

**Almir Silva Neto**

***Desenvolvimento de um Adesivo Nanomodificado por  
Grafeno***

Belo Horizonte – MG

Junho 2011

**Almir Silva Neto**

***Desenvolvimento de um Adesivo Nanomodificado por Grafeno***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processo de Fabricação

Orientador:

Prof. Antônio Ferreira Ávila, PhD.

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

Belo Horizonte – MG

Junho 2011

Aos meus pais,  
Almir e Felícia.

## *Agradecimentos*

Agradeço ao meu pai, minha mãe e minha irmã por serem, sempre, a minha família. Vocês me fazem ser a pessoa que sou.

Às minhas avós, agradeço pelo carinho e atenção.

Agradeço à Marina pela compreensão e companhia inestimáveis para a realização desse trabalho.

Ao professor Ávila, pela paciência, boa vontade e, sobretudo, pela amizade construída ao longo desses anos.

Agradeço aos meus tios e tias, em especial ao tio Cacá e ao tio Lelo que me ajudaram diretamente com os experimentos.

Muito obrigado aos companheiros do Laboratório de Mecânica de Nanocompósitos da UFMG. Um agradecimento especial para o amigo José, que esteve presente em todas as etapas desse trabalho.

Agradeço à REA pela disponibilização de tempo e recursos para a realização desse trabalho. Agradeço ainda ao Tião, por ter cedido, mais do que seu tempo, seu conhecimento.

Agradeço aos professores Leandro Soares de Oliveira, Vanessa de Freitas Cunha Lins e Luciana Moreira Seara por terem aceitado participar da banca examinadora.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, agradeço o aporte financeiro que garantiu minha dedicação à essa pesquisa. Ao Centro de Microscopia da UFMG, em especial à Luciana com sua ajuda na nanoindentação. Ao professor Paulo Brandão e à Isabel, do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, pelo apoio com a difração de raios X.

*There is plenty of room at the bottom*  
Richard Phillips Feynman

## *Resumo*

Um adesivo de baixa viscosidade foi desenvolvido para atuar na colagem de grandes áreas. O sistema de laminação epóxi AR300 foi nanomodificado por partículas de grafeno e utilizado como adesivo. A resistência aparente ao cisalhamento de juntas *single-lap* foi medida e apresentou valores comparáveis aos de adesivos estruturais comerciais. A adição de 2% de grafeno foi responsável por um aumento de capacidade de carga de 57,7%. A baixa viscosidade do AR300 facilita o espalhamento da resina na área a ser colada. Isso permite a sua utilização em reparos de tubulações, painéis, cascos de barcos, fuselagem de aviões e também para a fabricação de estruturas sanduíche. Além disso, o processo de dispersão do grafeno foi facilitado pela baixa viscosidade e processos como a mistura por alto cisalhamento e ultrassom passaram a ser possíveis. A caracterização do novo adesivo nanoestruturado pela difração de raios X indicou a existência de nanoestruturas lamelares com tamanho médio de 17 nm e espaçamento basal de aproximadamente 0,34 nm. Por meio do método de nanoindentação foi possível medir o módulo de elasticidade do adesivo com e sem nanopartículas. O aumento da rigidez do material foi de 22,3% com a adição de 2% de grafeno.

**Palavras-chave:** compósitos, grafeno, juntas coladas, adesivos, juntas *single-lap*

## *Abstract*

A low viscosity adhesive has been developed to be applied to large areas. The AR300 epoxy system was nanomodified by graphene nanoparticles and used as an adhesive - AR300G. The apparent shear strength of single-lap joints was measured and results were close to commercial structural adhesives. An increase on load capacity of 57,7% was noticed with the addition of 2wt% of graphene. AR300's low viscosity makes this adhesive a good option for large area applications, e.g., oil pipe repairs, boat hull manufacturing, aircraft fuselage assemblage and sandwich structures. Furthermore, the usage of high shear and ultrasonic mixing procedures was able due to low viscosity of AR300G. X-ray diffraction signatures indicated formation of nanostructures with average size of 17 nm and basal spacing of 0.34 nm. With nanoindentation's results it was possible to measure the Young modulus of the adhesive with and without nanoparticles. An increase on stiffness ( $\approx 22,3\%$ ) was detected by nanoindentation for the 2wt% AR300G.

**Keywords:** composites, graphene, bonded joints, adhesives, single-lap joints

## *Lista de Figuras*

1	Aviões com grandes estruturas em compósito . . . . .	2
2	Exemplos de reparos em grandes áreas . . . . .	3
3	Comparação entre as principais propriedades de algumas fibras . . . . .	8
4	Manta de fibra de vidro. (NASSEH, 2000) . . . . .	9
5	Comparação da resistência à tração de compósitos com diferentes configurações de fibras de reforço . . . . .	10
6	Mechas de fibra de vidro e carbono . . . . .	10
7	Tipos de tecidura comuns em compósitos . . . . .	11
8	Imagem MEV de nanomembrana de Poliamida 66 depositada sobre fibras de carbono . . . . .	13
9	Tipos de nanopartículas e suas relações de área superficial/volume . . . . .	14
10	Níveis de análise dos reforços de milímetros a nanômetros . . . . .	14
11	Imagens de microscopia eletrônica de nanotubos de carbono . . . . .	15
12	Configurações de dispersão das nanopartículas . . . . .	15
13	Imagem MEV da configuração aglomerada . . . . .	16
14	Imagem MET da configuração intercalada . . . . .	16
15	Imagem MET da configuração esfoliada . . . . .	16
16	Imagem MEV de flossilicatos (nanocerâmica) . . . . .	17
17	Estrutura cristalina da Montmorilonita . . . . .	18
18	Imagem MEV dos flocos de grafite . . . . .	20
19	Processo de expansão de flocos de grafite . . . . .	20
20	Aglomerado de grafeno . . . . .	20



21	Curva típica do ensaio de nanoindentação . . . . .	22
22	Área considerada em diferentes geometrias de indentadores . . . . .	22
23	Configurações de juntas adesivas comumente utilizadas . . . . .	26
24	Tipo de tensões em juntas <i>single-lap</i> . . . . .	27
25	Junta <i>single-lap</i> considerada por Volkersen . . . . .	29
26	Junta <i>single-lap</i> considerada por Goland e Reissner . . . . .	30
27	Junta <i>single-lap</i> considerada por Her . . . . .	31
28	Resultados de simulações de juntas adesivas utilizando MEF . . . . .	32
29	Propagação de uma trinca e falha TLC de uma junta colada . . . . .	34
30	Placa-guia de PEAD para colagem das juntas <i>single-lap</i> . . . . .	36
31	Dispositivo-guia em aço para colagem dos CP's de juntas <i>single-lap</i> . . . . .	36
32	Equipamentos para dispersão do grafeno . . . . .	38
33	Equipamento de inspeção por ultrassom do tipo <i>C-Scan</i> . . . . .	39
34	Equipamentos para nanoindentação . . . . .	40
35	Ponta Berkovich . . . . .	40
36	Detalhamento de fabricação do CP . . . . .	41
37	Imagem de C-Scan de laminado por infusão - vazio . . . . .	44
38	Imagem de C-Scan de laminado por infusão - inclusão . . . . .	45
39	Imagem de C-Scan de placas delaminadas após ensaio de impacto de baixa velocidade (AKANGAH <i>et al.</i> , 2010) . . . . .	46
40	C-Scan da placa 01 de fibra de carbono - 240 x 100 mm . . . . .	46
41	C-Scan da placa 02 de fibra de carbono - 150 x 90 mm . . . . .	47
42	C-Scan da placa 03 de fibra de carbono - 150 x 90 mm . . . . .	47
43	Corpo de prova com aderente reforçado por fibras de vidro. . . . .	48
44	Corpo de prova 5 - adesivo sem adição de grafeno . . . . .	49
45	Medição da área delaminada do CP 5 sem grafeno . . . . .	49

46	Gráfico dos resultados de carga do ensaio de cisalhamento aparente por tração em CP's de FV . . . . .	50
47	Gráfico de Força por deslocamento de CP's representativos . . . . .	51
48	Caracterização do modo de falha LFT encontrado . . . . .	52
49	Evidência da fina camada aplicada na junta <i>single-lap</i> . . . . .	52
50	Gráfico dos resultados do ensaio de cisalhamento aparente por tração em CP's de FC . . . . .	54
51	Gráfico de força por deslocamento do ensaio de nanoindentação com 0% p/p de grafeno . . . . .	56
52	Gráfico de força por deslocamento do ensaio de nanoindentação com 1% p/p de grafeno . . . . .	56
53	Gráfico de força por deslocamento do ensaio de nanoindentação com 2% p/p de grafeno . . . . .	56
54	Assinatura de DRX das nanofolhas de grafeno . . . . .	57
55	Assinatura de DRX do adesivo sem grafeno . . . . .	58
56	Assinatura de DRX do adesivo com 1% p/p de grafeno . . . . .	58
57	Assinatura de DRX do adesivo com 2% p/p de grafeno . . . . .	59
58	Sobreposição das curvas de DRX dos adesivos com 1 e 2% p/p de grafeno . . . . .	59
59	ANOVA ds dados de deslocamento na força máxima em corpos de prova de fibra de vidro . . . . .	69
60	<i>Box Plot</i> dos dados de deslocamento na força máxima em corpos de prova de fibra de vidro . . . . .	70
61	ANOVA dos dados da força máxima em corpos de prova de fibra de vidro . . . . .	71
62	<i>Box Plot</i> dos dados da força máxima em corpos de prova de fibra de vidro . . . . .	72
63	ANOVA dos dados de deslocamento na força máxima em corpos de prova de fibra de carbono . . . . .	73
64	<i>Box Plot</i> dos dados de deslocamento na força máxima em corpos de prova de fibra de carbono . . . . .	74
65	ANOVA dos dados da força máxima em corpos de prova de fibra de carbono . . . . .	75

66	<i>Box Plot</i> dos dados da força máxima em corpos de prova de fibra de carbono . .	76
67	ANOVA dos dados da dureza do adesivo . . . . .	77
68	<i>Box Plot</i> dos dados da dureza do adesivo . . . . .	78
69	ANOVA dos dados do Módulo de Elasticidade do adesivo . . . . .	79
70	<i>Box Plot</i> dos dados do Módulo de Elasticidade do adesivo . . . . .	80

## *Lista de Tabelas*

1	Comparação de propriedade de tecidos para diferentes tramas (NASSEH, 2007) .	10
2	Classificação dos modos de falha de juntas adesivas de compósitos reforçados com fibras segundo ASTM D5573-99 (2005) . . . . .	33
3	Especificações das balanças Ohaus - Adventurer . . . . .	37
4	Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de vidro . . . . .	48
5	Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de vidro . . . . .	50
6	Classificação dos modos de falha dos CP's . . . . .	51
7	Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de carbono - 0% p/p grafeno . . . . .	53
8	Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de carbono - 1% p/p grafeno . . . . .	53
9	Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de carbono - 2% p/p grafeno . . . . .	54
10	Teste de Tukey para os resultados de deslocamento na força máxima e de força máxima . . . . .	55
11	Resultados da nanoindentação . . . . .	55

# *Sumário*

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1	Compósitos . . . . .	5
2.1.1	Definição . . . . .	5
2.1.2	Classificação . . . . .	7
2.2	A Nanociência e os Nanocompósitos . . . . .	11
2.2.1	Grafeno . . . . .	19
2.3	Uniões Adesivas . . . . .	23
2.3.1	Vantagens e desvantagens . . . . .	24
2.3.2	Projeto de juntas adesivas . . . . .	25
2.3.3	Análise de tensões . . . . .	27
2.3.4	Mecanismos de falha . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>35</b>
3.1	Estudos preliminares . . . . .	35
3.2	Materiais e equipamentos . . . . .	37
3.3	Procedimento experimental . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>44</b>
4.1	Inspeção dos laminados por C-Scan . . . . .	44
4.2	Ensaio de Cisalhamento Aparente em Juntas <i>Single-Lap</i> . . . . .	47
4.2.1	Aderente reforçado por fibras de vidro . . . . .	47

	xiii
4.2.2 Aderente reforçado por fibras de carbono . . . . .	52
4.3 Nanoindentação . . . . .	55
4.4 Análise por Difração de Raios X . . . . .	55
<b>5 Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>60</b>
<b>Referências</b>	<b>62</b>
<b>Apêndice A – Análise estatística dos ensaios de cisalhamento aparente - Fibra de vidro - Deslocamento na força máxima</b>	<b>69</b>
<b>Apêndice B – Análise estatística dos ensaios de cisalhamento aparente - Fibra de vidro - Força máxima</b>	<b>71</b>
<b>Apêndice C – Análise estatística dos ensaios de cisalhamento aparente - Fibra de carbono - Deslocamento na força máxima</b>	<b>73</b>
<b>Apêndice D – Análise estatística dos ensaios de cisalhamento aparente - Fibra de carbono - Força máxima</b>	<b>75</b>
<b>Apêndice E – Análise estatística dos ensaios de nanoindentação - Dureza</b>	<b>77</b>
<b>Apêndice F – Análise estatística dos ensaios de nanoindentação - Módulo de elasticidade</b>	<b>79</b>

# *1 Introdução*

Embora atualmente os compósitos figurem entre os materiais mais avançados, há registros de união de materiais distintos para obtenção de propriedades intermediárias datadas de milênios antes de Cristo. Relatos mostram que os egípcios antigos reforçavam o barro com palhas vegetais picotadas na construção de monumentos e moradias. O concreto armado é um exemplo clássico de material compósito que já é utilizado há muito tempo. Um dos exemplos de aplicação de materiais compósitos em engenharia mecânica são os pneus automotivos. Eles combinam ar pressurizado, borracha, fibras sintéticas e arames de aço para otimizar propriedades como aderência ao solo por atrito, flexibilidade, baixo peso e resistência à tração que antes não eram possíveis com as rodas de madeira (MENDONÇA, 2005).

Muitas estruturas consistem de uma montagem de componentes individuais que devem ser conectados de forma a criar caminho para transmissão integral dos esforços. Estas conexões são freqüentemente referidas como juntas e podem ser realizadas numa variedade de formas como, por exemplo, pelo uso de parafusos e rebites ou outras formas de fixações mecânicas, pela soldagem ou brasagem e pela união adesiva. Independentemente de quais sejam as formas de conexões usadas na estrutura, essas juntas são potencialmente pontos fracos na estrutura (BUENO, 2002).

Muito embora o uso de compósitos possa reduzir significativamente o número de partes, a junção de partes é ainda inevitável. Os métodos tradicionais de união podem, às vezes, ser inadequados para compósitos reforçados com fibras. Isto se deve ao fato de os furos de passagem de parafusos e rebites cortarem as fibras de reforço, o que causa uma redução da capacidade global da estrutura de suportar cargas. Zeng e Sun (2001) concluem que, devido a estes problemas, o uso de adesivos é ainda mais indicado para juntas de compósitos. Com isso, nos últimos setenta anos, a ciência e tecnologia das uniões adesivas têm tido progressos significativos, bem como sua utilização pelas mais diversas indústrias. Em 2009, por exemplo, a indústria automobilística consumiu aproximadamente 20 kg de adesivos/selantes por carro. Na mesma indústria, os adesivos estruturais tiveram um taxa de crescimento de 7% ao ano nos últimos cinco anos (HE, 2011). Na indústria aeronáutica, aviões como o o Boeing 787 e o Airbus A350 mostrados

na FIG. 1 possuem mais de 50% de estruturas coladas (SPETH *et al.*, 2010).

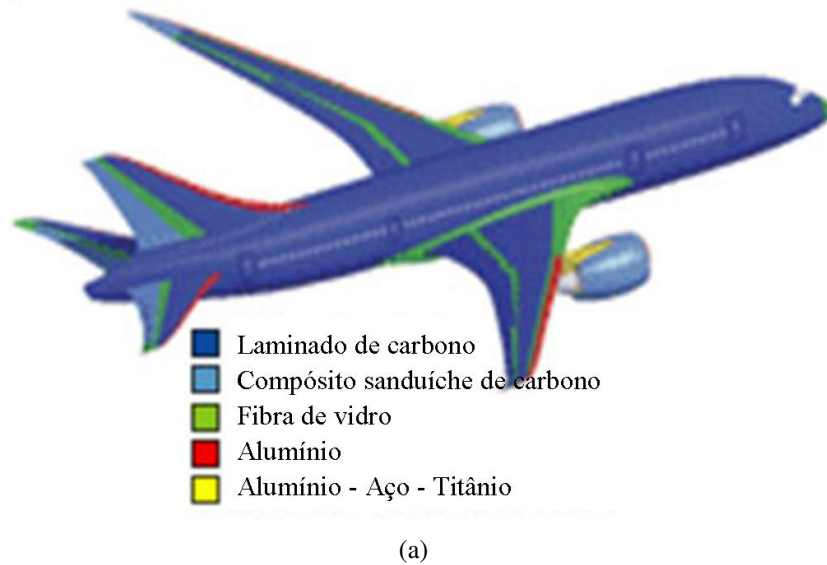


FIGURA 1 – Aviões com grandes estruturas em compósito:  
 (a) Ilustração das estruturas de Boeing 787 em compósito;  
 (b) Parte da fuselagem do Airbus A350 com 50% de peças em compósito.

Outro campo de aplicação dos adesivos é constituído pelos reparos de estruturas de compósito, o qual representa umas das maneiras para vencer problemas associados ao envelhecimento ou avarias. Como exemplo, é possível mencionar o reparo de estruturas de compósitos com trincas. Nesse caso, o reparo colado sobre a trinca permite mudar o caminho dos esforços, reduzindo assim a intensidade de tensões na ponta da trinca. Daí surgiu a motivação para a elaboração desse trabalho: encontrar uma solução para a colagem de compósitos em grandes áreas. Esse adesivo deve ter uma alta capacidade de carga. Outro importante requisito deste



material é a sua baixa viscosidade, que possibilita um melhor espalhamento e facilita a sua aplicação. Esse tipo de junta é muito comum nas indústrias naval, aeronáutica, química e petroquímica na fabricação de reparos estruturais de dutos, painéis, carenagens, cascos, *decks*. Essas aplicações estão exemplificadas na FIG. 2.



FIGURA 2 – Exemplos de reparos em grandes áreas

O principal objetivo do estudo é viabilizar a utilização de um sistema de laminação epóxi de baixa viscosidade, conhecido comercialmente como AR300, como adesivo estrutural através da adição de grafeno. Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Avaliar a influência da adição de grafeno no limite de resistência ao cisalhamento aparente de juntas *single-lap*;
- Caracterizar as nanoestruturas formadas por meio de difração de raios X;
- Determinar o módulo de elasticidade e a dureza do adesivo nanomodificado via nanoindentação.

O sistema AR300 nanomodificado pelo grafeno será designado como AR300G. Comparações foram feitas ao adesivo estrutural comercial - AW 106, do fabricante Huntsman, com dados encontrados na literatura. Testes preliminares mostraram que a adição das nanopartículas

ao epóxi aumenta a viscosidade da resina, mas não tanto a ponto de se aproximar da viscosidade dos adesivos estruturais comerciais.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre compósitos, definindo conceitos importantes e classificando esses materiais. A nanociência, a nanotecnologia e os nanocompósitos são abordados com maior profundidade tendo uma subseção especialmente focada no grafeno. Em seguida, a teoria envolvida no dimensionamento de uniões adesivas é discutida. São mostradas vantagens e desvantagens de sua utilização, informações relevantes do projeto dessas juntas, formas de análise de tensões e os mecanismos de falha. O capítulo 3 mostra os estudos preliminares executados bem como descreve os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados nesse estudo. O capítulo 4 vai apresentar e discutir os resultados obtidos na inspeção por ultrassom (*C-Scan*), nos ensaios de difração de raios X, na nanoindentação e nos ensaios de cisalhamento aparente por tração de juntas *single-lap*. Já o capítulo 5 trará as conclusões finais deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2 *Revisão Bibliográfica*

### 2.1 **Compósitos**

#### 2.1.1 **Definição**

É importante ter uma definição formal de materiais compósitos. Callister Jr. (2001) os define como quaisquer materiais multifásicos produzidos artificialmente que possuam propriedades melhores do que aquelas apresentadas pelos constituintes separadamente. Uma das fases é um material descontínuo mais rígido e resistente chamado de reforço. A fase contínua, com menores rigidez e resistência, recebe o nome de matriz. Às vezes, por causa de interações químicas e/ou efeitos de processamento, uma fase adicional aparece entre a matriz e o reforço. Basicamente, a matriz fornece proteção e suporte para os reforços e transferem os esforços locais de um reforço ao outro. Já a interface, embora menor em tamanho, desempenha um papel importante no controle dos mecanismos de falha, na resistência à fratura e no comportamento geral das tensões/deformações do material compósito (DANIEL; ISHAI, 1994). A matriz de um compósito pode ser polimérica, metálica, cerâmica e de carbono, no entanto a primeira é considerada mais comum entre os compósitos avançados (KAW, 2006) e será enfatizada neste texto.

Quando projetados adequadamente, os compósitos podem exibir combinações de diferentes características mecânicas, como resistência, rigidez, resistência à fadiga, dureza, condutividade térmica e elétrica e baixa densidade (JONES, 1999; GAY *et al.*, 2003), que são difíceis de serem encontradas em materiais convencionais. As propriedades de um compósito dependem, portanto:

- Das características de cada um de seus constituintes, isto é, sua geometria, orientação, seu comportamento mecânico e suas afinidades químicas, que afetarão a anisotropia do material (DANIEL; ISHAI, 1994; GAY *et al.*, 2003);
- Da proporção entre matriz e reforço existente no compósito. É usualmente medida com relação ao volume ou à massa dos constituintes e tem significativa importância para o

projeto de estruturas e/ou componentes em compósito (DANIEL; ISHAI, 1994; MENDONÇA, 2005);

- Do processo de fabricação, pois a forma como as fases estão distribuídas no compósito terá grande influência no comportamento do material. Quanto mais heterogênea for essa distribuição, maior a probabilidade de falha do material (DANIEL; ISHAI, 1994; CARVALHO, 2009).

Dentre as vantagens e desvantagens da utilização de um material compósito na fabricação de componentes e/ou estruturas, Mazumdar (2002), Gay *et al.* (2003) e Kaw (2006) destacam as que se seguem:

+ Vantagens:

1. Boa estabilidade química e excelente resistência à corrosão em atmosferas marítimas ou em meios aquosos com materiais orgânicos e materiais em suspensão;
2. Resistência à fadiga;
3. Flexibilidade de *design* e conseqüente redução de partes/componentes;
4. Ótima capacidade de integração de partes;
5. Capacidade de incorporar sensores para fabricar materiais “inteligentes”;
6. Bom isolante acústico;
7. Boas propriedades dinâmicas;
8. Baixo investimento em maquinário;

- Desvantagens:

1. Alta absorção de umidade;
2. Baixa estabilidade térmica;
3. Alto custo de material e de mão-de-obra especializada;
4. Processos de fabricação, em geral, de baixa escala;
5. Média a baixa resistência ao impacto;
6. Boa resistência ao fogo, mas a queima emite substâncias tóxicas;
7. Baixa reciclabilidade.

## 2.1.2 Classificação

Além da classificação devido ao tipo de matriz que constitui o compósito, diferentes tipos de reforços também auxiliam na classificação desses materiais. De acordo com Mendonça (2005), os compósitos de matriz polimérica podem ter duas classes:

**Os compósitos fibrosos** são reforçados por fibras que podem ser curtas ou longas e podem estar distribuídas aleatoriamente ou orientadas. Essas últimas podem ser unidirecionais, bidimensionais ou até multidimensionais formando, ou não, um tecido.

**Compósitos particulados** são reforçados por partículas dispersas aleatoriamente na matriz com tamanhos e formas diversos.

Sabe-se que a rigidez e a resistência à tração de um material, quando em forma de fibra, são algumas ordens de grandeza maiores que os experimentados no mesmo material quando este está na forma monolítica. Apesar disso, as fibras geralmente não podem ser usadas sozinhas por apresentarem baixa resistência à compressão e a carregamentos cisalhantes (MENDONÇA, 2005). Nesse sentido, a resistência da fibra será tanto maior quanto maior a relação entre comprimento/diâmetro da mesma. Os gráficos exibidos na FIG. 3 comparam as principais propriedades de diferentes fibras<sup>1</sup>. O diâmetro das fibras também é importante pois, como regra geral, quanto menor o diâmetro, melhor será a adesão entre elas e a matriz, melhorando assim a compactação (maior relação volumétrica entre fibra e resina no laminado) e diminuindo o índice de porosidade. O compósito final terá, dessa forma, uma maior resistência (NASSEH, 2007).

Os compósitos de fibras curtas são formados por pequenas fibras ou por *whiskers* dispersos de modo orientado ou aleatório na matriz. Ainda que consideradas curtas, estas fibras possuem elevada relação comprimento/diâmetro e quando dispersas de modo orientado, o material tende a ser transversalmente isotrópico ou ortotrópico; por outro lado, considerando-se a disposição aleatória, o material tende a ser quase isotrópico (BUENO, 2002). Tais compósitos podem ser fabricados em larga escala. Dentre os processos de fabricação para esse nível de produção podem-se mencionar: moldagem por injeção e compressão, extrusão, pultrusão e *spray-up*. Seus custos, então, são reduzidos consideravelmente e seus produtos conquistam mercados de maior volume de vendas, e.g. as indústrias automobilística e de eletroeletrônicos (MAZUMDAR, 2002).

