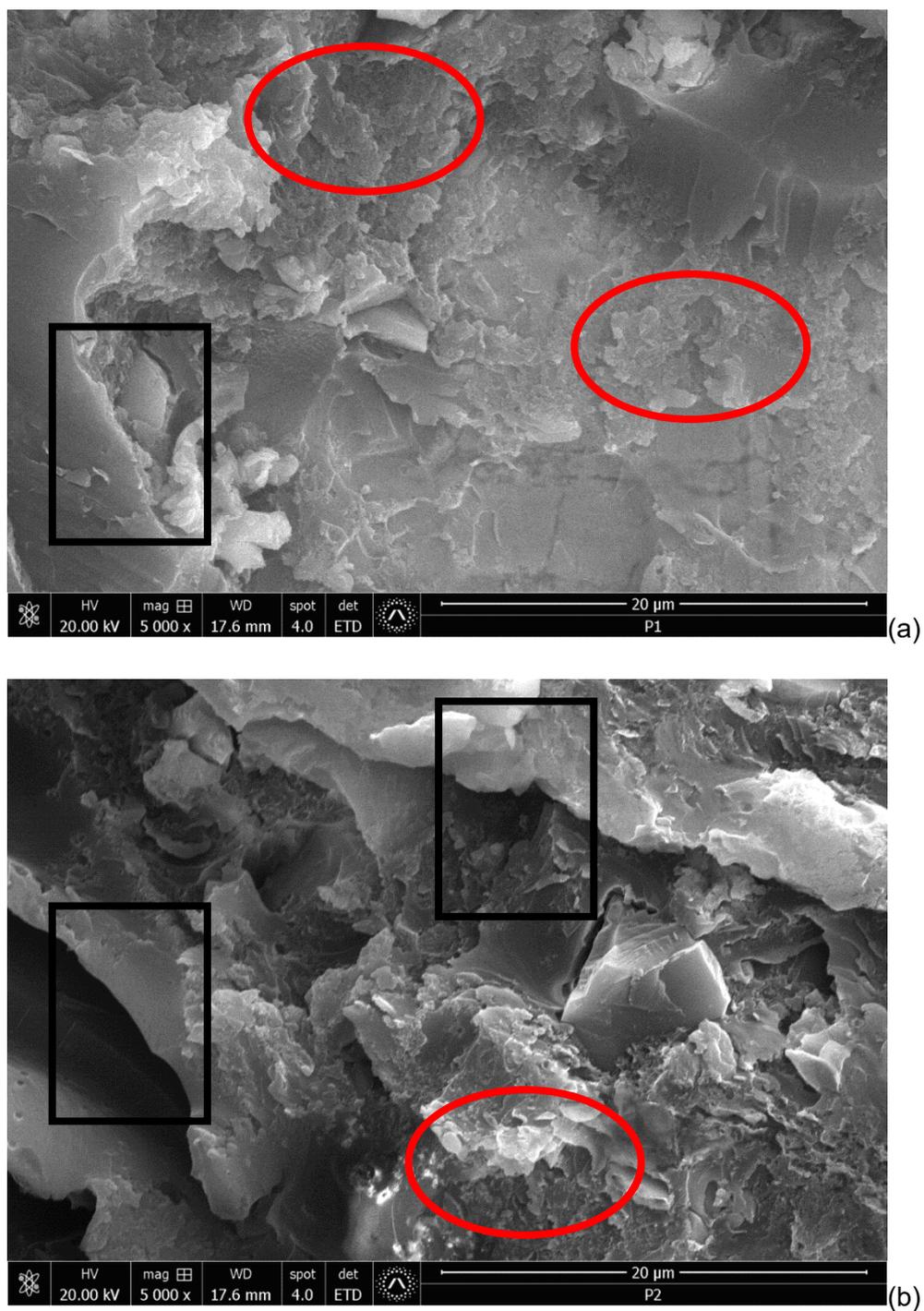


Figura 72. MEV da face cisalhada com epóxi puro a novo (a) P1 (b) P2.

Ao avaliar a influência da adição de nanotubos de carbono na condição a novo, percebeu-se pouca ou nenhuma alteração com o acréscimo de 0,1% m/m de MWCNT. Permaneceu o comportamento misto frágil/dúctil, com predominância de menores estruturas (círculos vermelhos), características de comportamento dúctil, na morfologia de P1 e maiores estruturas (retângulos pretos), características de

comportamento frágil, em P2. Como relatado por (NADERI; EBRAHIMI, 2021; RAZAVI *et al.*, 2018), a adição de nanotubos de carbono aumenta a rugosidade da superfície de fratura. Esta característica pode estar relacionada ao aumento da resistência ao cisalhamento das amostras produzidas com P1, em especial nas concentrações de 0,25%, 0,5% e 1,0% m/m MWCNT. A presença de vazios, por sua vez, gerados dentro da matriz epóxi durante o processo de cura (ZHANG; HUANG, 2021b), e intensificados pelas maiores tensões causadas por P2 podem ter enfraquecido as propriedades do material produzido nesta condição.

A redução da T_g , observada principalmente nas misturas com 0,5 e 1,0% m/m de MWCNT produzidas com P1 é outro fator que aumentou a mobilidade desses nanocompósitos, contribuindo também para a redução da fragilidade e consequente aumento da resistência ao cisalhamento. Esse aumento da mobilidade para os nanocompósitos com 1,0% m/m MWCNT produzidos com P2 não foi suficiente para compensar a concentração de tensões envolvida durante o cisalhamento, não havendo melhoria nas propriedades mecânicas nesses materiais.

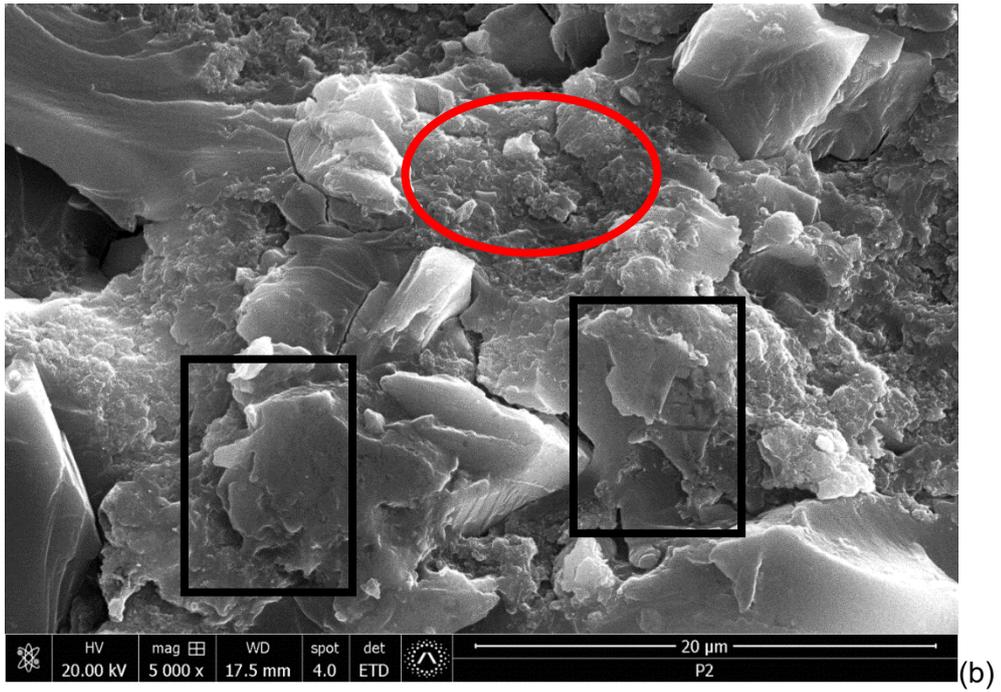
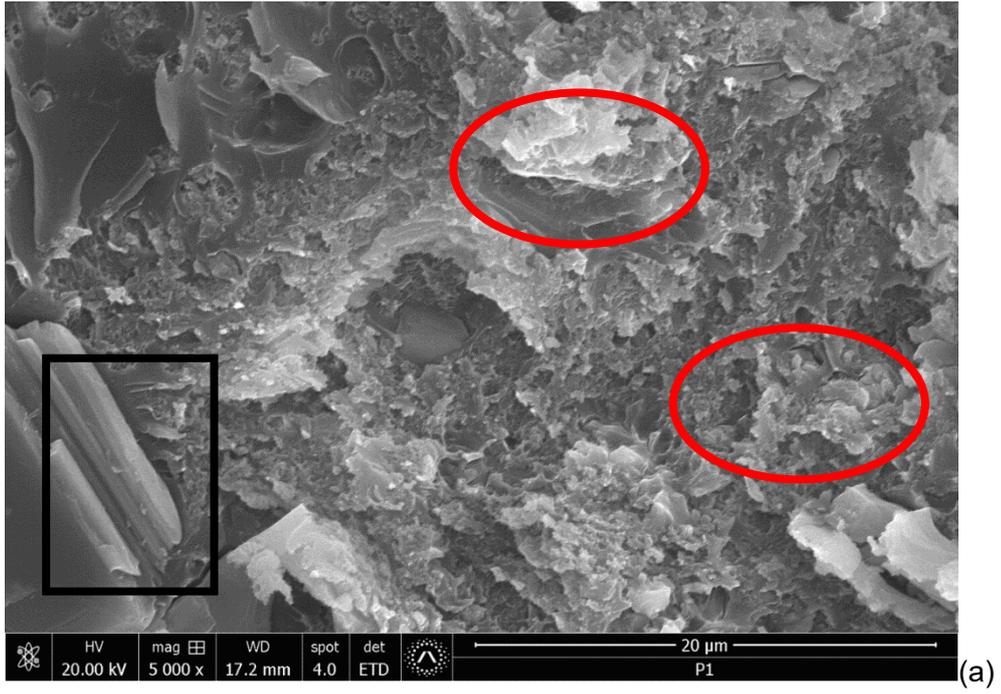


Figura 73. MEV da face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.

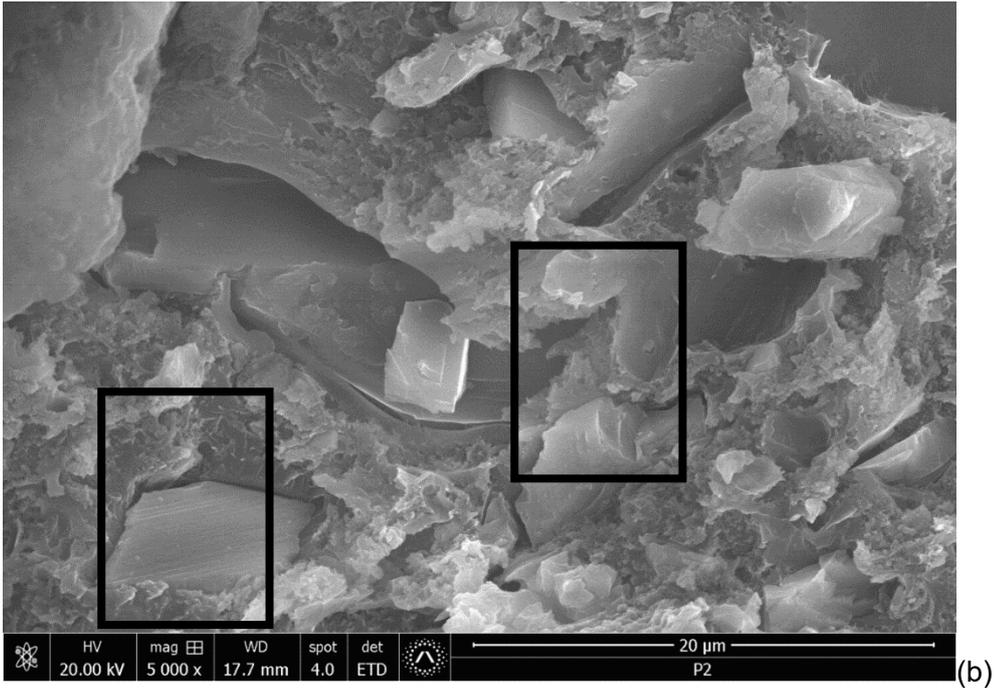
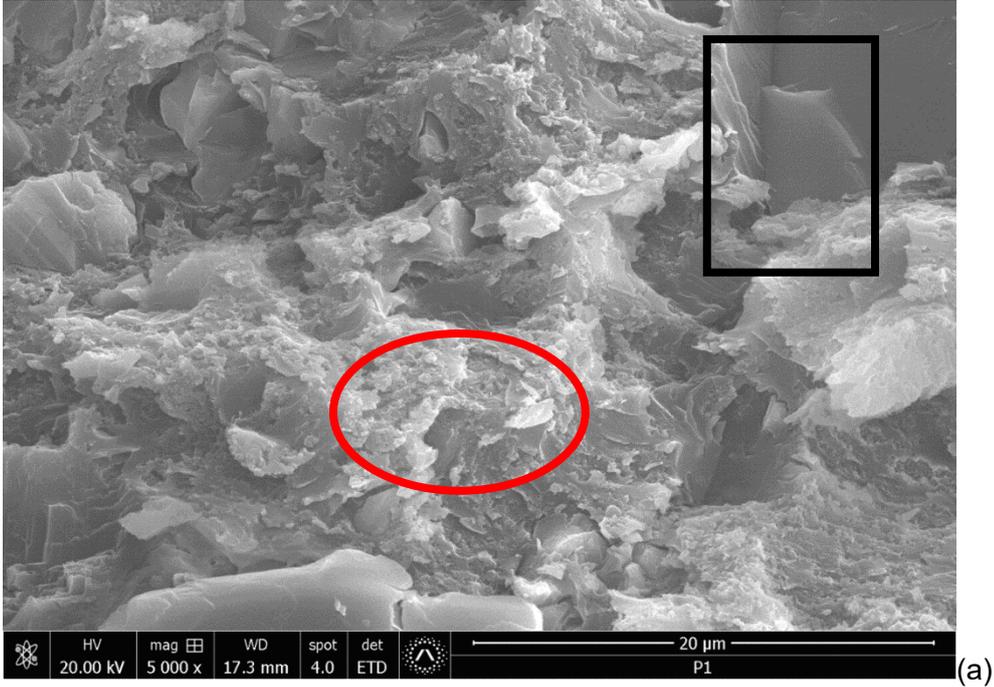


Figura 74. MEV da face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.

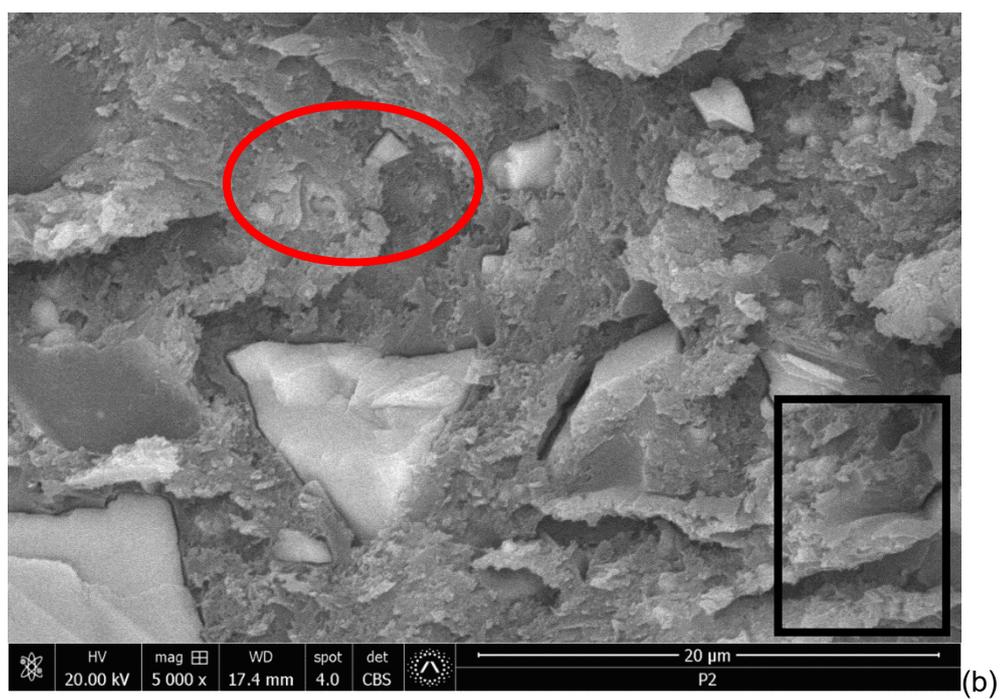
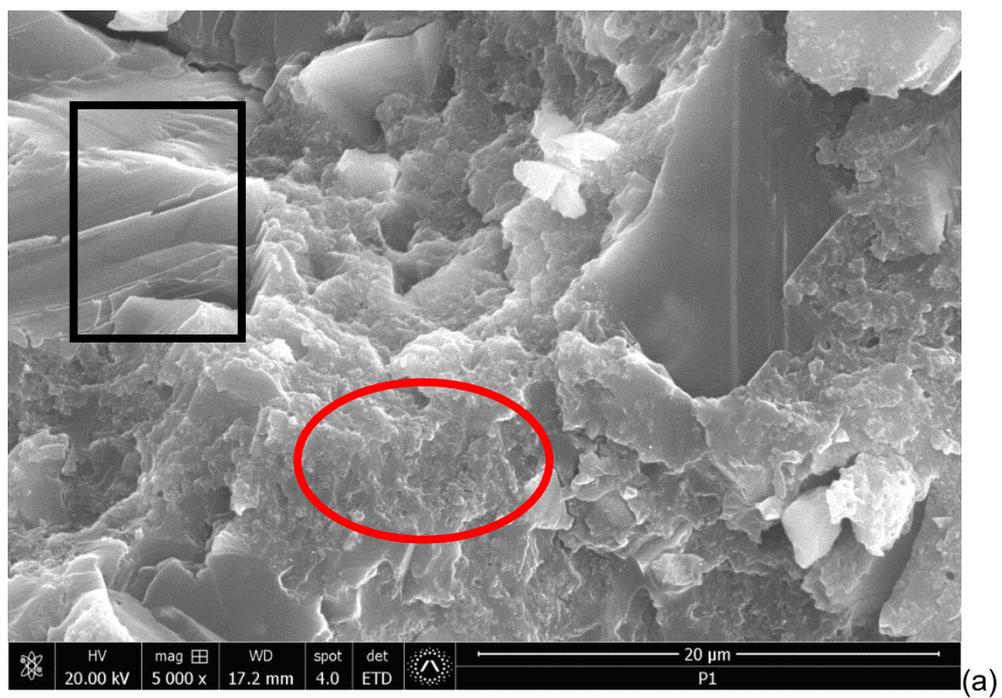


Figura 75. MEV da face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.

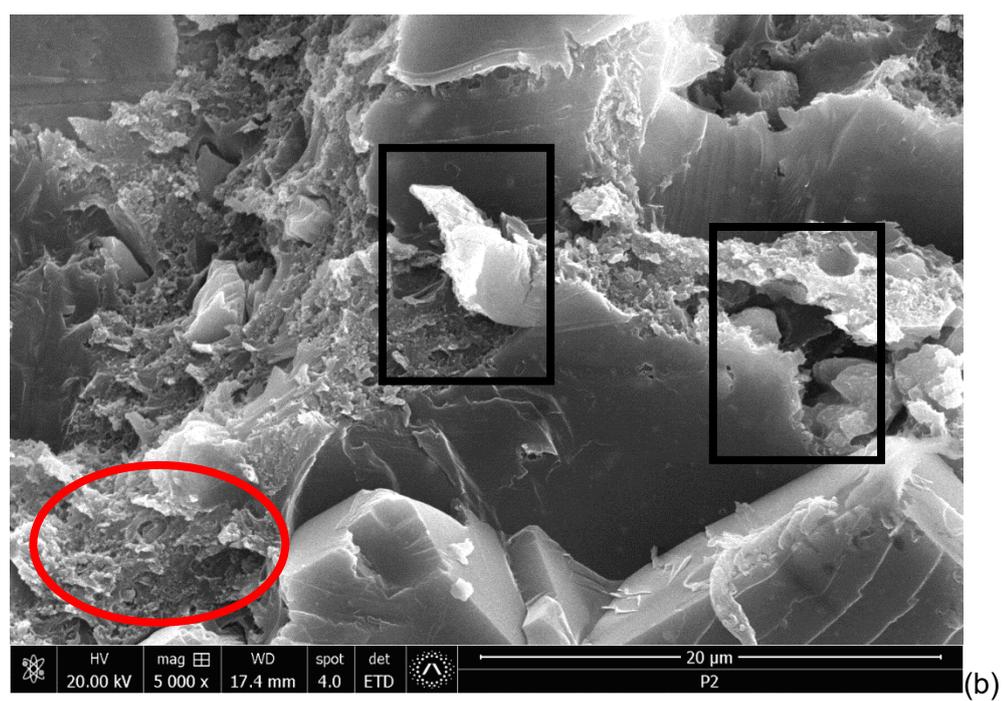
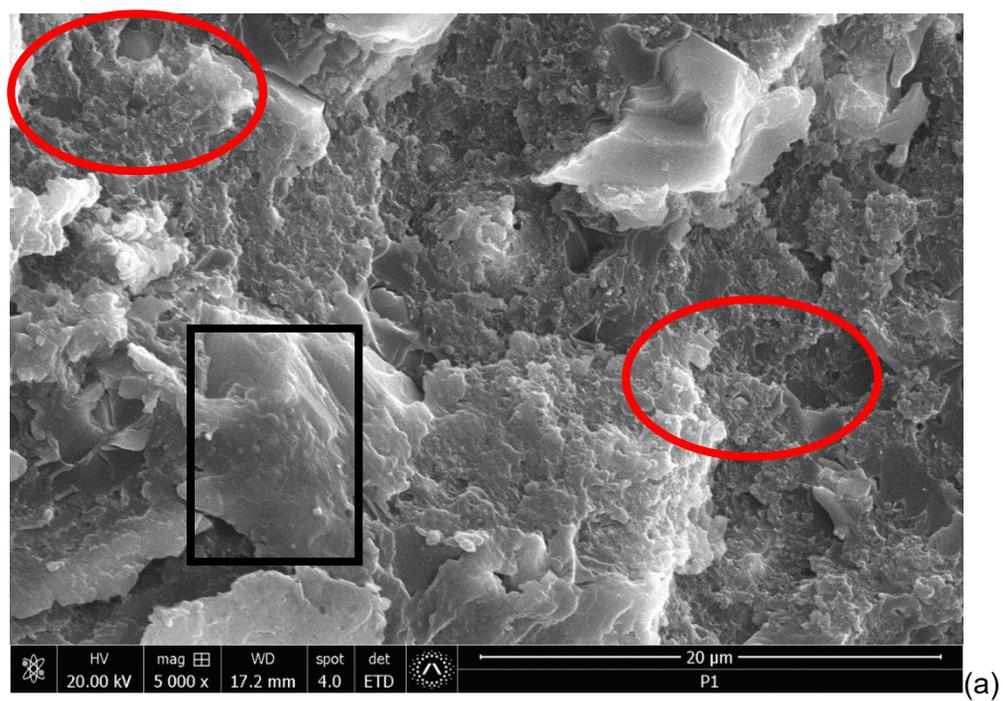


Figura 76. MEV da face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi a novo (a) P1 (b) P2.

4.1.3.2. Resistência ao cisalhamento após 500 h em 100 °C

A Tabela 18 e Figura 77 mostram os dados obtidos após o envelhecimento em 500 h de exposição a 100 °C. A inclinação das curvas se manteve constante até aproximadamente 1500 N. Após valores próximos a 3000 N, o comportamento passou a ser não-linear. Os deslocamentos médios na fratura permaneceram similares aos valores médios de deslocamento da condição não envelhecida. As curvas dos nanocompósitos produzidos com P1 e P2 podem ser visualizados no APÊNDICE A.

Após o teste de normalidade (*Normality Test*) para os valores de limite de resistência, constatou-se que todos os conjuntos de dados seguem uma distribuição normal. A partir da ANOVA e teste Tukey, com um intervalo de confiança de 95%, as médias encontradas não foram significativamente diferentes, não havendo variação da resistência ao cisalhamento com o aumento da concentração de nanotubos de carbono em relação à resina pura, em ambas as placas estudadas. A similaridade na intensidade do pico em 1606 cm^{-1} , que corresponde à alteração da vibração de estiramento de C-C do anel benzênico e é indicativo de oxidação, pode corroborar esses resultados. Os testes de normalidade e ANOVA podem ser visualizadas nos APÊNDICES B e C, respectivamente.

Tabela 18. Valores obtidos no ensaio de resistência ao cisalhamento aparente após 500 h de envelhecimento a 100 °C.

Concentração de nanotubos de carbono (%)		0	0,1	0,25	0,5	1
Limite de resistência (MPa)	P1	13,5±0,6	13,8±0,4	13,1±0,4	12,7±0,3	13,3±0,7
	P2	14,3±0,3	14,2±0,6	15,3±1,0	14,3±0,5	14,9±0,7
Deslocamento na fratura (mm)	P1	6,4±0,7	5,8±0,8	4,6±0,9	4,3±0,3	5,7±0,7
	P2	7,6±0,3	7,4±0,4	6,9±0,6	6,3±0,7	6,4±0,4

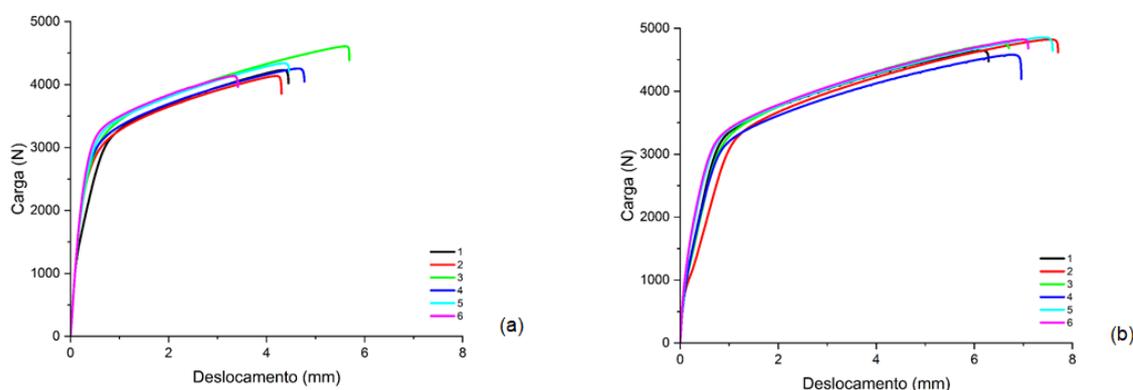


Figura 77. Gráfico típico do ensaio de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 e (b) P2

Em todas as concentrações estudadas, a falha observada nas faces cisalhadas também foi do tipo mista, havendo regiões de falha adesiva, principalmente nas extremidades dos corpos de prova e regiões de falha coesiva, situadas no centro das faces cisalhadas, indicadas por setas laranja e verde, respectivamente, na Figura 78. As falhas possuem as mesmas características daquelas observadas nas amostras sem envelhecimento relatadas no tópico anterior.

Assim como nas amostras sem envelhecimento, observou-se sobre as faces cisalhadas das juntas preparadas com as misturas de MWCNT e envelhecidas após 500 h a 100 °C, de ambas as placas, aglomerados ou agregados de nanotubos de carbono, indicados por setas pretas nas Figuras 79 a 82.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura na região da falha coesiva podem ser visualizadas nas Figuras 83 a 87. Após o período de envelhecimento a 100°C, é possível verificar que as fissuras se propagam livremente, indicando a fraca capacidade do epóxi puro e das misturas com MWCNT em evitar a propagação de rachaduras, que é a típica fratura frágil de epóxi. Esta semelhança nas estruturas confirma os resultados sem incrementos na resistência ao cisalhamento aparente com o acréscimo das nanoestruturas após o envelhecimento a 100 °C.

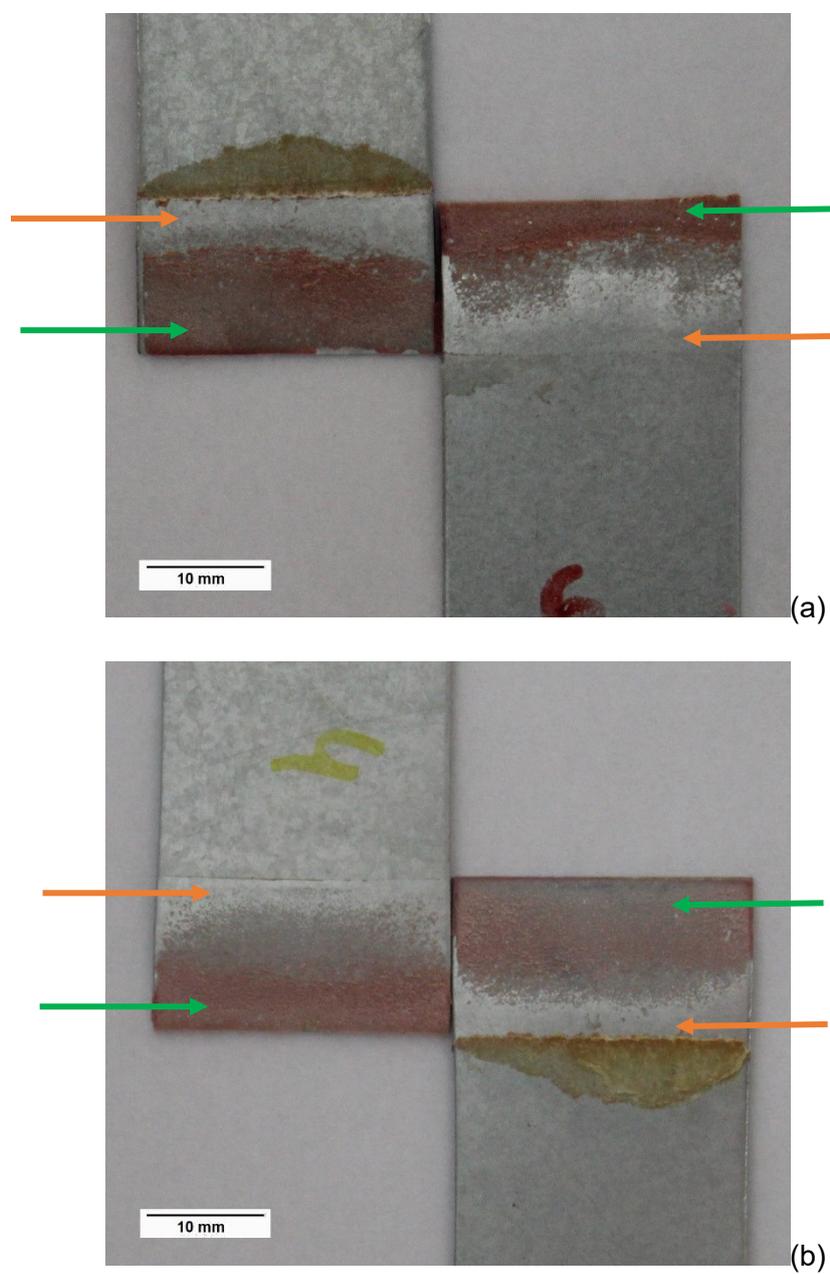


Figura 78. Corpo de prova de cisalhamento do epóxi puro após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.

