



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

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM**  
**ADESIVO EM MATRIZ EPÓXI NANOMODIFICADA POR**  
**GRAFENO**

**HERMANO NASCIMENTO JUNIOR**

**Belo Horizonte, 30 de Agosto de 2013**

Hermano Nascimento Junior

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM  
ADESIVO EM MATRIZ EPÓXI NANOMODIFICADA POR  
GRAFENO**

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

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. PhD. Antônio Ferreira Ávila, Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2013



**Universidade Federal de Minas Gerais**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**  
Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha - 31.270-901 - Belo Horizonte – MG  
Tel.: +55 31 3499-5145 - Fax.: +55 31 3443-3783  
[www.demec.ufmg.br](http://www.demec.ufmg.br) - E-mail: [cpgmec@demec.ufmg.br](mailto:cpgmec@demec.ufmg.br)

# **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM ADESIVO EM MATRIZ EPÓXI NANOMODIFICADA POR GRAFENO**

**HERMANO NASCIMENTO JUNIOR**

Tese defendida e aprovada em 30 de agosto de dois mil e treze, pela Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **Doutor em Engenharia Mecânica**, na área de concentração de Processos de Fabricação.

---

**Prof. PhD. Antônio Ferreira Ávila** (Universidade Federal de Minas Gerais)  
**Orientador**

---

**Prof. Dr. Juan Carlos Horta Gutiérrez** (Universidade Federal de Minas Gerais)

---

**Prof. Dr. Claysson Bruno dos Santos Vimieiro** (Universidade Federal de Minas Gerais)

---

**Prof. Dr. José Rubens Gonçalves Carneiro**  
(Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais)

---

**Prof. Dr. Luis Carlos Monteiro Sales**  
(Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais)

---

**Dr. Paulo Roberto de Carvalho Coelho Filho** (Universidade Federal de Minas Gerais)

À minha esposa Lucieni e aos meus filhos Hugo e Clara.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Grande Arquiteto Do Universo, Deus, por me mostrar que o homem nunca pode parar de sonhar. O sonho é o alimento da alma, como a comida é o alimento do corpo.

À minha esposa Lucieni e meus filhos Hugo e Clara por sempre terem acreditado em mim e me apoiado.

Ao grande mestre Professor Antônio Ávila pelos ensinamentos, apoio e serenidade ao longo do período de realização deste trabalho.

À Fiat Automóveis, uma empresa de sucesso, que prepara continuamente seus profissionais para o futuro.

Aos colegas Vilson, Tâmisia, Leonardo Dutra, Lérica, Marcello Dumont, Rodrigo Dantas, Augusto, Edimar, Rafael Vitor, Julio César, Sandro Santana, Ronaldo Ávila e Mílvia Reis, do Laboratório de Materiais da Fiat Automóveis pela ajuda na preparação deste trabalho.

Aos Especialistas do Centro de Microscopia da UFMG, Kinulpe Honorato, Erico Freitas e Douglas Miquita, pelo apoio e contribuição na caracterização morfológica das amostras.

Aos colegas Geraldo Magela e Fernanda Vieira do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da Nacional de Grafite pela valorosa contribuição técnica.

Aos colegas da Sika Colauto, Almir Montanheiro, Luiz Fernando Penacchio e o Sr. Taufik El Helou pela disponibilidade e cooperação técnica sobre os adesivos utilizados.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de desenvolver um adesivo nanoestruturado com adição de nanopartículas a base de carbono. Esta escolha se deveu ao fato das nanopartículas, principalmente as de grafite e grafeno, serem uma classe emergente de nanomateriais de base carbono com baixo custo e de terem enorme potencial para substituir as cargas ou reforços comerciais atualmente utilizados para fabricação de nanocompósitos poliméricos. Cada nanopartícula de grafite consiste de um empilhamento de folhas de grafeno com espessuras variando de 0,35 nm a 100 nm com elevada razão de aspecto e grande área superficial. O adesivo nanoestruturado formado tem o propósito de ser utilizado na fixação de elementos de reforço da carroceria de veículos podendo também ser empregado em regiões nas quais os pontos de solda não são aplicados por razões estéticas. Os componentes objetos de estudo deste trabalho são as portas dianteiras, as portas traseiras e o capô. Esses componentes são o resultado da união de dois painéis estampados, um externo e outro interno, com adesivo em uma operação chamada de flangeamento. Foram avaliados dois métodos de dispersão de nanografite em matriz epóxi com concentrações variando de 0,25 a 3%. O grafite expandido HC11 IQ foi fornecido pela Nacional de Grafite. Foi medida a resistência mecânica através de ensaios de cisalhamento aparente a temperatura ambiente e após exposição ao calor e umidade durante 500 horas em função da concentração de nanopartículas e método de dispersão. Os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica, difração de raios X e análise termogravimétrica. Dos resultados verificou-se que o melhor método de dispersão foi aquele utilizando o equipamento chamado *Grease Worker*, produzindo estruturas com blocos de grafeno inferiores a 100 lâminas, o melhor desempenho mecânico foi aquele para a concentração de 3% de adição de nanografite. Nos testes a temperatura ambiente foi verificado um aumento de 29,7% na resistência ao cisalhamento aparente na comparação com o adesivo puro. Nas provas de intemperismo verificou-se que o ensaio mais severo foi aquele de 500 horas em névoa salina seguido de 500 horas a 100°C e 500 horas em câmara úmida para todas as condições de ensaio. Por fim, a concentração de 3% de nanografite no adesivo epóxi em todas as condições testadas apresentou os melhores resultados.

## ABSTRACT

The objective of this research was to develop an adhesive with addition of carbon-based nanoparticles. This choice was due to the fact that nanoparticles, especially those from graphite and graphene, are an emerging class of carbon-based nanomaterials with low cost and presents great potential to replace fillers materials used in the manufacture of polymer nanocomposites. Each nanoparticle of graphite consists of a 'stacked layers' of graphene having thicknesses ranging from 0.35 nm to 100 nm with high aspect ratio and large surface area. The adhesive with graphite nanoparticle is intended to be used in fixing reinforcement elements of the car body and may also be used in regions where the spot welding are not applied for cosmetic reasons. The components of this research are the front doors, rear doors and the hood. These components are the result of bonding inner and outer closure panels with adhesive in an operation called hemming process. The development of this adhesive with addition of carbon-based nanoparticles will be used on these parts. Were evaluated two dispersion methods of expanded graphite in an epoxy resin matrix with concentrations ranging from 0.25% to 3%. The expanded graphite HC11 IQ was supplied by Nacional de Grafite. It was measured the mechanical strength through apparent shear strength of single-lap-joint at room temperature and after exposure to temperature and humidity for 500 hours as a function of particle concentration and dispersion method. The nanocomposites were characterized by electron microscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. From the results it was found that the best dispersion method was with the equipment called Grease Worker, producing structures with blocks of graphene with less than 100 nanosheets, the best mechanical performance has been that for a concentration of 3% of nanografite. In tests at room temperature there was an increase of 29.7% in the apparent shear strength in comparison with the pure adhesive. In tests of exposure was found that the more severe test was 500 hours in salt spray followed by 500 hours at 100 ° C and 500 hours in a humid chamber for all test conditions. Finally, a 3% concentration of nanografite in the epoxy adhesive at all conditions tested showed the best results.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 01 – Comparação das propriedades dos materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos	30
FIGURA 02 – Classificação dos materiais compósitos	31
FIGURA 03 – Exemplos de compósitos: (a) particulado, aleatório; (b) fibras descontínuas, unidirecionais; (c) fibras descontínuas aleatórias; (d) fibras contínuas, unidirecionais.	32
FIGURA 04 – Diferentes tipos de polímeros termofixos e termoplásticos relevantes para aplicações em automóveis e aplicações de transporte	34
FIGURA 05 – Mecanismos de cura e reação da resina epóxi	35
FIGURA 06 – Relações entre área superficial/volume para várias geometrias de reforço	39
FIGURA 07– Tenacidade à fratura normalizada com relação à fração de volume para vários tamanhos de partículas	40
FIGURA 08 – Morfologia de nanocompositos poliméricos e argila: (a) mistura convencional, (b) parcialmente intercalada e esfoliada, (c) completamente intercalada e dispersa e (d) completamente esfoliada e dispersa	41
FIGURA 09 – Micrografia ao TEM da montmorilonita, mostrando ambos os estados intercalado e esfoliado	41
FIGURA 10 – Comparação esquemática de diâmetros em escala logarítmica	43
FIGURA 11– Microscopia eletrônica de transmissão de estruturas em nanoescala de nanofibras de carbono mostrando: (a) estruturas desordenadas tipo bambu, (b) parede altamente grafetizada de um empilhamento de nanofibras tipo conchas ou taças mostrando o seu ângulo de inclinação e (c) camadas empilhadas ao longo do eixo	43
FIGURA 12– Estrutura interna de a) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT), b) nanotubo de carbono de parede dupla (DWCNT) e c) nanofibra de carbono (CNF). O ângulo entre o eixo do tubo e as folhas de grafeno que formam o tubo é usado para distinguir um nanotubo de uma nanofibra	44
FIGURA 13 – Imagem de microscopia de transmissão do grafeno mostrando os átomos de carbono conectados em uma estrutura <i>Honeycomb</i>	47
FIGURA 14 – Formas alotrópicas do carbono – Fulerenos, Nanotubo e Grafite	47
FIGURA 15 – Estrutura do grafite mostrando os átomos de carbono hibridizados na forma $sp^2$ ligados aos anéis hexagonais	48
FIGURA 16 – Representação dos grupos epóxi, hidroxila, carboxila e carbonila no GO	50

FIGURA 17 – Diagrama esquemático ilustrando o fenômeno estágio no GIC	51
FIGURA 18 – Preparação das nanolâminas a partir do grafite	52
FIGURA 19 – Micrografia de nanopartículas: (a) nanoargila I30E fornecedor Nanocor, (b) Nanografite antes da expansão fornecedor Graftech e (c) Nanografite após a expansão fornecedor Graftech	53
FIGURA 20 – Imagem ao SEM de folhas de grafeno funcionalizada em pó	55
FIGURA 21 – I Óxido de etileno - II Óxido de trimetileno - III Tetraidrofurano	62
FIGURA 22 – a – Painel externo – c – Painel interno	65
FIGURA 23 – b – Adesivo aplicado no perímetro do capô	65
FIGURA 24 – Operação de grafagem robotizada por rolete a 180° em todo o perímetro	66
FIGURA 25 – Operação finalizada	66
FIGURA 26 – Componente porta. As setas indicam a região perimetral de aplicação do adesivo	67
FIGURA 27 – Seções retiradas do componente porta – detalhes da grafagem e adesivo	67
FIGURA 28 – Seções retiradas do componente porta – detalhes da grafagem e adesivo	68
FIGURA 29 – Dispositivo para teste de tração em adesivo	71
FIGURA 30 – Ensaio de resistência ao desprendimento	72
FIGURA 31 – Ensaio de resistência “ <i>T peel</i> ”	73
FIGURA 32 – Montagem das garras e corpo de prova para ensaio de resistência a clivagem	75
FIGURA 33 – Forma e dimensões do corpo de prova para ensaio de cisalhamento aparente	75
FIGURA 34 – Tipos de tensões em junções adesivadas	77
FIGURA 35 – Distribuição de tensão em uma junta de topo sob carregamento axial e não axial	78
FIGURA 36 – Distribuição de tensão em uma junta submetida a cisalhamento	79
FIGURA 37 – Distribuição de tensão em uma junta submetida a clivagem ou delaminação	80
FIGURA 38 – Evidencia dois adesivos um frágil e outro flexível sendo este último com uma distribuição de tensão sobre uma maior área	80
FIGURA 39 – Espessura da linha de adesivação e a resistência ao cisalhamento	83
FIGURA 40 – Efeito do comprimento de superposição na carga de ruptura com adesivos dúctil e frágil	84
FIGURA 41 – Distorção provocada pelo carregamento	85
FIGURA 42 – Inter-relação de carga de ruptura, profundidade de sobreposição e espessura do aderente para juntas <i>Single Lap</i> para um adesivo e aderente específico	86
FIGURA 43 – Configurações típicas de juntas adesivadas	87

FIGURA 44 – Tipos de falhas em uma junção adesivada. (a) – Falha coesiva no adesivo, (b) Falha coesiva em um dos aderentes, (c) Falha adesiva ao longo da interface adesivo/aderente, (d) Falha mista	88
FIGURA 45 – Diagrama Tensão x Deformação para o material FEP04	92
FIGURA 46 – Máquina de tração Instron modelo 5867R capacidade de 30 kN	93
FIGURA 47 – Rugosidade média Ra	94
FIGURA 48 – Forma e dimensões do corpo de prova para ensaio de cisalhamento aparente com adaptações	95
FIGURA 49 – Misturador <i>Sigma Mixer</i> vazio	97
FIGURA 50 – Misturador <i>Sigma Mixer</i> com a mistura com 0,25% de nanografite	97
FIGURA 51 – Misturador <i>Sigma Mixer</i> com a mistura com 0,50% de nanografite	98
FIGURA 52 – Misturador <i>Sigma Mixer</i> com a mistura com 1,0% de nanografite	98
FIGURA 53 – <i>Sigma Mixer</i> com a mistura com 2,0% de nanografite	99
FIGURA 54 – Misturador <i>Sigma Mixer</i> com a mistura com 3,0% de nanografite	99
FIGURA 55 – Dispositivo para colagem de corpos de prova	100
FIGURA 56 – Câmara climática MECALOR – Vista Geral	101
FIGURA 57 – Câmara climática MECALOR – Painel de Controle	101
FIGURA 58 – Detalhe do dispositivo, corpos de prova e termopares instalados nos corpos de prova	101
FIGURA 59 – Equipamento <i>Grease Worker</i> conforme ASTM D217 – 2010	104
FIGURA 60 – Vista geral do equipamento <i>Grease Worker</i>	104
FIGURA 61 – Detalhes equipamento <i>Grease Worker</i>	105
FIGURA 62 – Detalhes equipamento <i>Grease Worker</i> haste de acionamento	105
FIGURA 63 – Mistura manual pronta para ser colocada no equipamento	106
FIGURA 64 – Mistura pronta retirada do misturador <i>Grease Worker</i>	106
FIGURA 65– Vista geral dos dispositivos com os corpos de prova posicionados para colagem	107
FIGURA 66 – Detalhes do dispositivo - seta indica a região de colagem dos corpos de prova	108
FIGURA 67 – Detalhes do dispositivo fechado com os corpos de prova	108
FIGURA 68 – Detalhe do dispositivo com os corpos de prova colados	109
FIGURA 69 – Seção transversal mostrando os aderentes e a camada de adesivo	109
FIGURA 70 – Detalhe do dispositivo, corpos de prova e termopares instalados nos corpos de prova	110

FIGURA 71 – Vista geral da câmara de névoa salina – fabricante Bass	113
FIGURA 72 – Detalhe do interior da câmara com os corpos de prova posicionados antes do ensaio	113
FIGURA 73 – Detalhe do interior da câmara com os corpos de prova posicionados após o ensaio	114
FIGURA 74 – Corpos de prova após o ensaio de névoa salina	114
FIGURA 75 – Vista geral da câmara úmida – fabricante Corrotest CE300	115
FIGURA 76 – Detalhe do interior da câmara com os corpos de prova durante o ensaio	116
FIGURA 77 – Corpos de prova após exposição em câmara úmida	116
FIGURA 78 – Vista geral da estufa Instron acoplada à máquina de tração	117
FIGURA 79 – Detalhe do interior da estufa Instron acoplada a máquina de tração	118
FIGURA 80 – Detalhe do controle de temperatura da estufa	118
FIGURA 81 – Dimensões e esquema de montagem para o ensaio de flexão em corpo de prova (NORMA FIAT 955665 – 2005)	119
FIGURA 82 – Estufa do fabricante Ethik Technology usada para o processo de cura	120
FIGURA 83 – Detalhe do controlador de temperatura	120
FIGURA 84 – Detalhe do interior da estufa com os corpos de prova para flexão	120
FIGURA 85 – Ensaio de flexão em três pontos máquina de tração Instron	121
FIGURA 86 – Detalhe da ruptura do adesivo	121
FIGURA 87 – Corpos de prova chapa nua, adesivo AZN puro e adesivo AZN com 3% de nanografite após ensaios de flexão	121
FIGURA 88 – Gráfico típico de cisalhamento aparente para a condição AZN puro	130
FIGURA 89 – Corpos de prova de cisalhamento testados	131
FIGURA 90 – Aumento da resistência ao cisalhamento aparente em função do % de adição de nanografite	140
FIGURA 91 – Redução da resistência ao cisalhamento aparente em função da condição a que as amostras foram submetidas	138
FIGURA 92 – Aumento percentual da resistência ao cisalhamento aparente	138
FIGURA 93 – Redução percentual da resistência ao cisalhamento aparente	139
FIGURA 94 – Redução percentual da resistência ao cisalhamento aparente	140
FIGURA 95 – Comparativo de testes realizados a T.A e a 80°C	142
FIGURA 96 – Aspecto nanografite HC11 IQ em aumentos de 100X e 500X	143
FIGURA 97 – Aspecto nanografite HC11 IQ em aumentos de 100X e 500X	143

FIGURA 98 – Aspecto nanografite HC11 IQ em aumentos de 1500X e 5000X	144
FIGURA 99 – Aspecto nanografite HC11 IQ em aumentos de 1500X e 5000X	144
FIGURA 100 – Aspecto ao TEM de blocos de grafeno HC11 IQ	144
FIGURA 101 – Aspecto ao TEM de blocos de grafeno HC11 IQ	144
FIGURA 102 – Detalhe da sequência de nanolâminas de grafeno	145
FIGURA 103 – Detalhe da sequência de nanolâminas de grafeno	145
FIGURA 104 – Corpos de prova evidenciando a ruptura de caráter predominantemente adesivo para a condição Puro e 1%	145
FIGURA 105 – Corpos de prova evidenciando a ruptura de caráter predominantemente adesivo para a condição Puro e 1%	145
FIGURA 106 – Corpos de prova evidenciando a ruptura de caráter predominantemente adesivo para a condição 2% e 3%	146
FIGURA 107 – Corpos de prova evidenciando a ruptura de caráter predominantemente adesivo para a condição 2% e 3%	146
FIGURA 108 – Apresenta a superfície de fratura onde observamos regiões com micromecanismos demonstrando o caráter adesivo nas regiões assinaladas pelas setas além de prosidades	146
FIGURA 109 – Superfície de fratura onde se verifica a matriz epóxi de aparência frágil e a presença do nanografite	146
FIGURA 110 – Superfície de fratura de corpo de prova de cisalhamento nanoadesivo com 3%. As setas indicam a presença de blocos de nanofolhas de grafeno	147
FIGURA 111 – Apresenta uma maior ampliação da FIG.110 com a presença de um conjunto de nanolâminas de grafeno	147
FIGURA 112 – Amostra do nanoadesivo com 3% de adição evidenciando o aspecto poroso da amostra	147
FIGURA 113 – Apresenta uma maior ampliação da FIG.112 onde se observa os poros e a presença de grupos de folhas de grafeno indicadas pelas setas	147
FIGURA 114 – Amostra do nanoadesivo com 3% evidenciando blocos de grafeno	148
FIGURA 115 – Apresenta uma maior ampliação da FIG.114 onde se observa a presença de grupos de lâminas de grafeno indicadas pelas setas	148
FIGURA 116 – As setas indicam a presença de um grupo de folhas de grafeno	148
FIGURA 117 – Apresenta uma maior ampliação da FIG.116 onde se observa a presença de grupos de lâminas de grafeno indicadas pelas setas	148



FIGURA 118 – Apresenta superfície de fratura de caráter adesivo. Nanoadesivo com 3%	149
FIGURA 119 – Apresenta superfície de fratura de caráter adesivo. Nanoadesivo com 3%	149
FIGURA 120 – Apresenta superfície de fratura, as setas indicam o caminho do processo corrosivo em direção ao centro da região adesivada. Nanoadesivo com 3%	149
FIGURA 121 – Apresenta superfície de fratura, as setas indicam o caminho do processo corrosivo em direção ao centro da região adesivada. Nanoadesivo com 3%	149
FIGURA 122 – Apresenta superfície de fratura, as setas indicam o caminho do processo corrosivo em direção ao centro da região adesivada. Adesivo puro	150
FIGURA 123 – Apresenta superfície de fratura, as setas indicam o caminho do processo corrosivo em direção ao centro da região adesivada. Adesivo puro	150
FIGURA 124 – Superfície de fratura ao MEV mostrando o avanço do processo corrosivo	150
FIGURA 125 – Superfície de fratura ao MEV mostrando o avanço do processo corrosivo	150
FIGURA 126 – Superfície de fratura ao MEV mostrando o avanço do processo corrosivo	151
FIGURA 127 – Superfície de fratura do adesivo puro	151
FIGURA 128 – Superfície de fratura do nanoadesivo com 3%	151
FIGURA 129 – Superfície de fratura do adesivo puro	152
FIGURA 130 – Superfície de fratura do nanoadesivo com 3%	152
FIGURA 131 – Difratoograma para as amostras testadas onde as setas indicam a resina epóxi, o nanografite HC11 IQ a $2\theta$ de $26,56^\circ$ e o carbonato de cálcio	152
FIGURA 132 – Difratoograma para as amostras testadas adesivo puro, nanoadesivo com 1%, 2% e 3% de adição de nanografite e com picos em $2\theta$ de $26,56^\circ$	153
FIGURA 133 – Imagem ao TEM onde se verificam nanolâminas de grafeno cobrindo ou superpondo uma área com poros no adesivo	154
FIGURA 134 – Imagem ao TEM onde se verificam nanolâminas de grafeno cobrindo ou superpondo uma área com poros no adesivo	155
FIGURA 135 – Imagem ao TEM onde se verificam nanolâminas de grafeno cobrindo ou superpondo uma área com poros no adesivo	155
FIGURA 136 – Seção transversal do corpo de prova adesivado com a presença de alguns poros	157
FIGURA 137 – Seção transversal evidenciando a medição da camada do adesivo	157
FIGURA 138 – Curvas de degradação térmica do adesivo e dos nanoadesivos	158
FIGURA 139 – Temperaturas de perda de massa $T_{5\%}$ para o adesivo puro e as adições de nanografite	159

FIGURA 140 – Temperaturas de transição vítrea para o adesvio puro e as adições de 1%, 2% e 3% de nanografite

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

TABELA 01 – Formulações Epóxis típicas e Propriedades	36
TABELA 02 – Propriedades das lamelas de grafite esfoliado comparadas as da argila esfoliada	42
TABELA 03 – Propriedades teóricas e experimentais do grafite, CNTs e VGCNF	49
TABELA 04 – Propriedades dos principais grupos de adesivos estruturais	61
TABELA 05 – Propriedades mecânicas – Material FeP04	92
TABELA 06 – Análise de composição química (% p/p) – Material FeP04	92
TABELA 07 – Resultados do parâmetro rugosidade	94
TABELA 08 – Balança <i>Sartorius</i> - Especificações	96
TABELA 09 – Quantidade de C.P x Concentração de nanografite	102
TABELA 10 – Quantidade de C.P x Concentração de nanografite	110
TABELA 11 – Limites máximos permissíveis para níveis impurezas no cloreto de sódio	112
TABELA 12 – Variáveis de controle da câmara de névoa salina	112
TABELA 13 – Resultados de cisalhamento aparente	127
TABELA 14 – Análise de comparação entre os percentuais de adição	128
TABELA 15 – Resultados de cisalhamento aparente	129
TABELA 16 – Análise de comparação entre os tempos de mistura	129
TABELA 17 – Resultados de cisalhamento aparente	131
TABELA 18 – Resultados de cisalhamento aparente	132
TABELA 19 – Análise de comparação entre as concentrações	133
TABELA 20 – Resultados de cisalhamento aparente	133
TABELA 21 – Análise de comparação entre as concentrações	134
TABELA 22 – Resultados de cisalhamento aparente	135
TABELA 23 – Análise de comparação entre as concentrações	136
TABELA 24 – Resultados de cisalhamento aparente	136
TABELA 25 – Análise de comparação entre as concentrações	136
TABELA 26 – Resultados de cisalhamento aparente a 80°C	141
TABELA 27 – Análise de comparação entre as concentrações	141
TABELA 28 – Resultados da tensão de flexão	142
TABELA 29 – Análise de comparação entre as concentrações	142
TABELA 30 – Resultado obtido no ensaio de determinação da densidade real	156

TABELA 31 – Resultado obtido na porosimetria por intrusão de mercúrio	156
TABELA 32 – Temperatura de transição vítrea	159
QUADRO 01 – Vantagens e limitações dos adesivos estruturais	60

## LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing and Materials  
ABS – Acrilonitrila Butadiene Estireno  
ABNT NBR – Normas Brasileiras  
CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais  
CP – Corpo de Prova  
CNF – Nanofibra de carbono  
CNT – Nanotubo de carbono  
CMG – Grafeno quimicamente modificado  
DDM – Diaminodifenilmetano  
DDS – Diaminodifenilsulfona  
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial  
DTMA – Análise Termo-Dinâmico-Mecânica  
DWCNT – Nanotubo de parede dupla  
EEP – Estampagem extra profunda  
EG – Grafite expandido  
FIAT – Fabrica Italiana de Automóveis de Torino  
FGS – Folha de grafeno funcionalizada  
GS – Folha de grafeno  
GO – Óxido de grafeno  
GIC – Composto intercalado de grafite  
GNP – Nanolâmina de grafite  
HC 11 IQ – Grafite modificado com ácidos sulfúrico e nítrico  
HDT – Temperatura de distorção em carga específica  
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada  
LAB – Laboratório  
MPD – Metafenilenodiamina  
MWCNT – Nanotubo de parede múltipla  
PPO – Óxido de polifenileno  
PC – Policarbonato  
PA – *Nylon*  
PP – Polipropileno

PE – Polietileno  
PVC – Cloreto de polivinil  
PS – Polissulfona  
PA6 – *Nylon 6*  
PA12 – *Nylon 12*  
PPS – Polissulfeto de fenileno  
PEI – Polietierimida  
PMMA – Polimetilmetacrilato  
PEEK – Poli Eter Cetona  
POM – Poliacetal  
PLLA – Poliéster alifático linear  
PES – Poliétersulfona  
PET – Poli(tereftalato de etileno)  
PPS – Poli(sulfeto de fenileno)  
SWCNT – Nanotubo de parede simples  
SEM – Microscópio eletrônico de varredura  
TG – Termogravimetria  
TEM – Microscópio eletrônico de transmissão  
TRGO – Óxido de grafeno expandido reduzido termicamente  
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais  
UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos  
UNI EN – Norma Italiana  
UPE – Poliéster insaturado  
VE – Ester de vinila  
VGCF – Fibra de carbono sintetizada a vapor  
WAXD – Difração de raio X

## NOMENCLATURAS

Å – Angstrom

C.U - Câmara Úmida

$d$  – Espaçamento entre planos atômicos

E – Módulo de elasticidade

$E'$  – Módulo de armazenamento

$E''$  – Módulo de perda

$E^*$  - Módulo dinâmico

N.S – Névoa Salina

$n$  – Índice de refração

$t$  – Tempo

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$T_m$  – Temperatura de fusão cristalina

$\tan\delta$  - Tangente delta

TA – Temperatura ambiente

$\sigma$  - Tensão aplicada

$\sigma_0$  – Amplitude da tensão

$\epsilon_0$  – Amplitude da Deformação

$\delta$  - Ângulo de defasagem

$\theta$  - Ângulo de difração

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\omega$  - Frequência

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Materiais Compósitos.....</b>	<b>29</b>
2.1.1 Definição .....	29
2.1.2 Classificação e materiais constituintes .....	29
<b>2.2 Nanotecnologia e Nanocompósitos .....</b>	<b>36</b>
2.2.1 Nanotecnologia.....	36
2.2.2 Nanocompósitos .....	37
2.2.3 Tipos de nanocompósitos .....	38
2.2.3.1 Nanocompósitos reforçados com nanopartículas .....	38
2.2.3.2 Nanocompósitos reforçados com nanoplaquetas.....	40
2.2.3.3 Nanocompósitos reforçados com fibras .....	42
<b>2.3 Processamento de nanomateriais .....</b>	<b>45</b>
<b>2.4 Materiais compósitos baseados em grafeno .....</b>	<b>46</b>
<b>2.5 Caracterização de Nanocompósitos .....</b>	<b>55</b>
<b>2.6 Adesivos .....</b>	<b>56</b>
2.6.1 Vantagens e desvantagens dos adesivos .....	57
2.6.2 Adesivo estrutural.....	59
2.6.3 Adesivos estruturais baseados em epóxi .....	61
2.6.4 Aplicação do adesivo.....	64
2.6.5 Avaliação de junções adesivadas.....	68
2.6.6 Tensões atuantes em junções adesivadas.....	76



2.6.7 Tipos de falhas em junções adesivadas .....	87
<b>2.7 Chapas de aço para estampagem .....</b>	<b>89</b>
2.7.1 Aços efervescentes .....	90
2.7.2 Aços acalmados com alumínio .....	90
2.7.3 Aços de alta resistência.....	90
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>91</b>
<b>3.1 Estudos preliminares .....</b>	<b>91</b>
3.1.1 Caracterização da matéria-prima .....	91
3.1.2 Corpo de prova para teste de cisalhamento aparente.....	94
<b>3.2 Desenvolvimento do nanoadesivo – Etapa Inicial.....</b>	<b>95</b>
<b>3.3 Processo de Colagem e Cura dos corpos de prova .....</b>	<b>99</b>
<b>3.4 Caracterização mecânica através de ensaios de cisalhamento aparente .....</b>	<b>102</b>
3.4.1 Ensaios de cisalhamento aparente a temperatura ambiente .....	102
<b>3.5 Desenvolvimento do nanoadesivo – Etapa Final.....</b>	<b>103</b>
<b>3.6 Processo de Colagem e Cura dos corpos de prova .....</b>	<b>107</b>
<b>3.7 Caracterização mecânica através de ensaios de cisalhamento aparente .....</b>	<b>110</b>
3.7.1 Ensaios de cisalhamento aparente a temperatura ambiente.....	111
3.7.2 Ensaios de Cisalhamento Aparente após 500 horas de Névoa Salina .....	111
3.7.3 Ensaios de Cisalhamento Aparente após 500 horas em Câmara Úmida .....	114
3.7.4 Ensaios de Cisalhamento Aparente após 500 horas a 100°C.....	116
3.7.5 Ensaios de Cisalhamento Aparente a 80°C.....	117

<b>3.8 Ensaio de verificação da capacidade de enrijecimento.....</b>	<b>118</b>
<b>3.9 Caracterização Estrutural .....</b>	<b>122</b>
3.9.1 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	122
3.9.2 Caracterização Morfológica por Difração de Raios X .....	123
3.9.3 Determinação da densidade e tamanho de poros.....	123
3.9.4 Caracterização térmica .....	124
3.9.4.1 Análise termogravimétrica (TG) .....	124
3.9.4.2 Ensaio Termodinâmico-mecânico .....	124
<b>3.10 Análise estatística.....</b>	<b>126</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>127</b>
<b>4.1 Caracterização mecânica através dos ensaios de cisalhamento aparente .....</b>	<b>127</b>
4.1.1 Ensaio de Cisalhamento Aparente a Temperatura ambiente .....	127
4.1.2 Ensaio de Cisalhamento Aparente após 500 horas Névoa Salina.....	133
4.1.3 Ensaio de Cisalhamento Aparente após 500 horas câmara úmida.....	134
4.1.4 Ensaio de Cisalhamento Aparente após 500 horas a 100°C.....	136
4.1.5 Ensaio de Cisalhamento Aparente a 80 °C.....	140
4.1.6 Ensaio de verificação da capacidade de enrijecimento.....	142
<b>4.2 Caracterização estrutural .....</b>	<b>143</b>
4.2.1 Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	143
4.2.2 Caracterização Morfológica por Difração de Raios X .....	152
4.2.3 Determinação da densidade e tamanho de poros.....	154

<b>4.3 Caracterização térmica .....</b>	<b>158</b>
4.3.1 Análise termogravimétrica .....	158
4.3.2 Ensaio Termo-dinâmico-mecânico .....	159
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>161</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>163</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>171</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>172</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de união adesiva tem sido empregada em várias indústrias, entre elas a automotiva, a marítima, a aeroespacial, a de construção, a de defesa etc. (JI *et al*, 2010). O uso de adesivos em aplicações de transporte teve como pioneira a indústria aeroespacial. Com início nos anos 1950, a indústria aeroespacial desenvolveu os fundamentos da ciência da adesão incluindo o projeto da junta, preparação da superfície e os mecanismos de falha que suportam a incorporação de materiais compósitos nas estruturas das aeronaves. Como grandes partes integrantes das aeronaves migraram para materiais compósitos, uma grande quantidade de adesivos tem sido usada na construção de aeronaves, culminando no Boeing 787 e no Airbus A 350, ambos com mais de 50% de estruturas de compósitos unidas por adesivos (SPETH *et al*, 2010). A indústria náutica de recreação também foi uma das primeiras a adotar os adesivos. Como a indústria mudou de construções em aço e madeira para materiais compósitos, o uso de uniões adesivadas para montagem dos cascos e cabines aumentou, o que tem permitido aos fabricantes a produção de estruturas mais leves e rígidas, as quais contribuem para o bom desempenho do produto.

Recentemente, tem crescido o interesse em usar compósitos em grandes navios. Este interesse é motivado pelo aumento do preço da energia, provocando o interesse em diminuir os custos operacionais. Visto que os compósitos são mais leves que o aço e o alumínio, seu uso diminui o peso da embarcação, oferecendo a diminuição do consumo de combustível ou o aumento do fator de carga. A facilidade de fabricação também permite aos construtores a utilização de projetos que não poderiam ser prontamente executados em metal. Além disso, compósitos são resistentes à corrosão, o que pode reduzir os custos de manutenção e aumentar a vida em serviço do navio (SPETH *et al*, 2010).

Na indústria automotiva, a durabilidade e o desempenho estrutural de qualquer parte da carroceria de um automóvel é largamente dependente da qualidade e do projeto dos componentes da junta. Para o desempenho máximo da junta, deve ser levado em conta o processo de união e a acessibilidade às partes a serem unidas no ambiente industrial. Existem três opções fundamentais para a união de materiais e componentes da carroceria de um

veículo, a saber, soldagem, fixação mecânica e ligações adesivadas, sendo estas últimas objeto de estudo deste trabalho.

A tecnologia de uniões adesivas tem sido utilizada com um custo competitivo em aplicações de montagens de guarnições, ou seja, para fixar carpetes e espelhos e para fixação de reforços no interior das portas, capôs etc. O interesse está aumentando focando-se mais para o uso desta tecnologia em aplicações de componentes em chapas finas para suportar cargas. A tecnologia é particularmente apropriada para aplicação em chapas finas revestidas e pode ser usada em combinação com parafusos ou soldagem a ponto com o objetivo de melhorar a resistência à fadiga das conexões em aços de alta resistência (DAVIES, 2012). A união através de adesivos estruturais é atualmente uma das técnicas mais utilizadas para estruturas avançadas (por exemplo, indústrias automotiva, aeroespacial, aeronáutica ou de esportes). Isso porque ela oferece uma distribuição mais uniforme de tensões, uma vez que as operações de furação não são necessárias e a distribuição de carga ocorre em uma área maior do que nas juntas mecânicas. Alia-se a isto um aumento da vida a fadiga, redução de peso e prevenção contra a corrosão entre metais dissimilares. Contudo picos de tensões tendem a se desenvolver próximo das bordas sobrepostas por causa de diferentes tensões entre os aderentes na região de sobreposição e a assimetria da carga. Como resultado, falhas prematuras podem ser esperadas especialmente em se tratando de adesivos frágeis. Mais ainda, juntas adesivadas são muito sensíveis ao tratamento de superfície, temperatura de serviço, umidade e envelhecimento (CAMPILHO *et al*, 2012).

As uniões adesivadas comparadas com as tecnologias tradicionais de montagem tais como, aparafusamento, pinos ou rebites apresentam muitas vantagens. Em primeiro lugar, quase todos os tipos de materiais, incluindo alguns não metais, podem ser unidos por adesivos. Em algumas situações, a união adesivada é o único método possível a ser adotado, por exemplo, em seções de paredes finas. Em segundo lugar, a tecnologia de união por adesivos torna a estrutura adesivada mais leve em comparação com outras tecnologias como, por exemplo, sistemas aparafusados. Terceiro, devido a não ser necessário realizar furos na superfície a ser adesivada, a concentração de tensões na junção adesivada pode ser reduzida mais do que quando causada por outros meios de união, tais como juntas aparafusadas ou rebitadas. Além de melhorar ruído, vibração e vedar as juntas (XU *et al*, 2012; DAVIES, 2012).

A união adesiva está ganhando ampla aceitação na indústria automotiva, substituindo algumas das tecnologias já mencionadas, entre elas a soldagem a ponto e a soldagem a arco. Os adesivos automotivos podem ser classificados com base nas suas características de cura em: (a) adesivos de cura rápida à temperatura ambiente, que são os anaeróbicos e os cianoacrilatos com aplicação em juntas, itens eletroeletrônicos, vedação de roscas, colagem de tampas de cabeçote caixas de engrenagem; (b) adesivos de cura em altas temperaturas, que são os epóxicos e os fenólicos, encontrando aplicações nas junções de trocadores de calor e junções de flanges de portas, capôs, etc e, finalmente, (c) selantes sintéticos. Outras classificações podem ser usadas dependendo da aplicação para o adesivo e conseqüentemente suas características, tais como estruturais e não estruturais (OMAR *et al*, 2009).

As uniões adesivas e de vedação na indústria automobilística estão presentes esquematicamente em cinco áreas de produção onde as mesmas são aplicadas:

1. Produção de partes mecânicas;
2. Produção de carrocerias;
3. Processo de pintura;
4. Processo de montagem;
5. Fabricação de componentes

Dependendo da variedade de aplicações, os adesivos e selantes devem satisfazer a uma ampla faixa de exigências. Por princípio todos os adesivos de carrocerias devem ser utilizados sem risco ao processo de pintura e devem resistir a altas temperaturas dos fornos de cura. Geralmente, a resistência da união adesivada e/ou a habilidade de vedação deve atender às severas condições de vida do veículo. Exigências adicionais vão depender:

1. Da função do material: boa resistência à corrosão, soldabilidade, não emissão de HCl ou cloretos que causam corrosão quando da ocorrência de sobrecura, boa adesão aos substratos.
2. Técnicas de processamento: manual ou aplicação automática, aplicação do adesivo na linha de montagem ou em posto separado.
3. Características específicas do material: tempo de cura, estabilidade na estocagem, flexibilidade em baixas temperaturas, resistência ao envelhecimento e propriedades de adesão.

Para todas as áreas de produção onde são aplicados, os adesivos devem não somente atender às exigências funcionais como também a uma ampla variedade de condições durante o uso: impactos, vibração, condições climáticas, variações extremas de temperaturas, corrosão etc. (CORDES, 2003).

Entre as partes externas da carroceria de um veículo destacam-se como partes móveis as portas dianteiras, traseiras, capô e tampa traseira. As portas de um veículo são compostas de duas partes, uma chamada de painel ou pele externa e outra chamada de painel interno ou de reforço. São construídas a partir de chapas finas de aço de baixo carbono com qualidade para estampagem com espessuras variando de 0,7 a 0,8 mm. Os painéis externos e internos são obtidos por estampagem e posteriormente são unidos por um cordão de adesivo estrutural aplicado no perímetro do painel externo seguido do processo de flangeamento que finalmente completa a operação. Nessas regiões não é realizada a operação de soldagem a ponto em função de requisitos estéticos do componente.

Os recentes avanços na produção de materiais nanoestruturados com novas propriedades têm estimulado pesquisas para criar materiais macroscópicos de engenharia multifuncionais pelo projeto de estruturas em escala nanométrica. Motivado pelo crescente interesse na nanotecnologia, o desenvolvimento de nanocompósitos é uma das áreas em rápida evolução na pesquisa de materiais compósitos. A nanotecnologia pode ser definida como “ a criação, processamento, caracterização e utilização de materiais, dispositivos e sistemas com dimensões na ordem 0,1 a 100 nm. Exibindo processos, fenômenos, funções e propriedades físicas, químicas e biológicas novas e significativamente melhoradas devido ao seu tamanho em nanoescala.” As aplicações da nanotecnologia englobam nanobiotecnologia, nanossistemas, nanoeletrônica e materiais nanoestruturados dos quais os nanocompósitos são uma parte significativa (SANCAKTAR *et al*, 2011; PARK; SEO, 2011)

Já se sabe que o uso de nanotecnologia em resinas e adesivos epoxidílicos traz como consequências melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e de permeação. Além disso, o uso de nanopartículas tais como nanofibras, nanotubos de carbono e grafeno, além de várias formas de nanosilicatos, proporcionam melhorias significativas nas propriedades mecânicas/térmicas a um baixo custo (SANCAKTAR *et al*, 2011). As nanopartículas ou reforços apresentam um papel importante na modificação das propriedades desejadas dos

polímeros e redução do custo de seus compósitos. Em compósitos poliméricos convencionais, muitos reforços inorgânicos com dimensões micrométricas como, por exemplo, carbonato de cálcio, esferas de vidro e talco têm sido usados extensivamente para melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros. Tais propriedades podem ser efetivamente modificadas pela alteração da fração em volume, forma e tamanho das partículas de reforço. Uma melhoria adicional nas propriedades mecânicas pode ser alcançada utilizando-se materiais de reforço com alta razão de aspecto, que é a razão entre o comprimento e o diâmetro da fibra, tais como fibras de vidro curtas. Em ambos os casos, a melhoria das propriedades mecânicas está associada à área superficial dos elementos de reforço utilizados. Note que, no caso de nanopartículas e/ou nanoestruturas a área superficial destes elementos é ordens de grandeza maior que a dos reforços convencionais. Com o aumento da área superficial é possível inferir que a capacidade de carga destes componentes deva ser aumentada (PARK; SEO, 2011).

Face ao exposto, o objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar um adesivo nanoestruturado com adição de nanopartículas a base de carbono. Esta escolha se deve ao fato das nanoestruturas de base carbono, principalmente as nanoplaquetas de grafite e grafeno, serem uma classe emergente de nanomateriais com baixo custo e de terem enorme potencial para substituir as cargas ou reforços comerciais atualmente utilizados para fabricação de nanocompósitos poliméricos. Cada nanoplaqueta de grafite consiste de um empilhamento de folhas de grafeno com espessuras variando de 0,34 nm a 100 nm com elevada razão de aspecto e grande área superficial. Apresentam excelentes propriedades mecânicas, estruturais, térmicas e elétricas (RAZA *et al*, 2012; CARVALHO *et al*, 2011).

O nanocompósito assim formado será utilizado como elemento de reforço na união destes painéis de porta que formam a carroceria do veículo. Os objetivos específicos são:

- Avaliar a resistência mecânica do nanocompósito através de ensaios de resistência aparente ao cisalhamento;
- Avaliar os efeitos das diferentes concentrações de nanopartículas utilizadas nas propriedades dos nanocompósitos formados;
- Avaliar a resistência mecânica comparativa entre o produto com aplicação de nanopartículas e o produto convencional em condições de intemperismo;



- Caracterizar morfológicamente os nanocompósitos via microscopia eletrônica de varredura, de transmissão e difração de raios X;
- Caracterizar química e termicamente o nanocompósito;
- Avaliar o poder de enrijecimento da chapa de aço quando da adição de nanocompósito através do ensaio de flexão em três pontos.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica envolvendo materiais compósitos, nanocompósitos poliméricos, grafeno, adesivos e chapas de aço para estampagem. O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para os experimentos preliminares como base de tomada de decisão para os experimentos definitivos realizados, descreve os ensaios bem como os materiais, os equipamentos e os procedimentos utilizados neste trabalho. No capítulo 4 são apresentados os resultados e a discussão destes nos vários ensaios realizados. As conclusões finais são apresentadas no capítulo 5, além de sugestões para trabalhos futuros.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Materiais Compósitos**

#### **2.1.1 Definição**

Um material compósito é definido como um material com dois ou mais constituintes que, quando combinados, produzem um material com propriedades melhoradas com relação aos seus constituintes. Os materiais compósitos são amplamente classificados como compósitos em matrizes poliméricas, matrizes cerâmicas e matrizes metálicas (VAIDYA, 2011). Segundo Daniel e Ishai (2006), os compósitos são formados por uma matriz e um reforço. A fase reforço é geralmente descontínua, mais rígida e mais resistente, ao passo que a matriz é a fase contínua menos rígida e menos resistente. A matriz fornece proteção e suporte para os reforços e transfere os esforços locais de um para outro. Algumas vezes, em função de interações químicas ou outros efeitos de processamento, uma fase adicional chamada interfase ocorre entre a matriz e o reforço que, apesar de pequena em tamanho, tem a importante função de controlar os mecanismos de falha, a resistência à fratura e o comportamento geral das tensões e deformações do material compósito. Os compósitos são normalmente classificados de acordo com o tipo de reforço utilizado e estes são usados para dar a resistência desejada. Por exemplo, em um tijolo de barro a matriz é a lama e o reforço é a palha. Os tipos de compósitos comuns incluem como reforços fibras aleatórias ou curtas, fibras contínuas ou longas, particulados e lamelares (PARK; SEO, 2011).

#### **2.1.2 Classificação e materiais constituintes**

Dependendo da composição e do processamento das matérias-primas, bem como sobre a formação e o tipo de preparação, as propriedades dos materiais podem ser perfeitamente adaptadas à aplicação pretendida. Essas propriedades presentes nos três tipos de classificação de compósitos poliméricos, cerâmicos ou metálicos diferem consideravelmente como demonstrado na FIG.01. A direção das setas indica a tendência em comparação com valores típicos. Qualquer avaliação deve depender de uma aplicação particular. A seta indica uma manifestação particularmente forte da característica. As propriedades características dos metais, plásticos e cerâmicos podem ser explicadas pela natureza diferente de suas ligações

atômicas. De uma maneira genérica, os polímeros apresentam baixa resistência e módulo de Young, os cerâmicos são resistentes, rígidos e frágeis, e os metais têm resistência e módulo de Young intermediários aliado a uma boa ductilidade.

O constituinte referido como fase reforço é mais rígido e mais resistente do que a matriz, apesar de existirem algumas exceções como, por exemplo, reforços metálicos dúcteis em uma matriz cerâmica e borracha como reforços em uma matriz polimérica frágil. Pelo menos uma das dimensões dos reforços é micrométrica, digamos inferior a 500  $\mu\text{m}$ , e por vezes, apenas da ordem de um micron.

	Cerâmica	Metal	Polímero
Dureza	↑	↓	↓
Módulo de elasticidade	↑	↑	↓
Resistência a alta temperatura	↑	↓	↓
Expansão térmica	↓	↑	↑
Ductilidade	↓	↑	↑
Resistência à corrosão	↑	↓	↓
Resistência ao desgaste	↑	↓	↓
Condutividade elétrica	↕	↑	↓
Densidade	↓	↑	↓
Condutividade térmica	↕	↑	↓
↑ Tendência a valores mais altos		↓ Tendência a valores mais baixos	

FIGURA 01 – Comparação das propriedades dos materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos.

FONTE - PARK; SEO, 2011.

Park e Seo (2011) afirmam que um dos parâmetros importantes na determinação da eficácia do reforço é a sua geometria, em outras palavras, as propriedades mecânicas dos compósitos são uma função da forma e dimensões dos reforços. Normalmente, descrevem-se os reforços

com sendo em fibras ou particulados. A FIG. 02A mostra uma classificação comumente empregada para materiais compósitos que utilizam esta designação para os reforços.

Reforços particulados têm dimensões que são aproximadamente iguais em todas as direções. As formas das partículas do reforço podem ser esféricas, cúbicas, em placas ou qualquer geometria regular ou irregular. Os compósitos ilustrados na FIG.03 têm partículas angulares da ordem de 10  $\mu\text{m}$  como reforços. A disposição dos reforços particulados pode ser aleatória ou com orientação preferencial, e esta característica é também usada como uma parte de classificação na FIG.02B. Na maioria dos compósitos com reforços particulados a orientação das partículas é considerada para propósitos práticos, serem aleatórias conforme FIG.03.

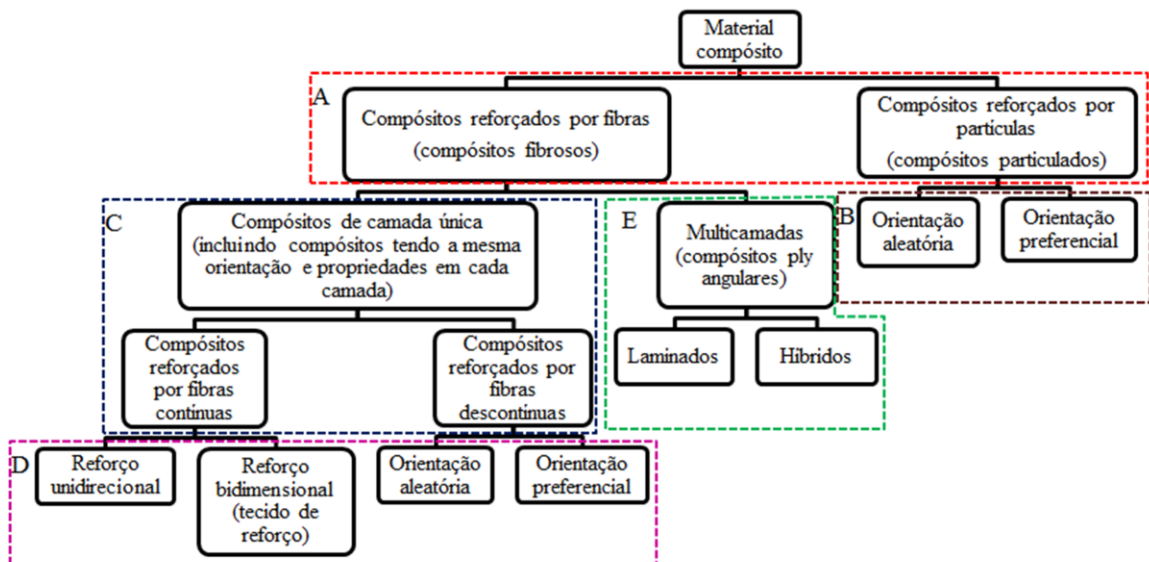


FIGURA 02 – Classificação dos materiais compósitos.

FONTE - PARK; SEO, 2011.