---

<sup>1</sup>As fibras de vidro do tipo E foram desenvolvidas originalmente para isolamento elétrico, sendo a menos resistente e mais econômica das fibras de vidro comerciais. As fibras de vidro do tipo S foram desenvolvidas para a indústria aeroespacial e possuem menor diâmetro e maior resistência mecânica. Kevlar® é uma marca registrada pela DuPont para a fibra sintética de aramida, sendo o Kevlar 49 um produto comercializado para fabricação de cabos e cordas que tem alto módulo de elasticidade.

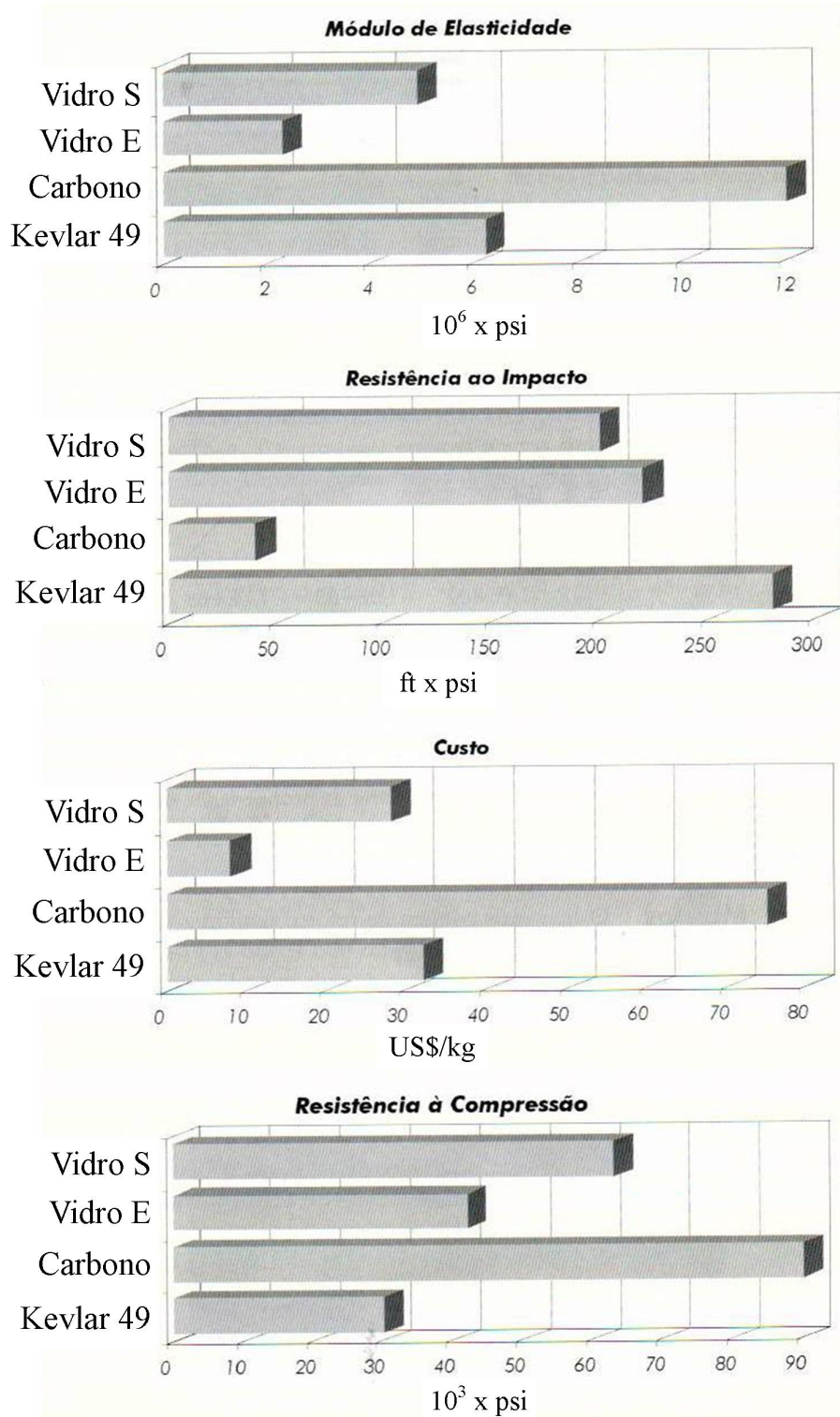


FIGURA 3 – Comparação entre as principais propriedades de algumas fibras (NASSEH, 2000)

O comportamento dos compósitos de fibras longas sem direcionamento será similar ao de fibras curtas também aleatoriamente dispersas, porém com uma resistência um pouco maior. Em geral essas fibras são de vidro e fornecidas em mantas emaranhadas (mostrada na FIG. 4) e a

fabricação do compósito é normalmente feita por laminação manual. Sua resistência está muito abaixo das dos compósitos com fibras orientadas, mas sua grande vantagem é o baixo custo (NASSEH, 2007). O gráfico mostrado na FIG. 5 compara a resistência à tração de compósitos de diferentes configurações de fibras de reforço. As mechas de fibras mostradas na FIG. 6 dão origem às demais formas. Elas são formadas por uma coleção de filamentos bobinados juntos de forma contínua e paralela ou levemente torcida, formando os fios. E além da fabricação das mantas e tecidos, as mechas são empregadas diretamente em produtos obtidos por bobinamento (*filament winding*) ou pultrusão. Os tecidos de fibras são mantas estruturadas similares às dos tecidos têxteis simples e são especificados pela razão peso/área. Tais tecidos são de fácil uso e manipulação, porém sofrem de uma deficiência: apresentar baixa rigidez. Isso porque as ondulações nas mechas, durante a aplicação de uma carga axial, primeiro tendem a se “endireitar” antes de começar a suportar o carregamento. Tramas do tipo sarja buscam minimizar esse efeito bem como os tecidos que utilizam fios bem mais finos na transversal somente para manter as fibras unidas (MENDONÇA, 2005). A FIG. 7 ilustra alguns tipos de tramas de tecidos e a TAB. 1 compara suas propriedades. A forma mais rígida possível é conseguida por mechas paralelas em uma só direção, mas esse formato só é conseguido com as fibras pré-impregnadas.



FIGURA 4 – Manta de fibra de vidro. (NASSEH, 2000)

Nos compósitos particulados os reforços não possuem dimensão predominante como as fibras e geralmente sua presença não é tão efetiva na melhoria da resistência do compósito. Partículas muito rígidas em matrizes frágeis causam concentradores de tensão no material reduzindo sua resistência. Seu uso visa o incremento de outras propriedades tais como condutividade ou isolamento térmico e elétrico, resistência ao desgaste superficial (aumento da dureza superficial), redução de atrito, redução de custos, entre outras (MENDONÇA, 2005).

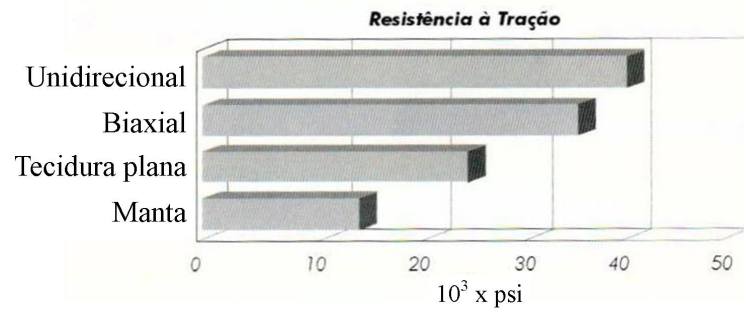


FIGURA 5 – Comparação da resistência à tração de compósitos com diferentes configurações de fibras de reforço



FIGURA 6 – Mechas de fibra de vidro e carbono

TABELA 1

Comparação de propriedade de tecidos para diferentes tramas (NASSEH, 2007)

	Plana	Basket	Leno	Sarja
Estabilidade	B	D	A	D
Conformabilidade	D	C	E	A
Porosidade	C	D	E	A
Planicidade	D	D	E	A
Equilíbrio	B	B	D	D
Simetria	A	C	E	E

A - Excelente; B - Bom; C - Aceitável; D - Baixa; E - Muito baixa

Nesse ambiente, Kaw (2006) e Carvalho (2009) destacam a importância de um diferente tipo de compósito cuja matriz polimérica é reforçada por partículas nanométricas dispersas em seu meio: os **nanocompósitos**. A altíssima área superficial das nanopartículas faz com que a interação matriz/nanopartícula seja muito maior.



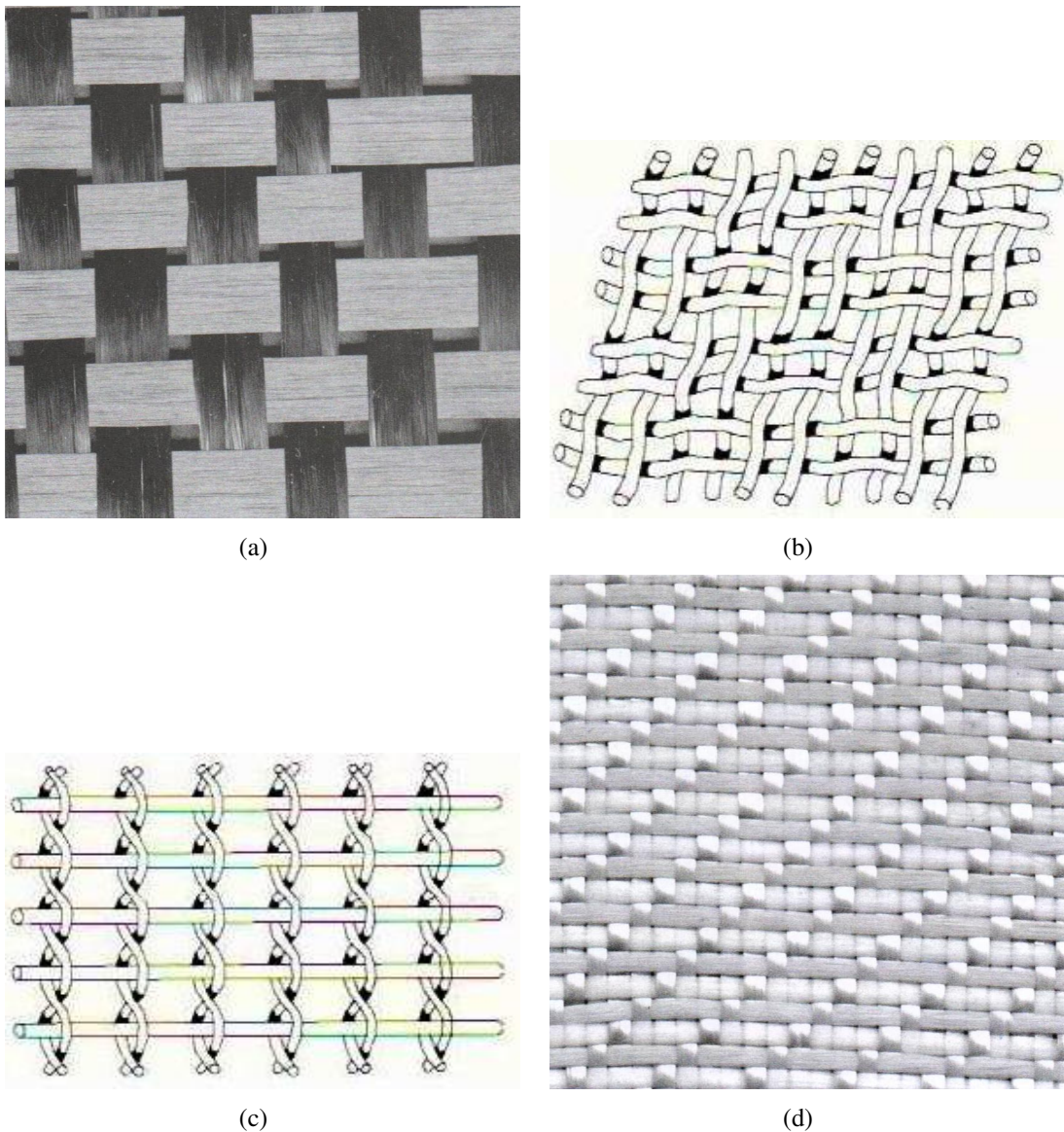


FIGURA 7 – Tipos de tecidura comuns em compósitos:

- (a) plana;
- (b) basket;
- (c) leno;
- (d) sarja.

Adaptado de: Nasseh (2007), p. 74, 77 e Nasseh (2000), p. 67, 68.

## 2.2 A Nanociência e os Nanocompósitos

Nanociência é uma área ampla e interdisciplinar de pesquisa e desenvolvimento que tem crescido de forma explosiva em todo o mundo nos últimos anos. Tem o potencial de revolucionar as formas nas quais materiais e produtos são criados e a natureza e extensão das funcionalidades disponíveis (SIEGEL *et al.*, 1999).

Nanotecnologia pode ser definida como a criação, processamento, caracterização e utilização de materiais, dispositivos e sistemas com dimensões na ordem de 0,1 a 100 nm. Devido às suas escalas nanométricas, esses materiais exibem propriedades, funções, fenômenos e processos físicos, químicos e biológicos novos e significativamente aprimorados (THOSTENSON *et al.*, 2005). De acordo com Li (2008), é importante ressaltar que as propriedades de nanomateriais são distintas das apresentadas pelos materiais em macroescala. A redução das dimensões e o aumento da relação entre a 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.

Nanocompósitos poliméricos são materiais nos quais estruturas, com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, encontram-se no meio de uma matriz polimérica termofixa, termoplástica ou elastomérica (VELMURUGAN; MOHAN, 2009; MAI; YU, 2006). A combinação da matriz polimérica com tais reforços pode não só melhorar as propriedades mecânicas do material, tais como rigidez, resistência mecânica, resistência ao impacto e tenacidade, mantendo a processabilidade e baixa densidade da resina, mas pode também permitir uma combinação de propriedades adicionais, como redução do coeficiente de expansão térmica, melhoria da condutividade elétrica e redução da permeabilidade a gases. Este fenômeno em que há combinação de propriedades é denominado multifuncionalidade (KOO, 2006).

Outra classe de nanocompósitos são aqueles onde, no reforço, são utilizadas nanofibras. Ávila Jr. (2010) estabelece como nanofibras materiais sólidos lineares, de diâmetros com dimensões nanométricas, que possuem boa flexibilidade e comprimentos maiores que mil vezes seus diâmetros. Tais fibras, aqui representadas pela celulose e pelas nanomembranas poliméricas, possuem rigidez direcional elevada e alta área superficial específica. A celulose está presente nas paredes celulares de plantas como principal reforço. Suas longas cadeias estão organizadas em microfibras de alta ordem molecular e com diâmetros que variam entre 3 nm (madeira nativa) e 20 nm (e.g. alga *Valônia*). Recentemente, essas estruturas têm sido usadas para desenvolver filmes, revestimentos e espumas devido à combinação de alta resistência e rigidez, baixo peso, biodegradabilidade e fonte renovável (AULIN *et al.*, 2010; SEHAQUI *et al.*, 2010; SIRÓ; PLACKETT, 2010). A tecnologia atual permite a obtenção de nanomembranas sintéticas através da técnica de *electrospinning*<sup>2</sup> e sua aplicação é bastante diversificada, e.g. reforço estrutural, exocompósitos<sup>3</sup>, dispositivos biomédicos, sensores bioquímicos, base de crescimento

---

<sup>2</sup>Técnica relativamente simples de fabricação de nanofibras e nanomembranas que consiste na aplicação de um forte campo elétrico entre o polímero e um coletor metálico.

<sup>3</sup>Exocompósitos são nanofibras compósitas onde as partículas (nanopartículas, nanotubos ou folhas de grafeno) são fixadas primariamente na superfície externa das nanofibras, revestindo-as. Tais partículas não servem como reforço do exocompósito, sendo utilizadas principalmente em dispositivos biomédicos e em sensores bioquímicos, onde o aumento da área superficial causado pela adição de partículas externas é altamente desejável.

e proliferação celular, filtros de alto desempenho, entre outras (ÁVILA JR., 2010). Embora as nanofibras, como a nanomembrana mostrada na FIG. 8, possam ser bastante úteis em diversas aplicações, atualmente, grande parte dos nanocompósitos são compostos por nanopartículas dispersas em matrizes poliméricas.

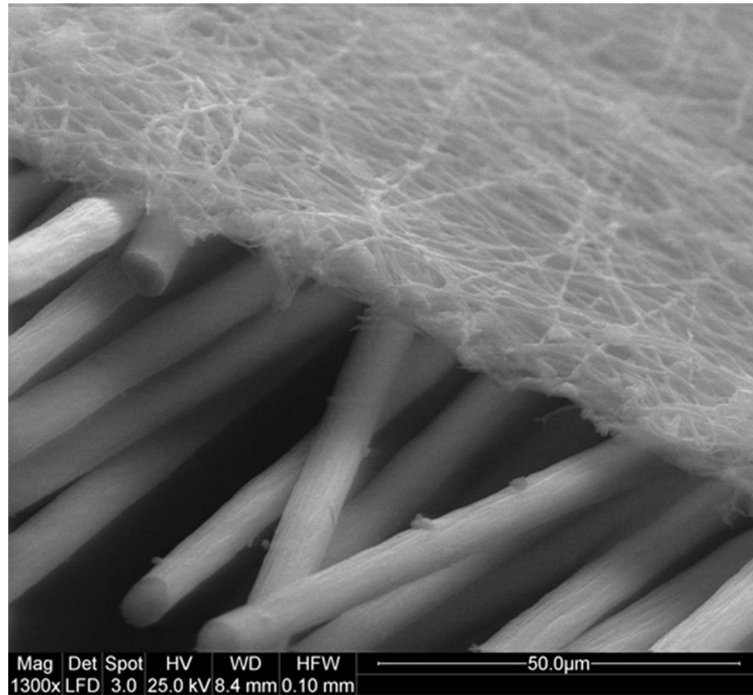


FIGURA 8 – Imagem MEV de nanomembrana de Poliamida 66 depositada sobre fibras de carbono  
(ÁVILA JR., 2010)

Nanotubos de carbono, agrupamentos de folhas de grafeno, nanocerâmicas, nanopartículas de prata, ouro e sílica coloidais estão entre as nanopartículas mais utilizadas na síntese de materiais nanoestruturados. A FIG. 9 mostra os diferentes tipos de estruturas que as nanopartículas podem apresentar e as suas respectivas áreas superficiais específicas. A redução da escala dos reforços, portanto, partindo de metros (tecidos), micrometros (diâmetro das fibras) e submicrometros (interface entre a matriz e a fibra) para nanometros (diâmetro das nanopartículas), é uma importante oportunidade de inovação nas áreas de desenvolvimento, processamento, caracterização e análise de uma nova geração de materiais compósitos (THOSTENSON *et al.*, 2005) e está ilustrada na FIG. 10.

As partículas fibrosas se apresentam como estruturas alongadas e os nanotubos de carbono são os principais representantes desta categoria. Para Ávila e Lacerda (2008), Ávila *et al.* (2011), o nanotubo de carbono é considerado o material mais rígido conhecido pelo homem (veja essas estruturas na FIG. 11). Além da sua rigidez, de aproximadamente 1,0 TPa, esse material, com diâmetro em torno de 1,0 nm e comprimento aproximado de 1  $\mu\text{m}$ , exibe exce-

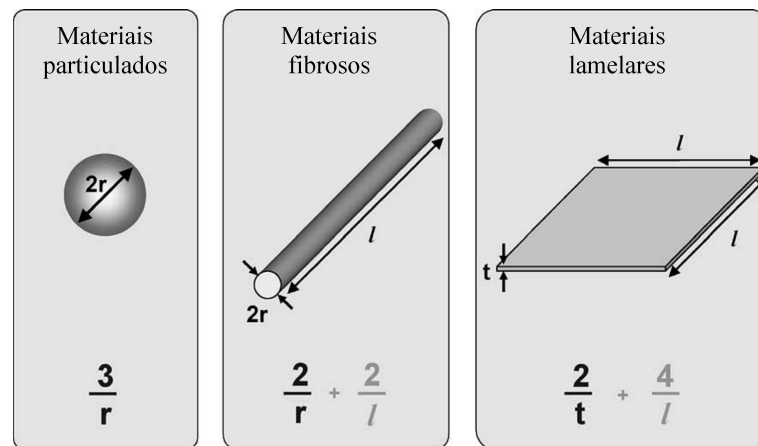


FIGURA 9 – Tipos de nanopartículas e suas relações de área superficial/volume  
Adaptado de: Thostenson *et al.* (2005), p. 494.

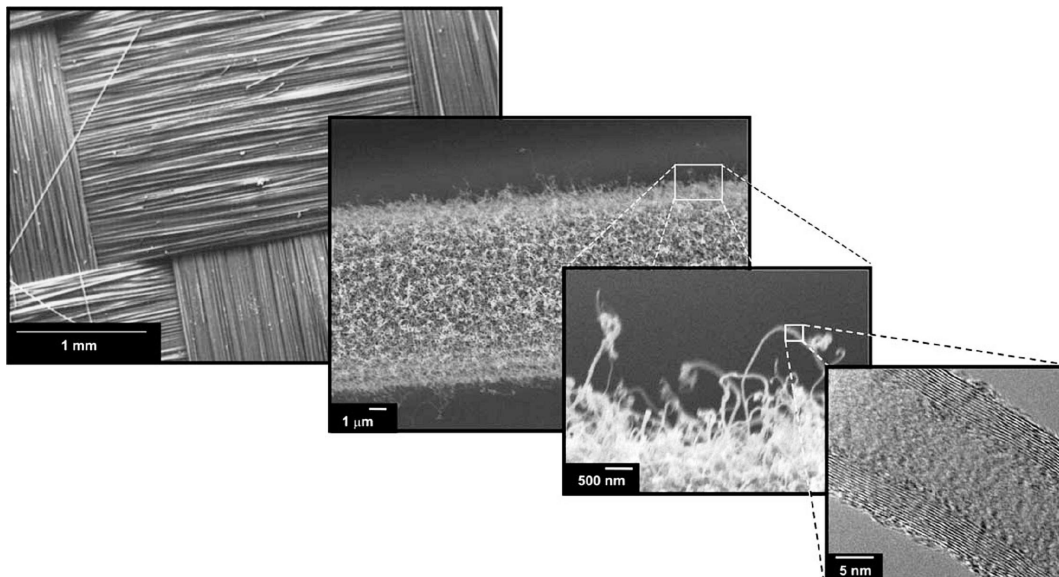


FIGURA 10 – Níveis de análise dos reforços de milímetros a nanômetros: (da esquerda para a direita) tecido plano, uma única fibra com nanotubos de carbono crescidos na superfície, detalhe dos nanotubos e a estrutura da parede de um nanotubo  
Adaptado de: Thostenson *et al.* (2005), p. 493.

lentes propriedades térmicas e elétricas. Outra forma de síntese de materiais nanoestruturados é através da dispersão de nanopartículas lamelares.

As nanopartículas lamelares são caracterizadas pela estrutura em forma de folha com espessura da ordem de 1nm. As principais nanopartículas que formam essa classe são os silicatos lamelares e as nanofolhas de grafeno. Já os materiais particulados, e.g. a sílica, o ouro e a prata, são relativamente equiaxiais com dimensões na ordem dos 100 nm. O princípio básico da formação de nanocompósitos a partir de uma matriz polimérica e de nanopartículas lamelares, tais como o nanografite e a montmorilonita, é que as cadeias poliméricas podem entrar nas galerias entre as lâminas separando-as (MAI; YU, 2006). De acordo com a FIG. 12 três configurações

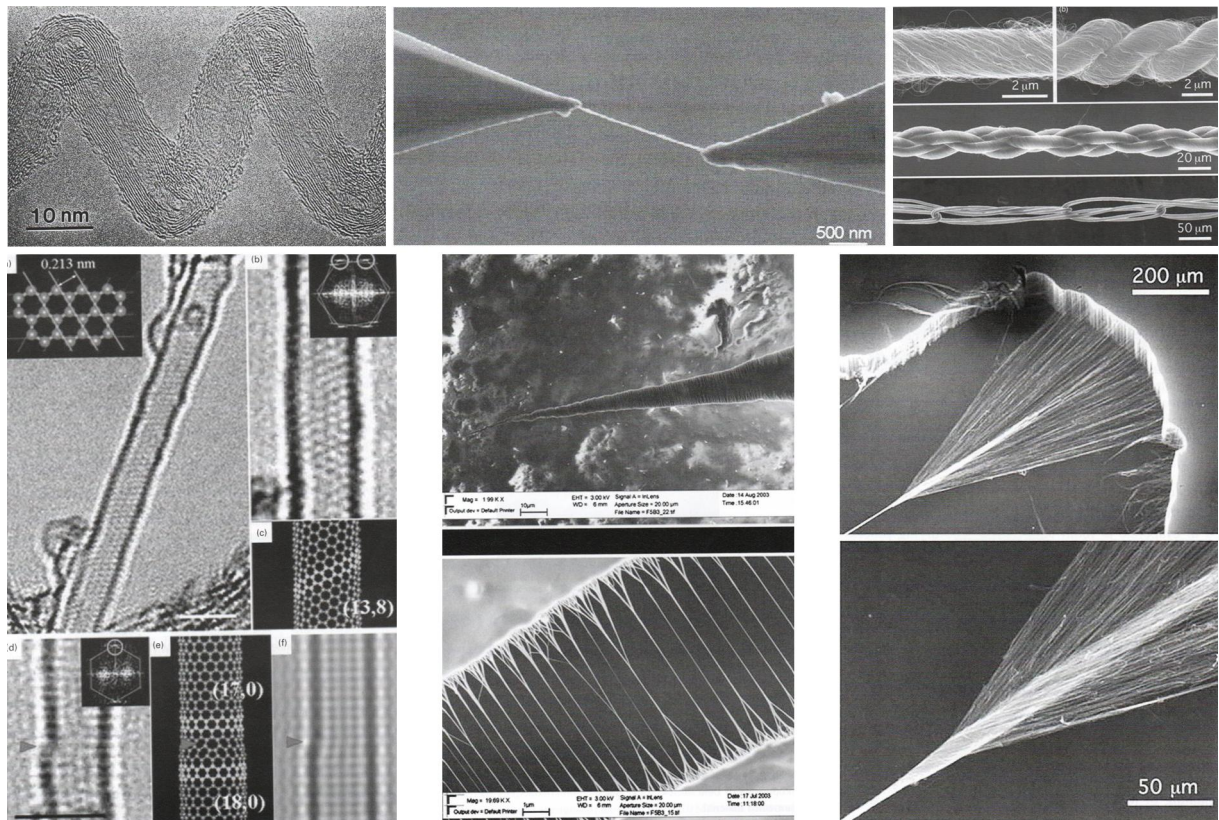


FIGURA 11 – Imagens de microscopia eletrônica de nanotubos de carbono  
Adaptado de: Harris (2009), p. 90,91,98,131,138,187.

de dispersão podem ser obtidas: aglomerada, intercalada e esfoliada<sup>4</sup>. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das três configurações também podem ser observadas nas FIGS. 13, 14 e 15, respectivamente.