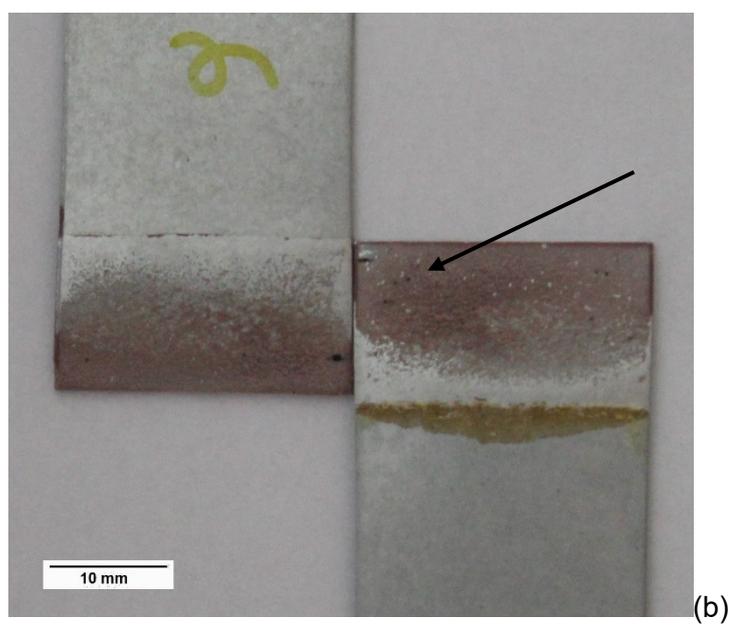
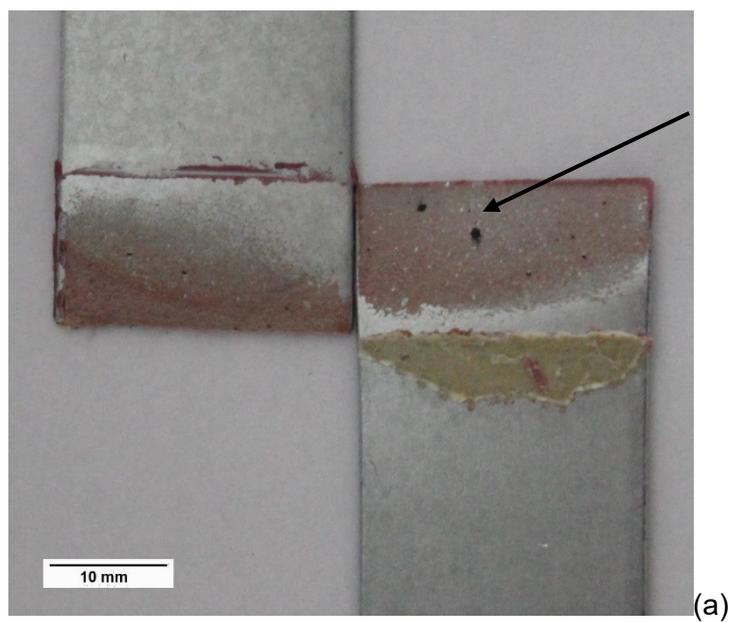


Figura 79. Corpo de prova de cisalhamento de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.

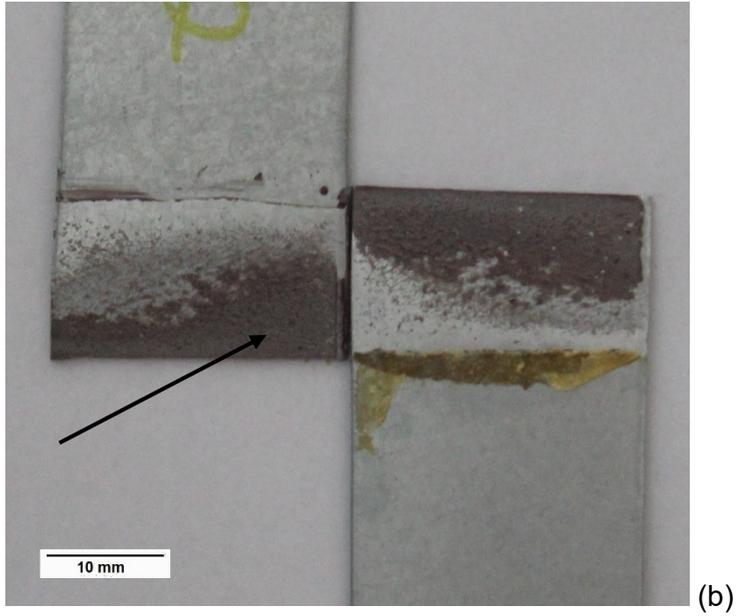
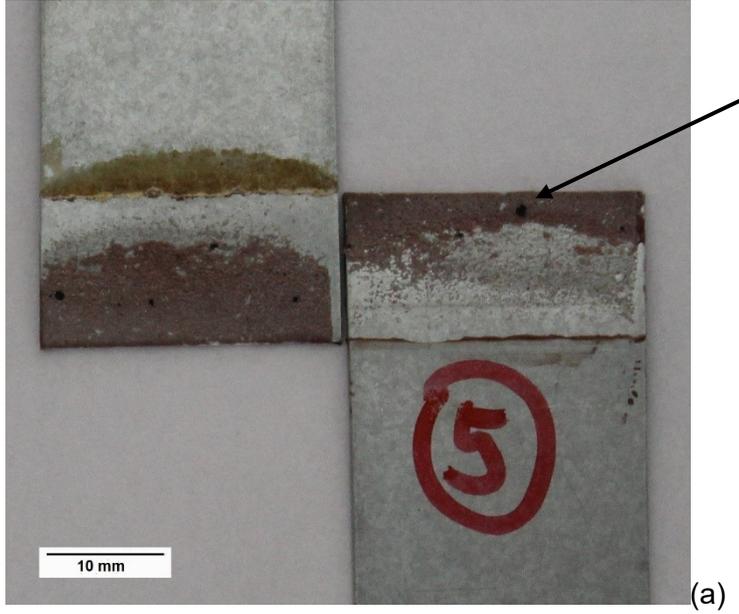


Figura 80. Corpo de prova de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.

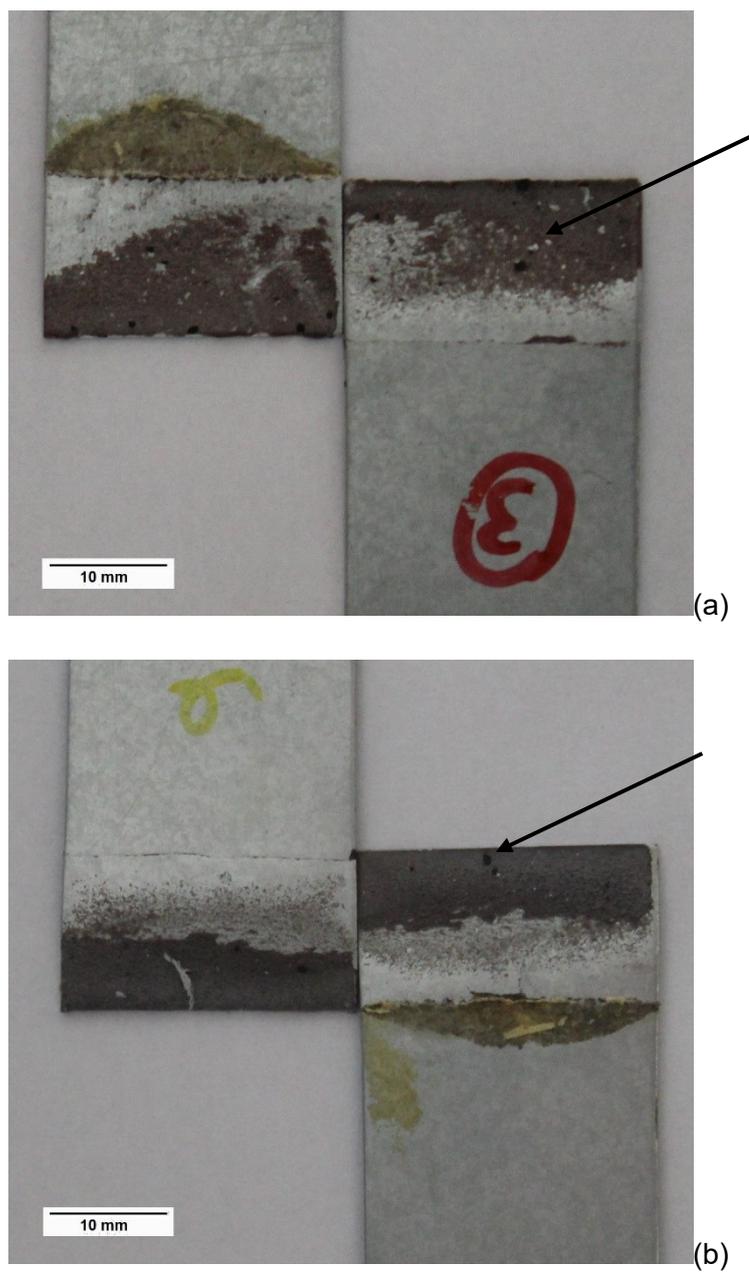


Figura 81. Corpo de prova de cisalhamento de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.

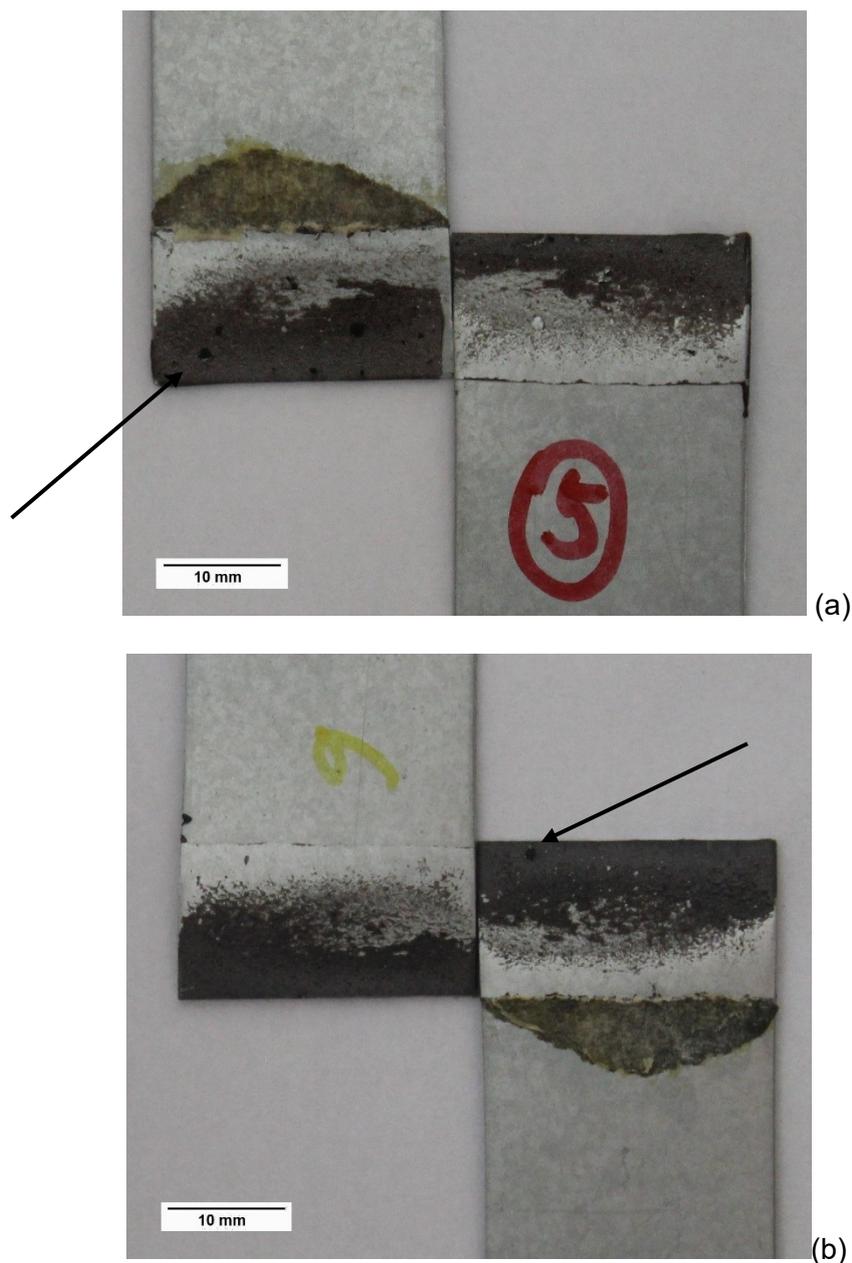


Figura 82. Corpo de prova de cisalhamento de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.

Em juntas de epóxi é possível observar alguns mecanismos ocorridos no decurso da fratura por cisalhamento. Um deles é o desvio do crescimento da fissura na camada adesiva. Este mecanismo pode ser eficaz para aumentar a resistência ao cisalhamento e a tenacidade de juntas adesivadas quando a colisão de microfissuras com os nanotubos de carbono são desviados de um caminho mais curto para um caminho mais longo, retardando a falha e com isso aumentando a resistência ao cisalhamento (RAZAVI *et al.*, 2018). Outro mecanismo relatado é a deformação plástica em torno das microfissuras. Segundo (RAZAVI *et al.*, 2018), a formação de

bandas de cisalhamento com deformação plástica fazem com que o crescimento de microfissuras e, conseqüentemente, a resistência ao cisalhamento e a tenacidade da junta podem aumentar. Entretanto, esses mecanismos são significativamente dependentes de uma distribuição uniforme das nanopartículas e a adesão entre elas e a matriz. Em todas as amostras envelhecidas foi possível verificar aglomerados dos CNT na matriz epóxi. Esses agregados ocorreram principalmente devido à alta energia de superfície das nanoestruturas (RAZAVI *et al.*, 2018). A presença desses aglomerados pode ter criado concentrações locais de tensão no adesivo. Essas concentrações locais, por sua vez, podem ter levado a um rápido progresso de danos na camada adesiva, reduzindo a resistência ao cisalhamento e a tenacidade das juntas adesivas formadas ainda que com a presença de microfissuras e bandas de cisalhamento, indicadas nas imagens de microscopia. A presença de vazios gerados dentro da matriz epóxi durante o processo de cura (ZHANG; HUANG, 2021b), podem novamente ter contribuído para a ausência de incremento das propriedades do material envelhecidas nesta condição.

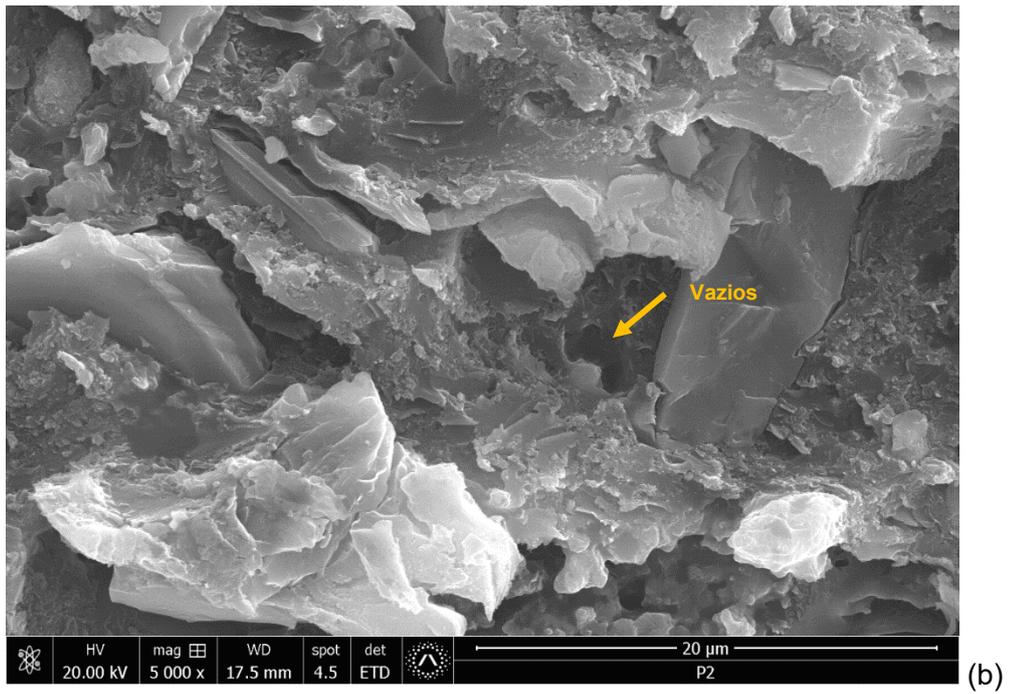
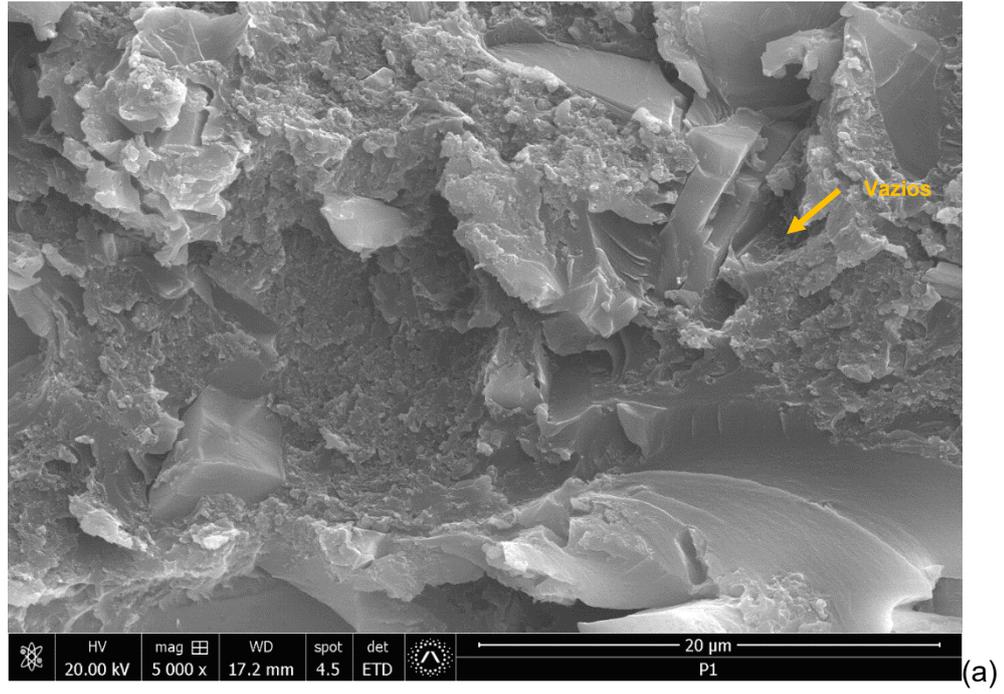


Figura 83. MEV da face cisalhada do epóxi puro após 500 h a 100°C (a) P1 (b) P2.

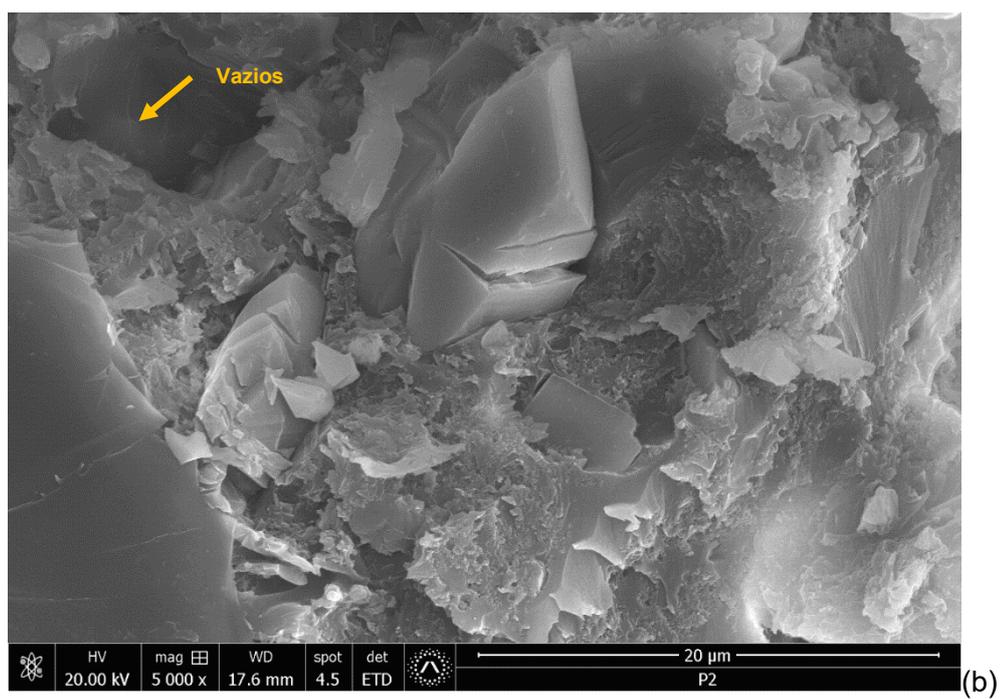
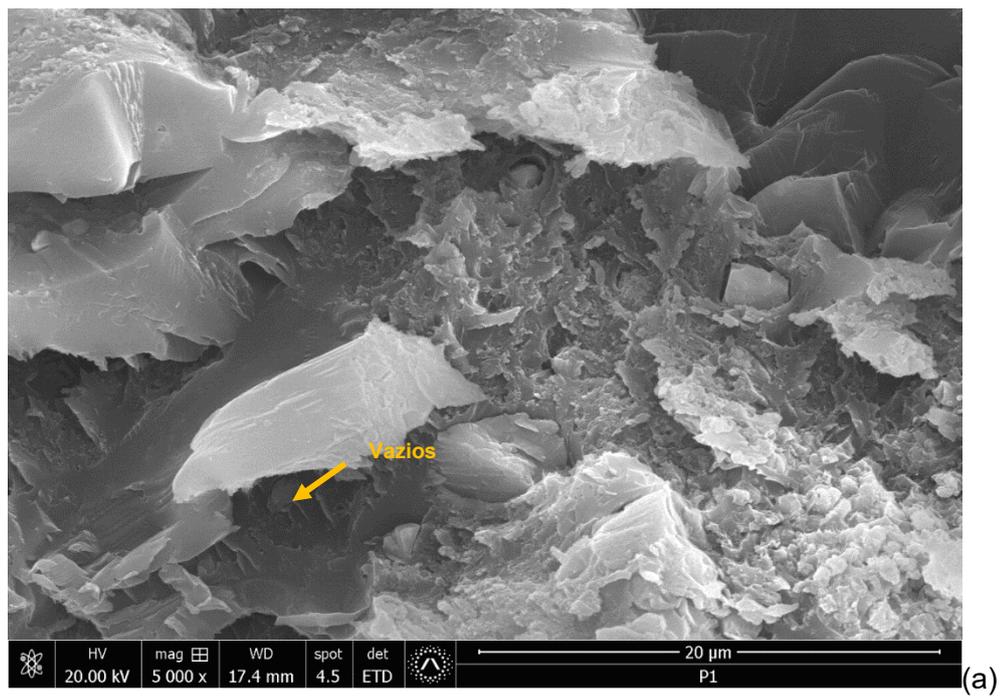


Figura 84. MEV da face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.

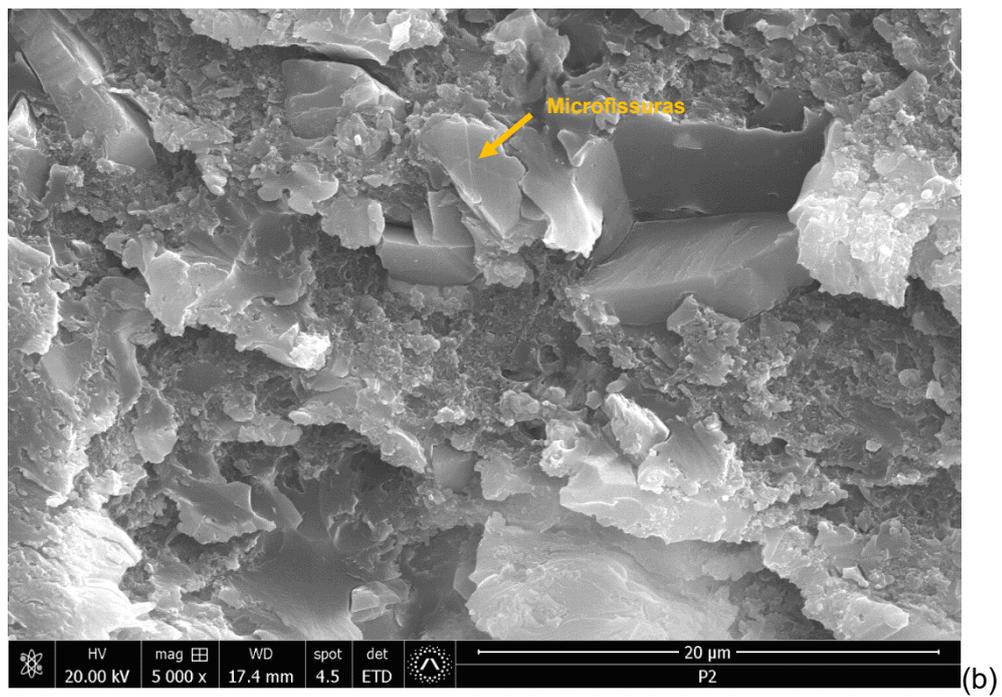
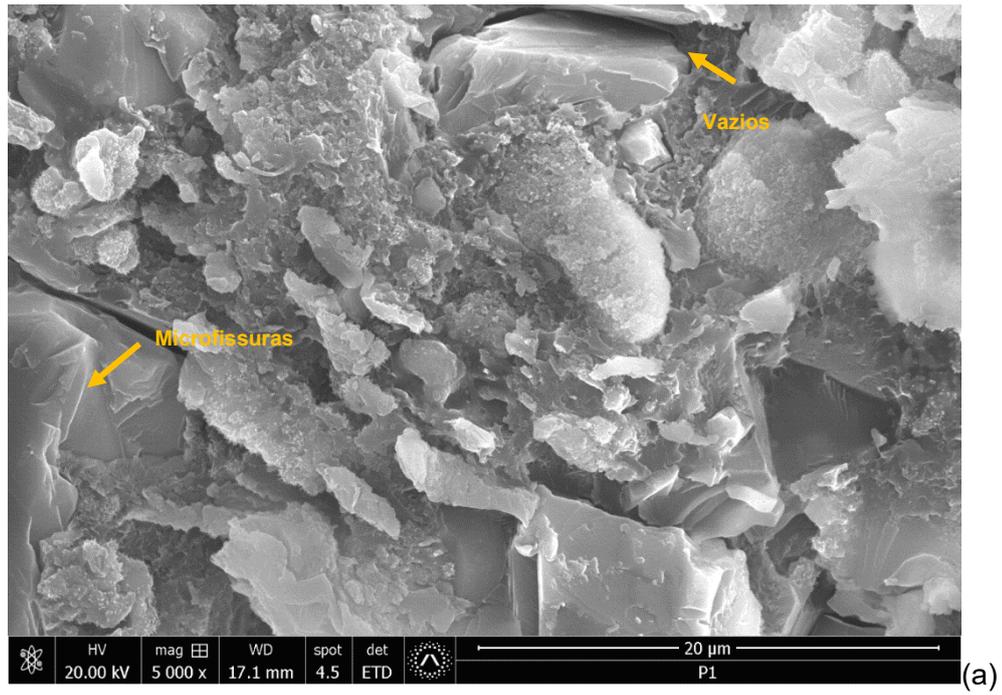


Figura 85. MEV da face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.

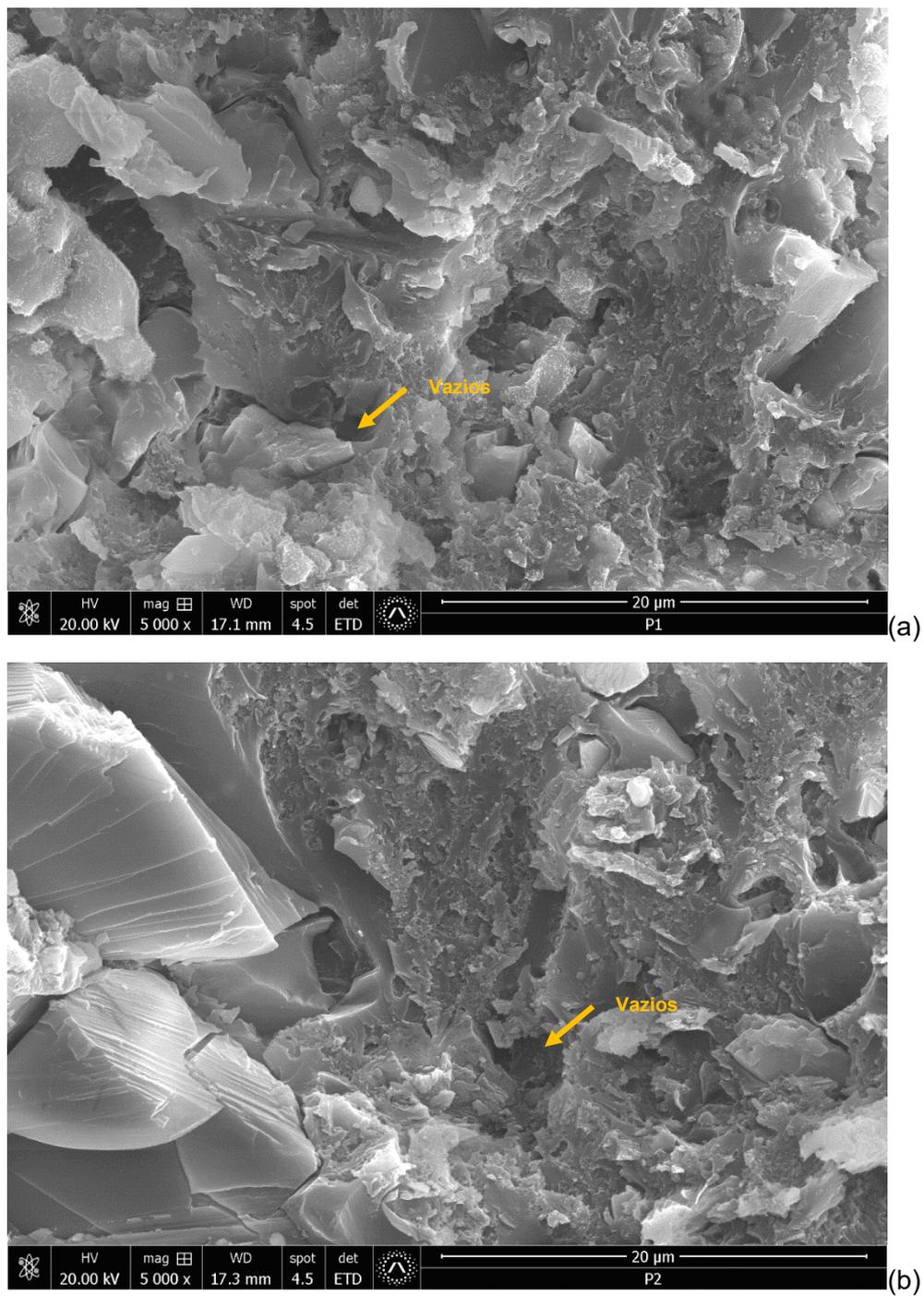


Figura 86. MEV da face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C(a) P1 (b) P2.