Um reforço de fibras é caracterizado pelo fato de seu comprimento ser muito maior que sua dimensão transversal, neste caso o diâmetro. Contudo, sua relação comprimento pelo diâmetro, conhecida com razão de aspecto, pode variar consideravelmente. Em compósitos de camada única de fibras longas com alta razão de aspecto ocorre o que chamamos de compósitos reforçados com fibras contínuas, ao passo que compósitos com fibras descontínuas são fabricados usando-se fibras curtas de baixa razão de aspecto conforme FIG.02C. A orientação das fibras descontínuas pode ser aleatória ou preferencial como

mostrado na FIG. 03. A orientação preferida frequentemente encontrada no caso de fibras contínuas (FIG. 03) é denominada unidirecional e a situação aleatória correspondente pode ser aproximada a um reforço tipo tecido bidirecional (PARK; SEO, 2011; STRONG, 2008)

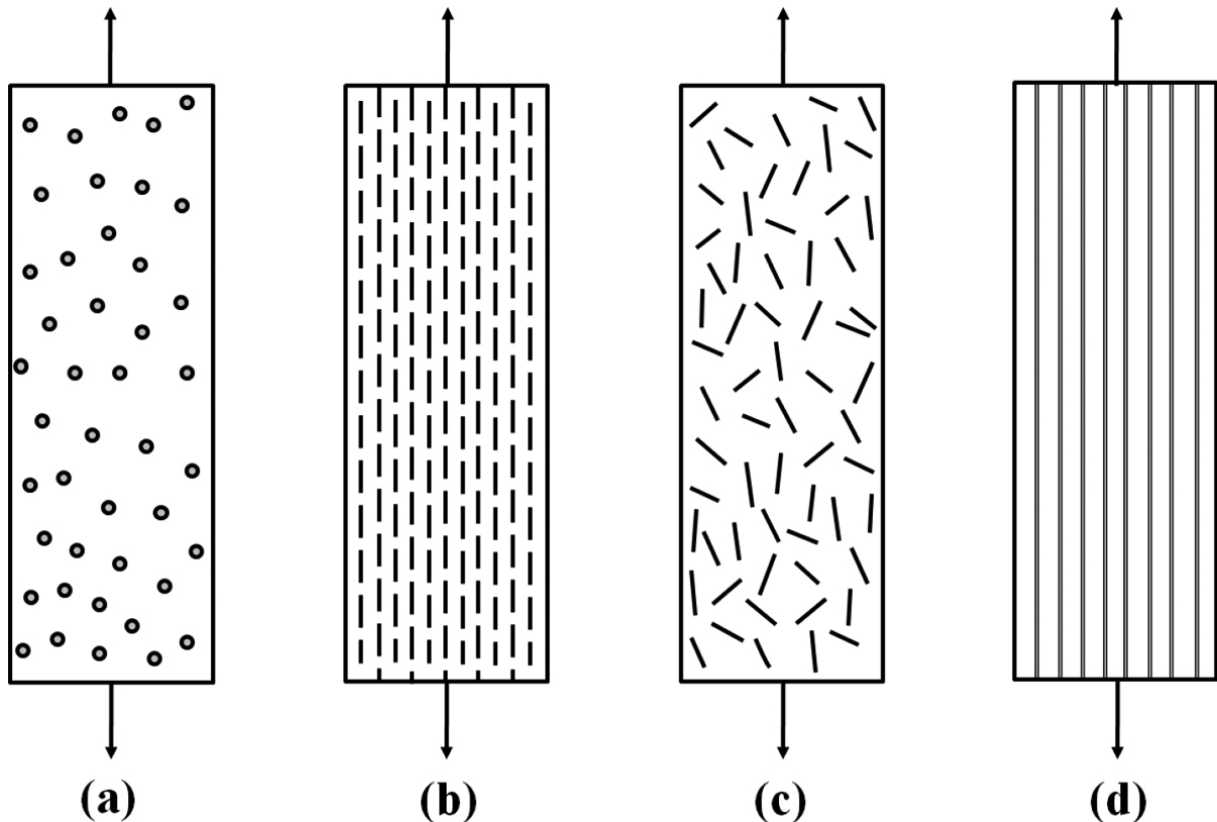


FIGURA 03 – Exemplos de compósitos: (a) particulado, aleatório; (b) fibras descontinuas, unidirecionais; (c) fibras descontinuas aleatórias; (d) fibras contínuas, unidirecionais.

FONTE - PARK; SEO, 2011.

Existe um aumento crescente na demanda por materiais avançados com melhores propriedades para atender às novas exigências ou substituir materiais existentes. O alto desempenho de fibras contínuas como, por exemplo, a fibra de carbono, e a de vidro, em compósitos de matrizes poliméricas, é bem conhecida e documentada. Contudo, estes compósitos apresentam algumas desvantagens relacionadas às propriedades dominantes da matriz, que frequentemente limitam sua ampla aplicação e criam a necessidade de se desenvolver novos tipos de materiais compósitos (YASMIN; DANIEL, 2004). Sabe-se que as propriedades de um compósito são altamente influenciadas pelo tipo de material utilizado para o reforço e para a matriz. A interfase formada entre a matriz e o reforço deve ser suficientemente resistente para assegurar que as forças nas quais o material está submetido

sejam distribuídas de maneira eficiente evitando-se falhas prematuras e separação interfacial (WICKS *et al*, 2010). Na indústria de plásticos a adição de materiais de reforço a um polímero é uma prática comum. Isso melhora não somente a rigidez, a tenacidade, a dureza e a distorção devido à temperatura e contração de molde mas, também, reduz significativamente o custo de processamento. De fato, mais de 50% de todos os polímeros produzidos, de uma forma ou de outra, reforçados com cargas/reforços inorgânicos para alcançar as propriedades desejadas. Os materiais mais comumente utilizados são  $\text{CaCO}_3$ , argila, mica, hidróxido de alumínio, esferas de vidro e fosfatos metálicos. A seleção do reforço é frequentemente feita baseada nas propriedades desejadas no produto final. A melhoria das propriedades mecânicas e outras propriedades de tais compósitos depende fortemente do tamanho e da forma da partícula, de seu teor, características de superfície e grau de dispersão (YASMIN; DANIEL, 2004).

Cerca de 90% dos compósitos produzidos atualmente possuem polímeros como elemento de matriz. Compósitos em matrizes poliméricas são classificados primariamente em duas categorias: termofixos e termoplásticos (FIG. 04). Os polímeros termofixos tais como os epóxis, fenólicos, poliéster e éster de vinil são rígidos, formam ligações covalentes cruzadas fortes durante a reação química e não são reversíveis após o processo de cura. Apresentam como vantagens boa estabilidade dimensional, sensibilidade mais baixa à temperatura do que os termoplásticos e são também mais rígidos e mais resistentes. Em contrapartida, apresentam como desvantagens baixa tenacidade e deformação na fratura e dificuldades de reciclagem. Os polímeros termoplásticos apresentam pouca ou nenhuma ligação cruzada e, portanto, são completamente reversíveis, ou seja, amolecem quando aquecidos e endurecem quando resfriados (VAIDYA, 2011; STRONG, 2008; DAVIES, 2012). Podem, ainda, ser divididos em amorfos e cristalinos. Na condição amorfa as moléculas são orientadas aleatoriamente. Os termoplásticos típicos são o óxido de polifenileno (PPO), policarbonato (PC) e o acrilonitrila butadieno estireno (ABS). Suas vantagens incluem dimensional relativamente estável, mais baixa contração no molde se comparado aos termoplásticos cristalinos e potencial para aplicação em espumas estruturais. Suas desvantagens incluem baixa resistência à abrasão a impactos repetidos, baixa resistência à fadiga e tempo de processo aumentado se comparado com os termoplásticos cristalinos. Já na condição de termoplásticos cristalinos existirão regiões de moléculas regularmente orientadas e o desenvolvimento desta estrutura é dependente de fatores tais como técnicas de processamento, taxa de resfriamento etc. Os exemplos incluem o *nylon* (PA), o polipropileno (PP) e o polietileno (PE). Suas vantagens são

a boa resistência a solventes, fadiga e desgaste, maior deformação do que os amorfos e propriedades a alta temperatura melhoradas pelo tipo de reforço. As desvantagens são contração potencialmente alta e variável, dificuldade para uniões adesivas e maior deformação (*creep*) do que nos termoplásticos amorfos (DAVIES, 2012).

Termofixos	Termoplásticos	
	<i>Comodities</i>	Engenharia
Poliéster insaturado UPE	Polietileno (PE)	Poliamida ( <i>Nylon</i> , PA,PA6,PA12)
Ester de vinila (VE)	Polipropileno (PP)	Polisulfeto de fenileno (PPS)
Epóxi	Cloreto de polivinil (PVC)	Polieterimida (PEI)
Fenólico	Poliestireno (PS)	Polisulfona (PS)
Poliimida		Polimetilmetacrilato (PMMA)
		Acrilonitrila butadieno estireno (ABS)
		Poli Eter Cetona (PEEK)
		Poliacetal (POM)

FIGURA 04 – Diferentes tipos de polímeros termofixos e termoplásticos relevantes para aplicações em automóveis e aplicações de transporte.

FONTE - VAIDYA. 2011.

Em se tratando de indústria automobilística, entre os tipos de termofixos utilizados conforme FIG. 04 cabe destaque, sendo objeto de estudo neste trabalho, as resinas epóxi.

As resinas epóxi são do grupo dos materiais termofixos que possuem os epóxios ou oxiranos e são convertidos em estruturas de três dimensões devido à variedade de reações. O termo epóxi refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. É no grupo epóxi que as ligações cruzadas ocorrem, na resina epóxi, e fornecem boa adesão com o substrato sólido como uma superfície de reforço. Muitos sistemas epoxidílicos usam um grupo epóxi ligeiramente modificado, chamado de glicidil, contendo um átomo de carbono adicional. Os grupos aromáticos são frequentemente escolhidos para melhorar a rigidez, estabilidade térmica e maiores temperaturas de transição vítrea. A FIG. 05 mostra um exemplo de uma reação epoxidílica com um agente de cura (dietilenotriamina) para formar as ligações cruzadas, eventualmente levando à formação de uma rede tridimensional. Os epóxios podem ser feitos a partir de uma ampla variedade de componentes de partida e fornecem uma

grande variedade de propriedades. Apresentam boa resistência mecânica, química, estabilidade dimensional, facilidade de processamento e baixo custo. Os epóxis possuem excelente adesão ao vidro, fibras de carbono e aramida. Os epóxis são usados em aplicações automotivas principalmente como adesivos para união e montagem de subcomponentes. Os sistemas epoxidílicos apresentam um bom balanço de propriedades físicas, mecânicas e elétricas e baixo grau de contração do que os poliésteres insaturados ou vinil ésteres

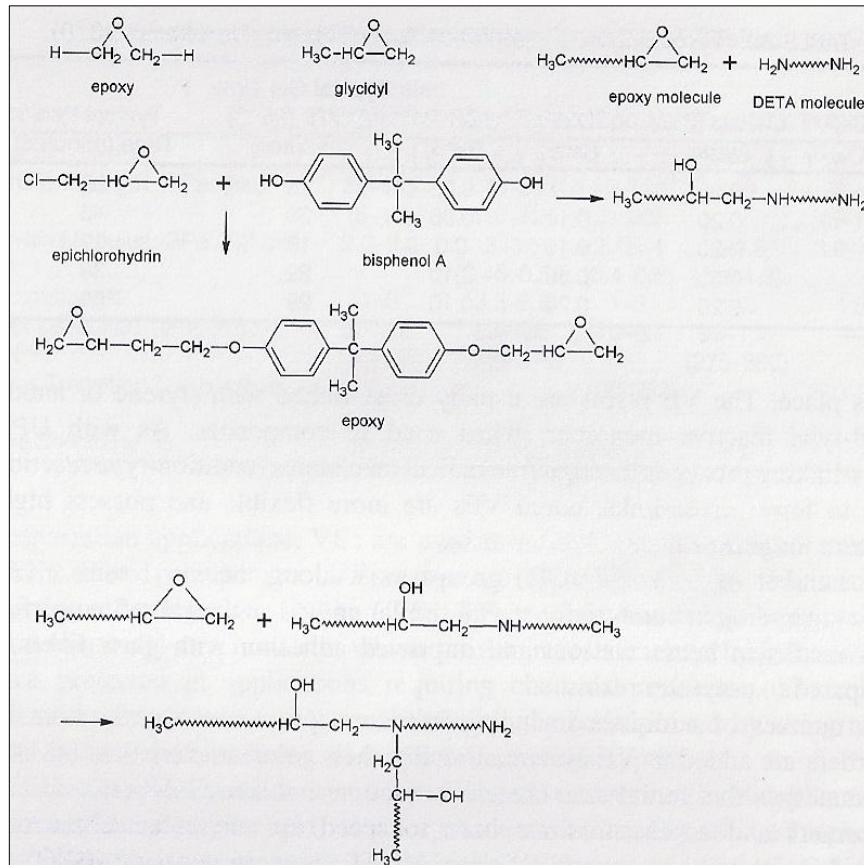


FIGURA 05 – Mecanismos de cura e reação da resina epóxi.

FONTE – Adaptado de JANG,1994. (VAIDYA, 2011).

A resina é misturada com o endurecedor (agente de cura) para iniciar a formação das ligações e cura. Propriedades tais como resistência química, estabilidade térmica e temperatura de transição vítrea são controladas pelos agentes de cura. Anidridos fornecem boas propriedades de isolamento elétrico, resistência térmica e estabilidade ambiental. Aminas aromáticas fornecem elevada resistência térmica, mas exigem alta temperatura de cura. Aminas alifáticas levam a curas mais rápidas e são próprias para cura à temperatura ambiente do epóxi. As propriedades das diferentes resinas epóxis com diaminas aromáticas são comparadas na TAB.01 com seus agentes de cura. As resinas epóxis têm uma contração na cura e coeficiente de expansão térmica mais baixo do que os poliésteres insaturados (VAIDYA, 2011).



TABELA 01  
Formulações Epóxis típicas e Propriedades

Propriedade	Bisfenol-A		Cicloalifáticas	Tetrafuncional
	Epóxi Cura DDM	Epóxi Cura DDS	Epóxi Cura MPD	Epóxi Cura DDS
Resistência à tração (MPa)				
à 20°C	53	59	89	10-90
à 150°C	19	37	78	-
Módulo de resistência (MPa)				
à 20°C	2750	3070	6280	2000-4500
à 150°C	1540	1470	432	-
Resistência à compressão (MPa)				
à 20°C	>111	107	227	90-250
à 150°C	>29	63	65	-
Módulo de compressão (MPa)				
à 20°C	2670	2000	4130	4000-4000
à 150°C	721	1280	1290	-
Resistência à flexão (MPa)				
à 20°C	116	162	159	-
à 150°C	41	49	84	-
Módulo de flexão (MPa)				
à 20°C	2730	2790	6450	-
à 150°C	1680	1160	2640	-
Resistência ao impacto (MNmm)				
à 20°C	0.21	0.17	0.21	-
à 150°C	0.19	0.21	0.15	-
Alongamento na fratura (%)				
à 20°C	49	33	21	2
à 150°C	27	80	123	-

## 2.2 Nanotecnologia e Nanocompósitos

### 2.2.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia tem se tornado uma área de intensas pesquisas em todos os campos da engenharia nos últimos anos. Segundo Thostenson *et al* (2005) e Park e Seo (2011), nanotecnologia é definida como a criação, processamento, caracterização, e utilização de materiais, dispositivos e sistemas com dimensões da ordem de 0,1 – 100 nm. O chamado efeito da nanoescala traz como consequência melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas. As escalas de comprimento passando de metros (compósitos em tecidos), micrometros (diâmetro de fibra), submicrometros (interfase fibra/matriz) para nanômetros (diâmetro nanotubo de carbono) apresentam uma imensa oportunidade para inovações no processamento, caracterização e análises e modelamento para esta nova geração de materiais

compósitos (THOSTENSON *et al*, 2005). Em essência, a dimensão em nanoescala é a zona de transição entre o nível macro e o nível molecular. O crescente interesse nas matrizes poliméricas baseadas em nanocompósitos teve seu início nas observações envolvendo as nano argilas esfoliadas e mais recentemente os estudos com carbono, nanotubos, nanofibras de carbono, grafite esfoliado (grafeno), metais nanocristalinos e uma série de reforços inorgânicos modificados (PAUL; ROBESON, 2008). Cabe observar que as propriedades dos nanomateriais são diferentes daquelas do material em macro escala. A redução das dimensões e o aumento da relação entre área superficial e o volume desses materiais alteram significativamente suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas, possibilitando uma variada gama de novas aplicações para os materiais nanoestruturados. Desenvolvimentos no campo da tecnologia adesiva indicam que a adição de nanopartículas na formulação do adesivo é uma forma econômica e ambientalmente correta para modificar as propriedades físicas e químicas de um adesivo. Partículas de nanosílica modificadas com partículas de forma esférica com cerca de 20 nm com uma estreita distribuição do tamanho da partícula, produzida pelo processo sol-gel têm sido incorporadas aos adesivos para se produzir sistemas simples ou duplos de nanoadesivos. Devido ao tamanho em escala nano e à grande área superficial (centenas de  $m^2/g$ ), as nanopartículas têm se mostrado como os únicos reforços que levam totalmente a diferentes efeitos e propriedades físicas e químicas melhoradas quando comparadas aos reforços convencionais com tamanhos na faixa de micrometros. As nanopartículas têm sua superfície modificada com relação à natureza química da resina da matriz, e como resultado pode formar ligações cruzadas na resina durante a cura. Além disso, as modificações de superfície previnem a aglomeração (ROBAIDI *et al*, 2011).

### 2.2.2 Nanocompósitos

A ênfase crescente nos nanocompósitos tem sido benéfica para a indústria automotiva. Tem-se verificado inúmeros avanços em nanocompósitos baseados em nanoargila a base de silicatos, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e grafeno para uso como reforços de multifuncionalidade. A alta razão de aspecto das nanoargilas, nanofibras e nanotubos forma a base superior das propriedades mecânicas e funcionais. Em contraste aos compósitos convencionais, um nanocompósito é formado quando uma das fases ocorre em nível nanométrico. Com relativamente baixa concentração de partículas em tamanho nanométrico, os nanocompósitos apresentam aumentos drásticos na rigidez, estabilidade dimensional,

barreira de gases, temperatura de distorção em carga específica (HDT), condutividade elétrica e retardantes de chama. Algumas aplicações típicas são em coletores, proteções de motor e na parte interna do capô. A Toyota demonstrou um aumento de 168% no módulo à tração a temperatura ambiente, um aumento de 87 °C na temperatura de distorção em carga específica (HDT) e 40% de diminuição na permeabilidade de água do nanocompósito *nylon 6* com argila contra um *nylon 6* não modificado. Estas melhorias nas propriedades são atribuídas a um volume significativo de cadeias poliméricas restringidas pela interação com a argila lamelar esfoliada (VAIDYA, 2011). As características morfológicas que são de fundamental importância na compreensão da relação estrutura/propriedades dos nanocompósitos é a área superficial e a razão em volume do material de reforço. Existem três categorias de materiais de reforço, a saber, partículas (sílica metálica, e outras partículas orgânicas e inorgânicas), materiais em lamelas (grafite, silicato e outros minerais) e materiais fibrosos (nanofibras e nanotubos). A FIG.06 mostra a mudança no diâmetro da partícula, espessura da lamela ou diâmetro da fibra de micrometros a nanômetros. Além disso, com o aumento drástico na área interfacial, as propriedades do nanocompósito tornam-se dominadas mais pelas propriedades da interfase.

### 2.2.3 Tipos de nanocompósitos

#### 2.2.3.1 Nanocompósitos reforçados com nanopartículas

Segundo Park e Seo, (2011), na medida em que o tamanho da partícula assume escala nanométrica, as propriedades do material são melhoradas. A seguir, ilustram-se alguns sistemas mostrando-se as modificações resultantes nas propriedades da matriz. Partículas em escala micrométrica tipicamente dispersam tornando o material da matriz de transparente para opaco. Naganuma e Kagawa, (2002), mostraram em seu estudo de compósitos de epóxi-SiO<sub>2</sub> que decrescendo o tamanho da partícula consegue-se como resultado uma melhoria significativa na transmitância da luz visível. Em seu trabalho, Singh *et al*, (2002), estudaram a variação da tenacidade da fratura de resina poliéster com adição de partículas de alumínio de 20 nm, 3,5 nm e 100 nm de diâmetro.

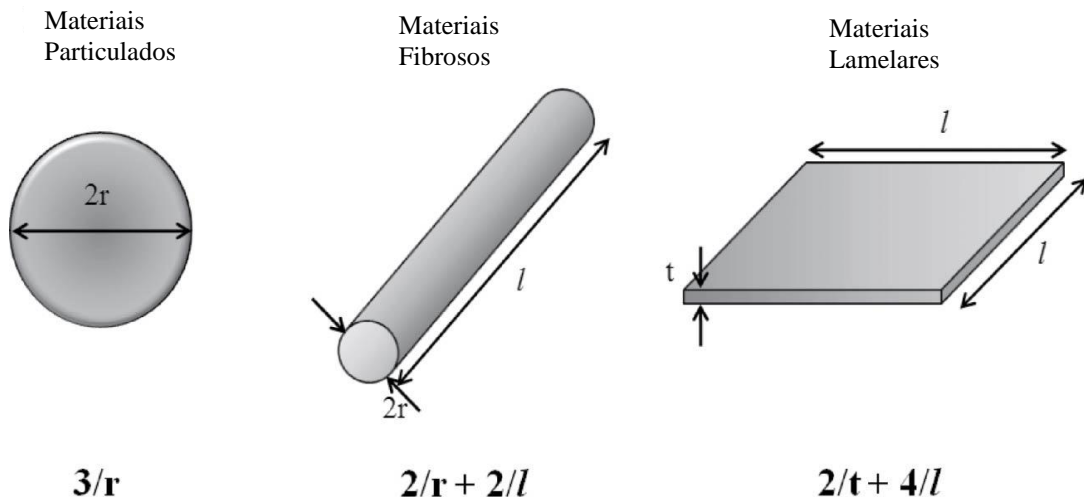


FIGURA 06 – Relações entre área superficial/volume para várias geometrias de reforço.

FONTE – PARK;SEO, 2011.

A FIG. 07 mostra que o aumento à tenacidade da fratura é seguido pelo decréscimo em fração de volume de partícula maior. Este fenômeno é atribuído à aglomeração das nanopartículas no maior conteúdo do volume de partículas. Thostenson *et al.* (2005) avaliaram a resistência e o módulo elástico de compósitos em ester de vinil com adição de 1, 2 e 3% de partículas de alumina com tamanhos de 40 nm, 1  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Para todos os tamanhos de partículas, o compósito aumentou monotonicamente com a fração em peso da partícula. Contudo, as resistências dos compósitos ficaram todas abaixo da resistência da resina pura devido à distribuição não uniforme do tamanho da partícula e à ocorrência de agregação das partículas.

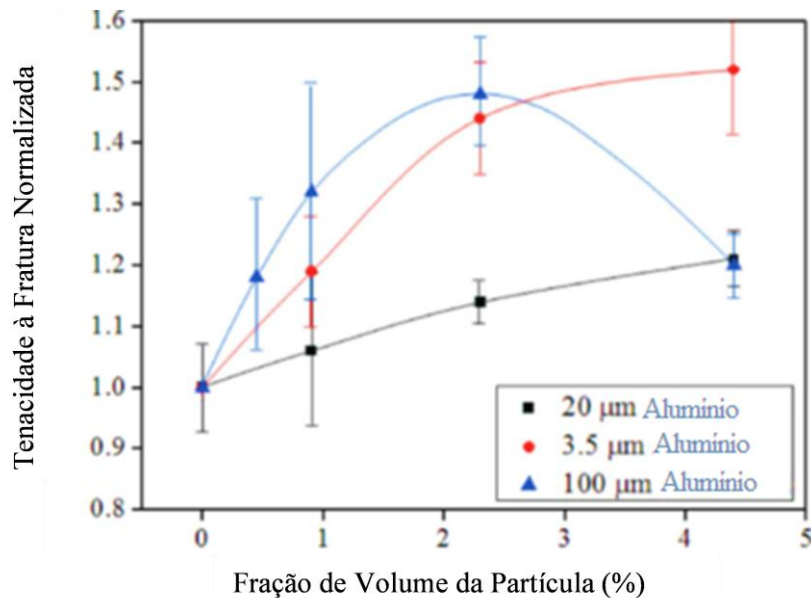


FIGURA 07 – Tenacidade a fratura normalizada com relação a fração de volume para vários tamanhos de partículas.

FONTE – PARK;SEO, 2011.

### 2.2.3.2 Nanocompósitos reforçados com nanoplaquetas

Os dois tipos de compósitos reforçados com nanoplaquetas de destaque são a argila e o grafite. No estado bruto, argila e grafite existem como materiais lamelares. Com o propósito de utilizar estes materiais mais eficientemente, as lamelas ou camadas devem ser separadas e dispersas através da matriz. A morfologia do nanocompósito polimérico com argila é ilustrado na FIG. 08. Em mistura convencional homogênea o espaçamento entre camadas na partícula de argila é mínimo. Quando a resina polimérica é inserida nos espaços entre as camadas adjacentes, o espaçamento expande e isto é conhecido como estado intercalado. Quando as camadas estão completamente separadas, considera-se que a argila está no estado esfoliado. A FIG.09 mostra uma imagem ao microscópio eletrônico de transmissão da montmorilonita dispersa em uma matriz de poliéster alifático linear (PLLA), demonstrando lamelas intercaladas e esfoliadas. Montmorilonita, saponita e mica sintética são comumente usadas como um ou mais materiais de argila. As vantagens de polímeros baseados em argila incluem melhoria da rigidez, resistência, tenacidade e estabilidade térmica bem como a redução do coeficiente de expansão térmica e da permeabilidade a gases. Com relação a outros materiais lamelares, o grafite esfoliado ou folha de grafeno tem aproximadamente a mesma espessura da argila esfoliada. A TAB. 02 mostra o alto módulo de elasticidade, limite de resistência,

condutividade térmica e a baixa resistividade elétrica comparadas como as da nanoplaquetas de argila.

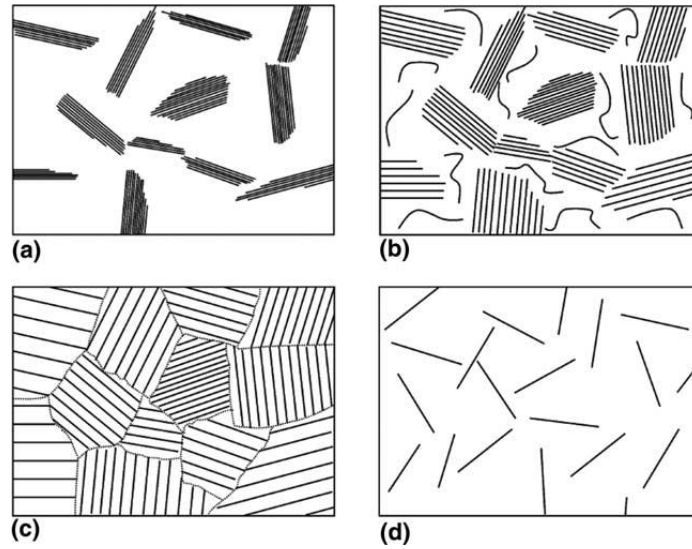


FIGURA08 – Morfologia de nanocompositos poliméricos e argila: (a) mistura convencional, (b) parcialmente intercalada e esfoliada, (c) completamente intercalada e dispersa e (d) completamente esfoliada e dispersa.

FONTE – PARK;SEO, 2011.

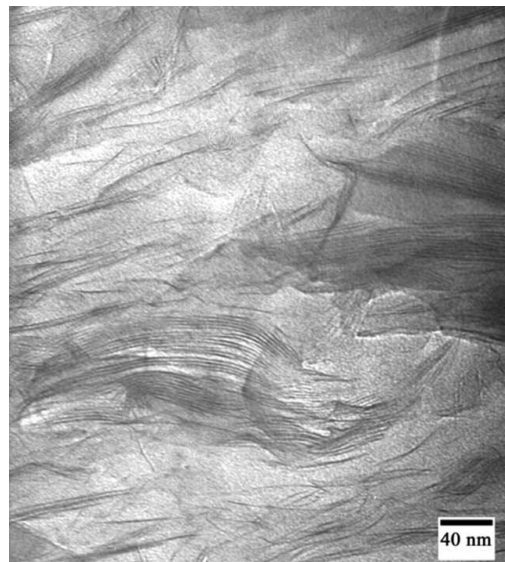


FIGURA 09 – Micrografia ao TEM da montmorilonita, mostrando ambos os estados intercalado e esfoliado.

FONTE – THOSTENSON *et al*, 2005.

TABELA 02

Propriedades das lamelas de grafite esfoliado comparadas as da argila esfoliada

Propriedades	Folha de grafeno	Lamina de argila
Estrutura física	~ 1 nm x 100nm	~ 1 nm x 1000 nm
Módulo elástico (GPa)	1.000	170
Limite de resistência (GPa)	10 – 20	1
Resistividade (X cm)	~ 50 x 10 <sup>-6</sup>	~ 10 <sup>10</sup> - 10 <sup>16</sup>
Condutividade térmica (W/mK)	3.000	0,67
Coefficiente de eficiência térmica (K <sup>-1</sup> )	~ 1 x 10 <sup>-6</sup>	8 - 16 x 10 <sup>-6</sup>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,0	2,5 – 3,0
Distância interatômica - D (nm)	0,34	1,85

FONTE – PARK;SEO, 2011.

### 2.2.3.3 Nanocompósitos reforçados com fibras

Nanofibras de carbono tem sido usadas para reforçar uma variedade de polímeros, incluindo polipropileno, policarbonato, *nylon*, polietersulfona - PES, poli(tereftalato de etileno) - PET, poli(sulfeto de fenileno) – PPS, acrilonitrila butadieno estireno – ABS, e epóxi (THOSTENSON *et al*, 2005; PARK; SEO, 2011). Nanofibras de carbono apresentam filamentos com cerca de 100 nm de diâmetro que são caracterizadas pela flexibilidade e sua razão de aspecto acima de 100. A combinação de alta área específica, flexibilidade e alta resistência mecânica permite que as nanofibras sejam usadas na fabricação de compósitos tenazes para indústria automotiva e aeroespacial. Contudo, elas devem ser distinguidas das fibras de carbono convencional e das fibras de carbono sintetizadas a vapor (VGCF), que são produzidas pelo método convencional de formação do carbono, baseado na decomposição catalítica de hidrocarbonetos na fase vapor, com relação aos seus menores diâmetros conforme mostrado FIG.10. Fibras de carbono convencional e fibras de carbono sintetizadas a vapor apresentam muitos diâmetros em escala micrométrica (FIG. 10c e 10d)( PARK; SEO, 2011). Além de serem diferentes dos conhecidos nanotubos de carbono, as nanofibras de carbono são conhecidas por apresentarem uma ampla variabilidade morfológica, que compreendem desde estruturas desordenadas tipo bambu (*bamboo-like*) a estruturas altamente grafitizadas tipo empilhamento de taças (*cup stacked*) em que conchas ou taças cônicas de nanofibras são dispostas uma dentro da outra ao longo de seu eixo (FIG. 11a , 11b e 11c)

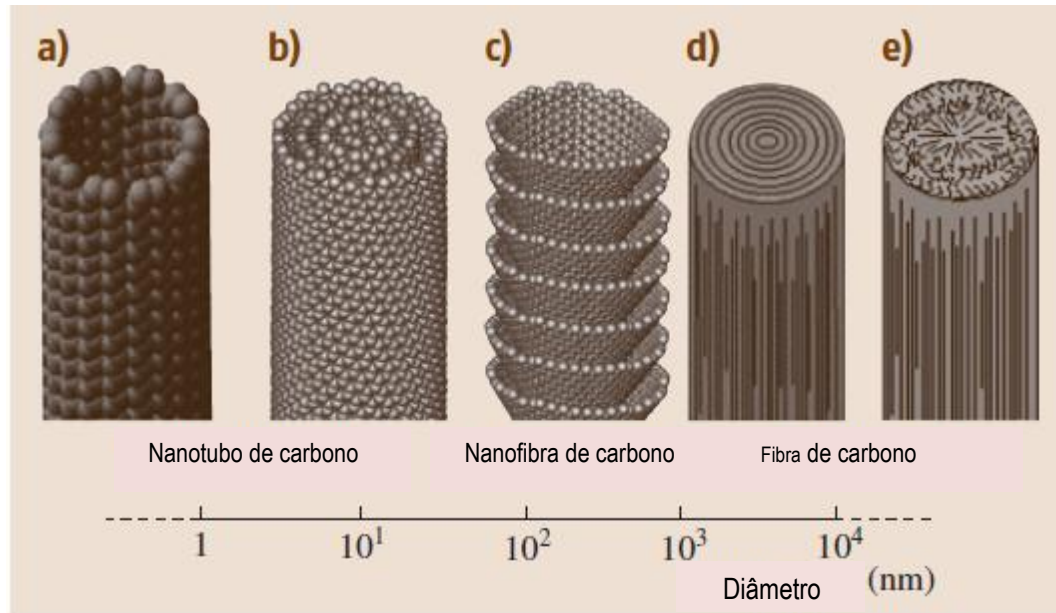


FIGURA 10 – Comparação esquemática de diâmetros em escala logarítmica.

FONTE: PARK;SEO, 2011.

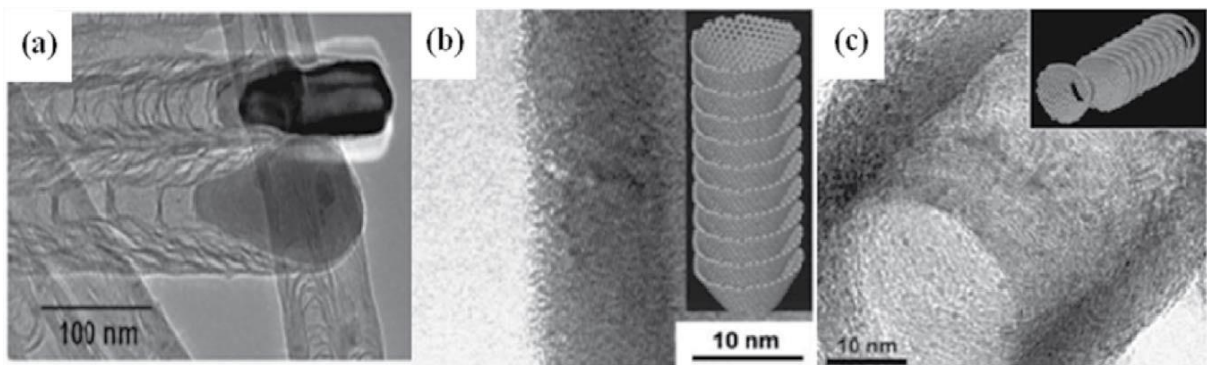


FIGURA 11 – Microscopia eletrônica de transmissão de estruturas em nanoescala de nanofibras de carbono mostrando: (a) estruturas desordenadas tipo bambu, (b) parede altamente grafiteada de um empilhamento de nanofibras tipo conchas ou taças mostrando o seu ângulo de inclinação e (c) camadas empilhadas ao longo do eixo.

FONTE – PARK;SEO, 2011.

Segundo Melechko *et al* (2005), um nanotubo é uma estrutura cilíndrica oca construída somente de átomos de carbono arranjados em uma rede tipo *honeycomb*. A forma simples do nanotubo de carbono é feita enrolando-se uma camada de grafeno em um cilindro, tendo-se assim o nanotubo de parede simples (SWCNT) como mostrado na FIG.12a. De maneira similar, um nanotubo de parede dupla (DWCNT) é feito de dois cilindros de grafeno coaxiais conforme FIG.12b. O termo nanotubo de paredes múltiplas (MWCNT) é usado quando o número de paredes é maior do que duas. Claramente existem diferentes formas de uma folha poder se enrolar em um cilindro. O vetor ao longo do qual a folha de grafeno é enrolada para



um nanotubo é chamado de vetor Chiral. Este vetor determina as propriedades elétricas do nanotubo resultante. Isso dá origem a dois tipos distintos de nanotubos: semicondutores e metálicos. Ao contrário da estrutura atômica bem definida de um nanotubo de carbono, a nanofibra de carbono (CNF) é feita de camadas gráficas em forma de cone ou taça empilhadas uma em cima das outras. O critério que tem sido usado na literatura para distinguir um CNT de um CNF é baseado no ângulo ( $\alpha$ ) entre o eixo do tubo e as folhas de grafeno que formam o tubo, como mostra a FIG.12. Nanotubos de carbono (CNT), independentemente do número de paredes que são constituídos exibem  $\alpha = 0$ , ao passo que um ângulo diferente de zero ( $\alpha \neq 0$ ) define uma nanofibra de carbono (CNF).

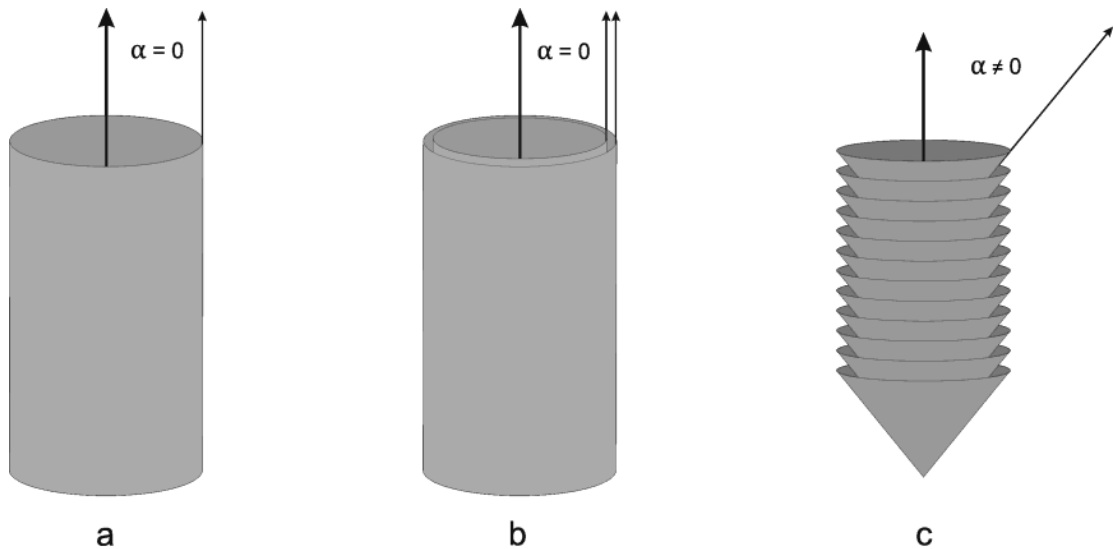


FIGURA 12 – Estrutura interna de a) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT), b) nanotubo de carbono de parede dupla (DWCNT) e c) nanofibra de carbono (CNF). O ângulo entre o eixo do tubo e as folhas de grafeno que formam o tubo é usado para distinguir um nanotubo de uma nanofibra.

FONTE – MELECHKO *et al*, 2005.

Li e Chou (2004) modelaram as propriedades de nanofibras de carbono com várias morfologias utilizando a simulação dinâmica molecular e mecânica dos contínuos. Eles verificaram que o módulo de Young da nanofibra é particularmente sensível ao ângulo de inclinação da concha. Fibras que apresentam pequenos ângulos de inclinação a partir da direção axial mostram módulos de Young mais altos do que fibras com grandes ângulos de inclinação. A ampla faixa de morfologias das nanofibras de carbono e suas propriedades associadas resultam em uma grande dispersão nos resultados experimentais no processamento e caracterização de compósitos com nanofibras.

### 2.3 Processamento de nanomateriais

Em geral, para pré-polímeros sólidos termofixos ou termoplásticos com nanopartículas sólidas, os métodos de processamento recomendados são a intercalação por solução, a intercalação por fusão e moinho de rolos. Por sua vez, para pré-polímeros líquidos termofixos ou termoplásticos com nanopartículas sólidas são recomendados a polimerização *in situ*, polimerização por emulsão e mistura de alto cisalhamento (KOO, 2006).

A intercalação por solução, polimerização *in situ* e processamento por fusão são considerados métodos convenientes para dispersar silicatos lamelares em nanocompósitos no estado intercalado ou esfoliado. Ótimas propriedades mecânicas do compósito são obtidas quando os silicatos lamelares estão completamente esfoliados com o polímero inserido dentro das galerias dos silicatos. A intercalação dos silicatos lamelares com o polímero é também benéfica para as propriedades do polímero, mas não tanto quanto nos sistemas esfoliados. A estrutura intercalada é aquela onde as cadeias poliméricas estão dispostas como um sanduiche entre as lamelas de silicato e aquela esfoliada onde as lamelas de silicato separadas e individuais são mais ou menos dispersadas na matriz polimérica. Estes nanocompósitos exibem propriedades melhoradas para o modulo de elasticidade, estabilidade térmica, boa resistência à chama com baixo nível de reforço usualmente cerca de 5% e propriedades de barreira de gás (KOO, 2006; LI; ZHONG, 2011). Na intercalação por fusão, o silicato lamelar é misturado com uma matriz polimérica sólida no estado fundido. Em tais condições e se as superfícies das camadas forem suficientemente compatíveis com o polímero selecionado, o polímero pode ser inserido nos espaços intercamadas e formarem um nanocompósito esfoliado ou intercalado. Neste processo nenhum solvente é necessário. O método moinho de rolos é considerado uma mistura de baixo cisalhamento para a incorporação de nanopartículas sólidas em um polímero líquido quando comparado a um misturador de alto cisalhamento. No misturador de alto cisalhamento nanopartículas sólidas ou líquidas são misturadas ao polímero. Se nessas condições as superfícies tratadas das nanopartículas forem compatíveis com o polímero selecionado, a ação do alto cisalhamento irá romper os agregados de nanopartículas e dispersar a matriz polimérica dentro das lamelas ou camadas de nanopartículas. Assim, um nanocompósito resultará intercalado ou esfoliado. Esta técnica pode ou não exigir solvente (OLOWOJOBA *et al*, 2013; POTSCHEKE *et al*, 2013). Na polimerização por emulsão, de maneira análoga à intercalação por solução, o silicato lamelar

é dispersado em fase aquosa e o nanocompósito é formado. Esta técnica tem sido usada para estudar a intercalação de polímeros insolúveis em água com montmorilonita com Na<sup>+</sup> que é prontamente delaminada em água. E, finalmente, na polimerização *in situ* os silicatos lamelares são embebidos dentro do monômero líquido, ou em uma solução, de modo que a formação do polímero possa ocorrer entre as folhas/camadas intercaladas (KOO, 2006). A polimerização *in situ* é um eficiente método para melhorar a dispersão dos reforços de grafite na matriz polimérica. Aqui, o monômero (e/ou oligômero) é polimerizado na presença do reforço e conseqüentemente a técnica de composição *in situ* confere fortes interações entre o reforço e a fase polimérica. Assim, compósitos fabricados por esta técnica exibem melhores propriedades mecânicas e mais baixo limite de percolação do que aqueles feitos por técnicas de compostos em solução ou de mistura por fusão. A desvantagem desta técnica é a quantidade de energia elétrica necessária para dispersar o reforço na matriz polimérica durante o processamento e assim este método pode não ser útil para produção em massa de nanocompósitos poliméricos.

## **2.4 Materiais compósitos baseados em grafeno**

Existe todo um interesse técnico e científico em nanocompósitos poliméricos reforçados devido às suas propriedades elétricas, mecânicas e físicas quando comparadas com polímeros puros. Em estudos recentes, nanotubos de carbono têm sido usados em vários tipos de materiais compósitos. Contudo, seu alto custo e longo tempo de produção têm sido barreiras para o desenvolvimento de compósitos reforçados com nanotubos de carbono. Além disso, nanotubos de carbono formam feixes que tendem a se aglomerar e produzir pontos fracos dentro dos polímeros (MONTAZERI; TABAR, 2011). Devido a sua geometria curva, os nanotubos de carbono não são facilmente molhados pela resina e isto afeta adversamente o compósito resultando em um compósito com pobre contato interfacial (DEBELAK e LAFDI, 2007).

Novoselov *et al*, (2004) foram capazes de produzir experimentalmente folhas de grafeno (GS) individuais e Lee *et al*, (2008) utilizaram a microscopia de força atômica com a técnica de nanoindentação para medir as propriedades elásticas e de resistência intrínseca de uma folha de grafeno suspensa em um jogo de furos sobre um substrato de silício. Estas medições mostraram uma tensão máxima de 130 GPa e uma deformação de cerca de 25% para a folha de grafeno e o módulo de Young obtido foi de aproximadamente 1 TPa.

O grafeno, descoberto pelo grupo de pesquisa do Prof. André Geim da Universidade de Manchester, é um dos alótropos (nanotubo de carbono, fulerenos, diamante) do elemento carbono, é uma lâmina planar de átomos de carbono hibridizados na forma  $sp^2$  e arranjados em duas dimensões (2D) em uma estrutura tipo *honeycomb* (FIG.13) com comprimento entre as ligações carbono-carbono de 0,142 nm (SING *et al.*, 2011). O termo “grafeno” foi recomendado pela IUPAC ser substituído pelo antigo termo “camadas de grafite” que era inadequado na pesquisa de estruturas de simples camadas de carbono, pelo fato de uma estrutura empilhada em três dimensões (3D) ser identificada como “grafite”. A recente definição de grafeno pode ser dada como uma monolâmina de duas dimensões de átomos de carbono, a qual é o bloco de construção básico dos materiais grafíticos, ou seja, os fulerenos, nanotubos e grafite (SING *et al.* 2011). Segundo Geim e Novoselov (2007), a folha de grafeno pode ser dobrada em uma estrutura zero dimensional, os fulerenos, enroladas em estruturas unidimensionais, os nanotubos ou folhas empilhadas em uma estrutura tridimensional, o grafite, conforme mostrado na FIG.14.

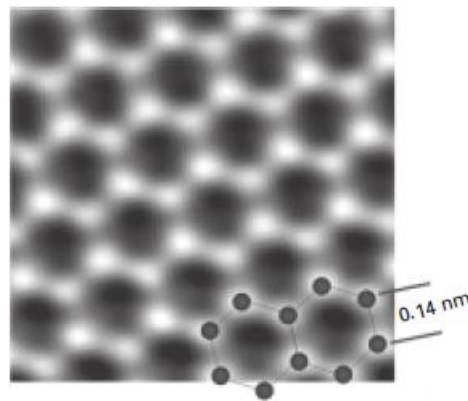


FIGURA 13 – Imagem de microscopia de transmissão do grafeno mostrando os átomos de carbono conectados em uma estrutura *honeycomb*.  
 FONTE – WONG; AKINWANDE, 2011.

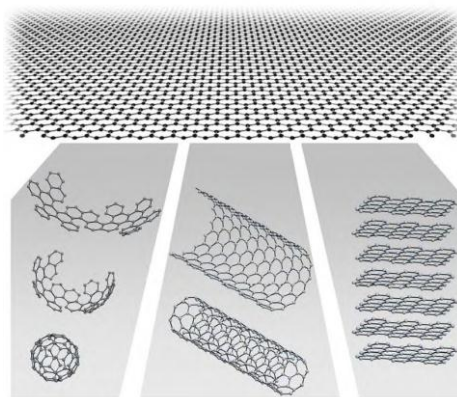


FIGURA14 – Formas alotrópicas do carbono – Fulereo, Nanotubo e Grafite.  
 FONTE: GEIM e NOVOSELOV, 2007.

Conforme Sengupta *et al* (2011), no grafite o elemento carbono tem o mais baixo estado de energia e pressão à temperatura ambiente. A estrutura cristalina do grafite consiste de pilhas de folhas de grafeno de duas dimensões paralelas com átomos de carbono hibridizados na forma  $sp^2$  fortemente ligados aos anéis hexagonais. Visto que os orbitais  $p_z$  dos átomos do carbono podem se sobrepor mais efetivamente se eles são paralelos (fora do plano das ligações  $\pi$ ), a folha de grafeno tem mais baixa energia quando esta completamente plana. Desta forma o grafite é anisotrópico devido à diferença entre as ligações no plano e fora do plano dos átomos de carbono. O módulo de elasticidade é maior paralelo ao plano do que no plano perpendicular e em relação a isso o grafite é mais resistente no plano do que o diamante. O orbital  $\pi$  é distribuído sobre a folha de grafeno tornando-a termicamente e eletricamente condutiva. A estrutura em camadas do grafite mostrada na FIG.15.

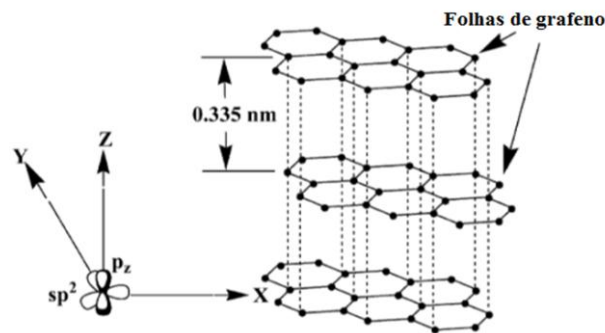


FIGURA 15 – Estrutura do grafite mostrando os átomos de carbono hibridizados na forma  $sp^2$  ligados aos anéis hexagonais.  
FONTE – SENGUPTA *et al*, 2011.

As folhas de grafeno adjacentes no grafite são separadas entre si por 0,335 nm, que é metade do espaçamento cristalográfico do grafite hexagonal. As folhas de grafeno adjacentes são mantidas juntas pelas fracas forças de van der Waals, e é por isso que as folhas de grafeno podem facilmente deslizar-se umas sobre as outras, dando ao grafite as características de maciez e de baixo coeficiente de atrito. A TAB. 03 compara as propriedades teóricas e experimentais do grafite, nanotubos de carbono (CNT) e nanofibras de carbono produzidas em vapor (VGCNF) (SENGUPTA *et al*, 2011; POTS *et al*, 2011).

TABELA 03

Propriedades teóricas e experimentais do grafite, CNTs e VGCNF

Propriedade	Unidade	Grafite	CNT		VGCNF
Densidade	gcm <sup>-3</sup>	2.26	0.8 para SWNT	1.8 para MWNT (teórico)	2.0
Módulo de elasticidade	TPa	1 (no plano)	~1 para SWNT	~0.3-1 para MWNT	0.5
Resistência	GPa	130	50-500 para SWNT	10-60 PARA MWNT	~3.0
Resistividade	μΩcm	50 (no plano)	~5-50		~100
Condutividade térmica	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	3000 (no plano)	6 (eixo z)	3000 (teórico)	1950
Expansão térmica	K <sup>-1</sup>	~1x10 <sup>-6</sup> (no plano)	29x10 <sup>-6</sup> (eixo z)	Desprezível (teórico)	-1x10 <sup>-6</sup>
Estabilidade térmica	°C	450-650 (no ar)	>700 (no ar)	2800 (no vácuo)	~600 (no ar)

FONTE – SENGUPTA *et al*, 2011.

Com relação as suas modificações, em seu estado bruto o grafite existe em sua forma lamelar. Para a sua eficiente utilização como reforço em polímeros, suas camadas devem ser separadas e dispersas através da matriz polimérica. Nanolâminas de grafite (GNP), a unidade básica obtida pela esfoliação dos flocos de grafite natural e tendo espessura variando de 0,34 a 100 nm, é uma promissora alternativa de baixo peso e custo para utilização como reforços. O grafite não apresenta nenhuma carga e assim é diferente dos minerais em forma de silicatos. Em sua forma natural não existem grupos de íons reativos sobre as camadas de grafeno e como resultado é impossível intercalar monômeros nas galerias de grafite pelas reações de troca iônica como é possível em silicatos lamelares. Contudo, o grafite é prontamente intercalado e pode acomodar vários átomos, moléculas, metais complexos e sais entre as folhas de grafeno expandido para formar os compostos intercalados de grafite (GICs). (JANG; ZHAMU, 2008). As nanolâminas de grafite são principalmente obtidas a partir de grafite e óxido de grafeno (GO) intercalados em ácido sulfúrico. Três métodos de tratamento de modificação do grafite são amplamente adotados e as formas gráficas resultantes destes tratamentos são denominadas como óxido de grafeno (GO), compostos de grafite intercalado (GICs) e grafite expandido (EG) (GEORGE *et al*, 2010).