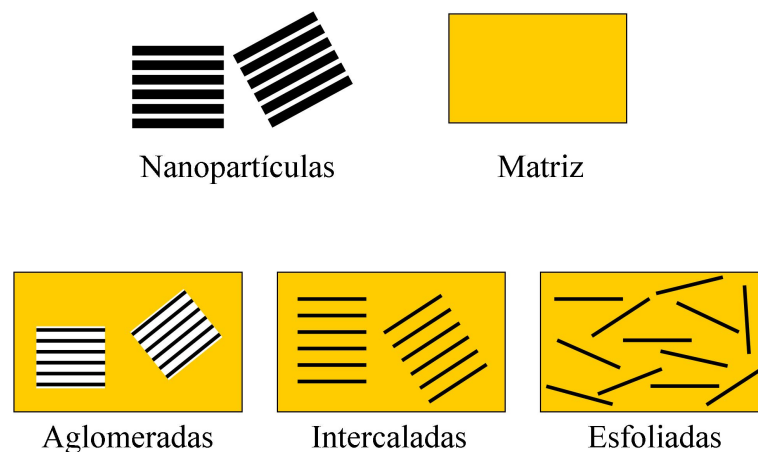


FIGURA 12 – Configurações de dispersão das nanopartículas  
Adaptado de: Hussain *et al.* (2006), p. 1514.

<sup>4</sup>**Esfoliação** é o termo geralmente utilizado para descrever a dispersão de lamelas individuais advindas de blocos lamelares aglomerados.

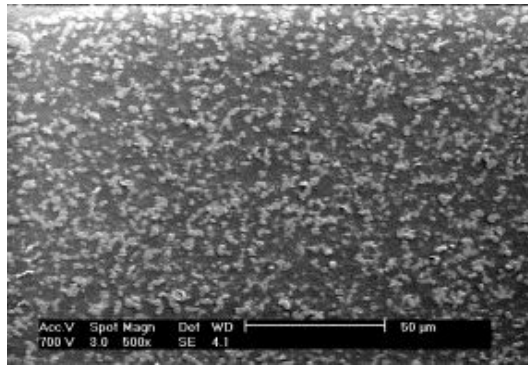


FIGURA 13 – Imagem MEV da configuração aglomerada (FISCHER, 2003)

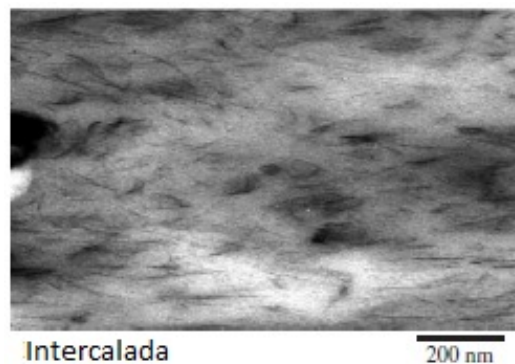


FIGURA 14 – Imagem MET da configuração intercalada  
Adaptado de: Ray e Okamoto (2003), p. 1546.

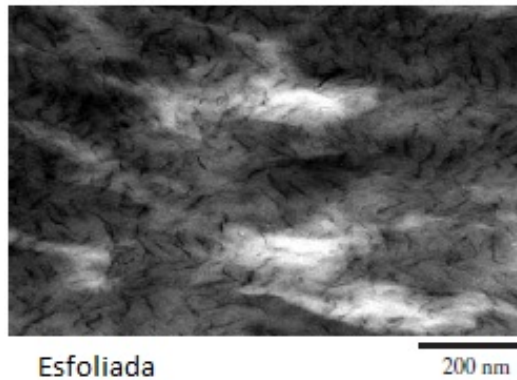


FIGURA 15 – Imagem MET da configuração esfoliada  
Adaptado de: Ray e Okamoto (2003), p. 1546.

Em geral, para uma mesma concentração de nanopartículas, os nanocompósitos com morfologia esfoliada exibem melhores propriedades que os compósitos com morfologia intercalada. Este fato se deve à interação individual das lâminas com a matriz e a uma maior superfície específica, que estão diretamente relacionadas às propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos materiais (STANKOVICH *et al.*, 2007). Sem uma dispersão adequada das nanopartículas, o potencial destes materiais para formar uma elevada área de interface com o polímero diminui.

Além disso, os aglomerados de nanopartículas podem funcionar como defeitos, comprometendo as propriedades do material (AJAYAN *et al.*, 2003). Embora a morfologia esfoliada seja a mais adequada para a melhoria das propriedades mecânicas dos polímeros, a total separação das nanopartículas em polímeros termofixos ainda não é um fenômeno comum (YASMIN *et al.*, 2003). O grau de esfoliação das nanopartículas é afetado pelo tipo de resina, tratamento superficial empregado, concentração e processo de preparação dos nanocompósitos (MAI; YU, 2006; THOSTENSON *et al.*, 2005; LUO; DANIEL, 2003).

Os silicatos lamelares ou filossilicatos são as nanopartículas mais utilizadas na fabricação de nanocompósitos devido à sua disponibilidade e baixo custo. Eles são argilas encontradas na natureza com uma estrutura cristalina propícia para a obtenção de nanopartículas, veja FIG. 16. Tratamentos superficiais orgânicos e/ou iônicos separam as lâminas que se encontravam paralelas e unidas por fracas ligações de van der Waals e formam uma interface que viabiliza a dispersão na matriz polimérica (CARVALHO, 2009).

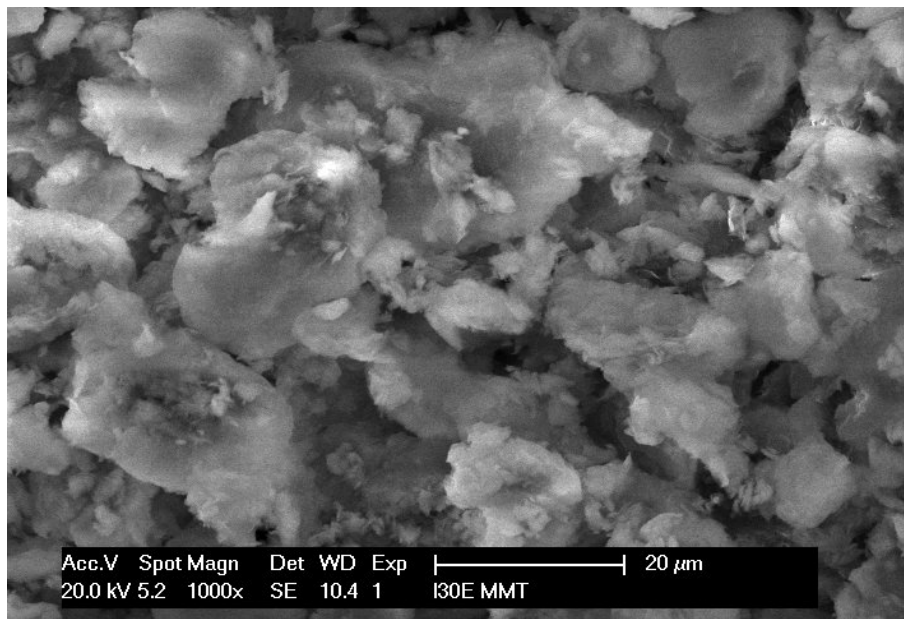


FIGURA 16 – Imagem MEV de filossilicatos (nanocerâmica)  
(ÁVILA *et al.*, 2011)

De acordo com Yasmin *et al.* (2003), a montmorilonita - MMT é o silicato lamelar de maior aceitabilidade na produção de nanocompósitos devido ao seu baixo custo, elevada área de superfície e resistência das partículas a solventes. Estruturalmente, a MMT é formada pelo empilhamento regular de várias lâminas de espessura nanométrica. Cada uma das lâminas possui estrutura cristalina formada por duas camadas tetraédricas de sílica e uma camada central octaédrica de alumínio, o que confere à MMT a classificação de filossilicato 2:1. Mantendo unidas as camadas octaédrica e tetraédricas das lâminas de MMT, são encontrados átomos de

oxigênio, comuns a ambas. A FIG. 17 mostra esquematicamente esta nanoestrutura formada.

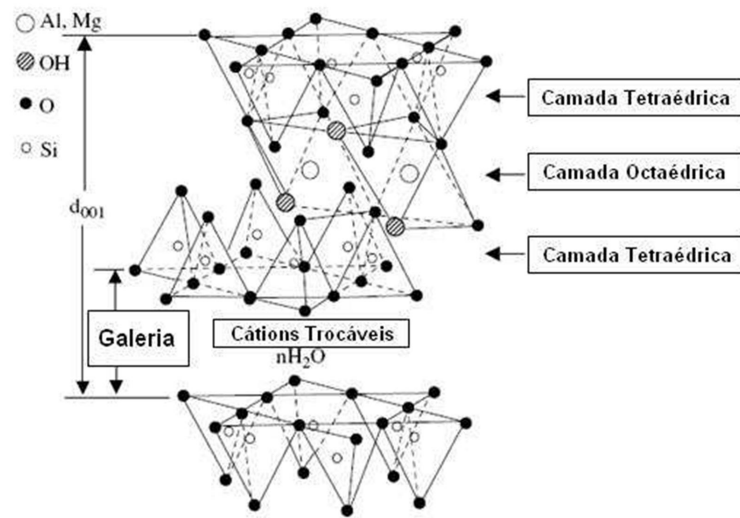


FIGURA 17 – Estrutura cristalina da Montmorilonita (MAI; YU, 2006)

Segundo Ávila e Morais (2009) as lâminas da MMT são mantidas paralelas umas às outras no plano longitudinal por fracas ligações de van der Waals. A presença destas ligações propicia a formação de espaços entre as lâminas denominados galerias ou espaços interlamelares. O grau de separação entre as lâminas é chamado de espaço basal, ou *d-spacing*. De acordo com Koo (2006), cátions de Sódio ( $\text{Na}^+$ ), Cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) ou Potássio ( $\text{K}^+$ ), presentes nos espaços interlamelares são responsáveis por contrabalancear as cargas negativas geradas pela frequente ocorrência de substituições isomórficas de íons nas camadas octaédricas e tetraédricas das lâminas. Murray (2007) menciona que em seu estado natural, a MMT possui caráter hidrofílico, o que faz que, em meio aquoso, várias moléculas de água serão absorvidas pela MMT. Desta forma, o espaçamento entre as lâminas pode chegar a ser aumentado entre 10 e 15 vezes. Murray (2007) chama a atenção para uma das consequências da hidrofilicidade da MMT, ou seja, a imiscibilidade da MMT a polímeros orgânicos. Koo (2006) comenta que para que as nanopartículas cerâmicas, em especial as MMTs, possam ser dispersas nesses polímeros, é necessário que os íons hidrofílicos situados nos espaços interlamelares sejam substituídos por íons organofílicos. O processo de substituição iônica é conhecido como tratamento superficial. Além de modificar a polaridade da nanocerâmica, o tratamento superficial também expande as galerias, facilitando a penetração de moléculas poliméricas nos espaços interlamelares.



### 2.2.1 Grafeno

Os nanocompósitos mais pesquisados na atualidade são aqueles reforçados por silicatos lamelares. No entanto, o uso de nanopartículas de base carbono, em especial os nanografites e grafenos, é cada vez mais frequente. As folhas de grafeno têm sido consideradas uma interessante opção aos nanotubos de carbono para produção de nanocompósitos com aplicações de engenharia (LI *et al.*, 2007; DEBELAK; LAFDI, 2007; KOTOV, 2006; YASMIN *et al.*, 2006; YASMIN; DANIEL, 2004). Isso porque, o nanografite associa o baixo custo e a estrutura lamelar das nanocerâmicas às excelentes e já conhecidas propriedades mecânicas, estruturais, térmicas e elétricas do grafite (KALAITZIDOU *et al.*, 2007; STANKOVICH *et al.*, 2007).

Kalaitzidou *et al.* (2007) avaliaram os efeitos da adição de diferentes concentrações, em peso, de agrupamentos de folhas de grafeno nas propriedades mecânicas do polipropileno. Eles verificaram um aumento significativo da resistência à flexão, módulo de flexão e resistência ao impacto, quando comparado ao polipropileno puro. O aumento substancial da rigidez do nanocompósito foi relacionado não só à rigidez do nanografite, como também a uma dispersão homogênea das nanopartículas no polímero e a uma boa interação entre a matriz e o reforço. Outra característica importante das nanoestruturas de grafeno formadas durante o processo de dispersão em matrizes poliméricas é a melhoria da estabilidade térmica. Ávila *et al.* (2010, 2010b) demonstraram que a adição de nanofolhas de grafeno em laminados de fibra de carbono fez com que houvesse uma melhoria na capacidade de resistência a chama destes laminados. Mais ainda, a resistência a flexão residual de laminados de fibra de carbono onde agrupamentos de nanofolhas de grafeno foram dispersas apresentaram significativa melhoria quando comparados com aqueles sem a presença de do grafeno. Finalmente, a resistência ao impacto de baixa velocidade foi também significativamente aumentada com a presença de pequena quantidade de nanopartículas (ÁVILA *et al.*, 2010a).

O nanografite é obtido, em geral, a partir de flocos de grafite, formas naturais do grafite (FIG. 18). Esses flocos passam por um tratamento químico e outro térmico produzindo o grafite expandido. Este é um material poroso, de baixa densidade, formado por várias nanolâminas, fracamente conectadas por ligações de van der Waals (FIG. 19). Cada uma dessas estruturas possui cerca de 100 nm de espessura (CHEN *et al.*, 2003), menos que 10 micrometros de comprimento, elevada razão de aspecto e grande superfície específica, aproximadamente  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ . A FIG. 20 mostra as imagens MEV e MET de um aglomerado de folhas de grafeno. Cada lâmina de grafeno tem aproximadamente 0,337 nm de espessura (YASMIN *et al.*, 2006).

Assim como ocorre com outros materiais lamelares, como por exemplo, a montmorilonita, as fracas forças interplanares possibilitam a intercalação de átomos, moléculas ou íons nos

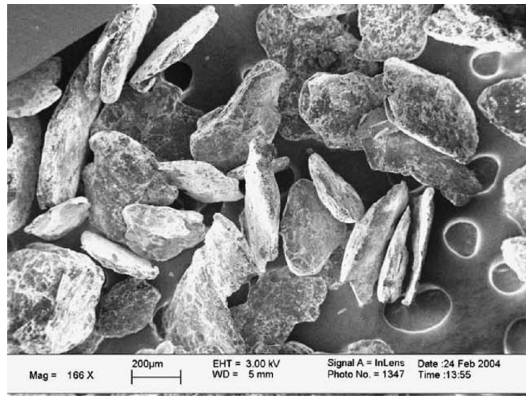


FIGURA 18 – Imagem MEV dos flocos de grafite  
(YASMIN *et al.*, 2006)

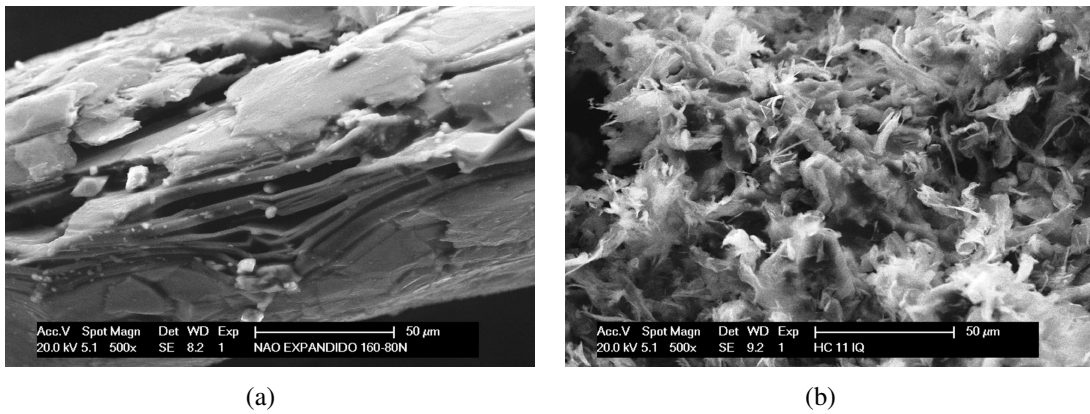


FIGURA 19 – Processo de expansão de flocos de grafite:  
(a) antes da expansão;  
(b) após a expansão.

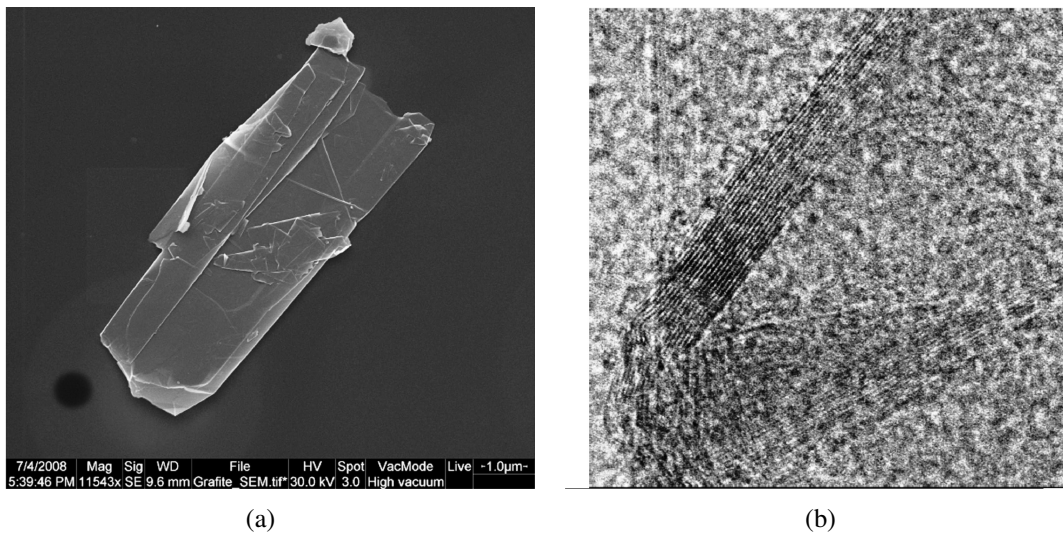


FIGURA 20 – Aglomerado de grafeno:  
(a) imagem MEV;  
(b) imagem MET.

espaços entre os aglomerados de nanolâminas, aqui também chamados de galerias (YASMIN *et al.*, 2006; YASMIN; DANIEL, 2004; CHEN *et al.*, 2003). Cadeias poliméricas podem, portanto, se intercalar nestes espaços, aumentando a separação entre as nanolâminas. Quando totalmente dispersas, as lâminas nanométricas de grafite podem apresentar espessura de 1nm, alta razão de aspecto, entre 200 e 1500, elevado módulo de elasticidade, de aproximadamente 1 TPa (STANKOVICH *et al.*, 2007), superfície específica superior a 2600 m<sup>2</sup>/g (VICULIS *et al.*, 2005) e condutividade elétrica de 104 S/cm (DEBELAK; LAFDI, 2007). No entanto, a esfoliação do nanografite em lâminas de grafeno não é facilmente obtida, devido à forte interação entre os átomos de carbono que formam essas lâminas. A maioria dos estudos relata a formação de estruturas intercaladas, ou seja, as nanolâminas de grafite, unidas por ligações de van der Waals, são separadas em unidades menores, com cerca de 30 nm de espessura. Em cada uma dessas unidades, entretanto, centenas de finas lâminas de grafeno se mantêm unidas (WEI *et al.*, 2009; STANKOVICH *et al.*, 2007; YASMIN *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2003).

Como forma de caracterizar o grau de separação das camadas, a difração de raios X é a técnica mais utilizada por ser não destrutiva e não requerer muitos cuidados na preparação das amostras. Por meio desta técnica e da lei de Bragg<sup>5</sup> (EQ. 2.1) é possível medir o espaçamento entre os planos cristalinos ordenados dos blocos de grafeno. A difração de raios X pode ser afetada pela amostra (se sólida ou em pó) e por parâmetros experimentais tais como largura da fenda, taxa de amostragem e taxa de variação angular. A intensidade dos raios X difratados é medida em função do ângulo de difração ( $2\theta$ ) e da orientação da amostra. Esse padrão de difração é utilizado para identificar as fases cristalinas do material e para medir suas propriedades estruturais (KOO, 2006).

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2 \cdot d} \quad (2.1)$$

Para caracterizar o adesivo a nanoindentação é uma opção interessante. Com ela podemos determinar a dureza do material e seu módulo de elasticidade. Sua atratividade vem do fato de que essas propriedades mecânicas podem ser determinadas diretamente pela medição da carga e do deslocamento da indentação sem a necessidade de se ter uma imagem da impressão. Com os equipamentos a cada dia mais modernos e precisos pode-se medir propriedades de materiais em escala micro e nanométrica (OLIVER; PHARR, 2004).

O ensaio consiste no carregamento e descarregamento de um nanoindentador sobre uma superfície, na aquisição dos dados e na plotagem da curva de força por deslocamento. Uma curva

---

<sup>5</sup>Na lei de Bragg,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X e  $d$  é o espaçamento entre os planos atômicos da fase cristalina

típica está ilustrada na FIG. 21 O método de Oliver-Pharr determina o módulo de elasticidade reduzido -  $E_r$  através de uma correlação entre a reta tangente da curva de descarregamento no ponto de força máxima e a área indentada. A EQ. 2.2 mostra essa relação, onde  $P$  é a força aplicada ao nanoindentador,  $h$  o seu deslocamento e  $A$  a sua área projetada. Tal área varia com a geometria do nanoindentador e com  $h$ .

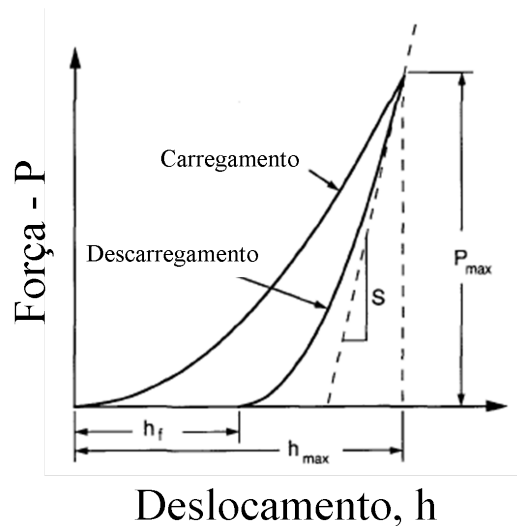


FIGURA 21 – Curva típica do ensaio de nanoindentação (OLIVER; PHARR, 1992)

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2.2)$$

Alguns exemplos para o cálculo da área de geometrias comuns dos nanoindentadores podem ser vistos na FIG. 22. O módulo de elasticidade do material pode ser obtido pela EQ. 2.3 onde  $E$ ,  $\nu$ ,  $E_i$  e  $\nu_i$  são os módulos de elasticidade e coeficiente de Poisson do material e do nanoindentador, respectivamente.

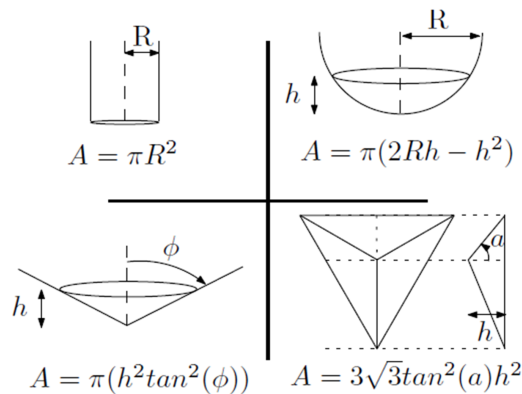


FIGURA 22 – Área considerada em diferentes geometrias de indentadores (BONILLA, 2009)

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (2.3)$$

A dureza é calculada pela sua definição normal, dada pela EQ. 2.4:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.4)$$

## 2.3 Uniões Adesivas

Um adesivo pode atuar de duas formas quando aplicado à superfícies a serem coladas: (i) molhar as superfícies, ou seja, espalhar fazendo um ângulo de contato próximo de zero e; (ii) deve então endurecer formando um sólido forte e coeso (COGNARD, 2006). Segundo Bueno (2002), existem dois tipos fundamentais de união adesiva:

**União adesiva estrutural:** apresenta alta resistência permitindo que o aderente possa ser tensionado próximo ao seu limite de escoamento sem que haja falha da junta. Para realizar essa função, os adesivos estruturais devem ser capazes de transmitir esforços sem a perda de sua própria integridade, dentro dos limites de projeto.