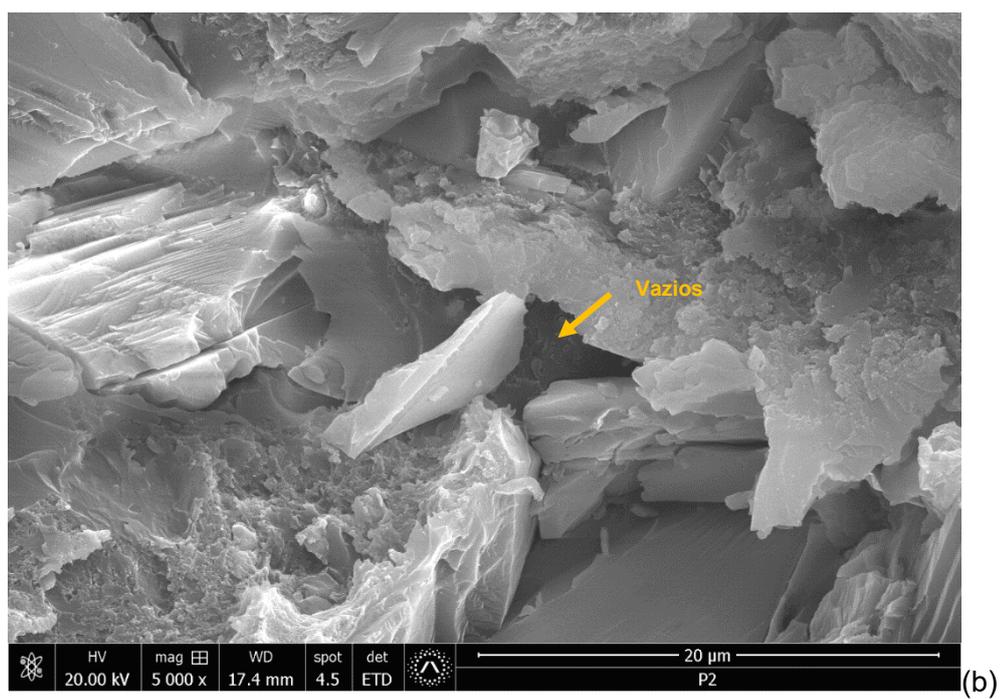
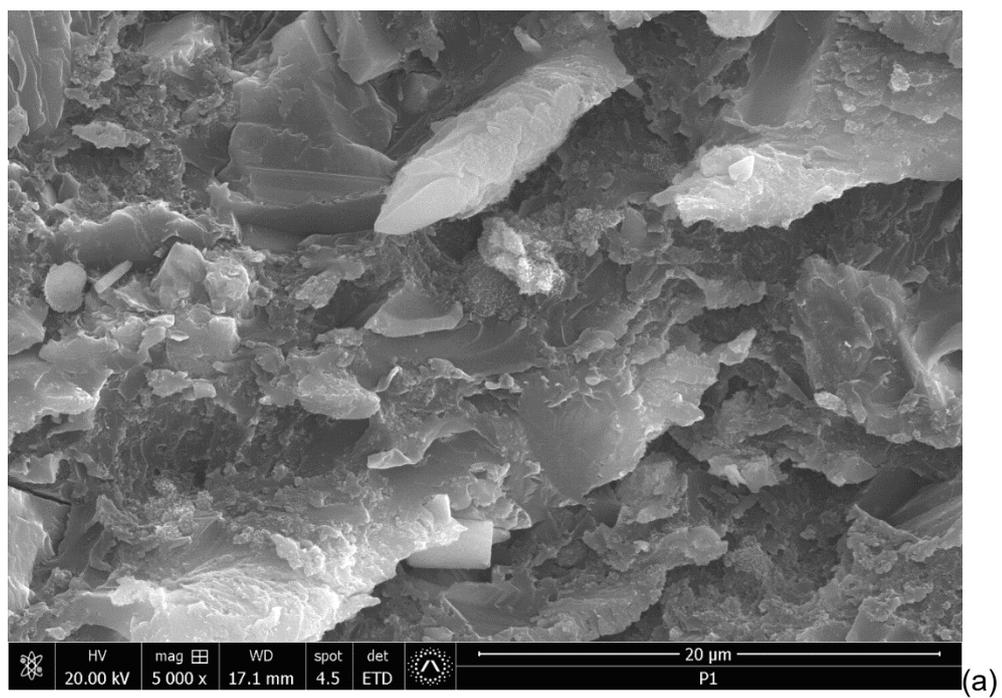


Figura 87. MEV da face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h a 100 °C (a) P1 (b) P2.

4.1.3.3. Resistência ao cisalhamento após 500 h em umidade

A Tabela 19 e Figura 88 resumem os resultados obtidos após o ensaio de cisalhamento das juntas adesivadas com os nanocompósitos produzidos com P1 e P2, após 500 h de envelhecimento em câmara úmida

Após o teste de normalidade (*Normality Test*), verificou-se que todos os conjuntos de dados de resistência ao cisalhamento seguem uma distribuição normal. Após a ANOVA e teste *Tukey*, observou-se que, para um intervalo de confiança de 95%, somente as médias das amostras com 1,0% m/m de MWCNT produzidas com P1 e 0,1% m/m de MWCNT produzidas com a Placa 2 são significativamente diferentes das amostras puras das respectivas placas. A inclinação das curvas se manteve constante até valores de cargas reduzidos, aproximadamente 1000 N, quando comparados às condições anteriores, havendo em seguida uma diminuição da inclinação. Após valores próximos a 2000 N, o comportamento passou a ser não-linear. Houve uma redução no deslocamento médio na fratura em ambas as placas. Os testes de normalidade e ANOVA podem ser visualizadas nos APÊNDICES B e C, respectivamente.

Tabela 19. Valores obtidos no ensaio de resistência ao cisalhamento aparente após 500 h de envelhecimento em câmara úmida

Concentração de nanotubos de carbono (%)		0	0,1	0,25	0,5	1
Limite de resistência (MPa)	P1	10,1±0,7	9,9±0,4	10,5±0,6	10,3±0,6	11,6±0,6
	P2	11,9±0,7	11,0±0,5	11,4±0,5	11,1±0,4	11,1±0,4
Deslocamento na fratura (mm)	P1	2,0±0,3	1,8±0,4	1,2±0,5	1,0±0,2	2,1±0,7
	P2	3,3±0,4	3,0±0,5	2,1±0,5	2,1±0,4	1,8±0,3

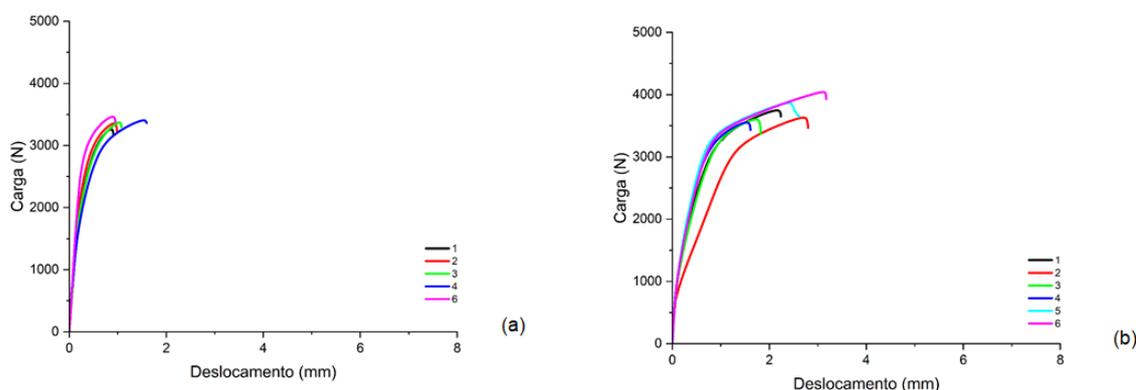


Figura 88. Gráfico típico do ensaio de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em umidade (a) P1 e (b) P2.

A incorporação de 1,0% m/m de MWCNT utilizando P1 correspondeu a um aumento na resistência ao cisalhamento aparente após envelhecimento em umidade de 15%. Apesar da diferença estatística observada nas amostras com 0,1% m/m MWCNT produzidas em P2, não houve nenhuma evidência de melhoria nas propriedades mecânicas nos nanocompósitos produzidos nesta placa. É sabido que adesivos formulados com resina epóxi, quando expostos a ambientes úmidos, atraem moléculas de água devido aos grupos polares presentes em suas cadeias poliméricas (SILVA, PATRÍCIA *et al.*, 2016). Os espectros de FT-IR mostraram um aumento na intensidade dos picos em 3300 cm^{-1} , indicativo da formação de grupos hidroxila nas amostras submetidas a esse processo de envelhecimento. A presença de moléculas de água pode reduzir as propriedades do epóxi, reversivelmente por plastificação, ou irreversivelmente se ocorrer hidrólise, causando rachaduras ou fissuras (KHAN, 2021; LETTIERI; FRIGIONE, 2012; SILVA, PATRÍCIA *et al.*, 2016).

A falha observada nas faces cisalhadas permaneceu do tipo mista, mas com um aumento das regiões de falha adesiva, devido à difusão da água pelas extremidades (NASCIMENTO *et al.*, 2021). As regiões de falha adesiva e coesiva são mostradas na Figura 89, através de setas laranja e verde, respectivamente.

Novamente, é possível observar sobre as faces cisalhadas das juntas preparadas com as misturas de MWCNT e envelhecidas após 500 h em câmara úmida, aglomerados ou agregados de nanotubos de carbono. Ainda que P2 seja responsável por maiores tensões de cisalhamento ainda foi possível ver grandes agregados nas faces das juntas produzidas com essa placa. Os aglomerados estão indicados por setas pretas nas Figuras 90 a 93.

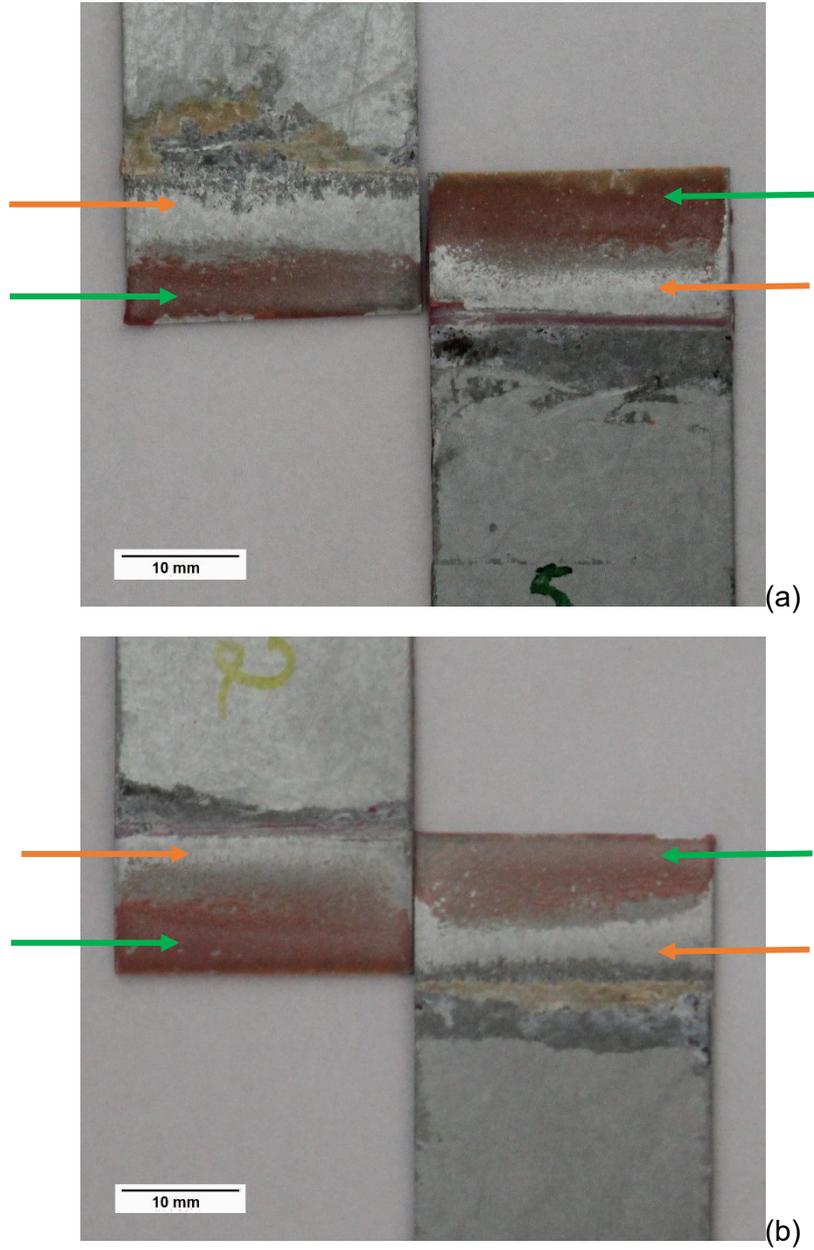


Figura 89. Corpo de prova de cisalhamento do epóxi puro após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

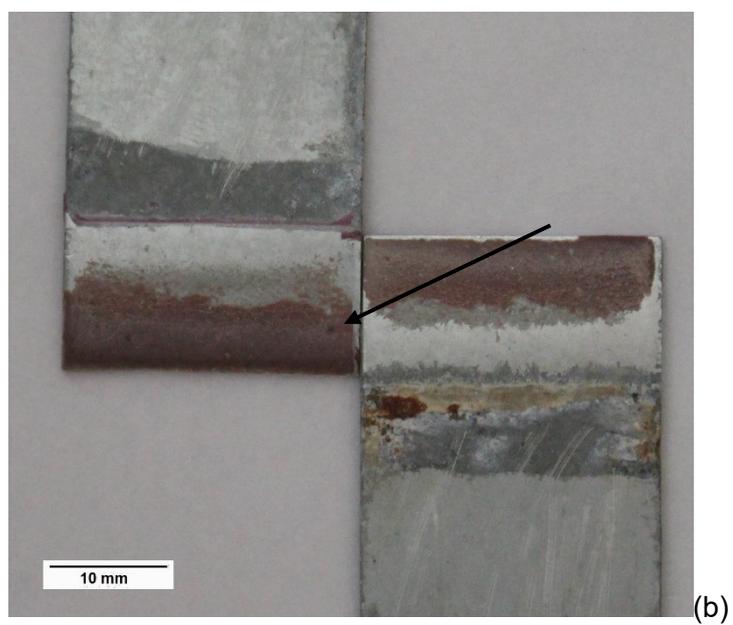
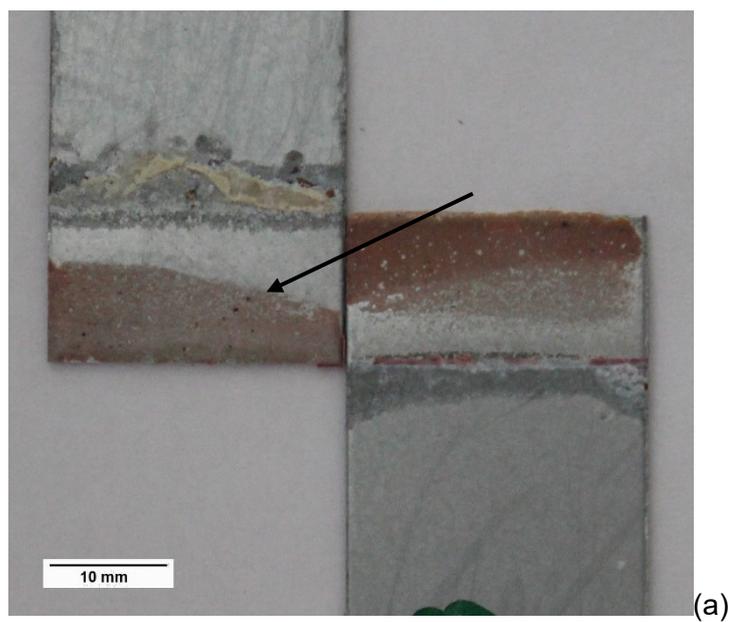


Figura 90. Corpo de prova de cisalhamento de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

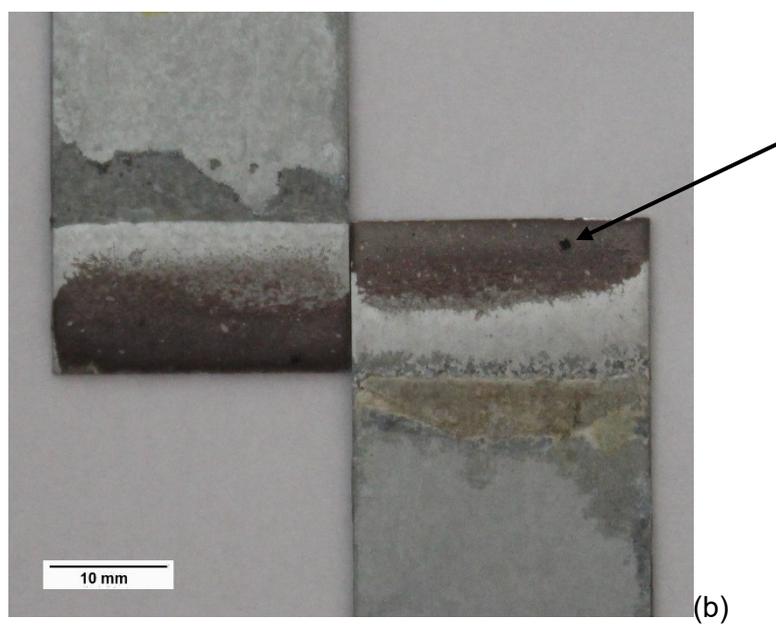
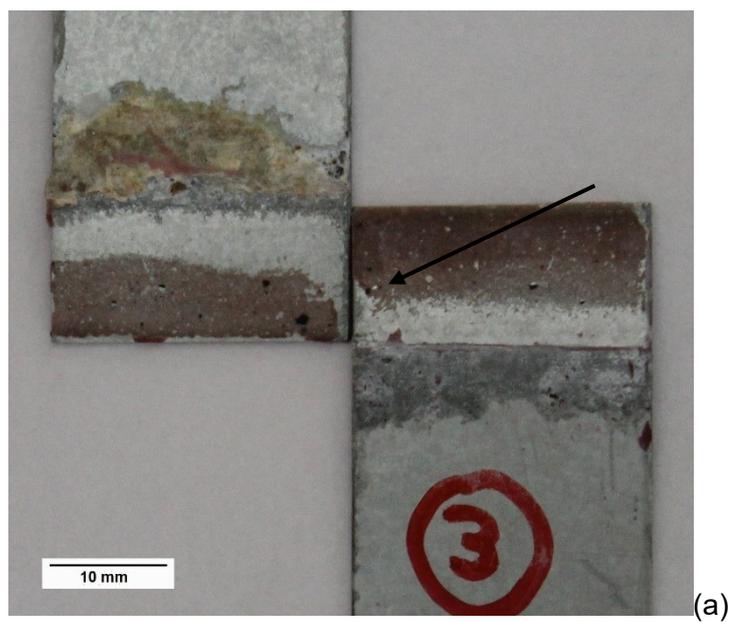


Figura 91. Corpo de prova de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1
(b) P2.

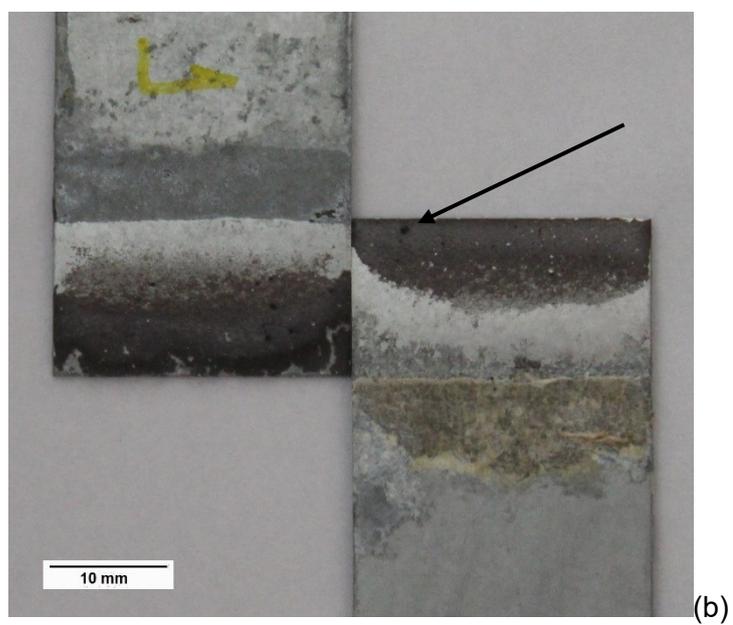
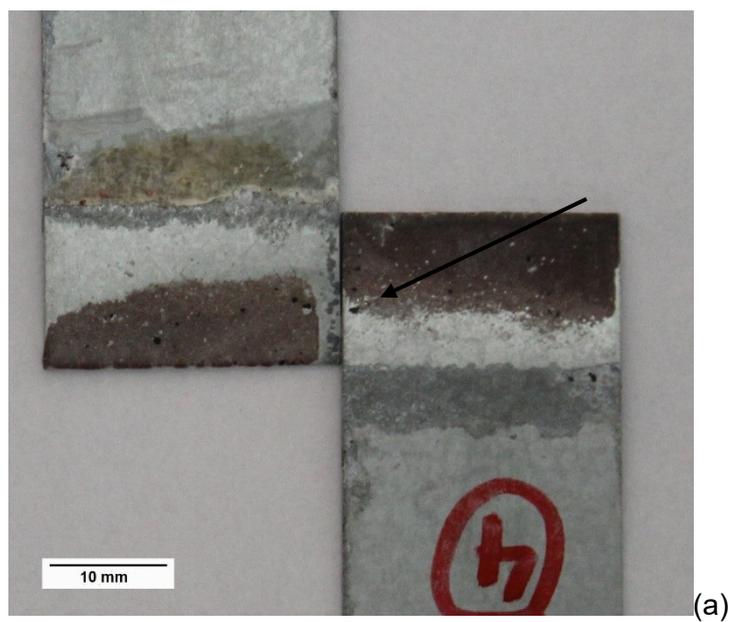


Figura 92. Corpo de prova de cisalhamento de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

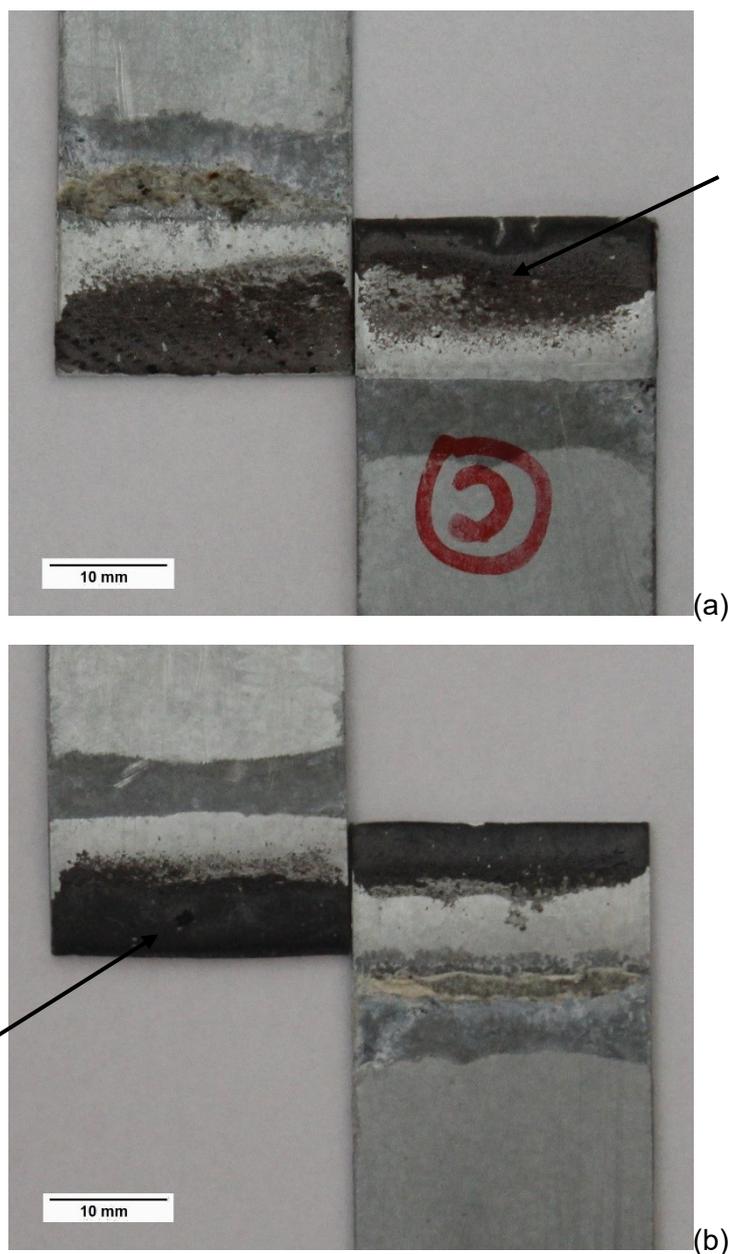


Figura 93. Corpo de prova de cisalhamento de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

As excelentes propriedades dos adesivos de base epóxi podem ser modificadas em função do meio ambiente, que muitas vezes atua como um agente degradante. Ambientes úmidos tem efeitos prejudiciais sobre os epóxis, levando a mudanças nas propriedades, como consequência de transformações físicas e/ou químicas. Adesivos epóxi expostos a um ambiente úmido absorvem água porque possuem grupos polares (OH^-) que atraem as moléculas de H_2O . Uma vez dentro, a água pode alterar as propriedades do polímero de forma reversível, por plastificação, ou irreversível, se

ocorrer hidrólise, havendo então rachaduras ou fissuras (LETTIERI; FRIGIONE, 2012).

A agressividade desse tipo de ambiente foi responsável por degradar de forma acentuada a resina epóxi das misturas, principalmente as produzidas com P2, confirmadas pelos menores valores do índice estatístico da resistência térmica (T_s) e pela redução da intensidade das ligações do anel oxirano em 815 cm^{-1} indicando ser este tipo de ambiente, uma das piores condições para as resinas curadas. Algumas características linhas de deformação (BAL; SAHA, 2017), devido à plastificação causada pela umidade, podem ser visualizadas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura na região da falha coesiva das amostras envelhecidas em câmara úmida, Figuras 94 a 98.

O acréscimo da resistência ao cisalhamento obtido nas amostras com 1,0% m/m MWCNT produzidas com P1 podem estar relacionados aos mecanismos propostos por (RAZAVI *et al.*, 2018), na qual os nanotubos de carbono adicionados aumentaram o caminho de colisão das fissuras (presentes em todas as amostras) atrasando a falha e contribuindo para maiores valores encontrados.

Nas demais concentrações, todos os fatores já mencionados anteriormente, como a presença de poros ou vazios, alta viscosidade da resina epoxi e deficiências no processo de dispersão, além da redução da razão de aspecto dos nanotubos de carbono, podem ter contribuído para a ausência de ganhos na resistência ao cisalhamento avaliada após envelhecimento em câmara úmida.

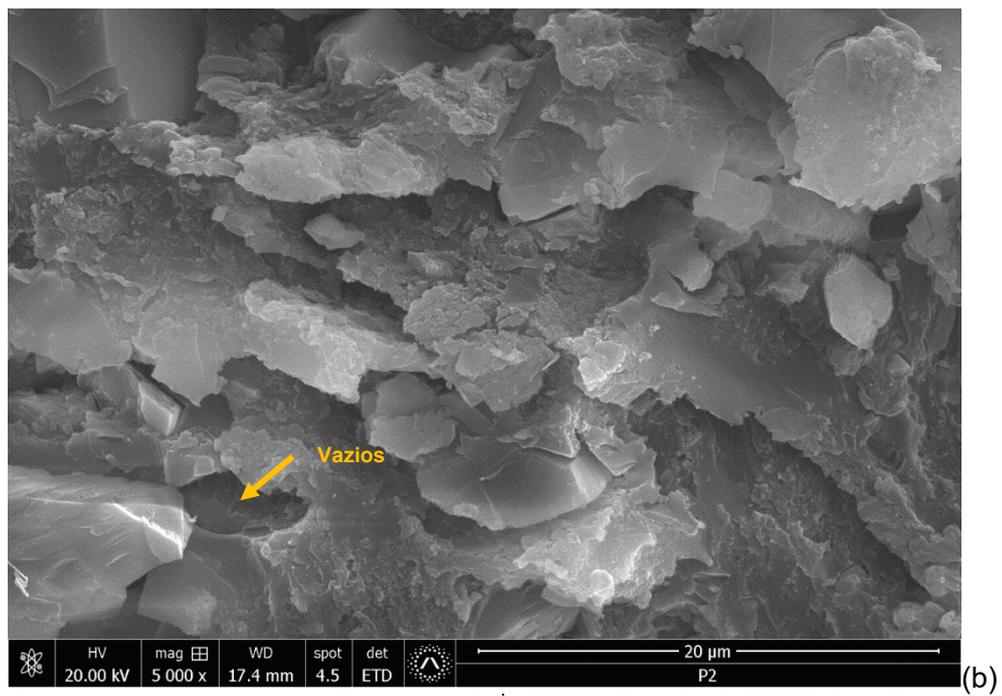
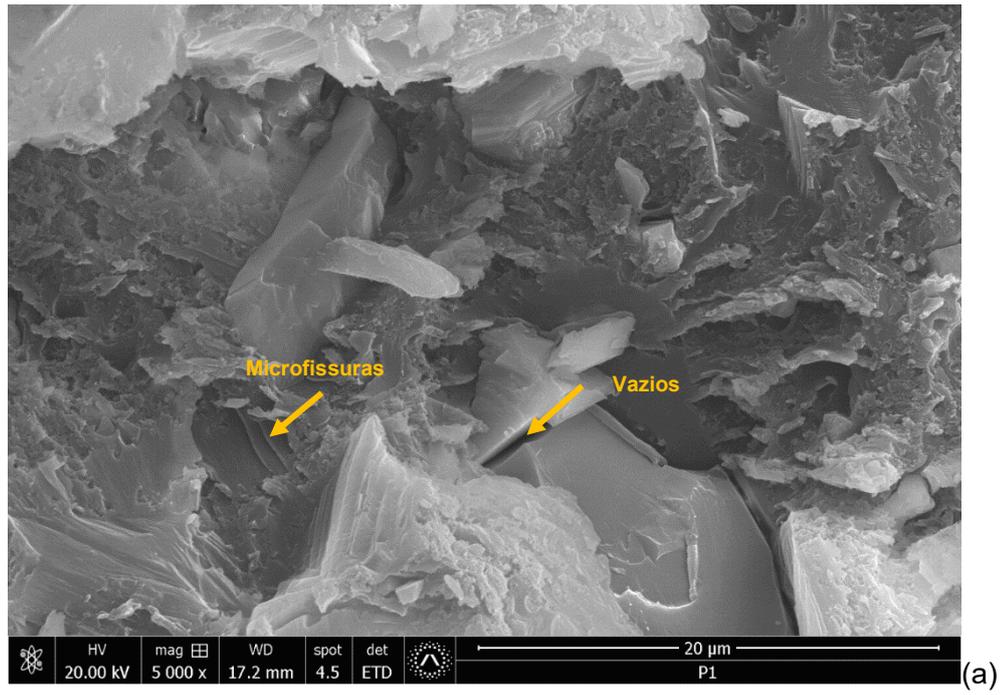


Figura 94. MEV da face cisalhada do epóxi puro após 500 h em câmara úmida(a) P1 (b) P2.