O óxido de grafeno (GO), também conhecido como óxido de grafite, óxido gráfítico ou ácido gráfítico é usualmente preparado pelo tratamento dos flocos grafite com agentes oxidantes de modo que grupos polares sejam introduzidos na superfície do grafite e assim alarguem o espaçamento entre as camadas dos planos de grafeno (STEURER *et al*, 2009). O primeiro óxido de grafite preparado por Brodie em 1859 envolvia, tipicamente, a reação dos flocos de grafite com clorato de potássio e ácido nítrico. Mais tarde, foi desenvolvido por Hummers e Offeman (1958) um método rápido e seguro para preparação do óxido de grafite (GO) pela

reação de ácido sulfúrico anidro, nitrato de sódio, e permanganato de potássio, que é utilizado até hoje (BRODIE, 1859; HUMMERS e OFFEMAN, 1958). São mostradas as estruturas do óxido de grafite (GO) que contém grupos epóxicos e hidroxila dentro das folhas de grafeno e grupos carbonila e carboxila nas extremidades das folhas como mostrado na FIG.16. Ao contrário do grafite, o óxido de grafite é isolante elétrico. O óxido de grafite serve como um importante intermediário para preparação de nanolâminas de grafite.

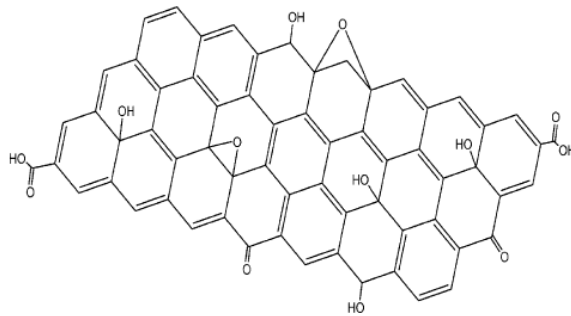
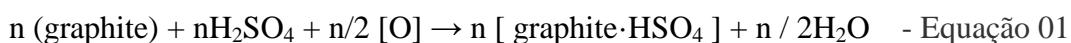


FIGURA16 – Representação dos grupos epóxi, hidroxila, carboxila e carbonila no GO.

FONTE: SENGUPTA *et al*, 2011.

Compostos de grafite por intercalação (GICs) são formados pela inserção de camadas atômicas ou moleculares de diferentes espécies químicas entre as camadas da rede do grafite (BOEHM; SETTON, 1994 ; DRESSELHAUS, 2002). Nesses compostos as camadas de grafeno recebem ou doam elétrons para as espécies intercaladas. O grafite intercalado por elétrons doadores tais como metais alcalinos (potássio, sódio etc) são conhecidos como compostos intercalados por grafite tipo doadores, ao passo que compostos formados pela intercalação de espécies moleculares agindo como receptores como halogênios, íons halogenados e ácidos são conhecidos como compostos intercalados por grafite tipo receptores. Os ácidos envolvidos na formação dos compostos intercalados por grafite (GICs) incluem ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico e ácido selénico. Incidentalmente, bissulfato e grafite são comumente utilizados nos compostos intercalados na preparação das nanolâminas de grafite para a fabricação de nanocompositos polímero/grafite, e a reação que ocorre entre o grafite e o ácido sulfúrico concentrado pode ser expressa como (CHEN *et al*, 2001):



Onde temos O, que é o oxidante, o grafite e o  $\text{HSO}_4$ , que representa o composto intercalado. O número de camadas de grafite entre as camadas intercaladas é conhecido como estágio e a propriedade mais importante e característica de ordenação dos compostos intercalados é o fenômeno estágio. O número estágio chamado de “ n ” designa o número de camadas de grafeno que separam as camadas adjacentes intercaladas. A estrutura estágio do grafite é grandemente dependente das condições de intercalação e, usualmente, o estágio de 1 a 5 dos compostos intercalados resulta da intercalação química (CHEN *et al*, 2001). O fenômeno estágio é mostrado na FIG.17.

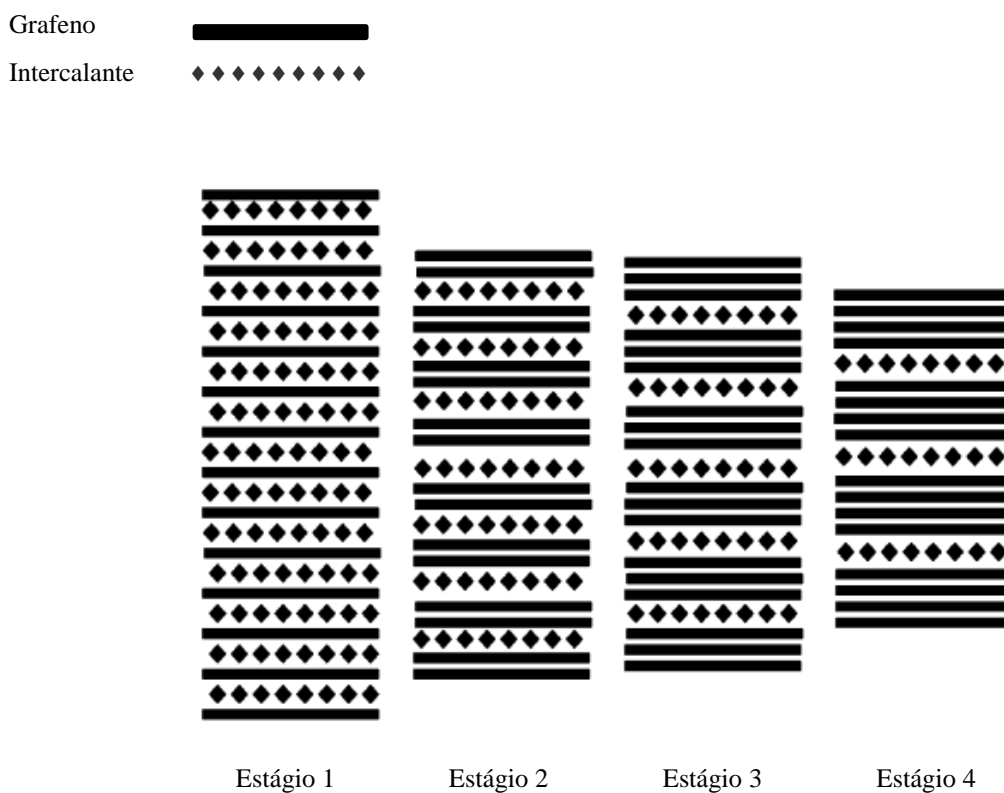


FIGURA 17 – Diagrama esquemático ilustrando o fenômeno estágio no GIC.

FONTE: CHEN *et al*, 2001.

As nanolâminas de grafite podem ser preparadas iniciando-se com compostos intercalados de grafite. Tipicamente, o processo envolve o aquecimento do pó de grafite com potássio (K) sob vácuo para formar o composto intercalado. Então, o composto intercalado reage com o etanol (EtOH), o qual reage com potássio para formar etanalato de potássio e gás hidrogênio. A evolução do gás hidrogênio ajuda na esfoliação parcial das camadas gráficas para formar as nanolâminas de grafite (VICULIS *et al*, 2003). O esquema do processo é mostrado na FIG. 18. Contudo, cuidados extremos são necessários uma vez que essa produção envolve a manipulação de metais alcalinos puros como, por exemplo, o potássio, que apresenta perigo



de explosão na presença de umidade e que, portanto, exige vácuo ou capela com manuseio de luvas em ambiente seco. As nanolâminas produzidas por esta técnica geralmente têm  $40 \pm 15$  lâminas de grafeno.

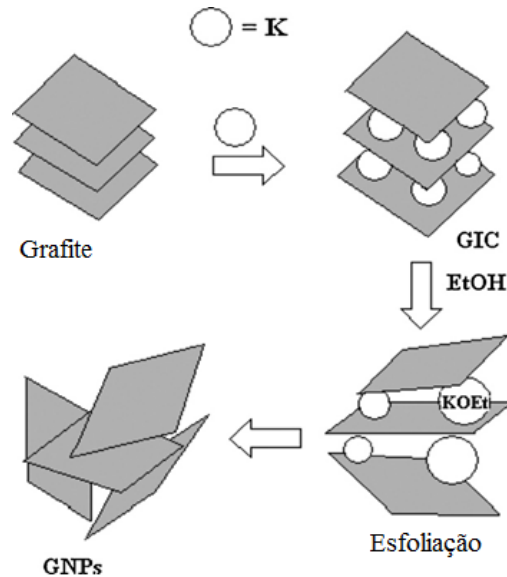


FIGURA 18 – Preparação das nanolâminas a partir do grafite.

FONTE – VICULIS *et al*, 2003.

O grafite expandido (EG) ou esfoliado ocorre quando o grafite intercalado é aquecido além de uma temperatura crítica ou exposto à radiação de micro-ondas, uma grande expansão da ordem de até centenas de vezes, dos flocos do grafite ocorre ao longo do eixo – c do que na direção do plano; apresentando formas vermiculares com baixa densidade e alta resistência à temperatura. O grafite expandido é composto de um empilhamento de nanofolhas que podem variar de 100 a 400 nm (CHEN *et al*, 2001). Segundo Debelack e Lafdi (2007), o grafite expandido (EG) é produzido pela sujeição dos flocos de grafite ao tratamento de ácido sulfúrico seguido por um choque térmico. O grafite expandido exibe uma estrutura lamelar similar aos silicatos lamelares e tem boa afinidade com os compostos orgânicos e polímeros. O tratamento por ultrassom do grafite expandido em solventes é usualmente adotado para a obtenção de nanolâminas de grafeno mais finas ( $\sim 30 - 80$  nm), que podem ser dispersadas adicionalmente por alto cisalhamento na presença da matriz polimérica. Em Avila *et al* (2011), são mostrados nanoargila, nanografite antes da expansão e nanografite após a expansão conforme FIG. 19.

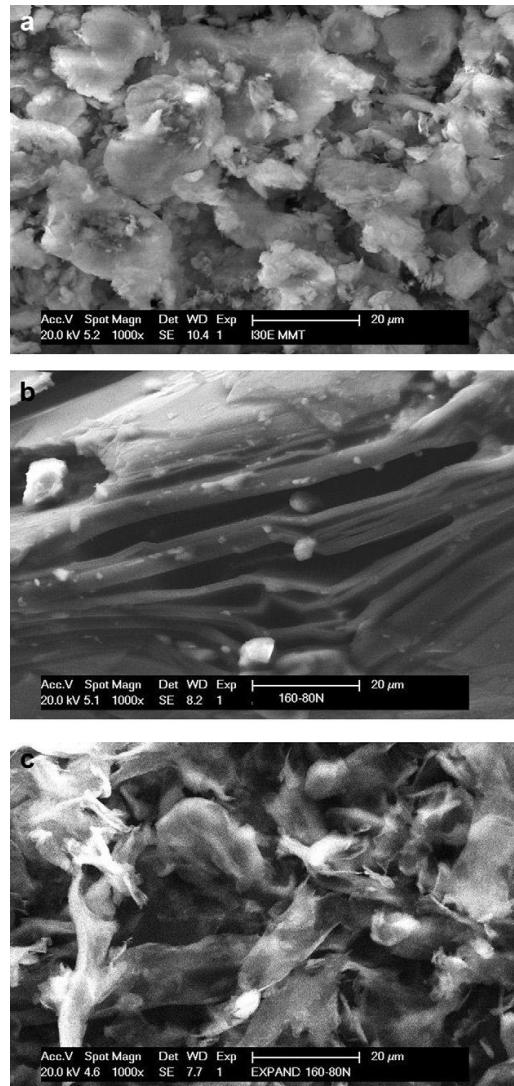


FIGURA 19 – Micrografia de nanopartículas: (a) nanoargila I30E fornecedor Nanocor, (b) Nanografite antes da expansão fornecedor Graftech e (c) Nanografite após a expansão fornecedor Graftech.

FONTE – AVILA *et al*, 2011.

Conforme dito, o grafeno tem sido estudado por 60 anos, conceitualmente representa uma nova classe de material com espessura de somente um átomo. Cinco rotas são disponíveis para a preparação do grafeno. A primeira envolve deposição química a vapor (CVD) da monocamada de grafite sobre superfícies de metais de transição. A segunda rota é a esfoliação micromecânica do grafite e envolve a retirada do grafeno a partir do grafite usando-se uma fita adesiva. A fita adesiva é então imersa em acetona para a liberação do grafeno que é subsequentemente capturado em uma pastilha com uma camada de óxido de silício em sua ponta (EMTSEV *et al*, 2009). A terceira rota envolve o crescimento epitaxial do grafeno em substratos eletricamente isolantes como carбето de silício (BERGER *et al*, 2006). Contudo, o

segundo e terceiro métodos são impróprios para preparação em larga escala do grafeno para a fabricação de nanocompósitos poliméricos. Parece que, atualmente, as únicas rotas para se preparar grandes quantidades de grafeno e grafeno quimicamente modificado (CMG) são aquelas do óxido de grafite (GO) e os compostos intercalados de grafite (GICs) (STANKOVICH *et al*, 2007; GILJE *et al*, 2007). Como mostrado na FIG.16, a presença de grupos epóxi e hidroxila nos planos basais do grafite e grupos carboxila e carbonila nas extremidades das camadas tornam o grafite capaz de se dispersar em água. Assim, com o ultrassom em meio aquoso, o óxido de grafite esfolia-se prontamente em uma suspensão coloidal de simples camadas de óxido de grafeno. A redução química do óxido de grafeno presente na suspensão coloidal com os agentes de redução como hidrazina ou seus derivados são necessários para converter o isolamento elétrico das camadas de óxido de grafeno, tornando-o novamente condutor e próprio para aplicações em compósitos (POTTS *et al*, (2011). Rafiee *et al* (2009) destacam que nanolâminas de grafite não são uma folha de grafeno individual, mas compreende folhas de grafeno múltiplas que são empilhadas juntas. Assim, a espessura de nanolâminas de grafite é significativamente maior do que uma folha de grafeno individual.

A rota final para grandes quantidades de grafeno pode ser realizada por redução térmica de óxido de grafeno (GO). Esta técnica tem sido pioneira pelos pesquisadores da Universidade de Princeton e envolve o aquecimento rápido do óxido de grafeno em atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio) para, assim, produzir óxido de grafeno expandido reduzido termicamente (TRGO), que é um pó preto de densidade muito baixa (MCALLISTER *et al*, 2007). O aquecimento é responsável pela esfoliação das folhas de grafeno. TRGO é também conhecido como folhas de grafeno funcionalizadas (FGS) e tem uma estrutura de folha enrugada devido aos grupos epóxidos que formam cadeias ao longo da superfície do grafeno. Devido à natureza enrugada, as folhas de grafeno funcionalizadas não retornam para óxido de grafeno, mas permanecem altamente aglomeradas. Mcallister *et al* (2007) observaram que após FGS serem dispersas por ultrassom em solventes apropriados (tais como, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, 1,2-diclorobenzeno, nitrometano ou tetraidrofurano), 80% dos flocos foram folhas de grafeno simples. A presença de funcionalidades do oxigênio em FGS permite o seu uso como uma nanopartícula de carbono promissora para matrizes poliméricas polares. A FIG. 20 mostra uma imagem ao microscópio eletrônico de varredura de folhas de grafeno funcionalizada (FGS) em pó tal qual produzida (MCALLISTER *et al*,

2007; SINGH *et al*, 2011). A folha de grafeno funcionalizada é eletricamente condutora, ao passo que o óxido de grafeno (GO) é eletricamente isolante.

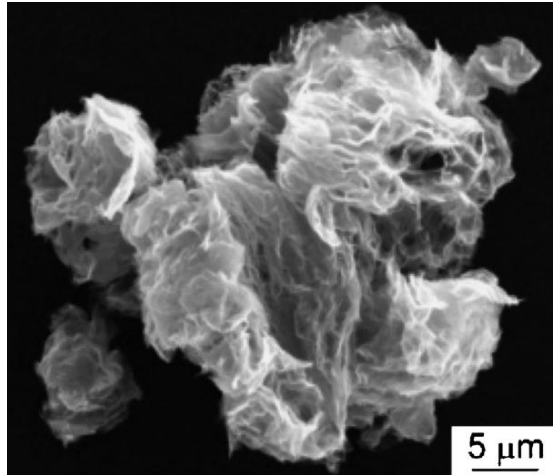


FIGURA 20 – Imagem ao SEM de folhas de grafeno funcionalizada em pó.

FONTE – MCALLISTER *et al*, 2007.

As propriedades avançadas do grafeno junto com sua alta área superficial específica e sua forte característica de adesão reforço-matriz tem feito deste material um potencial candidato ao uso em compósitos poliméricos de alto desempenho. Mais ainda, nanocompósitos baseados em grafeno formam uma nova classe de materiais leves e de altíssima resistência para aplicações estruturais, armazenamento de energia, sensores moleculares e no campo biomédico (MONTAZERI; TABAR, 2011).

Rafiee *et al*, (2009) demonstraram que nanocompósitos poliméricos com folhas de grafeno esfoliadas como elemento de reforço mostram melhorias significativas nas propriedades mecânicas. Os resultados de rigidez e resistência da adição de grafeno na concentração de 0.1% do peso do nanocompósito são comparáveis à adição de nanotubos de carbono igual a 1% do peso do nanocompósito. Esta ordem de magnitude destaca os benefícios potenciais do grafeno como um material de reforço. Os autores também relatam um aumento significativo de até 52% na carga de flambagem crítica do nanocompósito com somente 0,1% da fração em peso de folhas de grafeno introduzidas na matriz epóxi (RAFIEE *et al*, 2009). Os reforços de grafeno também melhoram a resistência do compósito à propagação de trincas de fadiga por cerca de duas ordens de magnitude se comparado ao material epóxi base (RAFIEE *et al*, 2010).

## 2.5 Caracterização de Nanocompósitos

As ferramentas de caracterização são cruciais para se compreender as propriedades químicas e físicas de nanocompósitos poliméricos. Há três pontos-chaves no desenvolvimento de materiais nanomodificados: (a) preparação do material, (b) caracterização das propriedades e (c) desempenho do material. A preparação do material envolve o processamento de nanopartículas seguido do desafio de se determinar o grau e nível de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. A caracterização envolve dois processos principais, sendo eles a análise estrutural e a medição de propriedades; a análise estrutural é realizada usando-se uma variedade de técnicas microscópicas e espectroscópicas, enquanto a caracterização das propriedades é mais diversificada e depende da aplicação individual. Devido à alta seletividade do tamanho e estrutura dos materiais poliméricos nanoestruturados, as propriedades físicas desses materiais podem ser bastante diversas. É sabido que as propriedades físicas de nanoestruturas dependem fortemente do tamanho e da forma. As propriedades medidas a partir de uma grande quantidade de material podem constituir a média global das propriedades de modo que as características únicas de uma nanoestrutura individual podem ser incorporadas. As técnicas de caracterização comumente usadas são Difração de Raios X (WAXD), Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), termogravimetria (TG), Calorimetria diferencial de varredura (DSC), ensaios de tração, ensaios de flexão etc. (KOO, 2006; PARK; SEO, 201; SINGH *et al*, 2011). No capítulo 3 que trata da Metodologia, estas técnicas serão detalhadas.

## 2.6 Adesivos

Um adesivo é um material que une dois ou mais materiais através da união de suas superfícies. Os materiais a serem mantidos juntos são normalmente chamados aderentes. Durante algum tempo, o adesivo permanece fluido para molhar as superfícies sobrepostas e, posteriormente, devido a mudanças químicas e físicas, o adesivo se solidifica. O adesivo deve molhar a superfície do material a ser unido e aderir-se a ele de forma a permitir a transferência de cargas, apresentando adesão e coesão adequadas. A adesão é a força por unidade de área com a qual o adesivo se liga à superfície. Coesão é a força interna do adesivo, comparável à resistência interna dos plásticos não reforçados. Boas adesão e coesão são provenientes de

processos físicos e reações químicas durante a cura do adesivo. A montagem que é criada pela ligação adesiva é chamada de união adesiva ou junção adesiva. Em geral, as uniões adesivas têm uma camada muito fina de adesivo entre as partes a serem adesivadas, chamadas de aderentes. Em geral, esta camada de adesivo apresenta espessuras da ordem de aproximadamente 0,25 mm (PONCIUS, 2012). Os adesivos podem ser classificados de acordo com sua utilização, sua base química ou pela sua resistência.

Os adesivos são usados na indústria automotiva por razões de economia, desempenho e conveniência de fabricação. Eles desempenham funções estruturais, de fixação e de vedação, e são usados em metais, plásticos, tecidos, vidro, borrachas e etc. Devem atender a um número de exigências que são mais ou menos dependentes do desempenho da junta. Eles devem ser utilizáveis sob condições que incluem, entre outras:

1. Altas taxas de produção com tempos curtos e invariáveis para cada operação;
2. Mínima limpeza de superfícies que estão sujeitas a rápida ou gradual contaminação;
3. Baixa tolerância para saúde e risco de segurança;
4. Tempos de cura, pressões, e temperaturas que podem variar e que devem ser compatíveis com a programação do forno de cura da pintura.

Uma vez atendidas estas condições e a junta realizada, o desempenho dessas ligações adesivadas devem atender a todo o ciclo de vida do veículo sob várias condições severas. Nenhum outro produto de produção em massa se aproxima da complexidade de um automóvel moderno trabalhando de  $-40^{\circ}\text{C}$  até temperaturas superiores a  $94^{\circ}\text{C}$ , devendo suportar a alterações de temperaturas, água salgada, combustível, óleos, alta umidade, vibração, impacto, detergentes e poeira (SKEIST, 1990).

#### 2.6.1 Vantagens e desvantagens dos adesivos

Segundo Ávila e Bueno, (2004), além da fixação mecânica propriamente dita, a união adesiva é o único processo de união que não altera a microestrutura dos materiais a serem unidos e usualmente causa menor ou nenhuma alteração química. Dai este ser o melhor caminho para unir materiais dissimilares ou similares tais como metais com polímeros, cerâmicas com polímeros entre outros. Citam-se abaixo as principais vantagens das juntas adesivadas (BRINSON, 1990):

### Fixação Mecânica:

É a mais importante função dos adesivos. O adesivo pode transmitir carga de maneira contínua de um membro para outro da junta, permitindo melhor distribuição de esforços comparados às fixações mecânicas clássicas (parafusos, pinos, rebites). Por essa característica, grandes estruturas adesivadas podem ser confiáveis, por um processo mais simplificado, com o menor peso e custo final. Como a junção se dá pela superfície, é possível a união de chapas de diferentes espessuras.

### Resistência à Fadiga:

A resistência à fadiga está relacionada à capacidade de interromper a vibração. A partir de uma especificação adequada em função dos materiais envolvidos e características das juntas adesivadas, os adesivos são capazes de trabalhar com esforços repetitivos em ciclos de carregamentos, sem propagação de falhas ou trincas.

### Resistência à Corrosão e Vibração:

Adesivos podem prevenir a corrosão galvânica em juntas metálicas com materiais não similares, atuando também como barreiras para a vibração. As características para isolamento podem ser ajustadas conforme a formulação do adesivo, lembrando que sua alteração afeta a resistência à tração etc.

### Impermeabilização e Isolamento

Os adesivos formam uma barreira à penetração e ao ataque de fluidos pela sua própria característica de união por contato entre as superfícies. Para se obter uma boa impermeabilização, é necessário que haja uma preparação adequada das superfícies e, em alguns casos, é necessário remover eventuais camadas de sujeira, graxa, óleo, ou óxidos presentes nas superfícies a serem unidas antes da aplicação do adesivo. Os adesivos também atuam como isolantes termoelétricos, que podem ter seu desempenho acentuado com o acréscimo de materiais (espumas ou partículas metálicas) para garantir conectividade elétrica entre os componentes.

### Juntas com contornos suaves e aerodinâmicos

Os adesivos, em geral, não afetam a aparência das superfícies externas nas juntas adesivadas, diferente dos parafusos, rebites ou porcas, que tornam visível a transição nas juntas. Em

situações onde a regularidade superficial e a aerodinâmica são importantes (painéis unidos na asa, fuselagem de aviões / painéis no teto dos automóveis), a suavidade nos contornos é determinante para não gerar ruídos causados pelo vento e instabilidade com o desgaste prematuro. Atualmente, as pás dos rotores dos helicópteros são coladas, garantindo-se, assim, vida útil maior em comparação ao antigo processo em que se utilizavam elementos mecânicos na fixação.

As desvantagens ou limitações dos adesivos estão principalmente no cuidado com o processo de fabricação e controle de qualidade das juntas. As principais limitações são dadas a seguir (ADAMS; WAKE, 1997):

1. Controle rígido do processo a fim de obter a máxima resistência da junção adesivada;
2. Dificuldade no reparo de juntas defeituosas ou deficientes;
3. A vida útil da junção adesivada depende fortemente do ambiente no qual se trabalha (temperatura, umidade, exposição a vapores e líquidos);
4. Temperaturas de serviço limitadas em torno de 180°C na maioria dos casos, salvo em adesivos especiais, geralmente de alto custo, são disponíveis para uso em até 370°C;
5. Longo tempo de cura.

### 2.6.2 Adesivo estrutural

Adesivos estruturais são materiais de alta resistência utilizados para a transferência de cargas entre as superfícies dos aderentes. São frequentemente usados em substituição a soldagem ou outros métodos de união estrutural. Esses adesivos apresentam resistência ao cisalhamento superiores a 1000 psi ( 6,89 MPa ). São sistemas com elevado número de ligações cruzadas. Podem ser fornecidos em várias formas, sendo a mais comum em pistolas descartáveis em um componente ou dois, porém a mais alta tecnologia para adesivos estruturais vem na forma de filmes. Esse tipo de adesivo pode ser desenrolado e aplicado em grandes áreas, formando, assim, grandes montagens (PONCIUS, 2012).

A maioria dos adesivos estruturais são polímeros termorrígidos ou termofixos, apresentando boa resistência ao calor e permitindo aplicações em temperaturas elevadas, resistência à fluência e a solventes. Geralmente, são sistemas de um ou dois componentes com uma ampla faixa de temperaturas de cura, indo da ambiente até temperaturas da ordem de 210°C (ADAMS; WAKE, 1997).



Conforme Adams e Wake (1997), as principais famílias químicas de adesivos estruturais são os epóxis, poliuretanos, acrílicos modificados, cianoacrilatos e anaeróbicos. Sendo o objetivo deste estudo os adesivos epóxis. O QUADRO 01 e a TAB.04 apresentam as vantagens e limitações dos adesivos estruturais e suas propriedades respectivamente (BRINSON, 1990).

QUADRO 01

Vantagens e limitações dos adesivos estruturais

Tipos	Vantagens	Limitações
Epóxi	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grande força de união.</li> <li>• Boa resistência aos solventes.</li> <li>• Alta capacidade de preencher espaços.</li> <li>• Boa resistência nas altas temperaturas.</li> <li>• Diversificação em formulações.</li> <li>• Relativo baixo custo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reação exotérmica.</li> <li>• Sistema de dois componentes requer cuidados na proporção e na homogeneização da mistura.</li> <li>• Formulação com um componente requer armazenamento refrigerado e elevada temperatura de cura (ativador).</li> <li>• Pequeno tempo de utilização para processamento. (perda material).</li> </ul>
Poliuretano	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variação no tempo de cura</li> <li>• Grande resistência.</li> <li>• Excelente flexibilidade mesmo a baixas temperaturas.</li> <li>• Um ou dois componentes, cura em diversas temperaturas.</li> <li>• Custo razoável.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Material sensível à umidade, curado ou não curado.</li> <li>• Limitada resistência em alta temperatura com ou sem umidade.</li> <li>• Pequeno tempo de utilização para processamento. (perda material).</li> <li>• Requer equipamento especial para homogeneização e liberação do adesivo.</li> </ul>
Acrílico modificado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boa flexibilidade.</li> <li>• Boa resistência ao cisalhamento e arrancamento.</li> <li>• Não requer homogeneização.</li> <li>• Age em superfície contaminada (óleo).</li> <li>• Cura à temperatura ambiente.</li> <li>• Custo moderado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa resistência em alta temperatura.</li> <li>• Cura mais lenta quando comparado aos anaeróbicos ou cianoacrilatos.</li> <li>• Tóxico e inflamável, exala forte odor.</li> <li>• Requer equipamento especial para liberação do adesivo.</li> </ul>
Cianoacrilato	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cura rápida à temperatura ambiente.</li> <li>• Um componente.</li> <li>• Alta força de tração.</li> <li>• Grande período de validade.</li> <li>• Boa aderência ao metal.</li> <li>• Aplicação diretamente da embalagem.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo</li> <li>• Baixa durabilidade em algumas superfícies.</li> <li>• Resistência a solventes limitada.</li> <li>• Baixa resistência em alta temperatura.</li> <li>• Perigo na aplicação, cola na pele.</li> </ul>

Anaeróbico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cura rápida à temperatura ambiente.</li> <li>• Boa resistência aos solventes.</li> <li>• Não requer homogeneização.</li> <li>• Período de validade indefinido.</li> <li>• Alta resistência para alguns substratos.</li> <li>• Não tóxico, custo moderado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Não recomendado para superfícies permeáveis.</li> <li>• Não cura ao ar como um filete úmido.</li> <li>• Limitado espaçamento entre as peças (não atua em grandes espaçamentos).</li> </ul>
------------	---	---

FONTE: BRINSON, 1990, p. 501-520.

TABELA 04

Propriedades dos principais grupos de adesivos estruturais

Propriedades	Epóxi	Poliuretano	Acrílico modificado	Cianoacrilato	Anaeróbico
Faixa temperatura de serviço (°C)	121 -55	79 -157	121 -73	79 - 55	149 - 55
Resistência ao Impacto	Baixa	Excelente	Boa	Baixa	Regular
Tensão de Cisalhamento (MPa)	15,4	15,4	25,9	18,9	17,5
Tensão de Pelagem (N/m)	< 525	14.000	5.250	< 525	1.750
Cura aquecida ou homogeneização requerida	Sim	Sim	Não	Não	Não
Resistência a solvente	Excelente	Boa	Boa	Boa	Excelente
Resistência à umidade	Excelente	Regular	Boa	Baixa	Boa
Limitação ao espaçamento entre as partes a serem unidas (mm)	Nenhum	Nenhum	0,762	0,254	0,635
Odor exalado	Suave	Suave	forte	Moderado	Suave
Toxicidade	Moderada	Moderada	Moderada	Baixa	Baixa
Flamabilidade	Baixa	Baixa	Alta	Baixa	Baixa

FONTE: BRINSON, 1990, p. 501-520

### 2.6.3 Adesivos estruturais baseados em epóxi

Adesivos estruturais a base epóxi fazem parte do mais amplo conjunto de adesivos fabricados hoje. São largamente empregados na indústria automotiva, especificamente em carrocerias, na indústria de aviação entre outras. A base química para esta tecnologia é o Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). O DGEBA e suas versões de alto peso molecular (formado por reações em cadeia com o bisfenol A) são usados em um significativo número de adesivos estruturais (PONCIUS, 2012). Estes podem ser fornecidos em sistemas de dois componentes à temperatura ambiente, e sistemas de dois componentes à temperatura elevada. Os sistemas de um componente normalmente requerem aquecimento para o processo de cura. Um sistema típico de dois componentes consiste no material endurecedor e na resina que são embalados separadamente. Já no sistema de um componente, o endurecedor e a resina são embalados juntos. Podem também fazer parte como aditivos os aceleradores, diluentes de reação, plastificantes, resinas modificadoras e cargas de enchimento. A vantagem do sistema em dois componentes é o maior prazo de estocagem (*shelf life*), embora após a homogeneização das duas partes sua vida útil (*pot life*) seja limitada. O período de estocagem de um adesivo de um componente em média varia de 03 a 06 meses à temperatura de 25°C ao passo que aqueles de dois componentes, quando armazenados com calor e umidade controladas na temperatura padrão de 25°C, podem ser estocadas de 06 meses a 1 ano (BRINSON, 1990).

No sentido mais amplo, o termo epóxi refere-se a um grupo químico consistindo de um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono já unidos de alguma outra forma. O epóxi simples é um anel composto de três membros, para o qual o termo  $\alpha$ - epóxi ou 1,2- epóxi é aplicado. Óxido de etileno (I) é um exemplo deste tipo. Os termos 1,3- e 1,4- epóxi são aplicados ao óxido de trimetileno (II) e o tetraidrofurano (III). A FIG. 21 mostra o óxido de etileno, o óxido de trimetileno e o tetraidrofurano.

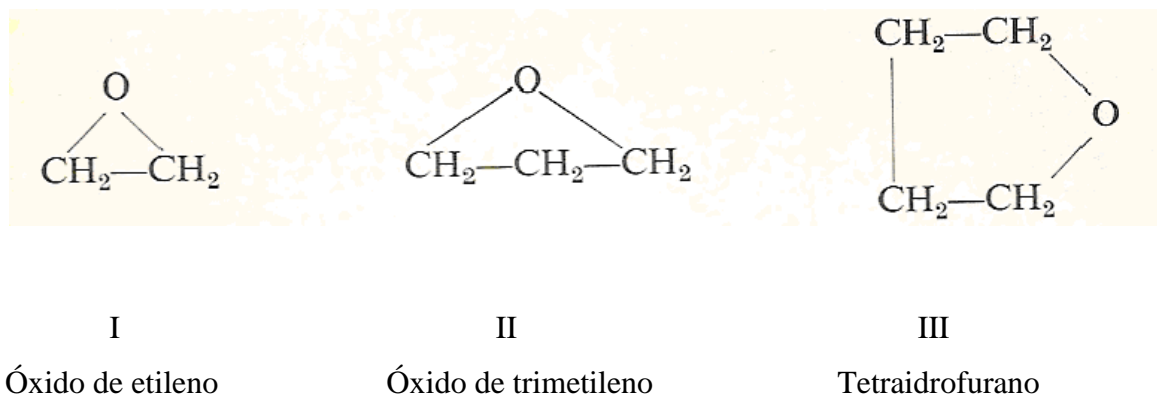


FIGURA 21 – I Óxido de etileno - II Óxido de trimetileno - III Tetraidrofurano

FONTE – M LEE,H.; NEVILLE,K, 1982.

Uma resina epóxi é definida como qualquer molécula contendo mais do que um grupo  $\alpha$ -epóxi capaz de ser convertido em uma forma útil de termofixo. O termo é usado para indicar as resinas em ambos os estados, termoplásticos (não curados) e termofixos (curados) (LEE, H.; NEVILLE, K., 1982).

As resinas termorrígidas são aquelas que sob a ação do calor sofrem um processo de reticulação interna, comumente chamado cura. O sistema rígido resultante é uma rede macromolecular altamente reticulada, infusível e insolúvel. O processo de cura é promovido através da combinação com grupos funcionais reativos (sistemas mono ou policomponentes), os quais estão presentes em um catalisador e/ou endurecedor, podendo ser aminas alifáticas e aromáticas, anidridos e endurecedores catalíticos). As propriedades físicas da rede dependem da resina e do endurecedor, do tempo e da temperatura de cura de cura (BIAGINI *et al*, 2006).

As resinas epóxi são apresentadas na forma líquida e para que ocorra o seu endurecimento, ou seja, sua polimerização é necessária a adição de agentes de cura e, para reduzir o tempo de gel, é necessário adicionar aceleradores à resina. Para a correta seleção do agente de cura, é necessário levar em conta as técnicas de aplicação, propriedades físicas esperadas, condições de cura e sua vida útil. Todo este cuidado na seleção deve-se ao fato do agente de cura afetar a resistência química, as propriedades elétricas e físicas e a resistência térmica da formulação curada e, principalmente, afeta a viscosidade e a reatividade da formulação. O agente de cura determina o tipo de ligação química formada e o grau de ligações cruzadas e o calor necessário durante o ciclo de cura e o tempo de gel. O processo de cura do epóxi sempre ocorre por uma reação exotérmica (o calor é produzido na reação) e dependendo do agente de cura escolhido, a cura pode ocorrer mesmo à temperatura ambiente (LEE, H.; NEVILLE, K. 1982; HARTSHORN, 1986).

Os agentes de cura mais utilizados são:

- Anidridos – requerem altas temperaturas de cura e excelente estabilidade térmica.
- Poliaminas aromáticas – substâncias sólidas que na presença de temperatura se fundem liberando a amina aromática que reage com a resina epóxi.

- Poliaminas alifáticas – permitem a cura à temperatura ambiente ou ligeiramente superior no sistema de dois componentes.

As resinas epóxi têm um importante papel na classe dos materiais poliméricos termorrígidos sendo utilizadas em aplicações que requerem alta estabilidade térmica, resistência à tração e compressão, elevado módulo e boa resistência química. Em contrapartida, normalmente são frágeis e apresentam baixa resistência à propagação de trincas, devido à formação de polímeros altamente reticulados durante a cura (BIAGINI *et al*, 2006).

De acordo com *The Down Chemical Company* em seu boletim técnico, são importantes as seguintes definições relacionadas aos adesivos:

1. Ciclo completo de cura: é o tempo total necessário para um sistema atingir as resistências mecânicas e térmicas exigidas e pode ser dividido em dois tempos, o endurecimento e a cura total.
2. Endurecimento: é o período necessário a partir da aplicação, para que os sistemas envolvidos adquiram estabilidade, ou seja, propriedades mecânicas mínimas para suportar os esforços que estarão sujeitos durante as etapas de fabricação da estrutura.
3. Tempo de cura: é o tempo decorrido a partir da aplicação até que sejam atingidas as máximas resistências mecânicas e térmicas. É o tempo ideal que se deve aguardar antes de submeter à junção adesivada às exigências de trabalho.
4. Tempo de gelatinação: tempo de gel ou “*gel time*” é o tempo decorrido a partir da mistura até que o sistema adquira consistência entre líquido altamente viscoso e um sólido. O “*gel time*” sempre será maior do que o “*pot life*”. Quanto maior a reatividade do sistema, mais curto será a faixa do “*gel time*”.
5. Tempo de uso: também conhecido como “*pot life*”, é o tempo decorrido desde o início da mistura até atingir um aumento de viscosidade considerável, a ponto de impossibilitar a sua aplicação. Quanto menor a resistividade do sistema, tanto maior será o tempo de uso (DOW CHEMICAL, 1989) .

#### 2.6.4 Aplicação do adesivo

A aplicação do adesivo estrutural pode ser efetuada manualmente através de pistola ou automaticamente através de robô. Estes adesivos são empregados na fixação e no enrijecimento de elementos de reforço da carroceria do veículo a fim de reduzir ou eliminar totalmente os pontos de solda elétrica. Podem, também, ser empregados em regiões nas quais os pontos de solda não são aplicados por razões estéticas. Os componentes objetos de estudo deste trabalho são as portas dianteiras, as portas traseiras, o capô e a tampa traseira. Esses

componentes são o resultado da união de dois painéis estampados, um externo e outro interno. A aplicação efetiva do adesivo nesses componentes ocorre na área de prensas e especificamente na operação de flangeamento ou “*hemming*”. O adesivo estrutural é aplicado no perímetro do painel externo. O painel interno é posicionado sobre o painel externo, estando o adesivo entre estes. Em seguida, ocorre a operação de flangeamento. As FIGS. 22 a 25, a título de exemplo, mostram a sequência de operação e seus detalhes de aplicação do adesivo e operação de flangeamento do componente capô.

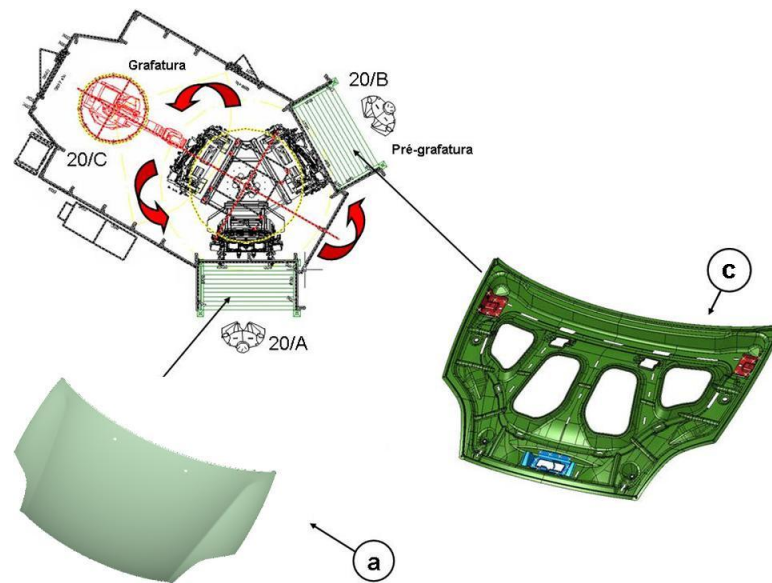


FIGURA 22 – a – Painel externo – c – Painel interno.

FONTE – FIASA

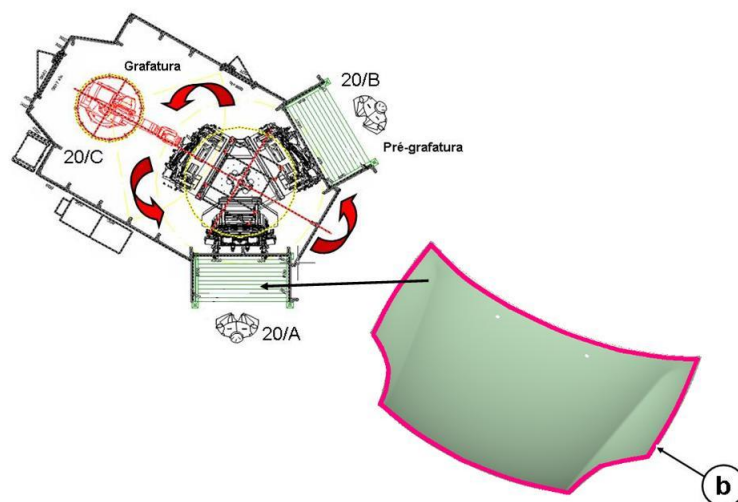


FIGURA 23 – b – Adesivo aplicado no perímetro do capô. FONTE – FIASA

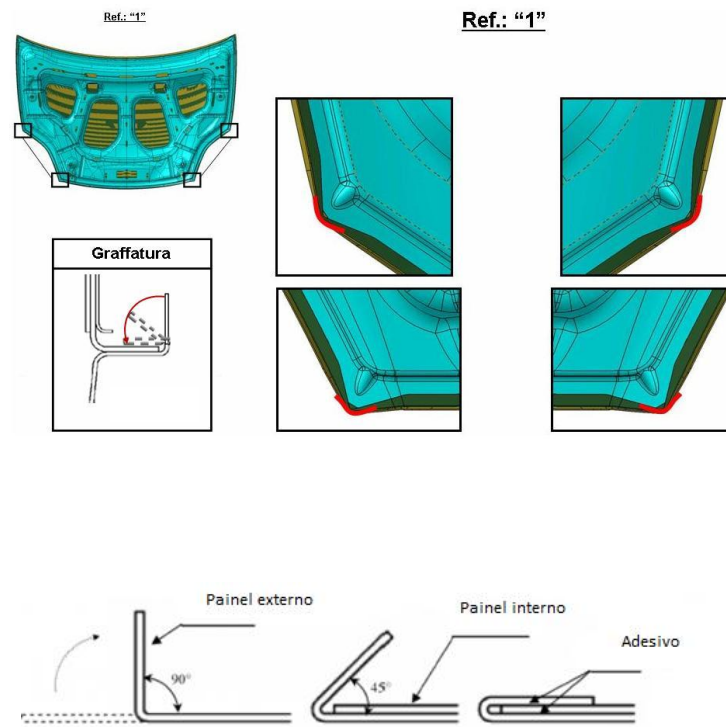


FIGURA 24 – Operação de grafagem robotizada por rolete a 180° em todo o perímetro.

FONTE – FIASA

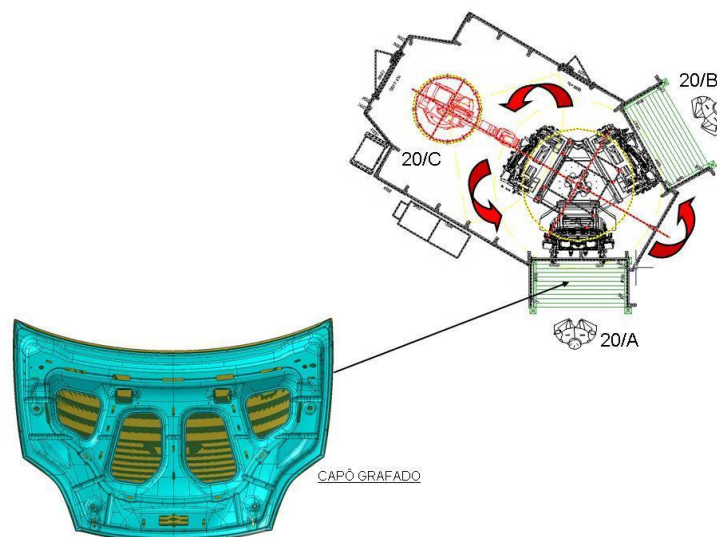


FIGURA 25 – Operação finalizada

FONTE – FIASA

A seguir, também a título de exemplo, são mostrados o componente porta e seções transversais evidenciando a grafagem e o adesivo aplicado. FIGURAS 26 a 28.

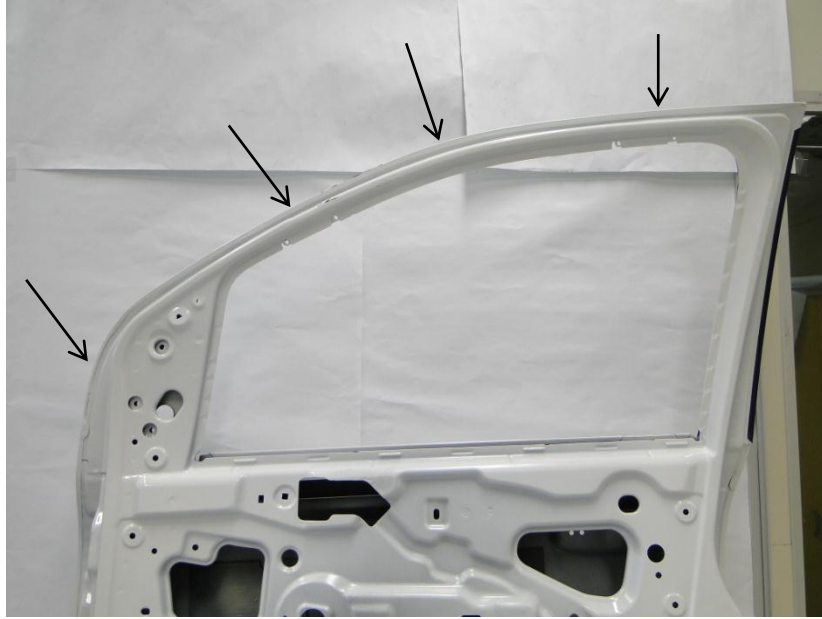


FIGURA26 – Componente porta. As setas indicam a região perimetral de aplicação do adesivo.  
FONTE – FIASA

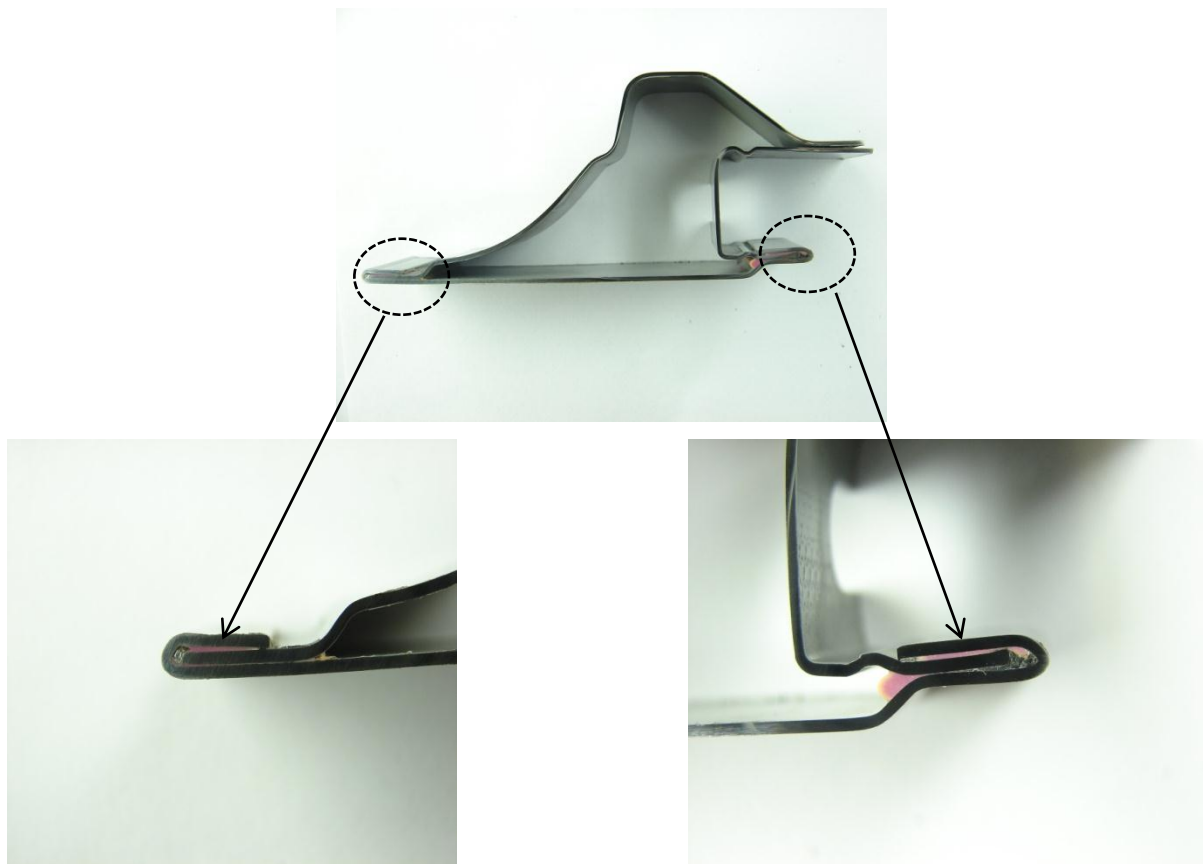


FIGURA 27 – Seções retiradas do componente porta – detalhes da grafagem e adesivo.  
FONTE – FIASA



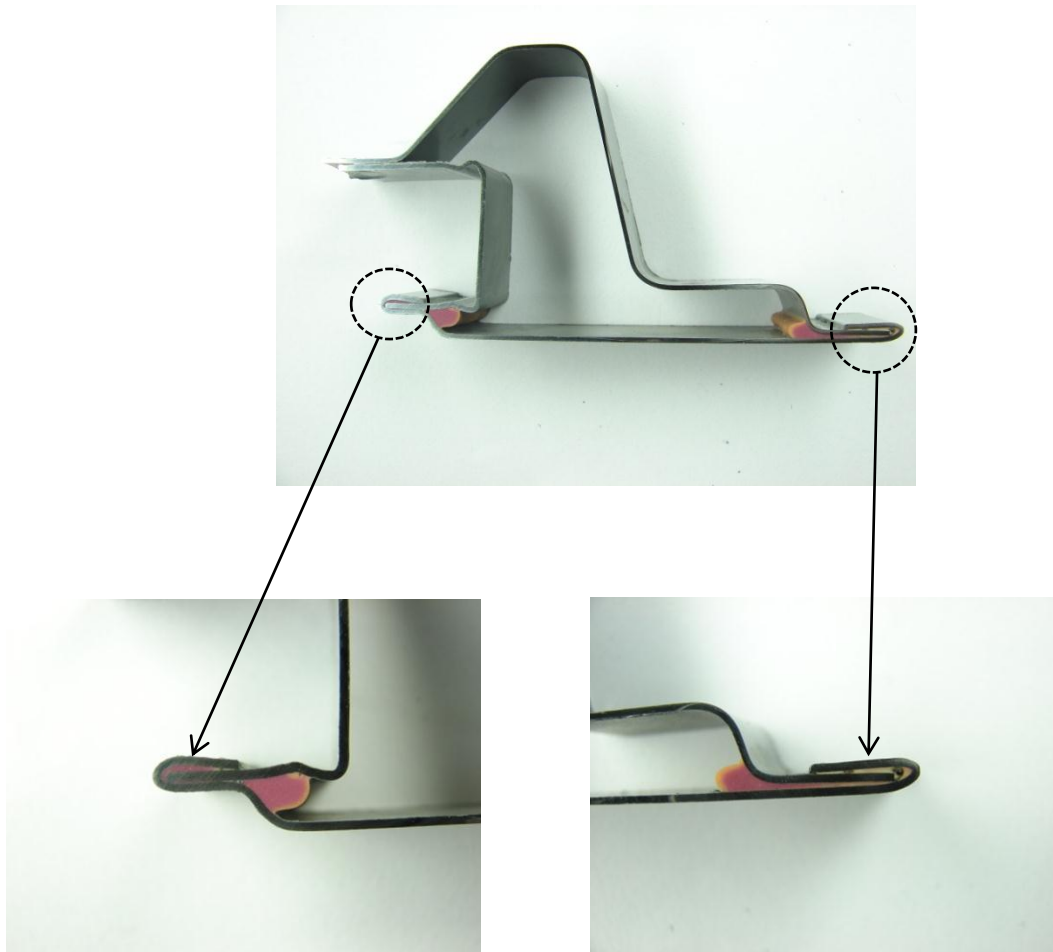


FIGURA 28 – Seções retiradas do componente porta – detalhes da grafagem e adesivo.