**União adesiva não estrutural:** é utilizada para outro propósito, e.g. selamento contra vazamentos de fluidos ou amortecimento de vibrações.

Além da união e transmissão de esforços, os adesivos possuem outras funções. Eles podem ser usados para melhorar a resistência à fadiga e para unir juntas finas ou partes frágeis desde que os adesivos sejam aplicados de maneira a formar um filme fino e contínuo sobre uma área relativamente grande. Em muitas situações, os esforços são uniformemente distribuídos, reduzindo o nível de tensão e superando a maior parte de concentradores de tensão. A capacidade do adesivo resistir à deformação cíclica ou estática e cargas de impacto sem fraturar geralmente leva a falha do aderente antes do adesivo em estruturas adequadamente unidas com adesivos. Além disso, os adesivos flexíveis podem acomodar diferentes coeficientes de expansão térmica entre os aderentes, e assim prevenir danos que poderiam ocorrer de outro modo se um sistema rígido de fixações ou outro método fossem usados. Adesivos flexíveis são também úteis para propiciar o amortecimento para uma estrutura através de seu alto atrito interno. O selamento é outro papel importante dos adesivos, particularmente os não estruturais. Esta propriedade decorre da natureza contínua da união que os adesivos tipicamente proporcionam (BUENO, 2002).

Contudo, adesivos estruturais não podem ser usados diretamente para substituir rebites, parafusos, soldas ou outros tipos de união. Juntas originalmente projetadas usando outros métodos que não a união adesiva devem ser reprojatadas novamente de forma a possibilitar melhor uso das vantagens da união adesiva, ao mesmo que para evitar suas limitações. Assim sendo, é importante estar totalmente consciente das vantagens e limitações da união adesiva.

### **2.3.1 Vantagens e desvantagens**

Além das fixações mecânicas, a união adesiva é o único processo de união que não altera a microestrutura dos materiais que estão sendo unidos e usualmente causa menor ou nenhuma alteração química. Isto pode ser importante e ainda conduzir a outra vantagem. A união adesiva é adequada, se não o melhor caminho, para unir materiais similares ou dissimilares tais como: metais com polímeros, cerâmicas com polímeros e metais com compósitos de matriz orgânica entre outros (ÁVILA; BUENO, 2004a). Ainda pode-se citar como vantagens da utilização das juntas coladas:

- União adequada de materiais finos e espessos de quaisquer formas;
- A confecção de juntas com contornos suaves e aerodinâmicos;
- Proporciona uma boa relação resistência/peso é freqüentemente mais rápido e ou mais barato que as fixações mecânicas;
- A distribuição uniforme de tensões e redução de concentradores de tensão;
- A existência de uma maior área de transmissão de carga implica um maior potencial de suportar cargas;
- Resistência à fadiga;
- Quando comparada à solda, a união adesiva não causa redução na resistência do aderente porque o calor requerido para fixar a junta, isto é a cura do adesivo, é muito baixo.

As desvantagens da união adesiva estão, principalmente, no cuidadoso processo de fabricação e controle de qualidade das mesmas. As principais limitações estão especificadas abaixo:

- Não visualização direta da área colada (a menos que o aderente seja transparente), dificultando a inspeção;
- Controle rígido do processo para conseguir a máxima resistência da união;

- Dificuldade no reparo de juntas defeituosas ou deficientes;
- Longos tempos de cura, particularmente onde altas temperaturas de cura não são ou não podem ser usadas;
- Temperaturas de serviço são limitadas em 180 °C na maioria dos casos, mas em adesivos especiais, geralmente de alto custo, são disponíveis para uso em até 370 °C;
- Cuidadosa preparação do aderente para obter uniões duráveis;
- Vida útil de uma junta colada depende criticamente do ambiente no qual ela trabalha.

### 2.3.2 Projeto de juntas adesivas

O objetivo de um bom projeto de uma junta adesivamente unida é obter máxima resistência para uma dada área de colagem. Para tanto deve seguir alguns preceitos básicos, entre eles o tipo de junta e os materiais a serem unidos. Também é importante notar que a união adesiva atua sobre regiões e não sobre pontos discretos. Desta forma as juntas devem ser projetadas com o objetivo de minimização da concentração de tensões e maximização da área de colagem, quando possível. Além do critério de desempenho (resistência mecânica), a seleção de um projeto de junta é influenciada entre outros fatores, pelas limitações relacionadas à facilidade de produção e restrições no custo de produção (ÁVILA; BUENO, 2004b). A resistência de uma junta colada pode ser determinada principalmente pelos seguintes fatores:

- Geometria da junta.
- Propriedades mecânicas do adesivo e do aderente;
- Tensões residuais internas geradas durante o processo;
- Grau de contato interfacial alcançado através da aplicação e molhamento do adesivo;
- Tipo de carregamento com o qual a junta é submetida;

Existem várias configurações geométricas possíveis para uma junta colada. A junta ideal será aquela em que, sobre todas condições práticas de esforços, o adesivo possa ser tencionado na direção em que ele melhor resiste à falha, isto é, em cisalhamento. Segundo He (2011), dentre as muitas configurações de juntas adesivas, as mais comumente usadas são *single-lap*, *double-lap*, *single-lap* chanfrada, biselada, de topo com contraforte e com duplo contraforte. Essas juntas são mostradas na FIG. 23.

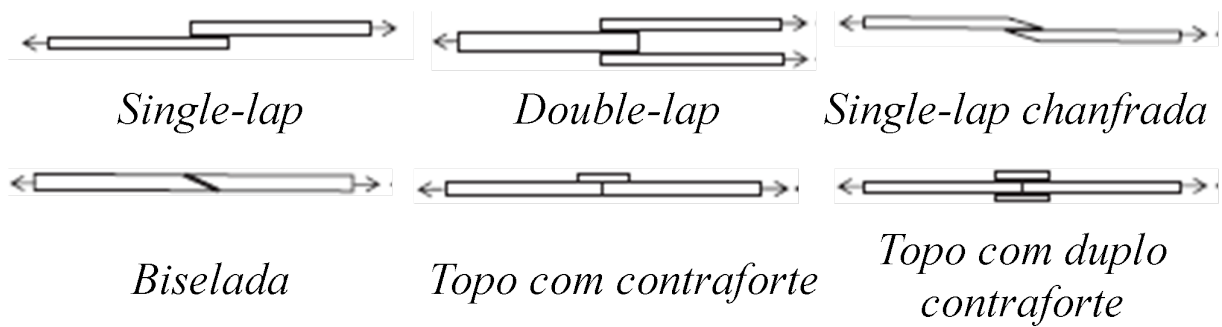


FIGURA 23 – Configurações de juntas adesivas comumente utilizadas  
Adaptado de: He (2011), p. 249.

O processo de preparação de superfícies pode variar de acordo com diferentes adesivos e aderentes. A resistência de uma junta depende não somente da resistência coesiva do adesivo (ou aderente), mas também do grau de adesão nas superfícies coladas. A adesão na interface adesivo-aderente ocorre dentro de uma camada de dimensões moleculares. De maneira geral, é essencial que as superfícies dos aderentes a serem colados estejam completamente limpas e mantidas assim até a aplicação do adesivo e montagem da junta. Pode ser necessário que a limpeza seja realizada em vários passos com utilização de meios químicos e/ou mecânicos (BUENO, 2002). Outro fator importante é o método de aplicação dos adesivos e o seu processo de cura. As formas que os adesivos líquidos são curados, ou seja, convertidos para sólidos são através de reação química induzida por calor, pressão, ou agente curador, separadamente ou em combinações (COGNARD, 2006). Sendo assim, estabelecer uma metodologia é de fundamental importância para que se possa obter resultados confiáveis.

É importante lembrar que o adesivo é considerado um material isotrópico e, portanto, suas propriedades podem ser definidas seguindo-se dois caminhos: a caracterização do adesivo puro e a determinação das propriedades do adesivo situado na junta adesivamente unida. As propriedades do adesivo puro são intrínsecas e não são influenciadas pelos aderentes (ASTM INTERNATIONAL, 2010a, 2010b, 2010c, 2010d). No caso de juntas adesivas, o adesivo fica entre os aderentes e suas propriedades estão sujeitas à influência dos aderentes, sendo mais representativo do comportamento real. No entanto, a norma ASTM D5868-01 (2008) define uma resistência aparente ao cisalhamento, para juntas *single-lap*, como a tensão cisalhante nominal na falha sem considerar os efeitos de geometria e os efeitos do material na tensão cisalhante nominal. Esta resistência aparente difere da verdadeira resistência ao cisalhamento, a qual é definida como a máxima tensão cisalhante uniforme que o material é capaz de sustentar numa ausência de todas as tensões normais (BUENO, 2002).

Bueno (2002) classifica os adesivos em duas categorias: os frágeis e os dúcteis. Para um adesivo frágil, existe uma relação linear proporcional entre a tensão e deformação, enquanto que



para adesivos dúcteis, uma relação tensão-deformação não linear é geralmente observada. Para adesivos frágeis, o módulo de Young e o coeficiente de Poisson são as duas propriedades que são requeridas para desempenhar uma análise linear de tensões para juntas coladas. Contudo, para adesivos dúcteis, o completo comportamento não-linear do adesivo deve ser determinado.

### 2.3.3 Análise de tensões

Pela sua simplicidade, facilidade de fabricação, eficiência e baixo custo, a junta *single-lap* é a mais utilizada dentre as juntas mencionadas anteriormente. Por isso, para se determinar a resistência, o módulo de cisalhamento e a natureza física da distribuição de tensões em juntas coladas, muitos pesquisadores usam esse tipo de junta. Tal distribuição de tensões é um problema tridimensional mesmo apesar da junta *single-lap* ter uma geometria convenientemente simples. As tensões envolvidas estão ilustradas na FIG. 24 e ocorrem, normalmente, combinadas. É sabido que as maiores tensões e deformações ocorrem nas extremidades da junta devido à uma flexão induzida durante sua deformação (HE, 2011). Os picos de tensões normal transversa (delaminação e clivagem) e de cisalhamento no adesivo podem ser reduzidos pelo excesso de adesivo nessas regiões críticas (*spew*) (KILIC *et al.*, 2006). Esse material pode ser introduzido intencionalmente ou devido ao espalhamento do excesso colocado na região colada quando exercida pressão. Para que seja possível determinar a “quantidade de material em excesso” simulações numéricas são constantemente realizadas.

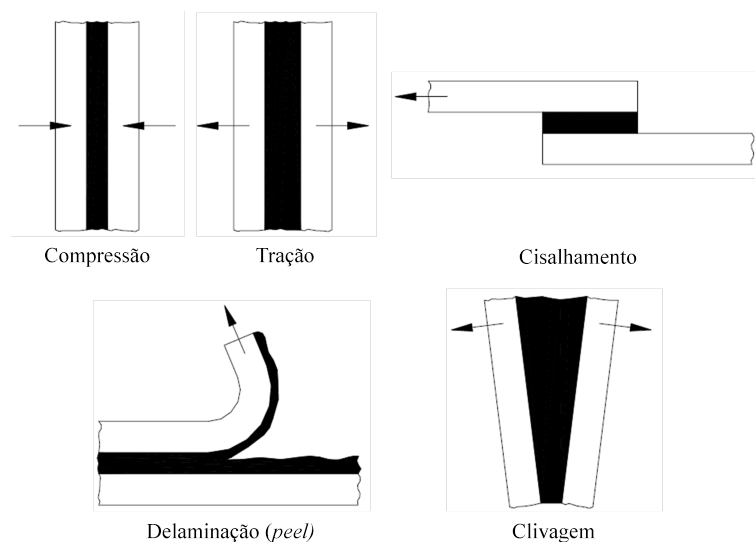


FIGURA 24 – Tipo de tensões em juntas *single-lap*  
(BUENO, 2002)

De acordo com Bueno (2002), as tensões envolvidas em juntas *single-lap* podem assim ser definidas:

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

**Tração:** sobre tração pura, teoricamente, as tensões na superfície do aderente e do adesivo são uniformemente distribuídas. Na realidade, deslocamentos na junta, flexão dos aderentes, e outras complicações podem causar uma distribuição de tensões não linear, levando ao aparecimento de tensões de *peel* ou clivagem.

**Cisalhamento:** é o tipo mais comum de esforço encontrado em juntas adesivamente coladas. Em cisalhamento puro, o esforço é paralelo ao plano da junta e tenta separar os elementos da junta pelo deslizamento de um deles sobre o outro. Com o cisalhamento puro, tem-se a vantagem de se impor uma tensão uniforme através da área inteira colada e, desse modo, usa-se toda a área da junta para suportar o esforço aplicado.

**Delaminação ou *peel*:** esforço responsável pela delaminação (*peel*) situado fora do plano da junta e tenta abrir a junta não uniformemente, freqüentemente em uma de suas extremidades. Para esse tipo de esforço ocorrer, um ou ambos os aderentes devem ser flexíveis e devem poder fletir. Quando isto ocorre, um alto nível de tensão é desenvolvido localmente na interface adesivo-aderente o que gera a delaminação.

**Clivagem:** similar a delaminação, exceto que os aderentes devem ser rígidos e as extremidades são forçadas de forma a separar o adesivo. A clivagem ocorre quando uma força de tração deslocada ou um momento é aplicado, causando uma distribuição de tensões não-uniforme. O esforço de clivagem também deve ser evitado quando possível.

O uso de métodos de elementos finitos - MEF auxilia na predição de regiões críticas com precisão razoável (HE, 2011; KILIC *et al.*, 2006). O comportamento mecânico de uma junta colada *single-lap* pode, no entanto, ser obtido por equações analíticas de forma apropriada. A análise de Volkersen assume que a deformação do adesivo ocorre somente por carregamentos cisalhantes, enquanto que a deformação do aderente somente por carregamentos normais (HE, 2011). Segundo Bueno (2002) essa abordagem não leva em conta que as forças aplicadas na junta não são colineares. Assim, existirá algum momento aplicado em adição às tensões no plano. E que os aderentes não são completamente rígidos, mas fletem, permitindo a junta rotacionar. Além disso, essa análise conduz a um valor de tensão cisalhante máxima nas extremidades (veja FIG. 25). Estas, por estarem livres, deveriam ser nulas.

O modelo de Goland e Reissner foi o primeiro a levar em consideração os efeitos da rotação da junta *single-lap* (FIG. 26). Ele avalia, através de um modelo analítico, as tensões normais

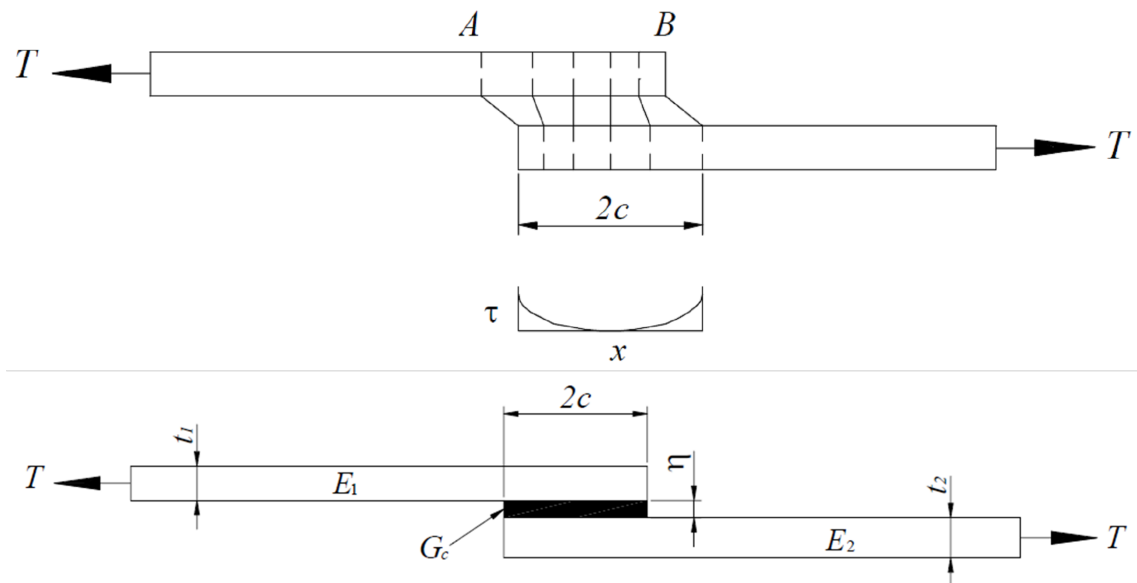


FIGURA 25 – Junta *single-lap* considerada por Volkersen (BUENO, 2002)

e cisalhantes na camada adesiva e nas regiões coladas dos aderentes, assumindo constantes através da espessura as tensões de delaminação e cisalhante. O modelo de Cornell faz uma variação e extensão do modelo de Goland e Reissner abstraindo os aderentes como vigas e o adesivo como infinitas molas (HE, 2011). No entanto, considerar que as partes sobrepostas formam um único corpo, como feito no modelo de Goland e Reissner, pode afastar muito os resultados da realidade (BUENO, 2002).

Hart-Smith removeu então esta limitação pela consideração das deformações individuais dos aderentes superior e inferior. A filosofia por trás do seu trabalho é a de que o adesivo não deve ser a ligação fraca. Então, se as tensões de delaminação são mais prováveis de ocorrer, elas devem ser aliviadas pela diminuição gradual dos aderentes (chanfros) ou pelo espessamento local da camada adesiva (*spew*) (HE, 2011). Seu modelo, contudo, ainda é limitado para camadas adesivas relativamente finas e flexíveis, resultante da não consideração do efeito de grandes deflexões (BUENO, 2002).

Para Bueno (2002), o modelo de Her apresenta uma solução simples para juntas coladas por adesivos de espessura muito fina (FIG. 27). No entanto, essa também é uma limitação por fornecer somente a tensão cisalhante na camada adesiva. Tal tensão ainda é máxima nas extremidades livres da junta, o que não corresponde a realidade, como citado anteriormente. Nesse caso, para obter a tensão de delaminação é necessário recorrer à outros modelos, e.g. Goland e Reissner ou Hart-Smith.

Por fim, mas não por último, estão as análises de tensões por métodos numéricos. Os in-

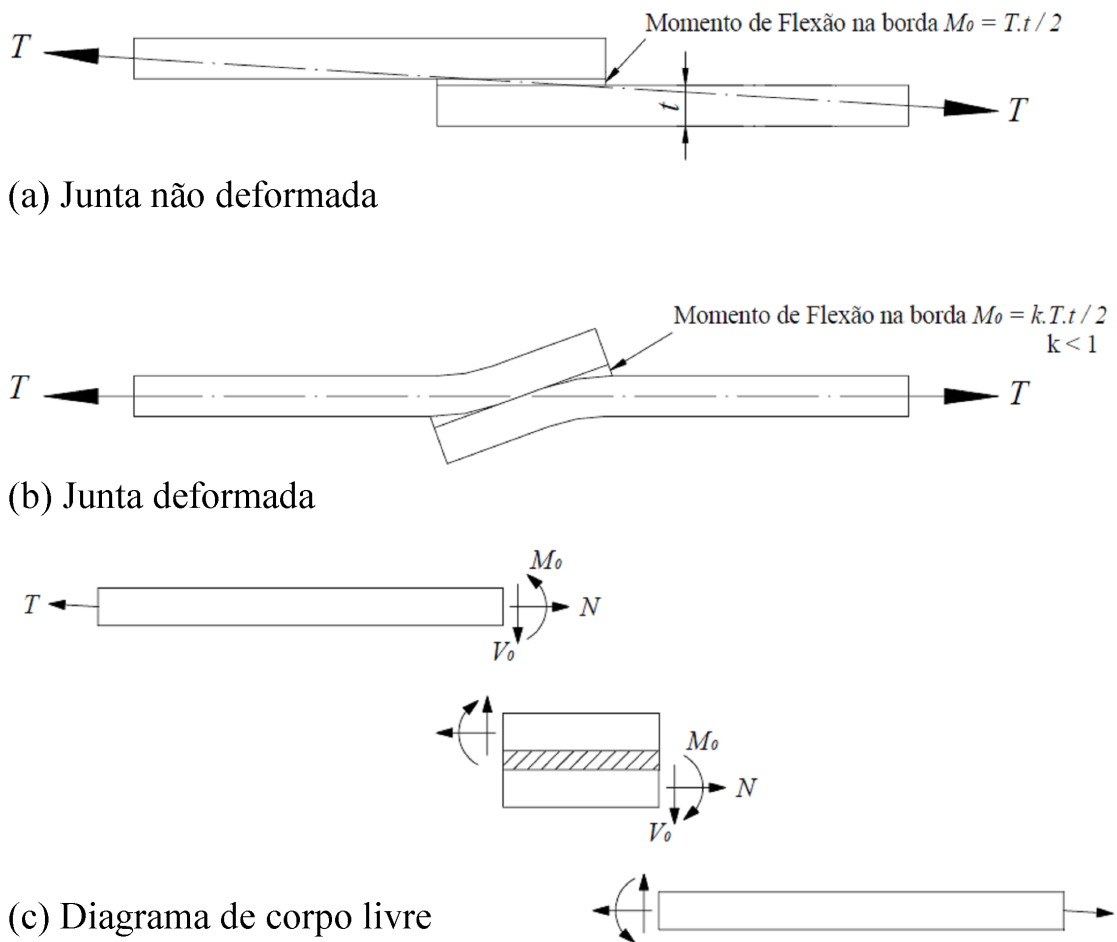


FIGURA 26 – Junta *single-lap* considerada por Goland e Reissner (BUENO, 2002)

convenientes tempos de processamento prolongados para análises mais complexas por métodos numéricos (BUENO, 2002) estão, a cada dia, sendo minimizados. Isso graças aos recursos computacionais que confirmam os estudos de Moore (1965) e dobram a capacidade de processamento a cada dois anos<sup>6</sup>. Além disso os softwares atuais estão mais intuitivos e “inteligentes”, facilitando as etapas de pré e pós-processamentos.

Com essas facilidades, os pesquisadores vêm utilizando com frequência o método de elementos finitos em análises mais complexas e de difícil (muitas vezes inviável) reprodução experimental. De no máximo um ano atrás podemos citar trabalhos que analisam uniões adesivas expostas a diferentes condições ambientais (PARK *et al.*, 2010; SPETH *et al.*, 2010), que estudam a mecânica da fratura (SADOWSKI *et al.*, 2011; SHENOY *et al.*, 2010), que tentam prever o tempo de vida das juntas à fadiga (KUMAR; PANDEY, 2011; KHORAMISHAD *et al.*, 2010; SHENOY

<sup>6</sup>Aliás, atualmente, o grafeno também vem sendo pesquisado para aplicações nessa área e com promessa de aumentar em até dez vezes a capacidade de processamento das tecnologias mais modernas (WU *et al.*, 2011; SCHWIERZ, 2011; DESHMUKH; SINGH, 2011)

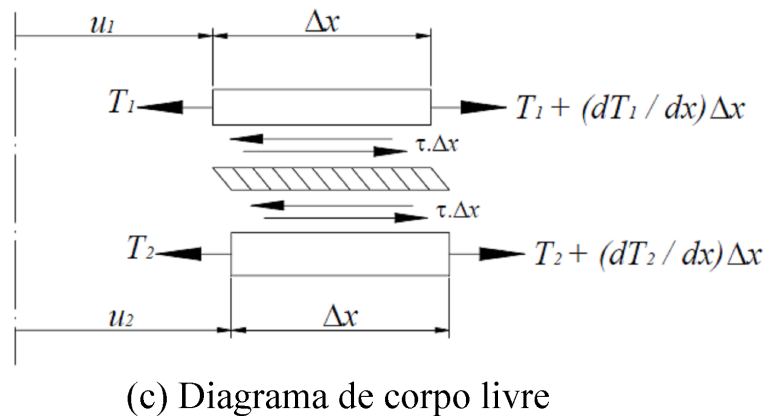
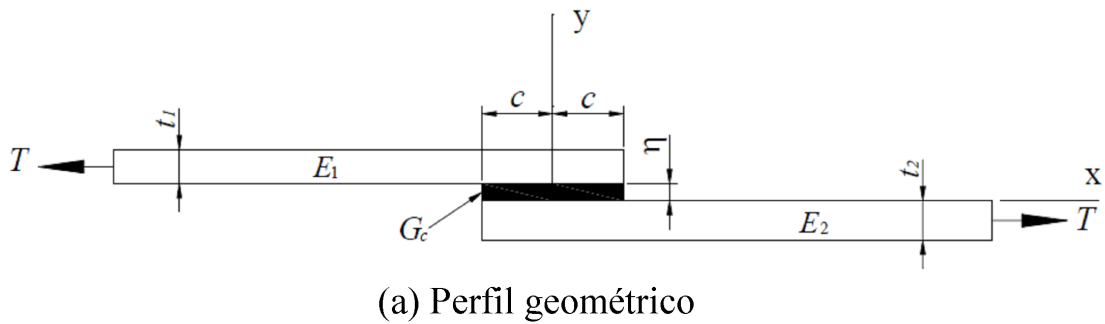


FIGURA 27 – Junta *single-lap* considerada por Her (BUENO, 2002)

*et al.*, 2010), que analisam juntas híbridas (e.g. colada-rebitada) (OINONEN; MARQUIS, 2011; SADOWSKI *et al.*, 2011; HOANG-NGOC; PAROISSIEN, 2010), ou ainda que estudam os efeitos de trincas e/ou vazios nas interfaces (CHADEGANI; BATRA, 2011) e até que desenvolvem seus próprios métodos de elementos finitos - MEF para obterem resultados mais precisos (OINONEN; MARQUIS, 2011; SCHMIDT; EDLUND, 2010). A FIG. 28 ilustra alguns desses trabalhos. Muitos deles aliam a análise de tensões com o estudo dos mecanismos de falha para concluírem seus estudos.