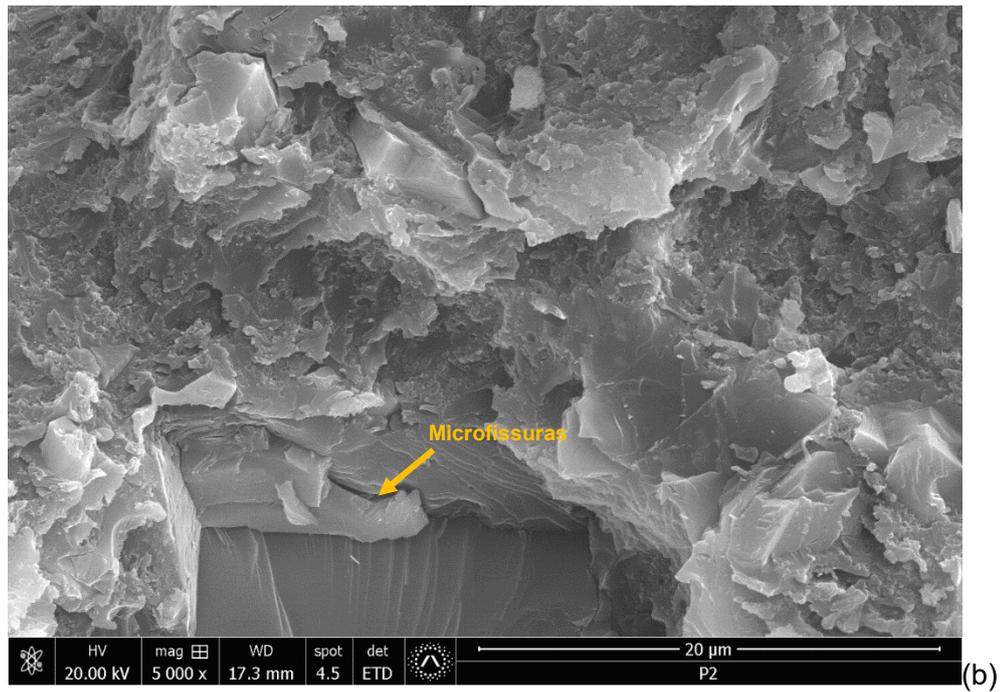
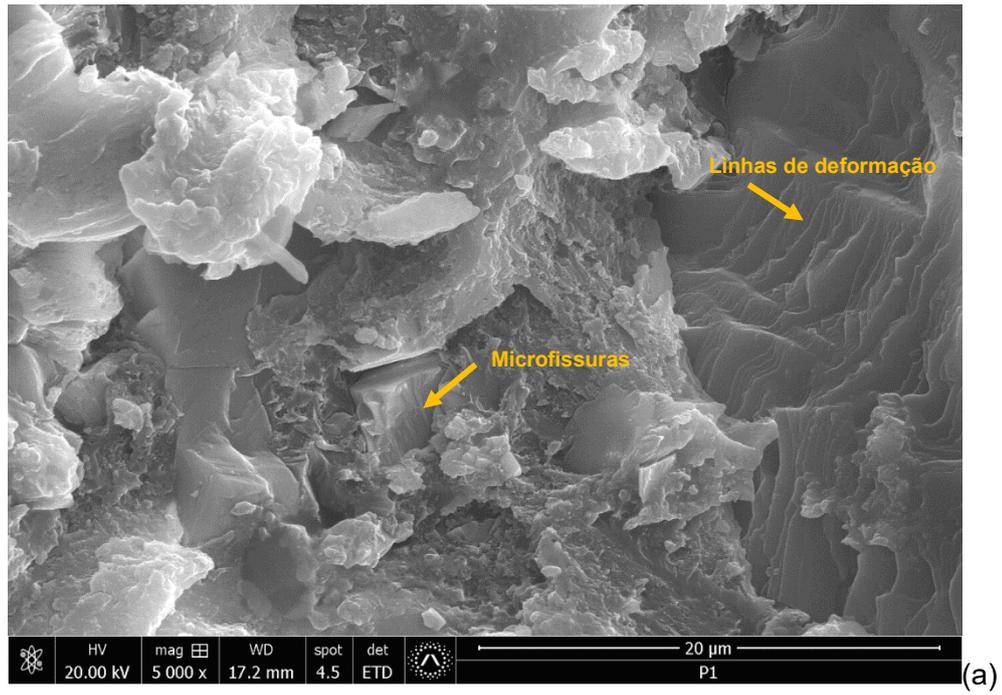


Figura 95. MEV da face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

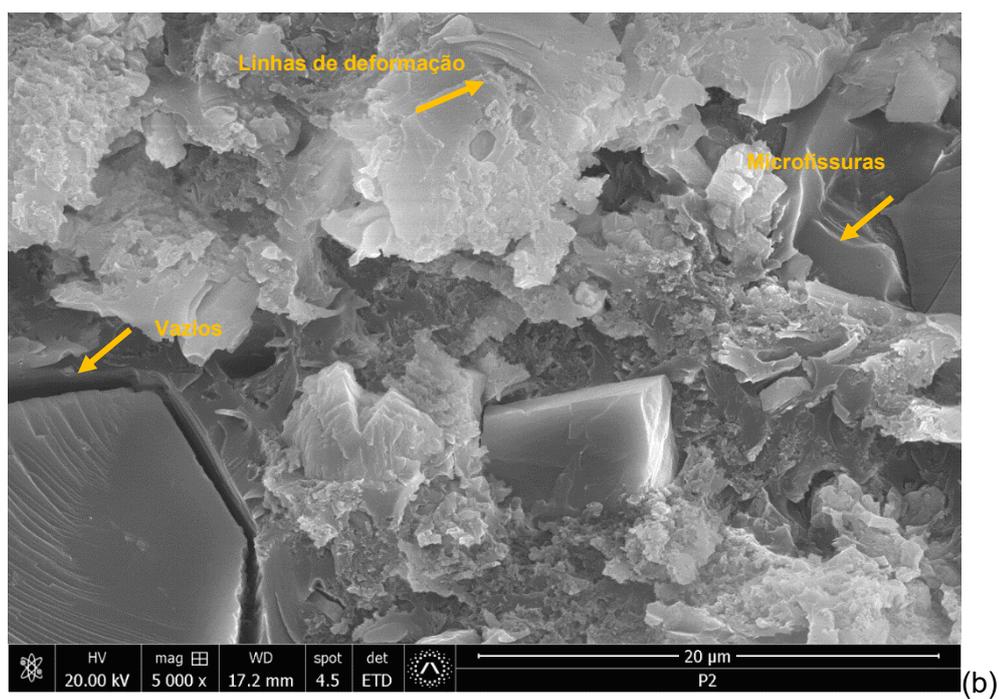
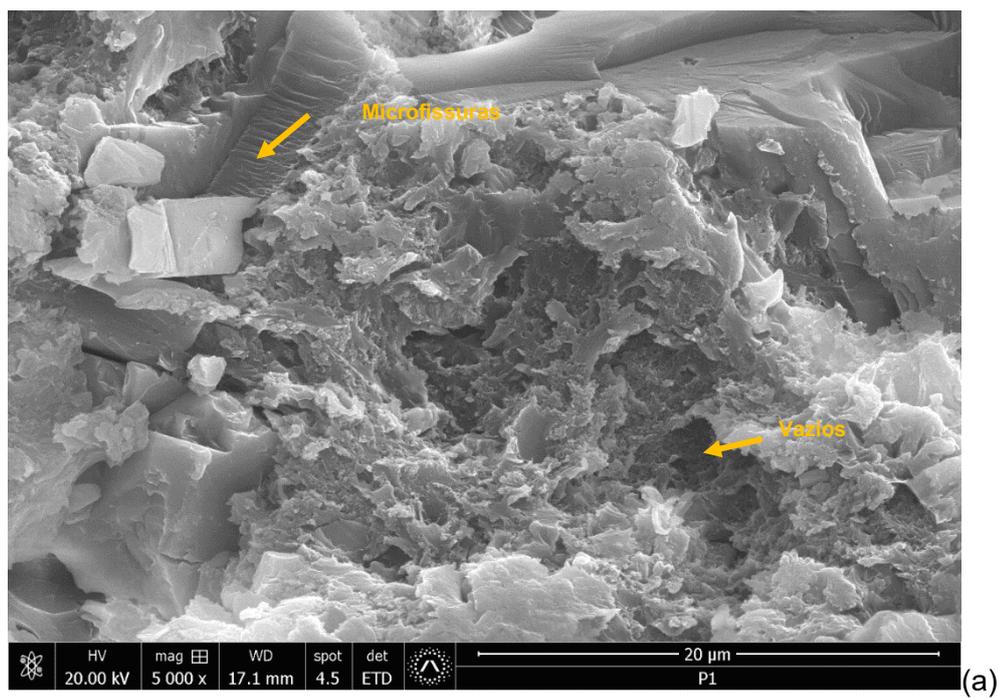


Figura 96. MEV da face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

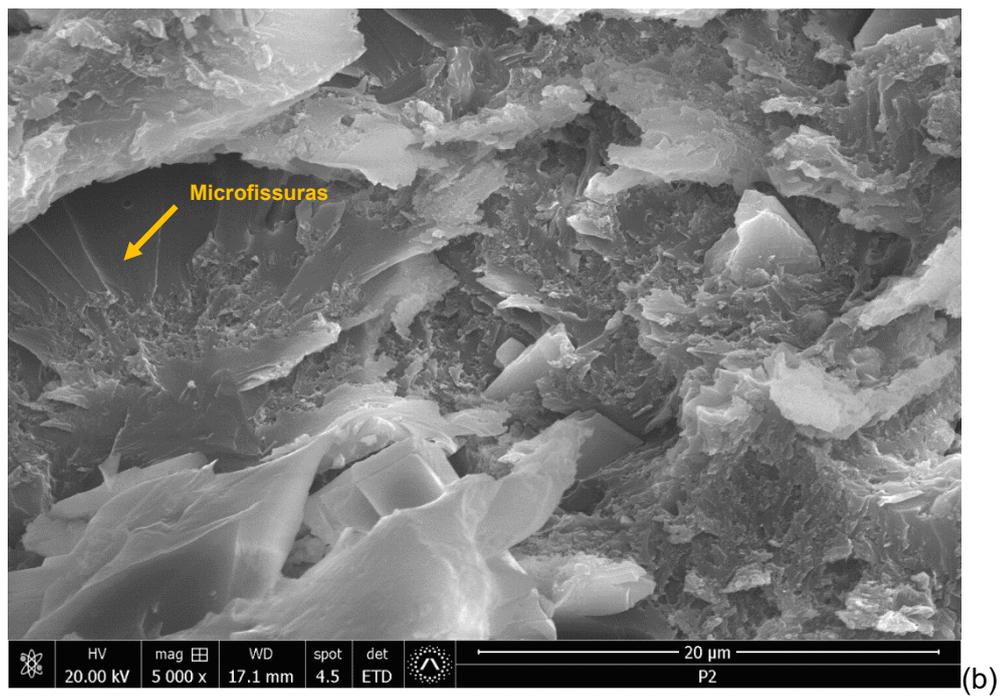
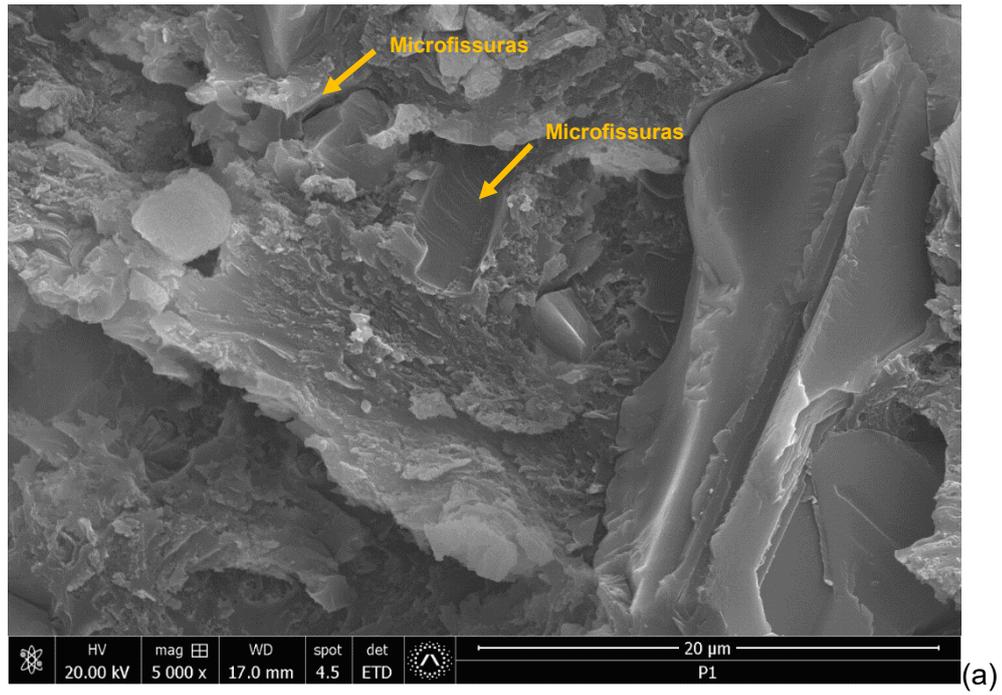


Figura 97. MEV da face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

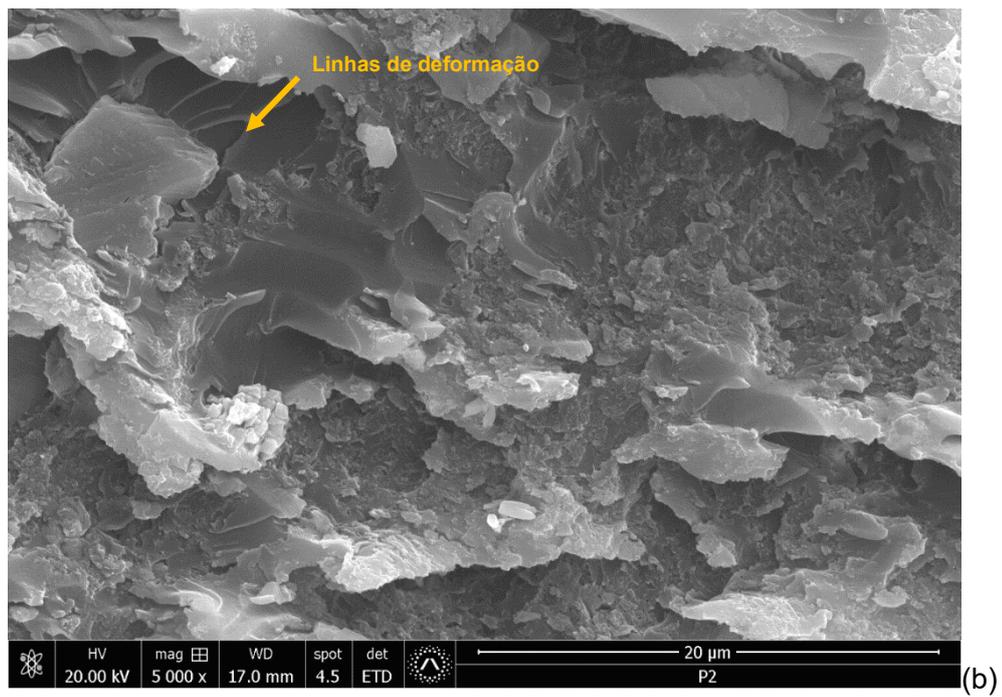
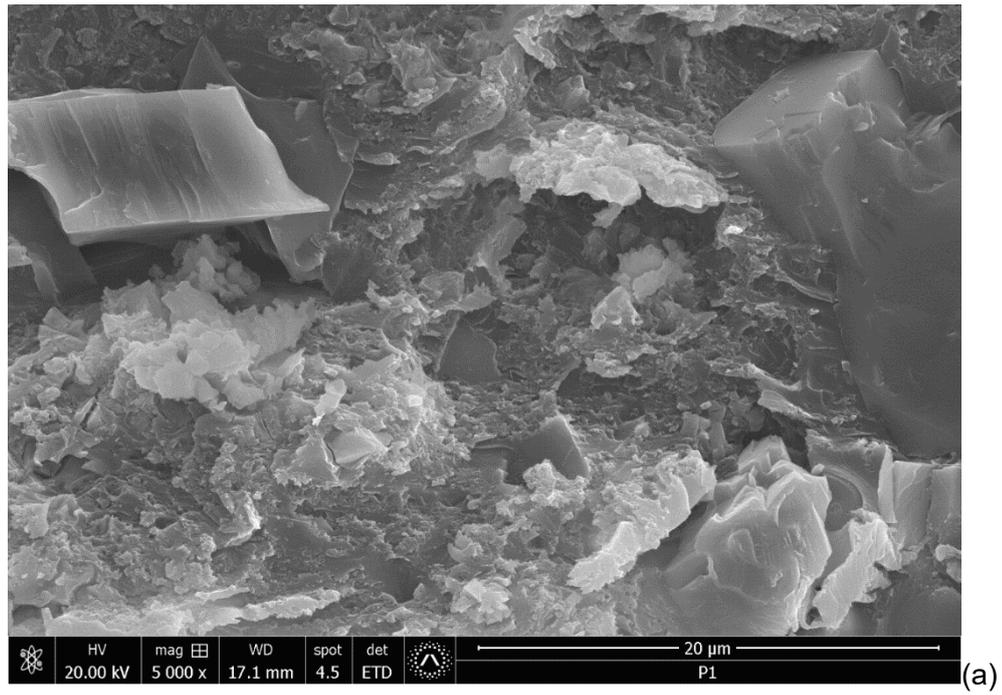


Figura 98. MEV da face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

4.1.3.4. Resistência ao cisalhamento após 500 h em névoa salina

Os resultados da resistência ao cisalhamento das juntas adesivadas com os nanocompósitos produzidos utilizando P1 e P2, após 500 h de envelhecimento em névoa salina são mostrados na Tabela 20 e Figura 99. A inclinação das curvas se manteve constante até valores de cargas reduzidos, aproximadamente 800 N, havendo em seguida uma diminuição da inclinação. Após valores próximos a 2000 N, o comportamento passou a ser não-linear. O deslocamento na fratura foi menor que nas condições a novo e após envelhecimento a 100°. Ao comparar à condição de envelhecimento em umidade, apresentou deslocamento igual para as amostras produzidas com P2 e maior (aproximadamente 30%) para as amostras produzidas com P1.

Tabela 20. Valores obtidos no ensaio de resistência ao cisalhamento aparente após 500 h de envelhecimento em névoa salina.

Concentração de nanotubos de carbono (%)		0	0,1	0,25	0,5	1
Limite de resistência (MPa)	P1	10,3±0,6	10,8±0,4	10,7±0,3	11,4±0,4	11,6±0,6
	P2	12,0±0,3	11,1±0,5	11,5±0,6	11,6±0,3	11,0±0,8
Deslocamento na fratura (mm)	P1	2,5±1,1	2,5±0,8	1,1±0,3	2,1±0,4	2,4±0,5
	P2	2,9±0,2	2,8±0,5	2,3±0,4	2,4±0,8	1,9±0,6

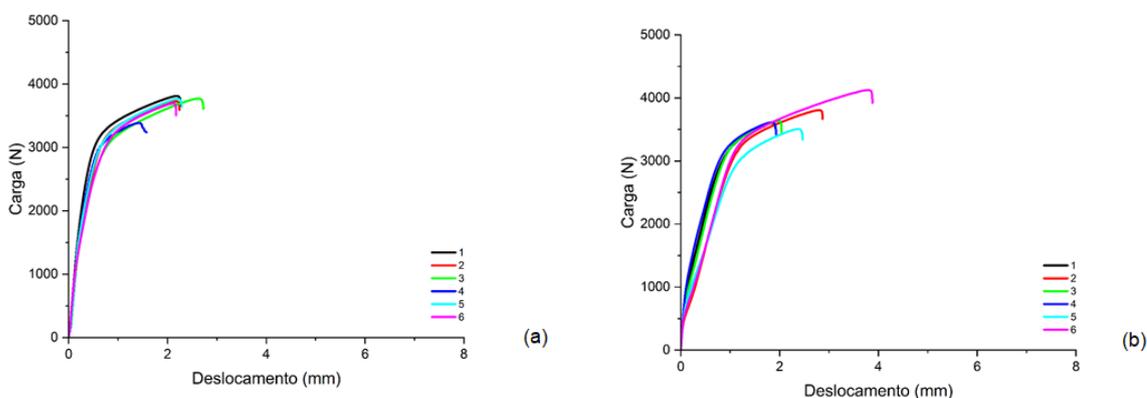


Figura 99. Gráfico típico do ensaio de cisalhamento de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 e (b) P2.

Após o teste de normalidade (*Normality Test*), verificou-se que todos os conjuntos de dados do limite de resistência seguem uma distribuição normal. Após ANOVA e teste *Tukey*, observou-se que para um intervalo de confiança de 95%, as médias das amostras produzidas em P1, com acréscimo de 0,5% e 1,0% m/m de nanotubos de carbono são significativamente diferentes da amostra pura e que equivale a 11% e 13%, respectivamente, de aumento na resistência ao cisalhamento aparente. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras produzidas com P2 e foi observada uma diferença significativa naquelas com acréscimo de 0,1% e 1,0% m/m de MWCNT em relação à amostra pura, mas que resultou em uma diminuição de 4,0% e 8,0%, respectivamente, na resistência ao cisalhamento aparente destas amostras após o envelhecimento em névoa salina. A ligeira redução nos valores de T_s das amostras submetidas às condições de envelhecimento em umidade e névoa salina podem estar relacionadas a plastificação devido à interação entre a resina epóxi e presença das moléculas de água, diminuindo a resistência dessas amostras, como mostrado por (ASLAN *et al.*, 2021). A plastificação é responsável por diminuir valores de resistência ao cisalhamento quando comparados a resina de epóxi puro. Além disso, de acordo com (SILVA, PATRÍCIA *et al.*, 2016), as moléculas de cloreto de sódio agem como uma membrana semipermeável e pode-se deduzir que os sais retardam a degradação (em comparação com o envelhecimento em umidade). Os testes de normalidade e ANOVA podem ser visualizados nos APÊNDICES B e C, respectivamente.

Assim como na condição de envelhecimento em câmara úmida, a falha nas faces cisalhadas após envelhecimento em névoa salina permaneceu do tipo mista, mas com um aumento das regiões de falha adesiva (setas laranja), devido à difusão da água pelas extremidades, além do início de um processo corrosivo do revestimento de zinco, como indicado por setas pretas na Figura 100. As regiões de falha coesiva estão indicadas por setas verdes.

Observou-se, novamente, sobre as faces cisalhadas das juntas preparadas com as misturas de CNT e envelhecidas após 500 h em névoa salina, aglomerados ou agregados de nanotubos de carbono, indicados por setas pretas nas Figuras 101 a 104. Assim com relatado por (RAZAVI *et al.*, 2018) em todas as condições avaliadas, as superfícies de fratura das juntas adesivadas com a resina pura apresentaram

aspecto mais liso e plano. A adição de nanotubos de carbono aumentou a rugosidade das superfícies de fratura conforme indicado nas Figuras 105 a 109.

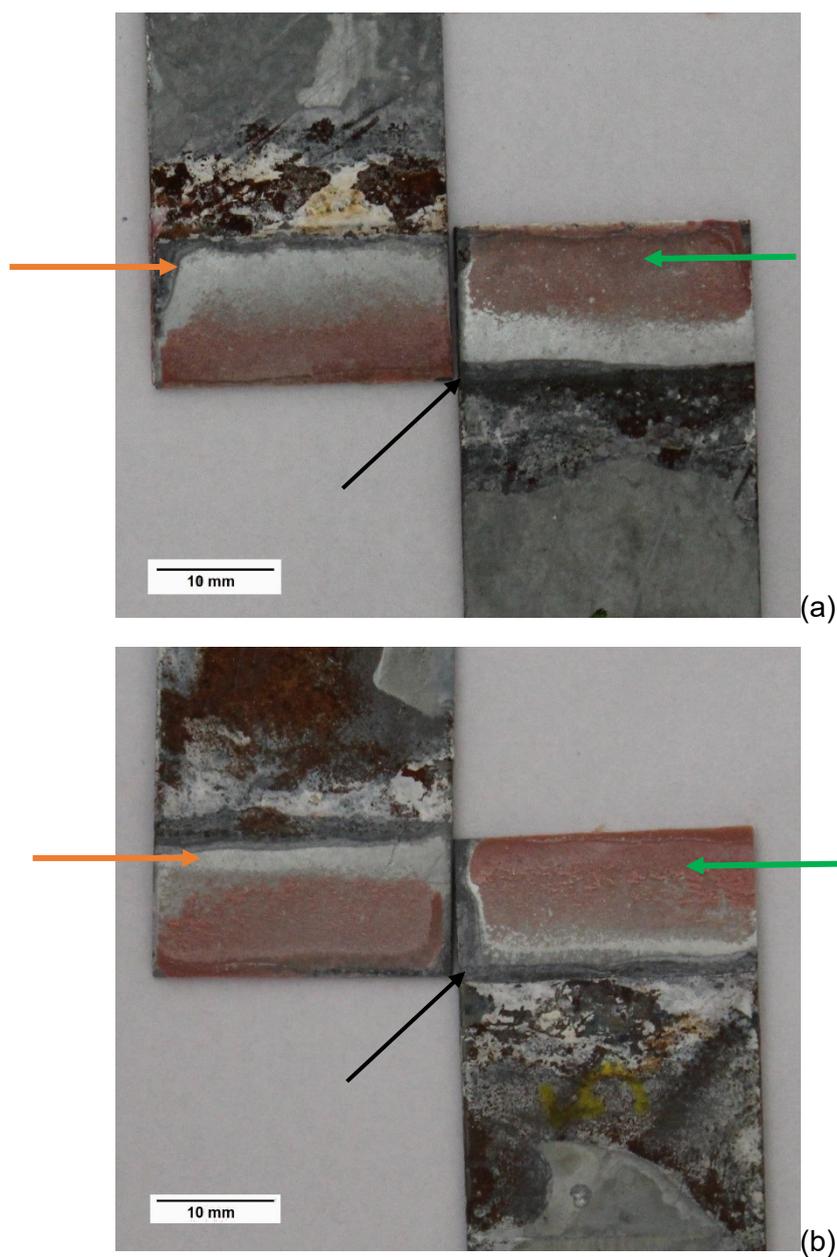


Figura 100. Corpo de prova de cisalhamento do epóxi puro após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

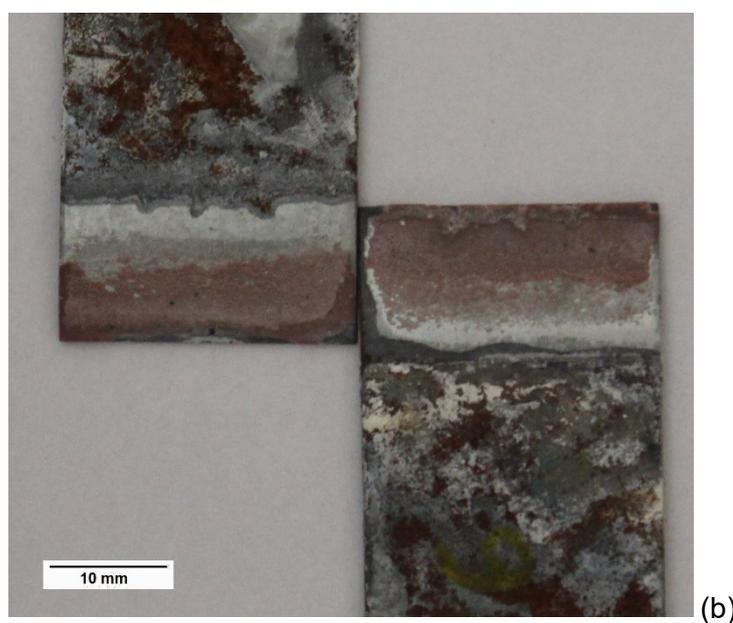
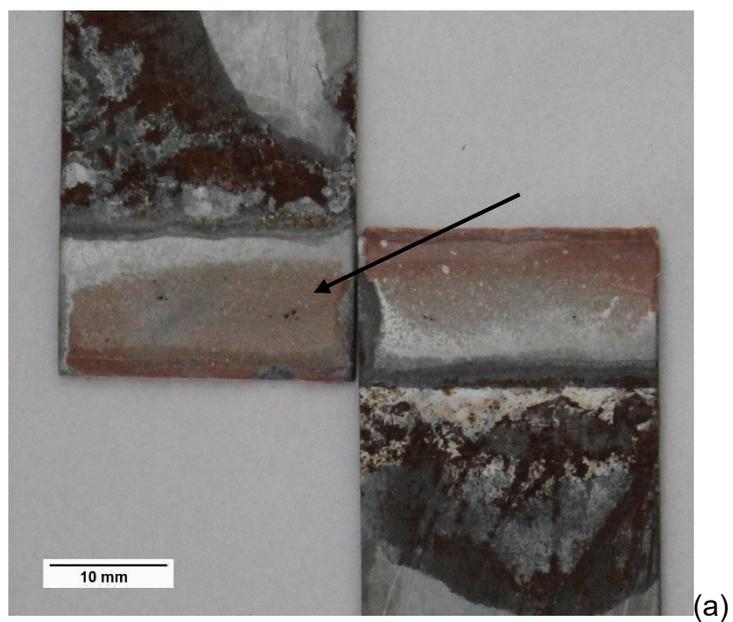


Figura 101. Corpo de prova de cisalhamento de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2

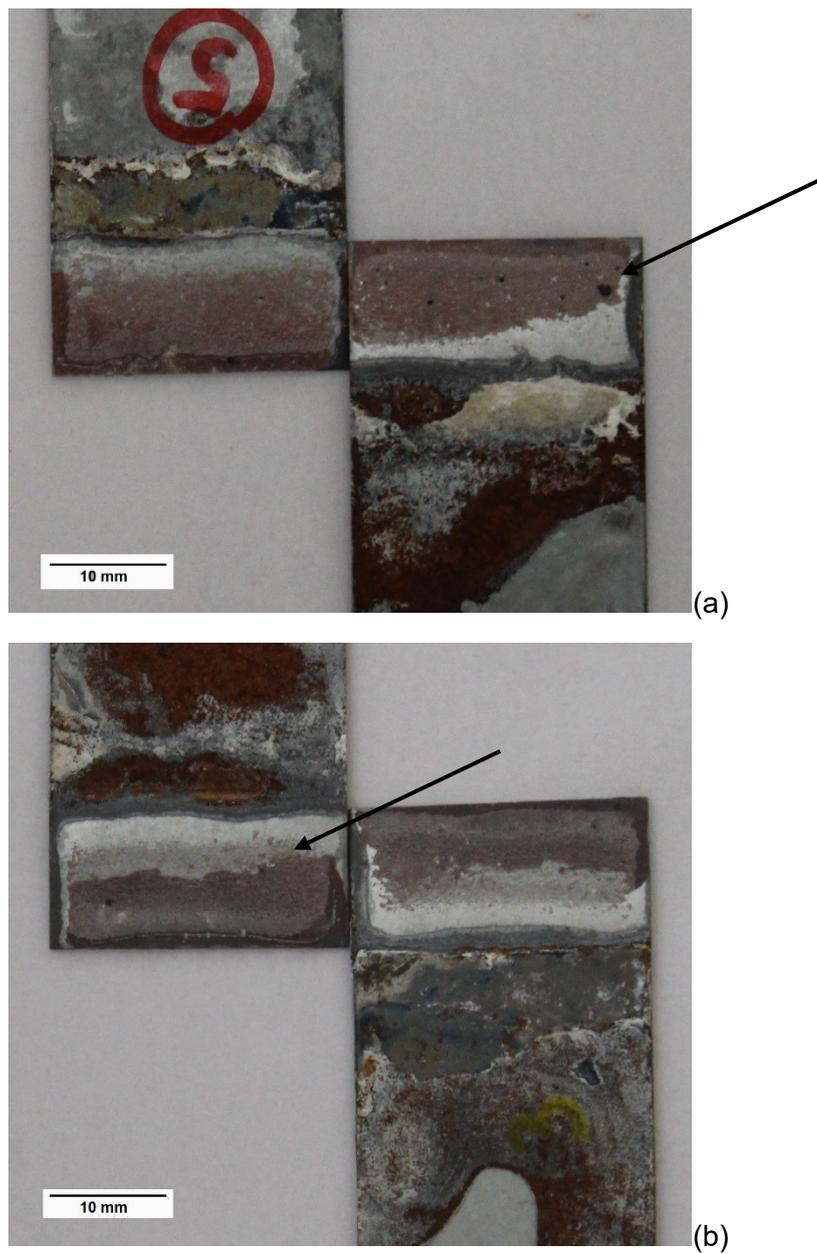


Figura 102. Corpo de prova de cisalhamento de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