FONTE – FIASA

### 2.6.5 Avaliação de junções adesivadas

A avaliação das características físicas, químicas e mecânicas dos adesivos permite prever o desempenho e a confiabilidade de uma união adesiva. Os testes fornecem uma medida da qualidade do material do adesivo, adequação da união formada, aceitabilidade de acordo com as especificações. Talvez mais do que a maioria das outras classes de materiais, a avaliação de adesivos exige métodos de testes especializados. Na avaliação, não somente o adesivo é avaliado como também a técnica de união que inclui a preparação da superfície, aplicação do adesivo e o processo de cura. Os métodos de testes utilizam corpos de prova de dimensões e forma padrão preparados especificamente para determinado propósito. Existem várias especificações que descrevem estes métodos baseados primariamente na literatura da American Society for Testing and Materials (ASTM). Os dados resultantes são importantes para estabelecer características comparativas dos adesivos. É difícil, contudo, a partir desses

resultados de testes prever o desempenho de adesivos quando sujeitos à variação de tensões e condições ambientais (PONCIUS, 2012; SKEIST, 1990).

No ciclo de vida de um veículo, espera-se que as junções adesivadas apresentem desempenho satisfatório sob condições de serviço, incluindo cargas aplicadas dinamicamente e exposição a ambientes hostis, tais como extrema pressão, presença de água, solventes orgânicos etc. Portanto, torna-se de fundamental importância estudar o desempenho em serviço da junta adesiva a longo prazo. Em estudos recentes, tem sido estabelecido que o desempenho mecânico das juntas adesivadas pode ser afetado negativamente quando estas são expostas a ambientes aquosos, em especial em elevadas temperaturas. Tensões térmicas associadas a cargas externas também influenciam no comportamento mecânico da junta adesiva (HU *et al*, 2013). Pesquisas sobre os efeitos da temperatura em juntas adesivas são realizadas com frequência para avaliar a aplicabilidade das juntas considerando o período de serviço do veículo. Muitos pesquisadores focam a variação de propriedades mecânicas do adesivo em determinadas temperaturas, mas o desempenho da junta a temperatura ambiente após longo período de exposição a temperaturas extremas é ainda uma preocupação. Segundo Banea *et al* (2011), a resistência do adesivo geralmente mostra uma dependência da temperatura. Estudos que apresentam resultados experimentais de juntas adesivadas com adesivos estruturais, especialmente epóxis, em função da temperatura, geralmente mostram um decréscimo na resistência com o aumento e diminuição da temperatura. Em altas temperaturas isso ocorre devido à baixa resistência adesiva, enquanto em baixas temperaturas as altas tensões térmicas e a fragilidade do adesivo são a origem de tal comportamento (BANEJA *et al*, 2011).

Como já mencionado, existem inúmeros métodos de testes para a avaliação de adesivos como, por exemplo, aqueles citados pela ASTM, mas além destes existem outros métodos de testes específicos da indústria automobilística que buscam avaliar o desempenho do adesivo a partir de necessidades específicas que objetivam prever o comportamento da junção adesiva em exercício. A precisão e reprodutibilidade dos resultados desses testes dependerão das condições nas quais o processo de adesivação for realizado. Antes de iniciar qualquer avaliação, as informações completas de cada uma das seguintes variáveis devem ser conhecidas:

- 1 – Procedimento de preparação das superfícies antes da aplicação do adesivo a limpeza e a secagem das superfícies metálicas e em especial os tratamentos de superfície;
- 2 – Modo de mistura do adesivo;
- 3 – Condições para aplicação do adesivo incluindo taxa de espalhamento, espessura do filme, número de camadas a serem aplicadas, se aplicado em uma ou ambas as superfícies e as condições de secagem onde mais de uma camada é exigida;
- 4 – Condições de montagem antes da aplicação de pressão evidenciando temperatura ambiente, umidade relativa. A menos de outro modo especificado, as condições atmosféricas antes e durante o teste serão de  $23 \pm 2^\circ \text{C}$  e umidade relativa de  $50 \pm 4\%$ ;
- 5 – Condições de cura incluindo a quantidade de pressão a ser aplicada, o tempo de duração desta pressão e a temperatura da montagem quando sob pressão. Deve-se saber se esta temperatura é aquela da linha de colagem ou da atmosfera na qual a montagem esta sendo mantida;
- 6 – Procedimento de condicionamento antes do teste, a menos que um procedimento padrão for especificado, incluindo a duração do tempo, temperatura e umidade relativa. (SKEIST, 1990, p. 92 -114)

A seguir destacam-se alguns métodos de ensaios existentes e considerados importantes para a determinação das propriedades de resistência dos adesivos (SKEIST, 1990; EBNESAJJAD, 2009):

### Resistência à tração

Um adesivo está em carregamento de tração quando as forças atuantes são aplicadas perpendicularmente ao plano do adesivo. A resistência á tração de um adesivo é a máxima carga de tração por unidade de área exigida para a ruptura do adesivo. O método ASTM D 897 – 08 (2008) é próprio para a determinação das propriedades de tração de adesivos quando testados em corpos de prova padrão e sob condições definidas de pré-tratamento, temperatura e velocidade de ensaio. É realizado com a utilização de dois corpos de prova cilíndricos através da união de suas duas faces perfeitamente polidas. Um dos cilindros é tensionado estando o outro fixo na base da máquina de tração. Trata-se de um método primariamente comparativo, contudo, tem aplicação como um diferenciador na determinação das variações nos parâmetros de preparação da superfície dos aderentes e durabilidade ambiente do adesivo. O método de

teste tem aplicações no controle de preparação de superfícies, *primer* e sistemas adesivos para determinação das propriedades de resistência dos sistemas testados. Vide FIG. 29 a seguir.

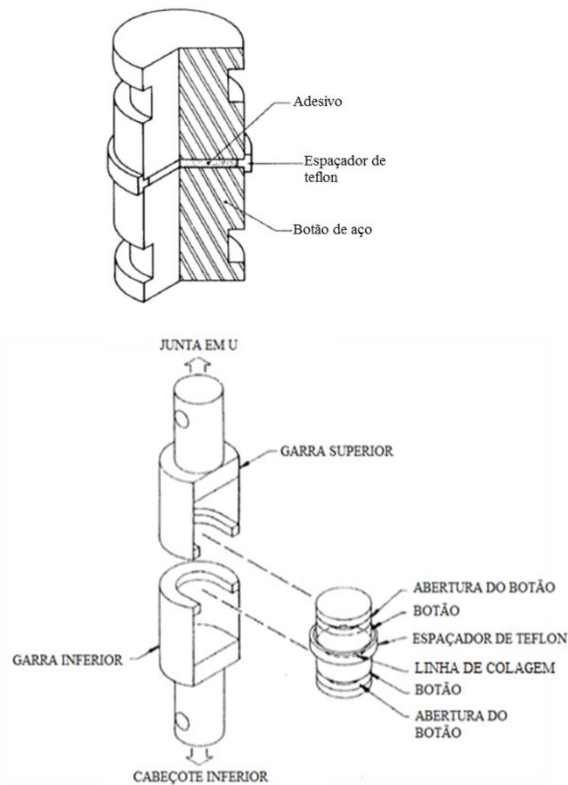


FIGURA 29 – Dispositivo para teste de tração em adesivo  
 FONTE – ASTM D 897 – 08.

### Resistência de descascamento:

O teste de descascamento (*peel*) envolve a separação progressiva de um membro flexível de uma montagem que tenha sido adesivada a um outro membro que pode ser flexível ou rígido. Por exemplo, dois tecidos adesivados um sobre o outro podem ser testados por este método. O método consiste em separar o membro flexível em um ângulo de 90° ou 180° de modo a induzir a separação ou despelamento. A falha pode ocorrer no membro flexível, no adesivo ou no membro rígido. O teste a 180° para adesivos é descrito pela ASTM D 903 - 08(2010), a resistência é dada como a carga média por unidade de largura em quilograma por milímetro (kg/mm) e mostrado na FIG. 30. A distribuição de tensões em um teste de descascamento é complexa e a força exigida para iniciar e manter a separação é influenciada pela largura do

corpo de prova, pelas propriedades mecânicas dos aderentes e pela resistência do adesivo. Em teste, o aderente flexível é dobrado a 180° sobre ele mesmo, provocando deformação na medida em que seu ponto de escoamento é excedido e resultando em tensões na camada do adesivo exposta. Uma pequena alteração na resistência do adesivo ou espessura do aderente resultará em grande variação da força de descascamento. Uma outra precaução é necessária nesse teste, pois o membro flexível é esfregado sobre ele mesmo à medida que o teste é realizado. Para reduzir o atrito criado, um fluido próprio deve ser usado como óleo, glicerina ou solução de sabão; desde que não prejudique os aderentes ou o adesivo. É um método de teste bastante sensível para a determinação da resistência do adesivo e, portanto, devem-se atender todas as condições para o ensaio.

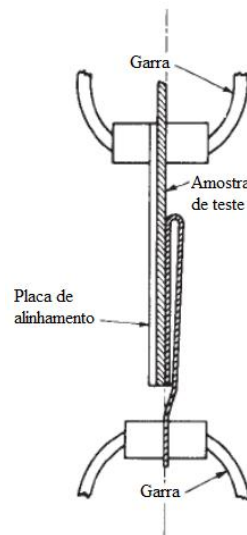


FIGURA 30 – Ensaio de resistência ao descolamento.

FONTE – ASTM D 903 - 08(2010).

Outra variante desse teste é aquele chamado “*T peel*”, que é frequentemente usado devido a sua configuração simples do corpo de prova e fácil fabricação. Esse teste é regido pelo método ASTM D 1876 – 08 (2008) que tem como objetivo determinar a resistência relativa ao descolamento de uma junta adesiva entre dois aderentes flexíveis conforme mostrado na FIG. 31.

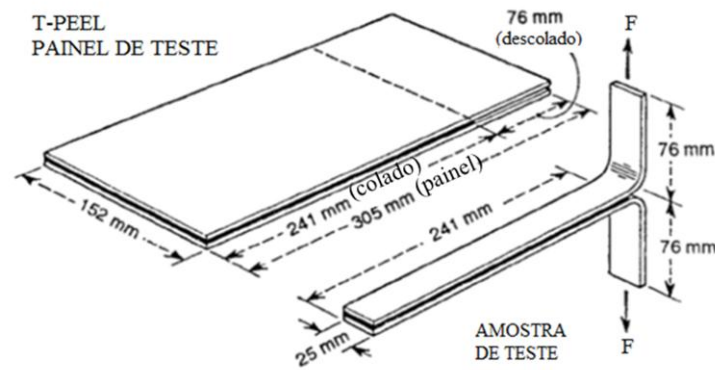


FIGURA 31 – Ensaio de resistência “*T peel*”.

FONTE – ASTM D 1876 – 2008.

### Resistência a Clivagem

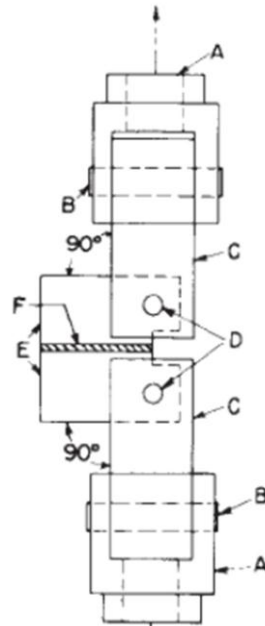
O método consiste na determinação das propriedades de clivagem comparativas das ligações adesivas quando testadas em corpos de prova padrão sob condições específicas de preparação e testes. Pode ser usado também para comparar adesivos utilizados com outros materiais metálicos apresentando qualquer tratamento de superfície especificado. A resistência à clivagem é a carga de ruptura, expressa em libra por polegada de largura. O teste conforme ASTM D 1062 – 08 (2008) é conduzido pela introdução de uma força na extremidade de um corpo de prova adesivado de modo a separar as partes adesivadas conforme mostrado na FIG. 32. A distribuição de tensões no teste de clivagem é complexa e as forças necessárias para iniciar e continuar a separação são consideravelmente influenciadas pelas dimensões da amostra e pelas propriedades mecânicas dos aderentes, bem como pela resistência e características elásticas do adesivo.

### Resistência ao cisalhamento

As tensões de cisalhamento são aquelas que agem no plano da camada do adesivo e refletem a tensão total exercida pelos aderentes ao longo do plano do adesivo, que tende a deslizar os aderentes em direções opostas. Uma tensão de cisalhamento pura efetivamente não é obtida com os corpos de prova comumente usados nos testes e, visto que tensão de cisalhamento pura é raramente encontrada nas junções adesivadas, amostras de teste convencionais são adequadas para a maioria dos propósitos.

Segundo a ASTM D 4896 – 01(2008), a resistência verdadeira de um adesivo é uma propriedade do material independente da geometria da junta, das propriedades do aderente e da carga. Isso é um bom ponto de partida para a determinação de tensões admissíveis de projeto. Tensões admissíveis em cisalhamento e tração são necessárias para projetar juntas seguras e eficientes. A resistência ao cisalhamento verdadeira, no entanto, não pode ser facilmente determinada utilizando corpo de prova tipo de sobreposição simples (*single lap*); tal corpo de prova consiste de duas tiras de material com suas extremidades sobrepostas e unidas com uma camada de adesivo. Muitos fatores afetam a resistência aparente ao cisalhamento de um adesivo quando medida com pequenas amostras de laboratório, e em particular, com um corpo de prova tipo *single lap*. Por exemplo, a falha de um corpo de prova tipo *single lap* é geralmente controlada pela tensão de tração no adesivo e não pela tensão de cisalhamento. Os fatores que controlam a tensão de tração em amostras *single lap* e assim a resistência ao cisalhamento são: tamanho e forma do corpo de prova, propriedades dos aderentes, presença de tensões internas ou defeitos e alterações que ocorrem na amostra devido a cura do adesivo e meio ambiente. Similarmente, esses fatores afetam a resistência aparente à tração de um adesivo em amostras de juntas de topo. Devido aos efeitos destes fatores, a resistência aparente ao cisalhamento obtida através de medições em amostras de laboratório podem variar amplamente das resistências verdadeiras ao cisalhamento e tração necessárias para determinar as tensões admissíveis de tração e cisalhamento.

O método para verificação da resistência aparente ao cisalhamento de juntas adesivadas, também conhecidas como juntas de sobreposição simples (*single lap*), é dado pela ASTM D 1002 – 10(2010) e a forma e dimensões do corpo de prova são mostradas na FIG. 33. Este método é próprio para a determinação comparativa da resistência ao cisalhamento de metais adesivados quando testados em corpo de prova padrão e sob condições específicas de preparação e teste. É um método primariamente comparativo, contudo, tem aplicação como um diferenciador na determinação das variações nos parâmetros de preparação da superfície dos aderentes e durabilidade ambiente do adesivo. O método de teste tem aplicações no controle de preparação de superfícies, *primer* e sistemas adesivos para determinação das propriedades de resistência dos sistemas testados.



- A – Garra superior
- B – Pino de conexão das garras superior e inferior
- C – Garra inferior
- D – Pino para acoplamento da garra à amostra
- E – Peças de metal
- F – Linha de colagem

FIGURA 32 – Montagem das garras e corpo de prova para ensaio de resistência a clivagem.

FONTE – ASTM D 1062 - 2008.

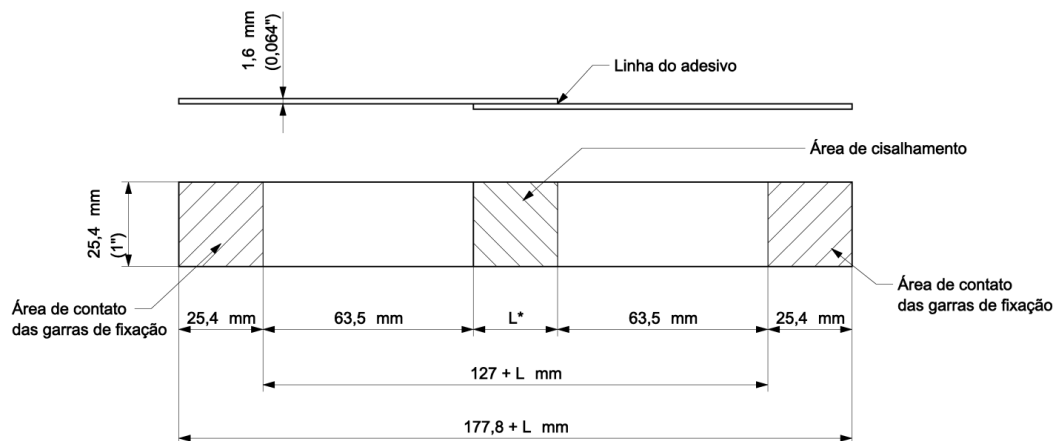


FIGURA 33 – Forma e dimensões do corpo de prova para ensaio de cisalhamento aparente.

FONTE – ASTM D 1002– 2010.



A resistência do corpo de prova de cisalhamento é diretamente proporcional à largura do corpo de prova, mas, à medida que o comprimento de sobreposição aumenta a resistência diminui devido a concentrações de tensões nas bordas da região sobreposta.

Segundo normalização Fiat 9.55712 (2007) – Adesivos para colagem de chapas, o ensaio de cisalhamento aparente é mandatório para o desenvolvimento de novos produtos, avaliação, estudos comparativos envolvendo adesivos e produtos adesivados, incluindo o controle de qualidade na fabricação. Por consequência, este trabalho foi totalmente conduzido seguindo esta orientação, buscando entender a influência da adição nanopartículas a base de carbono, grafeno, em um adesivo para colagem de chapas avaliando sua resistência mecânica através de ensaios de resistência aparente ao cisalhamento; além da caracterização morfológica, química e térmica do nanocompósito formado.

#### 2.6.6 Tensões atuantes em junções adesivadas

O projeto de uma junta adesivada deve levar em consideração a resposta da junta às tensões atuantes e que, de maneira geral, ocorrem combinadas. Os tipos de tensões devem ser conhecidos antecipadamente, tendo-se em vista sua intensidade e duração e sua orientação na junta. Raramente em uma junta adesivada as forças externas produzem tensões uniformes, em vez disso a distribuição não uniforme é o padrão. Uma vez que a fratura se inicia onde e quando a tensão local excede a resistência local, as concentrações de tensões tem uma grande influência na resistência à ruptura da junta. As tensões externas podem ser caracterizadas pela sua orientação, intensidade e frequência. São cinco as tensões de carregamento comuns nas junções adesivas: tração, cisalhamento, clivagem, delaminação (*peel*) e compressão. Essas tensões são dependentes da orientação da direção da tensão na junta. Qualquer combinação desses tipos básicos de tensões pode ser encontrada em uma aplicação. A FIG. 34 apresenta os tipos de tensões verificados nas junções adesivadas (PETRIE, 2007).

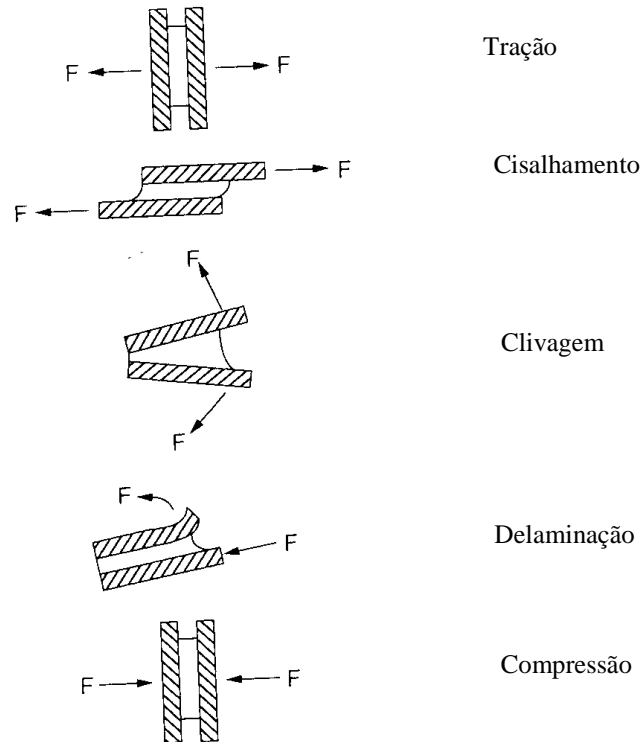


FIGURA 34 – Tipos de tensões em junções adesivadas.

FONTE – PETRIE, 2007.

As tensões de tração são desenvolvidas quando forças agindo perpendicularmente ao plano da junta são distribuídas uniformemente sobre toda a área adesivada. O projeto adequado exige que a junta tenha superfície do substrato paralela e cargas axiais. Na prática, a distribuição de tensão em juntas de tração está longe de ser uniforme. Ela é uniforme somente se a tensão é puramente axial e o adesivo e os aderentes não se deformam lateralmente. O adesivo desenvolve altas tensões nas bordas externas da junta e estas bordas suportam então uma quantidade desproporcional de carga. A primeira trinca vai ocorrer na área mais fraca de uma das bordas altamente tensionadas e irá se propagar rapidamente até ocorrer a falha. Em um bom projeto, a junta mostrará uma boa resistência ao carregamento de tração em função de toda área adesivada contribuir para a resistência da junta. Infelizmente, em aplicações práticas raramente as cargas são axiais e tensões indesejáveis de clivagem ou delaminação tendem a se desenvolver. Se a junta deve suportar cargas que exerçam tensões de tração sobre o adesivo, a junta deve ser projetada para ter restrições físicas para garantir o carregamento axial contínuo. As cargas de compressão são o oposto das de tração. Tal como ocorre com cargas de tração, é importante manter as cargas alinhadas de modo que o adesivo esteja sempre submetido tensões compressivas puras. Devido à alta resistência à compressão da maioria dos

adesivos, uma junta carregada em compressão não é provável apresentar falha, contudo ela pode trincar em pontos fracos devido a uma distribuição de tensão desigual. Na verdade, uma junta carregada em compressão pura dificilmente precisa de adesivação de qualquer tipo, pois, se a força de compressão é alta o suficiente e não há movimento das partes, as mesmas permanecerão em posição relativa com a outra. A resistência à tração ou compressão é medida pela força por área adesivada. A FIG. 35 mostra a distribuição de tensão de junta duas juntas de topo adesivadas (PETRIE, 2007; HE, 2011).

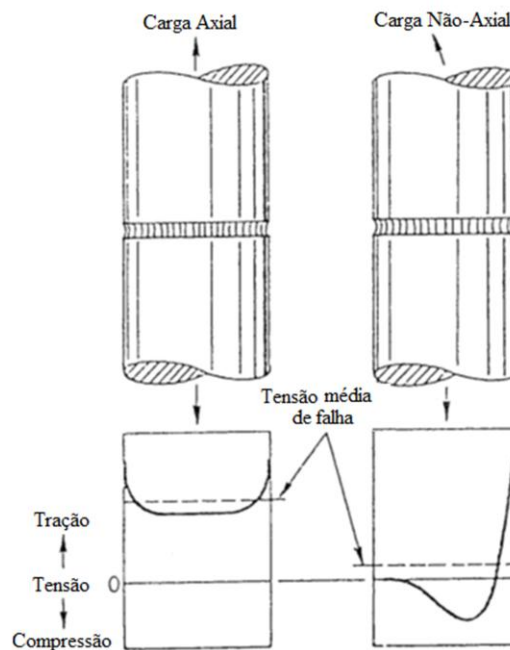


FIGURA 35 – Distribuição de tensão em uma junta de topo sob carregamento axial e não axial.

FONTE – PETRIE, 2007.

As tensões de cisalhamento ocorrem quando forças atuam no plano do adesivo tendendo a separar os aderentes. As juntas que são dependentes da resistência ao cisalhamento do adesivo são relativamente fáceis de fazer e são comumente usadas na prática. Os adesivos são geralmente mais resistentes quando solicitados em cisalhamento devido a toda área adesivada contribuir para a resistência da junta, e os substratos são relativamente fáceis de se manter alinhados. A FIG. 36 representa uma junta adesivada típica, na qual, pela sobreposição dos substratos, se coloca a área de carga (área adesivada) em cisalhamento. As tensões de cisalhamento são medidas de maneira similar à de tração, sendo dadas pela força por área adesivada. Aqui a carga de ruptura é dividida pela área total de superposição. Verifica-se que a maioria da tensão em uma junta sobreposta está localizada nas extremidades desta

sobreposição; o centro da sobreposição contribui pouco para a resistência da junta (PETRIE, 2007; HE, 2011)

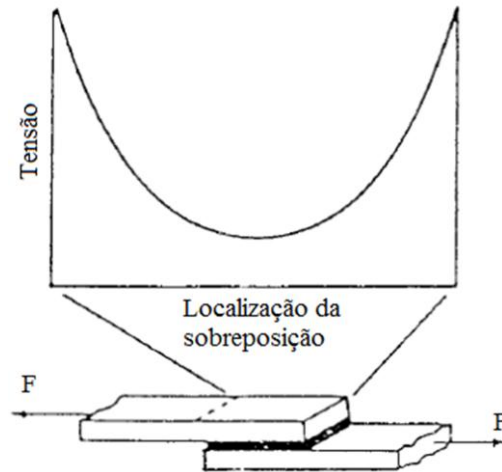


FIGURA 36 – Distribuição de tensão em uma junta submetida a cisalhamento.

FONTE – PETRIE, 2007.

As tensões de clivagem e delaminação são geralmente indesejáveis para as juntas adesivadas. A clivagem é definida como a tensão que ocorre quando forças em uma extremidade de uma montagem adesivada rígida agem de modo a abrir os aderentes. A delaminação é similar à clivagem, mas ela se aplica a uma junta onde um ou ambos os aderentes são flexíveis. Assim, o ângulo de separação (ou a orientação das forças que separam os substratos) é geralmente muito maior para a delaminação do que para a clivagem. Essas juntas oferecem uma resistência muito menor do que juntas carregadas em cisalhamento devido ao fato de a tensão estar concentrada em somente uma pequena área da área total colada. A distribuição de tensão de um adesivo em clivagem ou delaminação é mostrada na FIG. 37. Toda a tensão está localizada na extremidade do adesivo. Clivagem e delaminação são medidas como força por largura linear do adesivo. Tensões de clivagem e delaminação devem ser evitadas onde é possível, visto que a tensão é confinada em uma linha muito fina na borda do adesivo. A área adesivada remanescente em nada contribui para a resistência da junta como mostrado na FIG. 37. Os adesivos frágeis são particularmente fracos quando sujeitos à delaminação em função da tensão estar localizada em uma linha muito fina do adesivo, como mostrado na FIG. 38. A rigidez do adesivo não permite a distribuição de tensão sobre uma área muito maior do que a espessura da linha de colagem. Em contrapartida, adesivos tenazes, flexíveis distribuem a

tensão de delaminação sobre uma área mais ampla em função de seu alongamento. Portanto, adesivos flexíveis geralmente mostram uma maior resistência às forças de delaminação.

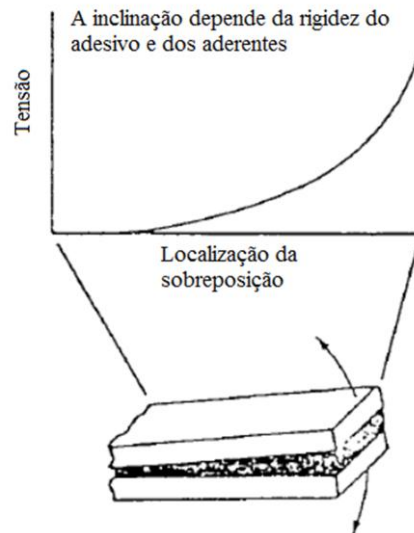


FIGURA 37 – Distribuição de tensão em uma junta submetida a clivagem ou delaminação

FONTE – PETRIE, 2007.

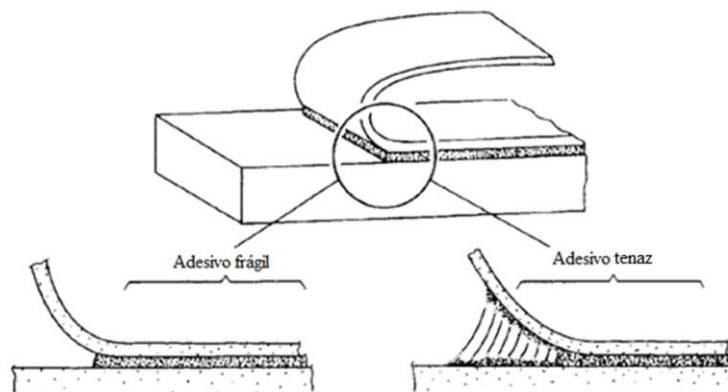


FIGURA 38 – Evidencia dois adesivos um frágil e outro flexível sendo este último com uma distribuição de tensão sobre uma maior área.

FONTE – PETRIE, 2007.

Para se obter a máxima eficiência da junta, a distribuição de tensões não uniforme deve ser reduzida através de um projeto adequado e da seleção de certas variáveis importantes de projeto. Entre as muitas variáveis existentes que afetam a distribuição de tensão, as mais

importantes são as propriedades do adesivo, a sua espessura, a geometria da área adesivada e as propriedades do aderente. O efeito da distribuição de tensão não uniforme é que a tensão média, ou seja, a carga da junta dividida pela área é sempre mais baixa do que a máxima tensão em áreas localizadas dentro da junta. Somente em casos em que uma tensão próxima da uniforme ocorre, a tensão média se aproxima da tensão máxima. A falha no adesivo sempre começa nos pontos de tensão máxima e, portanto, compreender a distribuição de tensão em uma junta adesivada é de crucial importância no projeto de juntas adesivadas. A seguir detalham-se as propriedades importantes do adesivo (PETRIE, 2007; HE, 2011):

### Propriedades do adesivo

A tensão de cisalhamento máxima é dependente das características reológicas do adesivo. Adesivos flexíveis apresentam uma tensão máxima menor devido à distribuição de tensão sobre uma área maior, mas a tensão média é geralmente mais elevada. Adesivos flexíveis tipicamente apresentam resistências coesivas mais baixas; a vantagem da flexibilidade ou alongamento é geralmente comprometida por uma redução correspondente na tensão de cisalhamento. O módulo do adesivo também tem influência na distribuição de tensões, apesar de não ser direto. Para dois adesivos de mesma resistência, o adesivo de módulo mais alto suporta uma maior carga. Contudo, adesivos de alongamentos maiores que têm uma boa resistência à delaminação e à clivagem tendem a ter módulos mais baixos e de pobre resistência ao cisalhamento. A sensibilidade à propagação de trincas é maior com adesivos frágeis, ou seja, aqueles que têm baixo alongamento, alto módulo e alta resistência. A vida a fadiga é geralmente mais baixa com adesivos frágeis. Se a resistência à fadiga é medida como um percentual da resistência à ruptura, então a vida a fadiga de juntas fabricadas a partir de adesivos de alto alongamento é consideravelmente superior do que os adesivos frágeis. Se concentrações de tensões são esperadas em serviço em função de cargas externas tais como delaminação ou clivagem, ou de tensões internas do tipo diferenças de expansão térmica ou contração; então adesivos flexíveis ou tenazes são normalmente melhores do que adesivos frágeis. Em suma, adesivos flexíveis são preferidos em relação aos frágeis. Com adesivos flexíveis é muito mais fácil ter uma junta com uma distribuição de tensão mais uniforme, contudo, eles apresentam desvantagens que devem ser superadas. Eles usualmente apresentam uma baixa tensão de cisalhamento e sua resistência coesiva também é baixa. Uma vez que as forças que mantêm suas moléculas juntas são mais baixas, a resistência à temperatura e ao

ambiente são prejudicadas, e, por isso, adesivos flexíveis são comumente usados em substratos do tipo plásticos e elastômeros onde condições de serviço ambientais não são extremas e as propriedades físicas do adesivo muito próximas às do substrato. Adesivos frágeis, fortemente coesivos, são normalmente empregados em aplicações estruturais que são sujeitas a temperaturas elevadas e ambientes agressivos (PETRIE, 2007).

### Espessura do adesivo

Os mais importantes aspectos da espessura do adesivo são a sua dimensão e a sua uniformidade. Em geral, procura-se ter uma camada adesiva o mais fina possível. Na prática isso significa uma espessura de adesivo de 0,05 mm a 0,20 mm. A resistência do adesivo não varia significativamente nesta faixa. A melhor recomendação é se ter uma espessura da ordem de 0,127 mm. Com espessuras maiores, corre-se o risco do surgimento de maiores concentrações de vazios. Além disso, as tensões nas bordas do adesivo/aderente tendem a serem maiores por causa da dificuldade em se manter as cargas axiais com uma linha de adesivo muito espessa. É preciso ressaltar que os adesivos são geralmente formulados para curar em finas seções. Seções mais espessas poderiam alterar as propriedades de cura e resultar em maiores tensões internas e propriedades físicas diferentes daquelas consideradas ótimas. Os substratos devem estar o mais paralelo possível, permitindo, assim, uma uniformidade na espessura do adesivo na área adesivada. Caso os substratos não estejam paralelos, o carregamento não permanece alinhado, podendo, assim, criar tensões de clivagem sobre o adesivo. Alguns métodos para se manter constante uma determinada espessura são: (a) ajustar a viscosidade do adesivo, (b) aplicação de uma quantidade pré-calculada de pressão durante a cura, (c) usar um dispositivo que seja projetado especificamente para a aplicação e (d) aplicação de um calço ou inserto dentro da linha de adesivação de modo que uma espessura uniforme e pré-determinada seja mantida (PETRIE, 2007).

A tensão de cisalhamento geralmente decresce na medida em que a camada de adesivo torna-se mais espessa, além de ser dependente das características do adesivo. A queda na tensão de cisalhamento entre outras razões se deve a fato de que a resistência do adesivo na interface é teoricamente maior do que a resistência coesiva do adesivo, e para uma linha de adesivação muito espessa é comum que as tensões na junta tornem-se não axiais. Assim, adesivos flexíveis serão geralmente menos sensíveis à espessura da linha de adesivação do que aqueles

rígidos e frágeis. A FIG. 39 mostra a influência da espessura da linha de adesivação e a resistência ao cisalhamento.

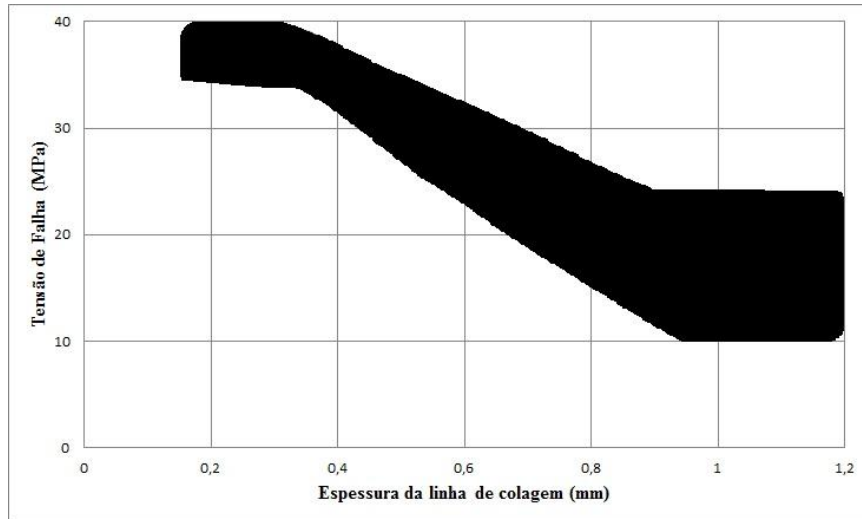


FIGURA39 – Espessura da linha de adesivação e a resistência ao cisalhamento.

FONTE – PETRIE, 2007.

### Efeito da geometria da área de colagem

Para um dado adesivo e aderente, a resistência da junta carregada em cisalhamento depende primariamente da largura e da profundidade da sobreposição e da espessura do aderente. A resistência adesiva ao cisalhamento é diretamente proporcional à largura da junta. Aumentando-se a profundidade de sobreposição, pode-se aumentar a resistência, mas a relação não é linear. Visto que as extremidades da junta adesivada suportam uma maior proporção da carga do que no interior da área adesivada, a forma mais eficiente de aumentar a resistência da junta é pelo aumento da largura da junta. A FIG. 40 mostra o efeito da carga de ruptura em função do comprimento de sobreposição para um adesivo frágil e outro dúctil. Com o aumento do comprimento de sobreposição, aumenta-se a resistência da junta para um ponto onde um aumento adicional neste comprimento de adesivação não resulta em um aumento na capacidade de suportar cargas. As cargas mais altas alcançadas com o adesivo dúctil são o resultado de uma distribuição de tensão mais uniforme (PETRIE, 2007).



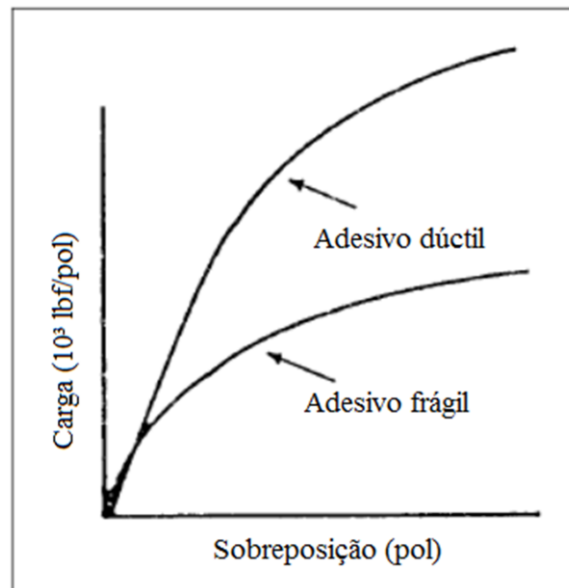


FIGURA 40 – Efeito do comprimento de superposição na carga de ruptura com adesivos dúctil e frágil

FONTE – PETRIE, 2007.

Sabendo-se que a distribuição de tensão ao longo da área adesivada não é uniforme e depende da geometria da junta, a carga de ruptura de uma amostra não pode ser usada para prever a carga de ruptura de uma outra amostra tendo uma geometria de junta diferente. Os resultados de um teste de cisalhamento particular pertencem somente a juntas que sejam duplicatas exatas. Isto significa que os resultados de testes de laboratório não podem ser diretamente convertidos para juntas de geometrias mais complexas (PETRIE, 2007).

#### Propriedades do aderente

As propriedades dos substratos a serem unidos por um adesivo têm influência sobre a tensão de cisalhamento na junta. A importância primária é que uma distribuição de tensão de cisalhamento não uniforme no adesivo é causada pelo deslocamento relativo dos aderentes devido à deformação. Quanto maior a deformação relativa, maior é o deslocamento diferencial. Visto que o adesivo deve aceitar este deslocamento diferencial, sua flexibilidade, portanto, está envolvida. A rigidez do substrato é caracterizada pelo produto do módulo de Young,  $E$ , e a espessura do aderente,  $t$ . Assim o produto  $E \times t$  de cada aderente torna-se um importante fator na distribuição da tensão cisalhante. Na medida em que o produto  $E \times t$  torna-se maior, a distribuição de tensão cisalhante torna-se mais uniforme. Em uma junta em

cisalhamento feita de aderentes relativamente flexíveis e finos há uma tendência de distorção da área de colagem por causa da excentricidade da carga aplicada. Esta distorção, ilustrada na FIG. 41, provoca tensão de clivagem nas extremidades da junta, e a resistência da junta pode ser consideravelmente prejudicada. Aderentes mais espessos são mais rígidos e a distorção não é um grande problema como nos aderentes menos espessos.

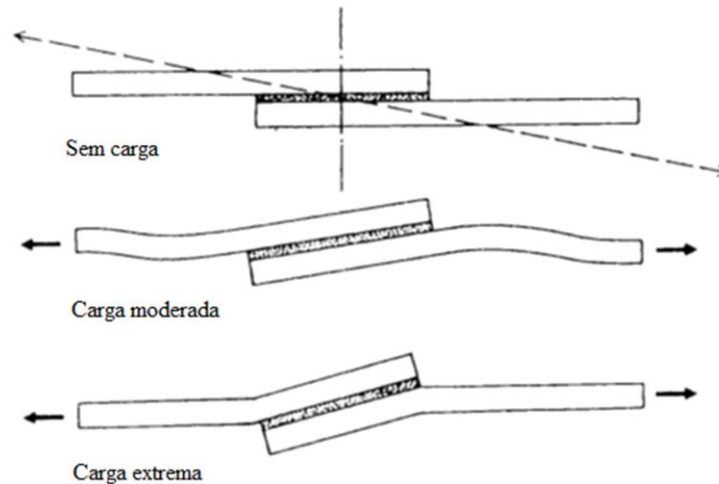


FIGURA 41 – Distorção provocada pelo carregamento.

FONTE – PETRIE, 2007.

Existe uma inter-relação entre carga de ruptura, profundidade de sobreposição, e espessura do aderente para uma junta adesivada metálica específica como mostrado na FIG. 42. Na medida em que a espessura do aderente, ou seja, a relação  $E \times t$ , aumenta, a carga de ruptura aumenta para comprimentos idênticos de sobreposição. Para uma espessura de aderente constante ou a relação  $E \times t$  constante, a carga de ruptura aumenta com o aumento do comprimento de sobreposição até certo ponto. Além desse comprimento de superposição, a carga de ruptura permanece constante. Nesta região, toda a carga é suportada pela região da borda da sobreposição. A seção central do adesivo não contribui para a resistência da junta (PETRIE, 2007).

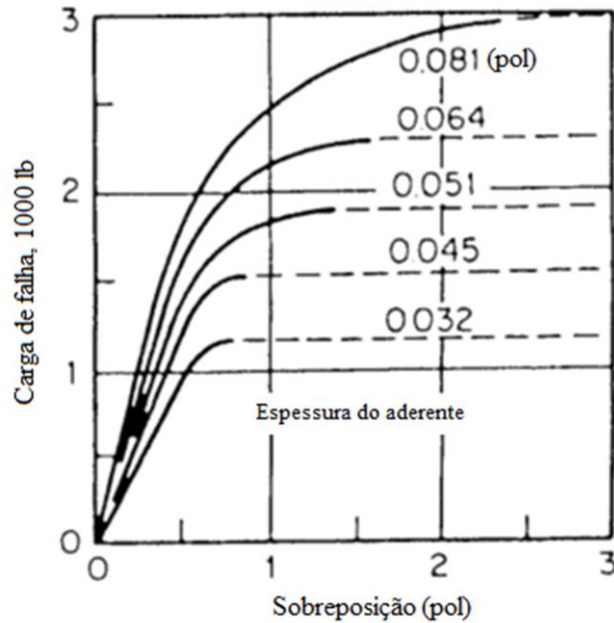


FIGURA 42 – Inter-relação de carga de ruptura, profundidade de sobreposição e espessura do aderente para juntas *Single Lap* para um adesivo e aderente específico.

FONTE – PETRIE, 2007.

As juntas adesivadas devem ser projetadas com o objetivo de minimização da concentração de tensões e maximização da área de adesivação quando possível. A seguir, elencam-se alguns fatores de sucesso a serem observados no projeto de juntas adesivadas (ÁVILA e BUENO, 2004; PETRI, 2007; SKEIST, 1990):

1. Distribuir as tensões uniformemente o quanto possível sobre a área adesivada;
2. Sempre que possível projetar a junta de modo que as cargas de trabalho atuem no adesivo em cisalhamento;
3. Delaminação e clivagem devem ser evitadas;
4. A resistência do adesivo é diretamente proporcional a largura da adesivação. Aumentando a largura sempre aumenta a resistência, aumentando a profundidade da sobreposição adesivada nem sempre aumenta a resistência;
5. Em geral, adesivos rígidos são melhores em cisalhamento e adesivos flexíveis são melhores em delaminação;
6. Apesar de um adesivo ser mais forte coesivamente poder tipicamente produzir uma junta mais resistente, um adesivo de alto alongamento com uma resistência mais baixa pode também produzir uma junta mais resistente em aplicações onde a tensão não é uniforme.
7. A rigidez dos aderentes e adesivo influenciam a resistência da junta. Em geral, quanto mais rígido o aderente em relação ao adesivo mais uniforme a distribuição de tensão na junta e maior a resistência da junta.

8. Quanto maior a relação  $E \times t$  (módulo  $\times$  espessura) do aderente, menos susceptível a deformação durante a carga e por isto resulta em uma junta mais resistente.
9. Dentro de limites razoáveis, a espessura do adesivo não é uma influência forte na resistência da junta. As características mais importantes são a uniformidade e a ausência de vazios na camada do adesivo.

Na FIG. 43 não mostradas algumas configurações típicas de juntas adesivadas encontradas em aplicações de engenharia (HE, 2011).

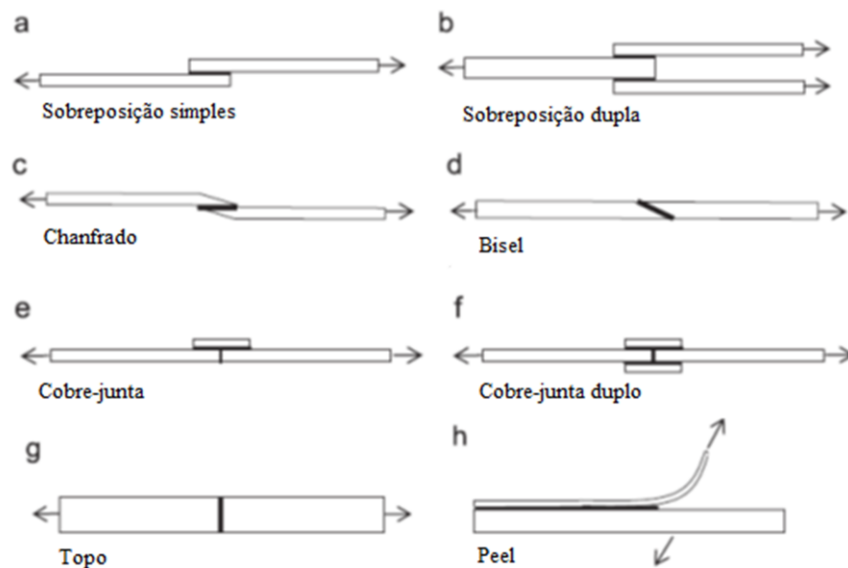


FIGURA 43 – Configurações típicas de juntas adesivadas  
FONTE – HE, 2011.

### 2.6.7 Tipos de falhas em junções adesivadas

Existem diferentes modos pelos quais uma junta adesivada pode falhar. Os dois mecanismos predominantes de falha em juntas adesivadas são aqueles denominados de falha adesiva e falha coesiva. Para compreensão destes mecanismos, faz-se necessário conceituar adesão e coesão. Adesão é o estado no qual as duas superfícies de diferentes materiais são mantidas juntas por forças químicas e/ou físicas, de modo tal que é necessário fazer algum trabalho para separá-los. A coesão é o estado no qual as partículas de uma substância são mantidas juntas por forças químicas primárias ou secundárias. Como em todas as falhas, muito pode ser aprendido acerca do motivo por que a falha ocorreu e, em primeiro lugar, pela observação

visual do seu tipo de falha. A falha adesiva é uma falha interfacial entre o adesivo e um dos aderentes e tende a indicar a existência de uma interface fraca entre o adesivo/aderente, normalmente atribuída a uma preparação imprópria. Na falha adesiva percebe-se que o adesivo permanece totalmente em um dos aderentes, não havendo vestígios aparentes no outro aderente. A falha coesiva pode ocorrer dentro do adesivo ou no aderente. A falha coesiva do adesivo é caracterizada pelo rompimento do filme de adesivo e que pode ser observada quando existem resíduos de adesivo nas duas faces dos aderentes, já a falha do aderente ocorre quando o aderente falha antes do adesivo, com a ruptura totalmente contida no aderente. Este último mecanismo é conhecido como falha coesiva do aderente. O tipo ideal de falha é a aquela que ocorre no adesivo ou em um dos aderentes, significando que a máxima resistência dos materiais da junta foi alcançada e, assim, não há questionamentos sobre uma preparação imprópria antes da adesivação ou mesmo procedimentos inadequados durante o processo de adesivação. Uma falha em serviço ou durante um teste nem sempre é puramente adesiva ou coesiva; normalmente é uma mistura de ambos os modos. Por este motivo, o modo de falha é frequentemente expresso como um percentual de falha coesiva ou adesiva; com uma falha ideal sendo 100% coesiva (MESSLER, 2004; PETRIE, 2007; BELLA *et al.* 2013).

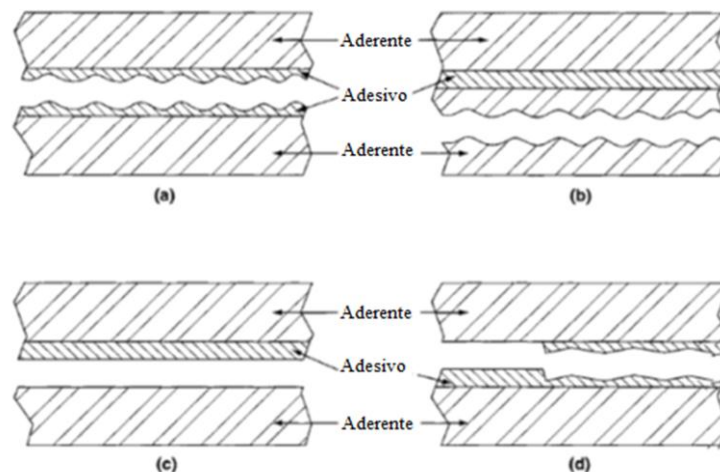


FIGURA 44 – Tipos de falhas em uma junção adesivada. (a) – Falha coesiva no adesivo, (b) Falha coesiva em um dos aderentes, (c) Falha adesiva ao longo da interface adesivo/aderente, (d) Falha mista.