### 2.3.4 Mecanismos de falha

Existem diferentes mecanismos pelos quais uma junta colada pode vir a falhar. Os dois mecanismos predominantes de falhas em juntas adesivamente unidas são falhas coesiva ou adesiva e, portanto, envolvem conceitos de adesão<sup>7</sup> e coesão<sup>8</sup>. A falha adesiva é a falha interfacial entre o adesivo em um dos aderentes e tende a indicar a existência de uma interface adesivo/aderente

<sup>7</sup>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.

<sup>8</sup>Coesão é o estado no qual as partículas de uma única substância são mantidas juntas por forças químicas primárias ou secundárias.

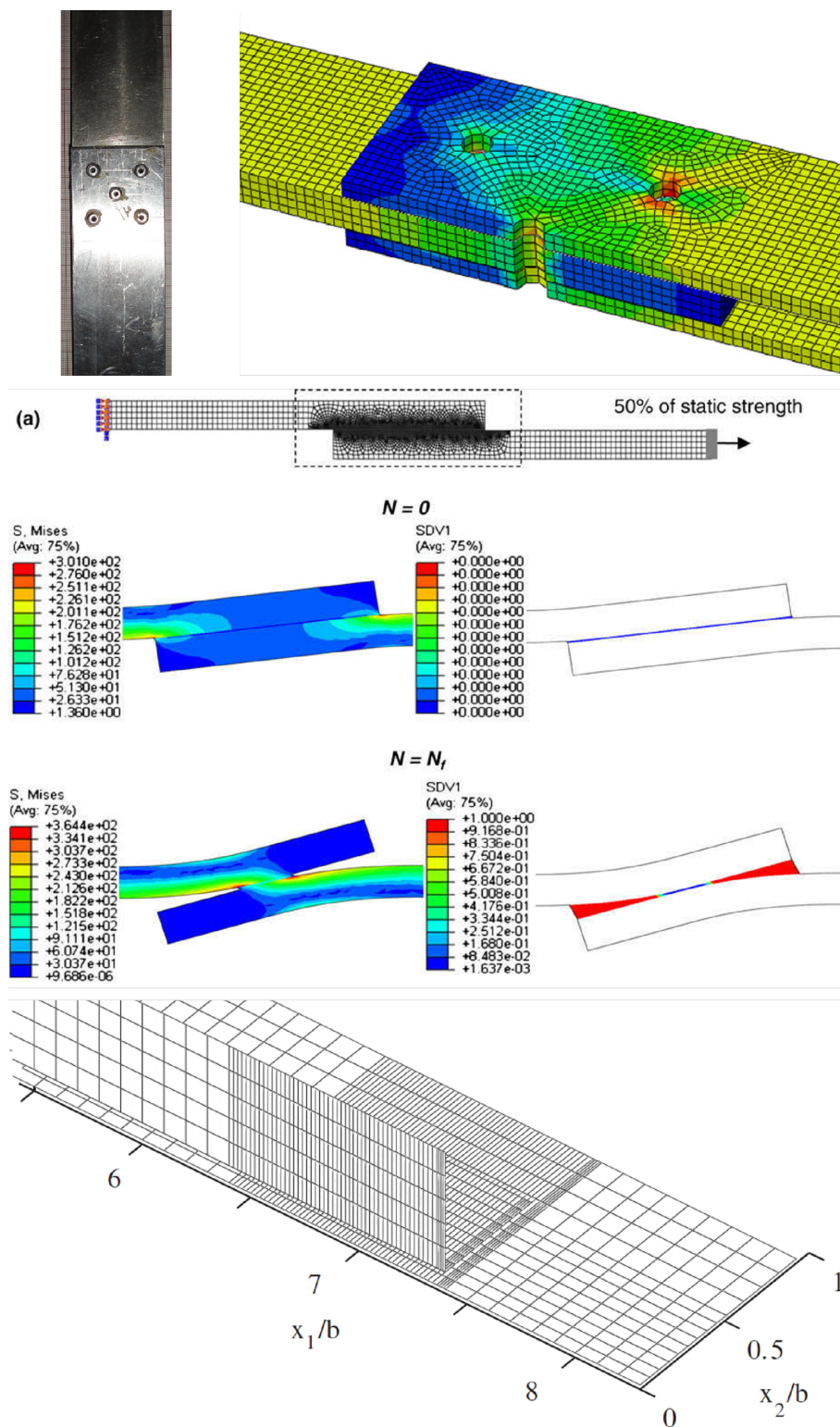





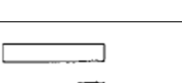

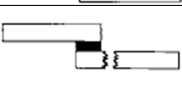
FIGURA 28 – Resultados de simulações de juntas adesivas utilizando MEF  
 Adaptado de: Sadowski *et al.* (2011), p. 1257-1258; Khoramishad *et al.* (2010), p. 1155 e  
 Schmidt e Edlund (2010), p. 677.

fraca, frequentemente advinda de uma preparação imprópria. A falha coesiva por sua vez ocorre quando a fratura resulta numa camada de adesivo que permanece unida em ambas as superfícies

dos aderentes, ou mais raramente, quando o aderente falha antes do adesivo, com a fratura totalmente contida no aderente. Este último mecanismo é conhecido como falha coesiva do aderente (BUENO, 2002).

No entanto a ASTM International, através da norma D5573-99 (2005), estabelece sete tipos de falhas, sendo seis principais e uma que pode ser as demais combinadas, para falhas em juntas do tipo *single-lap*. Na TAB. 2 a seguir esses seis modos de falha são definidos e exemplificados.

TABELA 2  
Classificação dos modos de falha de juntas adesivas de compósitos reforçados com fibras segundo ASTM D5573-99 (2005)

Abreviação	Modo	Descrição	Representação
ADH	Falha adesiva	Ruptura da união adesiva na qual a separação parece ocorrer na interface entre adesivo e aderente.	
COH	Falha coesiva	Ruptura da união adesiva na qual a separação ocorre no adesivo.	
TLC	Falha coesiva de fina camada	Ruptura da união adesiva na qual a separação ocorre no adesivo, porém muito próxima à interface adesivo/aderente.	
LFT	Falha de rompimento leve da fibra	Ruptura exclusivamente da matriz da primeira camada do aderente.	
FT	Falha de rompimento da fibra	Ruptura exclusivamente do aderente com ruptura de camadas.	
SB	Falha na haste do aderente	Ruptura na haste do corpo de prova do aderente fora da região colada.	

Kim *et al.* (2006) acoplaram um microscópio à máquina de ensaios universal e capturaram detalhes (FIG. 29) do início e propagação de uma trinca além da falha TLC de uma junta colada *single-lap*. Dessa forma, eles conseguiram fazer uma correlação entre a espessura da camada adesiva e a carga necessária para iniciar a falha. E observaram que quanto maior a espessura do adesivo, menor será essa força.

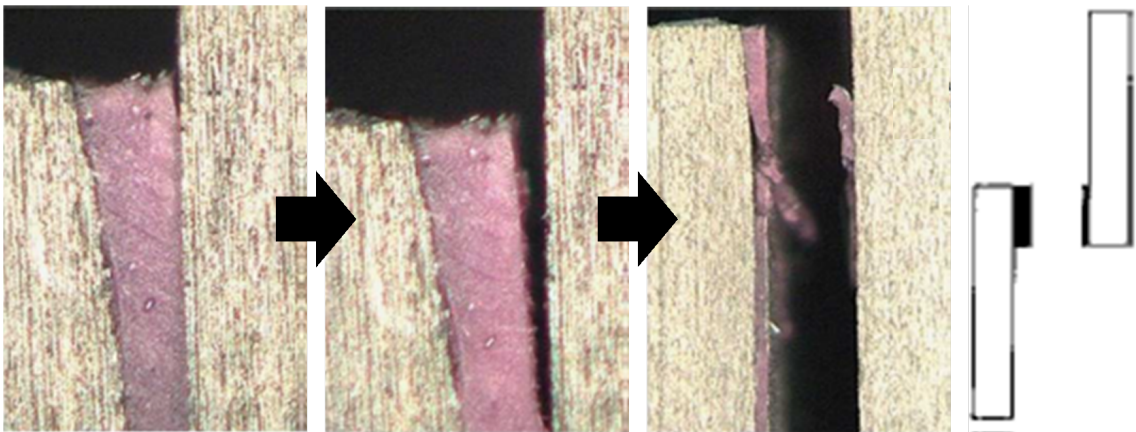


FIGURA 29 – Propagação de uma trinca e falha TLC de uma junta colada  
Adaptado de: Kim *et al.* (2006), p. 481.



## 3 Metodologia

### 3.1 Estudos preliminares

Na indústria é comum a utilização de escoras, grampos e “sargentos” para realizar a fixação dos aderentes até finalizar a cura do adesivo. Assim, para a manufatura dos corpos de prova - CP de juntas *single-lap* realizou-se a colagem de um pequeno grupo através de um sargento (ou grampo “C”) prendendo todos simultaneamente. Sabe-se que, assim, a pressão aplicada não é uniforme, mas a operação seria aproximada da realidade. No entanto, ao aplicar a pressão através da movimentação do fuso do grampo “C”, alguns dos corpos de prova podem se desalinhar. Além disso, com a necessidade de se construir uma quantidade maior de corpos de prova e considerando a possibilidade de ampliar a linha de pesquisa no Laboratório de Mecânica de Nanocompósitos da UFMG, foi construído um dispositivo para fabricação dos corpos de prova de juntas *single-lap*.

Uma dificuldade encontrada na concepção do dispositivo de colagem dos CP's para juntas *single-lap* foi escolher um material que não ficasse aderido aos CP's por adesivos que pudessem escorrer no momento da aplicação do adesivo ou da pressão. Por esse motivo optou-se por construir em placas de polietileno de alta densidade - PEAD, material no qual a maioria dos adesivos comerciais não adere. O projeto das placas foi concebido de tal forma que a junta e os *tabs* fossem colados ao mesmo tempo. A usinagem das placas foi de forma a guiar a colagem, garantindo não só o alinhamento, mas também a distância de sobreposição especificada na norma ASTM D5868-01 (ASTM INTERNATIONAL, 2008), i.e. 25,4 mm, como mostrado na FIG. 30. As placas de 20 mm de espessura, ao serem usinadas, sofreram empenamento na direção axial, o que comprometeu o alinhamento. Assim sendo, este projeto foi abandonado.

Um novo projeto foi executado mudando o conceito de “molde” adotado anteriormente e utilizando aço AISI 1045 como material para garantir a rigidez e o controle dimensional. Para solucionar o problema de adesão do dispositivo aos CP's foram utilizados filmes plásticos de PEAD colocados antes e depois da colocação dos corpos de prova. Esses filmes foram facilmente removidos após o processo de cura dos adesivos. Como pode ser observado na FIG. 31

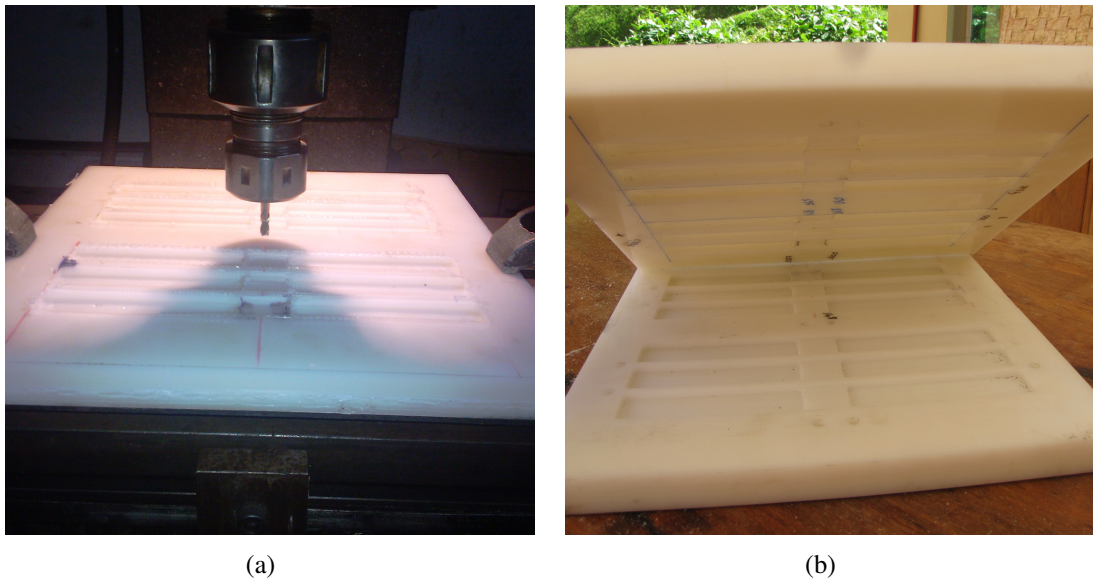


FIGURA 30 – Placa-guia de PEAD para colagem das juntas *single-lap*:  
 (a) fabricação;  
 (b) placa pronta.

uma pequena barra, parafusada na placa, tem a função de firmar os aderentes inferiores na posição correta e guiar a sobreposição dos aderentes superiores para a medida correta. Uma outra barra faz a função de pressionar simultaneamente as regiões coladas. Essa barra é aparafusada a cada corpo de prova com o objetivo de manter a uniformidade da pressão entre os CP's. Um tecido de neoprene foi ainda fixado na parte inferior dessa mesma barra para adaptar a superfície de contato com os corpos de prova. Dessa forma foi possível a realização da colagem das juntas para a execução do trabalho.

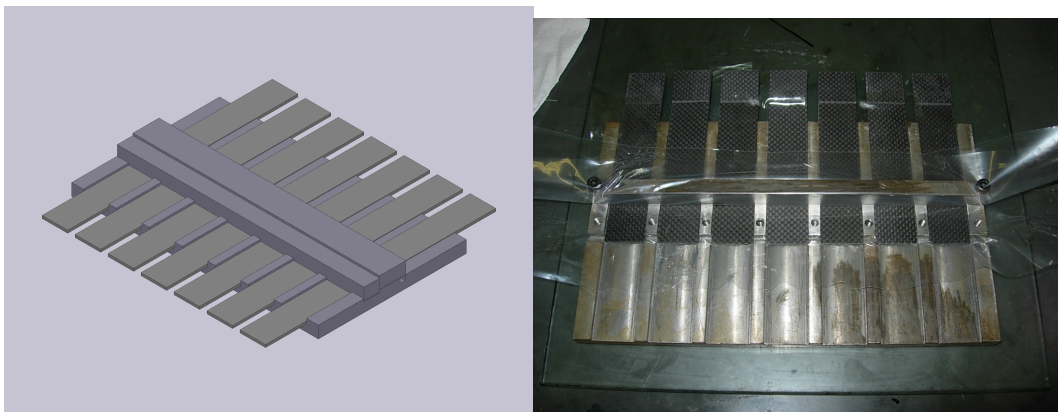


FIGURA 31 – Dispositivo-guia em aço para colagem dos CP's de juntas *single-lap*

## 3.2 Materiais e equipamentos

O sistema epóxi utilizado possui resina do tipo *bisfenol A* com endurecedor de amina. A Huntsman os fornece com os nomes comerciais de RenLam M e HY956, respectivamente. A proporção de mistura é de 100 partes de resina para 20 de endurecedor e o tempo de gel é de 30 minutos à 25 °C. A cura foi feita em 24 horas à temperatura ambiente e uma pós cura à 70 °C por 6 horas foi realizada. De acordo com o fabricante, a resina final possui densidade de 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

Para a fabricação dos compósitos reforçados por fibra de vidro usou-se um tecido plano de gramatura 200 g/m<sup>2</sup>. Fornecido pela Texiglass, possui a mesma quantidade de filamentos nas duas direções e é do tipo E. Já o tecido de fibra de carbono foi fornecido pela Barracuda Advanced Composites e tem gramatura de 220 g/m<sup>2</sup>. As fibras de carbono possuem tecidura plana com a mesma quantidade de filamentos em ambas direções.

O sistema de laminação epóxi AR-300 – AH-30/150 foi utilizado como adesivo. O endurecedor é formado por 90% de AH-30 e 10% de AH-150 dando um tempo de gel de aproximadamente 60 minutos à 25 °C. Em uma mistura de 100:33 partes de resina para endurecedor a viscosidade pode variar entre 0,8 e 0,9 Pa · s. O processo de cura foi realizado à 80 °C por quatro horas com um resfriamento lento por 24 horas até a temperatura ambiente.

As amostras de grafeno utilizadas nos experimentos foram fornecidas pela Nacional Grafite Ltda. Duas balanças eletrônicas foram utilizadas para a pesagem das resinas e das nanopartículas, ambas da marca Ohaus, linha Adventurer e com as especificações conforme a TAB. 3. E uma estufa de 1100 kW de potência e com temperatura máxima de 300 °C do fabricante Fornos Magnu's foi utilizada para os procedimentos de cura e pós-cura dos polímeros.

TABELA 3  
Especificações das balanças Ohaus - Adventurer

Modelo	ARA520	AR3130
Utilização	Pesagem resinas	Pesagem nanopartículas
Capacidade (g)	1500	310
Incremento (g)	0,01	0,001
Repetibilidade/desvio padrão (g)	0,01	0,001
Linearidade (g)	± 0,02	± 0,002
Tempo de estabilização	3 s	3 s

O misturador de alto cisalhamento utilizado na dispersão do grafeno foi o Ultra-Turrax® do fabricante IKA Works Inc (FIG. 32). Esse equipamento possui unidade de acionamento T-25 digital, velocidade de rotação entre 3.400 e 24.000 rpm, classe de proteção IP20 e nível de ruído

de 73 dbA. Com esse equipamento, a suspensão fica exposta à forças de cisalhamento muito elevadas e a fortes turbulências que garantem a perfeita mistura do material. A segunda etapa do processo de dispersão foi realizada no Desruptor de Célula Ultrassônico da Unique, mostrado na FIG. 32. Um gerador transforma a fonte de energia elétrica convencional de 60 Hz em outra frequência de 19 kHz e 500 W de potência. Em seguida, um conversor transforma essa energia em vibração mecânica e essa é transmitida por um sonotrodo metálico imerso no líquido. A dispersão ocorre pois bolhas de vapor microscópicas são momentaneamente formadas na ponta do sonotrodo e implodem causando fortes ondas de choque da suspensão na face metálica.

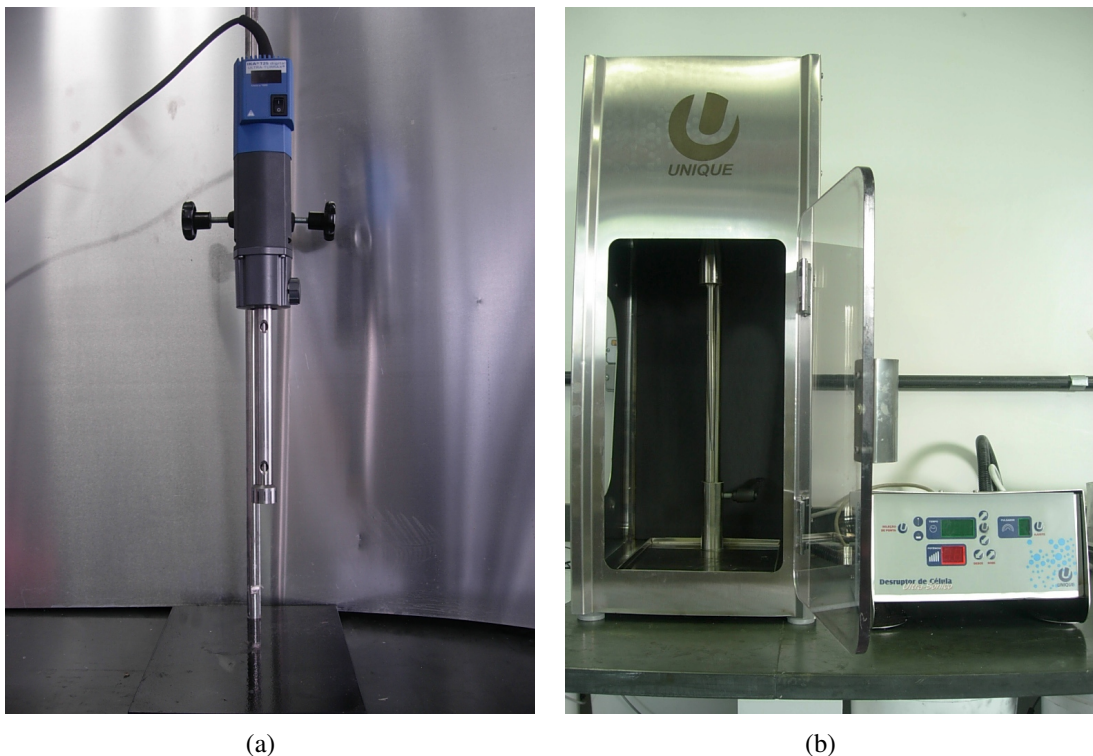


FIGURA 32 – Equipamentos para dispersão do grafeno:  
 (a) misturador de alto cisalhamento;  
 (b) misturador ultrassônico.

A serra de fita utilizada no corte dos CP's é fabricada pela Monte Castelo Indústria Mecânica, modelo L175, com motor de 1/3 cv e rotação de 1550 rpm. A fresadora universal manual, manufaturada pela Rocco Indústria Mecânica, modelo FFPR-40A, foi utilizada para a fabricação dos dispositivos e para acabamento dos laminados dos corpos de prova. Essa fresadora possui velocidades de rotação que variam de 150 a 3400 rpm e avanços de 20 a 610  $mm/min$ . Essas ferramentas foram gentilmente cedidas pela REA Indústria e Comércio Ltda.

A máquina de ensaio universal usada para a realização dos ensaios de resistência aparente ao cisalhamento por tração é da fabricante brasileira EMIC, linha DL e modelo 10000. Ela possui uma carga máxima de até 100 kN e célula de carga de mesma capacidade. O *software*

do fabricante faz o controle do equipamento além da aquisição dos dados da célula de carga e do deslocamento do cabeçote.

O QMI Airscan® para geração de imagens *C-Scan* foi utilizado para verificação da qualidade de placas de compósitos de fibra de carbono (FIG. 33). Esse equipamento utiliza dois transdutores (um emissor e outro receptor) ultrassônicos na frequência de 225 kHz que são controlados pela Sonda-007CX. A placa é posicionada entre os transdutores e a diferença entre o sinal emitido e o recebido fornece informações sobre vazios, porosidades, inclusões e delaminações no laminado.

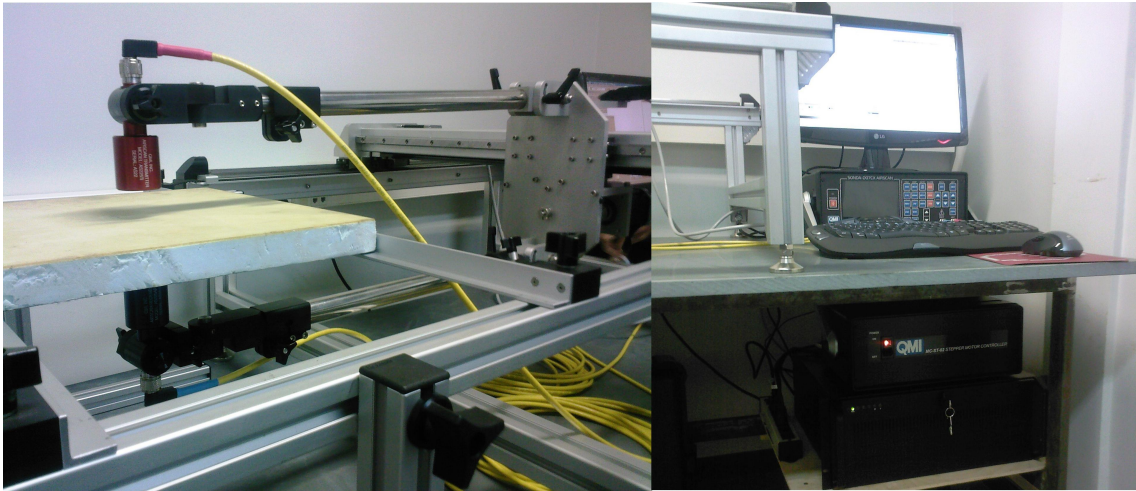


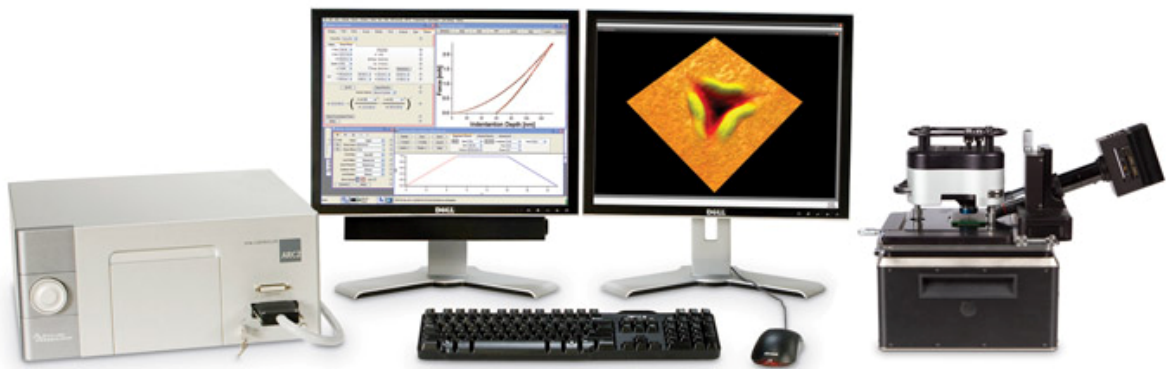
FIGURA 33 – Equipamento de inspeção por ultrassom do tipo *C-Scan*

A nanoindentação foi realizada no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. O microscópio de força atômica - AFM utilizado foi o do fabricante Asylum Research modelo MFP-3D™ Stand Alone mostrado na FIG. 34(a), equipado com o nanoindentador instrumentado MFP (FIG. 34(b)) e uma cabine de isolamento acústico e de vibração (FIG. 34(c)). A ponteira de diamante utilizada é do tipo Berkovich e está ilustrada na FIG. 35.