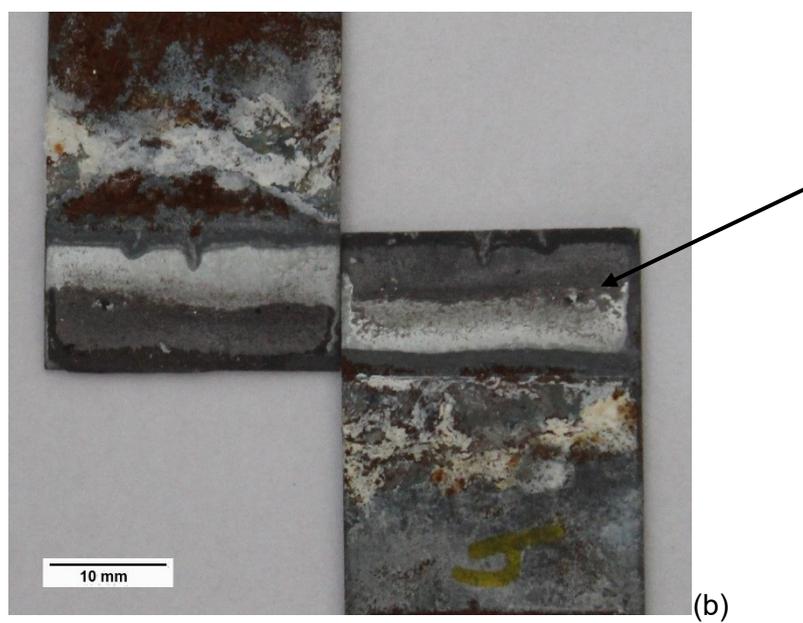
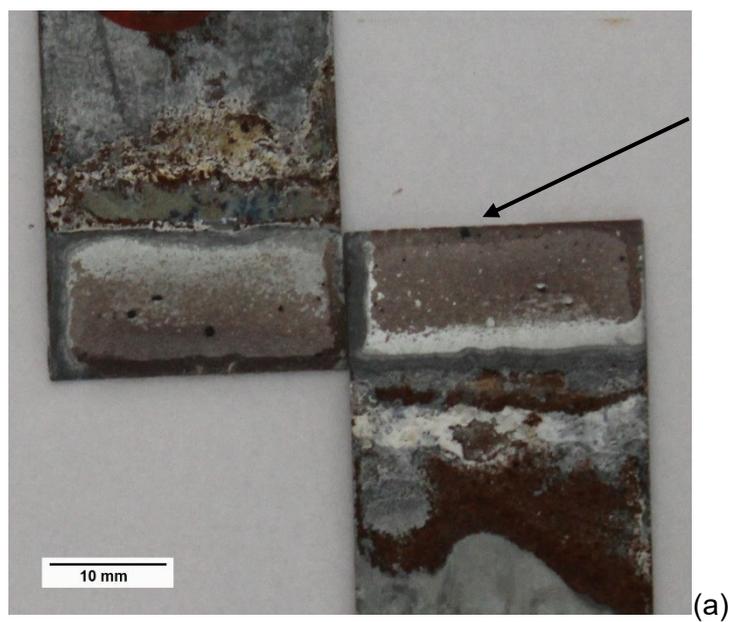


Figura 103. Corpo de prova de cisalhamento de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

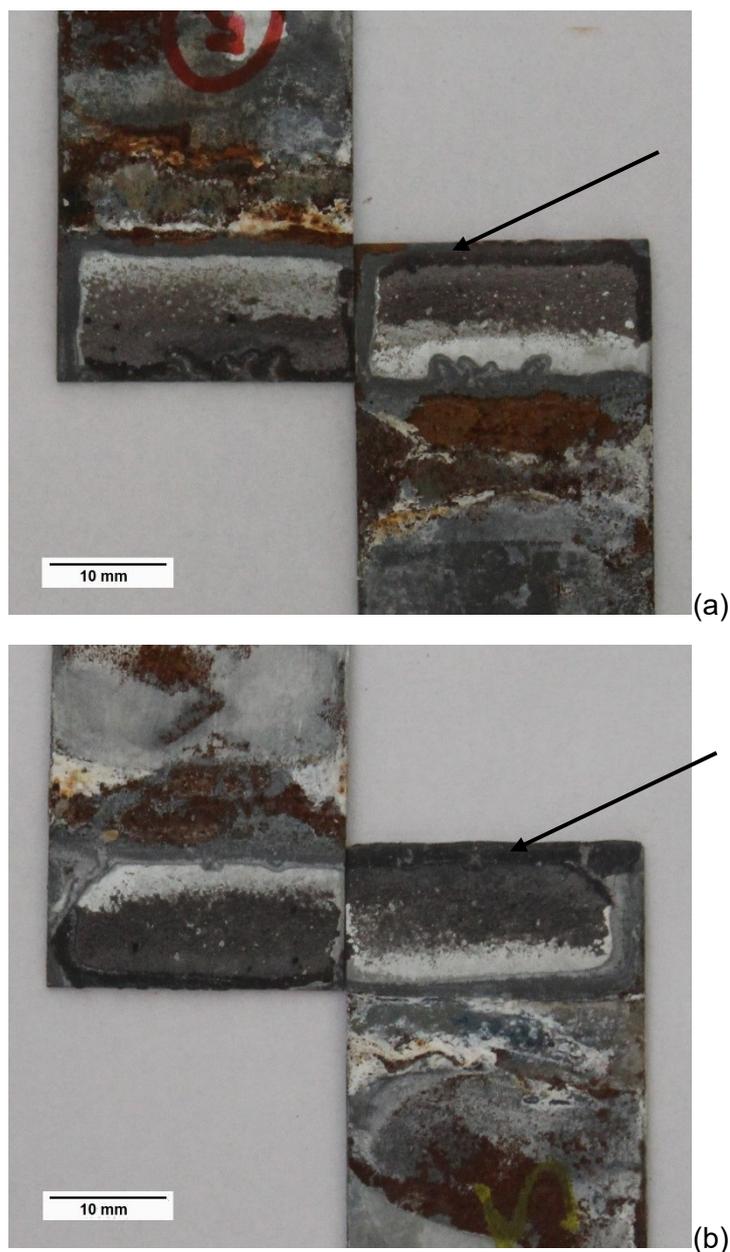


Figura 104. Corpo de prova de cisalhamento de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

As amostras envelhecidas em névoa salina produzidas com a placa 1 apresentaram menores T_s quando comparadas às resinas sem envelhecimento. Entretanto, os nanocompósitos com 0,5% e 1,0% m/m de MWCNT produzidos nessa placa exibiram algumas fissuras profundas que podem ter facilitado o desvio das trincas, tornando-as mais estáveis ao cisalhamento e justificando os incrementos observados quando comparados às amostras puras.

Nas demais amostras, em especial as produzidas com P2, a presença das microtrincas, vazios, dispersão irregular dos nanotubos de carbono e algumas regiões de

inchaço na matriz epóxi devido à absorção da umidade contribuíram para a redução das propriedades mecânicas quando comparadas à resina pura.

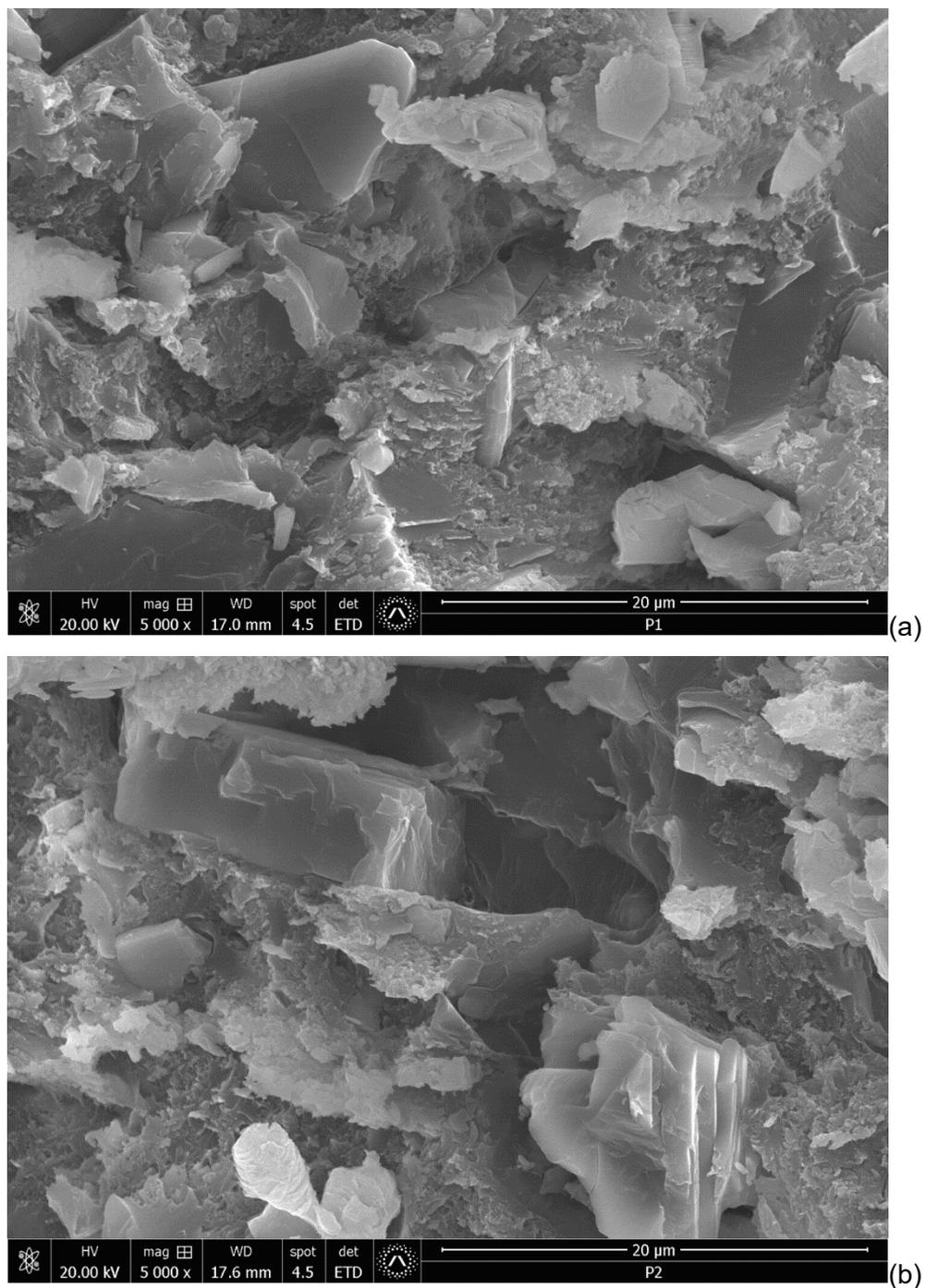


Figura 105. MEV da face cisalhada do epóxi puro após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

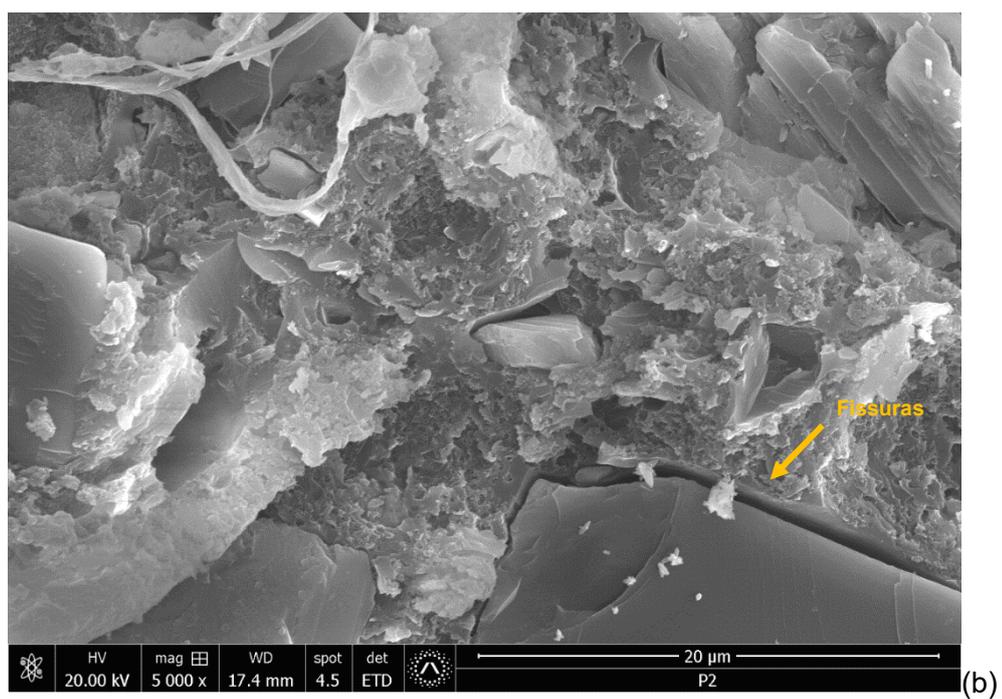
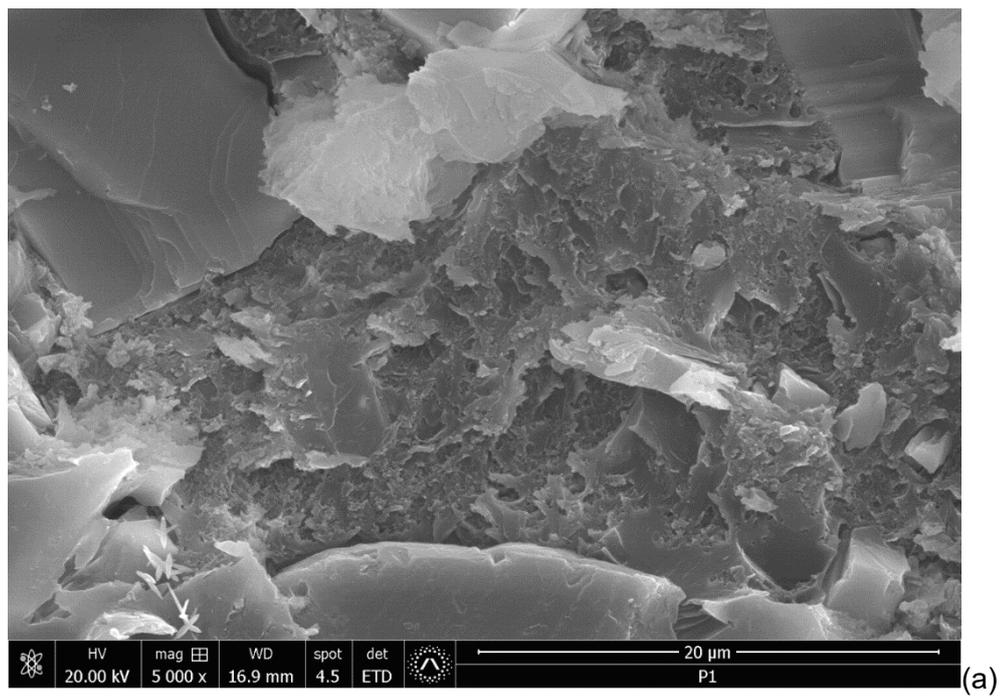


Figura 106. MEV da face cisalhada de 0,1% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

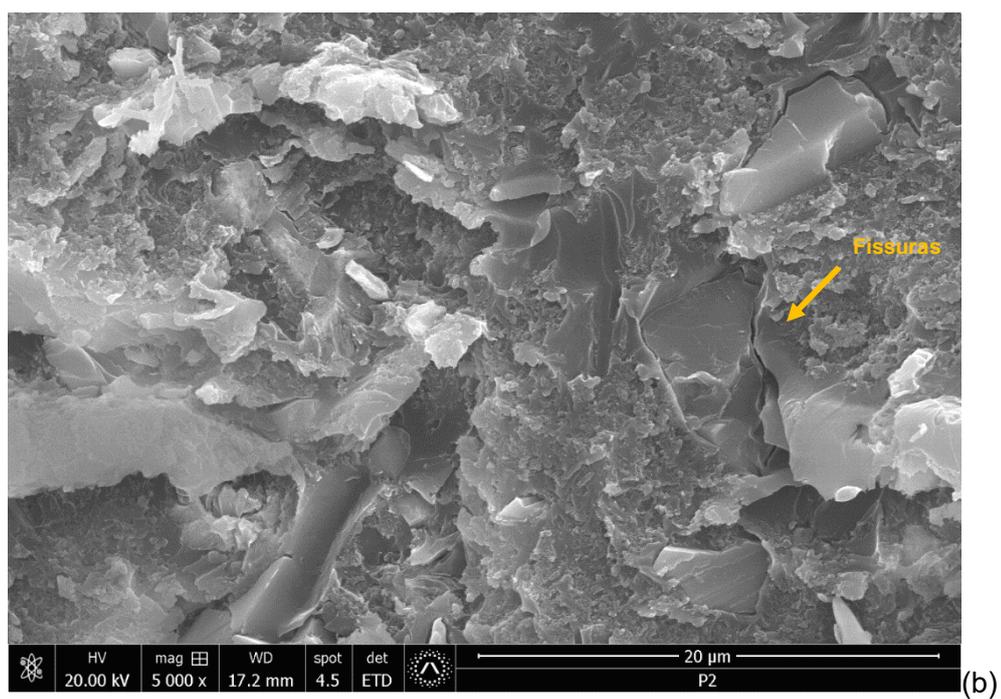
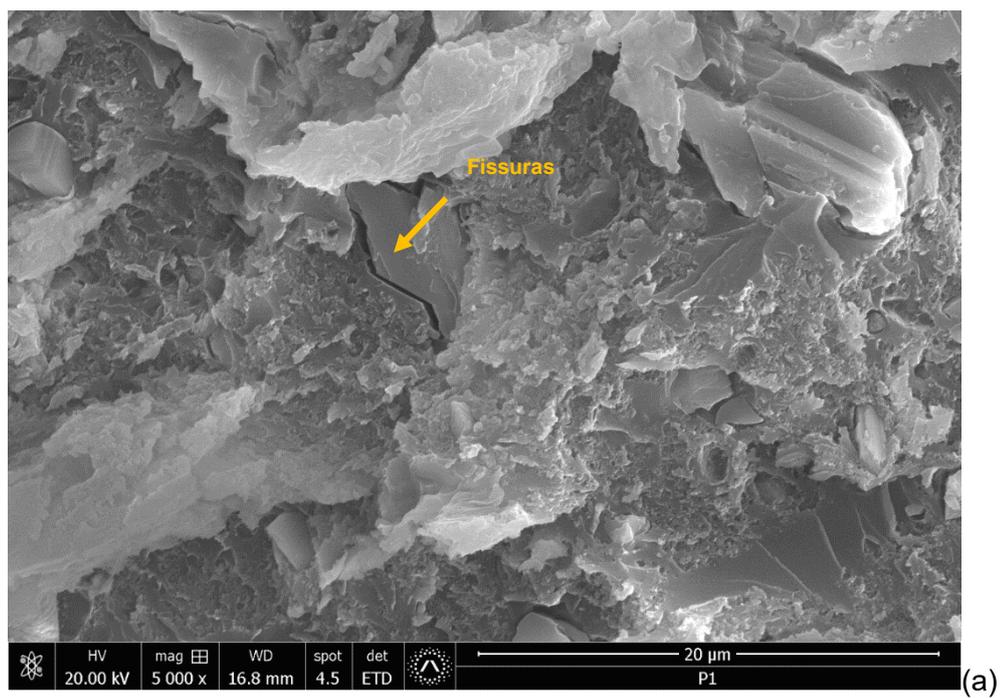


Figura 107. MEV da face cisalhada de 0,25% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

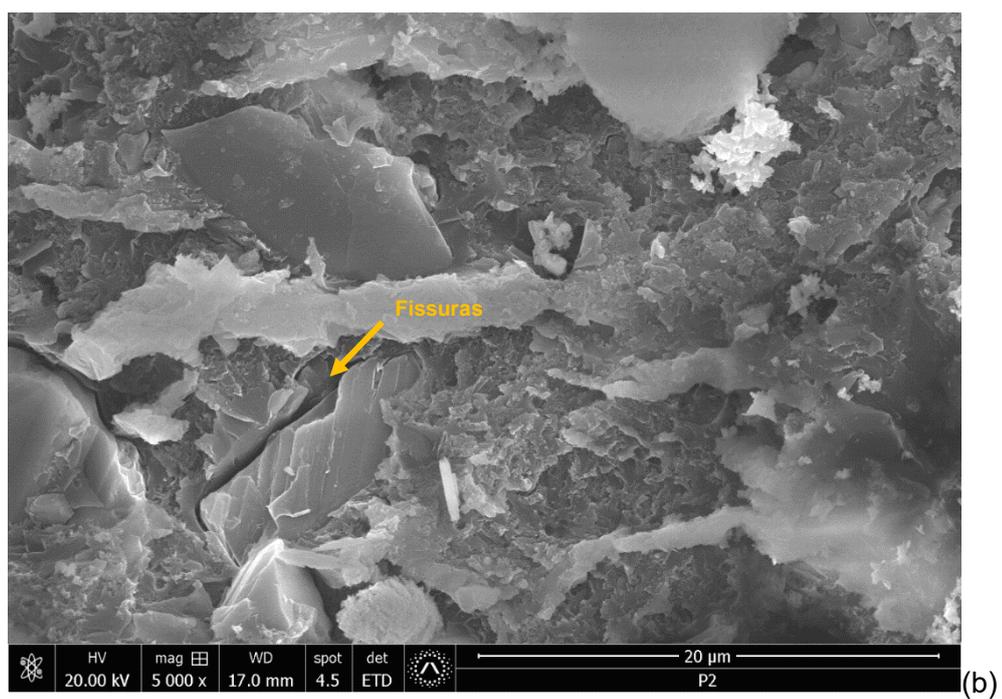
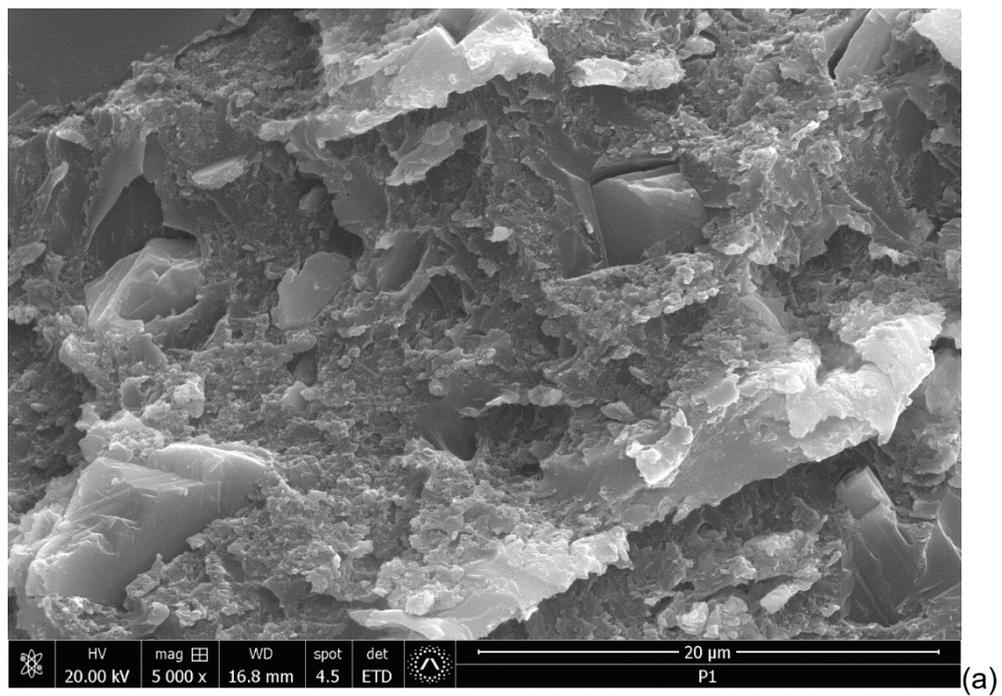


Figura 108. MEV da face cisalhada de 0,5% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

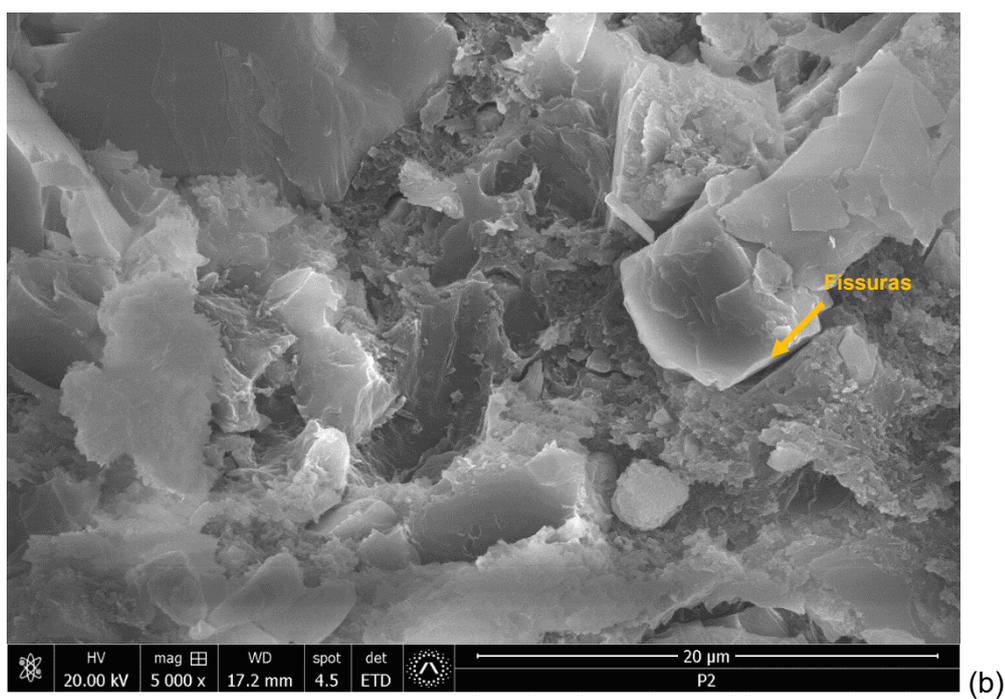
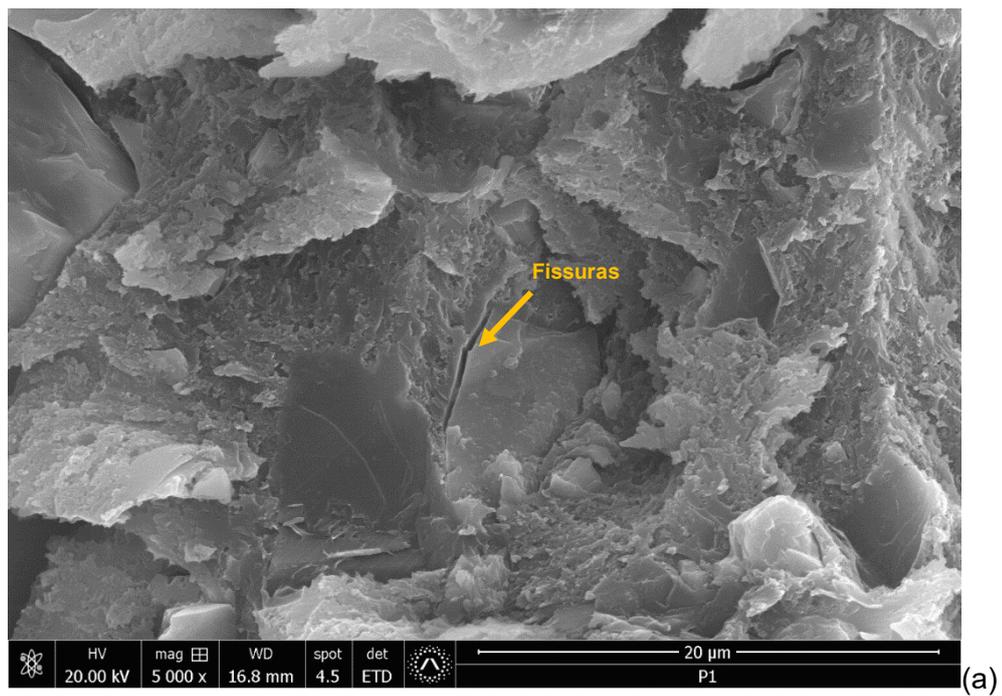


Figura 109. MEV da face cisalhada de 1,0% m/m MWCNT-epóxi após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

4.1.4. Comparativo dos danos

A Figura 110 resume todos os valores de resistência ao cisalhamento aparente nas três diferentes condições de envelhecimento, normalizados com base nos valores obtidos na condição a novo, em ambas as placas. Foi possível inferir que a adição dos MWCNT levou a um aumento progressivo da resistência ao cisalhamento nas amostras sem envelhecimento. O aumento na resistência ao cisalhamento aparente foi de aproximadamente 14% com o acréscimo de 1,0% m/m de MWCNT e observada somente na Placa 1. Esse aumento da resistência ao cisalhamento aparente para o nanocompósito com essa respectiva adição de MWCNT teve uma influência direta no processo de envelhecimento, sendo observados acréscimos de 15% e 12 % nas condições de envelhecimento após 500 h de umidade e névoa salina respectivamente, quando comparados às amostras puras de cada condição.

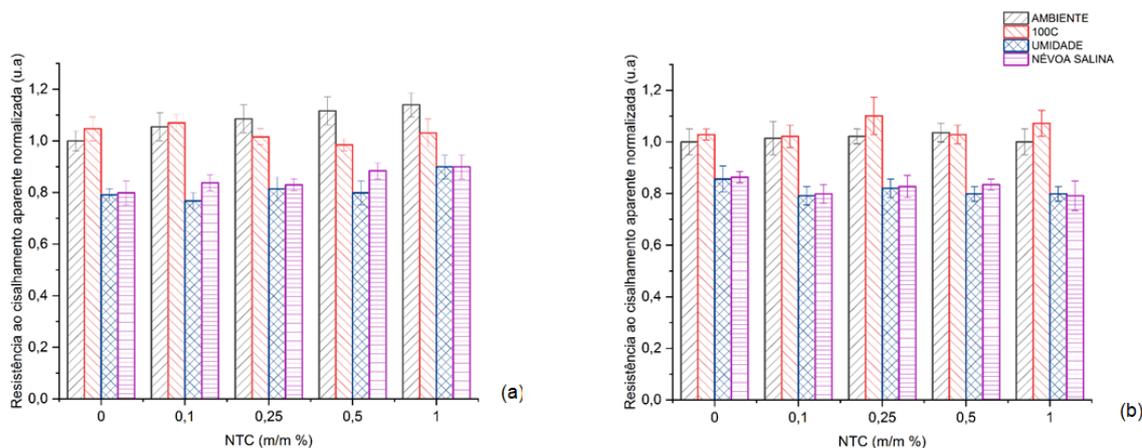


Figura 110. Resumo de todos os valores de resistência ao cisalhamento normalizados com base nas amostras sem envelhecimento (a) P1 (b) P2.

(SOUSA; CORREIA; CABRAL-FONSECA, 2018) e (SILVA, PATRÍCIA *et al.*, 2016) observaram que a temperatura é um dos principais fatores que limitam a faixa de aplicação de adesivos estruturais. As temperaturas que se aproximam ou excedem a temperatura de transição vítrea (T_g) do adesivo promovem mudanças significativas no comportamento do material, que pode mudar de duro para borracha, limitando assim

sua aplicabilidade. Na condição de envelhecimento sob a temperatura de 100°C, como visto na Figura 110 (a-b), as misturas produzidas nas placas 1 e 2, apesar de não apresentarem variações em função das concentrações de MWCNT, exibiram os melhores comportamentos de dano, quando comparadas à condição sem envelhecimento, indicando serem candidatas ao uso sob tais condições. Alguns tipos de adesivos epóxi podem apresentar um processo de pós-cura que pode aumentar as propriedades mecânicas do material, embora o grau de cura aumente apenas marginalmente. Esse processo de pós-cura é observado quando as temperaturas do epóxi excedem a T_g (SILVA, PATRÍCIA *et al.*, 2016), como nos resultados após envelhecimento a 100°C, temperatura superior à encontrada para a T_g da resina principal.