FONTE – MESSLER, 2004.

## 2.7 Chapas de aço para estampagem

As chapas são materiais caracterizados geralmente pela ductilidade e pela grande facilidade de conformação. Normalmente, não apresentam elevados valores para as propriedades mecânicas, mesmo porque as cargas que irão suportar em serviço são comumente baixas, em geral unicamente o próprio peso. Devido às condições de trabalho, esses produtos deveriam possuir certa resistência à corrosão atmosférica e, para determinadas aplicações, resistência ao ataque por parte de outros agentes químicos. Como o aço utilizado na fabricação de chapas comuns não possui estas características de resistência à corrosão, costuma-se aplicar um revestimento protetor, cujo tipo depende principalmente da aparência desejada e o custo.

Os requisitos essenciais a que devem obedecer a esses materiais para a maioria das aplicações são os seguintes:

- Elevada trabalhabilidade, ainda que à custa da resistência mecânica, para maior facilidade e conformação. Quando se deseja certa resistência e, principalmente, rigidez, adota-se o corrugamento da chapa;
- Boa soldabilidade, para maior facilidade de sua montagem em estruturas;
- Superfície sem defeitos, essencial no caso da sua aplicação em estampagem profunda;
- Aspecto superficial conveniente, igualmente exigido para a maioria das aplicações e obtido por acabamento ou revestimentos superficiais especiais;
- Baixo custo.

A maioria dos produtos siderúrgicos planos utilizada na indústria automobilística se destina à confecção de carrocerias, mas normalmente não tem função estrutural sob o ponto de vista de resistência de material, pois esta já é assegurada pela sua configuração geométrica. Os aços planos estruturais, além de satisfazerem os requisitos anteriores, devem, também, satisfazer determinadas características físico-mecânicas com o objetivo de suportar maiores cargas. Basicamente, são utilizados para estampagem os aços efervescentes, os acalmados ao alumínio e os de alta resistência (DAVIES, 2012).

### 2.7.1 Aços efervescentes

Os aços efervescentes são desoxidados com alumínio em pequeno grau na panela. O oxigênio remanescente reage com o carbono do aço e durante o lingotamento há desprendimento de CO, ocasionando a efervescência do aço. O aço efervescente é muito usado para estampagem devido ao seu baixo custo de fabricação e a boa qualidade superficial, mas apresenta duas limitações importantes: o grau de estampagem e o envelhecimento.

### 2.7.2 Aços acalmados com alumínio

Sofrem desoxidações praticamente total pela adição de alumínio na panela. Durante a solidificação do lingote, não havendo bolhas que compensem a contração do lingote, haverá a formação de bolsa de contração, com a consequente necessidade de utilização de massalote. Tratando-se de aço acalmado, apresenta grande homogeneidade ao longo de todo o lingote com baixo nível de segregação. Os efeitos benéficos da presença do alumínio metálico fixando o nitrogênio são a resistência ao envelhecimento e a estampabilidade em laminados a frio elevada. Este material, por ser comumente utilizado em partes móveis do veículo foi utilizado neste trabalho. As características mecânicas típicas são limite de escoamento mínimo de 140 MPa, limite de ruptura mínimo de 270 MPa e alongamento mínimo de 40% (DAVIES – 2012). Em função de requisitos de resistência a corrosão este material é pré-revestido através de zincagem a quente ou zincagem eletrolítica nas duas superfícies apresentando espessura de camada nominal de 7,5  $\mu\text{m}$  (Norma Fiat 952873, 2008 ; Norma Fiat 952874, 2011).

### 2.7.3 Aços de alta resistência

Os aços de alta resistência e baixa liga são aqueles com baixos teores de liga e com altos limites de resistência. Eles têm as chamadas microadições de elementos de liga, como o nióbio, titânio e/ou vanádio. Associados a tratamentos termomecânicos, os aços de alta resistência apresentam microestrutura com grãos finos. As principais características são: maior resistência e tenacidade do que aços carbono convencionais; apresentam boa conformabilidade e são soldáveis.

### 3 METODOLOGIA

Na indústria automobilística, um dos ensaios fundamentais para a Qualificação de adesivos é o de cisalhamento aparente, também conhecido como juntas de sobreposição simples (*single lap joint*). Em função de sua simplicidade, baixo custo de fabricação devido a sua geometria simples e fácil montagem, este ensaio foi escolhido para determinação da resistência ao cisalhamento aparente de acordo com as normas ASTM D1002-10 (2010) e Norma Fiat 955712/02 (2007), com o objetivo de comparar o comportamento de adesivos nanomodificados por grafeno em diferentes condições. (HU *et al.* 2013; BELLA *et al.* 2013).

#### 3.1 Estudos preliminares

##### 3.1.1 Caracterização da matéria-prima

Utilizou-se, para a confecção dos corpos de prova, chapa de aço de baixo carbono especificação Fiat tipo FEP04, espessura de 0,8 mm, zincada a quente com espessura de revestimento de 7,5 µm atendendo a Norma Fiat FG52806/10 (2010) e a Norma Fiat 952873/08 (2008). A composição química, propriedades mecânicas e de rugosidade são as constantes do certificado de inspeção Usiminas no ANEXO A.

O material tipo FEP04 foi escolhido por ser de uso comum na estampagem de portas e capôs. É um aço de ultra baixo carbono, laminado a frio e acalmado ao alumínio próprio para operações de estampagem profunda. Corresponde aos aços DC 04 descrito na norma EN10130 (2006), ao aço DS Type B da norma ASTM A1008 (2012) e ao aço EEP da norma ABNT NBR 5915 (2013). As propriedades mecânicas foram verificadas no Laboratório de Materiais da Fiat Automóveis utilizando-se uma máquina Instron modelo 5867R com sistema de controle e aquisição de dados Bluehill 2 versão 2.16, extensômetro de contato Instron 2630-112 com comprimento útil de 80 mm e célula de carga de 30kN. Os corpos de prova foram testados à temperatura ambiente, a uma velocidade de  $12 \pm 2$  mm/min. A confecção dos corpos de prova e a execução dos ensaios de tração foram feitas segundo a norma UNI EN 10002-1 (2004). A curva tensão x deformação obtida do ensaio é mostrada na FIG. 45, a TAB. 05 mostra as propriedades verificadas, e na FIG. 46 está a máquina de tração utilizada.



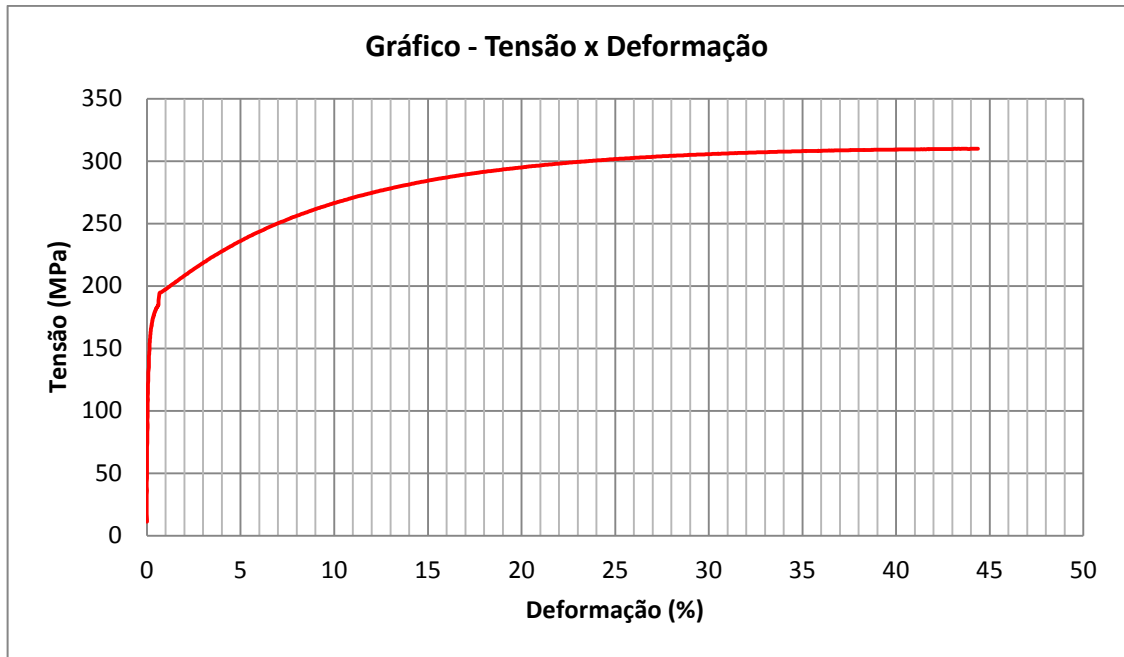


FIGURA 45 – Diagrama Tensão x Deformação para o material FEP04.

FONTE – LAB. FIAT

TABELA 05  
Propriedades mecânicas – Material FeP04

<b>Aço</b>	<b>Limite Escoamento (MPa)</b>	<b>Limite Ruptura (MPa)</b>	<b>Alongamento (%) Base Medida = 80 mm</b>
Encontrado FEP04	178	309	44,3
Especificação* FEP04	140 - 210	270 - 350	≥ 38

FONTE: \*NORMA FIAT FG 52806 - 2010

A análise de composição química do material foi obtida por espectrometria de emissão ótica em equipamento marca ARL 3560 cujos resultados constam da TAB.06.

TABELA 06  
Análise de composição química (% p/p) – Material FeP04

<b>Aço</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Al</b>	<b>Ti</b>
Encontrado FEP04	0,001	0,100	0,010	0,012	0,013	0,033	0,057
Especificação* FEP04	≤ 0,08	≤ 0,45	-	≤ 0,03	≤ 0,03	≥ 0,02	-

FONTE: \*ABNT NBR 5915 – 2013

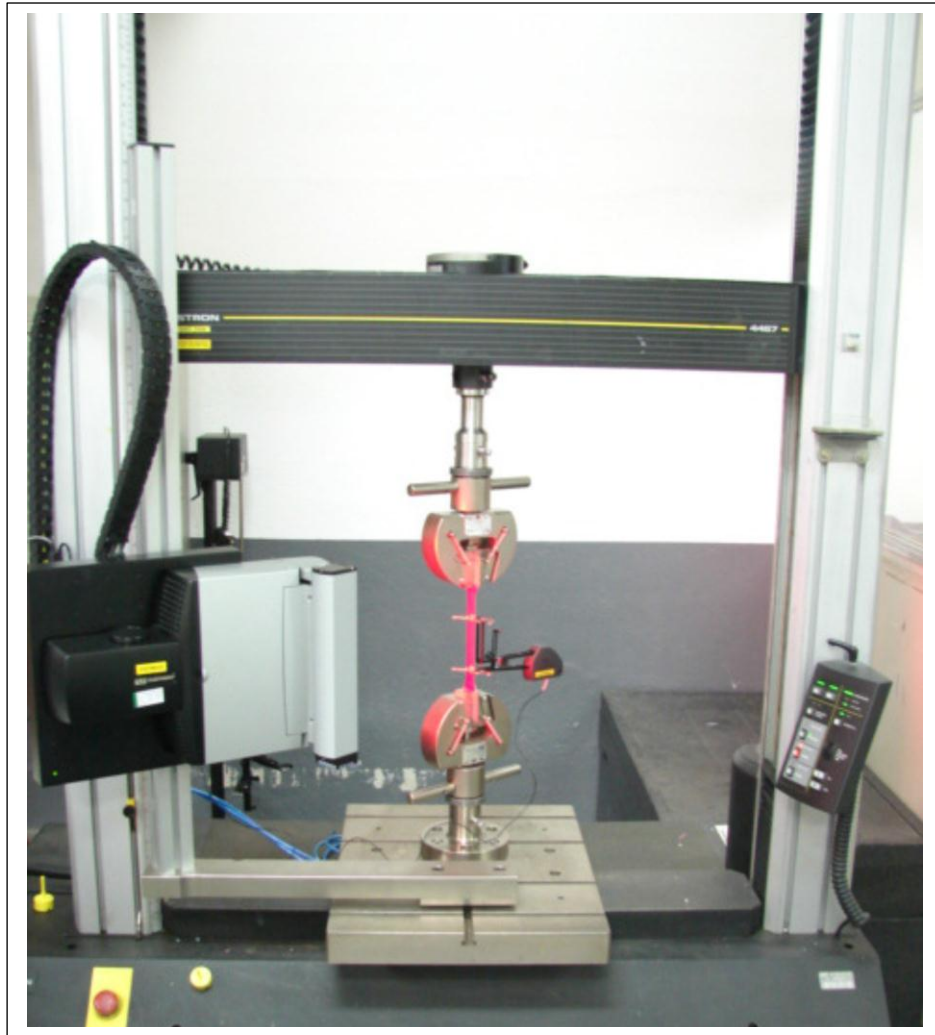


FIGURA 46 – Máquina de tração Instron modelo 5867R capacidade de 30 kN.

FONTE – LAB. FIAT

A superfície zincada do material apresentou aspecto uniforme, isenta de oxidação branca, de áreas não revestidas ou quaisquer outras condições que poderiam comprometer o desempenho do material. As superfícies foram fornecidas com uma película de óleo neutro nas duas faces em quantidade de  $1,3 \div 1,7 \text{ g/m}^2$ . A rugosidade tem uma influência importante na adesão do adesivo à chapa zincada, uma vez que aumenta a área de contato e melhora a interação e a ancoragem entre adesivo e substrato. No entanto, superfícies com alta rugosidade podem caracterizar folgas e causar redução na resistência, pois cada vale representa um potencial risco de fissura e a possibilidade de acúmulo de impurezas nestes. Como este material passa pelo processo de pintura, é necessário um nível de rugosidade controlado e determinado. O processo de medição da rugosidade constou do desengraxar com éter de petróleo da superfície de uma amostra de 10 mm x 10 mm, seguido da medição em um rugosímetro da marca “Taylor Robson” 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 (Ra) dada em  $\mu\text{m}$ , que é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do percurso de medição  $l$  (WHITEHOUSE, 1994). A FIG. 47 mostra esse processo esquematicamente. A equação que define a rugosidade média é a seguinte:

$$R_a = \frac{Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n}{n} \rightarrow R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (3.1)$$

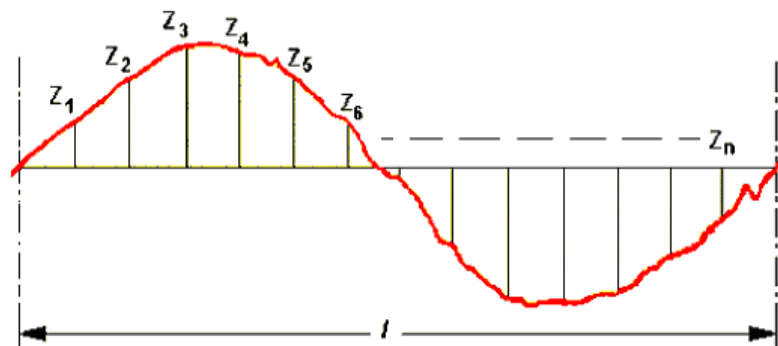


FIGURA 47 - Rugosidade média Ra.

FONTE – WHITEHOUSE, 1994.

Os valores verificados para o parâmetro avaliado (Ra) são dados na TAB.07.

TABELA 07  
Resultados do parâmetro rugosidade

Parâmetro Avaliado	Valor Especificado*	Valor Encontrado
Ra ( $\mu\text{m}$ )	1,0 ÷ 1,5	1,2

FONTE: \*NORMA FIAT 950240 – 2008

### 3.1.2 Corpo de prova para teste de cisalhamento aparente

A forma e as dimensões dos corpos de prova seguiram as especificações ASTM D 1002-10 (2010) e Norma Fiat 957512/02 (2007) com adaptações conforme mostrado na FIG. 48. As adaptações dimensionais se fizeram necessárias para ser o mais representativo possível da real aplicação na fabricação de portas e capôs.

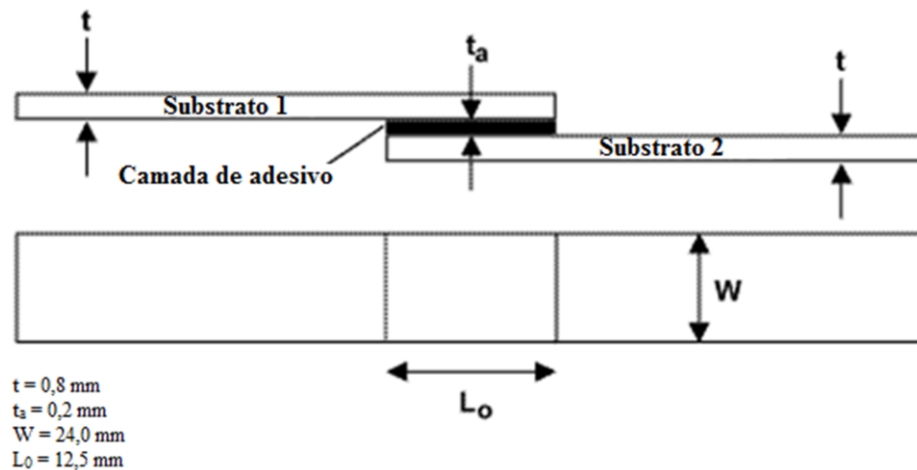


FIGURA 48 – Forma e dimensões do corpo de prova para ensaio de cisalhamento aparente com adaptações.

FONTE – NORMA FIAT 957512/02 – 2002 e ASTM D 1002– 2010.

As adaptações dimensionais foram de espessura, largura e comprimento de sobreposição.

Os corpos de prova foram estampados e usinados nas dimensões especificadas na FIG. 48 e, em seguida, foram desengraxados com heptano. Posteriormente, foram oleados em uma solução constituída de 90% de heptano e 10% de óleo protetivo marca “TIRROIL 933” normalmente utilizado para proteção contra a corrosão de chapas. Por fim, os corpos de prova foram mantidos em posição vertical. Após escorrimento dos corpos de prova por um tempo aproximado de 1 minuto, os mesmos foram colocados horizontalmente em uma estufa a temperatura de  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  por uma duração de 5 minutos para secagem. Foram acondicionados a temperatura de  $23 \pm 5^\circ\text{C}$ , umidade relativa de 45 a 70%, estando prontos para receber a camada do nanoadesivo.

### 3.2 Desenvolvimento do nanoadesivo – Etapa Inicial

O adesivo utilizado foi um adesivo estrutural epóxi mono componente tendo como base o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), destinado para a colagem de flanges grafadas. Produto fornecido pela SIKA<sup>®</sup> Colauto, atendendo as especificações da Norma Fiat 957512/02 (2007) classificado segundo o tipo AZN. Sua densidade é menor que  $1,5 \text{ g/cm}^3$  e com tempo de armazenamento de 03 meses a  $25^\circ\text{C}$ , conforme ficha técnica do fabricante.

O nanografite utilizado para adição foi o HC11- IQ, tratado quimicamente com ácido nítrico e ácido sulfúrico fornecido pela Nacional de Grafite Ltda. As proporções em peso do nanografite utilizado para a mistura em relação aos adesivos foram de 0,25%, 0,5%, 1%, 2% e 3%.

A balança utilizada para pesagem do adesivo e do nanografite foi da marca *Sartorius* com as especificações constantes da TAB. 08.

TABELA 08  
Balança *Sartorius* - Especificações

Modelo	LP6200S
Capacidade ( g )	6200
Incremento ( g )	0,01
Linearidade ( g )	0,02
Repetibilidade/Desvio padrão ( g )	0,01
Tempo estabilização ( s )	3

FORTE – MANUAL DE OPERAÇÃO BALANÇA SARTORIUS

Para o processamento do nanoadesivo na etapa inicial, foi testado um processo mecânico de mistura utilizando-se um misturador *Sigma Mixer*, que é composto de um recipiente soldado em forma de duplo “U” e duas lâminas em forma de “Z” que giram em direções opostas em rotações de 36 rpm e 50 rpm. O espaço livre entre as lâminas e as paredes do recipiente é mantido na tolerância mínima para garantir a máxima eficiência no processo de mistura. A estreita tolerância produz uma ação de cisalhamento benéfica à redução do tamanho dos particulados. Na FIG. 49 é mostrado o misturador *Sigma Mixer*, primeiramente vazio, evidenciando o compartimento em forma de “U”, onde ocorre a mistura, e as lâminas em forma de “Z”; nas FIGS. de 50 a 54 é mostrado o misturador carregado com as misturas de 0,25%, 0,5%, 1%, 2% e 3% respectivamente. O adesivo em seu estado de fornecimento apresenta uma cor rosa. A diferença de coloração verificada a partir da FIG. 49 até a cor preta FIG.54 se deveu a adição do nanografite HC11 – IQ utilizado.

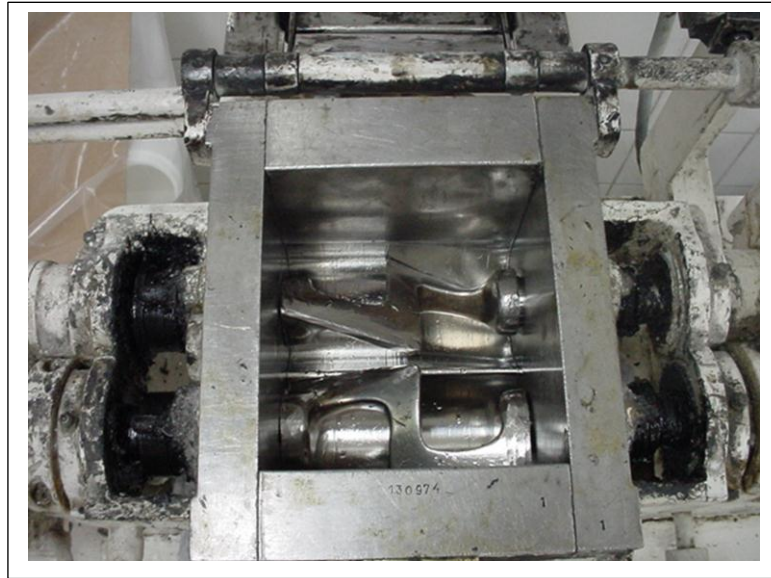


FIGURA 49 - Misturador *Sigma Mixer* vazio.  
FONTE: LAB. SIKA



FIGURA 50 - Misturador *Sigma Mixer* com a mistura com 0,25% de nanografite.  
FONTE - LAB. SIKA





FIGURA 51 - Misturador *Sigma Mixer* com a mistura com 0,50% de nanografite.

FONTE – LAB. SIKA



FIGURA 52 – Misturador *Sigma Mixer* com a mistura com 1,0% de nanografite.

FONTE: LAB. SIKA



FIGURA 53 - Misturador *Sigma Mixer* com a mistura com 2,0% de nanografite.

FONTE – LAB. SIKA



FIGURA 54 – Misturador *Sigma Mixer* com a mistura com 3,0% de nanografite.

FONTE: LAB. SIKA

### 3.3 Processo de Colagem e Cura dos corpos de prova

Preparadas as misturas nas concentrações pré-definidas, procedeu-se a colagem dos corpos de prova para os ensaios de cisalhamento aparente. A sequência de preparação foi a seguinte:



- Aplicação do adesivo em uma das extremidades do C.P por um comprimento e espessura determinado conforme FIG. 48;
- Acoplamento da extremidade do outro C.P por um comprimento de sobreposição de 12,5 mm; aplicação de uma pressão suficiente para garantir que na zona de sobreposição o adesivo não apresente zonas de descontinuidade e a espessura seja de 0,20 mm;
- Os C.Ps foram montados em dispositivos com capacidade para 12 corpos de prova projetados para garantir a camada do adesivo de 0,20 mm, o alinhamento e o comprimento de sobreposição, conforme mostrado na FIG. 55.

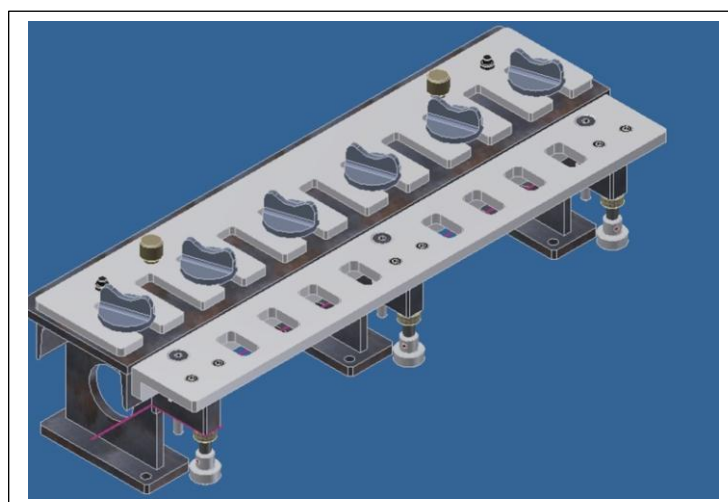


FIGURA 55 – Dispositivo para colagem de corpos de prova  
FONTE – LAB. FIAT

Para o processo de cura dos corpos de prova foi utilizada câmara climática com umidade relativa máxima de 20% e temperatura controlada. Os corpos de prova foram curados a temperatura de  $160 \pm 2$  °C por 20 minutos e resfriados até a temperatura ambiente por duas horas. A temperatura e o tempo de cura foram escolhidos por serem típicos do processo de pintura pelo qual passa o veículo. Para a garantia do atingimento da temperatura foram instalados termopares nos C.P para monitoramento. Na FIGS. 56, 57 e 58 são mostrados a câmara climática, os dispositivos com os C.P e os termopares para monitoramento da temperatura.



FIGURA 56 – Câmara climática MECALOR – Vista Geral.

FONTE – LAB. FIAT



FIGURA 57 – Câmara climática MECALOR – Painel de Controle.

FONTE – LAB. FIAT

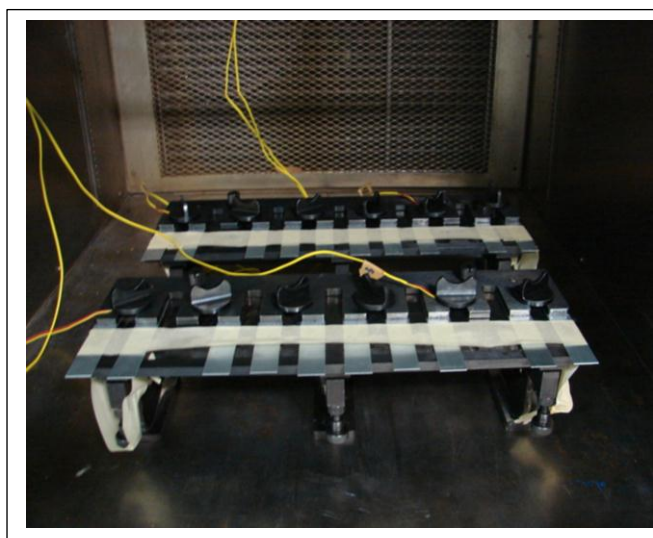


FIGURA 58 – Detalhe do dispositivo e termopares instalados nos corpos de prova.

FONTE – LAB. FIAT

### 3.4 Caracterização mecânica através de ensaios de cisalhamento aparente

Nesta etapa inicial foram preparados e ensaiados 152 amostras conforme TAB. 09.

TABELA 09  
Quantidade de C.P x Concentração de nanografite

		Processo de Mistura				
Equipamento		<i>Sigma Mixer</i>				
Tempo de Mistura		1 Hora				
% de Adição Nanografite →	ADESIVO PURO	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00
Nº C.P →	42	15	31	17	16	31

FONTE - AUTOR

#### 3.4.1 Ensaio de cisalhamento aparente a temperatura ambiente

Os corpos de prova foram ensaiados em máquina de tração Instron modelo 5867R com célula de carga de 30 kN a uma velocidade de  $12 \pm 2$  mm/min, não foi utilizado o extensômetro de contato Instron 2630-112. O deslocamento medido durante o ensaio foi aquele dado pelo extensômetro interno da máquina que mede o deslocamento da travessa superior. As condições de teste foram de temperatura de  $23 \pm 5^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica de  $860 \div 1060$  mbar e umidade relativa de 45 a 70%. Os ensaios foram realizados seguindo as especificações ASTM D 1002-10 (91 - 2010) e norma Fiat 957512/02 (92 - 2007).

Não foram verificadas diferenças significativas nos ensaios de cisalhamento até adições de 2% conforme será demonstrado no CAP. 4 – Resultados e Conclusões.

Como o objetivo fundamental deste trabalho é obter a máxima resistência ao cisalhamento do adesivo nas várias condições de adição e tipo do processo de dispersão utilizado, em função destes resultados iniciais buscou-se então um novo método de mistura para o adesivo e novos percentuais de adição e tempo de mistura, que serão mostrados no item 3.5 – Desenvolvimento do nanoadesivo – Etapa Final.

### 3.5 Desenvolvimento do nanoadesivo – Etapa Final

Para o processamento do nanoadesivo nesta etapa final foi testado um processo de mistura mecânica utilizando um equipamento chamado *Grease Worker*. Este equipamento é utilizado, originalmente, para trabalhar a graxa lubrificante para posterior medição de sua consistência através da penetração de um cone de dimensões, massa e acabamento específicos. Como seu princípio de operação promove uma dispersão com ótimo nível de cisalhamento mecânico do material, este foi escolhido para o trabalho de dispersão do nanoadesivo.

O equipamento motorizado é composto de um copo, uma tampa rosqueada, uma haste de acionamento e uma chapa circular perfurada fixada a esta haste de acionamento conforme as dimensões mostrados na FIG. 59. O equipamento trabalha a uma taxa de  $60 \pm 10$  golpes por minuto com um alcance mínimo da haste de 63 mm conforme prescrito pela norma ASTM D217 – 10 (2010).

As proporções em peso do nanografite utilizadas para as misturas em relação aos adesivos nesta etapa final foram de 1%, 2% , 3% e 4%.

Após a pesagem das partes utilizando-se a mesma balança do item 3.2, o processo de mistura ocorreu primeiro pela preparação manual do material e que, em seguida, foi adicionado no copo até a altura de 63 mm. O copo foi fechado junto com a haste de acionamento e colocado no equipamento motorizado. Em seguida, deu-se início ao processo de dispersão nos tempos determinados. As FIGS. 60 a 64 apresentam o equipamento utilizado em detalhes e as fases de preparação.

Em função do histórico de resultados apresentados utilizando-se o misturador *Sigma Mixer* no item 3.4.1, optou-se como referência de partida a preparação de amostras com 3% de nanografite com tempos de preparação de 1, 2, 3 e 4 horas. O objetivo foi o de descobrir qual o melhor tempo de trabalho da mistura e seus resultados de teste de cisalhamento aparente. Ainda assim, buscando avaliar se a resistência ao cisalhamento aparente sofreria um aumento com adição maior que 3%, foi preparado e testado a condição de 4%.

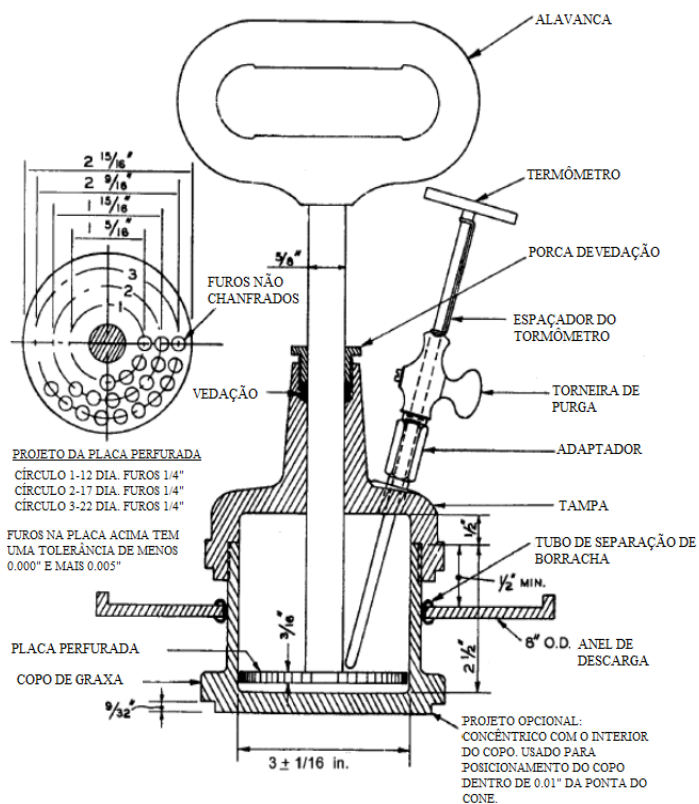


FIGURA 59 – Equipamento *Grease Worker* conforme ASTM D217 – 2010.

FONTE - ASTM D217 – 2010.



FIGURA 60 – Vista geral do equipamento *Grease Worker*

FONTE – LAB. FIAT



FIGURA 61 – Detalhes equipamento *Grease Worker* Laboratório Fiat Automóveis.  
FONTE – LAB. FIAT



FIGURA 62 – Detalhes equipamento *Grease Worker* haste de acionamento.  
FONTE – LAB. FIAT





FIGURA 63 – Mistura manual pronta para ser colocada no equipamento  
FONTE – LAB. FIAT



FIGURA 64 – Mistura pronta retirada do misturador *Grease Worker*.  
FONTE – LAB. FIAT

### 3.6 Processo de Colagem e Cura dos corpos de prova

Buscando-se uma maior produtividade e simplicidade para este trabalho, foram construídos novos dispositivos com capacidade para 24 corpos de prova. Após a preparação das misturas nas concentrações pré-definidas, procedeu-se a preparação e a colagem dos corpos de prova para os ensaios de cisalhamento aparente. A sequência de preparação foi a seguinte:

- Aplicação do adesivo em uma das extremidades do C.P por um comprimento e espessura determinados conforme FIG.48;
- Acoplamento da extremidade do outro C.P por um comprimento de sobreposição de 12,5 mm, aplicação de uma pressão suficiente para garantir que na zona de sobreposição o adesivo não apresente zonas de descontinuidade e a espessura seja de 0,2 mm;
- Os C.P foram montados em dispositivos projetados para garantir a camada do adesivo de 0,20 mm, o alinhamento e o comprimento de sobreposição, conforme mostrado nas FIGS.65 a 69.



FIGURA 65 – Vista geral dos dispositivos com os corpos de prova posicionados para colagem.

FONTE – LAB.FIAT



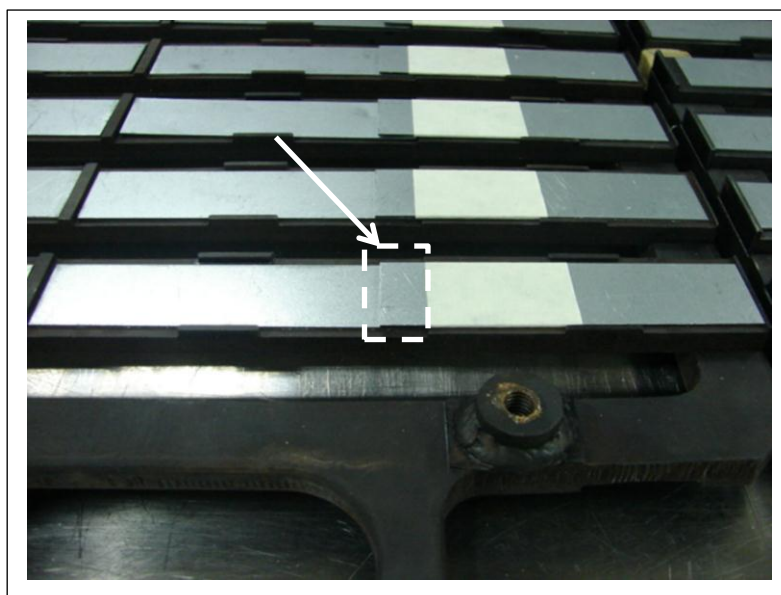


FIGURA 66 – Detalhes do dispositivo a seta indica a região de colagem dos corpos de prova  
FONTE – LAB. FIAT



FIGURA 67 – Detalhes do dispositivo fechado com os corpos de prova.  
FONTE – LAB. FIAT

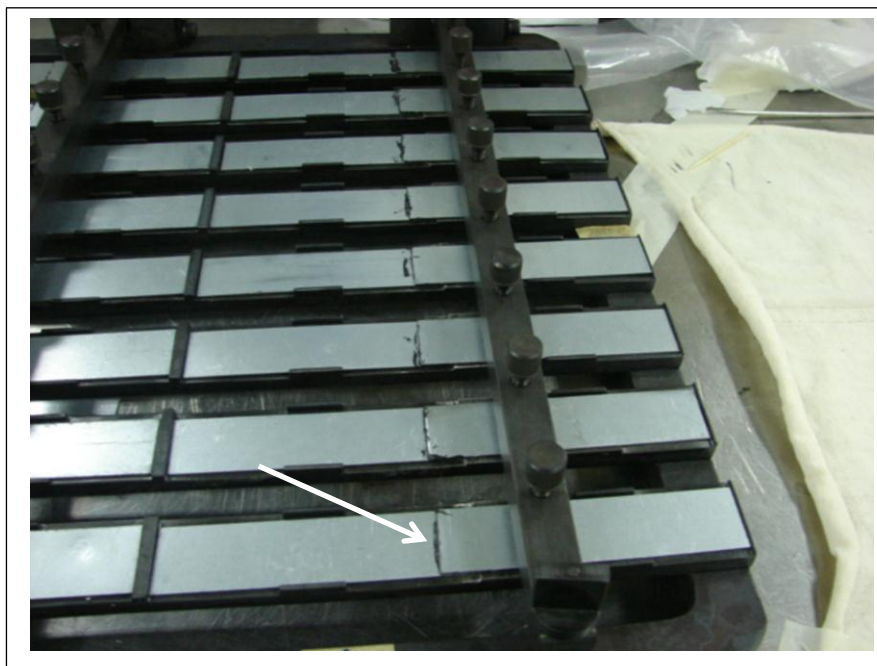


FIGURA 68 – Detalhe do dispositivo com os corpos de prova colados.

FONTE – LAB. FIAT

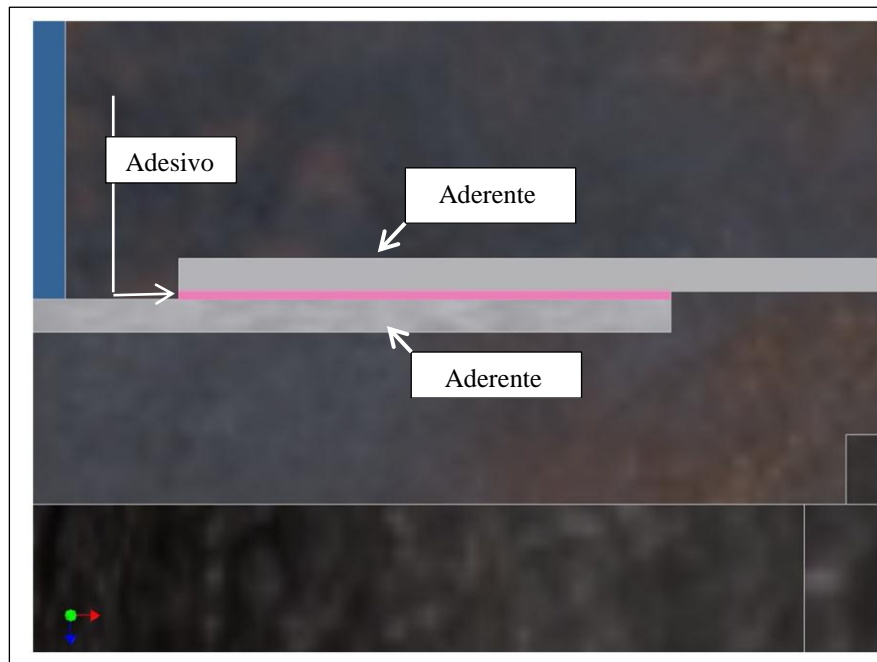


FIGURA 69 – Seção transversal mostrando os aderentes e a camada de adesivo.

FONTE – LAB. FIAT

Para o processo de cura dos corpos de prova, foi utilizada a mesma câmara climática MECALOR com umidade relativa máxima de 20% e temperatura controlada conforme

citada no item 3.3. Os corpos de prova foram curados à temperatura de  $160 \pm 2^\circ\text{C}$  por 20 minutos e resfriados até a temperatura ambiente por duas horas. Para a garantia do atingimento da temperatura, foram instalados termopares nos C.P para monitoramento. Na FIG. 70 são mostrados os dispositivos com os corpos de prova e termopares instalados prontos para a etapa de cura, além de amostras retangulares representativas da mistura.

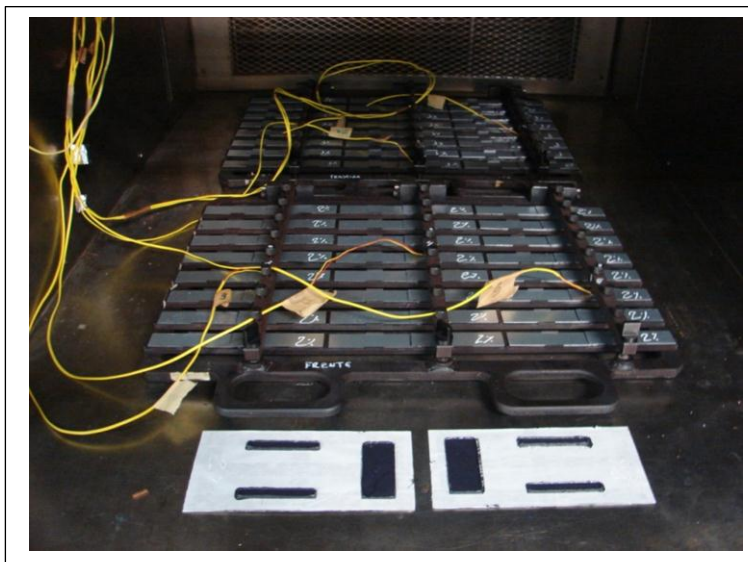


FIGURA 70 – Detalhe do dispositivo e termopares instalados nos corpos de prova.  
FONTE – LAB. FIAT.

### 3.7 Caracterização mecânica através de ensaios de cisalhamento aparente

Nesta etapa final, foram preparados e ensaiados 108 amostras conforme TAB. 10.

TABELA 10  
Quantidade de C.P x Concentração de nanografite

Equipamento	Tipo de Mistura				
	Grease Worker				
Tempo de Mistura	1 Hora	2 Horas	3 Horas	4 Horas	2 Horas
% de Adição Nanografite →	3,00	3,00	3,00	3,00	4,00
Nº C.P →	12	40	7	7	42

FONTE - AUTOR

### 3.7.1 Ensaio de cisalhamento aparente a temperatura ambiente

Os corpos de prova foram ensaiados em máquina de tração Instron modelo 5867R com célula de carga de 30 kN a uma velocidade de  $12 \pm 2$  mm/min. O deslocamento medido durante o ensaio foi aquele dado pelo extensômetro interno da máquina que mede o deslocamento da travessa superior. As condições de teste foram de temperatura de  $23 \pm 5^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica de  $860 \div 1060$  mbar e umidade relativa de 45 a 70%. Os ensaios foram realizados seguindo as especificações ASTM D 1002-10 (2010) e norma Fiat 957512/02 (2007). A partir dos resultados positivos encontrados, procedeu-se com os demais ensaios.

Estudos recentes mostram que temperatura e umidade provocam significativa degradação na resistência mecânica da junta adesivada. Buscando avaliar, também, esta contribuição da temperatura e umidade no adesivo nanomodificado por grafeno desenvolvido, foram realizados novos ensaios de cisalhamento aparente. Para uma aproximação mais realística da condição de serviço do veículo, os testes e as condições as quais os corpos de prova foram submetidos estão especificados de acordo com as normas da indústria automobilística (ZHANG *et al*, 2013). Os corpos de prova foram submetidos às condições e testes, conforme mostrado a seguir nos itens 3.7.2 a 3.7.5.

### 3.7.2 Ensaio de Cisalhamento Aparente após 500 horas de Névoa Salina

Os corpos de prova foram submetidos a 500 horas de exposição em câmara de névoa salina conforme prescrito na norma ASTM B117-11 (2011) método A1. O ensaio consiste em simular com um teste padronizado e em tempo suficientemente curto, os efeitos da mesma natureza daqueles encontrados em materiais, revestimentos e componentes durante o funcionamento do veículo em ambientes corrosivos. O adesivo funciona como uma barreira física ao processo corrosivo e o ensaio busca avaliar também sua eficiência sobre o corpo de prova em termos de propagação da corrosão. Não há correlação entre a duração do teste de névoa salina e a vida útil do adesivo ou revestimento conforme o caso, uma vez que a corrosão é um processo complexo e pode ser influenciado por diversos fatores externos. Mesmo assim, este teste é amplamente utilizado nos setores industriais para avaliação da resistência à corrosão de superfícies revestidas ou revestidas e adesivadas.

A câmara de névoa salina tem a forma de um cubo na qual é pulverizada sob as amostras uma solução agressiva. É revestida internamente com material inerte (borracha dura, cloreto de polivinil, resina de poliéster etc.) e do lado externo é revestida com material isolante. A câmara é dotada de uma tampa estanque e outras duas entradas, sendo a primeira na parte superior responsável para dar vazão à névoa salina e a segunda na parte inferior que serve para a descarga da solução a partir da precipitação da névoa salina e os respingos provenientes das amostras expostas. A câmara utilizada do fabricante *Bass* é mostrada na FIG. 71. A solução salina foi preparada dissolvendo-se  $5 \pm 1$  partes em massa de cloreto de sódio em 95 partes de água tipo IV, conforme especificação ASTM D 1193- 06(2011) (2011) (exceto para esta prática os limites de cloretos e sódio podem ser ignorados). Os limites máximos para as impurezas no cloreto de sódio são dados na TAB.11 e as variáveis de controle da câmara na TAB. 12.

TABELA 11

Limites máximos permissíveis para níveis de impurezas no cloreto de sódio

Descrição impureza	Quantidade permitida
Total impurezas	$\leq 0,3\%$
Haleto (Brometos, Fluoretos e Iodetos) exceto Cloreto	$\leq 0,1\%$
Cobre	$< 0,3$ ppm
Agentes antiaglomeração	0,0%

FONTE - ASTM D 1193- 06, 2011

TABELA 12

Variáveis de controle da câmara de névoa salina

Variável	Especificação
Temperatura da câmara	$35 \pm 2^\circ\text{C}$
Umidade relativa	95%
pH da solução	6,5 a 7,2
Constante pluviométrica	1,0 – 2,0 ml/h

FONTE: ASTM D 1193- 06, 2011

Os corpos de prova foram posicionados na câmara de névoa salina em suportes de acrílico com uma inclinação de  $30^\circ$  C com relação à vertical, e paralelo à direção principal do fluxo da névoa salina em base a superfície a ser avaliada conforme mostrado na FIG. 72, que evidencia os corpos de prova antes do ensaio, e nas FIGs.73 e 74, que mostram os corpos de prova retirados após o ensaio.



FIGURA 71 – Vista geral da câmara de névoa salina – fabricante *Bass*.

FONTE – LAB. FIAT



FIGURA 72 – Detalhe do interior da câmara com os corpos de prova posicionados antes do ensaio.

FONTE – LAB. FIAT





FIGURA 73 – Detalhe do interior da câmara com os corpos de prova posicionados após o ensaio  
FONTE – LAB. FIAT

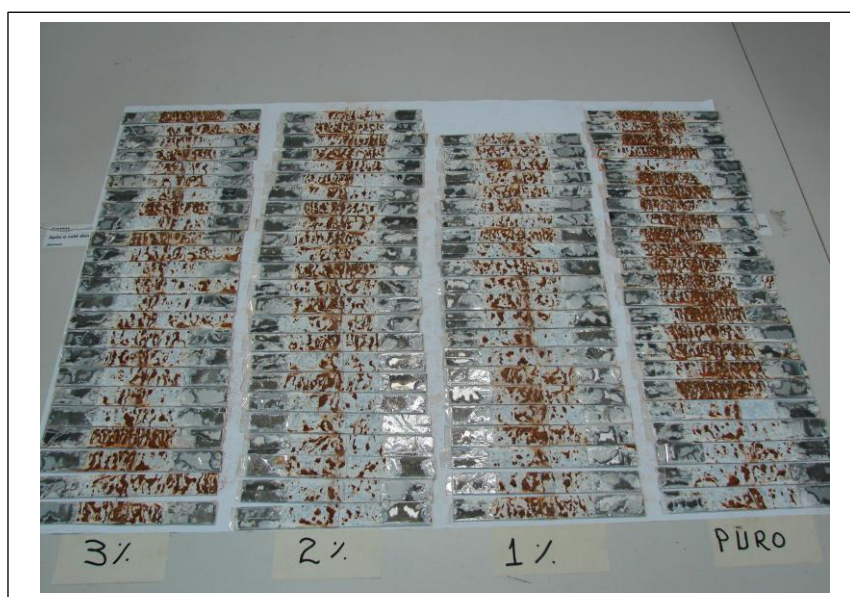


FIGURA 74 – Corpos de prova após o ensaio de névoa salina.  
FONTE – LAB. FIAT

Após a retirada dos corpos de prova, procederam-se os ensaios de cisalhamento aparente à temperatura ambiente, conforme prescrito no item 3.7.1.

### 3.7.3 Ensaio de Cisalhamento Aparente após 500 horas em Câmara Úmida

Os corpos de prova foram submetidos a 500 horas de exposição em um ambiente com temperatura

a e umidade controlada conforme o prescrito na norma FIAT 50184 – 12 (2012). É um método de ensaio comumente empregado para realizar provas ambientais destinadas a evidenciar eventual decaimento das características físicas e/ou funcionais do material.

O equipamento produz uma atmosfera saturada de umidade compreendida entre 95 a 100% com condensação contínua sobre os corpos de prova conforme FIG.75. Tal equipamento é constituído de uma câmara construída em material resistente à corrosão com uma porta estanque. O sistema de exposição dos corpos de prova permite que suas faces permaneçam expostas, e sobre estas não ocorra o gotejamento da umidade condensada. O aquecimento da água desmineralizada contida na câmara é regulado por um termostato e as temperaturas por termômetros com precisão de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . A câmara contém, também, um dispositivo que mantém constante o nível de água e uma circulação de ar constante em seu interior. Os corpos de prova são dispostos na câmara de modo que não façam contato entre si e com as paredes da câmara. A temperatura do ensaio é de  $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Nas FIGS. 76 e 77 são mostrados os corpos de prova durante o ensaio e após sua retirada da câmara.