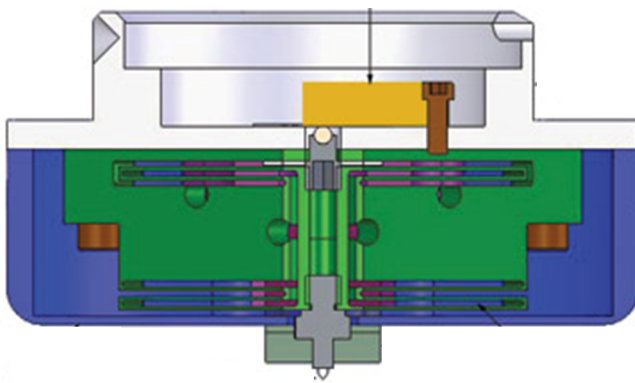
A difração de raios X foi realizada no Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. O equipamento Analytical X-Ray Diffraction PW3710 do fabricante Philips foi utilizado. O material usado como fonte de emissão é um anodo de Cu com  $\lambda$  igual a 1,54439 Å.

### 3.3 Procedimento experimental

As proporções em peso da nanopartícula em relação aos adesivos foram de 0%, 1% e 2% para os conjuntos de corpos de prova - CP em fibra de vidro. Caso o limite de resistência do aderente fosse atingido, as mesmas concentrações seriam realizadas em CP's de fibra de



(a)



(b)



(c)

FIGURA 34 – Equipamentos para nanoindentação:

- (a) AFM;
- (b) Nanoindentador MFP;
- (c) Cabine de isolamento.

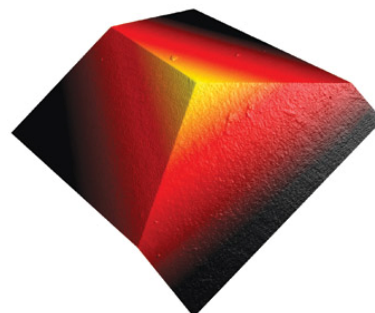


FIGURA 35 – Ponta Berkovich

carbono. Dessa forma, foram preparados no mínimo cinco corpos de prova para ensaio de juntas *single-lap* para cada concentração de nanopartículas. Os CP's foram preparados de acordo com

a norma ASTM 5868 (2008) e a FIG. 36. Os corpos de prova de fibra de carbono não foram feitos com os *tabs* chanfrados, pois sua elevada resistência garante que o aderente não se rompa fora da região de interesse. As concentrações foram definidas em estudos preliminares e outros estudos do grupo de pesquisa do Laboratório de Mecânica de Nanocompósitos da UFMG. Para concentrações maiores do que 2% a viscosidade da mistura resina-nanopartículas aumenta e dificulta o processo de dispersão e de espalhamento do adesivo em grandes áreas.

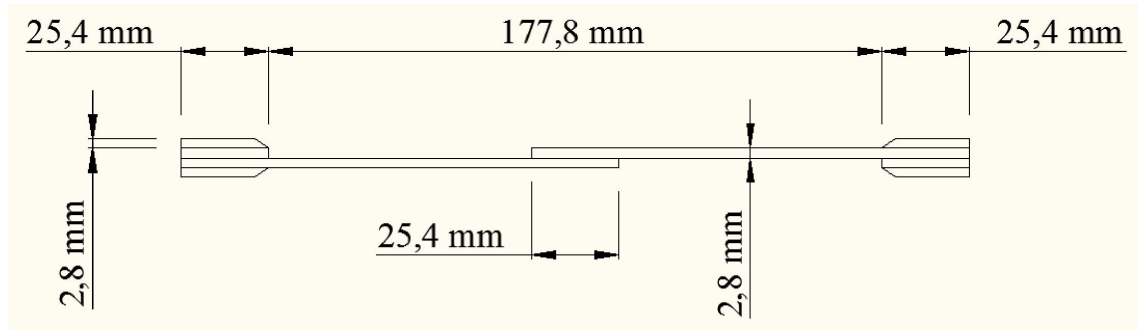


FIGURA 36 – Detalhamento de fabricação do CP

Para a confecção dos aderentes de fibra de vidro foi adotada uma relação de 65% de fibra e 35% de resina-endurecedor. Sobre uma mesa com tampo de vidro espalhou-se uma camada de cera líquida de forma a preencher qualquer eventual imperfeição da superfície e diminuir a aderência entre a resina e o vidro. Colocou-se uma tira de tecido de poliéster visando criar uma superfície áspera no laminado, garantindo assim uma boa colagem dos *tabs* e das juntas. Sobre esta tira espalhou-se, com a ajuda de uma espátula de plástico, uma camada uniforme de mistura epóxi. Posicionou-se uma camada da fibra de vidro sobre a camada de poliéster e esta foi compactada com um rolo metálico para retirada de bolhas. Novamente uma quantidade de resina foi depositada e espalhada uniformemente e, da mesma forma, o restante das 16 camadas foram sendo posicionadas e trabalhadas. Após a última camada da fibra de vidro ser impregnada com resina, uma nova camada de tecido poliéster foi colocada e também teve as bolhas retiradas. A cura e pós cura foram realizadas como citado anteriormente. Essa placa laminada de comprimento 367,7 mm e largura 314,8 mm foi cortada na serra de fita. Para obtenção de suas dimensões finais os aderentes e os *tabs* foram lixados a seco com o uso de lixas de granulação 100.

O procedimento de laminação manual dos compósitos de fibra de carbono é similar ao de fibra de vidro, porém a fração volumétrica das fibras é de 50% e foram necessárias apenas 10 camadas para se obter a espessura de 2,6 mm. Para verificar a qualidade dos laminados, esses foram submetidos à uma inspeção por ultrassom (*air-coupled C-Scan*) e, em seguida, foram cortados em serra de fita. Para obter as dimensões finais os CP's foram usinados na fresadora

manual com fresa de três cortes, diâmetro 50 mm, velocidade de rotação 3400 rpm e avanço 200 mm/min. Assim conseguiu-se um melhor acabamento e controle dimensional. Todos os *tabs* foram colados com adesivo rápido à base de cianoacrilato após limpeza com acetona da região a ser colada.

Após pesadas nas corretas proporções, a resina e as nanopartículas foram misturadas por uma hora em misturador de alto cisalhamento e mais uma hora no misturador ultrassônico. Esse processo de dispersão aquece a resina e seu posterior resfriamento faz-se necessário antes da adição do endurecedor para que a cura não aconteça instantaneamente. As juntas foram limpas com acetona, o endurecedor foi misturado à resina, o adesivo foi aplicado com uma espátula de madeira, os CP's foram colados utilizando o dispositivo metálico desenvolvido e o adesivo foi curado em estufa.

Os ensaios de cisalhamento aparente por tração foram realizados na máquina de ensaios universal. A velocidade dos ensaios foi padronizada em 13 mm/min. A célula de carga utilizada possui capacidade máxima de 10000 kgf e o deslocamento medido foi o do cabeçote. Os dados foram exportados para outro *software* para realização dos cálculos, geração dos gráficos e análise dos dados.

A nanoindentação foi realizada após calibração do equipamento. A constante de rigidez do nanoindentador foi calibrada na fábrica. A calibração do sensor InvOLS (*Inverted Optical Lever Sensitivity*) foi feita para converter o sinal do fotodiodo em medida de comprimento. Ela é feita através do levantamento da curva de força em um contato muito rígido. Ou seja, uma esfera de safira é pressionada sobre uma base plana do mesmo material e a diferença de potencial lida pode ser considerada igual ao deslocamento do sensor no eixo do movimento. Feita a calibração, a ponta de safira foi trocada pela ponta Berkovich de diamante e colou-se a amostra a ser ensaiada. A indentação foi realizada com uma velocidade de penetração e retorno de 20 nm/s até uma profundidade de 200 nm. Foi feito um único carregamento com retorno completo para cada indentação. As amostras foram feitas espalhando o adesivo em uma superfície plana de forma a se obter uma camada fina e homogênea. Após o processo de cura, as amostras foram cortadas na dimensões adequadas. Para cada amostra, foram feitas 36 indentações em diferentes pontos da superfície.

Para a difração de raios X foram preparadas amostras do adesivo AR300 com as concentrações 0, 1 e 2% p/p de grafeno. Foi preparada ainda uma amostra do grafeno em pó para identificação da sua assinatura e comparação com os resultados obtidos para os adesivos. O potencial elétrico do gerador foi de 40 kV com o ângulo  $2\theta$  variando de 3,05 a 79,97 ° a uma taxa de 0,06 °/s. O *software* do equipamento identifica os picos que caracterizam o material e



indica o espaçamento  $d$  para cada um deles.

Para realizar a análise estatística dos dados utilizou-se a versão 8.0724 do *software* Origin®. Para verificar se as variações medidas foram estatisticamente significativas ou não, realizou-se a análise de variância ANOVA com nível de significância  $\alpha = 0,05$ . Utilizou-se o teste de Tukey para realizar as comparações entre as médias.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Inspeção dos laminados por C-Scan

A análise das imagens pelo C-Scan possibilita uma inspeção da estrutura interna do laminado. Com ela é possível, através de um ensaio não destrutivo, detectar a presença de defeitos nas placas de compósitos, e.g. vazios, inclusões e delaminações. A FIG. 37 mostra um laminado com defeitos. Esse laminado foi preparado com 12 camadas de tecido de fibra de vidro por infusão da resina epóxi. A marca vermelha arredondada mostra um grade vazio no interior da estrutura. Uma análise de área mostra uma extensão grande dos dados que variam entre -25 e 0 dB, média de -1,95 dB e desvio padrão de 1,40 dB. Isso mostra que muitos valores estão distantes daqueles considerados satisfatórios.

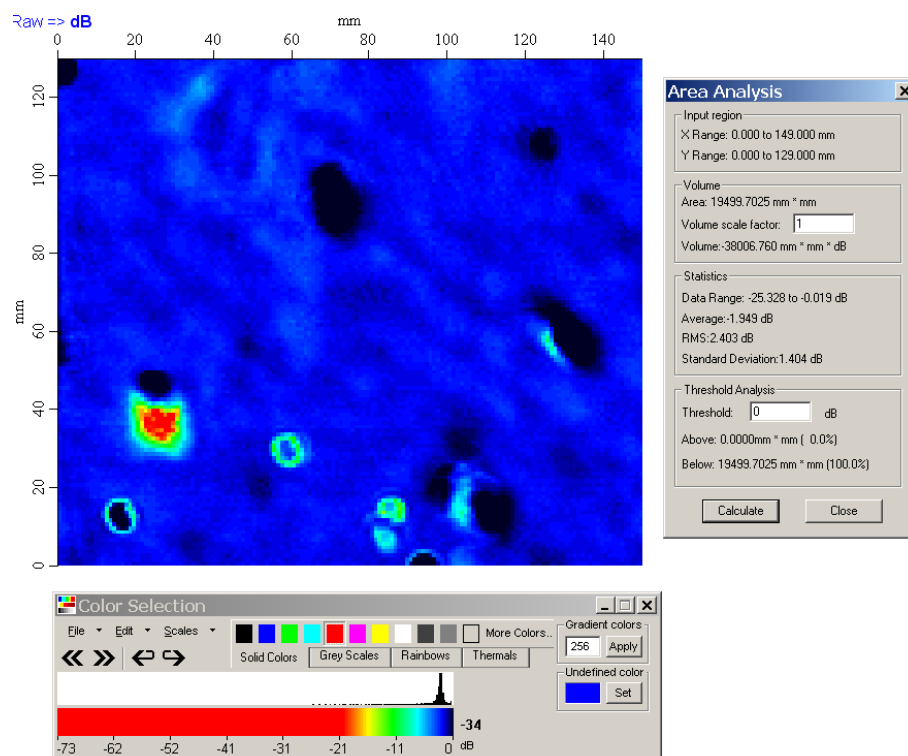


FIGURA 37 – Imagem de C-Scan de laminado por infusão - vazio

Pela imagem mostrada na FIG. 38 é possível perceber uma inclusão localizada à aproxi-

madamente 50 mm no eixo horizontal e 72 mm no vertical. Os gráficos localizados acima e a esquerda da imagem mostram os valores medidos nas linhas horizontal e vertical, respectivamente, que passam por um ponto no centro da inclusão. Pode-se observar que há um avanço do tempo de voo do sinal ultrassônico que indica uma inclusão. O atraso no tempo de voo do sinal na região anelar indica um vazio nesse mesmo formato que, provavelmente, foi causada pela própria inclusão que não permitiu união de duas camadas no seu entorno. Na FIG. 38 também é possível perceber uma pequena melhora na distribuição dos dados através do histograma mostrado abaixo da imagem central.

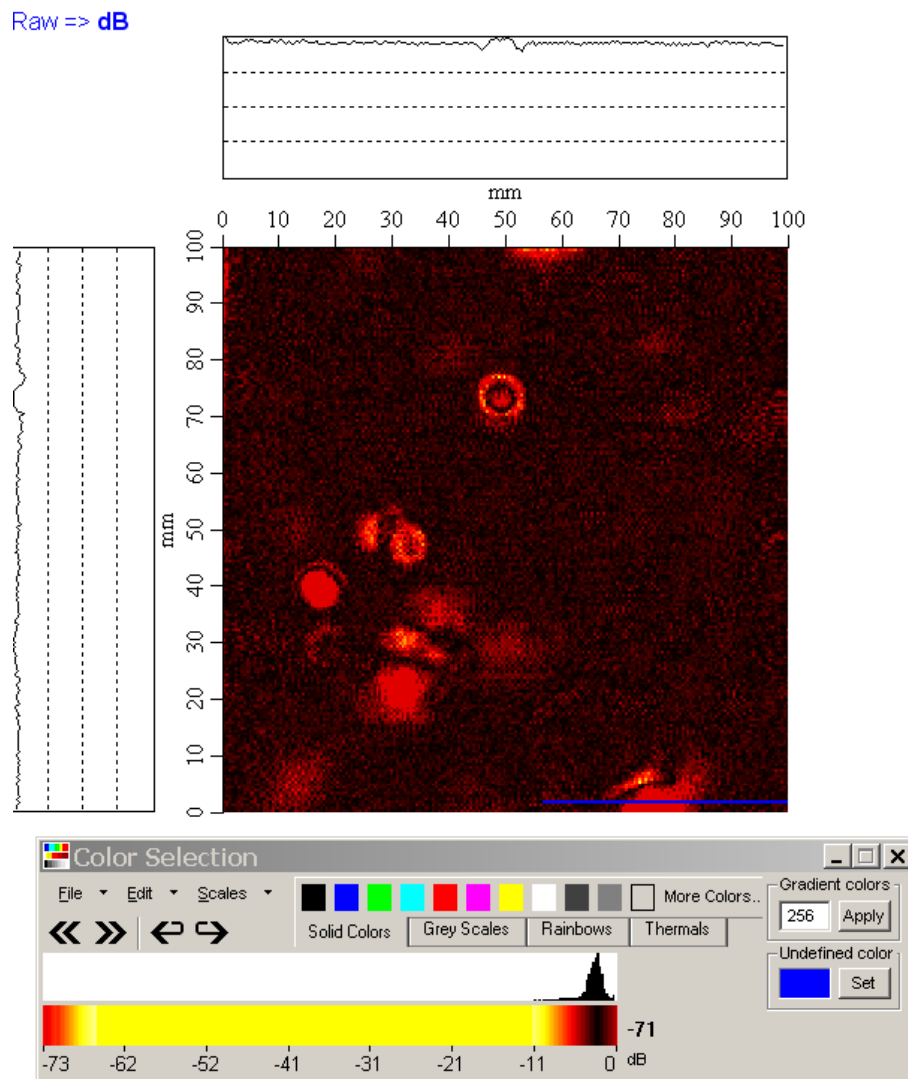


FIGURA 38 – Imagem de C-Scan de laminado por infusão - inclusão

À título de exemplificação, a FIG. 39 mostra placas que foram delaminadas após impacto de um punção em um ensaio de baixa velocidade e escaneadas por um sistema de inspeção por ultrassom - C-Scan. Dessa forma a área danificada pode ser medida com precisão por um programa de processamento de imagem.

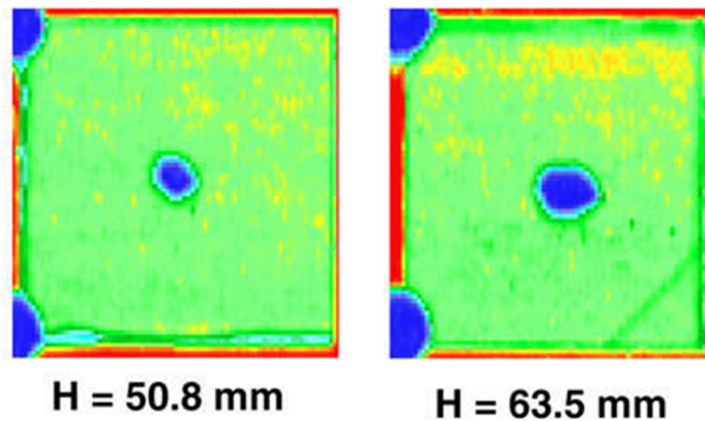


FIGURA 39 – Imagem de C-Scan de placas delaminadas após ensaio de impacto de baixa velocidade (AKANGAH *et al.*, 2010)

As FIGS. 40, 41 e 42 mostram os resultados obtidos em cada um dos três laminados de fibra de carbono feitos por laminação manual e utilizados como aderentes nos corpos de prova *single-lap*. A distribuição em todos eles é bem mais uniforme, se apresentando quase que como um único pico no histograma. Na primeira placa, representada pela FIG. 40 os valores variam entre -3,0 e -1,5, com média em -2,4 e desvio padrão de 0,177 dB. Já na segunda (FIG. 41) os valores estão entre -2,8 e -0,5, média em -2,0 e desvio padrão em 0,25 dB. O terceiro laminado de fibra de carbono apresentou valores entre -2,8 e -0,5, média de -1,8 e desvio padrão de 0,27 dB e está representada na FIG. 42. Esses resultados são melhores do que aqueles mostrados anteriormente e indicam que os laminados estão apropriados para a fabricação dos CP's.

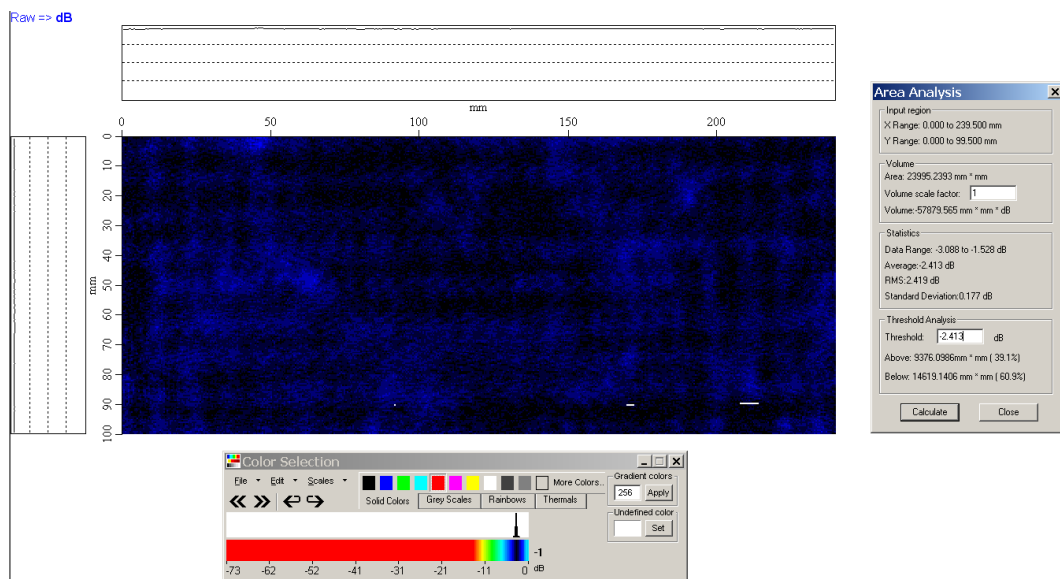


FIGURA 40 – C-Scan da placa 01 de fibra de carbono - 240 x 100 mm

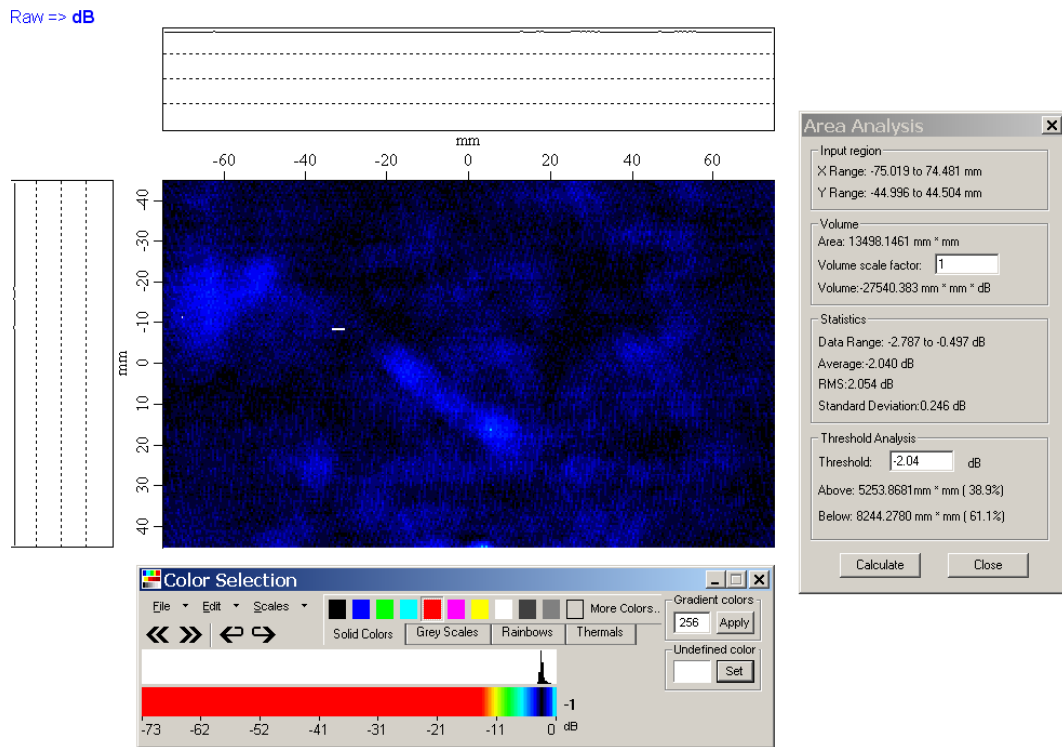


FIGURA 41 – C-Scan da placa 02 de fibra de carbono - 150 x 90 mm

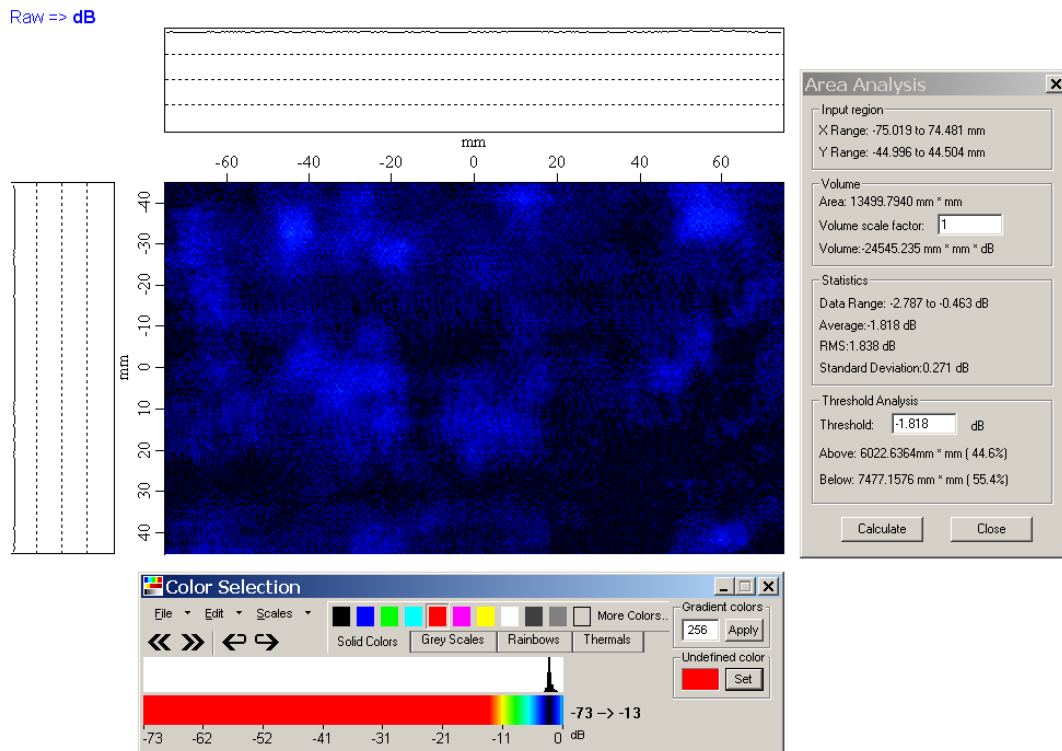


FIGURA 42 – C-Scan da placa 03 de fibra de carbono - 150 x 90 mm

## 4.2 Ensaio de Cisalhamento Aparente em Juntas *Single-Lap*

### 4.2.1 Aderente reforçado por fibras de vidro

Antes de se discutir os ensaios mecânicos, uma questão chave deve ser abordada. A caracterização da resistência aparente ao cisalhamento por tração é uma das opções disponíveis

para a análise de juntas coladas. O ensaio de caracterização mecânica utilizando a junta *single-lap* permite avaliar não somente a resistência aparente ao cisalhamento do adesivo, mas também a interação adesivo/aderente. Dessa forma os resultados obtidos podem ser estendidos para situações reais e os novos adesivos nanoestruturados podem ser comparados aos demais. A TAB. 4 mostra os resultados obtidos com os corpos de prova reforçados por fibras de vidro (FIG 43).