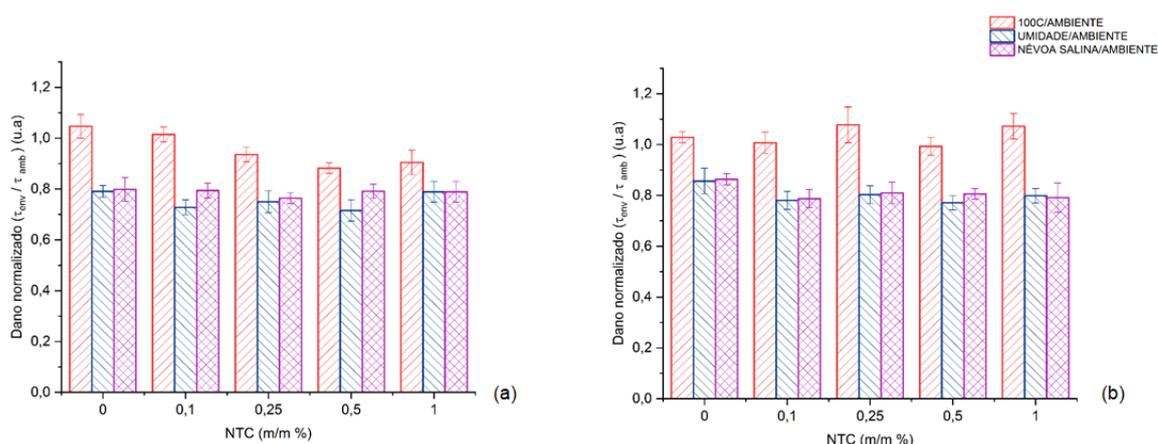


Figura 111. Resumo do dano normalizado (a) P1 (b) P2.

Segundo (SILVA, PATRÍCIA *et al.*, 2016) é esperado que haja redução das propriedades mecânicas das juntas adesivadas submetidas ao envelhecimento por ação da penetração de umidade. Adesivos epóxi absorvem água por conter grupos polares que atraem suas moléculas. A água pode alterar de forma reversível as propriedades do polímero por meio da plastificação, fenômeno que envolve uma redução considerável das propriedades rigidez e resistência. Além disso, a água também pode alterar o comportamento mecânico de resinas termofixas de forma irreversível, se ocorrer hidrólise ou reações químicas como a cisão das cadeias (BAL; SAHA, 2017; LETTIERI; FRIGIONE, 2012; SILVA, PATRÍCIA *et al.*, 2016). Essa plastificação, também presente na condição de envelhecimento por névoa salina, é

responsável pela redução dos valores de resistência ao cisalhamento quando comparadas ao adesivo epóxi puro. Além disso, conforme o trabalho de (SILVA, PATRÍCIA *et al.*, 2016), os cloretos desaceleraram a degradação, em comparação com a câmara úmida, uma vez que as moléculas de sal funcionam como uma membrana semipermeável. A redução dos valores de resistência ao cisalhamento, nas condições de envelhecimento em câmara úmida e névoa salina quando comparadas à condição não envelhecida, pode ser visualizada na Figura 111, que mostra um coeficiente de dano normalizado (média da resistência ao cisalhamento das amostras envelhecidas dividida pelos valores médios da referência). Este comportamento é similar em ambas as placas, assim como uma ligeira desaceleração nos valores, sob presença dos íons cloretos, presenciada na resina pura e nas misturas com 0,1%, 0,25% e 0,5% m/m de MWCNT.

5. CONCLUSÕES

MWCNT foram dispersos em um adesivo epóxi industrial (SKP-456LB) comumente empregado na indústria automotiva para investigar as propriedades e efeitos após diferentes condições de envelhecimento.

Após ANOVA e teste *Tukey*, observou-se que entre os dois processos estudados, o melhor processo de dispersão foi o da Placa 1. A novo, os nanocompósitos com 0,25%, 0,5% e 1,0% m/m MWCNT apresentaram aumento na resistência ao cisalhamento aparente de 9%, 12% e 14%, em relação ao adesivo SKP-456LB, respectivamente.

Após envelhecimento a 100°C, os nanocompósitos não apresentaram variações em função das concentrações de MWCNT, mas apresentaram bom desempenho mecânico quando comparados às demais condições, provavelmente devido ao processo de pós-cura observado na resina epóxi.

Após envelhecimento por umidade e névoa salina, os nanocompósitos com 1% m/m MWCNT corresponderam a um aumento de 15% e 12% na resistência ao cisalhamento respectivamente, quando comparados ao epóxi puro, indicando uma maior faixa de uso desses materiais nessas condições.

Houve diminuição da T_g e nenhuma tendência nos valores de T_s com a adição de MWCNTs nos nanocompósitos produzidos com ambas as placas devido à diversidade de interfases formadas entre os CNTs e a resina epóxi. As alterações mais significativas observadas nos espectros de FT-IR foram nas absorções relativas a 3300 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} e 835 cm^{-1} , indicando a formação de grupos hidroxila nas amostras submetidas ao processo de envelhecimento.

As falhas encontradas foram do tipo mista, com presença de regiões de falha adesiva, principalmente na extremidade das juntas e regiões de falha coesiva, nas regiões centrais. Não foi observado aumento da resistência ao cisalhamento com a adição de MWCNT nas amostras produzidas com a Placa 2. Estes resultados foram reforçados

ao comparar as estruturas falhadas coesivamente após o ensaio de cisalhamento, maiores na Placa 2. Na condição a novo e após envelhecimento a 100°C, não houve variação nos resultados. Uma diminuição da resistência ao cisalhamento aparente após umidade e névoa salina foram observados com 1,0% m/m de MWCNT. Este fenômeno pode ser devido à formação de aglomerados e à redução da razão de aspecto dos CNTs, como consequência do maior cisalhamento gerado por essa placa.

Como sugestões para trabalhos futuros podemos citar:

- Medida do ângulo de contato da resina pura e das misturas com nanotubos de carbono para medida da molhabilidade desses sobre a superfície do aderente;
- Estudo da transição vítrea dos nanocompósitos por análise dinâmico-mecânica (DMA) para avaliação do comportamento termomecânico dos nanocompósitos produzidos;
- Estudo da variação da intensidade dos grupos éteres nos espectros de FT-IR buscando correlação com a mobilidade das cadeias durante os diferentes envelhecimentos;
- Caracterização dos resíduos inorgânicos gerados na análise térmica por Fluorescência de Raios (FRX);
- Medição da superfície de falha coesiva e de falha adesiva após os ensaios de cisalhamento;
- Análise de nanoindentação em todas as misturas preparadas;
- Análise de tração dos nanocompósitos produzidos;
- Produção de nanocompósitos utilizando a Placa 2 com menores tempos de dispersão, buscando o ótimo da mistura sem redução da razão de aspecto dos nanotubos de carbono.

6. REFERÊNCIAS

3M. *Automotive and Aerospace Solutions Division*. Workshop Inovação FCA, 2019.

AKPINAR, Iclal Avinc *et al.* Investigation of mechanical and thermal properties of nanostructure-doped bulk nanocomposite adhesives. *Journal of Adhesion*, v. 94, n. 11, p. 847–866, 2018.

ALDERUCCI, Tiziana *et al.* Effect of different aging conditions on the shear performance of joints made between GFRP and glass with a UV absorbance coating. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 94, n. May, p. 76–83, 2019.

ALI, Farman *et al.* Fabrication, characterization, morphological and thermal investigations of functionalized multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy nanocomposites. *Progress in Organic Coatings*, v. 150, p. 105962, jan. 2021.

AMORIM, F. C. *et al.* Investigation of UV exposure in adhesively bonded single lap joints. *Applied Adhesion Science*, v. 6, n. 1, p. 2, 25 dez. 2018.

ANNU, Annubhawi *et al.* Carbon nanotube using spray pyrolysis: Recent scenario. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 691, p. 970, 2017.

ASLAN, Abdullah *et al.* The effects of harsh aging environments on the properties of neat and MWCNT reinforced epoxy resins. *Construction and Building Materials*, v. 272, 2021.

ASTM B117. B117 Standard Practice for Operating Salt Spray (FOG) Apparatus. *Water*, v. 03, n. February, p. 1–15, 2003.

ASTM D1002. *D1002 Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*, 2019.

ASTM D217. D217 Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease Using One-Quarter. *ASTM International*, v. 05, n. 92, p. 1–9, 2021.

ASTM D2247. *ASTM D 2247-20 Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity*, 2020.

ASTM D907. *D907 Standard Terminology of. Structural Concrete*, 2000.

ASTM E 2550. *E 2550 Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry*. *ASTM International*, 2017.

ASTM E1356. E1356 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry. *ASTM International*, v. 08, n. E1356, p. 1–4, 2008.

ATES, Murat. Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications. v. 31, n. 18, p. 1977–1997, 2017.

ÁVILA, Antonio F.; BUENO, Pínio de O. An experimental and numerical study on adhesive joints for composites. *Composite Structures*, v. 64, n. 3–4, p. 531–537, 2004.

AZARI, S.; PAPINI, M.; SPELT, J. K. Effect of Surface Roughness on the Performance of Adhesive Joints Under Static and Cyclic Loading. *The Journal of Adhesion*, v. 86, n. 7, p. 742–764, 16 jul. 2010.

BABURAJ, E.G. *et al.* Enhancement of adhesive joint strength by laser surface modification. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 27, n. 4, p. 268–276, jun. 2007.

BAL, Smrutisikha; SAHA, Sunirmal. Effect of sea and distilled water conditioning on the overall mechanical properties of carbon nanotube/epoxy composites. *International Journal of Damage Mechanics*, v. 26, n. 5, p. 758–770, 3 jul. 2017.

BALDAN, A. *Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. Journal of Materials Science*, 2004.

BANEA, M.D. *et al.* Multi-material adhesive joints for automotive industry. *Composites Part B: Engineering*, v. 151, p. 71–77, out. 2018.

BIBIAO, Jiang *et al.* Synthesis and properties of novel polybismaleimide oligomers. *European Polymer Journal*, v. 37, n. 3, p. 463–470, mar. 2001.

BISHT, Ankita; DASGUPTA, Kinshuk; LAHIRI, Debrupa. Effect of graphene and CNT reinforcement on mechanical and thermomechanical behavior of epoxy—A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 14, p. 1–11, 2018.

CASTRO, Vinícius *et al.* Improved Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Ultra-Low Acid Volume: Effect of Solid/Liquid Interface. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 11, p. 2477–2487, 2019.

CIVIDANES, Luciana S. *et al.* Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques: A comprehensive review. *Polymer Engineering & Science*, v. 54, n. 11, p. 2461–2469, nov. 2014.

COLEMAN, Jonathan N *et al.* *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. Carbon*, 2006.

CONTU, F.; FENZY, L.; TAYLOR, S. R. An FT-IR investigation of epoxy coatings as a function of electrolyte composition. *Progress in Organic Coatings*, v. 75, n. 1–2, p. 92–96, 2012.

COSTA, Ulisses Oliveira *et al.* Evaluation of Izod impact and bend properties of epoxy composites reinforced with mallow fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 1, p. 373–382, jan. 2020.

DA SILVA, Lucas F. M.; ÖCHSNER, Andreas; ADAMS, Robert D. *Handbook of Adhesion Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

DOS REIS, Milvia Oliveira *et al.* Investigation of effects of extreme environment conditions on multiwall carbon nanotube-epoxy adhesive and adhesive joints. *Polymer Composites*, 23 jun. 2022.

ELLIS, Bryan. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.

FALLAHI, Mohsen; MOINI JAZANI, Omid; MOLLA-ABBASI, Payam. Design and characterization of high-performance epoxy adhesive with block copolymer and alumina nanoparticles in aluminum-aluminum bonded joints: Mechanical properties, lap shear strength, and thermal stability. *Polymer Composites*, v. 43, n. 3, p. 1637–1655, 18 mar. 2022.

FAN, Wei; LI, Jia Lu. *Rapid evaluation of thermal aging of a carbon fiber laminated epoxy composite*. *Polymer Composites*, 2014.

FRANKOWIAK, Juliana C.; BELLO, Roger H.; COELHO, Luiz A. F. Oxidation time effects of multiwalled carbon nanotubes on thermal, mechanical, and cure kinetics of epoxy-based nanocomposites. *Polymer Composites*, v. 41, n. 10, p. 3966–3984, 20 out. 2020.

GADELMAWLA, E.S. *et al.* Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 123, n. 1, p. 133–145, abr. 2002.

GHALEB, Z A; MARIATTI, M; ARIFF, Z M. Properties of graphene nanopowder and multi-walled carbon nanotube-filled epoxy thin-film nanocomposites for electronic applications: The effect of sonication time and filler loading. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 58, p. 77–83, 2014.

GHUMATKAR, A. *et al.* Influence of adherend surface roughness on the adhesive bond strength. *Latin American Journal of Solids and Structures*, v. 13, n. 13, p.

2356–2370, 2016.

GONZÁLEZ, María González; CABANELAS, Juan Carlos; BASELGA, Juan. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech, v. 2, 2012.

HADIPEYKANI, Majid; AGHADAVOUDI, Farshid; TOGHRAIE, Davood. A molecular dynamics simulation of the glass transition temperature and volumetric thermal expansion coefficient of thermoset polymer based epoxy nanocomposite reinforced by CNT: A statistical study. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 546, p. 123995, maio 2020.

HAMDANI, Siska *et al.* Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices. I. Blend preparation and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 9, p. 1911–1919, set. 2010.

HAN, Sensen *et al.* Mechanical and electrical properties of graphene and carbon nanotube reinforced epoxy adhesives: Experimental and numerical analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 120, p. 116–126, maio 2019.

HARTANTO, David *et al.* Behaviour of steel-CFRP lap joints under hygrothermal cycles and sustained loadings. *Composite Structures*, v. 203, p. 740–749, nov. 2018.

HIGGINS, A. Adhesive bonding of aircraft structures. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 20, n. 5, p. 367–376, jan. 2000.

HUNTER, R. *et al.* Influence of Roughness on the Mechanical Adhesion of Single Lap Joints. *The Journal of Adhesion*, v. 88, n. 4–6, p. 376–390, abr. 2012.

ISO 1460. *Metallic coatings — Hot dip galvanized coatings on ferrous materials — Gravimetric determination of the mass per unit area*, 2020.

JIANG, Cai *et al.* Glass transition temperature of amino groups grafted carbon nanotubes reinforced epoxy resin composites: Role of strong interphase. *Polymer Composites*, v. 39, p. E1129–E1138, 2018.

JIN, Fan-Long; MA, Chang-Jie; PARK, Soo-Jin. Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, v. 528, n. 29–30, p. 8517–8522, nov. 2011.

JOJIBABU, Panta *et al.* Effect of carbon nano-filler addition on the degradation of epoxy adhesive joints subjected to hygrothermal aging. *Polymer Degradation and Stability*, v. 140, p. 84–94, 2017.

JOJIBABU, Panta; ZHANG, Y. X.; PRUSTY, B. Gangadhara. A review of research advances in epoxy-based nanocomposites as adhesive materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 96, n. October 2019, p. 102454, 2020.

KHAN, Rafiullah. Experimental investigation of mixed mode fracture toughness of glass fiber/epoxy laminates with sea water absorption. *Polymer Composites*, v. 42, n. 6, p. 2808–2816, 14 jun. 2021.

KHARE, Ketan S.; KHABAZ, Fardin; KHARE, Rajesh. Effect of Carbon Nanotube Functionalization on Mechanical and Thermal Properties of Cross-Linked Epoxy–Carbon Nanotube Nanocomposites: Role of Strengthening the Interfacial Interactions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, n. 9, p. 6098–6110, 14 maio 2014.

KUMAR, Arun *et al.* MWCNTs toward superior strength of epoxy adhesive joint on mild steel adherent. *Composites Part B: Engineering*, v. 143, p. 207–216, jun. 2018.

LEGER, R.; ROY, A.; GRANDIDIER, J.C. A study of the impact of humid aging on the strength of industrial adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 44, p. 66–77, jul. 2013.

LEROY, Frédéric; MÜLLER-PLATHE, Florian. Dry-Surface Simulation Method for the Determination of the Work of Adhesion of Solid–Liquid Interfaces. *Langmuir*, v. 31, n. 30, p. 8335–8345, 4 ago. 2015.

LETTIERI, Mariateresa; FRIGIONE, Mariaenrica. Effects of humid environment on thermal and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive. *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 753–760, maio 2012.

LIN, Y.C. *et al.* Effects of hygrothermal aging on epoxy-based anisotropic conductive film. *Materials Letters*, v. 60, n. 24, p. 2958–2963, out. 2006.

MA, Peng Cheng *et al.* *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010.

MACHALICKÁ, Klára; ELIÁŠOVÁ, Martina. Adhesive joints in glass structures: effects of various materials in the connection, thickness of the adhesive layer, and ageing. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 72, p. 10–22, jan. 2017.

MARIAM, M. *et al.* Influence of hydrothermal ageing on the mechanical properties of an adhesively bonded joint with different adherends. *Composites Part B: Engineering*, v. 165, p. 572–585, maio 2019.

MICHA, Daniel Neves *et al.* “Vendo o invisível”: experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 33, n. 1, mar. 2011.

MONTEIRO, Elvis Carneiro; AVILA, Antonio Ferreira. The Carbon Nanotubes Effect into Single-lap Joint Failure Modes and Load Capacity: a Macromechanical Analysis. *Materials Research*, v. 20, n. suppl 1, p. 143–152, 22 jan. 2018.

NADERI, Mehdi; EBRAHIMI, Farnaz. Fracture Surface and Mechanical Properties of Epoxy Composites. *Epoxy Composites*. Wiley, p. 259–298, 2021.

NASCIMENTO, Hermano *et al.* An investigation on industrial adhesive nano-modified by graphene nanoplatelets under extreme environmental conditions. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 111, n. July, p. 102982, dez. 2021.

NGUYEN, Tien-Cuong *et al.* Durability of steel/CFRP double strap joints exposed to sea water, cyclic temperature and humidity. *Composite Structures*, v. 94, n. 5, p. 1834–1845, abr. 2012.

ORÉFICE, Rodrigo L; PEREIRA, Marivalda; MANSUR, Herman. *Biomateriais - Fundamentos & Aplicações: Fundamentos e Aplicações*. 2012.

PAOLI, Marco Aurélio De. *Degradação e Estabilização de Polímeros*, 2009.

PETRIE, Edward M. *Handbook of Adhesives and Sealants*, 2007.

PIRES NETO, Jose Ferreira *et al.* Rheological Properties of Epoxy/Polypyrrole Coating and its Behavior as EMI Material. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, v. 26, n. 3, p. 348–353, 19 ago. 2020.

POCIUS, Alphonsus V. *Adhesion and Adhesives Technology 4e: An Introduction*. 4th. ed. Munich: Hanser Publications, 2021.

PRASEK, Jan *et al.* *Methods for carbon nanotubes synthesis - Review*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011.

PUTZ, Karl W. *et al.* Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, v. 41, n. 18, p. 6752–6756, 23 set. 2008.

R, Jairaja; NAIK, G Narayana. Single and dual adhesive bond strength analysis of single lap joint between dissimilar adherends. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 92, p. 142–153, jul. 2019.

RAZAVI, S. M.J. *et al.* Single lap joints bonded with structural adhesives reinforced with a mixture of silica nanoparticles and multi walled carbon nanotubes. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 80, n. November 2017, p. 76–86, 2018.

REZA BORGHEI, Hamid; BEHJAT, Bashir; YAZDANI, Mojtaba. *The impact of graphene nanoparticle additives on the strength of simple and hybrid adhesively bonded joints. Journal of Composite Materials*, 2019.

ROBERT SILVERSTEIN, FRANCIS WEBSTER, DAVID KIEMLE, David Bryce. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 2019.

ROSCA, Iosif D.; HOA, Suong V. Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling. *Carbon*, v. 47, n. 8, p. 1958–1968, 2009.

ROY, Sagar; PETROVA, Roumiana S.; MITRA, Somenath. Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites. *Nanotechnology Reviews*, v. 7, n. 6, p. 475–485, 19 dez. 2018.

SAHA, Avishek; JIANG, Chengmin; MARTÍ, Angel A. Carbon nanotube networks on different platforms. *Carbon*, v. 79, p. 1–18, nov. 2014.

SIKA, Body Shop Adhesives. *Stronger Bonds Start With Sika*, 2019.

SILVA, Patrícia *et al.* Effects of different environmental conditions on the mechanical characteristics of a structural epoxy. *Composites Part B: Engineering*, v. 88, p. 55–63, mar. 2016.

SKOOG, Douglas A. *Princípios de Análise Instrumental*, 2009.

SOUSA, João M.; CORREIA, João R.; CABRAL-FONSECA, Susana. Durability of an epoxy adhesive used in civil structural applications. *Construction and Building Materials*, v. 161, p. 618–633, fev. 2018.

STELLANTIS 50180, Corrosion tests, Material Standard, 2007.

STELLANTIS MS.90114, Wash off resistant adhesives for body shop bonding, Specification, 2019.

STELLANTIS MS.50002, Sheet steel for automotive application, Material Standard, 2022.

TARANI, Evangelia *et al.* Influence of graphene platelet aspect ratio on the mechanical properties of HDPE nanocomposites: Microscopic observation and micromechanical modeling. *Polymers*, v. 12, n. 8, p. 1–25, 2020.

V. NATU, Aditya; R. SHARMA, Ankit; R. ANEKAR, Nitinkumar. Variation of Adhesive Strength in Single Lap Joint (SLJ) with Surface Irregularities. *American Journal of Mechanical Engineering*, v. 7, n. 2, p. 61–67, 28 abr. 2019.

YANG, Tian *et al.* Effect of Nanofiller on the Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites under Different Aging Conditions. *Materials*, v. 14, n. 24, p. 7810, 17 dez. 2021.

YU, Suzhu; TONG, Min Nah; CRITCHLOW, Gary. Use of carbon nanotubes reinforced epoxy as adhesives to join aluminum plates. *Materials & Design*, v. 31, p. S126–S129, jun. 2010.

ZDROJEK, Mariusz *et al.* Synthesis of Carbon Nanotubes from Propane. *Chemical Vapor Deposition*, v. 21, n. 4-5-6, p. 94–98, jun. 2015.

ZHANG, Dawei; HUANG, Ying. Influence of surface roughness and bondline thickness on the bonding performance of epoxy adhesive joints on mild steel substrates. *Progress in Organic Coatings*, v. 153, p. 106135, abr. 2021a.

ZHANG, Dawei; HUANG, Ying. The bonding performances of carbon nanotube (CNT)-reinforced epoxy adhesively bonded joints on steel substrates. *Progress in*

Organic Coatings, v. 159, n. April, p. 106407, 2021b.

ZHANG, Dawei; HUANG, Ying; WANG, Yechun. Bonding performances of epoxy coatings reinforced by carbon nanotubes (CNTs) on mild steel substrate with different surface roughness. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 147, p. 106479, ago. 2021.

ZHAO, Shou; ABU-OMAR, Mahdi M. Renewable epoxy networks derived from lignin-based monomers: Effect of cross-linking density. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 4, n. 11, p. 6082–6089, 2016.

APÊNDICE A - Curvas Carga x Deslocamento

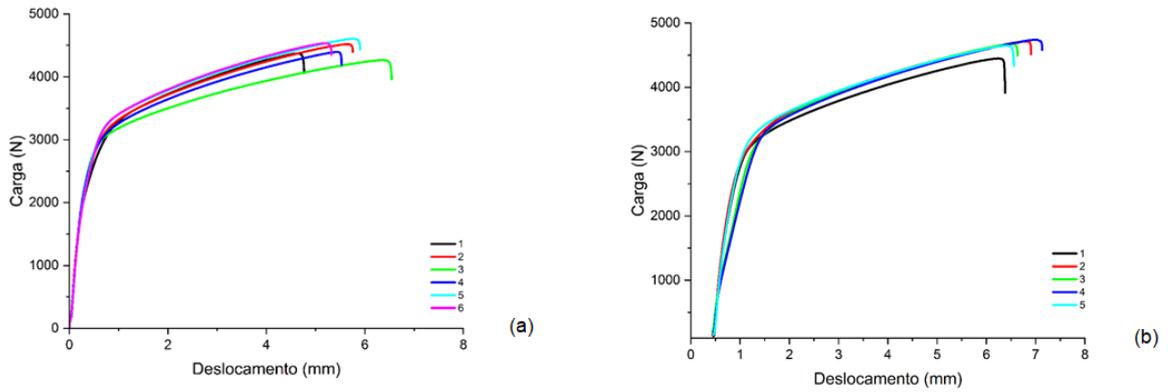


FIGURA A1: Curvas Carga x Deslocamento do epóxi puro a novo (a) P1 (b) P2.

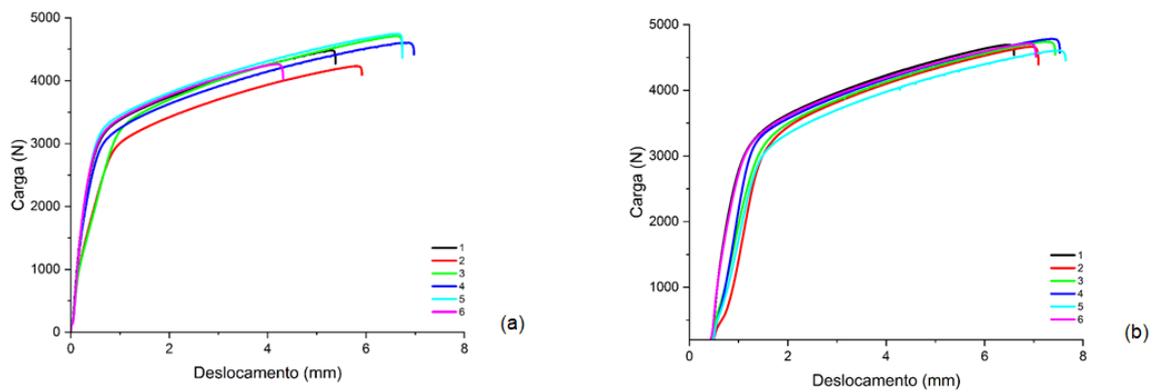


FIGURA A2: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,1% m/m CNT, sem envelhecimento (a) P1 (b) P2.

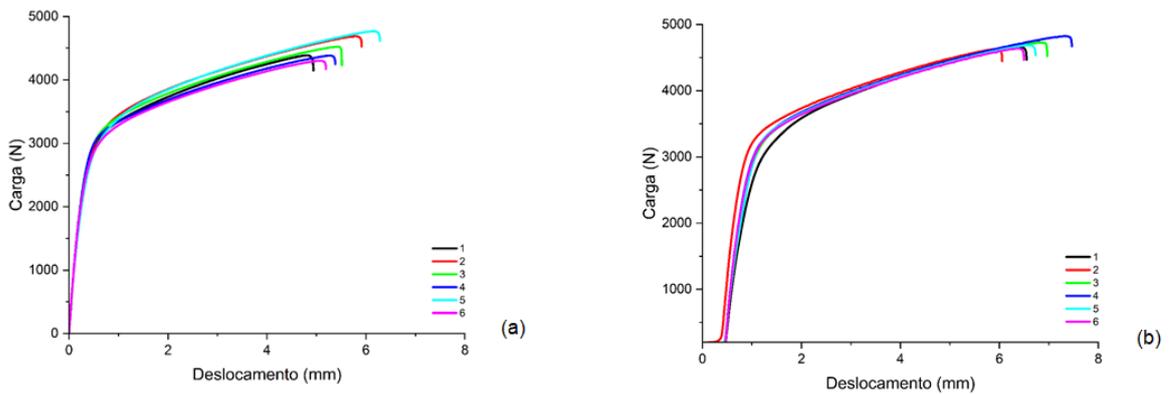


FIGURA A3: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,25% m/m CNT sem envelhecimento (a) P1 (b) P2.

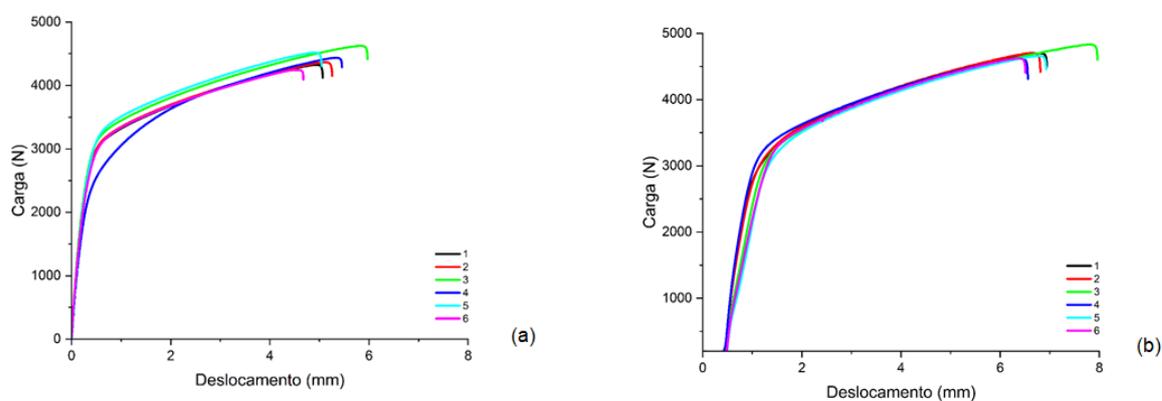


FIGURA A4: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,5% m/m CNT, sem envelhecimento (a) P1 (b) P2.

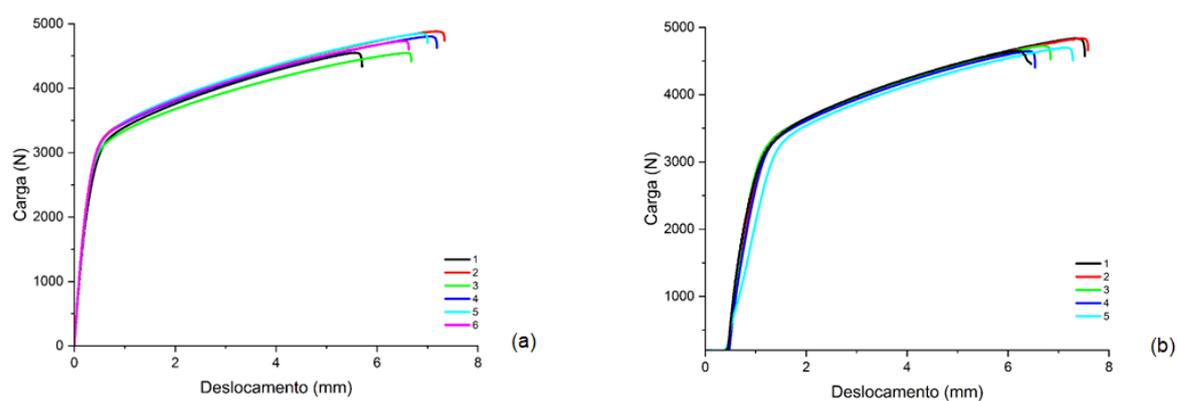


FIGURA A5: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 1,0% m/m CNT, sem envelhecimento (a) P1 (b) P2.