FIGURA 75 – Vista geral da câmara úmida – fabricante *Corrotest CE300*

FONTE – LAB.FIAT



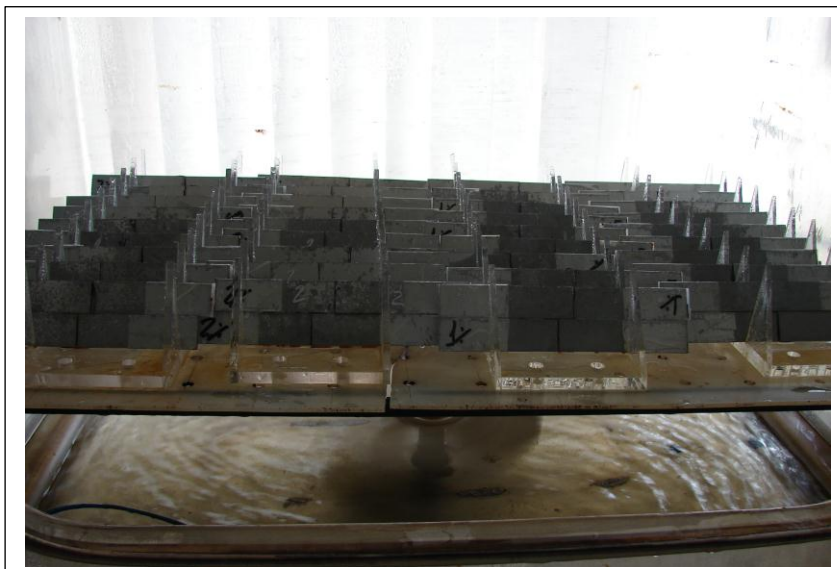


FIGURA 76 – Detalhe do interior da câmara com os corpos de prova durante o ensaio  
 FONTE – LAB.FIAT

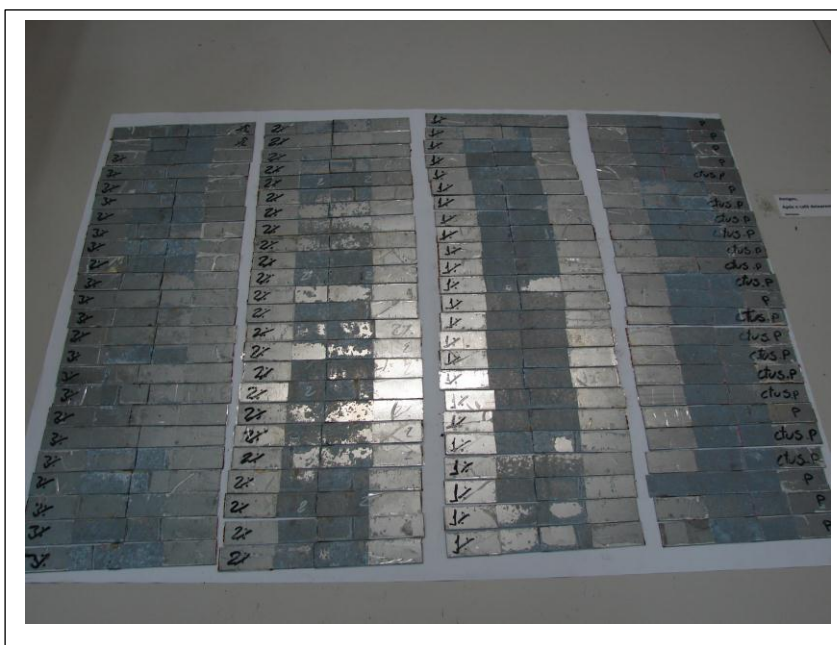


FIGURA 77 – Corpos de prova após exposição em câmara úmida  
 FONTE – LAB.FIAT

Após a retirada dos corpos de prova, procederam-se os ensaios de cisalhamento aparente à temperatura ambiente conforme prescrito no item 3.7.1.

#### 3.7.4 Ensaio de Cisalhamento Aparente após 500 horas a 100°C

Os corpos de prova foram acondicionados em estufa por 500 horas a uma temperatura de  $100 \pm 2$  °C com umidade relativa máxima de 20%. O objetivo aqui foi o de avaliar o efeito da

degradação térmica nas características físicas e/ou funcionais do material. Após a retirada dos corpos de prova da estufa e acondicionamento à temperatura ambiente por duas horas, procederam-se os ensaios de cisalhamento aparente conforme prescrito no item 3.7.1.

### 3.7.5 Ensaios de Cisalhamento Aparente a 80°C

O corpo de prova foi inserido em uma estufa previamente ajustada para a temperatura de  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  acoplada a máquina de tração, após sua colocação nas garras da máquina foi mantido nesta temperatura por dois minutos para o equilíbrio e finalmente ensaiado. Utilizou-se a máquina de tração *Instron* modelo 5867R com célula de carga de 30 kN a uma velocidade de  $12 \pm 2$  mm/min. O deslocamento medido durante o ensaio foi aquele dado pelo extensômetro interno da máquina, que mede o deslocamento da travessa superior. As FIGS. 78 a 80 mostram a estufa utilizada com método de aquecimento de convecção forçada, capacidade de até  $350^\circ\text{C}$  e precisão de  $\pm 2^\circ\text{C}$  e seu interior.

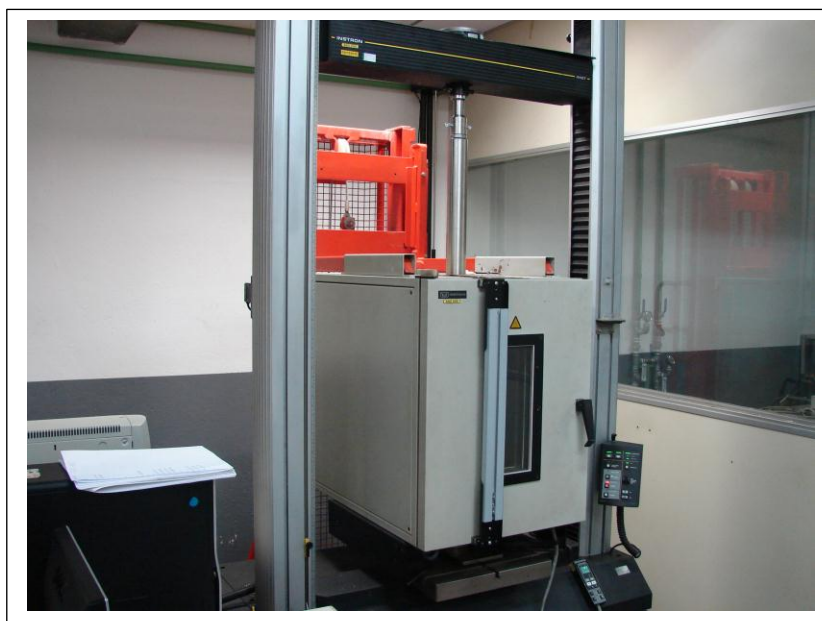


FIGURA 78 – Vista geral da estufa Instron acoplada à máquina de tração  
FONTE – LAB.FIAT

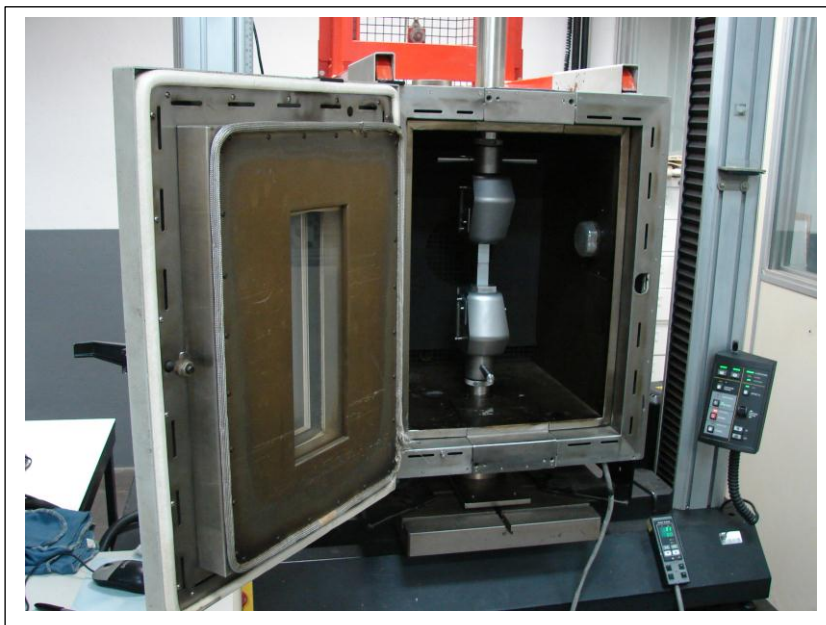


FIGURA 79 – Detalhe do interior da estufa Instron acoplada a máquina de tração  
FONTE – LAB.FIAT



FIGURA 80 – Detalhe do controle de temperatura da estufa.  
FONTE – LAB.FIAT

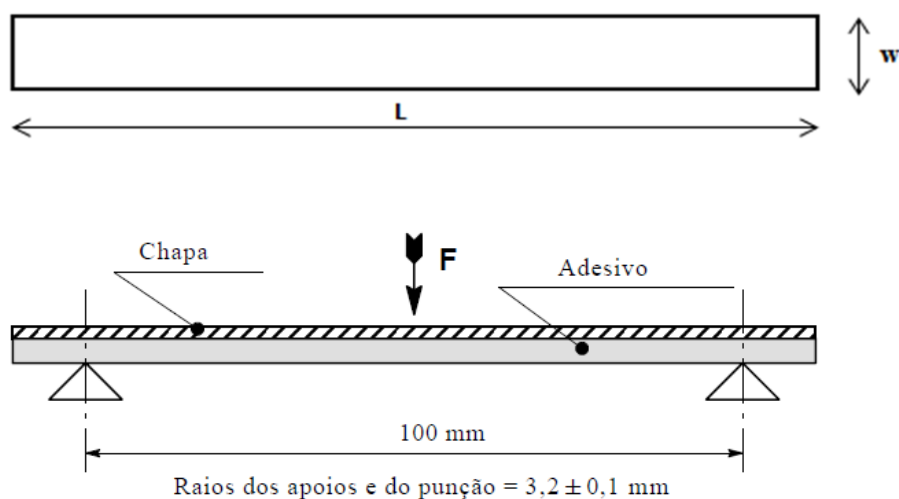
### 3.8 Ensaios de verificação da capacidade de enrijecimento

Adesivos são também utilizados para aumentar a rigidez local de painéis em chapas de aço de carroceria. Para verificação desta característica, o nanoadesivo foi aplicado em corpos de

prova oleados conforme prescrito no item 3.1.2 e de acordo com as dimensões mostradas na FIG.81. A espessura de nanoadesivo aplicada sobre o corpo de prova variou de 0,6 a 0,7 mm. Em seguida foram curados em estufa de circulação de ar forçada com fluxo laminar com temperatura controlada através de um controlador microprocessado com utilização de um sensor tipo Pt 100 e resolução de 0,1°C. A temperatura foi aquela de  $160 \pm 2^\circ\text{C}$  por 20 minutos e resfriamento até a temperatura ambiente por duas horas conforme FIGS. 82 a 84.

Os corpos de prova foram ensaiados à flexão, utilizando-se a máquina de tração *Instron* modelo 5867R com célula de carga de 30 kN a uma velocidade de 5 mm/min. A carga tomada foi aquela correspondente a uma flecha de 5,0 mm. O deslocamento medido durante o ensaio foi aquele dado pelo extensômetro interno da máquina que mede o deslocamento da travessa superior. O ensaio obedeceu à norma Fiat 9.55665 – 11 (2005). As FIGS. 85 a 87 mostram detalhes do ensaio.

Esta avaliação da capacidade de enrijecimento é feita a partir da rigidez à flexão, comparando-se a resistência do corpo de prova sem o nanoadesivo e a resistência do corpo de prova com o nanoadesivo. O resultado é dado em quantas vezes a aplicação do nanoadesivo aumenta a rigidez do conjunto.



$$L = 200,0 \text{ mm} \quad - \quad w = 25,0 \text{ mm}$$

FIGURA 81 – Dimensões e esquema de montagem para o ensaio de flexão em corpo de prova (NORMA FIAT 955665 – 2005).



FIGURA 82 – Estufa do fabricante *Ethik Technology* usada para o processo de cura  
FONTE – LAB.FIAT



FIGURA 83 – Detalhe do controlador de temperatura.  
FONTE – LAB.FIAT

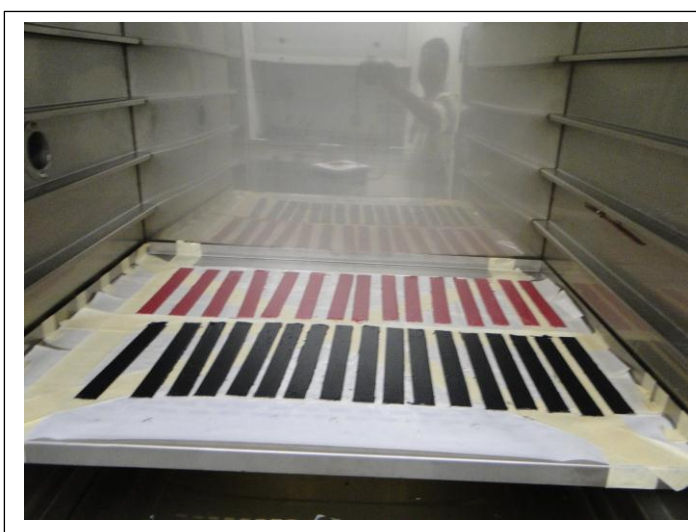


FIGURA 84 – Detalhe do interior da estufa com os corpos de prova para flexão  
FONTE – LAB.FIAT



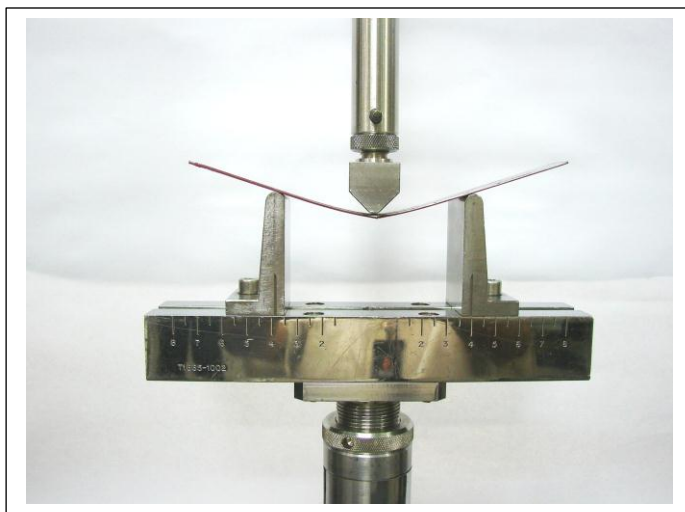


FIGURA 85 – Ensaio de flexão em três pontos máquina de tração *Instron*

FONTE – LAB.FIAT

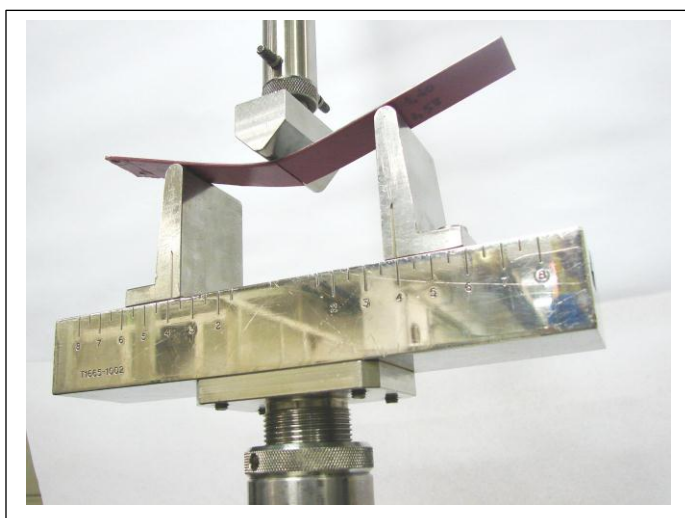


FIGURA 86 – Detalhe da ruptura do adesivo

FONTE – LAB. FIAT

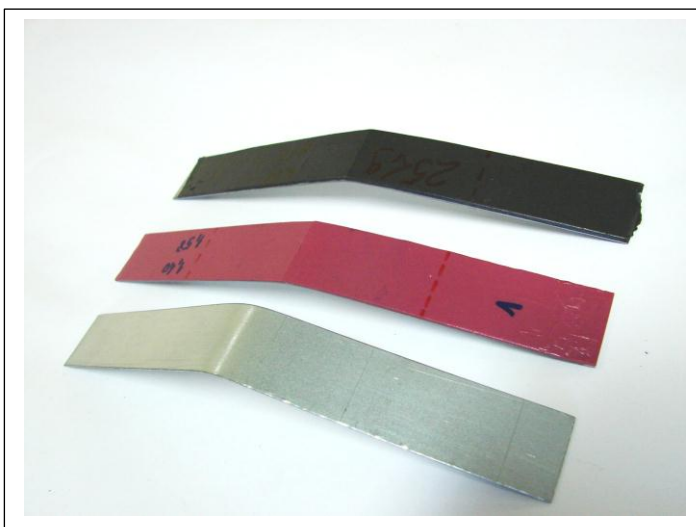


FIGURA 87 – Corpos de prova chapa nua, adesivo AZN puro e adesivo AZN com 3% de nanografite após ensaios de flexão

FONTE – LAB.FIAT

### 3.9 Caracterização Estrutural

Os métodos de caracterização estrutural são fundamentais para a compreensão das estruturas dos nanocompósitos e, por sua vez, das suas propriedades e de seu desempenho. Para este trabalho, a fim de se avaliar o grau e o nível de dispersão das nanopartículas na matriz epóxi e análise das superfícies de fratura dos corpos de prova, foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX).

#### 3.9.1 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é tipicamente usada para gerar topografias de superfície de amostras condutivas. Na amostra para observação, faz-se necessária a aplicação de uma fina camada de material condutivo. A técnica permite a varredura da superfície da amostra com um feixe de elétrons de alta energia. Os elétrons excitam os átomos próximos à camada superficial da amostra produzindo sinais que contém informações sobre morfologia da superfície, composição química e orientação cristalográfica. Essa técnica apresenta a vantagem de ser constituída de procedimentos simples para preparação da amostra (GAN, 2012). As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo XL 30 da marca Phillips nos Laboratórios da Fiat Automóveis.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) usa um feixe de elétrons de altíssima potência passando através de uma amostra ultrafina. O feixe interage com a amostra e uma imagem é gerada a partir da interação dos elétrons transmitidos através da amostra. A interpretação do contraste das imagens do MET depende da ampliação. Em baixas ampliações, o contraste da imagem é devido à absorção dos elétrons no material. Dessa forma, a espessura e a composição do material determinam o contraste da imagem. Em altas ampliações, a formação do contraste das imagens é mais complicada por causa das interações de ondas complexas que modulam a intensidade da imagem. Para a análise da imagem, são necessários conhecimentos de difração de elétrons. A técnica permite gerar informação da composição química, orientação cristalográfica, estrutura eletrônica etc. Quando comparado com o MEV, o microscópio eletrônico de transmissão exige procedimentos mais complexos para preparação da amostra (GAN, 2012). A preparação das amostras para as análises, bem

como as avaliações, foram realizadas nos microscópios modelos SpiritBiotwin FEI - 120kV e SuperTwin FEI - 200 kV no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

### 3.9.2 Caracterização Morfológica por Difração de Raios X

A Difração por Raios X permite a medição do distanciamento entre planos atômicos a partir da incidência de um feixe de raios X sobre a amostra do material e consequente fenômeno da difração. A difração de raios X foi realizada em amostras curadas nas condições de adesivo puro, com adição de 1%, 2% e 3% para avaliar a estrutura e o grau de expansão e esfoliação das partículas de nanografite no adesivo.

O ensaio foi realizado utilizando-se um difratômetro de raios X marca Rigaku Ultima<sup>+</sup>, com radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), monocromador no feixe secundário, velocidade  $0,05^\circ/3s$ , varredura de  $5^\circ$  a  $100^\circ$ . O equipamento identifica os picos que caracterizam o material e indica o espaçamento  $d$  entre eles. Segundo Ray e Okamoto (2003), a equação de *Bragg* estabelece uma relação entre o ângulo de difração, a intensidade dos raios e a distancia entre os planos que a originaram. Ela tem sido amplamente utilizada para verificação do espaçamento  $d$  entre as camadas e planos atômicos de nanopartículas lamelares (KOO, 2006).

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

O espectro dos raios X permite uma análise quantitativa do material, pois a intensidade do pico do componente é proporcional à sua quantidade na amostra (devendo ser corrigida, apenas, devido à absorção). Considera-se como uma grande vantagem a possibilidade de identificação da quantidade das espécies químicas presentes e não apenas dos elementos químicos, o que não é possível através da análise química via úmida. Além disso, o espalhamento de fundo do espectro (*background*) fornece informação sobre a quantidade de fase não cristalina presente.

### 3.9.3 Determinação da densidade e tamanho de poros

Foi utilizada a técnica de picnometria de gás hélio, com a qual a densidade real de materiais sólidos é obtida utilizando-se o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluidos e a técnica de expansão de gás. Idealmente, um gás é utilizado como fluido de deslocamento, uma vez que penetra nos poros mais finos, garantindo assim a máxima precisão. Por esta razão, o



gás hélio é utilizado devido a sua pequena dimensão atômica que permite a entrada em vazios e poros da ordem de  $2 \text{ \AA}$  ( $2 \times 10^{-10} \text{ m}$ ). Foram ensaiadas amostras do adesivo puro e do adesivo com adição de 3% de nanografite e para tal procedimento foi utilizado o equipamento Ultracycrometer 1000 da Quantachrome.

A porosimetria por intrusão de mercúrio consiste no estudo da distribuição do tamanho dos poros baseada na medida do volume de mercúrio que se acumula nos poros de uma amostra seca em função da pressão aplicada. Utilizou-se o equipamento Aminco Modelo 5000 psi – USA, pressão máxima de 5000 psi, possibilitando a determinação de poros na faixa de 0,035 a 100 microns. Os ensaios foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)

### 3.9.4 Caracterização térmica

#### 3.9.4.1 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi analisada a partir da termogravimetria (TG) utilizando-se um analisador térmico Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer – TA Instruments. As análises foram realizadas em amostras a partir da temperatura ambiente até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Foi utilizada uma atmosfera inerte de nitrogênio. Como parâmetro de avaliação do comportamento da estabilidade térmica, utilizou-se a temperatura na qual o material perdeu 5% de sua massa ( $T_{5\%}$ ).

#### 3.9.4.2 Ensaio Termodinâmico-mecânico

A análise termodinâmico-mecânica mede a resposta de um determinado material a uma deformação oscilatória como função da temperatura. Os resultados de DTMA são compostos de três parâmetros: o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) e a razão ( $E'/E''$ ) ou  $\tan \delta$ , útil para determinar a ocorrência de transições de mobilidade molecular, tais como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (JOSEPH et al, 2003; RAY e OKAMOTO, 2003).

Esta técnica fornece informações a respeito do módulo elástico ( $E'$ ) do módulo de dissipação viscosa ( $E''$ ) e do amortecimento mecânico ou atrito interno ( $\tan \delta = E''/E'$ ) de um material

quando sujeito a uma solitação dinâmica. Uma das utilizações mais comuns da técnica ocorre na determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica, e, também, à temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). Essas temperaturas de transição podem ser definidas através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) como uma função da temperatura.

Nesse tipo de ensaio, o polímero é submetido a uma deformação oscilatória, de pequena amplitude. A amplitude aplicada deve ser pequena, para se garantir que as medidas sejam realizadas dentro do regime de viscoelasticidade linear. Pode-se realizar o ensaio variando-se a temperatura e fixando-se a frequência de oscilação, ou então manter a temperatura constante e variar a frequência de oscilação da deformação no decorrer do ensaio. A primeira condição foi utilizada nesta análise.

Os polímeros exibem comportamento viscoelástico, ou seja, apresentam uma parcela de resposta elástica e outra viscosa a solitações mecânicas. Quando esses materiais são submetidos a uma deformação ou tensão oscilatória de pequena amplitude, a resposta a essa solitação será também oscilatória e de mesma frequência da solitação imposta. Entretanto, a resposta não estará em fase com a solitação, devido à parcela viscosa do polímero. Considerando o caso em que a tensão no polímero oscile de maneira senoidal, tem-se a seguinte relação:

$$\sigma_{yx}(t) = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (3.2)$$

Nessa equação,  $\sigma_0$  é a amplitude da tensão e  $\omega$  é a frequência. A deformação oscilará com a mesma frequência, mas será defasada por um ângulo de fase  $\delta$ :

$$\varepsilon_{yx}(t) = \varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} \quad (3.3)$$

Estabelecendo-se uma relação entre a tensão e a deformação na tração, determina-se uma outra grandeza chamada módulo complexo em tração,  $E^*$ .

$$E^* = \left[ \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \right] + i \left[ \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \right] \quad (3.4)$$

sendo que:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad \text{e} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (3.5)$$

Esses termos que compõem o módulo  $E^*$  são denominados: módulo de armazenamento em tração ( $E'$ ), que corresponde ao comportamento da fase elástica do material, e o módulo de perda em tração ( $E''$ ) que reflete o comportamento viscoso do material.

As amostras foram ensaiadas conforme a norma ASTM E 1640:2009 – “*Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis*”. Os ensaios foram realizados em modo *single cantilever* com uma amplitude de 15 $\mu\text{m}$ , a 1Hz, de -100 °C até 200 °C, com razão de aquecimento de 3 °C/min e deformação constante de 1%. O equipamento empregado foi um DMA Q800 da TA Instruments. Os ensaios foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

### 3.10 Análise estatística

Para análise estatística dos resultados de cisalhamento aparente e capacidade de enrijecimento foi utilizado Software Excel. Foram calculadas as médias, o desvio padrão e o valor-p para os resultados destes ensaios. Para isso utilizou-se a análise de variância ANOVA com intervalo de confiança de 95%. Os valores-p abaixo de 0,05 para cada comparação entre as médias, indica haver diferença estatística significativa entre os parâmetros testados. Para comparação entre as médias utilizou-se o teste de *Tukey*. O teste de *Tukey* permite estabelecer a diferença mínima significativa (dms), ou seja, a menor diferença de médias de amostras que deve ser tomada como estatisticamente significativa, em determinado nível, neste estudo foi escolhido nível de 5%.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização mecânica através dos ensaios de cisalhamento aparente

#### 4.1.1 Ensaio de Cisalhamento Aparente a Temperatura ambiente

Nesta etapa inicial para o material dispersado no misturador *Sigma Mixer*, não foram verificadas diferenças significativas nas médias entre as adições de 0,25% até 2% e entre adesivo puro e 0,50%. As diferenças significativas entre as médias foram aquelas para o adesivo puro e adições de 0,25%, 1%, 2% e 3%. Destaca-se a concentração de 3% e o adesivo puro. Verifica-se um aumento na resistência ao cisalhamento de 14,4% entre a concentração de 3% e o adesivo puro tal qual fornecido para aplicação. A TABELA 13 mostra os resultados encontrados para os ensaios. Todas as rupturas foram do tipo adesivas.

TABELA 13

Resultados de cisalhamento aparente

Resistência ao Cisalhamento Aparente						
Equipamento		Processo de Mistura				
		<i>Sigma Mixer</i>				
Tempo de Mistura		1 Hora				
% de Adição Nanografite →	ADESIVO PURO	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00
Nº C.P →	42	15	31	17	16	31
Mínimo (N/mm <sup>2</sup> )	4,88	4,78	5,56	5,15	5,10	6,90
Máximo (N/mm <sup>2</sup> )	10,40	9,09	10,24	8,39	9,25	12,62
Média (N/mm <sup>2</sup> )	8,54	7,05	7,79	7,30	7,06	9,77
Desvio	1,46	1,33	1,15	0,90	1,30	1,25

FONTE: AUTOR

A TABELA 14 apresenta o Teste de Tukey para os resultados entre os grupos de cisalhamento. No ANEXO B é mostrado a planilha do cálculo estatístico.

TABELA 14

Análise de comparação entre os percentuais de adição

3%-Puro	Significativo
3%-0,50%	Significativo
3%-1%	Significativo
3%-2%	Significativo
3%-0,25%	Significativo
Puro - 0,50%	Não Significativo
Puro - 1%	Significativo
Puro - 2%	Significativo
Puro - 0,25%	Significativo
0,50% - 1%	Não Significativo
0,50% - 2%	Não Significativo
0,50% - 0,25%	Não Significativo
1%-2%	Não Significativo
1%-0,25%	Não Significativo
2%-0,25%	Não Significativo

FONTE: AUTOR

O processo de dispersão *Sigma Mixer* não demonstrou uma contribuição efetiva em termos de aumento de resistência mecânica com o aumento das adições até 2%, sendo notado somente um aumento com adição de 3%, o que indicou um caminho de pesquisa para adições em torno deste valor.

Como o objetivo fundamental foi o de buscar a máxima resistência ao cisalhamento do adesivo e com os resultados deste primeiro experimento partiu-se para preparar amostras com um novo processo de dispersão utilizando o equipamento chamado *Grease Worker*.

Foram então preparadas amostras com 3% de nanografite em peso nas condições de tempo de 1 hora de trabalho da mistura (adesivo + nanografite 3%), de 2, 3 e de 4 horas de trabalho no equipamento *Grease Worker*. O intuito foi o de descobrir com segurança qual o melhor tempo de trabalho da mistura e seus resultados de testes de cisalhamento aparente. Ainda assim buscando avaliar se a resistência ao cisalhamento aparente sofreria um aumento com adição maior que 3%, foi preparado e testado a condição de 4% em 2 horas de trabalho.

Das análises dos resultados não foram verificadas diferenças significativas entre as médias dos tempos de dispersão utilizados conforme TABELAS 15 e 16.

Mesmo tendo se verificado um resultado ligeiramente superior na condição de 3% de adição e 1 hora de trabalho no equipamento *Grease Worker*, em função do número reduzido de amostras testadas, por se tratar de um processo de dispersão novo para esta aplicação e o caráter inovador do tema optou-se em trabalhar na condição de 3% por 2 horas de trabalho em função da robustez dos resultados devido ao número de ensaios realizados.

A TAB.15 apresenta os resultados encontrados e a TABELA 16 o Teste de Tukey para os resultados entre os grupos de cisalhamento.

TABELA 15  
Resultados de cisalhamento aparente

Equipamento		Processo de Mistura				
		<i>Grease Worker</i>				
Tempo de Mistura		1 Hora	2 Horas	3 Horas	4 Horas	2 Horas
% de Adição Nanografite →	ADESIVO PURO	3,00	3,00	3,00	3,00	4,00
Nº C.P →	42	12	40	7	7	42
Mínimo (N/mm <sup>2</sup> )	4,88	11,11	9,47	9,12	10,85	9,39
Máximo (N/mm <sup>2</sup> )	10,40	12,99	12,72	12,74	12,29	12,67
Média (N/mm <sup>2</sup> )	8,54	12,04	11,41	11,11	11,63	11,33
Desvio	1,46	0,48	0,86	1,22	0,43	0,91

FONTE: AUTOR

TABELA 16  
Análise de comparação entre os tempos de mistura

1 Hora - 4 Horas	Não Significativo
1 Hora - 2 Horas	Não Significativo
1 Hora - 3 Horas	Não Significativo
4 Horas - 2 Horas	Não Significativo
4 Horas - 3 Horas	Não Significativo
2 Horas - 3 Horas	Não Significativo

FONTE: AUTOR

Das análises verificam-se também resultados similares em termos de resistência ao cisalhamento para a condição 3% por 2 horas comparado com condição 4% por 2 horas.

Indicando não ser vantajoso adições maiores que 3%, além disso foi observado para a adição de 4% de nanografite que a sua consistência aumenta muito tornando-se difícil a aplicação do nanoadesivo sobre o corpo de prova.

A FIG. 88 apresenta um gráfico típico dos ensaios de cisalhamento realizados e a FIG. 89 vista panorâmica de parte dos corpos de prova testados.

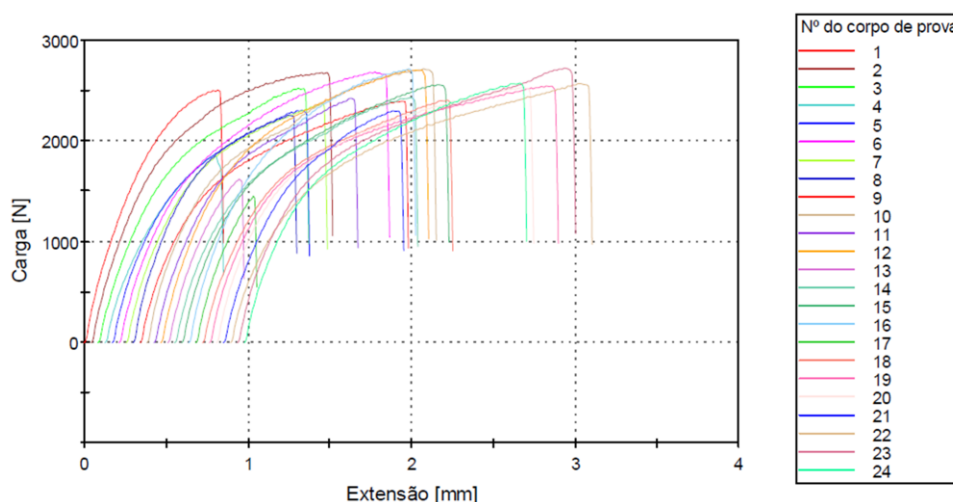


FIG.88 – Gráfico típico de cisalhamento aparente neste caso para a condição AZN Puro

FONTE – LAB.FIAT

Buscando também avaliar a influência do processo de dispersão sobre o adesivo AZN puro, o mesmo foi preparado por 2 horas no *Grease Worker* e comparado com o adesivo AZN puro tal qual condição de fornecimento para a linha de produção. Os ensaios de cisalhamento e as análises estatísticas não revelaram haver diferenças significativas, ou seja, o processo de dispersão não teve influência sobre a resistência ao cisalhamento. A Tabela 17 mostra os resultados encontrados. Foi verificada comparativamente, uma variação na consistência do adesivo trabalhado por 2 horas, tornando-se mais fácil sua aplicação sobre a superfície do corpo de prova.

TABELA 17  
Resultados de cisalhamento aparente

Equipamento		Processo de Mistura	
		Grease Worker	
Tempo de Mistura		2 Horas	
% de Adição Nanografite →	ADESIVO PURO TAL QUAL	ADESIVO PURO	
Nº C.P →	42	23	
Mínimo (N/mm <sup>2</sup> )	4,88	4,71	
Máximo (N/mm <sup>2</sup> )	10,40	11,28	
Média (N/mm <sup>2</sup> )	8,54	9,02	
Desvio	1,46	1,6	

FONTE: AUTOR

O nanoadesivo na condição de 3% trabalhado por 2 horas no *Grease Worker* apresentou um aumento de 33,6% na média se comparado como adesivo puro na condição tal qual de entrega (11,41 N/mm<sup>2</sup> contra 8,54 N/mm<sup>2</sup>).



FIG.89 – Corpos de prova de cisalhamento testados. FONTE – LAB.FIAT



A partir destes resultados e conclusões iniciais partiu-se para a etapa definitiva nas seguintes condições fixadas:

- Dispersão do nanoadesivo no equipamento *Grease Worker* por 2 horas;
- Avaliação das concentrações de 1% , 2% , 3% e do adesivo puro;
- Testes de resistência ao cisalhamento aparente em várias condições de intemperismo ou envelhecimento;
- O adesivo de comparação será aquele tal qual fornecimento para a linha de produção, doravante denominado adesivo puro ou AZN puro.

Das concentrações de 1% , 2% , 3% e do adesivo puro testados a temperatura ambiente foram obtidos os seguintes resultados conforme TAB. 18 e 19.

TABELA 18  
Resultados de cisalhamento aparente

<b>CISALHAMENTO - T.A</b>				
CONCENTRAÇÃO	AZN Puro	1%	2%	3%
Nº C.P	66	20	22	54
Mínimo (N/mm <sup>2</sup> )	4,88	6,90	6,42	9,24
Máximo (N/mm <sup>2</sup> )	10,40	10,12	10,56	12,72
Média (N/mm <sup>2</sup> )	8,52	7,97	8,83	11,05
Desvio	1,35	0,82	1,01	1,00

FONTE: AUTOR

A melhor concentração verificada foi para 3% em comparação ao adesivo puro com médias significativas, verifica-se um aumento na resistência ao cisalhamento de 29,7%. A TAB. 19 mostra o resultado do teste de *Tukey* para as médias.

TABELA 19

Análise de comparação entre as concentrações

3%- 2%	Significativo
3% - Puro	Significativo
3% - 1%	Significativo
2%-Puro	Não Significativo
2%-1%	Não Significativo
Puro - 1 %	Não Significativo

FONTE: AUTOR

#### 4.1.2 Ensaio de Cisalhamento Aparente após 500 horas Névoa Salina

Os resultados dos ensaios de cisalhamento aparente após 500 horas de névoa salina são mostrados na TAB. 20. A TAB.21 mostra o resultado do teste de *Tukey* para as médias.

TABELA 20

Resultados de cisalhamento aparente

<b>CISALHAMENTO - APÓS 500 HORAS NÉVOA SALINA</b>				
CONCENTRAÇÃO	AZN PURO	1%	2%	3%
Nº C.P	24	22	24	24
Mínimo (N/mm <sup>2</sup> )	2,67	3,64	4,97	5,01
Máximo (N/mm <sup>2</sup> )	6,90	7,35	6,97	9,34
Média (N/mm <sup>2</sup> )	5,43	5,26	5,81	6,75
Desvio	1,05	0,88	0,53	1,22

FONTE: AUTOR

O melhor resultado em termos de tensões médias foi aquele com a concentração de 3% de nanografite se comparado com o adesivo puro submetido ao ensaio de névoa salina. O nanoadesivo com concentração de 3% suportou 24,31% a mais de carga do que aquele com adesivo puro.

A partir da análise de variância e teste de *Tukey* foram verificadas diferenças significativas entre os grupos Puro e 3%, 3% e 1% e 3% e 2%; significando dizer que o aumento do teor de nanografite favoreceu ao aumento da resistência ao cisalhamento. Para as concentrações entre os grupos Puro e 1%, 2% e 1%, 2% e Puro não foram verificadas diferenças significativas em termos de resistência ao cisalhamento a partir do aumento da concentração de nanografite.

TABELA 21

Análise de comparação entre as concentrações

3%- 2%	Significativo
3% - Puro	Significativo
3% - 1%	Significativo
2%-Puro	Não Significativo
2%-1%	Não Significativo
Puro - 1 %	Não Significativo

FONTE: AUTOR

Foi verificada uma redução na tensão média de cisalhamento de 36,4% de corpos de prova que foram submetidos à névoa salina em comparação àqueles que não passaram pela névoa salina na condição de adesivo Puro. Já na concentração de 3%, foi verificada uma redução na tensão média de cisalhamento de 38,9% de corpos de prova que foram submetidos à névoa salina em comparação àqueles que não passaram pela névoa salina. Apesar de ter demonstrado ser um ensaio de intemperismo bastante severo, ainda assim adição de nanografite na concentração de 3% apresentou resultados superiores em 24,3% com relação àqueles com adesivo Puro submetidos à mesma névoa salina.

#### 4.1.3 Ensaio de Cisalhamento Aparente após 500 horas Câmara Úmida

Neste tipo de ensaio o melhor resultado em termos de tensões médias foi novamente para a concentração de 3% de nanografite se comparado ao adesivo Puro submetido ao ensaio de câmara úmida. O adesivo com a concentração de 3% suportou 29,9% a mais de carga do que aquele com adesivo Puro. TABELA 22.

TABELA 22  
Resultados de cisalhamento aparente

<b>CISALHAMENTO - APÓS 500 HORAS CÂMARA ÚMIDA</b>				
CONCENTRAÇÃO	AZN PURO	1%	2%	3%
Nº C.P	24	24	24	24
Mínimo (N/mm <sup>2</sup> )	4,34	5,34	5,33	6,37
Máximo (N/mm <sup>2</sup> )	7,97	8,11	8,48	10,12
Média (N/mm <sup>2</sup> )	6,39	6,44	6,49	8,30
Desvio	0,85	0,69	0,73	0,99

FONTE: AUTOR

A partir da análise de variância e teste de *Tukey* foram verificadas diferenças significativas entre os grupos Puros e 3%, 3% e 1% e 3% e 2%; o que permite afirmar que o aumento do teor de nanografite favoreceu ao aumento da resistência ao cisalhamento. Para as concentrações entre os grupos Puro e 1%, 2% e 1%, 2% e Puro não foram verificadas diferenças significativas em termos de resistência ao cisalhamento a partir do aumento da concentração de nanografite. TABELA 23.

Foi verificada uma redução na tensão média de cisalhamento de 25,0% de corpos de prova que foram submetidos à câmara úmida em comparação àqueles que não passaram pela mesma na condição de adesivo Puro. Na concentração de 3%, foi verificada uma redução na tensão média de cisalhamento de 24,9% de corpos de prova que foram submetidos à câmara úmida em comparação àqueles que não passaram pela mesma. Apesar da agressividade do ensaio, a adição de nanografite na concentração de 3% apresentou resultados superiores em 29,9% com relação àqueles com adesivo Puro submetidos à mesma câmara úmida.

TABELA 23

Análise de comparação entre as concentrações

3% - 2%	Significativo
3% - 1%	Significativo
3% - puro	Significativo
2% - 1%	Não Significativo
2% - puro	Não Significativo
1% - puro	Não Significativo

FONTE: AUTOR

4.1.4 Ensaio de Cisalhamento Aparente após 500 horas a 100°C

Os resultados dos ensaios de cisalhamento aparente após 500 horas a 100°C são dados na TAB. 22 e na TAB.25 mostra o resultado do teste de *Tukey*.

TABELA 24

Resultados de cisalhamento aparente

CISALHAMENTO - APÓS 500 HORAS a 100 °C				
CONCENTRAÇÃO	AZN PURO	1%	2%	3%
N° C.P	20	20	20	20
Mínimo (N/mm <sup>2</sup> )	4,95	4,45	5,24	6,16
Máximo (N/mm <sup>2</sup> )	7,71	6,58	7,74	9,31
Média (N/mm <sup>2</sup> )	6,35	5,48	6,56	8.15
Desvio	0,66	0,66	0,61	0,90

FONTE: AUTOR

TABELA 25

Análise de comparação entre as concentrações

3% - 2%	Significativo
3% - 1%	Significativo
3% - puro	Significativo
2% - 1%	Não Significativo
2% - puro	Não Significativo
1% - puro	Não Significativo

FONTE: AUTOR

O melhor resultado em termos de tensões médias foi novamente aquele com a concentração de 3% de nanografite se comparado com o adesivo Puro submetido ao mesmo ensaio. Nesta condição o nanoadesivo suportou 28,3% a mais de carga do que aquele Puro.

A partir da análise de variância e teste de *Tukey* foram verificadas diferenças significativas entre os grupos Puro e 3%, 3% e 1% e 3% e 2%; significando dizer que o aumento do teor de nanografite favoreceu ao aumento da resistência ao cisalhamento. Para as concentrações entre os grupos Puro e 1%, 2% e 1%, 2% e Puro não foram verificadas diferenças significativas em termos de resistência ao cisalhamento a partir do aumento da concentração de nanografite. (TABELA 25).

Foi verificada uma redução na tensão média de cisalhamento de 25,5% em corpos de prova que foram submetidos à 500 horas a 100°C em comparação àqueles que não passaram pela mesma na condição de adesivo Puro. Na concentração de 3%, foi verificado uma redução na tensão média de cisalhamento de 26,2% de corpos de prova que foram submetidos a 500 horas a 100°C em comparação aqueles que não foram submetidos a tal teste.

Em resumo, a FIG.90 mostra o efeito da adição do nanografite na resistência ao cisalhamento aparente nas várias condições a que as amostras foram submetidas e testadas a temperatura ambiente (T.A), câmara úmida (C.U), a 100°C e névoa salina (N.S). Dela verificamos claramente que a adição de nanografite promoveu o aumento da resistência ao cisalhamento aparente. A FIG.91 mostra a redução na resistência ao cisalhamento aparente a partir das condições em que as amostras foram submetidas e posteriormente testadas, a saber, 500hs a 100°C, 500hs de câmara úmida e 500hs de névoa salina. No gráfico a condição T.A (Temperatura Ambiente) significa resultados de cisalhamento a temperatura ambiente sem a submissão a nenhum tipo de teste de envelhecimento.

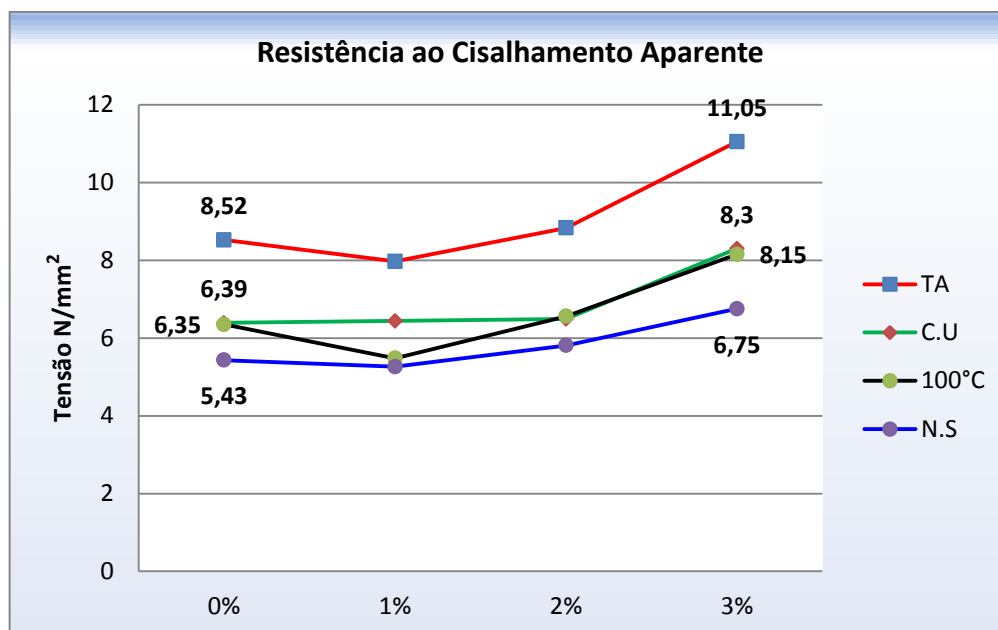


FIG.90 – Aumento da resistência ao cisalhamento aparente em função do % de adição de nanografite.

FONTE – AUTOR

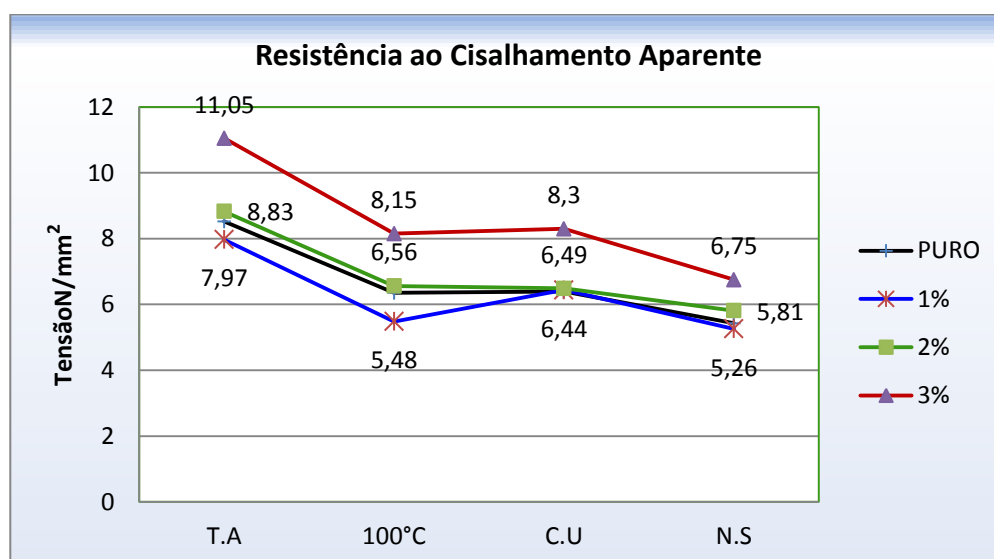


FIG.91 – Redução da resistência ao cisalhamento aparente em função da condição a que as amostras foram submetidas.

FONTE – AUTOR

A FIG.92 apresenta o aumento percentual da resistência ao cisalhamento aparente nas condições avaliadas em comparação ao adesivo puro submetido às mesmas condições.

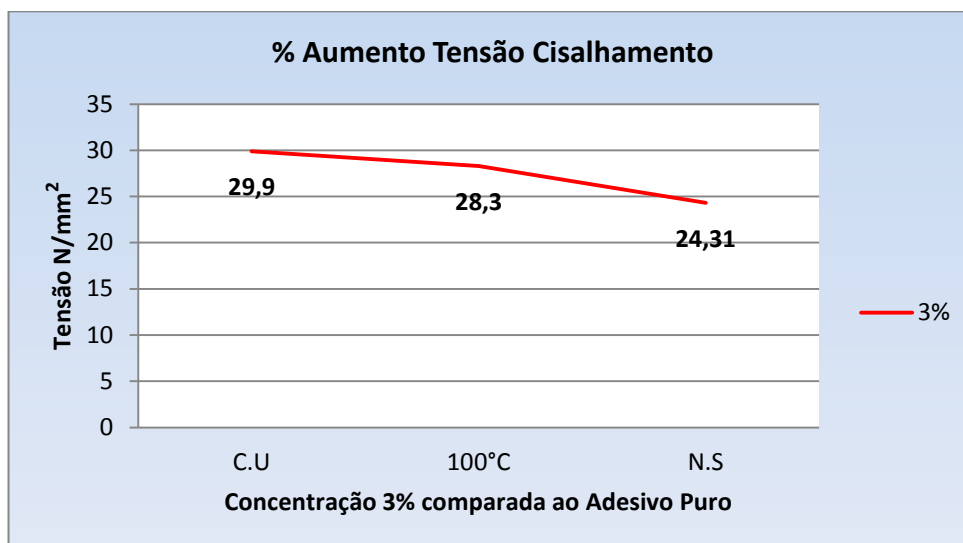


FIG.92 – Aumento percentual da resistência ao cisalhamento aparente  
 FONTE – AUTOR

A FIG.93 apresenta a redução percentual da resistência ao cisalhamento aparente nas condições avaliadas em comparação a concentração de 3% que não passou pelas provas de envelhecimento.

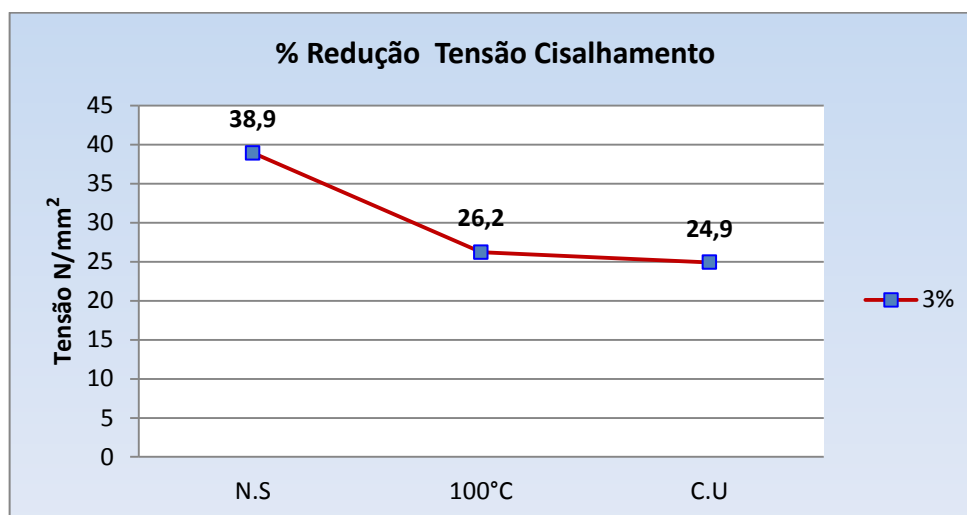


FIG.93 – Redução percentual da resistência ao cisalhamento aparente  
 FONTE – AUTOR



A FIG.94 apresenta a redução percentual da resistência ao cisalhamento aparente nas condições avaliadas em comparação ao adesivo puro que não passou pelas provas de intemperismo.