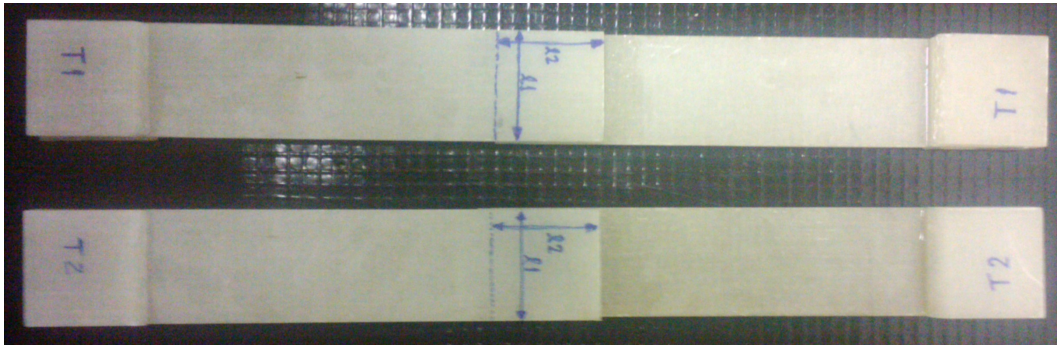


FIGURA 43 – Corpo de prova com aderente reforçado por fibras de vidro.

TABELA 4  
Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de vidro

CP Id	0%				1%			
	D [mm]	A [mm <sup>2</sup> ]	F [kN]	T [MPa]	D [mm]	A [mm <sup>2</sup> ]	F [kN]	T [MPa]
1	3,88	604,95	6,315	10,439	3,19	611,21	5,945	9,726
2	3,17	590,15	5,864	9,937	3,06	589,39	5,262	8,927
3	2,94	604,86	5,107	8,443	3,67	620,03	6,138	9,900
4	2,83	611,28	4,956	8,107	3,28	621,84	6,016	9,674
5	1,62	582,62	1,518	2,605	2,88	619,76	5,265	8,495
6	2,64	598,75	4,495	7,507	3,21	622,16	5,378	8,644
Máximo	3,88	611,28	6,315	10,439	3,67	622,16	6,138	9,900
Média	2,85	598,77	4,709	7,840	3,22	614,06	5,667	9,228
DesvPad	0,74	10,65	1,695	2,797	0,26	12,737	0,407	0,611
Cv	25,93%	1,78%	35,99%	35,67%	8,18%	2,07%	7,19%	6,62%

D - Deslocamento; A - Área; F - Força; T - Tensão.

Chama a atenção os grandes coeficientes de variação do adesivo sem grafeno. A análise da TAB. 4 mostra que um corpo de prova (número 5) destoa dos demais. Uma forma rápida de comparar valores através da sua padronização é calculando o escore  $z^1$  (TRIOLA, 2005). Para os valores de força medidos o escore  $z$  do CP5 é 1,9, confirmando a suspeita de um valor atípico que merece uma análise individual. Observando a região sobreposta, mostrada na FIG. 44, vê-se que há uma área onde o adesivo não foi suficiente para unir os aderentes. Esse defeito pode

<sup>1</sup>O escore  $z$  é uma ferramenta estatística de padronização que indica quantos desvios padrões de distância um valor está da média

ter sido causado por um descuido na fabricação da junta em que uma face ficou inclinada em relação à outra. Conforme FIG. 45, a área colada, onde é evidente o dano por delaminação, foi medida com um *software* de tratamento de imagens <sup>2</sup>. A tensão de cisalhamento aparente para a área medida foi calculada e o resultado (6,8 MPa) ficou próximo aos obtidos nos demais CP's. É importante salientar que a distribuição de tensões nesse corpo de prova é diferente, mas o resultado deixa claro que esse CP não serve para o estudo proposto. Após refazer os cálculos estatísticos, os resultados foram resumidos na TAB. 5.

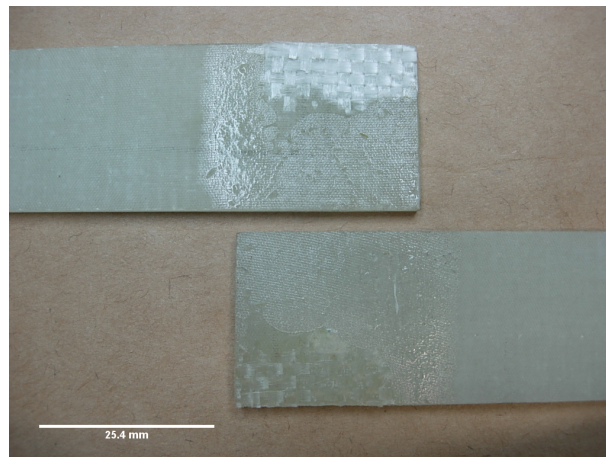


FIGURA 44 – Corpo de prova 5 - adesivo sem adição de grafeno

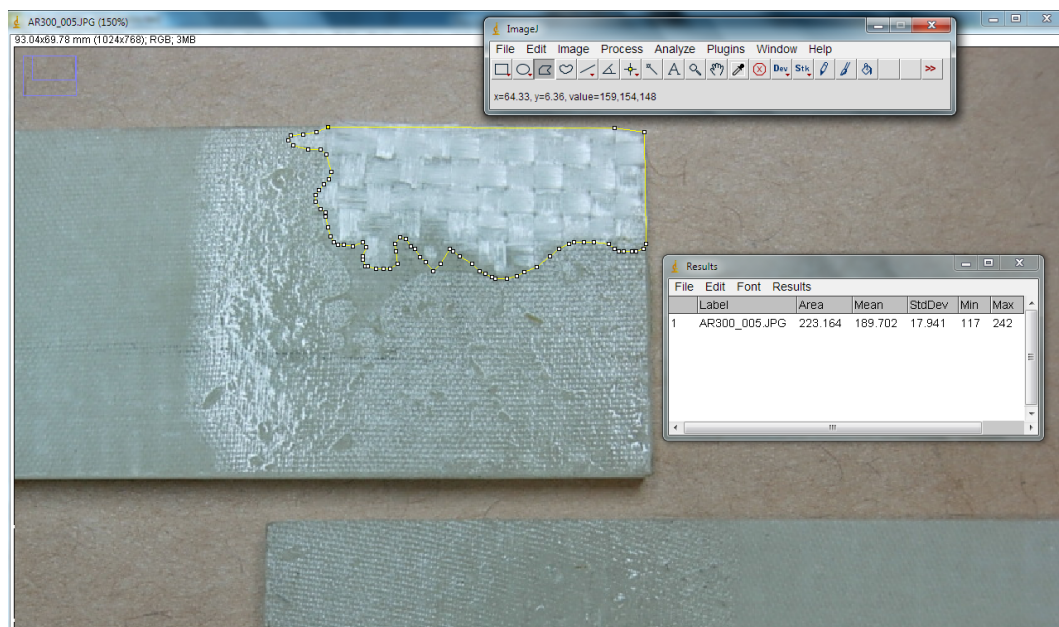


FIGURA 45 – Medição da área delaminada do CP 5 sem grafeno

Pelo teste de Tukey a variação das médias de deslocamento na força máxima e de força máxima não são significativamente diferentes para as duas concentrações estudadas e com um

<sup>2</sup>Image J - *software* de distribuição livre

TABELA 5  
Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de vidro

Concentração	Força [kN]		Tensão [MPa]		Deslocamento [mm]
	Máxima	Média	Máxima	Média	
0%	6,315	5,347 ± 0,732	10,439	8,288 ± 1,134	3,09 ± 0,48
1%	6,138	5,667 ± 0,407	9,900	9,228 ± 0,611	3,22 ± 0,26

nível de significância de 5%. Como mostrado na TAB. 5, a adição nas matrizes epoxidílicas pode ser responsável pelo aumento do limite de resistência do adesivo. O aumento na média das forças máximas foi de aproximadamente 6,0%, como mostrado na FIG. 46. A média das tensões máximas mostrou um aumento de aproximadamente 3,8%. Porém, quando comparado aos resultados do adesivo estrutural AW 106 obtidos por Ávila e Bueno (2004a), o limite de resistência fica 26,7% abaixo dos  $7,180 \pm 1,100$  kN encontrado pelos autores. No entanto, o adesivo utilizado por Ávila e Bueno (2004a) possui uma viscosidade duas ordens de grandeza maior que o AR300. Tal fato praticamente inviabiliza o uso do AW 106 em grandes áreas de colagem.

A FIG. 47 mostra o gráfico de força por deslocamento de CP's representativos de cada condição. Nota-se que há um aumento de 4,0% na média dos deslocamentos à força máxima quando acrescentado 1% em peso de grafeno ao AR300. Essa aparente maior flexibilidade dos adesivos nanomodificados pode levar a uma melhor distribuição das tensões na interface adesivo/aderente e, conseqüentemente, à maior capacidade de carga observada.

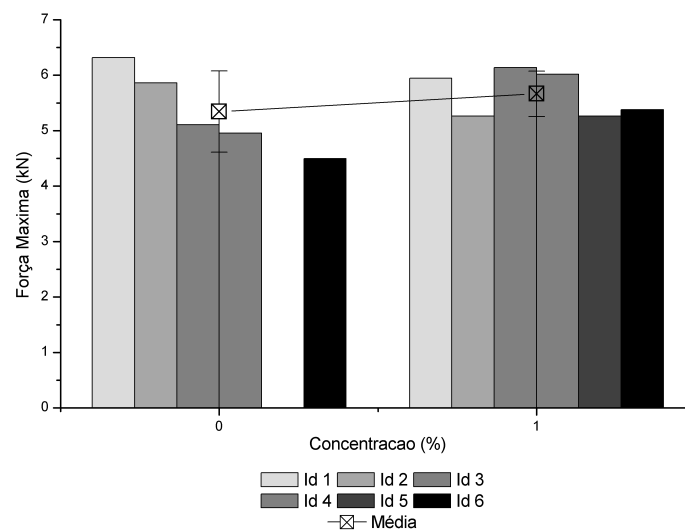


FIGURA 46 – Gráfico dos resultados de carga do ensaio de cisalhamento aparente por tração em CP's de FV

De acordo com a TAB. 6 todos os CP's com adesivo nanoestruturado tiveram falha por leve



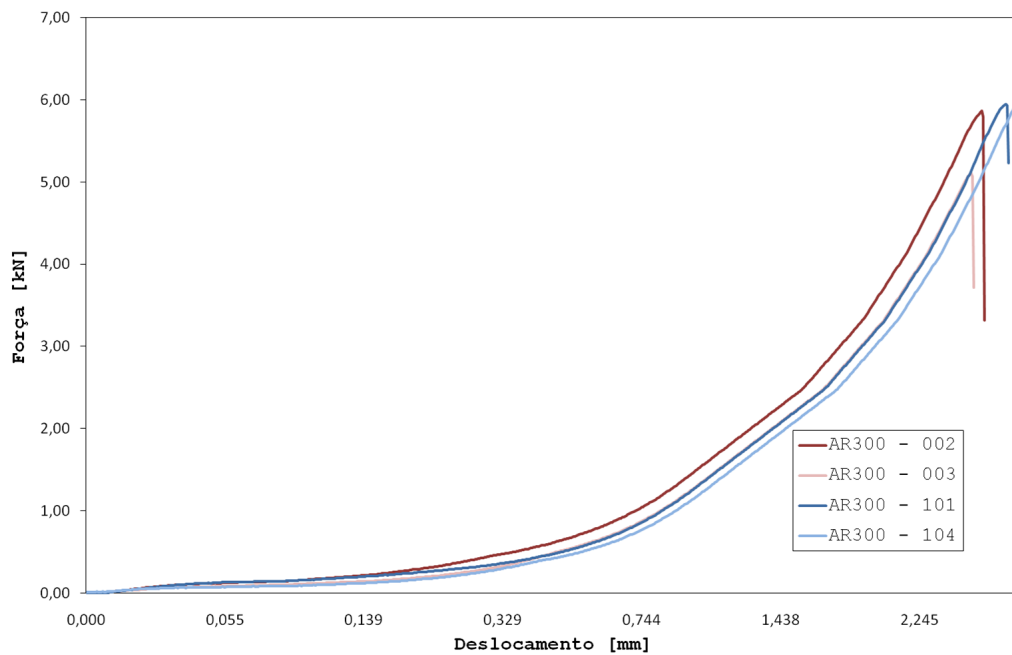


FIGURA 47 – Gráfico de Força por deslocamento de CP's representativos

rompimento da fibra - LFT, enquanto que o adesivo sem grafeno teve duas amostras com partes de falhas coesivas. Elas foram caracterizadas por ocorrerem na primeira camada do aderente, como mostrado na FIG. 48. Isso mostra uma boa afinidade química entre a resina do aderente e o adesivo e uma baixa resistência do aderente na interface matriz/fibra. Observou-se que, com 1% p/p de grafeno, o AR300 já alcançou o limite de resistência do aderente de fibra de vidro diferindo de Ávila e Bueno (2004a) que encontraram valores maiores de força máxima. Esse resultado pode ser explicado pelas diferentes resinas utilizadas nas laminações dos aderentes e nas diferentes interações químicas entre elas e os respectivos adesivos.

TABELA 6  
Classificação dos modos de falha dos CP's

CP Id	0%			1%		
	F [kN]	T [MPa]	MF	F [kN]	T [MPa]	MF
1	6,315	10,439	LFT	5,945	9,726	LFT
2	5,864	9,937	LFT	5,262	8,927	LFT
3	5,107	8,443	LFT-COH (90-10)	6,138	9,900	LFT
4	4,956	8,107	LFT-TLC (60-40)	6,01	9,674	LFT
5	–	–	–	5,265	8,495	LFT
6	4,495	7,507	LFT	5,378	8,644	LFT

F - Força; T - Tensão; MF - Modo de falha.

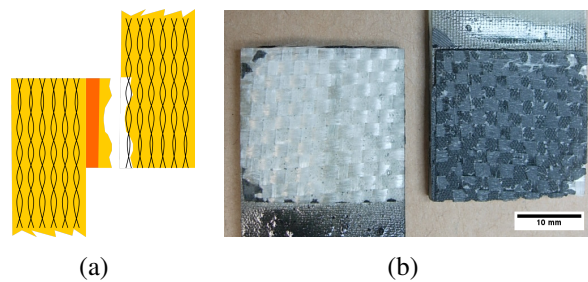


FIGURA 48 – Caracterização do modo de falha LFT encontrado:

(a) desenho ilustrativo;

(b) fotografia da região colada após ensaio.

#### 4.2.2 Aderente reforçado por fibras de carbono

Os fios de carbono usados na fabricação do tecido possuem aproximadamente 3000 filamentos com diâmetros menores do que os filamentos de fibra de vidro. Mais ainda, de acordo com Mendonça (2005), a rigidez da fibra de carbono é maior do que a da fibra de vidro. Portanto, a resistência por filamento do tecido de fibra de carbono é maior e capaz de absorver maior carga. Isso aliado à maior afinidade do carbono com a resina epóxi faz com que a interface reforço/matriz seja mais resistente. Assim é possível avaliar o comportamento do adesivo AR300 para as três concentrações de grafeno propostas. A FIG. 49 mostra a lateral da região sobreposta colada e evidencia a fina camada aplicada. As TABS. 7, 8 e 9 mostram os resultados dos ensaios de cisalhamento aparente por tração com os aderentes de fibra de carbono e o adesivo AR300 com 0, 1 e 2% p/p de grafeno. Pode-se notar que a falha coesiva passa a ser frequente em todas as concentrações, comprovando a melhoria na interface reforço/matriz.

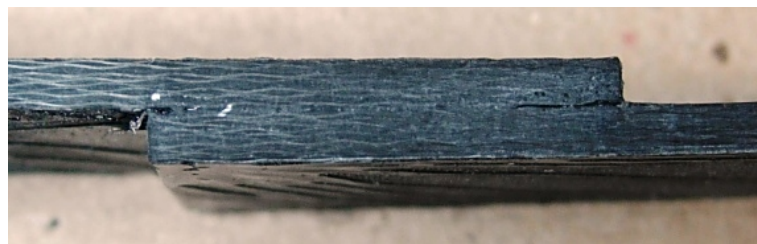


FIGURA 49 – Evidência da fina camada aplicada na junta *single-lap*

Ainda conforme as TABS. 7, 8 e 9, é possível observar um aumento gradativo do limite de resistência da junta *single-lap*. O pico e a média das forças máximas tiveram um aumento de aproximadamente 21% e 57%, respectivamente. Como esperado, esse aumento foi acompanhado pela média das tensões máximas, que passou de 10,23 MPa para 15,99 Mpa, aproximadamente. O mesmo fenômeno do aumento das médias dos deslocamentos à máxima carga foi observado, chegando a 31%. O gráfico que ilustra esse comportamento de aumento da capa-

TABELA 7

Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de carbono - 0% p/p grafeno

CP Id	0%				MF
	D [mm]	A [mm <sup>2</sup> ]	F [kN]	T [MPa]	
1	2,38	650,49	5,355	8,232	LFT-COH (85-15)
2	3,00	648,20	6,969	10,752	LFT-COH (90-10)
3	3,16	645,16	9,347	14,488	TLC-LFT (80-20)
4	2,12	650,50	4,463	6,860	ADH-LFT (85-15)
5	2,54	649,98	5,494	8,452	LFT-COH (80-20)
6	2,56	645,67	7,050	10,919	COH-LFT (60-40)
7	3,07	650,75	7,739	11,893	COH-LFT (80-20)
Máximo	3,16	650,75	9,347	14,488	–
Média	2,69	648,68	6,631	10,228	–
DesvPad	0,39	2,39	1,659	2,587	–
Cv	14,58%	0,37%	25,02%	25,29%	–

D - Deslocamento; A - Área; F - Força; T - Tensão; MF - Modo de falha.

TABELA 8

Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de carbono - 1% p/p grafeno

CP Id	1%				MF
	D [mm]	A [mm <sup>2</sup> ]	F [kN]	T [MPa]	
1	2,76	651,01	8,068	12,393	COH
2	2,84	652,80	8,162	12,502	COH-LFT (95-05)
3	3,29	651,53	9,592	14,723	LFT
4	2,72	610,76	7,549	12,360	COH
5	2,63	650,83	7,321	11,248	COH
Máximo	3,29	652,80	9,592	14,723	–
Média	2,85	643,39	8,138	12,645	–
DesvPad	0,26	18,25	0,885	1,268	–
Cv	9,07%	2,84%	10,88%	10,03%	–

D - Deslocamento; A - Área; F - Força; T - Tensão; MF - Modo de falha.

TABELA 9

Resultados para os corpos de prova em compósitos de fibra de carbono - 2% p/p grafeno

CP Id	2%				
	D [mm]	A [mm <sup>2</sup> ]	F [kN]	T [MPa]	MF
1	3,38	649,83	10,784	16,595	LFT
2	3,22	654,08	9,647	14,749	LFT
3	3,86	654,93	11,371	17,362	LFT-COH (60-40)
4	3,63	653,65	10,298	15,755	LFT-COH (90-10)
5	3,53	655,79	10,175	15,516	LFT-COH (70-30)
Máximo	3,86	655,79	11,371	17,362	–
Média	3,53	653,65	10,455	15,995	–
DesvPad	0,24	2,29	0,653	1,009	–
Cv	6,89%	0,35%	6,24%	6,31%	–

D - Deslocamento; A - Área; F - Força; T - Tensão; MF - Modo de falha.

cidade de carga é mostrado na FIG. 50. Quando comparado aos resultados de Ávila e Bueno (2004a) para o adesivo AW 106, o AR300 nanoestruturado com 2% p/p de grafeno apresentou média da carga máxima de 10,455 kN, apenas 2% abaixo do AW 106.

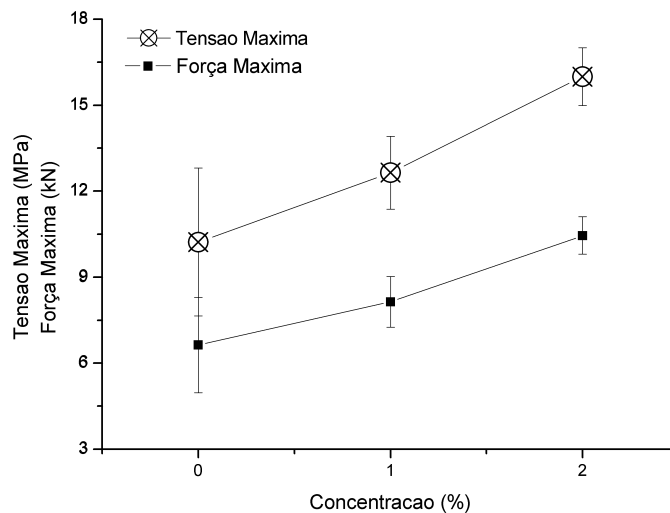


FIGURA 50 – Gráfico dos resultados do ensaio de cisalhamento aparente por tração em CP's de FC

A TAB. 10 apresenta os resultados da análise de variância para as médias de deslocamento na força máxima e para as forças máximas medidas nos ensaios, respectivamente. O teste de Tu-

key mostrou não haver diferença estatisticamente significativa entre os valores de 0-1% no que diz respeito ao deslocamento na força máxima e a força máxima. No entanto, quando a análise estatística entre os grupos 0-2% e 1-2% foi realizada, observou-se diferenças estatisticamente significativas.

TABELA 10

Teste de Tukey para os resultados de deslocamento na força máxima e de força máxima

<b>Análise de comparação entre as médias</b>		
	<b>Deslocamento</b>	<b>Força máxima</b>
1% - 0%	Não significativa	Não significativa
2% - 0%	Significante	Significante
2% - 1%	Significante	Significante

### 4.3 Nanoindentação

Os resultados de nanoindentação estão exibidos na TAB. 11. Os resultados da análise de variância mostram que as médias das concentrações de 0% e 1% não são significativamente diferentes, tanto para os deslocamentos na força máxima quanto para a força máxima. No entanto, as médias para as demais concentrações são significativamente diferentes, para um nível de significância de 5%. Observe que houve um aumento na rigidez (módulo de elasticidade) de 22,3% com a adição de 2% p/p de grafeno. Tal rigidez pode ser calculada pela inclinação da curva de descarregamento do ensaio de nanoindentação (veja as FIGS. 51, 52 e 53). No entanto, a dureza ficou praticamente constante. Uma pequena variação foi observada para o caso de 1% p/p que pode ser atribuído à variações na distribuição das nanopartículas na resina.