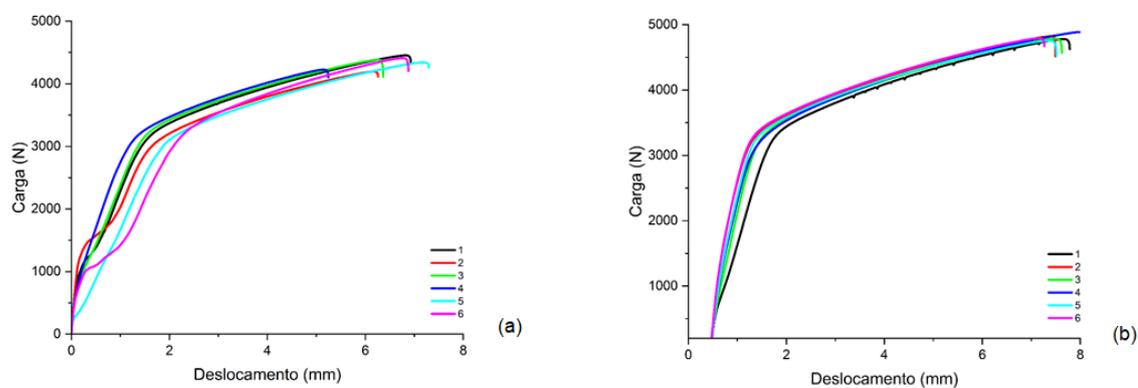


FIGURA A6: Curvas Carga x Deslocamento do epóxi puro após 500 h a 100°C (a) P1 (b) P2.

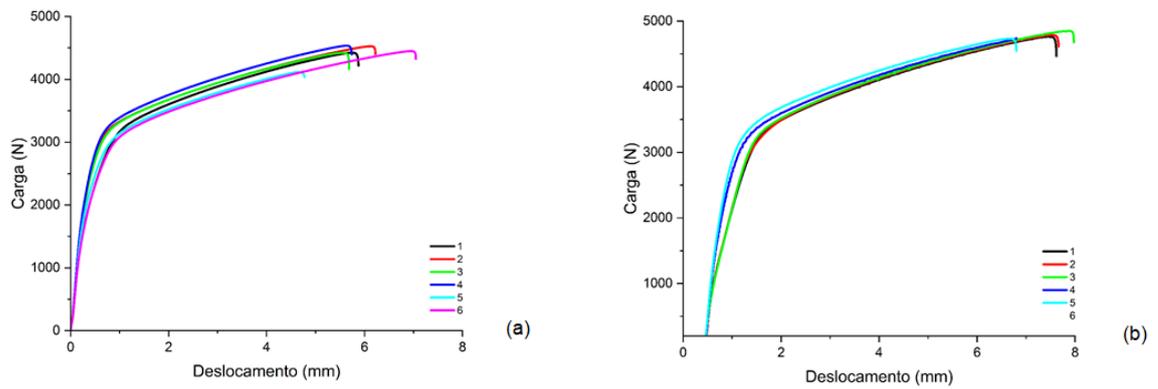


FIGURA A7: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,1% m/m CNT, após 500 h a 100°C (a) P1 (b) P2.

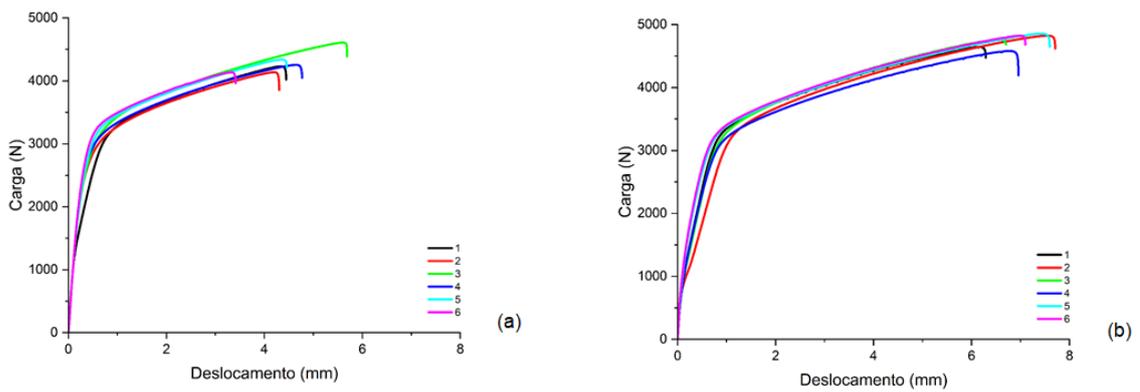


FIGURA A8: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,25% m/m CNT, após 500 h a 100°C (a) P1 (b) P2.

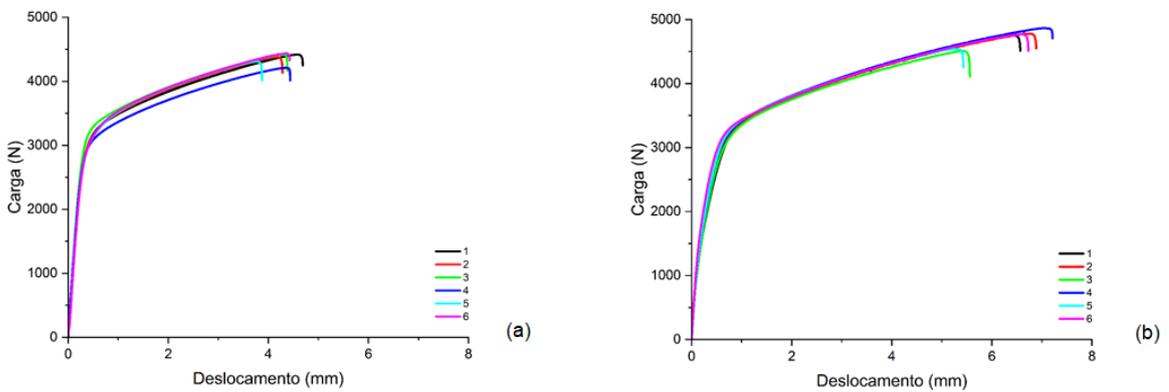


FIGURA A9: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,50% m/m MWCNT, após 500 h a 100°C (a) P1 (b) P2.

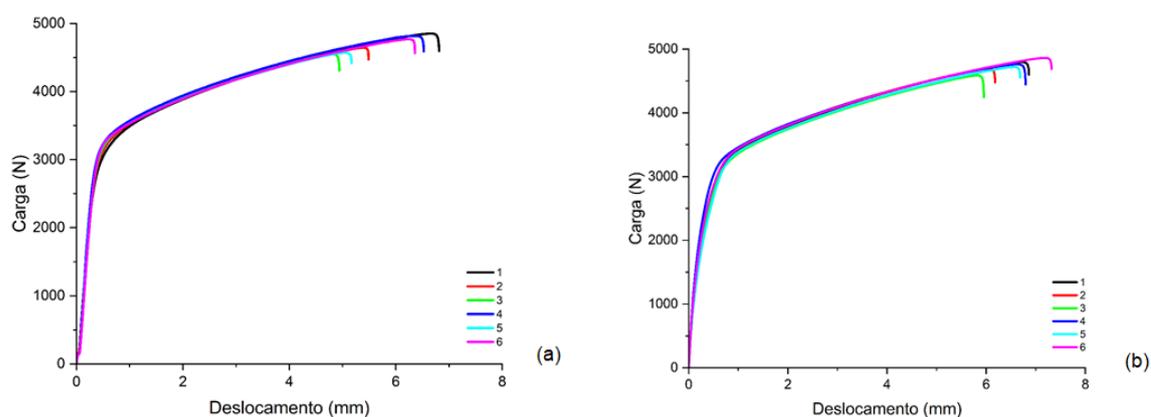


FIGURA A10: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 1,0% m/m MWCNT, após 500 h a 100°C (a) P1 (b) P2.

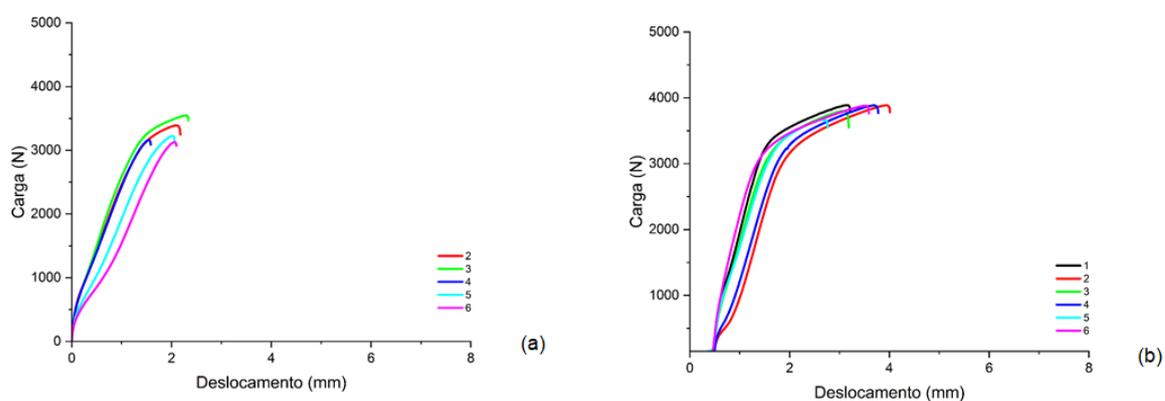


FIGURA A11: Curvas Carga x Deslocamento do epóxi puro após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

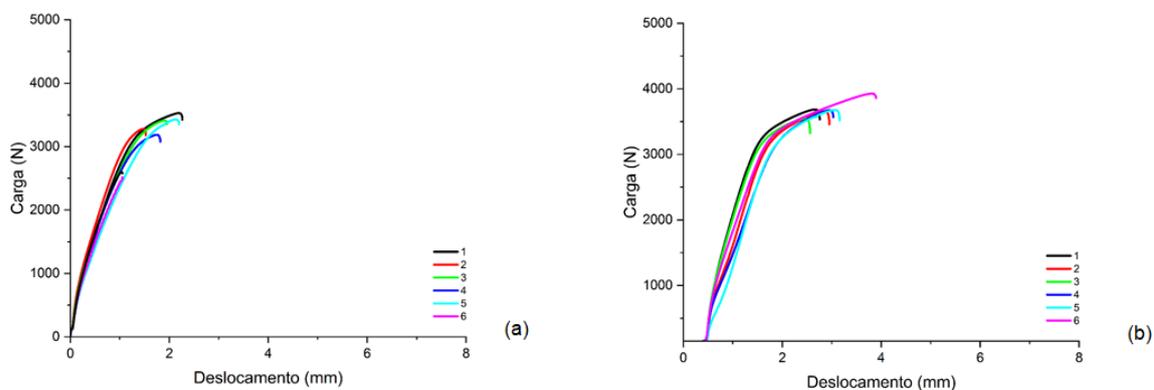


FIGURA A12: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,1% m/m MWCNT, após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

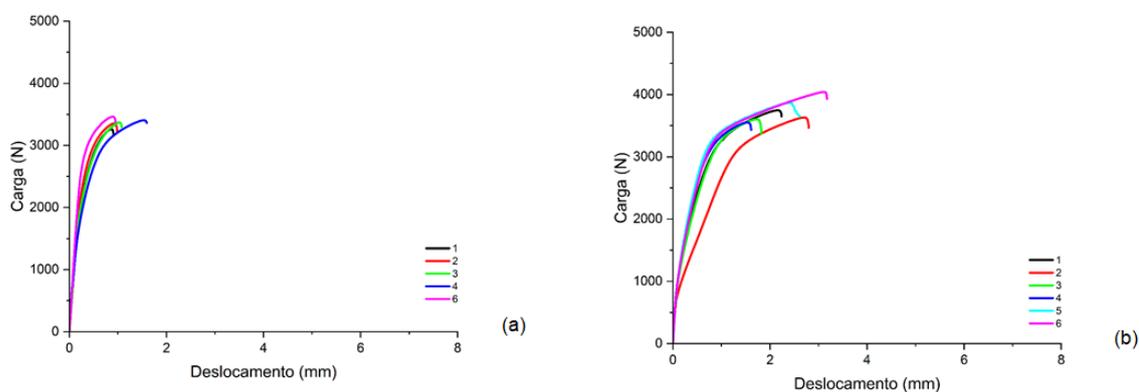


FIGURA A13: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,25% m/m MWCNT, após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

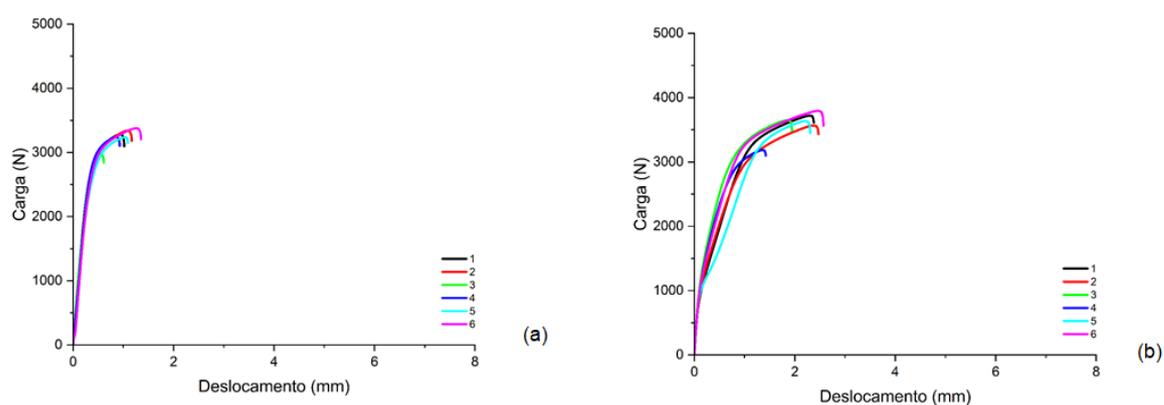


FIGURA A14: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,5% m/m MWCNT, após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

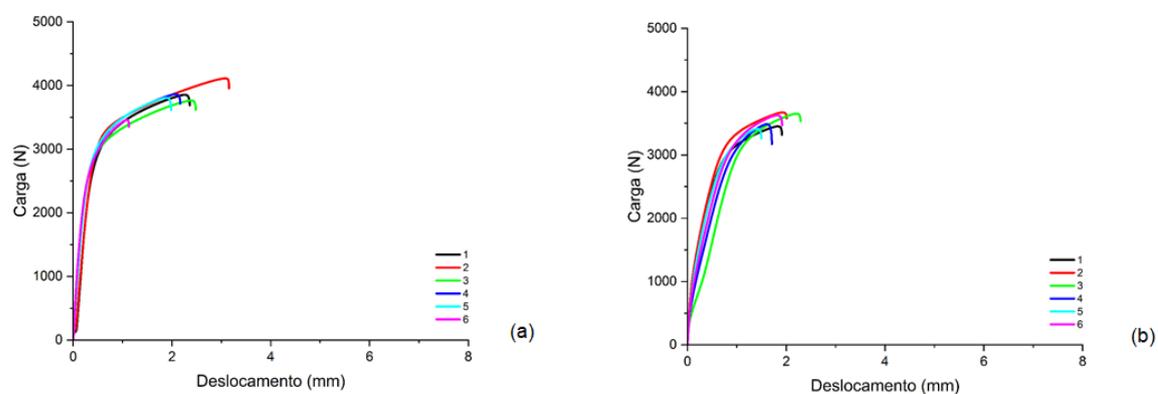


FIGURA A15: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 1,0% m/m MWCNT, após 500 h em câmara úmida (a) P1 (b) P2.

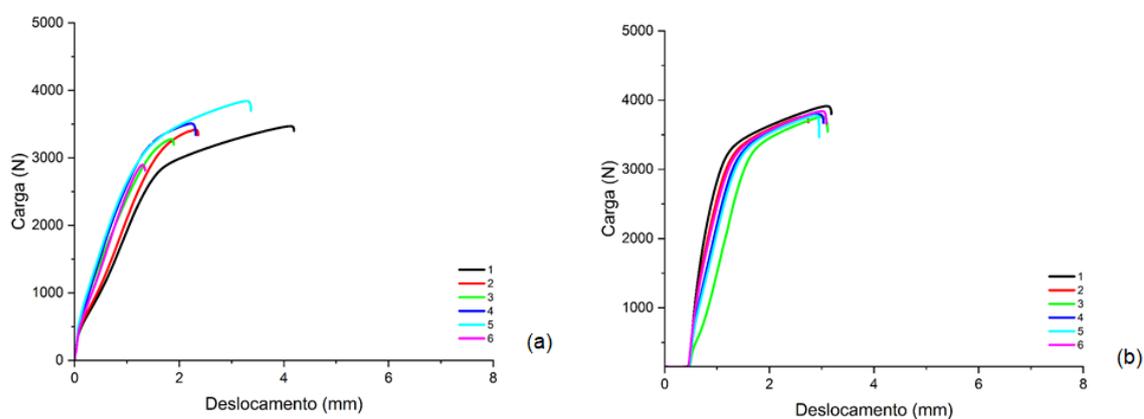


FIGURA A16: Curvas Carga x Deslocamento do epóxi puro após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

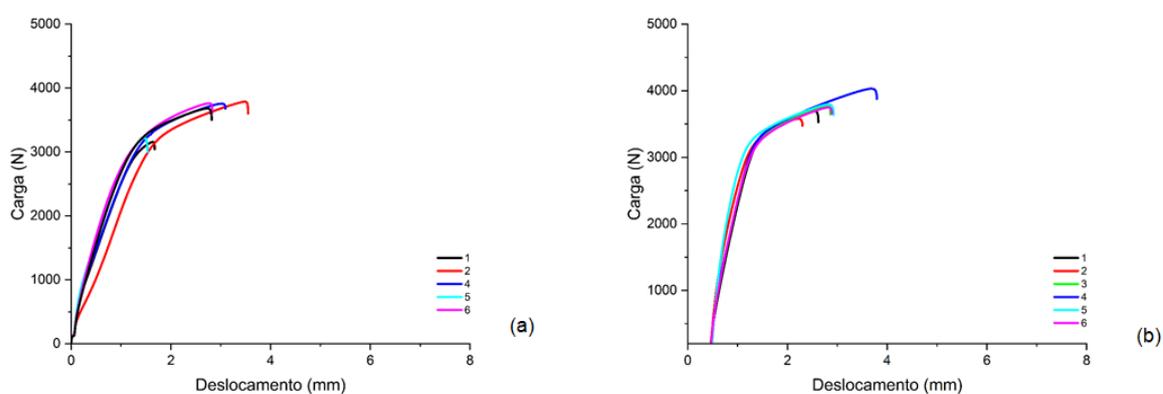


FIGURA A17: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,1% m/m MWCNT, após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

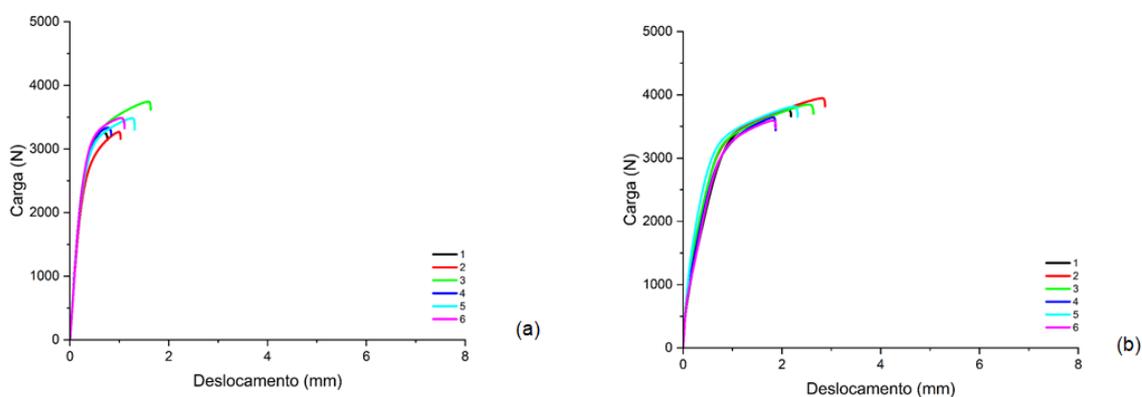


FIGURA A18: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,25% m/m MWCNT, após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

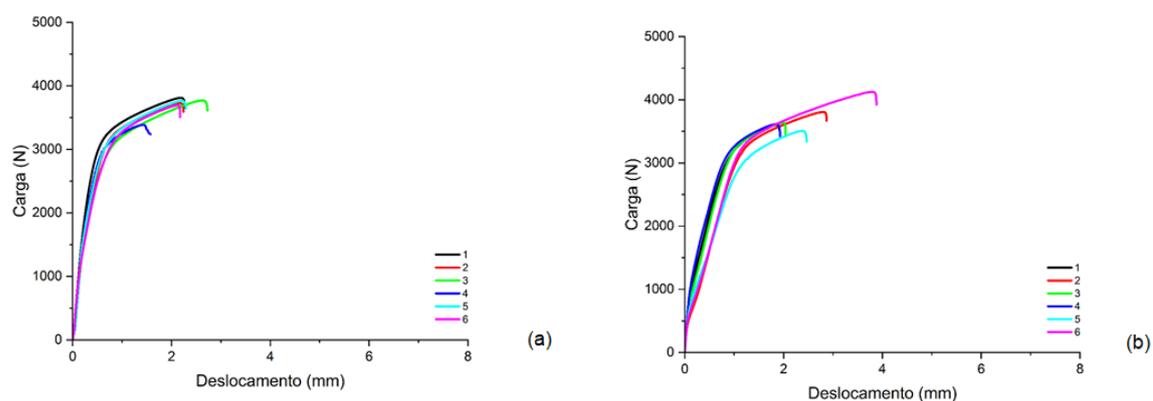


FIGURA A19: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 0,5% m/m MWCNT, após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

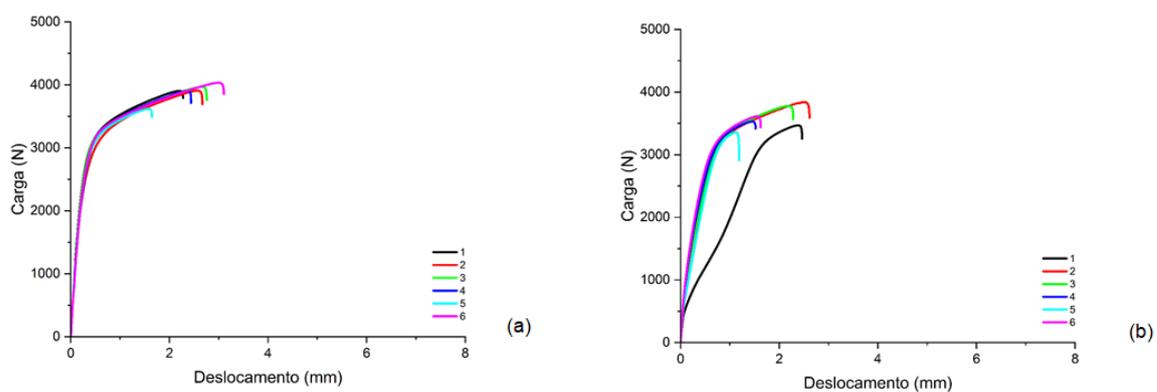


FIGURA A20: Curvas Carga x Deslocamento da mistura com 1,0% m/m MWCNT, após 500 h em névoa salina (a) P1 (b) P2.

APÊNDICE B - Teste de Normalidade

Amostras sem envelhecimento (Novo) - P1

Input Data

	Data	Range
Data	[Book1]NovoA"Puro"	[1*:6*]
	[Book1]NovoB"0,1%"	[1*:6*]
	[Book1]NovoC"0,25%"	[1*:6*]
	[Book1]NovoD"0,50"	[1*:6*]
	[Book1]NovoE"1,0%"	[1*:6*]

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6	0	12,88833	0,54242	0,22144
0,1%	6	0	13,59833	0,69471	0,28361
0,25%	6	0	14,00667	0,65424	0,26709
0,50	6	0	14,395	0,74899	0,30577
1,0%	6	0	14,65833	0,59771	0,24401

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	p-value	Decision at level(5%)
Puro	6	0,99634	0,99897	Can't reject normality
0,1%	6	0,94871	0,72979	Can't reject normality
0,25%	6	0,93256	0,60003	Can't reject normality
0,50	6	0,9037	0,39628	Can't reject normality
1,0%	6	0,97758	0,93893	Can't reject normality

Puro: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,25%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,50: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 1,0%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

Amostras sem envelhecimento (Novo) - P2

Input Data

	Data	Range
Data	[Book1]NovoA"Puro"	[1*:5*]
	[Book1]NovoB"0,1%"	[1*:6*]
	[Book1]NovoC"0,25%"	[1*:6*]
	[Book1]NovoD"0,50"	[1*:6*]
	[Book1]NovoE"1,0%"	[1*:6*]

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	5	0	13,928	0,70407	0,31487
0,1%	6	0	14,12667	0,89003	0,36335
0,25%	6	0	14,185	0,4058	0,16567
0,50	6	0	14,415	0,47022	0,19197
1,0%	6	0	13,88167	0,71756	0,29294

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	p-value	Decision at level(5%)
Puro	5	0,94499	0,7014	Can't reject normality
0,1%	6	0,94871	0,72981	Can't reject normality
0,25%	6	0,95604	0,78879	Can't reject normality
0,50	6	0,90364	0,39587	Can't reject normality
1,0%	6	0,78939	0,04708	Reject normality

Puro: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,25%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,50: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 1,0%: At the 0.05 level, the data was not significantly drawn from a normally distributed population.

Após 500 h de envelhecimento a 100°C - P1

Input Data

	Data	Range
Data	[Book1]100CIA"Puro"	[1*:6*]
	[Book1]100CIB"0,1%"	[1*:6*]
	[Book1]100CIC"0,25%"	[1*:6*]
	[Book1]100CID"0,50"	[1*:6*]
	[Book1]100CIE"1,0%"	[1*:6*]

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6	0	13,54833	0,56194	0,22941
0,1%	6	0	13,82833	0,37818	0,15439
0,25%	6	0	13,08833	0,44575	0,18198
0,50	6	0	12,72333	0,30774	0,12564
1,0%	6	0	13,30833	0,7089	0,28941

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	p-value	Decision at level(5%)
Puro	6	0,92164	0,51723	Can't reject normality
0,1%	6	0,89538	0,34737	Can't reject normality
0,25%	6	0,9275	0,56097	Can't reject normality
0,50	6	0,96047	0,82339	Can't reject normality
1,0%	6	0,90287	0,39117	Can't reject normality

Puro: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,25%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,50: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 1,0%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

Após 500 h de envelhecimento a 100°C - P2

Input Data

	Data	Range
Data	[Book1]100CIA"Puro"	[1*:6*]
	[Book1]100CIB"0,1%"	[1*:6*]
	[Book1]100CIC"0,25%"	[1*:6*]
	[Book1]100CID"0,50"	[1*:6*]
	[Book1]100CIE"1,0%"	[1*:6*]

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6	0	14,33667	0,26204	0,10698
0,1%	6	0	14,2	0,61868	0,25257
0,25%	6	0	15,29667	1,01958	0,41624
0,50	6	0	14,25333	0,45702	0,18658
1,0%	6	0	14,92833	0,65426	0,2671

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	p-value	Decision at level(5%)
Puro	6	0,86449	0,20511	Can't reject normality
0,1%	6	0,9803	0,95304	Can't reject normality
0,25%	6	0,87851	0,26231	Can't reject normality
0,50	6	0,90991	0,43578	Can't reject normality
1,0%	6	0,87793	0,25968	Can't reject normality

Puro: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,25%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,50: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 1,0%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

Após 500 h de envelhecimento em câmara úmida - P1

Input Data

	Data	Range
Data	[Book1]UmidadeIA"Puro"	[1*:5*]
	[Book1]UmidadeIB"0,1%"	[1*:6*]
	[Book1]UmidadeIC"0,25%"	[1*:6*]
	[Book1]UmidadeID"0,50"	[1*:6*]
	[Book1]UmidadeIE"1,0%"	[1*:6*]

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	5	0	9,958	0,70931	0,31721
0,1%	6	0	9,60167	0,83017	0,33891
0,25%	6	0	10,47	0,642	0,26209
0,50	6	0	10,275	0,58151	0,2374
1,0%	6	0	11,56833	0,6416	0,26193

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	p-value	Decision at level(5%)
Puro	5	0,88435	0,3295	Can't reject normality
0,1%	6	0,82341	0,09443	Can't reject normality
0,25%	6	0,92694	0,55665	Can't reject normality
0,50	6	0,97095	0,89875	Can't reject normality
1,0%	6	0,91157	0,44679	Can't reject normality

Puro: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,25%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,50: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 1,0%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

Após 500 h de envelhecimento em câmara úmida - P2

Input Data

	Data	Range
Data	[Book1]UmidadeIA"Puro"	[1*:6*]
	[Book1]UmidadeIB"0,1%"	[1*:6*]
	[Book1]UmidadeIC"0,25%"	[1*:6*]
	[Book1]UmidadeID"0,50"	[1*:6*]
	[Book1]UmidadeIE"1,0%"	[1*:6*]

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6	0	11,92333	0,65796	0,26861
0,1%	6	0	11,03833	0,48222	0,19687
0,25%	6	0	11,44833	0,52663	0,21499
0,50	6	0	11,12667	0,44148	0,18023
1,0%	6	0	11,145	0,44912	0,18335

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	p-value	Decision at level(5%)
Puro	6	0,97394	0,9178	Can't reject normality
0,1%	6	0,88251	0,28077	Can't reject normality
0,25%	6	0,83913	0,12822	Can't reject normality
0,50	6	0,94241	0,67871	Can't reject normality
1,0%	6	0,94673	0,71372	Can't reject normality

Puro: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,25%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 0,50: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.
 1,0%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

Após 500 h de envelhecimento em névoa salina - P1

Input Data

	Data	Range
Data	[Book1]"Nevoa Salina"IA"Puro"	[1*:6*]
	[Book1]"Nevoa Salina"IB"0,1%"	[1*:6*]
	[Book1]"Nevoa Salina"IC"0,25%"	[1*:6*]
	[Book1]"Nevoa Salina"ID"0,50"	[1*:6*]
	[Book1]"Nevoa Salina"IE"1,0%"	[1*:6*]

There exist missing values in the input data.

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6	0	10,31667	0,57179	0,23343
0,1%	5	1	10,794	0,43696	0,19541
0,25%	5	1	10,746	0,31596	0,1413
0,50	5	1	11,36	0,37961	0,16976
1,0%	6	0	11,58	0,57369	0,23421

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	p-value	Decision at level(5%)
Puro	6	0,86535	0,2083	Can't reject normality
0,1%	5	0,90597	0,44373	Can't reject normality
0,25%	5	0,98669	0,96685	Can't reject normality
0,50	5	0,93631	0,63995	Can't reject normality
1,0%	6	0,93312	0,60443	Can't reject normality

Puro: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

0,1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

0,25%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

0,50: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

1,0%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

Após 500 h de envelhecimento em névoa salina - P2

Input Data

	Data	Range
Data	[Book1]"Nevoa Salina"IA"Puro"	[1:6]
	[Book1]"Nevoa Salina"IB"0,1%"	[1:6]
	[Book1]"Nevoa Salina"IC"0,25%"	[1:6]
	[Book1]"Nevoa Salina"ID"0,50"	[1:6]
	[Book1]"Nevoa Salina"IE"1,0%"	[1:6]

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6	0	11,995	0,16634	0,06791
0,1%	6	0	11,06167	0,4989	0,20367
0,25%	6	0	11,46833	0,60918	0,2487
0,50	6	0	11,635	0,34547	0,14104
1,0%	6	0	11,04167	0,78019	0,31851

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	p-value	Decision at level(5%)
Puro	6	0,84683	0,14835	Can't reject normality
0,1%	6	0,97542	0,92668	Can't reject normality
0,25%	6	0,95052	0,74449	Can't reject normality
0,50	6	0,80209	0,06136	Can't reject normality
1,0%	6	0,98214	0,9617	Can't reject normality

Puro: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

0,1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

0,25%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

0,50: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

1,0%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population.