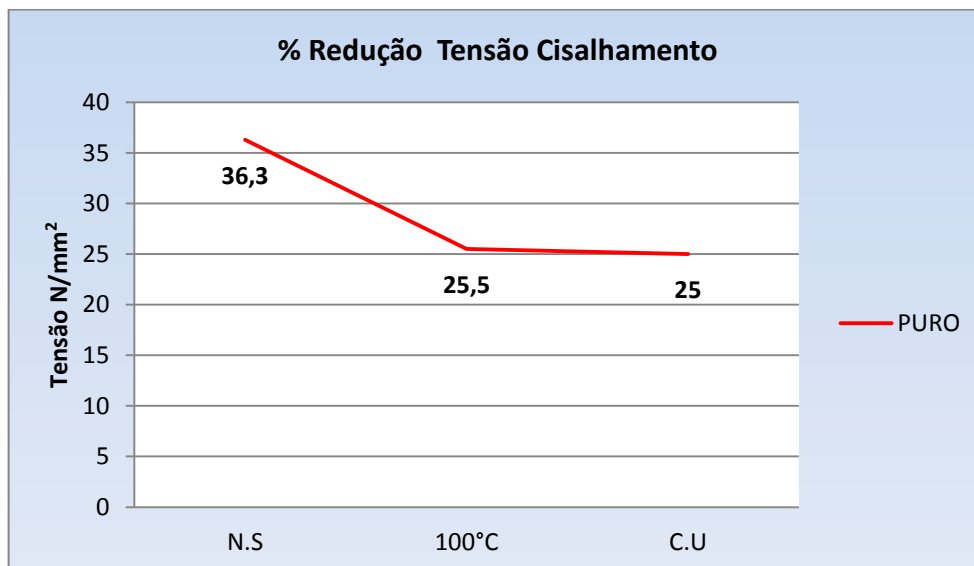


FIG.94 – Redução percentual da resistência ao cisalhamento aparente

FONTE – AUTOR

#### 4.1.5 Ensaio de Cisalhamento Aparente a 80 °C

As tensões médias encontradas apresentaram diferenças significativas através da análise de variância e especificamente através do teste de Tukey verificou-se que para as concentrações de Puro 80°C e 1%, Puro 80°C e 3%, 2% e 3% foram verificadas diferenças significativas ao passo que para as concentrações Puro 80°C e 2%, 2% e 1%, 1% e 3% não foram verificadas diferenças. TABELAS 26 e 27.

Quando se comparam os resultados obtidos a temperatura ambiente e os resultados obtidos a 80°C, verificam-se valores superiores para este último nas concentrações Puro, 1% e 2%. O melhor resultado foi aquele para a condição de 2%. Para a concentração de 3% estes resultados foram inferiores. No entanto, todos os resultados independente da concentração de nanografite utilizada foram superiores àqueles testados a temperatura ambiente a exceção da

condição de 3%. A maior variação foi de 34% na condição de 2% *versus* adesivo Puro.

TABELA 26  
Resultados de cisalhamento aparente a 80 °C

<b>CISALHAMENTO a 80°C</b>				
CONCENTRAÇÃO	AZN PURO	1%	2%	3%
Nº C.P	29	22	19	25
Mínimo (N/mm <sup>2</sup> )	9,68	9,57	10,49	8,95
Máximo (N/mm <sup>2</sup> )	13,09	12,39	12,89	12,12
Média (N/mm <sup>2</sup> )	11,98	10,96	11,42	10,49
Desvio	0,81	0,78	0,72	0,82

FONTE: AUTOR

TABELA 27  
Análise de comparação entre as concentrações

Puro - 2%	Não Significativo
Puro - 1 %	Significativo
Puro - 3%	Significativo
2% - 1%	Não Significativo
2% - 3%	Significativo
1% - 3%	Não Significativo

FONTE: AUTOR

Ao se comparar os ensaios realizados a 80°C nas concentrações de Puro, 1%, 2% e 3% com aqueles realizados a T.A todos apresentam médias diferentes pela análise estatística à exceção da condição 3% testado a T.A e 3% testado a 80°C indicando que a temperatura não influenciou a resistência ao cisalhamento neste caso. A FIG. 95 mostra esta variação de acordo com os testes realizados.

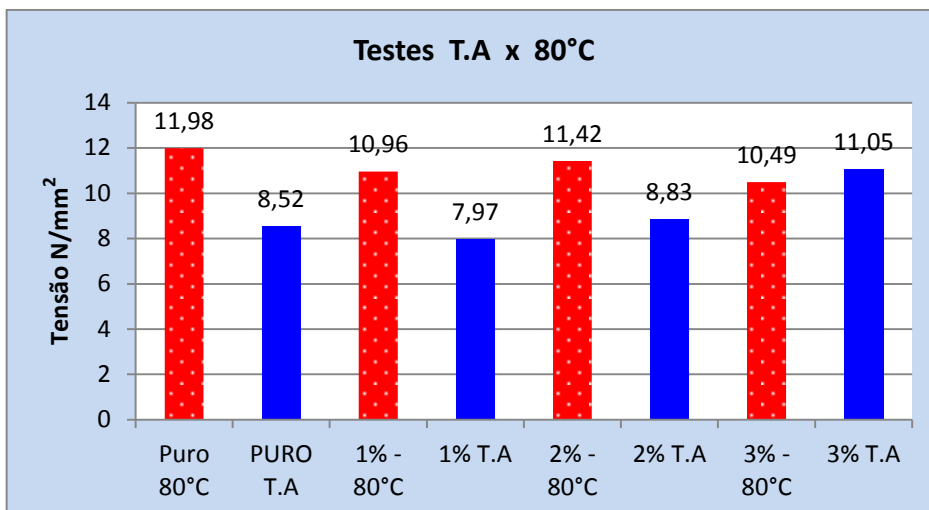


FIG.95– Comparativo de testes realizados a T.A e a 80°C

FONTE – AUTOR

#### 4.1.6 Ensaio de verificação da capacidade de enrijecimento

Os resultados das tensões de flexão verificadas para uma flecha imposta de 5 mm são dados na TAB. 28 e o resultado do teste de Tukey na TAB. 29.

TABELA 28  
Resultados tensão de flexão

CONDIÇÃO	C.P NÚ (SEM ADESIVO)	C.P + Adesivo Puro Camada de adesivo entre 0,6 - 0,7	C.P + Adesivo 3% Nanografite Camada adesivo entre 0,6 - 0,7 mm
Nº C.P	7	8	6
Mínimo (N/mm <sup>2</sup> )	247,81	330,15	335,83
Máximo (N/mm <sup>2</sup> )	264,83	374,24	396,57
Média (N/mm <sup>2</sup> )	262,88	356,24	364,23
Desvio	5,87	15,27	20,97

FONTE: AUTOR

TABELA 29  
Análise de comparação entre as concentrações

Adesivo Puro - C.P Nú	Significativo
Adesivo 3% - C.P Nú	Significativo
Adesivo 3% - Adesivo Puro	Não significativo

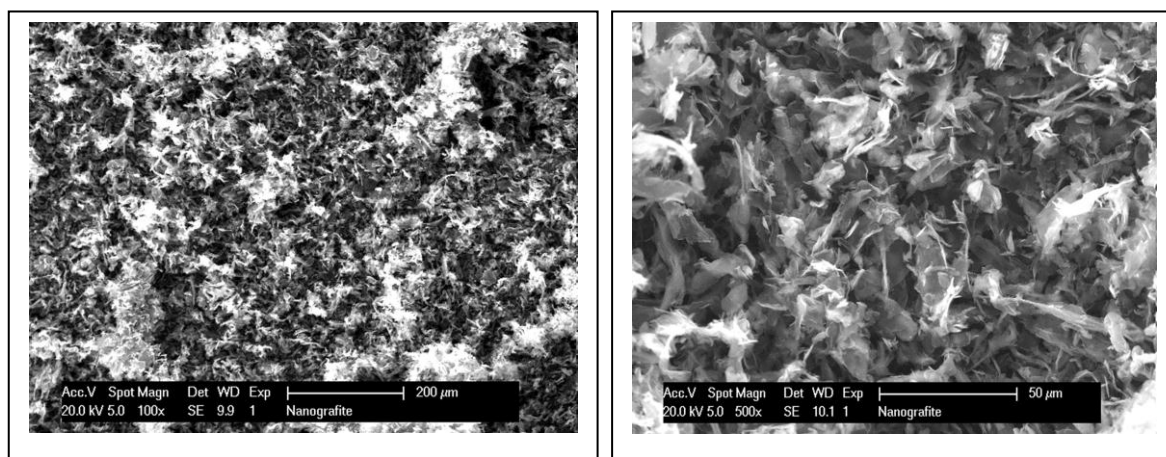
FONTE: AUTOR

Como a condição C.P Nú é a referência, a partir das análises entre as condições Adesivo 3% e Adesivo Puro não foram verificadas diferenças, o que mostra que nestas condições fixadas de espessura de adesivo e tipo de solitação, a adição de nanografite não favoreceu o aumento da resistência à flexão. Adicionando-se ao corpo de prova adesivo puro ou adesivo com 3% de nanografite o poder de enrijecimento é o mesmo e varia de 1,35 a 1,38 vezes em comparação ao corpo de prova sem adesivo.

## 4.2 Caracterização estrutural

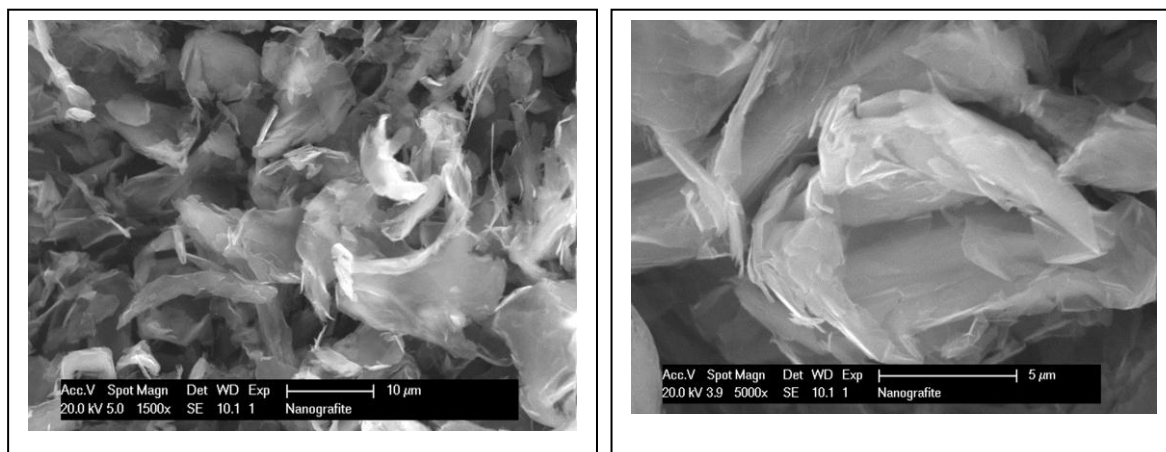
### 4.2.1 Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia Eletrônica de Transmissão

As figuras a seguir mostram o aspecto somente do nanografite HC11 IQ sem ser adicionado a matriz epóxi, o que se observa a partir de maiores aumentos é uma superposição de blocos de nanolâminas de grafeno.



FIGS. 96 e 97 – Aspecto nanografite HC11 IQ em aumentos de 100X e 500X

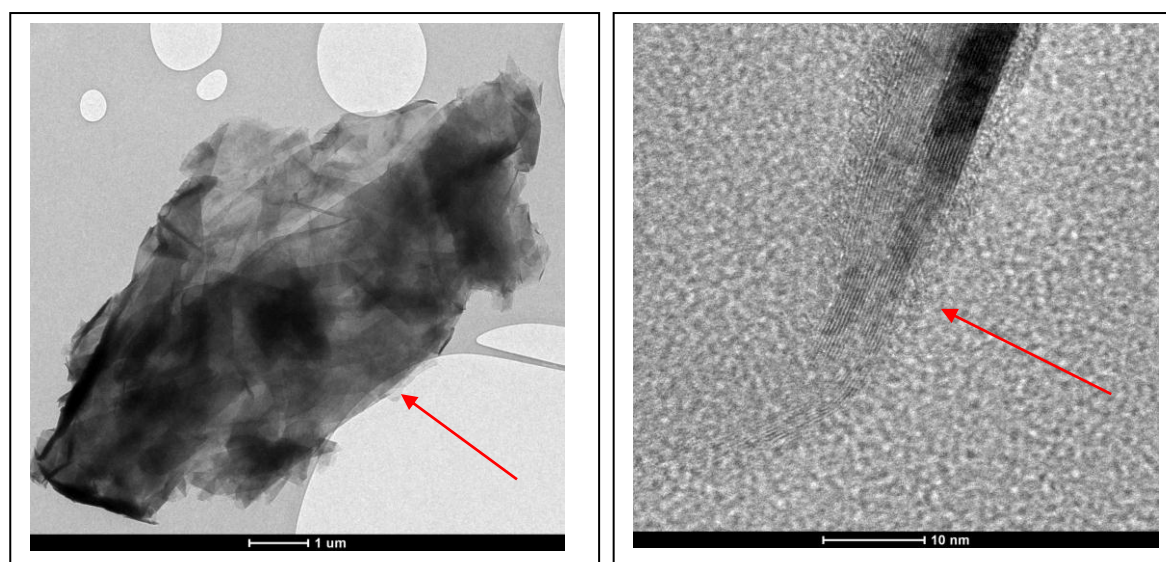
FONTE – LAB.FIAT



FIGS. 98 e 99 – Aspecto do nanografite HC11 IQ em aumentos de 1500X e 5000X

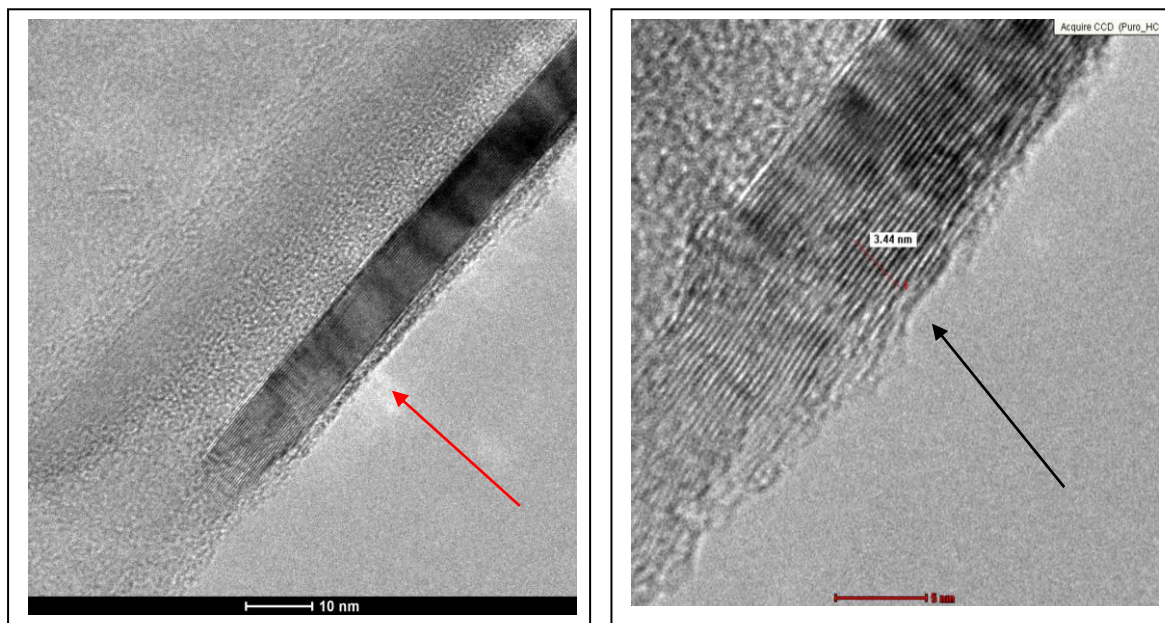
FONTA – LAB.FIAT

As observações realizadas via TEM, indicadas nas FIGS. 100 a 103 mostram a morfologia dos blocos de grafeno HC11 IQ e nos detalhes FIGS. 102 a 103 uma sequência de nanolâminas. Na FIG. 103 foi feita a contagem de uma sequência de 10 nanolâminas resultando em comprimento medido de 3,44 nm significando por sua vez um espaçamento de 0,34 nm.



FIGS. 100 e 101 – Aspecto ao TEM de blocos de grafeno HC11 IQ. Na FIG.101 seta indica uma sequência de nanolâminas.

FONTA – LAB. UFMG



FIGS. 102 e 103 – Detalhe da seqüência de nanolâminas de grafeno. A seta indica o local de avaliação  
 FONTE – LAB. UFMG

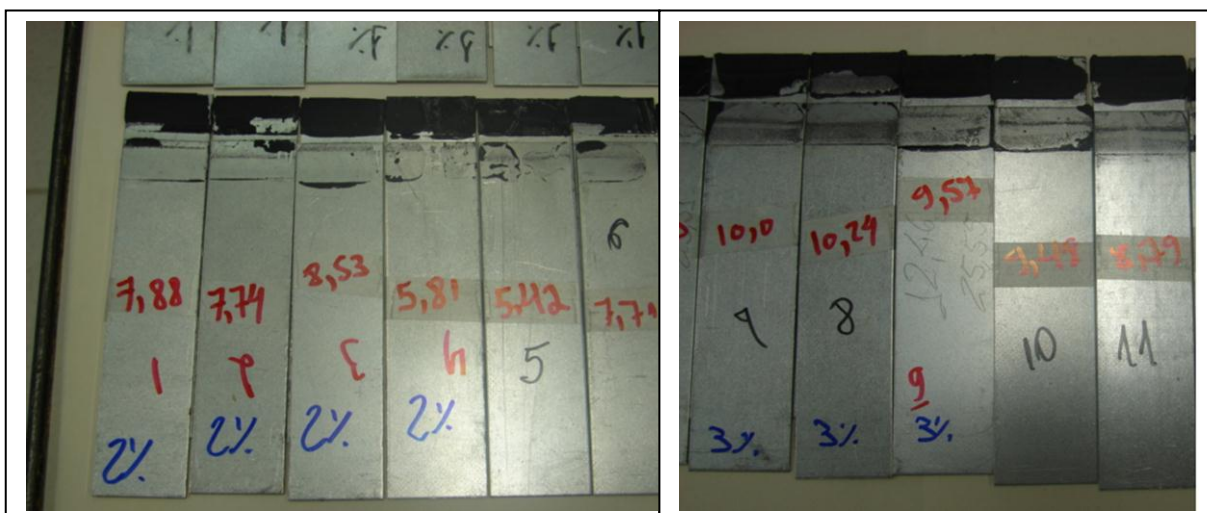
Todas as rupturas verificadas em exame visual nos testes de cisalhamento aparente a temperatura ambiente foram predominantemente do tipo adesivas conforme mostram as FIGS. 104 a 107. Visualmente se observa um ligeiro aspecto coesivo com o aumento do nanografite adicionado ao adesivo na condição de 3%.



FIGS. 104 e 105 – Corpos de prova evidenciando a ruptura de caráter predominantemente adesivo para a condição Puro e 1%.

FONTE – LAB.FIAT





FIGS. 106 e 107 – Corpos de prova evidenciando a ruptura de caráter predominantemente adesivo para a condição 2% e 3%.

FONTE – LAB.FIAT

As superfícies de fratura do nanoadesivo com 3% de nanografite observadas ao MEV apresentam o aspecto mostrado nas FIGS. 108 a 111.

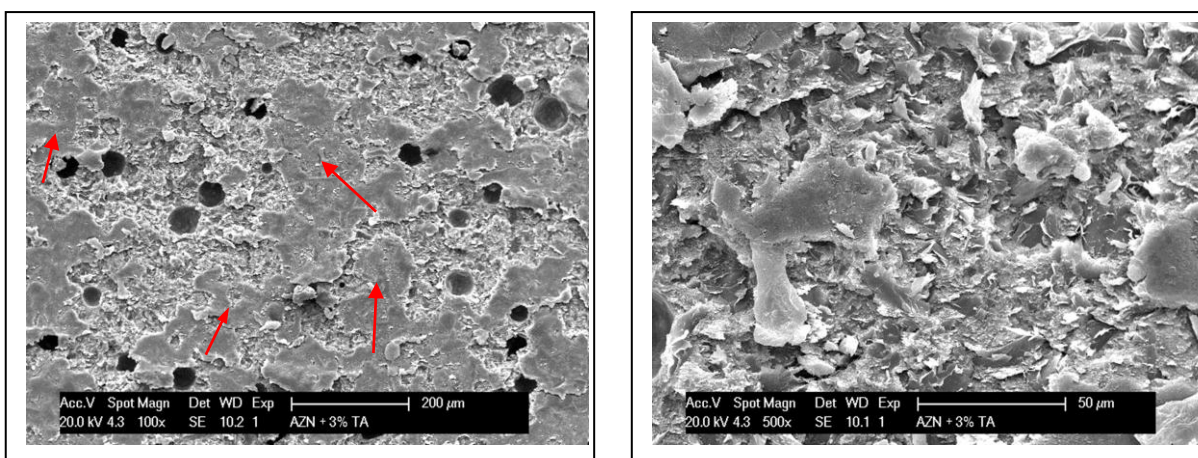


FIG.108 – Apresenta a superfície de fratura onde se observam regiões com micromecanismos de fratura e regiões sem estes micromecanismos demonstrando o caráter adesivo nas regiões assinaladas pelas setas e a presença de porosidades.

FIG.109 – Superfície de fratura onde se verifica a matriz epóxi de aparência frágil e a presença do nanografite.

FONTE – LAB.FIAT

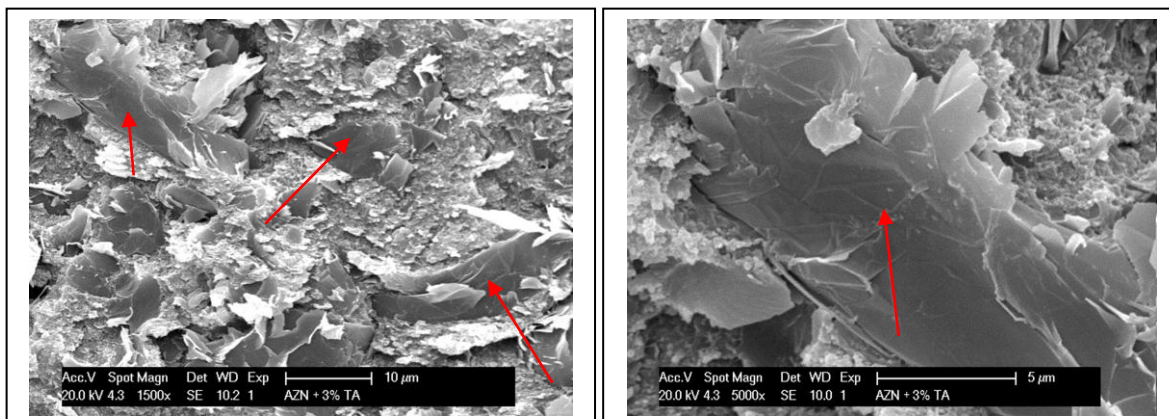


FIG.110 – Superfície de fratura de corpo de prova de cisalhamento nanoadesivo com 3%.

As setas indicam a presença de blocos de nanofolhas de grafeno na matriz epóxi.

FIG.111 Apresenta uma maior ampliação da FIG.110 com a presença de um conjunto de nanolaminas de grafeno

FONTE – LAB.FIAT

As imagens das FIGS. 110 e 111 mostram que uma nanolâmina de grafite individual não é uma nanolâmina de grafite simples ou “grafeno”, mas consiste de blocos de nanofolhas de grafeno.

Ao microscópio eletrônico de transmissão pode-se confirmar o aspecto poroso do nanoadesivo situação, também, verificada no adesivo puro tal qual fornecimento. A FIG.112 apresenta a amostra de nanoadesivo onde se verificam os poros identificados na figura pelos inúmeros pontinhos brancos. A FIG.113 mostra uma maior ampliação da região.

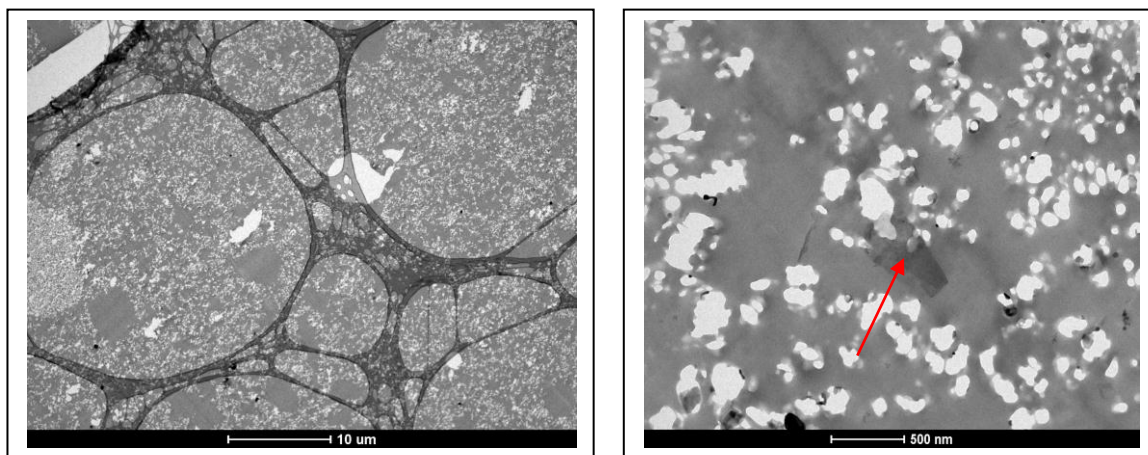


FIG.112 - Amostra do nanoadesivo com 3% de adição evidenciando o aspecto poroso.

FIG.113 - Apresenta uma maior ampliação da FIG.112 onde se observa os poros e a presença de grupos de folhas de grafeno (↑).

FONTE – LAB. UFMG



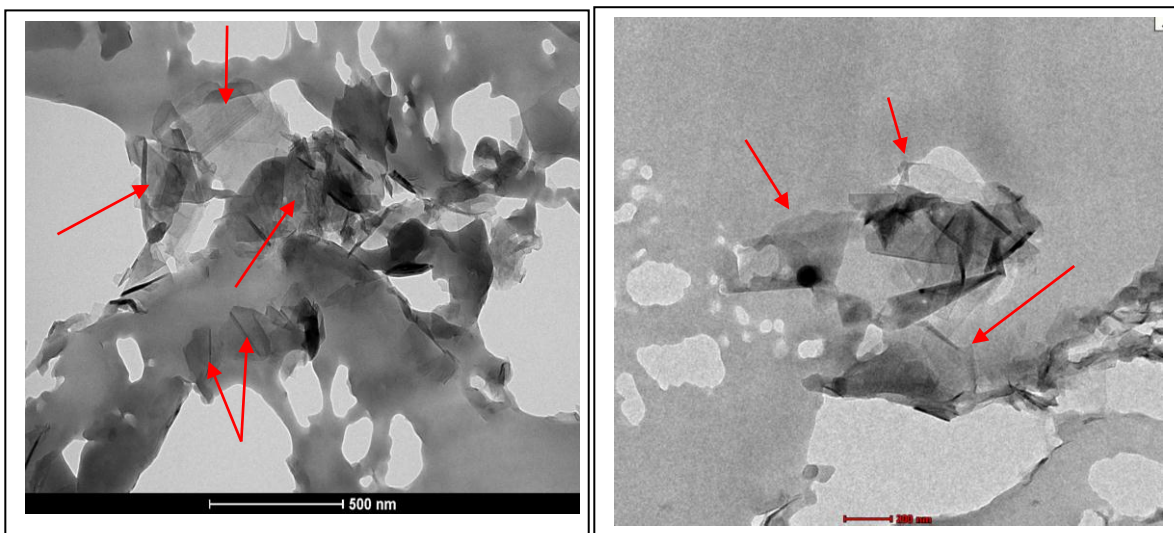


FIG.114 – Amostra do nanoadesivo com 3% evidenciando blocos de grafeno.

FIG.115 - Apresenta uma maior ampliação da FIG.114 onde se observa a presença de grupos de lâminas de grafeno indicadas pelas setas.

FONTE – LAB. UFMG

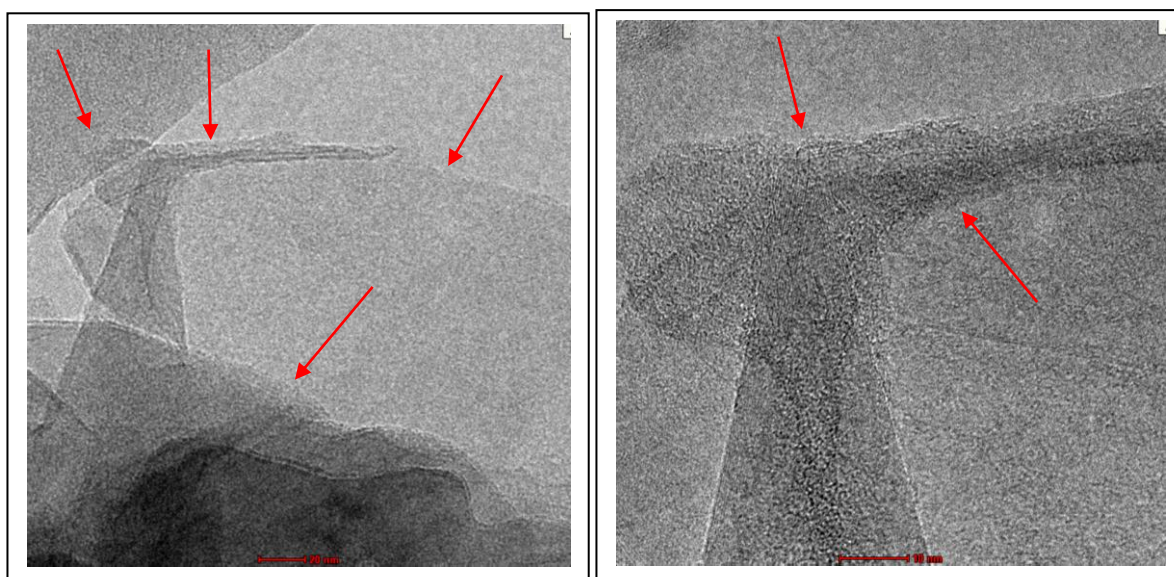


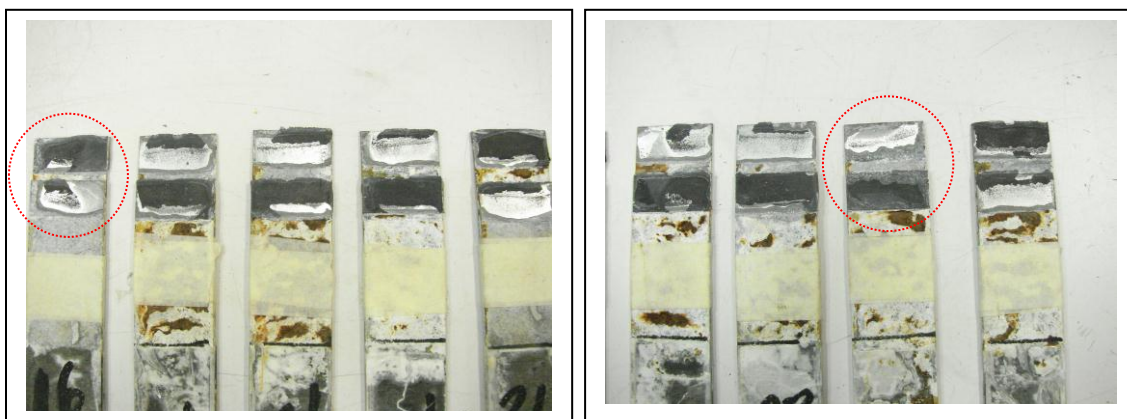
FIG.116 – As setas indicam a presença de um grupo de folhas de grafeno.

FIG.117 - Apresenta uma maior ampliação da FIG.116 onde se observa a presença de grupos de folhas de grafeno indicadas pelas setas.

FONTE – LAB. UFMG

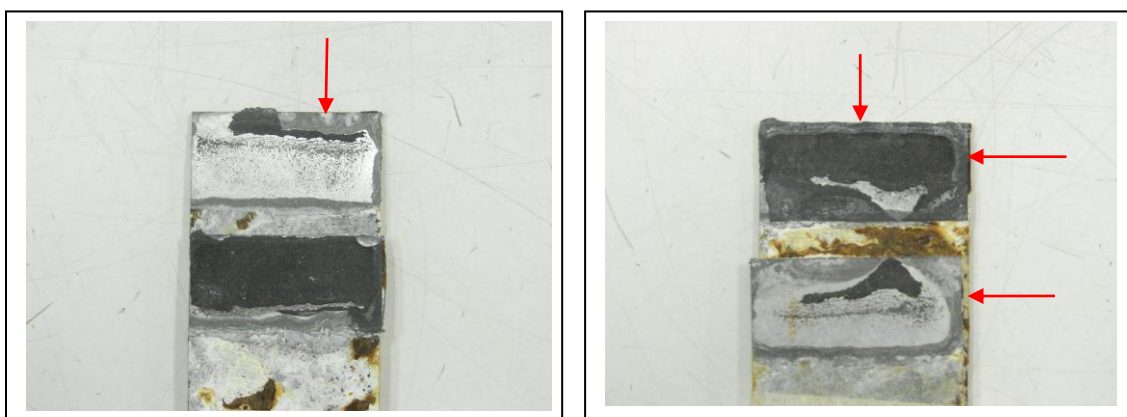
Para os corpos de prova que foram submetidos aos ensaios de 500 horas em névoa salina, câmara úmida e a 100°C as rupturas, também, foram predominantemente do tipo adesivas. Visualmente se observa um ligeiro aspecto coesivo com o aumento do nanografite adicionado ao adesivo na condição de 3%. Foi comprovado que o ensaio mais agressivo foi o de 500 horas em névoa salina. O tipo de ruptura de caráter adesivo indica uma fraca ligação entre o adesivo e o substrato.

Nas figuras a seguir são mostrados os corpos de prova que foram submetidos aos ensaios acima onde tem-se na FIGS. 118 a 123 corpos de prova testados após névoa salina e em análise visual já é possível perceber o avanço do processo corrosivo da camada de zinco na interface adesivo/substrato a partir do perímetro adesivado em direção ao centro levando a degradação da camada adesivada e por sua vez uma redução da seção resistente na região.

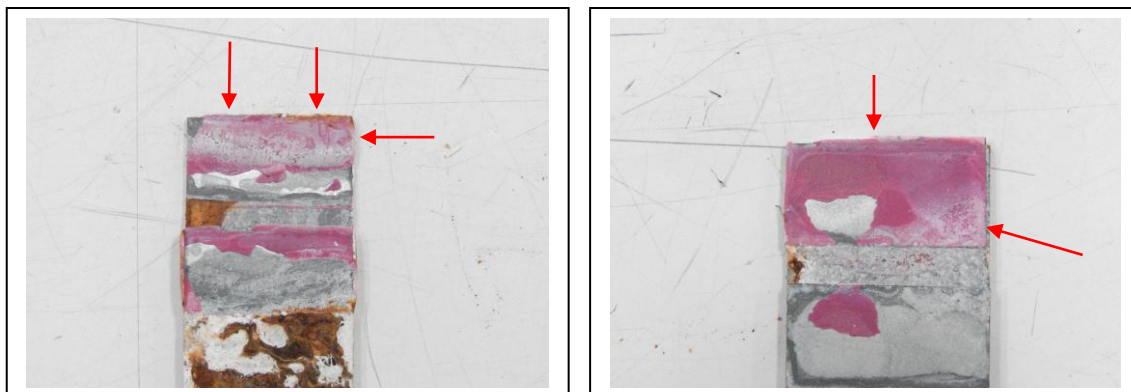


FIGS. 118 e 119 - Apresentam superfícies de fratura de caráter adesivo. Nanoadesivo com 3%

FONTE – LAB.FIAT

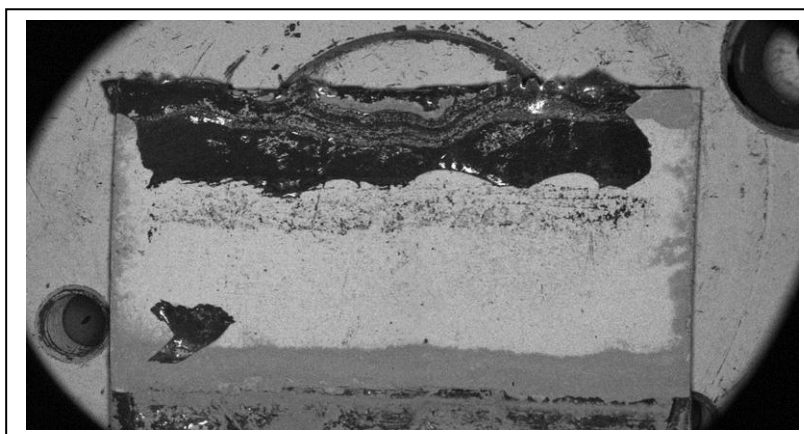


FIGS. 120 e 121 - Apresentam superfícies de fratura, as setas indicam o caminho do processo corrosivo em direção ao centro da região adesivada. Nanoadesivo com 3%. FONTE LAB. FIAT

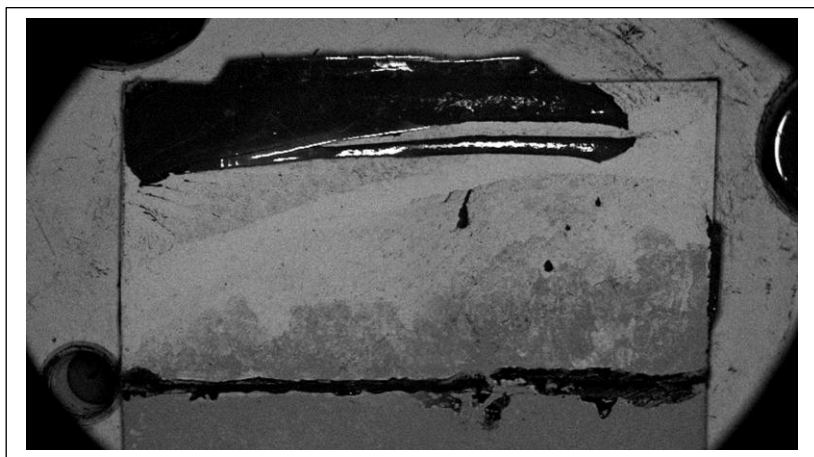


FIGS. 122 e 123 - Apresentam superfícies de fratura, as setas indicam o caminho do processo corrosivo em direção ao centro da região adesivada. Adesivo Puro. FONTE LAB. FIAT

As imagens de MEV mostram outras superfícies de fratura de corpos de prova evidenciando o avanço do processo corrosivo. FIGS. 124 a 126

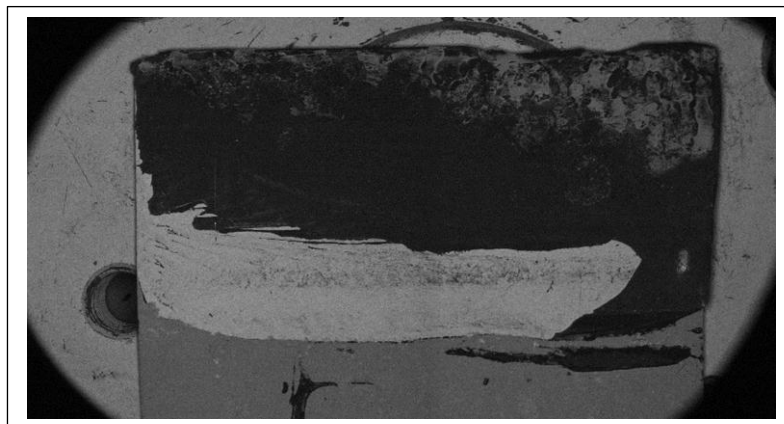


FIGS. 124 - Superfície de fratura ao MEV mostrando o avanço do processo corrosivo. FONTE LAB. FIAT



FIGS. 125 - Superfície de fratura ao MEV mostrando o avanço do processo corrosivo. FONTE LAB. FIAT





FIGS. 126 - Superfície de fratura ao MEV mostrando o avanço do processo corrosivo.  
FONTE LAB. FIAT

Para os corpos de prova submetidos à câmara úmida o mecanismo de falha foi o mesmo daqueles encontrados para os corpos de prova submetidos à névoa salina independente da concentração de 1%, 2% ou 3%. Estes resultados vão de encontro aos estudos de Zhang *et al*, (2013) onde a presença de elevada umidade seguido da corrosão da camada de zinco na interface adesivo/substrato induz a uma perda significativa da resistência da junta adesivada. A seguir apresentam-se as superfícies de fratura destes corpos de prova para as condições de adesivo puro e concentração de 3%.

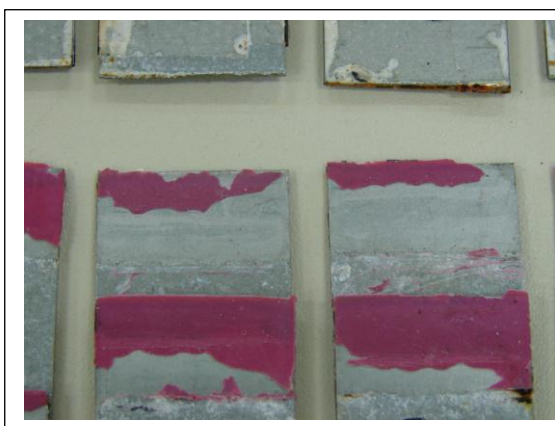


FIG.127 - Superfícies de fratura do adesivo puro e FIG.128 do nanoadesivo com 3%.  
FONTE LAB. FIAT

Já para os corpos de prova submetidos a 500 horas a 100°C as falhas foram, também, predominantemente adesivas com um ligeiro aspecto coesivo verificado em análise visual com o aumento do nanografite adicionado ao adesivo na condição de 3%.

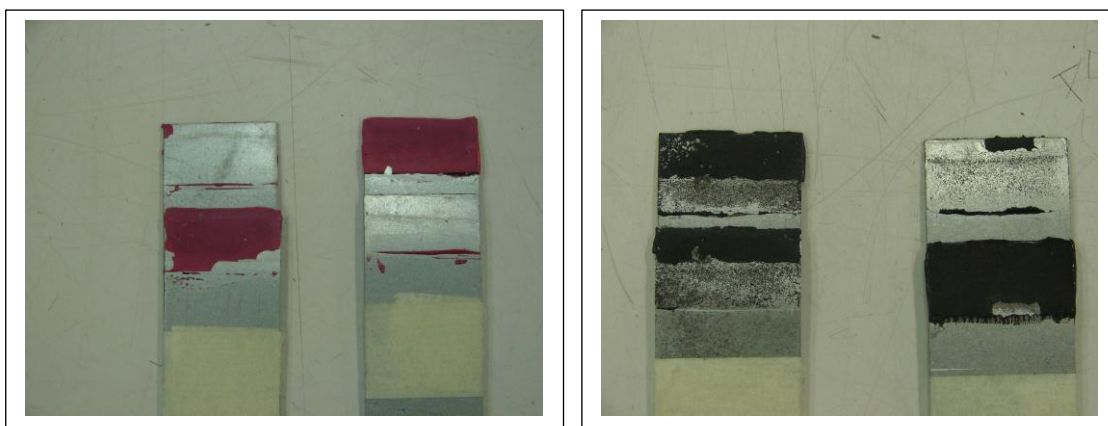


FIG.129 - Superfícies de fratura de adesivo puro e FIG.130 do nanoadesivo com 3%.

FONTE LAB. FIAT

#### 4.2.2 Caracterização Morfológica por Difração de Raios X

As FIGS. 131 e 132 mostram os difratogramas obtidos para o adesivo puro e o nanoadesivo nas concentrações de 1%, 2% e 3% de nanografite. Na FIG.131 verifica-se a presença de resina epóxi, do nanografite HC11 com a presença de um pico em  $2\theta$  de  $26,56^\circ$  para as concentrações de 1%, 2% e 3% de nanografite, e carbonato de cálcio.

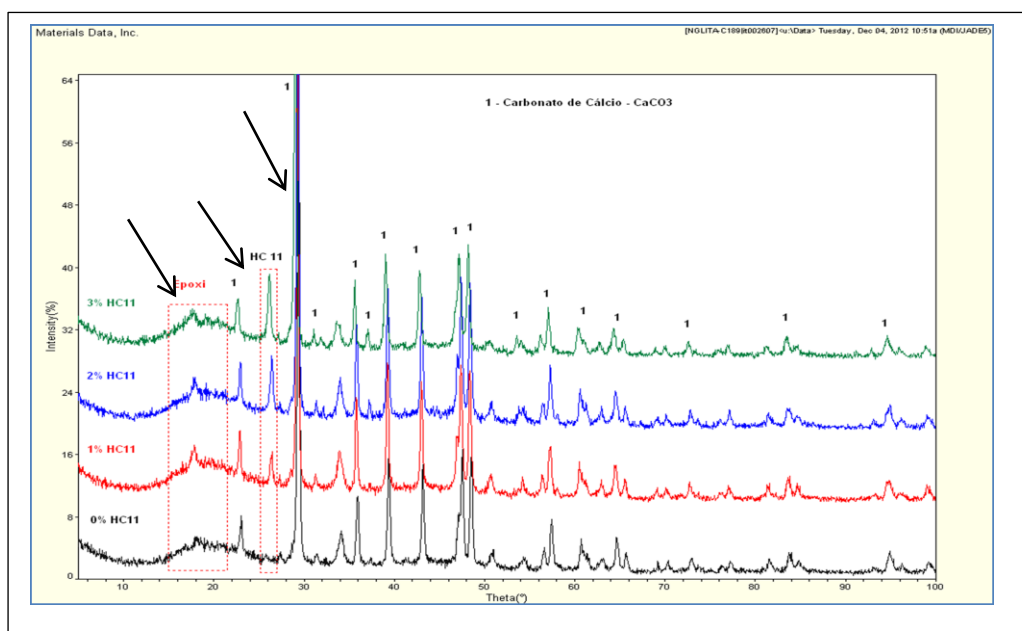


FIG.131 – Difratograma para as amostras testadas onde as setas indicam a resina epóxi, o nanografite HC11 IQ a  $2\theta$  de  $26,56^\circ$  e o carbonato de cálcio.

FONTE LAB. NACIONAL DE GRAFITE

A FIG.132 mostra os difratogramas para o adesivo puro, o nanoadesivo com concentração de 1%, 2% e 3% a intensidade do pico em  $2\theta$  de  $26,56^\circ$  esta relacionada com o percentual de adição de nanografite no adesivo epóxi, além deste pico com intensidade elevada a  $2\theta$  de  $26,56^\circ$ , corresponder a um espaçamento basal de 0,34 nm que é exatamente o mesmo daquele observado para o grafite cristalino puro.

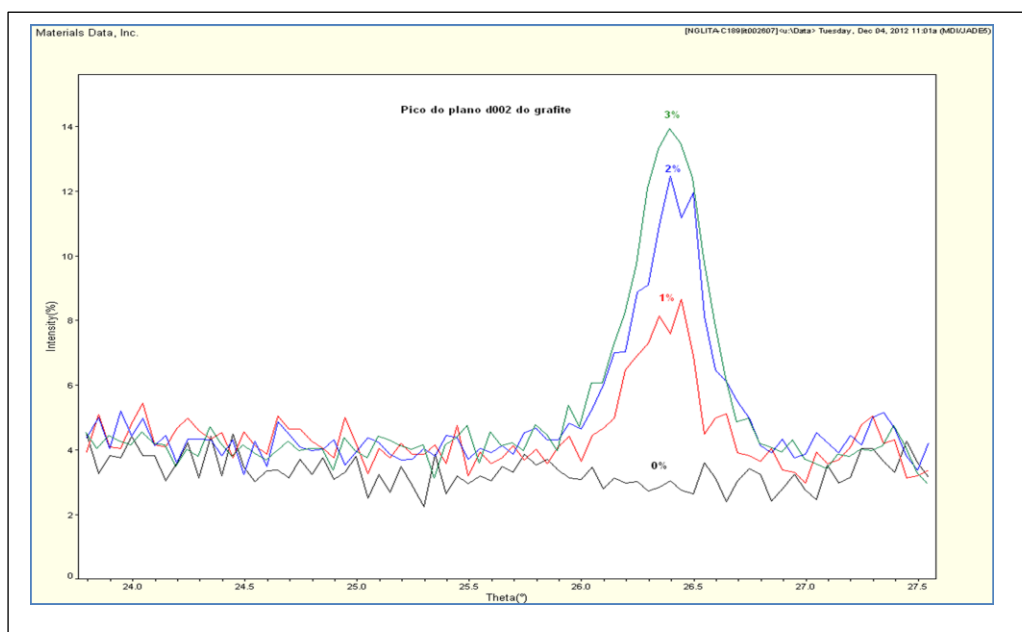


FIG.132 – Difratograma para as amostras testadas adesivo puro, nanoadesivo com 1%, 2% e 3% de adição de nanografite e com picos em  $2\theta$  de  $26,56^\circ$ .

FONTE LAB. NACIONAL DE GRAFITE

A ocorrência destes picos confirma não somente a presença do grafite puro mas também o fato das nanofolhas de grafite individual consistirem folhas de grafite multicamadas com espaçamento basal de 0,34 nm. As imagens realizadas ao MEV mostradas nas FIGS. 110 e 111 e ao TEM mostradas nas FIGS. 114 e 115 vão de encontro ao explicado acima sugerindo que a técnica de processamento utilizado não foi capaz de esfoliar ou separar completamente as camadas de grafite (YASMIN; DANIEL, 2004; CARVALHO *et al* 2011; YASMIN *et al* 2006).

#### 4.2.3 Determinação da densidade e tamanho de poros

As tabelas 30 e 31 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de picnometria de gás hélio e porosimetria por intrusão de mercúrio, confirmando o valor da densidade informado pelo fabricante e a avaliação do nível e distribuição de poros verificados nas amostras do adesivo puro e o nanoadesivo com 3% de adição de nanografite. Como a presença de poros é comum no adesivo puro na condição de entrega o que se verifica é que a adição de nanografite e o processo de dispersão *Grease Worker* utilizado não contribuíram para este aumento o que se verifica é uma diminuição do diâmetro médio dos poros de 24,96 % e a redução do percentual de porosidade de 12,12 para 5,98%. Acredita-se que o nanografite tenha ocupado estes espaços vazios promovendo ligações entre a matriz e estes espaços durante o processo de cura, promovendo inclusive o aumento da resistência mecânica. Ao TEM verificou-se uma tendência das nanofolhas se alojarem nestes espaços vazios conforme mostram as FIGS. 133 a 135.