APÊNDICE C - Anova, Kruskal-Wallis Anova e teste Tukey

Amostras sem envelhecimento - P1

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6,0	0,0	12,9	0,5	0,2
0,1%	6,0	0,0	13,6	0,7	0,3
0,25%	6,0	0,0	14,0	0,7	0,3
0,50	6,0	0,0	14,4	0,7	0,3
1,0%	6,0	0,0	14,7	0,6	0,2

ANOVA

Overall ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4,0	11,7	2,9	6,9	0,0
Error	25,0	10,6	0,4		
Total	29,0	22,3			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.

Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,5	0,0	0,7	13,9

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
0,1% Puro	0,7	0,4	2,7	0,3	0,1	0,0	-0,4	1,8
0,25% Puro	1,1	0,4	4,2	0,0	0,1	1,0	0,0	2,2
0,25% 0,1%	0,4	0,4	1,5	0,8	0,1	0,0	-0,7	1,5
0,5% Puro	1,5	0,4	5,7	0,0	0,1	1,0	0,4	2,6
0,5% 0,1%	0,8	0,4	3,0	0,2	0,1	0,0	-0,3	1,9
0,5% 0,25%	0,4	0,4	1,5	0,8	0,1	0,0	-0,7	1,5
1,0% Puro	1,8	0,4	6,7	0,0	0,1	1,0	0,7	2,9
1,0% 0,1%	1,1	0,4	4,0	0,1	0,1	0,0	-0,0	2,2
1,0% 0,25%	0,7	0,4	2,4	0,4	0,1	0,0	-0,5	1,8
1,0% 0,5%	0,3	0,4	1,0	1,0	0,1	0,0	-0,8	1,4

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

Amostras sem envelhecimento - P2

Descriptive Statistics

	N	Min	Q1	Median	Q3	Max
"Puro"	5	12,97	13,21	14,18	14,52	14,71
"0,1%"	6	12,72	13,545	14,19	14,645	15,47
"0,25%"	6	13,71	13,8225	14,145	14,5125	14,85
"0,50"	6	13,96	13,96	14,375	14,755	15,22
"1,0%"	6	13,11	13,245	13,845	14,595	14,61

Ranks

	N	Mean Rank	Sum Rank
"Puro"	5	13,4	67
"0,1%"	6	14,16667	85
"0,25%"	6	15,16667	91
"0,50"	6	18,66667	112
"1,0%"	6	13,33333	80

Test Statistics

	Chi-Square	DF	Prob>Chi-Square
	1,57924	4	0,81252

Null Hypothesis: The samples come from the same population.

Alternative Hypothesis: The samples come from different populations.

: At the 0.05 level, the populations are NOT significantly different.

Dunn's Test

	Mean Rank Diff	Z	Prob	Sig
"Puro" "0,1%"	-0,76667	-0,14872	1	0
"Puro" "0,25%"	-1,76667	-0,34269	1	0
"Puro" "0,50"	-5,26667	-1,02161	1	0
"Puro" "1,0%"	0,06667	0,01293	1	0
"0,1%" "0,25%"	-1	-0,20344	1	0
"0,1%" "0,50"	-4,5	-0,9155	1	0
"0,1%" "1,0%"	0,83333	0,16954	1	0
"0,25%" "0,50"	-3,5	-0,71205	1	0
"0,25%" "1,0%"	1,83333	0,37298	1	0
"0,50" "1,0%"	5,33333	1,08504	1	0

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is NOT significant at the 0,05 level.

Após 500 h de envelhecimento a 100°C - P1

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6,0	13,5	0,6	0,2
0,1%	6,0	13,8	0,4	0,2
0,25%	6,0	13,1	0,4	0,2
0,50	6,0	12,7	0,3	0,1
1,0%	6,0	13,3	0,7	0,3

*One Way ANOVA**Overall ANOVA*

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4,0	4,3	1,1	4,3	0,0
Error	25,0	6,3	0,3		
Total	29,0	10,6			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
0,4	0,0	0,5	13,3

*Means Comparisons**Tukey Test*

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
0,1% Puro	0,3	0,3	1,4	0,9	0,1	0,0	-0,6	1,1
0,25% Puro	-0,5	0,3	2,2	0,5	0,1	0,0	-1,3	0,4
0,25% 0,1%	-0,7	0,3	3,6	0,1	0,1	0,0	-1,6	0,1
0,5% Puro	-0,8	0,3	4,0	0,1	0,1	0,0	-1,7	0,0
0,5% 0,1%	-1,1	0,3	5,4	0,0	0,1	1,0	-2,0	-0,3
0,5% 0,25%	-0,4	0,3	1,8	0,7	0,1	0,0	-1,2	0,5
1,0% Puro	-0,2	0,3	1,2	0,9	0,1	0,0	-1,1	0,6
1,0% 0,1%	-0,5	0,3	2,5	0,4	0,1	0,0	-1,4	0,3
1,0% 0,25%	0,2	0,3	1,1	0,9	0,1	0,0	-0,6	1,1
1,0% 0,5%	0,6	0,3	2,9	0,3	0,1	0,0	-0,3	1,4

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0.05 level.

Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Após 500 h de envelhecimento a 100°C – P2

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6,0	14,3	0,3	0,1
0,1%	6,0	14,2	0,6	0,3
0,25%	6,0	15,3	1,0	0,4
0,50	6,0	14,3	0,5	0,2
1,0%	6,0	14,9	0,7	0,3

*One Way ANOVA**Overall ANOVA*

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4,0	5,7	1,4	3,3	0,0
Error	25,0	10,6	0,4		
Total	29,0	16,3			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
0,3	0,0	0,7	14,6

*Means Comparisons**Tukey Test*

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
0,1% Puro	-0,1	0,4	0,5	1,0	0,1	0,0	-1,2	1,0
0,25% Puro	1,0	0,4	3,6	0,1	0,1	0,0	-0,1	2,1
0,25% 0,1%	1,1	0,4	4,1	0,1	0,1	0,0	-0,0	2,2
0,50% Puro	-0,1	0,4	0,3	1,0	0,1	0,0	-1,2	1,0
0,50% 0,1%	0,1	0,4	0,2	1,0	0,1	0,0	-1,1	1,2
0,50% 0,25%	-1,0	0,4	3,9	0,1	0,1	0,0	-2,1	0,1
1,0% Puro	0,6	0,4	2,2	0,5	0,1	0,0	-0,5	1,7
1,0% 0,1%	0,7	0,4	2,7	0,3	0,1	0,0	-0,4	1,8
1,0% 0,25%	-0,4	0,4	1,4	0,9	0,1	0,0	-1,5	0,7
1,0% 0,50%	0,7	0,4	2,5	0,4	0,1	0,0	-0,4	1,8

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Após 500 h de envelhecimento em câmara úmida - P1

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	5,0	0,0	10,0	0,7	0,3
0,1%	6,0	0,0	9,6	0,8	0,3
0,25%	6,0	0,0	10,5	0,6	0,3
0,50%	6,0	0,0	10,3	0,6	0,2
1,0%	6,0	0,0	11,6	0,6	0,3

ANOVA

Overall ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4,0	13,1	3,3	7,0	0,0
Error	24,0	11,3	0,5		
Total	28,0	24,4			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.

Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,5	0,1	0,7	10,4

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
0,1% Puro	-0,4	0,4	1,2	0,9	0,1	0,0	-1,6	0,9
0,25% Puro	0,5	0,4	1,7	0,7	0,1	0,0	-0,7	1,7
0,25% 0,1%	0,9	0,4	3,1	0,2	0,1	0,0	-0,3	2,0
0,50% Puro	0,3	0,4	1,1	0,9	0,1	0,0	-0,9	1,5
0,50% 0,1%	0,7	0,4	2,4	0,5	0,1	0,0	-0,5	1,8
0,50% 0,25%	-0,2	0,4	0,7	1,0	0,1	0,0	-1,4	1,0
1,0% Puro	1,6	0,4	5,5	0,0	0,1	1,0	0,4	2,8
1,0% 0,1%	2,0	0,4	7,0	0,0	0,1	1,0	0,8	3,1
1,0% 0,25%	1,1	0,4	3,9	0,1	0,1	0,0	-0,1	2,3
1,0% 0,50%	1,3	0,4	4,6	0,0	0,1	1,0	0,1	2,5

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

Após 500 h de envelhecimento em câmara úmida - P2

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6,0	11,9	0,7	0,3
0,1%	6,0	11,0	0,5	0,2
0,25%	6,0	11,4	0,5	0,2
0,50	6,0	11,1	0,4	0,2
1,0%	6,0	11,1	0,4	0,2

*One Way ANOVA**Overall ANOVA*

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4,0	3,2	0,8	2,9	0,0
Error	25,0	6,7	0,3		
Total	29,0	9,9			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
0,3	0,0	0,5	11,3

*Means Comparisons**Tukey Test*

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
0,1% Puro	-0,9	0,3	4,2	0,0	0,1	1,0	-1,8	-0,0
0,25% Puro	-0,5	0,3	2,2	0,5	0,1	0,0	-1,4	0,4
0,25% 0,1%	0,4	0,3	1,9	0,7	0,1	0,0	-0,5	1,3
0,5% Puro	-0,8	0,3	3,8	0,1	0,1	0,0	-1,7	0,1
0,5% 0,1%	0,1	0,3	0,4	1,0	0,1	0,0	-0,8	1,0
0,5% 0,25%	-0,3	0,3	1,5	0,8	0,1	0,0	-1,2	0,6
1,0% Puro	-0,8	0,3	3,7	0,1	0,1	0,0	-1,7	0,1
1,0% 0,1%	0,1	0,3	0,5	1,0	0,1	0,0	-0,8	1,0
1,0% 0,25%	-0,3	0,3	1,4	0,8	0,1	0,0	-1,2	0,6
1,0% 0,5%	0,0	0,3	0,1	1,0	0,1	0,0	-0,9	0,9

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Após 500 h de envelhecimento em névoa salina - P1

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6,0	10,3	0,6	0,2
0,1%	5,0	10,8	0,4	0,2
0,25%	5,0	10,7	0,3	0,1
0,50	5,0	11,4	0,4	0,2
1,0%	6,0	11,6	0,6	0,2

*One Way ANOVA**Overall ANOVA*

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4,0	6,0	1,5	6,5	0,0
Error	22,0	5,0	0,2		
Total	26,0	11,0			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal
 Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different
 At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
0,5	0,0	0,5	11,0

*Means Comparisons**Tukey Test*

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
0,1% Puro	0,5	0,3	2,3	0,5	0,1	0,0	-0,4	1,3
0,25% Puro	0,4	0,3	2,1	0,6	0,1	0,0	-0,4	1,3
0,25% 0,1%	-0,0	0,3	0,2	1,0	0,1	0,0	-0,9	0,8
0,5% Puro	1,0	0,3	5,1	0,0	0,1	1,0	0,2	1,9
0,5% 0,1%	0,6	0,3	2,6	0,4	0,1	0,0	-0,3	1,5
0,5% 0,25%	0,6	0,3	2,9	0,3	0,1	0,0	-0,3	1,5
1,0% Puro	1,3	0,3	6,5	0,0	0,1	1,0	0,4	2,1
1,0% 0,1%	0,8	0,3	3,8	0,1	0,1	0,0	-0,1	1,6
1,0% 0,25%	0,8	0,3	4,1	0,1	0,1	0,0	-0,0	1,7
1,0% 0,5%	0,2	0,3	1,1	0,9	0,1	0,0	-0,6	1,1

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0,05 level.
 Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0,05 level.

Após 500 h de envelhecimento em névoa salina - P1

Input Data

	Data	Range
Puro	[Book1]"Nevoa Salina"!A"Puro"	[1*:"6*"]
0,1%	[Book1]"Nevoa Salina"!B"0,1%"	[1*:"6*"]
0,25%	[Book1]"Nevoa Salina"!C"0,25%"	[1*:"6*"]
0,50	[Book1]"Nevoa Salina"!D"0,50"	[1*:"6*"]
1,0%	[Book1]"Nevoa Salina"!E"1,0%"	[1*:"6*"]

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
Puro	6,0	0,0	12,0	0,2	0,1
0,1%	6,0	0,0	11,1	0,5	0,2
0,25%	6,0	0,0	11,5	0,6	0,2
0,50	6,0	0,0	11,6	0,3	0,1
1,0%	6,0	0,0	11,0	0,8	0,3

*ANOVA**Fit Statistics*

	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0,4	0,0	0,5	11,4

*Means Comparisons**Tukey Test*

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
0,1% Puro	-0,9	0,3	4,4	0,0	0,1	1,0	-1,8	-0,0
0,25% Puro	-0,5	0,3	2,5	0,4	0,1	0,0	-1,4	0,4
0,25% 0,1%	0,4	0,3	1,9	0,7	0,1	0,0	-0,5	1,3
0,50 Puro	-0,4	0,3	1,7	0,8	0,1	0,0	-1,2	0,5
0,50 0,1%	0,6	0,3	2,7	0,3	0,1	0,0	-0,3	1,5
0,50 0,25%	0,2	0,3	0,8	1,0	0,1	0,0	-0,7	1,1
1,0% Puro	-1,0	0,3	4,5	0,0	0,1	1,0	-1,8	-0,1
1,0% 0,1%	-0,0	0,3	0,1	1,0	0,1	0,0	-0,9	0,9
1,0% 0,25%	-0,4	0,3	2,0	0,6	0,1	0,0	-1,3	0,5
1,0% 0,50	-0,6	0,3	2,8	0,3	0,1	0,0	-1,5	0,3

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.
 Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

APÊNDICE D – Artigo Científico

Durante a realização desta tese foi publicado o trabalho intitulado “Investigation of effects of extreme environment conditions on multiwall carbon nanotube-epoxy adhesive and adhesive joints”. M. O. dos Reis, H. Nascimento Jr, E. C. Monteiro, S. G. Leão, A. F. Ávila, Polym. Compos. 2022, 1. <https://doi.org/10.1002/pc.26837>.



Received: 3 February 2022 | Revised: 8 June 2022 | Accepted: 10 June 2022
DOI: 10.1002/pc.26837

RESEARCH ARTICLE

Investigation of effects of extreme environment conditions on multiwall carbon nanotube-epoxy adhesive and adhesive joints

Milvia Oliveira dos Reis¹  | Hermano Nascimento Jr¹ |
Elvis Carneiro Monteiro¹ | Suchilla Garcia Leão¹ | Antonio Ferreira Ávila²

¹Graduate Program in Mechanical Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil
²Department of Mechanical Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

Correspondence
Milvia Oliveira dos Reis, Graduate Program in Mechanical Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, 6627 Antonio Carlos Avenue, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil.
Email: milviaoreis@gmail.com

Abstract
Mechanical and thermal properties of epoxy-multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) at different fractions (0.0, 0.25, 0.5, and 1.0 wt%) were investigated. The dispersion of the nanotubes in an epoxy adhesive commonly used in an automotive application was performed using a grease worker. This device has a perforated plate, able to produce mechanical shear. To investigate the behavior of adhesive-carbon nanotubes mixtures and the bonding performance, four groups were prepared using two different perforated plates, P1 and P2. All MWCNT-epoxy were submitted to extreme environmental conditions, resumed as reference (non-aged), 500 h at 100°C, 500 h at 95% of relative humidity at 40°C, and 500 h under salt spray. A reduction in glass transition temperature was observed with the addition of the nanofiller and no increases on statistic heat-resistant index temperature were noticed in MWCNT-epoxy produced using both plates. Changes in the peaks at 3300, 1510, and 835 cm⁻¹ after aging were seen in infrared spectra. The MWCNT addition to pure epoxy increased the apparent shear strength by 14% using P1. In P2, which has the mechanical shear greater by a factor of 2, no significant differences were observed, due to defects and agglomeration of MWCNTs observed by image analysis.

KEYWORDS
environmental effects, epoxy nanocomposites, mechanical properties, MWCNT, single-lap joints

1 | INTRODUCTION

According to Kumar et al. and Fallahi et al.,^[1,2] epoxy systems are widely employed as adhesives for different industries, for example, aerospace, automobile, construction, biomedical and electronics, due to their good mechanical properties, low shrinkage and near absence of by-products in curing. Moreover, they can act as a physical and protective barrier of metallic substrate to

corrosive environments.^[1,3] In adhesive joining, epoxy as an adhesive provides many advantages over traditional joints (e.g., mechanical fastening) like the capability to attach distinct materials such as metals, polymers, ceramics and composites; presents a more uniform stress distribution in bonded area, acts as a sealant and contributes to lighter structures, minimizing emissions and reducing fuel consumption.^[1,4-6] Additionally, adhesives are easy to apply, are electrically insulating, have noise

ANEXO A - Ficha Técnica do Produto Sikapower-456 LB

FICHA DO PRODUTO

SikaPower®-456 LB

ADESIVO ESTRUTURAL BAIXA CURA

DADOS TÉCNICOS

Base Química	Epóxi
Aspecto	Pastoso, livre de partículas em suspensão
Cor	Pink
Peso Específico – picnometro de metal a 25° C	1,30 a 1,50 g/cm ³
Teor de Sólidos – ASTM D 2834	Mínimo 99%
Temperatura de Aplicação	20 a 35°C
Temperatura de Cura	10 minutos a 140°C
Viscosidade de Extrusão (Ø 2,64 mm, 4,2 Kgf/cm ² , 20 gramas)	40 a 55 segundos
Aderência em chapa HDG oleada após 10' a 140°C	Adesão com falha coesiva
Resistencia ao Cisalhamento – Chapa HDG oleada – após 10' a 140°C	Mínimo 10 MPa
Penetração com peso adicional de 150 gramas a 23 +- 1°C	275 a 325 mm/10
Tempo de Armazenamento a 23°C	3 meses

DESCRIÇÃO

SikaPower®-456 LB é um adesivo estrutural mono componente, a base de resina epóxi, de aplicação a temperatura ambiente e cura por calor.

SikaPower®-456 LB foi concebido para trabalhos de união de chapas metálicas no processo de formação das carrocerias na indústria automobilística, é fabricado de acordo com a norma ISSO/TS 16949, ISSO 14001 e de acordo com o programa de atuação responsável da Sika.

VANTAGENS

- ▲ Boa resistência ao lavamento
- ▲ Pode receber pontos de solda
- ▲ Boa tixotropia
- ▲ Boa adesão em substratos metálicos
- ▲ Aplicação automatizada ou manual
- ▲ Aplicação a temperatura ambiente
- ▲ Excelente resistência mecânica
- ▲ Monocomponente

DESEMPENHO

SikaPower®-456 LB proporciona um excelente desempenho de adesão em substratos metálicos.

SikaPower®-456 LB é um produto de secagem em estufa, que atinge suas propriedades mecânicas ideais após exposição de 10 minutos a 140°C (temperatura objeto).

Após a exposição às condições necessárias de secagem, SikaPower®-456 LB apresenta uma excelente aderência aos substratos metálicos, mantém as suas propriedades de adesão e vedação mesmo após a exposição a diversas condições de envelhecimento acelerado e testes de fadiga comumente realizados na indústria automobilística.

APLICAÇÃO

SikaPower®-456 LB é aplicado em forma de filete com um diâmetro recomendado de 1 a 3 mm.

Recomenda-se utilização de bombas com prato indutor de aplicação manual ou automática.

Para determinação do tempo de exposição em processos de CKD, é necessário testar o produto de acordo com a especificação de cada montadora.

MECANISMO DE CURA SikaPower®-456 LB é curado por temperatura em estufa.

A cura depende tanto do tempo quanto da temperatura de exposição.

O meio mais usual de secagem é por estufas de convecção ou irradiação.

INFORMAÇÕES SOBRE SAÚDE E SEGURANÇA

Para obter informações e recomendações sobre o manuseio seguro, armazenamento e a eliminação dos produtos químicos, o consumidor deve consultar a Ficha de Dados de Segurança do Material mais recente, que contém os dados físicos, ecológicos, toxicológicos e outros dados relacionados com a segurança.

BASE DE VALORES

Todos os dados técnicos apresentados nesta Ficha de Dados do Produto são baseados em testes de laboratório. As medições reais podem variar devido a circunstâncias fora do nosso controle.

INFORMAÇÕES DE EMBALAGEM

Tambores	180 litros
----------	------------

NOTAS LEGAIS

As informações e, em particular, as recomendações relacionadas com a aplicação e a utilização final dos produtos Sika, são fornecidas em boa-fé e com base no conhecimento e experiência atual da Sika relativamente aos produtos quando estes são devidamente armazenados, manuseados e aplicados em condições normais, de acordo com as recomendações da Sika. Na prática, as diferenças nos materiais, nos substratos e nas condições reais no local, são tantas, que não pode ser inferida qualquer garantia a respeito da comercialização ou adequação para um fim específico, nem qualquer responsabilidade decorrente de qualquer relação legal, destas informações ou de quaisquer recomendações por escrito, ou de qualquer outra recomendação fornecida. O consumidor do produto deve testar a adequação do produto para a aplicação e o fim pretendidos. A Sika reserva-se o direito de alterar as propriedades do seu produto. Devem ser observados os direitos de propriedade de terceiros. Todas as encomendas aceitas estão sujeitas aos nossos termos de venda e entrega. Os consumidores devem consultar sempre a versão mais recente da Ficha de Dados do Produto local relativa ao produto em questão, da qual serão fornecidas cópias mediante solicitação.

INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Estão disponíveis cópias da seguinte publicação mediante solicitação:

Ficha de dados de segurança do material

RESTRIÇÕES LOCAIS

Tenha em consideração que, devido aos regulamentos locais específicos, o desempenho deste produto pode variar de país para país. Consulte a Ficha do Produto local para ver a descrição exata dos campos de aplicação.

ANEXO B - Ficha Técnica dos Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT) Funcionalizadas

Características gerais

Distribuição de diâmetro: 8 a 45 nm

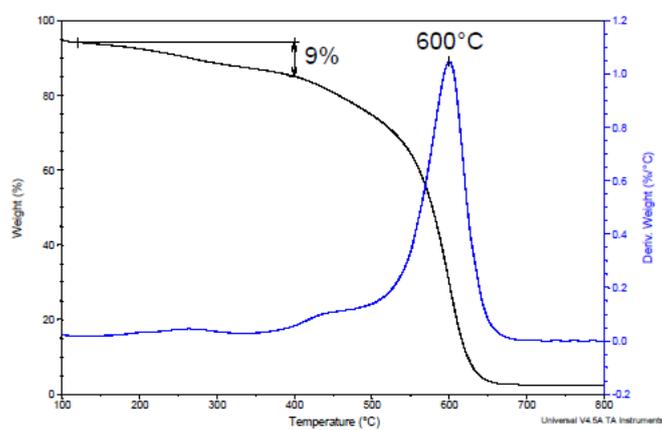
Diâmetro médio: 20 nm

Distribuição de comprimento: 0,5 a 15 μm

Comprimento médio: 4,5 μm

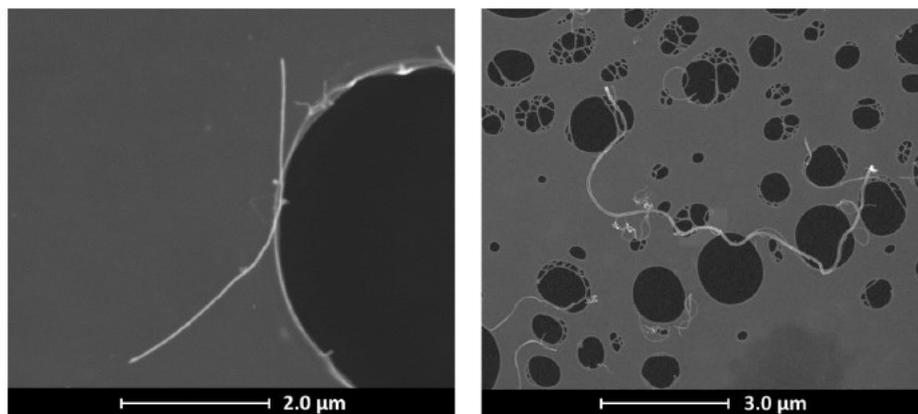
Grau de funcionalização (grupos oxigenados): $\sim 9\%$ em massa

Análise termogravimétrica (TGA)



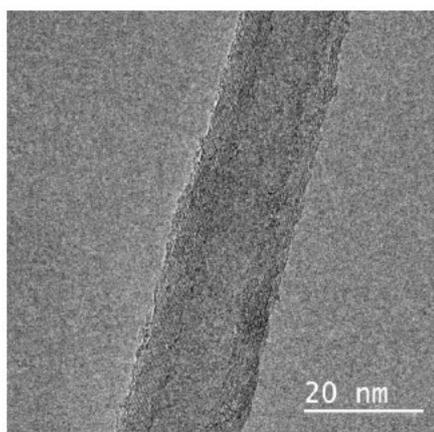
Análise termogravimétrica realizada em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Micrografias obtidas pela deposição de dispersão do material em grades de cobre/carbono de 200 mesh.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)



Micrografia obtida pela deposição de dispersão do material em grades de cobre/carbono de 200 mesh.

ANEXO C - Certificado de Qualidade das Chapas de Aço

ARCELORMITTAL BRASIL S.A. <small>Arcebr/Mittal</small>		Certificado de Qualidade / Mill Sheet / Quality Certificate		Pág: 1 de 01																																						
Usina / Plant: ArceclorMittal Vega		Ordem de Venda / Order No: 8781618 / 000002		Nº do pedido do cliente / Buyer ref. No: 976666510																																						
BR 280 km 11 S/Nº, Morro Grande, São Francisco do Sul, SC, 89240-000, CNPJ: 17.469.707/0006-44, Telefone: (547) 3471-0590, Fax: (547) 3471-0601		Nº do certificado / Certificate: 003194891901		Data de emissão / Issue Date: 25.02.2021																																						
Aplicação / Application: AUTOMOTIVO - ASSOALHO / AUTOMOTIVE - FLOOR		Consumidor / customer: FCA FIAT CHRYSLER AUTOMOVEIS BRASIL		Part Number: 976666510																																						
Produto / Product: Bobina Galvanizada a Quente (GI) / Hot Dip Galvanized Coil (GI)		Norma do Produto / Product Standard: 52806 FEP04		Revestimento Especial / special coating: Revestimento Especial / special coating: ZNT/F7,5/2S																																						
Espessura / Thickness (MM) 0,80		Tipo de dimensão / type of dimension: Nominal		Post-tratamento / Post-treatment: Sem Tratamento Químico																																						
Largura / Width (MM) 1.550		Bordas / Edge: Aparada		Cond. Especial / special Cond.: NORMAL																																						
Composição Química/ Chemical Composition (%) - L = Análise de Painela / Ladle Analysis - P = Análise de Produto / Product Analysis																																										
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Cod.</td> <td>C</td> <td>Si</td> <td>Mn</td> <td>P</td> <td>S</td> <td>Al</td> <td>Cu</td> <td>Ni</td> <td>Cr</td> <td>Mo</td> <td>V</td> <td>Nb</td> <td>N</td> <td>H</td> <td>Sn</td> <td>Ti</td> <td>B</td> <td>Ca</td> </tr> <tr> <td>L</td> <td>0,0016</td> <td>0,0090</td> <td>0,1180</td> <td>0,0130</td> <td>0,0077</td> <td>0,0500</td> <td>0,0070</td> <td>0,0040</td> <td>0,0220</td> <td>0,0020</td> <td>0,0020</td> <td>0,0000</td> <td>0,0018</td> <td>0,0010</td> <td>0,0400</td> <td>0,0001</td> <td>0,0002</td> <td>0,0002</td> </tr> </table>					Cod.	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	H	Sn	Ti	B	Ca	L	0,0016	0,0090	0,1180	0,0130	0,0077	0,0500	0,0070	0,0040	0,0220	0,0020	0,0020	0,0000	0,0018	0,0010	0,0400	0,0001	0,0002	0,0002
Cod.	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	H	Sn	Ti	B	Ca																								
L	0,0016	0,0090	0,1180	0,0130	0,0077	0,0500	0,0070	0,0040	0,0220	0,0020	0,0020	0,0000	0,0018	0,0010	0,0400	0,0001	0,0002	0,0002																								

Nº da amostra / sample No:	Tensão / Tensile		Alongamento / Elong		Razão El / Yield Ratio (%)		Rugosidade / roughness		Densidade de picos / Peaks		Expansão de furo / hole expansion		Grão / Grain		Inclusões / Inclusion		Revestimento / Coating				
	Unidade / Unit = MPa	Base / Base = 80	LR / TS	LE / VS	LR / TS	LE / VS	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)		
2556097	MT	165	293	57	46,2	0,23	2,69	0,35	90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	62	64	126

Nº da amostra / sample No:	Tensão / Tensile		Alongamento / Elong		Razão El / Yield Ratio (%)		Rugosidade / roughness		Densidade de picos / Peaks		Expansão de furo / hole expansion		Grão / Grain		Inclusões / Inclusion		Revestimento / Coating				
	Unidade / Unit = MPa	Base / Base = 80	LR / TS	LE / VS	LR / TS	LE / VS	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)		
2556097	MT	165	293	57	46,2	0,23	2,69	0,35	90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	62	64	126

Nº da amostra / sample No:	Tensão / Tensile		Alongamento / Elong		Razão El / Yield Ratio (%)		Rugosidade / roughness		Densidade de picos / Peaks		Expansão de furo / hole expansion		Grão / Grain		Inclusões / Inclusion		Revestimento / Coating				
	Unidade / Unit = MPa	Base / Base = 80	LR / TS	LE / VS	LR / TS	LE / VS	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)		
2556097	MT	165	293	57	46,2	0,23	2,69	0,35	90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	62	64	126

Nº da amostra / sample No:	Tensão / Tensile		Alongamento / Elong		Razão El / Yield Ratio (%)		Rugosidade / roughness		Densidade de picos / Peaks		Expansão de furo / hole expansion		Grão / Grain		Inclusões / Inclusion		Revestimento / Coating				
	Unidade / Unit = MPa	Base / Base = 80	LR / TS	LE / VS	LR / TS	LE / VS	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)		
2556097	MT	165	293	57	46,2	0,23	2,69	0,35	90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	62	64	126

CERTIFICAMOS QUE O MATERIAL, AGU DECORTADO, FOI INSPECIONADO E APROVADO DE ACORDO COM AS ESPECIFICAÇÕES, QUE NÃO ESTÁ CONTAMINADO POR SUBSTÂNCIAS ACIMA DOS LIMITES NORMAIS E QUE O MATERIAL NÃO SOFREU CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO DURANTE O SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO. IVE
 CERTIFICATE THAT THE MATERIAL, SHEET CUT, WAS INSPECTED AND APPROVED ACCORDING TO THE SPECIFICATIONS, WHICH IS NOT CONTAMINATED BY MERCURY
 DURING ITS PRODUCTION PROCESS. IVE
 WE CERTIFY THAT THE MATERIAL, SHEET CUT, WAS INSPECTED AND APPROVED ACCORDING TO THE SPECIFICATIONS, WHICH IS NOT CONTAMINATED BY
 MERCURY CONTAMINANTS DURING ITS PRODUCTION PROCESS. IVE
 PROCÉDIME DE FABRICAÇÃO: DECAPAGEM - LAMINAÇÃO A FOGO CONTÍNUO - RECOZIMENTO EM CAÇA - LAMINAÇÃO DE ENCHIMENTO - RECOZIMENTO CONTÍNUO -
 HOT-DIP GALVANIZING LINE. - FURNACE COIL MELT-RTCP ANNEALING FURNACE - SHEARING MILL - FILLING LINE - FINISHING FURNACE - CONTINUOUS
 CERTIFICATION: HOT-DIP GALVANIZING LINE. - FURNACE COIL MELT-RTCP ANNEALING FURNACE - SHEARING MILL - FILLING LINE - FINISHING FURNACE - CONTINUOUS


Carlos Alberto Ferreira
 Gerência de Assistência Técnica a Clientes
 Customer Technical Support Manager