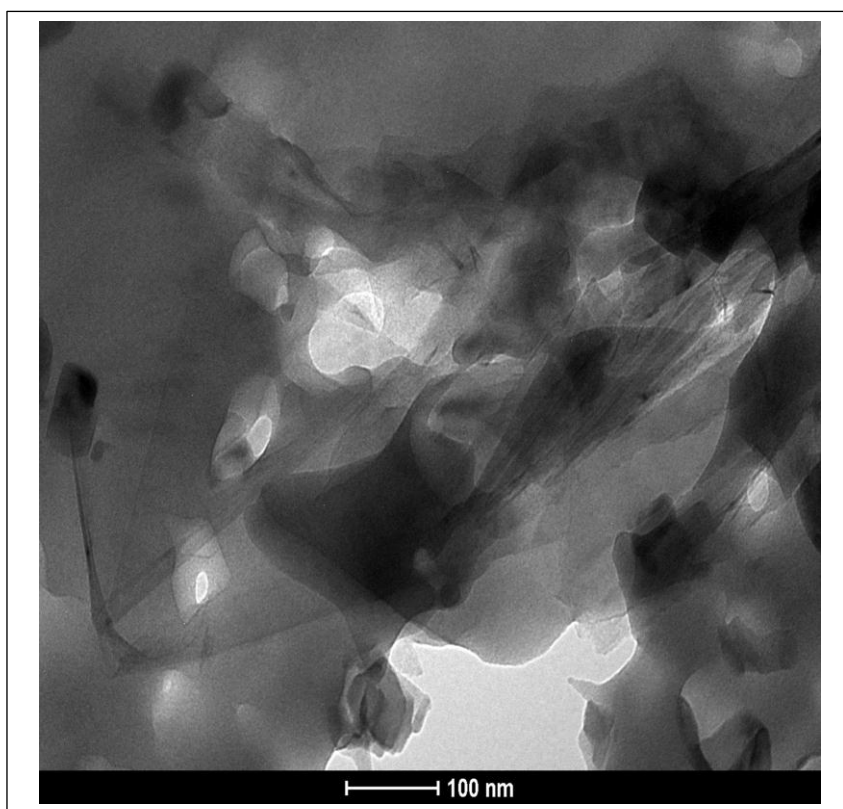


FIG.133 – Imagem ao TEM onde se verificam nanolâminas de grafeno cobrindo ou superpondo uma área com poros no nanoadesivo.

FONTE – LAB.UFMG

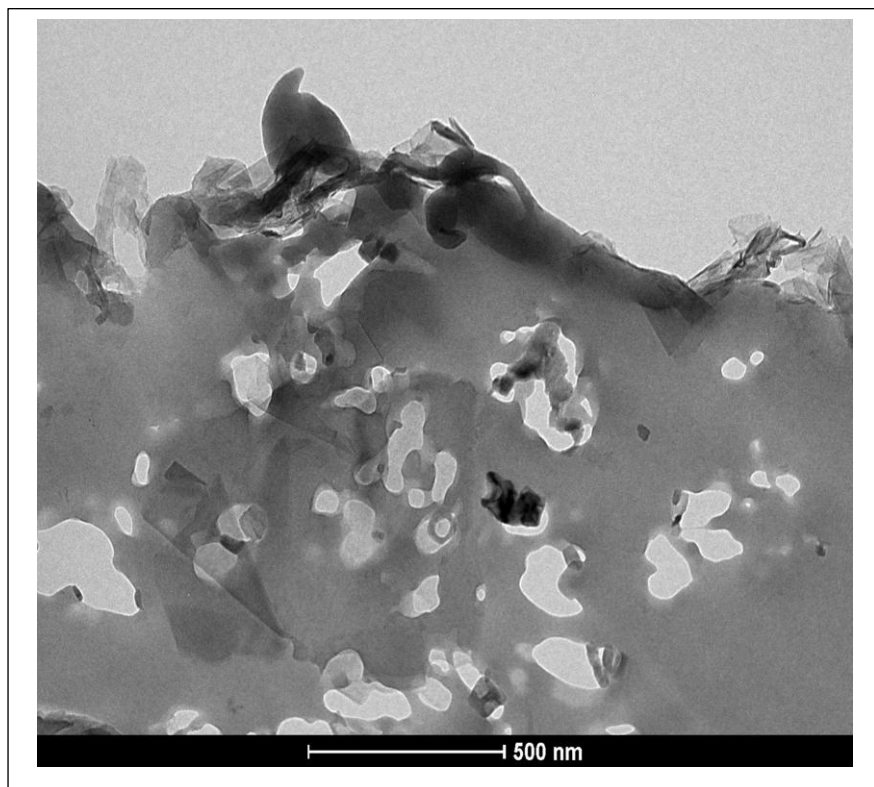


FIG.134 – Imagem ao TEM onde se verificam nanolâminas de grafeno cobrindo ou superpondo uma área com poros no nanoadesivo.

FONTE – LAB. UFMG

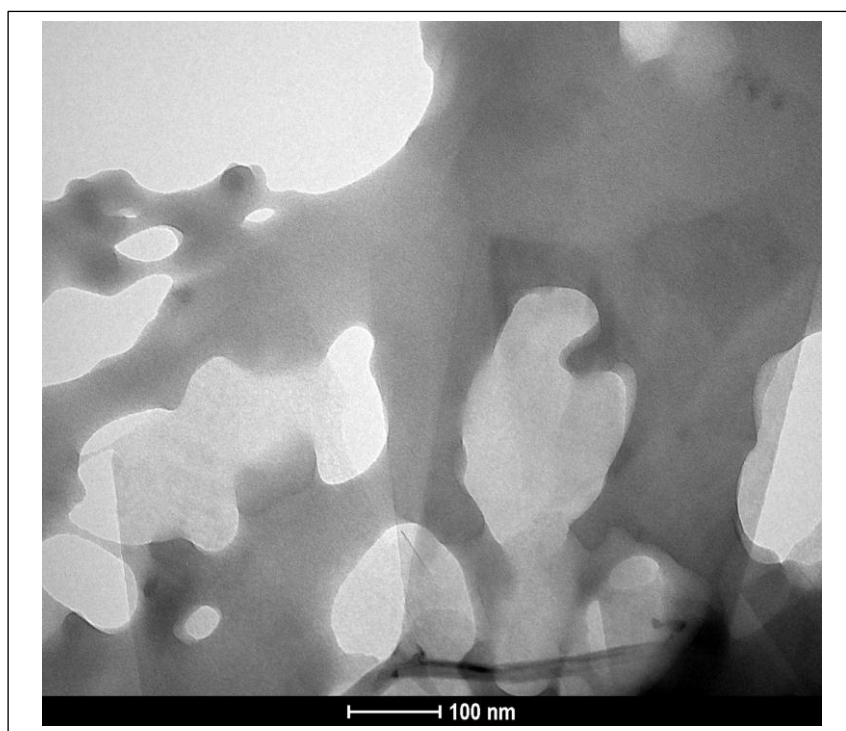


FIG.135 – Imagem ao TEM onde se verificam nanolâminas de grafeno cobrindo ou superpondo uma área com poros no nanoadesivo.

FONTE – LAB. UFMG



TABELA 30

Resultado obtido no ensaio de determinação densidade real

Identificação	Densidade Real (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão
Adesivo Puro	1,45	0,01
Nanoadesivo com 3%	1,36	0,00

FONTE: CCDM-UFSCAR

TABELA 31

Resultado obtido na porosimetria por intrusão de mercúrio

Ident.	Hg retido (cm <sup>3</sup> /Hg)	Volume Hg penetrado (cm <sup>3</sup> /Hg)	Diâmetro médio dos poros (µm)	80% dos poros entre (µm)	Porosidade (%)
Puro	0,002	0,013	11,66	2,57 – 23,33	12,12
Nanoadesivo com 3%	0,002	0,008	8,75	1,09 – 23,00	5,98

FONTE: CCDM-UFSCAR

As FIGS. 136 e 137 mostram um corte da seção transversal do corpo de prova adesivado onde se podem verificar alguns poros na FIG. 136 e na FIG.137 a medição da espessura do nanoadesivo aplicado entre as chapas previsto de 0,2 mm e encontrado 0,177 a 0,195 mm.

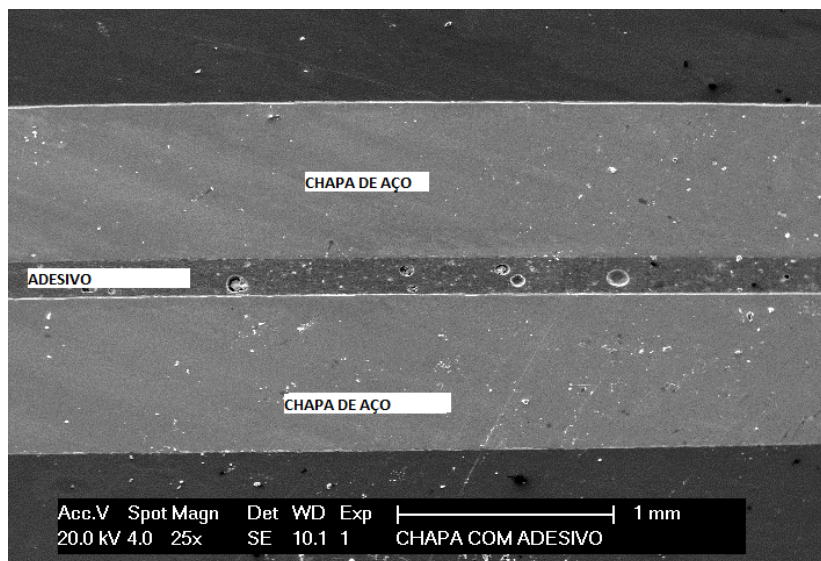


FIG. 136 – Seção transversal corpo de prova adesivado com presença de poros

FONTE LAB.FIAT

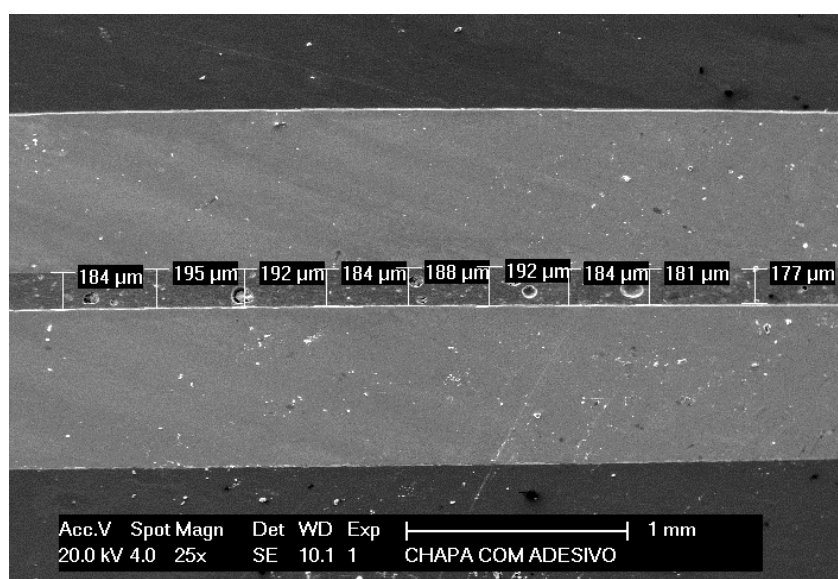


FIG. 137 – Seção transversal evidenciando a medição da camada do adesivo

aplicado. FONTE LAB.FIAT

### 4.3 Caracterização térmica

#### 4.3.1 Análise termogravimétrica

As curvas de degradação térmica do adesivo puro e dos nanoadesivos nas concentrações de 1%, 2% e 3% de nanografite são mostradas na FIG.138.

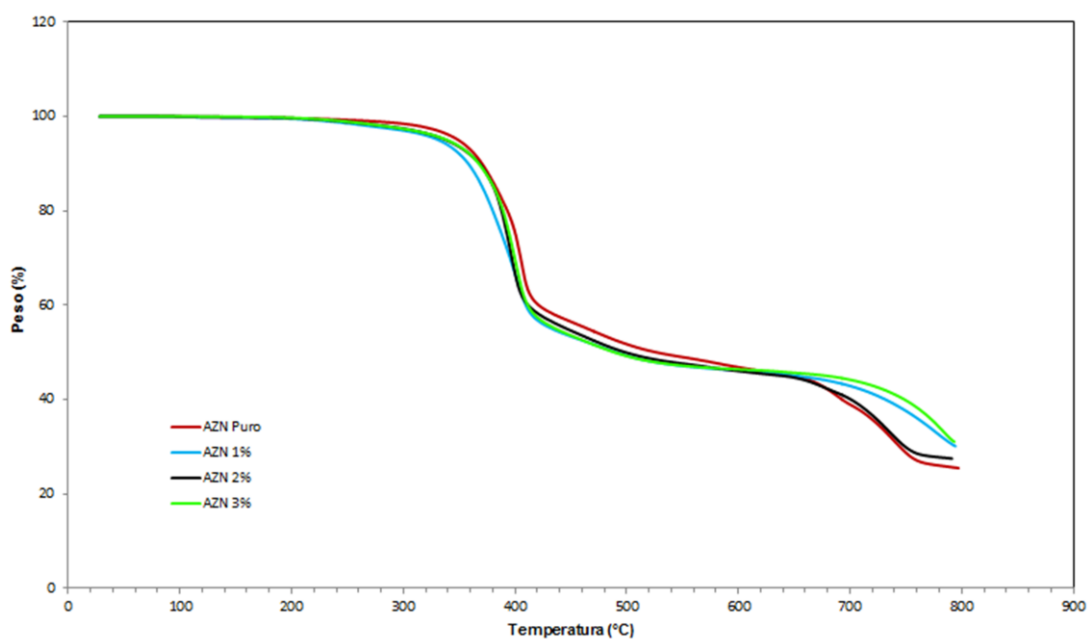


FIG. 138 – Curvas de degradação térmica do adesivo e dos nanoadesivos.

FONTE LAB.FIAT

A FIG.139 mostra a temperatura de início de degradação ( $T_{5\%}$ ) onde se verifica que os nanoadesivos apresentaram menor estabilidade térmica quando comparados com o adesivo puro. A menor estabilidade térmica ocorreu para o nanoadesivo com adição de 1% de nanografite seguido daquele com adição de 3% e finalmente aquele com 2% de adição. Contrariamente aos estudos de Carvalho *et al* 2011 e Yasmin *et al* 2006, neste experimento a adição de nanografite não promoveu um aumento na estabilidade térmica do material.

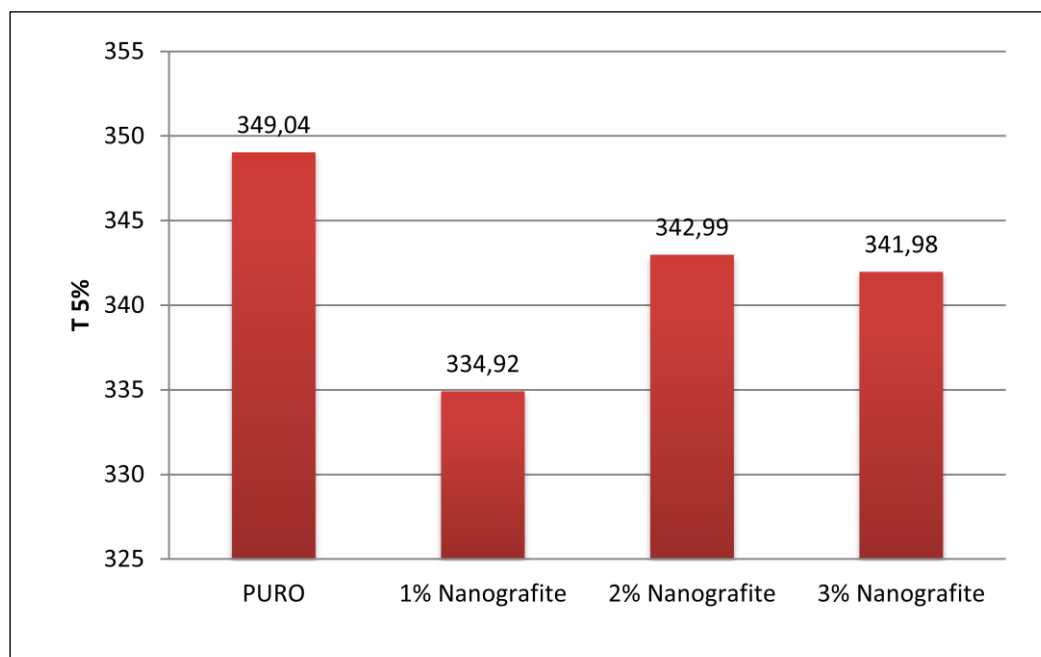


FIG. 139 – Temperaturas de perda de massa T<sub>5%</sub> para o adesivo puro e as adições de nanografite

FONTE LAB.FIAT

#### 4.3.2 Ensaio Termo-dinâmico-mecânico

As temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) das amostras obtidas por DMA a partir dos máximos das curva de amortecimento mecânico ( $Tan\delta = E''/E'$ ) em função da temperatura são mostradas na FIG.140. A TAB. 32 com a identificação das amostras apresenta os valores de T<sub>g</sub>.

TABELA 32

Temperatura de transição vítrea - T<sub>g</sub>

Amostra	Temperatura de Transição vítrea (°C)
LCP 130409 – Adesivo Puro	93,04
LCP 130410 – Nanoadesivo 1%	82,34
LCP 130411 – Nanoadesivo 2%	83,88
LCP 130412 – Nanoadesivo 3%	83,97

FONTE: CCDM-UFSCAR

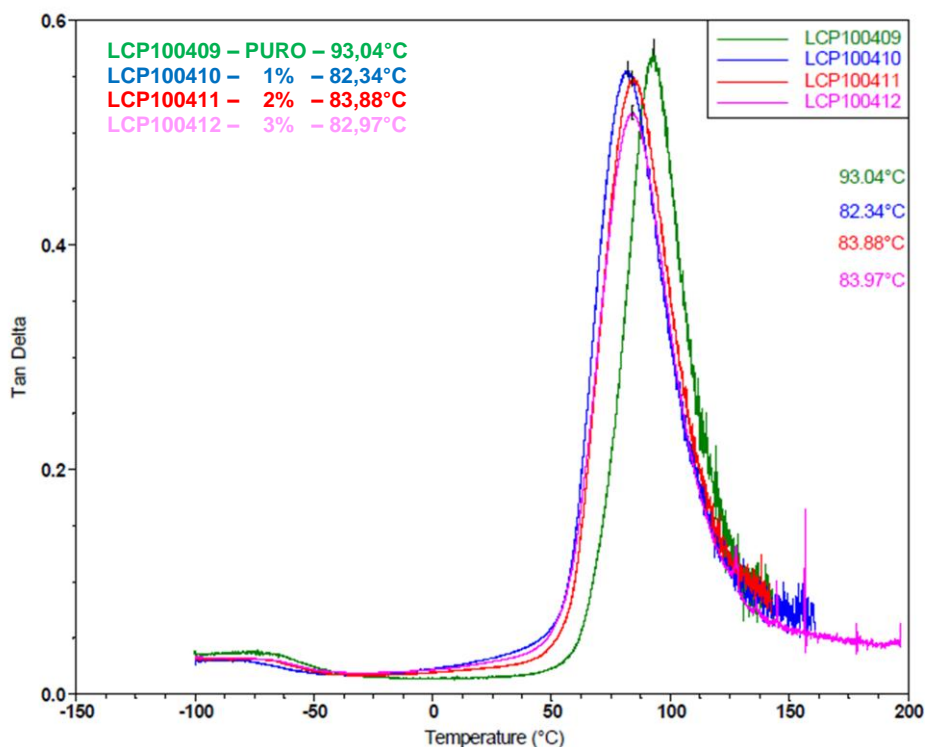


FIG. 140 – Temperaturas de transição vítrea para o adesivo puro e as adições de 1%, 2% e 3% de Nanografite.

FONTE: CCDM-UFSCAR

Verifica-se uma redução da temperatura de transição vítrea com relação ao adesivo puro variando de 9,7% a 11,5% com a adição de nanografite. A maior redução foi para o nanoadesivo com adição de 1%. A nanocarga (nanografite) introduziu uma estrutura dos domínios rígidos que necessita menor quantidade de energia para transitar entre o estado vítreo e elastomérico. Tal fato faz com que haja uma redução da temperatura de transição vítrea e pode ser entendida como a uma alteração na cinética das cadeias poliméricas. Essa maior mobilidade parece ser uma das razões para o aumento do cisalhamento aparente na condição de teste a 80°C.

## 5 Conclusões

Após a definição dos objetivos, estabelecida a metodologia para o seu desenvolvimento, realizados os ensaios e analisados os resultados, chegou-se as seguintes conclusões:

- O melhor processo de dispersão foi aquele utilizando o equipamento *Grease Worker* em termos de consistência dos resultados de cisalhamento aparente;
- A adição de nanografite favoreceu o aumento da resistência ao cisalhamento aparente em todas as condições de ensaio;
- O melhor resultado de resistência ao cisalhamento aparente obtido foi aquele para a concentração de 3% de adição de nanografite no adesivo AZN puro, testados a temperatura ambiente. O aumento verificado foi de 29,7% com relação ao adesivo AZN puro.
- Nos ensaios de envelhecimento o de maior severidade foi o de 500 horas em névoa salina seguido do ensaio de 500 horas a 100°C e finalmente o ensaio de 500 horas em câmara úmida para a concentração de 3% de adição de nanografite. Esta severidade se traduz em redução da resistência ao cisalhamento aparente e estas reduções foram de 38,9% para as amostras submetidas a névoa salina, 26,2% para amostras submetidas a 500 horas a 100°C e 24,9% para as amostras submetidas a câmara úmida comparando com aquelas amostras testadas a temperatura ambiente que não sofreram envelhecimento;
- Apesar da severidade demonstrada ainda assim a adição de nanografite na concentração de 3% apresentou resultados superiores em 24,3% para 500 horas em névoa salina, 29,9% para 500 horas em câmara úmida e 28,3% para 500 horas a 100°C comparando com aquelas amostras testadas com adesivo puro submetidas às mesmas provas de envelhecimento;

- O processo de dispersão utilizado foi efetivo em termos de homogeneização do nanografite na matriz face a uniformidade dos resultados de cisalhamento nas várias condições testadas; em termos de capacidade de exfoliação e dispersão este processo não foi capaz de promover a separação das lâminas de grafeno que formam sua estrutura sendo capaz somente de esfoliar o nanografite em blocos de grafeno inferiores a 100 lâminas.
- Nos ensaios realizados a 80°C observou-se mudanças nas temperaturas de transição vítrea para as concentrações de 1%, 2% e 3% de nanografite. Essas alterações permitem uma maior mobilidade entre os estados vítreo e elastomérico o que sugerem ser a principal razão para o aumento da resistência ao cisalhamento aparente na condição de teste a 80°C.

Como sugestões para trabalhos futuros podemos citar:

- Avaliação da resistência ao cisalhamento aparente em temperaturas negativas;
- Estudo da resistência ao cisalhamento aparente em temperaturas de 70°C, 80°C, 90°C e 110°C na concentração de 3% de adição de nanografite buscando avaliar o que ocorre em torno da temperatura de 80° C em termos de resistência e tipo de ruptura;
- Avaliação de espessuras de adesivo diferenciadas e sua influência na resistência aparente ao cisalhamento;
- Utilização do método *Grease worker* com modificações no diâmetro da chapa perfurada que fixa a haste acionamento com o objetivo de avaliar a melhoria no grau de dispersão do nanografite e por consequência a resistência ao cisalhamento aparente;

## Referências Bibliográficas

ABNT NBR 5915 – 2013 - Chapas e bobinas de aço laminadas a frio Parte 1: Requisitos.

ADAMS, R.D; COMYN, J; WAKE, W.C. *Structural Adhesive Joints in Engineering*. New York: Springer, 1997.

ASTM A1008 / A1008M. *12<sup>a</sup> Standard Specification for Steel, Sheet, Cold-Rolled, Carbon, Structural, High-Strength Low-Alloy, High-Strength Low-Alloy with Improved Formability, Solution Hardened, and Bake Hardenable*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM STANDARD B 117. *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM STANDARD D 217. *Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM STANDARD D903. *Standard Test Method for Peel or Stripping Strength of Adhesive Bonds*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1998 (2010).

ASTM STANDARD D 1002. *Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM STANDARD D 1062. *Standard Test Method for Cleavage Strength of Metal-to-Metal Adhesive Bonds*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM STANDARD D 1193. *Standard Specification for Reagent Water*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM STANDARD D 4896. *Standard Guide for Use of Adhesive-Bonded Single Lap-Joint Specimen Test Results*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001 (2008).

ASTM STANDARD D1876. *Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, p. 1876-1808.

ASTM STANDARD D897. *Standard Test Method for Tensile Properties of Adhesive Bonds*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008. Disponível em: <[www.astm.org](http://www.astm.org)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

ÁVILA, Antonio Ferreira; SILVA NETO, Almir; NASCIMENTO JUNIOR, Hermano. Hybrid nanocomposites for mid-range ballistic protection. *International Journal of Impact Engineering*. V. 38, March, 2011, p. 669-676.

AVILA, Antônio Ferreira; BUENO, Plínio de O. An experimental and numerical study on adhesive joints for composites. *Composite Structures*. V. 64, n. 3-4, 2004, p. 531-537.



BANEA, M.D. *et al.* Mode I fracture toughness of adhesively bonded joints as a function of temperature: Experimental and numerical study. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. V.31, Issue 5, July, 2011, p.273-279.

BELLA, G. *et al.* Mechanical characterization of adhesive joints with dissimilar substrates for marine applications. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. V. 41, 2013, p.33-40.

BERGER, C. *et al.* Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*. V. 3, 2006, p. 1191-1196.

BIAGINI, A. B. *et al.* Avaliação de propriedades físicas, térmicas e mecânicas de formulações epóxi em diferentes condições de cura. In: *17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)*, Foz do Iguaçu/PR, 2006, p. 1-8.

BOEHM, H-P; SETTON, R; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure Applied Chemistry*. V. 66, 1994, p. 1893-1901.

BRINSON, H.F. *Engineered Materials Handbook : Adhesives and Sealants*. New York: ASM International. V. 3, 1990.

BRODIE, BC. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions: The Royal Society Publishing*. V. 149, January, 1859, p. 249-259.

CAMPILHO, R.D.S.G *et al.* Optimization study of hybrid spot-welded/bonded single-lap joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. V. 37, September 2012, p. 86-95. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/ijadhadh](http://www.elsevier.com/locate/ijadhadh)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

CARVALHO, M. G. R.; AVILA, A. F.; PEIXOTO, L. G. Z. O. Improving bending properties of carbon/epoxy composites by carbon based nanoparticles dispersion. *XXI International Congress of Mechanical Engineering. XXI Brazilian Congress on Mechanical Engineering*. Natal: Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas. 2011.

CARVALHO, M. G.; AVILA, A. F. ; PETTEN, A.M.V.N. Estudo da influência da adição de nanofolhas de grafeno nas propriedades térmicas de nanocompósitos poliméricos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*.V. 12, 2011.

CHEN, G.-H. *et al.* Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting property of the nanocomposites. *Polym. Eng. Sci*. V. 41, 2001, p. 2148-2154.

CHEN, G-H. *et al.* Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization. *Journal Applied Polymer Science*. V. 82, 2001, p. 2506-2513.

CHEN, G-H. *et al.* Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting properties of the nanocomposites. *Polym Eng Sci*. V. 41, 2001, p.2148–2154.

CORDES, Eckhard H. Adhesives in the automotive industry. In: PIZZI, A; MITAL, K.L. *Handbook of Adhesive technology*. Ed. 2. Epinal, France: Université' de Nancy I; New York, USA: Hopewell Junction, 2003.

DANIEL, Isaac M; ISHAI, Ori. *Engineering mechanics of composite materials*. V. 13. Oxford: Oxford University Press, 2006.

DAVIES, Geoffrey. Corrosion and protection of the automotive structure. In: *Materials for Automobile Bodies*. Ed. 2. Oxford: Butterworth-Heinemann/ Elsevier Ltda, 2012.

DAVIES, Geoffrey. Materials for consideration and use in automotive body structures. In: *Materials for Automobile Bodies*. Ed. 2. Oxford: Butterworth-Heinemann /Elsevier Ltd, 2012, p.133-134.

DAVIES, Geoffrey. Component assembly: materials joining technology. In: *Materials for Automobile Bodies*. Oxford: Butterworth-Heinemann /Elsevier Ltd, 2012, p. 241-267.

DEBELAK, B; LAFDI, K. Use of Exfoliated Graphite Filler to Enhance Polymer Physical Properties. *Carbon*. V. 45, 2007, p. 1727-1734.

DRESSELHAUS, MS; DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*. V. 51, n.1, 2002, p. 1-186.

EBNESAJJAD, Sina. Joing Design. In: *Adhesive Technology Handbook*. Ed. 2. Sina Ebnesajjad, Fluoroconsultants Group, Chadds Ford, Pennsylvania, U.S.A; formerly DuPont, 2009.

EBNESAJJAD, Sina. Testing of Adhesive Bonds Adhesives. In: *Adhesive Technology Handbook*. Ed. 2. Sina Ebnesajjad, Fluoroconsultants Group, Chadds Ford, Pennsylvania, U.S.A; formerly DuPont, 2009.

EMTSEV, K. V. et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat Mater*. V. 8, 2009, p. 203-207.

EN10130. *Cold rolled low carbon steel flat products for cold forming* – Technical delivery conditions, 2006.

FORMULATING WITH DOW EPOXY RESIN. Brochure. No date. Midland, MI: Dow Chemical Company, 2040 Willard Dow Center, Midland, MI, 1989.

GAN, Yong X. Structural assessment of nanocomposites. *Micron*. Department of Mechanical, Industrial and Manufacturing Engineering, College of Engineering. Toledo, OH/USA: University of Toledo, 2012.

GEIM, A. K; NOVOSELOV, K. S. The rise of grapheme. *Nature Materials*. V. 6, 2007, p.183-191.

GEORGE, J. J; BHADRA, S; BHOWMICK, A. K. Influence of carbon-based nanofillers on the electrical and dielectric properties of ethylene vinyl acetate nanocomposites. *Polymer Composites*. V.31, February, 2010, p.218-225.

GILJE, S. *et al*. A chemical route to graphene for device applications. *Nano Lett*. V. 7, 2007, p.3394-3398.

HARTSHORN, S R. *Structural adhesives: chemistry and technology*. New York: Plenum Press, 1986.

HE, Xiacong. A review of finite element analysis of adhesively bonded joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. V. 31, 2011, p. 248-264. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/ijadhadh](http://www.elsevier.com/locate/ijadhadh)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

HU, P. *et al.* Research on the static strength performance of adhesive single lap joints subjected to extreme temperature environment for automotive industry. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. V. 41, 2013, p.119-126.

HUMMERS JR, William; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* V.80, March, 1958, p. 1339.

JANG, B.Z; ZHAMU, A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *Journal of Materials Science*. V.43, 2008, p.5092–5101.

JI, Gefu; OUYANG, Zhenyu; LI, Guoqiang *et al.* Effects of adhesive thickness on global and local Mode-I Interfacial fracture of bonded joints. *International Journal of Solids and Structures*. V. 47, Issues 18-19, September 2010, p.2445-2458. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/ijsolstr](http://www.elsevier.com/locate/ijsolstr)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

JOSEPH, P *et al.* Dynamic mechanical properties of short fibre reinforced polypropylene composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. V 34, 2003, p-275-290.

KOO, J. H. *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*. New York: McGraw-Hill, 2006, p. 61-77

LEE, C. *et al.* Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. V. 321, 2008, p.385.

LEE,H; NEVILLE, K. *Handbook of Epoxy Resins*. New York: McGraw Hill, 1982.

LI, B. e ZHONG, W-H. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *Journal of Materials Science*. V. 46, 201, p. 5595-5614.

LI, Chunyu; CHOU, Tsu-Wei. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in transverse directions. *Phys Rev. Department of Mechanical Engineering, University of Delaware, Newark, Delaware, 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.073401>>. Acesso em: 30 mar. 2013.*

MCALLISTER, MJ. *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater*. V. 19, 2007, p.4396–404.

MELECHKO, A. V *et al.* Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. *Journal of Applied Physics*, Ed. 97, 2005.

MESSLER, Robert W. *Joining Of Materials And Structures: From Pragmatic Process To Enabling Technology*: Referex Engineering. Butterworth-Heinemann, 2004.

MONTAZERI, H; TABAR, R. Multiscale modeling of graphene- and nanotube-based reinforced polymer nanocomposites. *Physics Letters A*. V. 375. Issue 45, 2011. p.4034-4040. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/pla](http://www.elsevier.com/locate/pla)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

NAGANUMA, T; KAGAWA, Y. Effect of particle size on the optically transparent nano meter-order glass particle-dispersed epoxy matrix composites. *Composites Science And Technology*. V.62, N. 9, JULY, 2002, P.1187-1189.

NORMA FIAT FG52806 – 2010. Lamie e Nastri in Acciaio a Basso Contenuto Di Carbonio.

NORMA FIAT 50184 – 2012 Prove climatiche delle vernici, smalti, adesivi, sigilanti, ecc.

NORMA FIAT 952873- 2008. Lamie e Nastri Di Acciaio Protetti mediante Zincatura a Caldo.

NORMA FIAT 952874 - 2011. Lamie e Nastri Di Acciaio Protetti mediante zincatura Elettrolitica.

NORMA FIAT 9.55665 – 2005 Materiali Irrigidenti Laminati e Autoadesivi per Lamierati Scocche.

NORMA FIAT 955712/02 – 2007. Adesivi per Incollaggio Lamie Resistenti al Dilavamento.

NOVOSELOV, K.S et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. V. 306, October, 2004, p.666.

OLOWOJOBA *et al.* Influence of process parameters on the morphology, rheological and dielectric properties of three-roll-milled multiwalled carbon nanotube/epoxy suspensions. *Polymer*, Ed. 8, January, 2013, p.188-189. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386112010191>>. Acesso em: 30 mar. 2013.

OMAR, Mohammed A. *et al.* Analysis of non-load bearing, 2 component epoxy-adhesive to the hemming process variations; Thermo-Gravimetric, Differential Scanning Calorimetry, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy FT-IR analyses. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2009. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/porgcoat](http://www.elsevier.com/locate/porgcoat)>. Acesso em: 30 mar. 2013

PARK, Soo-Jin; SEO, Min-Kang. Comprehension of Nanocomposites. *Interface Science and Technology*. V. 18, 2011, p. 777-819.

PARK, Soo-Jin; SEO, Min-Kang. Types of composites. *Interface Science and Technology*. V. 18, 2011, p. 777-819.

PAUL, D.R; ROBERSON, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. Ed. 49, 2008, p. 3187-3204. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/polymer](http://www.elsevier.com/locate/polymer)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

PETRIE, Edward. *Handbook of Adhesives and Sealants*. Ed. 2. Columbus, OH: McGraw-Hill Handbook, 2007.

PONCIUS, A.V. Adhesives and Sealants. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. V.8, 2012.

POTSCHKE, Petra. *et al.* Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures. *Composites Science and Technology*. V. 74, January, 2013, p. 78-84. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353812003739>>. Acesso em: 30 mar. 2013.

POTTS, Jeffrey R. *et al.* Graphene based polymer nanocomposites. *Polymer*. V. 52, 2011, p. 5-25.

RAFIEE, M.A *et al.* Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *Nano*. V. 3, 2009, p.3884.

RAFIEE, M.A. *et al.* Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites. *Small*. V.6, 2010, p.179.

RAFIEE, M.A; RAFIEE, J; YU, Z.-Z; KORATKAR, N. Buckling resistant graphene nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* V. 95, 2009, p.223103.

RAZA, M.A; WESTWOOD, A.P; BROWN; STIRLING, C. Texture, transport and mechanical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites produced by three roll mill. *Composites Science and Technology*. V. 72, 2012, p.467-475. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/compscitech](http://www.elsevier.com/locate/compscitech)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

RAY, S. S. e OKAMOTO, M. Polymer/layered nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. v. 28, n. 11, p.1539-1641, 2003.

ROBAIDI *et al.* The effect of different surface pretreatment methods on nano-adhesive application in high strength steel and aluminum bonding. *Journal of Adhesion Science and Technology*. Ed. 25, 2011, p. 1725-1746.

SANCAKTAR, Erol; JASON, Kuznicki. Nanocomposite adhesives: Mechanical behavior with nanoclay. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. V. 31, 2011, p. 286-300. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/ijadhadh](http://www.elsevier.com/locate/ijadhadh)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

SENGUPTA, Rajatendu *et al.* A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*. V. 36, 2011, p. 638-670.

SING, Virendra *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Sciences*. V. 56, 2011, p. 1178-1271.

SINGH, R.P; ZHANG, M; CHAN, D. Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction. *Journal of Materials Science*. V. 37, Issue 4, 2002, p. 781-788.

SINGH, Viendra. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*. V. 56, March, 2011, p.1178–1271

SKEIST, Irving. Properties, Testing, Specification and Design of Adhesives. In: *Handbook of adhesives*. Ed. 3. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

SPETH, David; YANG, Yu Ping; RITTER, George W. Qualification of adhesives for marine composite-to-steel applications. *International Journal of Adhesive & Adhesives*. V. 30, 2010, p. 55-62. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/ijadhadh](http://www.elsevier.com/locate/ijadhadh)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

STANKOVICH, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. V. 45, 2007, p.1558–1565.

STEURER, R. *et al.* Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. *Macromol Rapid Commun*. V. 30, February, 2009, p.316-327.

STRONG, A.B. *Fundamentals of Composites Manufacturing: materials, methods and applications*. Dearborn: Society of Manufacturing Engineers. 2008.

THOSTENSON, Erik; LI, Chunyu; CHOU, Tsu-Wei. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*. V. 6, Issues 3-4, March, 2005, p. 491-516.

UNI EN 10002-1 – 2004 Metallic Materials – Tensile Testing – part 1: Method of test at ambient temperature.

VAIDYA, Uday. *Composites for Automotive, Truck and Mass Transit: Materials, Design, Manufacturing*. Lancaster, PA: DEStech Publications, Inc, 2011.

VICULIS, LM; MACK, JJ; KANER, RB. A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*. V. 299, February, 2003, p. 1361.

WHITEHOUSE, David J. *Handbook of Surface Metrology*. England: Leicester, 1994.

WICKS, S. S. Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. Dep. Of Aeronautics and Astronautics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA. V. 70, 2010, p. 20-28.

XU, Wei; YUEGUANG, Wei. Strength and interface failure mechanism of adhesive joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. V. 34, 2012, p.80-92. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/ijadhadh](http://www.elsevier.com/locate/ijadhadh)>. Acesso em: 30 mar. 2013.

YASMIN, Asma; Daniel, Isaac M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. *McCormick School of Engineering and Applied Science, Northwestern University, Evanston, IL 60208, USA*. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.054>>. Acesso em: 30 mar. 2013.

YASMIN, Asma *et al.* Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*. V.66, 2006, p. 1179–1186. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.10.014>> Acesso em: 30 mar. 2013.

ZANG,Fan *et al.* Experimental study of initial strengths and hygrothermal degradation of adhesive joints between thin aluminum and steel substrates. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. V. 43, 2013, p. 14–25. Disponível em: < [www.elsevier.com/locate/ijadhadh](http://www.elsevier.com/locate/ijadhadh) > Acesso em: 30 mar. 2013.

ZANG,Fan *et al.* Durability of adhesively-bonded single lap–shear joints in accelerated hygrothermal exposure for automotive applications. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. V. 44, 2013, p. 130–137. Disponível em: < [www.elsevier.com/locate/ijadhadh](http://www.elsevier.com/locate/ijadhadh) > Acesso em: 30 mar. 2013.

Anexo A

Certificado de Inspeção Usiminas

<b>USIMINAS</b> USINAS SIDERURGICAS DE MINAS GERAIS S.A. LARMA INTERMEDIATE CAMPANIA - IPI (INDUSTRIALIZACAO) R. PROF. JOSE VIEIRA DE MENDONÇA, 3011 CNPJ: 06.947.300/0001-22 INSCRIÇÃO ESTADUAL: 313.000228-1/20		<b>CERTIFICADO DE INSPEÇÃO</b> INSPECTION CERTIFICATE BOBINA GALVANIZADA A QUEN - GI HOT DIP GALVANIZED - GI COIL		<b>CLIENTE-CUSTOMER:</b> USINAS SIDERURGICAS DE MINAS GERAIS S.A. <b>TOLERÂNCIAS - TOLERANCES</b> Espessura-Thickness: -0,04+0,04 mm Largura-Width: -0,00+6,40mm		Nota Fiscal Commercial Invoice 1 000044346 5 Ordem de Venda Sale Order Nº 00242641 Nº Certificado Certificate Nº 28.0554		Data de Emissão Date of Issue 28/05/2012	
<b>Qualificação - Steel</b> PAN-9.5237-08-FEPO4		<b>Dimensões Nominais - Nominal Dimensions</b> 0,30 X 1400,0 X 0 mm		<b>Bordas - Edge / Oslomiento - Oiled</b> APARADA E OLEADA CUT EDGE AND OILED		<b>Formas</b> Folhas - sheet = 11		<b>Apresentação Superficial - Surface Appearance</b> SUPERFICIE B INBR-11888/SUPERFICIE 2 (INBR7009) SURFACE B INBR-11888/SURFACE 2 (INBR7009)	
<b>Placa Volume</b> 271 5550011 271 5551401		<b>Pecas por Volume</b> 1 1		<b>Peso Líquido</b> 7932 6122		<b>Peso Bruto</b> 7953 7612		<b>Corrida Amostra</b> 473118 39072232 473118 39072232	
<b>Peso Líquido Real</b> 15.550 toneladas Métricas-Metric Ton		<b>Peso Bruto Real</b> 15.565 toneladas Métricas-Metric Ton		<b>Placa Volume</b> 231 5551401		<b>Pecas por Volume</b> 1458		<b>Peso Líquido</b> 1458	
<b>Ensaio de Tração - Tensile Test</b> Amostra Pos Dir LR LR/ER (%) RL (%) Sample YS YS YS/YS EL 39072232 T4 C 182 254 62 44,0 39072244 T4 C 192 295 65 44,5		<b>Ensaio de Anisotropia - Anisotropy Test</b> Amostra Pos Dir L90 n90 Sample 39072232 T4 C 2,84 0,225 39072244 T4 C 2,84 0,225		<b>Ensaio de Revestimento - Coating Test</b> Volume Revestimento Sup Inf 5550011 Coating 8,45 8,59 5551401 GI 8,45 8,59		<b>Ensaio de Adesão - Adhesion</b> 17,04 17,04		<b>Ensaio de Rugosidade - Roughness Test</b> Amostra Pos Dir Ra (Sup) Ra (Inf) 39072232 T4 C 1,2 1,2 39072244 T4 C 1,2 1,2	
<b>Unidade-Unit = N/mm²</b> Método de Ensaio LR-Test Method YS = 0,2% BM = 80 mm Latq = 20 mm S = Retangular-Rectangular		<b>Unidade-Unit = N/mm²</b> Método de Ensaio LR-Test Method YS = 0,2% BM = 80 mm Latq = 20 mm S = Retangular-Rectangular		<b>Unidade-Unit = g/m²</b> Método de Ensaio LR-Test Method YS = 0,2% BM = 80 mm Latq = 20 mm S = Retangular-Rectangular		<b>Unidade-Unit = g/m²</b> Método de Ensaio LR-Test Method YS = 0,2% BM = 80 mm Latq = 20 mm S = Retangular-Rectangular		<b>Unidade-Unit = g/m²</b> Método de Ensaio LR-Test Method YS = 0,2% BM = 80 mm Latq = 20 mm S = Retangular-Rectangular	
<b>Composição Química (% Peso) - Chemical Composition (% Weight)</b> Corrida Análise 473118 P 372297 P		C Si Mn P S Al Cu Nb V Ti Cr Ni Mo Sn N B Sb Pb 0,0013 0,01 0,10 0,012 0,013 0,033 0,01 0,001 0,002 0,057 0,02 0,02 0,001 0,0019 0,0001 0,00 0,000		Volume Revestimento Sup Inf 5550011 Coating 8,45 8,59 5551401 GI 8,45 8,59		Total 17,04 17,04		Total 17,04 17,04	
<b>Condição de Fornecimento - Supply Condition</b> RECORRIMENTO CONTÍNUO - CONTINUOUS ANNEALING		<b>Condição de Fornecimento - Supply Condition</b> RECORRIMENTO CONTÍNUO - CONTINUOUS ANNEALING		<b>Condição de Fornecimento - Supply Condition</b> RECORRIMENTO CONTÍNUO - CONTINUOUS ANNEALING		<b>Condição de Fornecimento - Supply Condition</b> RECORRIMENTO CONTÍNUO - CONTINUOUS ANNEALING		<b>Condição de Fornecimento - Supply Condition</b> RECORRIMENTO CONTÍNUO - CONTINUOUS ANNEALING	
<b>Abreviaturas - Abbreviations</b> Dir = Direção-Direction Pos = Posição-Position BM = Base Medida-Gauge Length P = Fenestra-Isle		<b>Abreviaturas - Abbreviations</b> C = Transversal-Transverse T4 = Topo a um quarto da largura-Top at a quarter width Sup = Superfície Superior-Upper Surface Inf = Superfície Inferior-Lower Surface Al = Alumínio Solúvel em Ácido-Aluminum Soluble in Acid		<b>Abreviaturas - Abbreviations</b> C = Transversal-Transverse T4 = Topo a um quarto da largura-Top at a quarter width Sup = Superfície Superior-Upper Surface Inf = Superfície Inferior-Lower Surface Al = Alumínio Solúvel em Ácido-Aluminum Soluble in Acid		<b>Abreviaturas - Abbreviations</b> C = Transversal-Transverse T4 = Topo a um quarto da largura-Top at a quarter width Sup = Superfície Superior-Upper Surface Inf = Superfície Inferior-Lower Surface Al = Alumínio Solúvel em Ácido-Aluminum Soluble in Acid		<b>Abreviaturas - Abbreviations</b> C = Transversal-Transverse T4 = Topo a um quarto da largura-Top at a quarter width Sup = Superfície Superior-Upper Surface Inf = Superfície Inferior-Lower Surface Al = Alumínio Solúvel em Ácido-Aluminum Soluble in Acid	
<b>Observações - Remarks</b> PROGRAMAÇÃO USIFAT MARÇO 10 976773680 FDS - Folha de Dados de Segurança do Produto número 25, disponível na Extranet da Usiminas MSDS - Material Safety Data Sheet N° 25 available at Usiminas Extranet		Observações - Remarks PROGRAMAÇÃO USIFAT MARÇO 10 976773680 FDS - Folha de Dados de Segurança do Produto número 25, disponível na Extranet da Usiminas MSDS - Material Safety Data Sheet N° 25 available at Usiminas Extranet		Observações - Remarks PROGRAMAÇÃO USIFAT MARÇO 10 976773680 FDS - Folha de Dados de Segurança do Produto número 25, disponível na Extranet da Usiminas MSDS - Material Safety Data Sheet N° 25 available at Usiminas Extranet		Observações - Remarks PROGRAMAÇÃO USIFAT MARÇO 10 976773680 FDS - Folha de Dados de Segurança do Produto número 25, disponível na Extranet da Usiminas MSDS - Material Safety Data Sheet N° 25 available at Usiminas Extranet		Observações - Remarks PROGRAMAÇÃO USIFAT MARÇO 10 976773680 FDS - Folha de Dados de Segurança do Produto número 25, disponível na Extranet da Usiminas MSDS - Material Safety Data Sheet N° 25 available at Usiminas Extranet	
SUPERINTENDÊNCIA DE GARANTIA DE QUALIDADE QUALITY ASSURANCE MANAGEMENT		SUPERINTENDÊNCIA DE GARANTIA DE QUALIDADE QUALITY ASSURANCE MANAGEMENT		SUPERINTENDÊNCIA DE GARANTIA DE QUALIDADE QUALITY ASSURANCE MANAGEMENT		SUPERINTENDÊNCIA DE GARANTIA DE QUALIDADE QUALITY ASSURANCE MANAGEMENT		SUPERINTENDÊNCIA DE GARANTIA DE QUALIDADE QUALITY ASSURANCE MANAGEMENT	



CA

JOAO LEZ BARROS ANTUNES  
 SUPERINTENDÊNCIA DE GARANTIA DE QUALIDADE  
 QUALITY ASSURANCE MANAGEMENT



## Anexo B

## Planilha de cálculo estatístico - Análise de Variância e Teste de Tukey

Teste de Tukey						
DIFERENÇA MÍNIMA SIGNIFICATIVA						
Amplitude total estudentizada $\alpha=0,05$ (q)		4,76				
dms (42 - 31)	1,013800447	$dms = \frac{q_{\alpha}(k, N - K)}{\sqrt{2}} \sqrt{MQ\left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j}\right)}$				
dms (42 - 17)	1,23076019					
dms (42 - 15)	1,287845288					
dms (31 - 17)	1,292146785					
dms (31 - 15)	1,346632153					
dms (17 - 15)	1,51670612					
dms (31-31)	1,08750357					
dms (15 - 15)	1,563384884					* Grupos com tamanhos diferentes
RESPOSTA						
Nível	Diferença das médias (ddm)					
3%-Puro	1,227880184		MÉDIAS DIFERENTES(dms<dmm)			
3%-0,50%	1,976129032		MÉDIAS DIFERENTES(dms<dmm)			
3%-1%	2,464098672		MÉDIAS DIFERENTES(dms<dmm)			
3%-2%	2,709784946		MÉDIAS DIFERENTES(dms<dmm)			
3%-0,25%	2,716451613		MÉDIAS DIFERENTES(dms<dmm)			
Puro - 0,50%	0,748248848		MÉDIAS IGUAIS (dms>dmm)			
Puro - 1%	1,236218487		MÉDIAS DIFERENTES(dms<dmm)			
Puro - 2%	1,481904762		MÉDIAS DIFERENTES(dms<dmm)			
Puro - 0,25%	1,488571429		MÉDIAS DIFERENTES(dms<dmm)			
0,50% - 1%	0,487969639		MÉDIAS IGUAIS (dms>dmm)			
0,50% - 2%	0,733655914		MÉDIAS IGUAIS (dms>dmm)			
0,50% - 0,25%	0,740322581		MÉDIAS IGUAIS (dms>dmm)			
1%-2%	0,245686275		MÉDIAS IGUAIS (dms>dmm)			
1%-0,25%	0,252352941		MÉDIAS IGUAIS (dms>dmm)			
2%-0,25%	0,006666667		MÉDIAS IGUAIS (dms>dmm)			
Anova: fator único						
RESUMO						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Puro	42	358,62	8,538571429	2,1187784		
0,25%	15	105,75	7,05	1,76295714		
0,50%	31	241,5	7,790322581	1,32618989		
1,00%	17	124,14	7,302352941	0,81355662		
2,00%	15	105,85	7,056666667	1,69292381		
3,00%	31	302,76	9,766451613	1,55239032		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	139,2268718	5	27,84537437	17,2085346	2,4037E-13	2,27660335
Dentro dos grupos	234,62656	145	1,618114207			
Total	373,8534318	150				
Resposta						
Médias significativamente diferentes com 95% de confiabilidade(p<0,05)						