TABELA 11: Resultados da nanoindentação

Concentração	Dureza [MPa]	C.V.	Módulo de Elasticidade [GPa]	C.V.
0%	396 ± 10,81	1,59%	3,27 ± 1,41	3,83%
1%	386 ± 8,98	1,69%	3,82 ± 0,004	2,72%
2%	400 ± 11,32	5,31%	4,00 ± 0,20	4,38%

C.V. - Coeficiente de Variação

### 4.4 Análise por Difração de Raios X

Foram levantadas as curvas de assinatura dos adesivos estudados apresentadas nas FIGS. 54 a 57. Observam-se picos em  $2\theta$  aproximadamente iguais a 64,85 e 78,05 °, com os respectivos

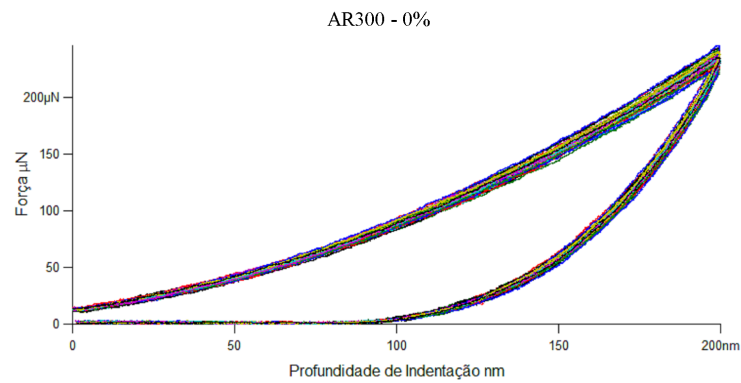


FIGURA 51 – Gráfico de força por deslocamento do ensaio de nanoindentação com 0% p/p de grafeno

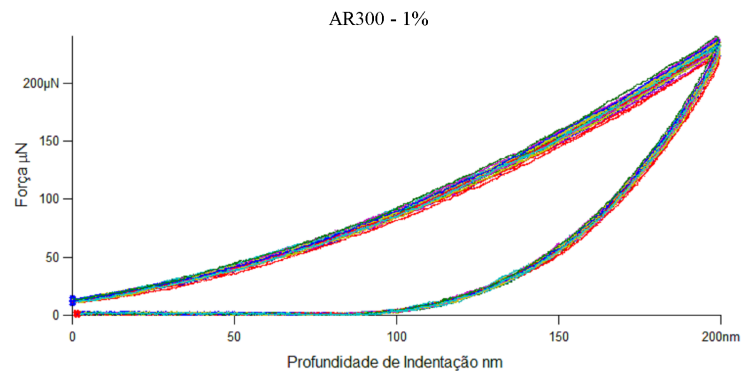


FIGURA 52 – Gráfico de força por deslocamento do ensaio de nanoindentação com 1% p/p de grafeno

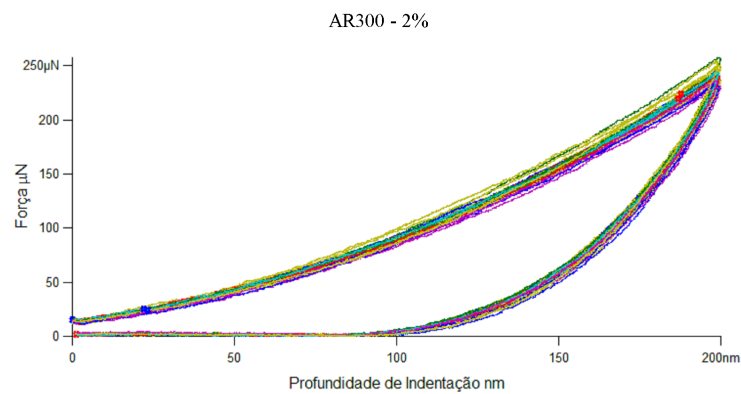


FIGURA 53 – Gráfico de força por deslocamento do ensaio de nanoindentação com 2% p/p de grafeno

espaçamentos  $d$  de 1,44 e 1,22 Å, presentes em todos os resultados. Provavelmente, devido aos parâmetros utilizados e à forma de preparação das amostras, houve a leitura do porta amostras pelo equipamento ocasionando os picos. A ausência de outros picos na curva do adesivo sem grafeno verificam a característica amorfa da resina. Já nos demais adesivos, o pico 100 do nanografite pode ser observado. A sobreposição das curvas 1 e 2%, exibidas na FIG. 58, mostram

que a intensidade do pico 100 do grafeno aumentou para o segundo caso indicando a maior concentração das nanopartículas.

Observando a FIG. 54 nota-se que o pico 100 corresponde a um espaçamento basal de 0,3337 nm. De acordo com Saito *et al.* (2005) o espaço  $d$  das folhas de grafeno é de aproximadamente 0,34 nm, o que confirma os resultados experimentais. Com relação aos ensaios de difração de raios X - DRX para as concentrações de 1 e 2% p/p é possível concluir que:

- O espaçamento basal para as concentrações estudadas foi de 0,332 e 0,330 nm para 1 e 2% p/p, respectivamente. Comparando os resultados com a assinatura do grafeno, praticamente não há diferença;
- As nanoestruturas formadas parecem ter sido dispersada/esfoliadas em grupos de nanofolhas de grafeno. Baseado na EQ. 4.1 utilizada por Birks e Friedman (1946), o tamanho médio das nanopartículas é de 17,5 nm para 1% e 16,7 nm para 2% p/p de nanopartículas.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}, \quad (4.1)$$

onde  $D$  é o diâmetro médio das partículas,  $K$  é uma constante (definida como 0,89),  $B$  é a largura da curva,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação emitida e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. De acordo com Birks e Friedman (1946) essa equação fornece o limite inferior do diâmetro médio das nanopartículas.

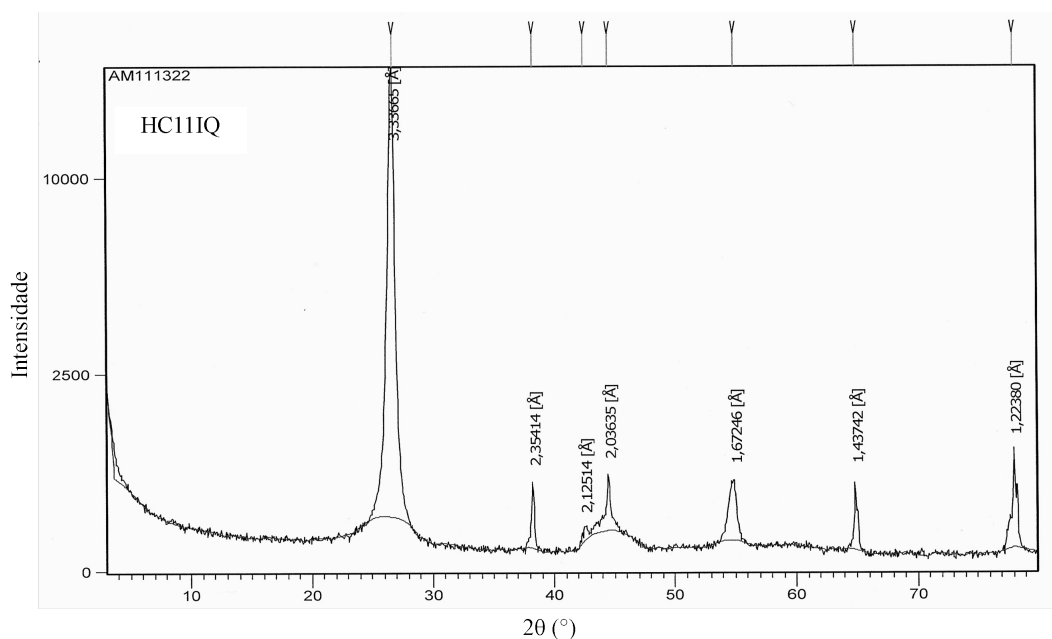


FIGURA 54 – Assinatura de DRX das nanofolhas de grafeno

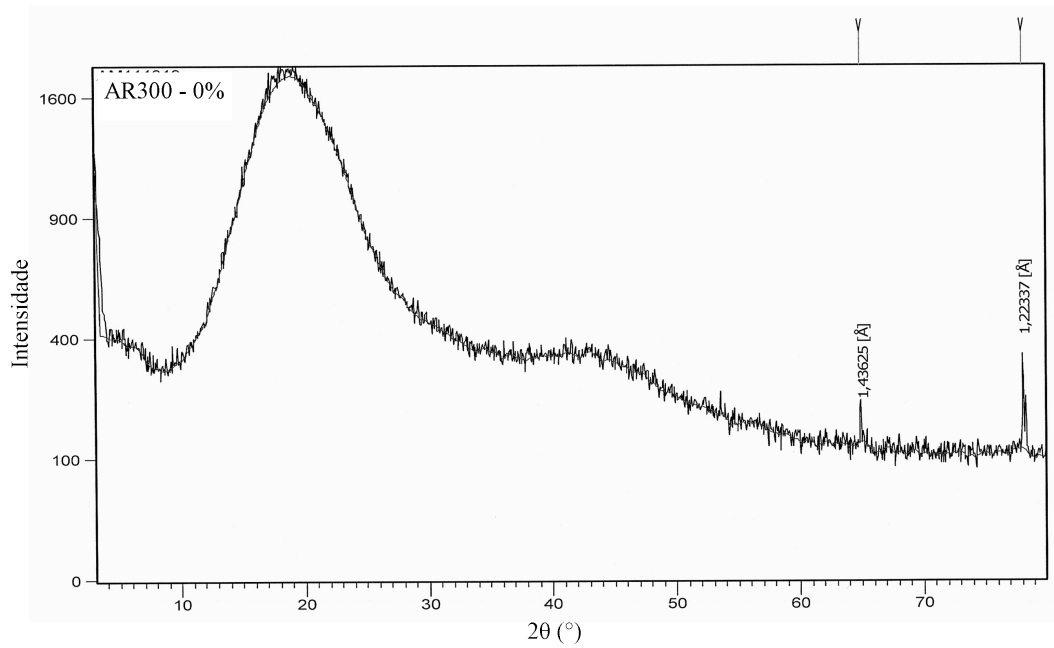


FIGURA 55 – Assinatura de DRX do adesivo sem grafeno

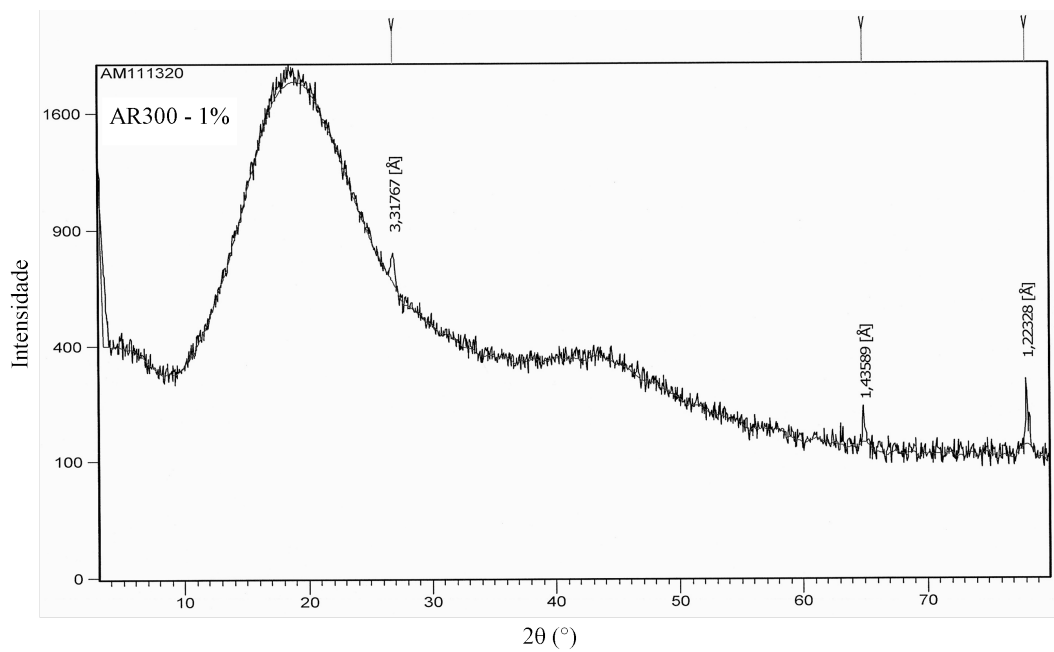


FIGURA 56 – Assinatura de DRX do adesivo com 1% p/p de grafeno



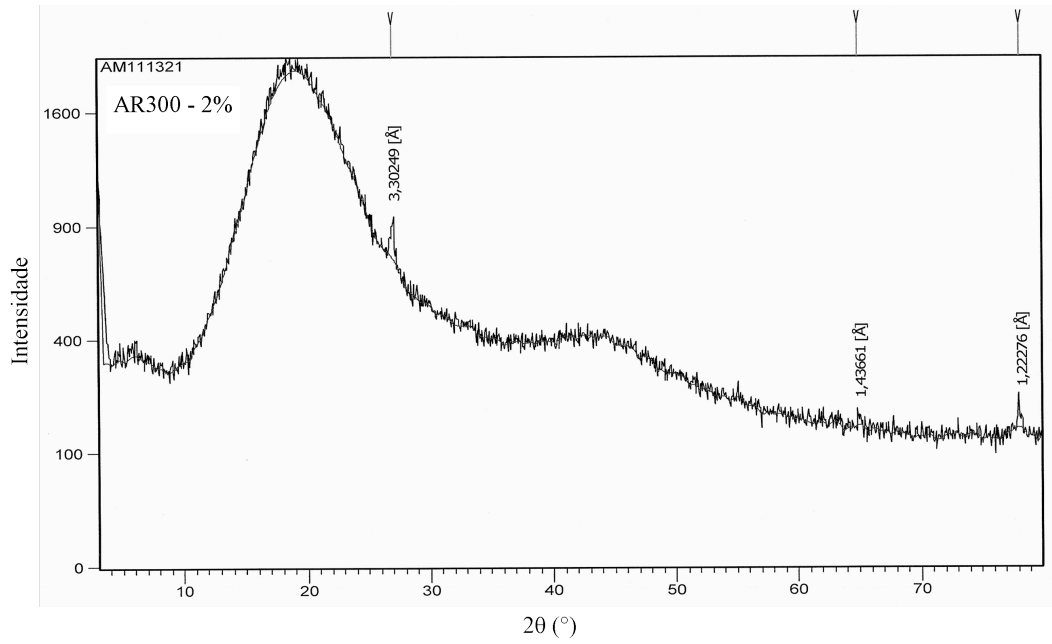


FIGURA 57 – Assinatura de DRX do adesivo com 2% p/p de grafeno

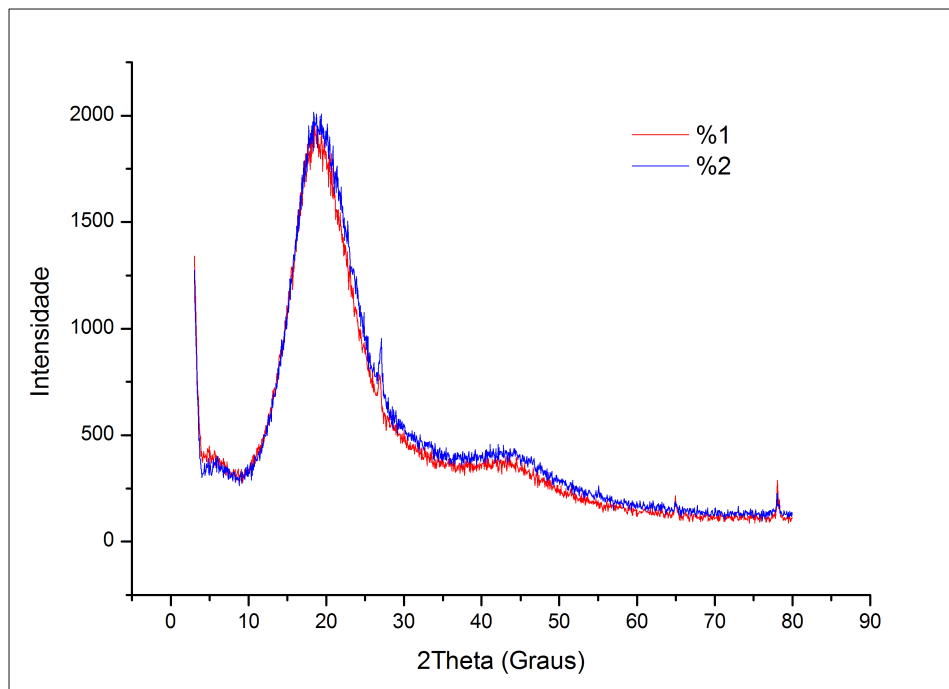


FIGURA 58 – Sobreposição das curvas de DRX dos adesivos com 1 e 2% p/p de grafeno

## 5 *Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros*

O sistema epóxi AR300G apresentou resultados satisfatórios para sua utilização como adesivo estrutural para aplicação em juntas coladas. A junta *single-lap* apresentou um deslocamento axial maior, o que pode indicar uma redistribuição das tensões ao redor da área colada. Quando adicionado o grafeno, o adesivo AR300 aumentou sua resistência ao cisalhamento aparente por tração. Os estudos mostraram uma melhoria de aproximadamente 57% na capacidade de carga com a adição de apenas 2% p/p de grafeno. Sua baixa viscosidade pode ter levado a uma melhor dispersão do grafeno, potencializando a ação deste componente. Se agora compararmos o custo do AR300G com adesivos estruturais comerciais nota-se que a relação custo-benefício é favorável ao AR300G, pois seu custo é apenas uma fração do preço dos adesivos estruturais comerciais.

O estudo dos modos de falha mostrou que, no caso das juntas de fibra de vidro, a adição de grafeno não modificou o mecanismo de falha. Foi observada a falha por leve rompimento da fibra - LFT, que indica uma boa afinidade química entre o AR300G e a matriz do aderente. No caso de juntas *single-lap* de fibra de carbono foi observada uma mudança no mecanismo de falha com a adição do grafeno. No caso do adesivo sem a presença de nanopartículas o modo de falha principal foi coesiva. A adição do grafeno fez com que a falha passasse a ser do tipo LFT.

A análise de difração de raios X indicou a presença de nanoestruturas na ordem de 17 nm e espaçamento basal de 0,34 nm. Esse tipo de nanoestrutura parece ter sido responsável pelo aumento da capacidade de carga das juntas estudadas e do aumento da rigidez detectada através da nanoindentação. O desenvolvimento e caracterização do AR300G é um passo importante para a sua utilização como adesivo estrutural para aplicação em grandes área coladas.

Como sugestão para trabalhos futuros podemos citar:

- Estudos com outros tipos de adesivos;

- Análise de fadiga;
- Análise do efeito de absorção de umidade e variação de temperatura;
- Análise experimental de outros tipos de juntas como *double-lap*, *wavy-lap* e de topo.
- Validação de simulações numéricas;
- Juntas híbridas com adesivo nanomodificado.

## *Referências*

- AJAYAN, Pulickel M.; SCHADLER, Linda S.; BRAUN, Paul V. *Nanocomposite Science and Technology*. 1st. ed. Dept. of Materials Science and Engineering - Rensselaer Polytechnic Institute Troy, NY 12180-3590 USA: WILEY-VCH, 2003. 236 p.
- AKANGAH, Paul; LINGAIAH, Shivalingappa; SHIVAKUMAR, Kunigal. Effect of nylon-66 nano-fiber interleaving on impact damage resistance of epoxy/carbon fiber composite laminates. *Composite Structures*, v. 92, n. 6, p. 1432 – 1439, 2010. ISSN 0263-8223.
- ASTM INTERNATIONAL. *D5573-99 - Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP) Joints*. West Conshohocken, PA, 2005. Electronic. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D5573.htm>>.
- \_\_\_\_\_. *D5868-01 - Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding*. West Conshohocken, PA, 2008. Electronic. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D5868.htm>>.
- \_\_\_\_\_. *D256-10 - Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. West Conshohocken, PA, 2010. Electronic. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D256.htm>>.
- \_\_\_\_\_. *D638-10 - Test Method for Tensile Properties of Plastics*. West Conshohocken, PA, 2010. Electronic. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D638.htm>>.
- \_\_\_\_\_. *D695-10 - Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics*. West Conshohocken, PA, 2010. Electronic. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D695.htm>>.
- \_\_\_\_\_. *D790-10 - Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. West Conshohocken, PA, 2010. Electronic. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D790.htm>>.
- AULIN, Christian; GÄLLSTEDT, Mikael; LINDSTRÖM, Tom. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, Springer Netherlands, v. 17, p. 559–574, 2010. ISSN 0969-0239. 10.1007/s10570-009-9393-y.
- ÁVILA, Antônio Ferreira; BUENO, Plínio de O. An experimental and numerical study on adhesive joints for composites. *Composite Structures*, v. 64, n. 3-4, p. 531 – 537, 2004. ISSN 0263-8223.
- ÁVILA, Antônio Ferreira; BUENO, Plínio de O. Stress analysis on a wavy-lap bonded joint for composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 24, n. 5, p. 407 – 414, 2004. ISSN 0143-7496.

- ÁVILA, Antônio Ferreira; CARVALHO, Maria Gabriela Reis; DIAS, Éder César; CRUZ, Diego T.L. da. Nano-structured sandwich composites response to low-velocity impact. *Composite Structures*, v. 92, n. 3, p. 745 – 751, 2010. ISSN 0263-8223.
- ÁVILA, Antônio Ferreira; DIAS, Éder Cesar; CRUZ, Diego Thadeu Lopes da; YOSHIDA, Maria Irene; BRACARENSE, Alexandre Queiroz; CARVALHO, Maria Gabriela Reis; ÁVILA JR., José de. An investigation on graphene and nanoclay effects on hybrid nanocomposites post fire dynamic behavior. *Materials Research*, scielo, v. 13, p. 143 – 150, 06 2010. ISSN 1516-1439.
- ÁVILA, Antonio F.; EDUARDO, Alexandre C.; NETO, Almir Silva. Vibrational analysis of graphene based nanostructures. *Computers & Structures*, In Press, Corrected Proof, p. –, 2011. ISSN 0045-7949.
- ÁVILA, Antonio Ferreira; LACERDA, Guilherme Silveira Rachid. Molecular mechanics applied to single-walled carbon nanotubes. *Materials Research*, scielo, v. 11, p. 325 – 333, 09 2008. ISSN 1516-1439.
- ÁVILA, Antônio Ferreira; MORAIS, David T. S. Modeling nanoclay effects into laminates failure strength and porosity. *Composite Structures*, v. 87, n. 1, p. 55 – 62, 2009. ISSN 0263-8223.
- ÁVILA, Antonio F.; NETO, Almir Silva; JUNIOR, Hermano Nascimento. Hybrid nanocomposites for mid-range ballistic protection. *International Journal of Impact Engineering*, In Press, Accepted Manuscript, p. –, 2011. ISSN 0734-743X.
- ÁVILA, Antônio Ferreira; YOSHIDA, Maria Irene; CARVALHO, Maria Gabriela Reis; DIAS, Éder César; ÁVILA JR., José de. An investigation on post-fire behavior of hybrid nanocomposites under bending loads. *Composites Part B: Engineering*, v. 41, n. 5, p. 380 – 387, 2010. ISSN 1359-8368.
- ÁVILA JR., José de. *Nanomembranas Interlaminares para Compósitos de Alto Desempenho*. 2010. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/BUBD-8C4LT8>>.
- BIRKS, L. S.; FRIEDMAN, H. Particle size determination from x-ray line broadening. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 17, n. 8, p. 687–692, 1946.
- BONILLA, Alejandro. *NanoIndenter - Getting Started Guide*. 6310, Hollister Ave., Santa Barbara, CA, USA, Jun 2009.
- BUENO, Plínio de Oliveira. *Análise comparativa entre juntas "single-lap" e "wavy-lap" de compósito unidas por adesivos*. Setembro 2002. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Setembro 2002.
- CALLISTER JR., William D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 5th. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2001. 952 p.
- CARVALHO, Maria Gabriela Reis. *Desenvolvimento e caracterizações mecânica e térmica de compósitos híbridos com matriz nanoestruturada*. 2009. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

- CHADEGANI, Alireza; BATRA, Romesh C. Analysis of adhesive-bonded single-lap joint with an interfacial crack and a void. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, In Press, Corrected Proof, p. –, 2011. ISSN 0143-7496.
- CHEN, Guohua; WENG, Wengui; WU, Dajun; WU, Cuiling. Pmma/graphite nanosheets composite and its conducting properties. *European Polymer Journal*, v. 39, n. 12, p. 2329 – 2335, 2003. ISSN 0014-3057.
- COGNARD, Philippe. *Adhesives and Sealants: General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques*. 1st. ed. 525 B Street, Suite 1900, San Diego, CA 92101-4495, USA: Elsevier, 2006. 533 p.
- DANIEL, Isaac M.; ISHAI, Ori. *Engineering Mechanics of Composite Materials*. 1st. ed. 200 Madison Avenue, New York, New York 1016: Oxford University Press, 1994. 410 p.
- DEBELAK, Bryan; LAFDI, Khalid. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. *Carbon*, v. 45, n. 9, p. 1727 – 1734, 2007. ISSN 0008-6223.
- DESHMUKH, Mandar; SINGH, Vibhor. Graphene - an exciting two-dimensional material for science and technology. *Resonance*, Springer India, in co-publication with Indian Academy of Sciences, v. 16, n. 3, p. 238–253, 2011. ISSN 0971-8044.
- FISCHER, Hartmut. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C*, v. 23, n. 6-8, p. 763 – 772, 2003. ISSN 0928-4931. Current Trends in Nanoscience - From Materials to Application Proceedings of Symposium A, E-MRS Spring Meeting 2003,.
- GAY, Daniel; HOA, Suong V.; TSAI, Stephen W. *Composite Materials - Design and Applications*. 1st. ed. 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431: CRC Press, 2003. 523 p.
- HARRIS, Peter J. F. *Carbon Nanotube Science: Synthesis, properties and applications*. 1st. ed. The Edinburg Building, Cambridge CB2 8RU, UK: Cambridge University Press, 2009. 301 p. Disponível em: <[www.cambridge.org/978021828956](http://www.cambridge.org/978021828956)>.
- HE, Xiacong. A review of finite element analysis of adhesively bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 31, n. 4, p. 248 – 264, 2011. ISSN 0143-7496.
- HOANG-NGOC, Cat-Tan; PAROISSIEN, Eric. Simulation of single-lap bonded and hybrid (bolted/bonded) joints with flexible adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 30, n. 3, p. 117 – 129, 2010. ISSN 0143-7496.
- HUSSAIN, Farzana; HOJJATI, Mehdi; OKAMOTO, Masami; GORGA, Russell E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*, v. 40, n. 17, p. 1511–1575, 2006.
- JONES, Robert M. *Mechanics of Composite Materials*. 2nd. ed. 325 Chestnut Street, Philadelphia, PA 19106, USA: Taylor & Francis, 1999. 540 p.
- KALAITZIDOU, Kyriaki; FUKUSHIMA, Hiroyuki; DRZAL, Lawrence T. Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, n. 7, p. 1675 – 1682, 2007. ISSN 1359-835X.

- KAW, Autar K. *Mechanics of Composite Materials*. 2nd. ed. 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, USA: Taylor & Francis, 2006. 473 p.
- KHORAMISHAD, H.; CROCOMBE, A.D.; KATNAM, K.B.; ASHCROFT, I.A. Predicting fatigue damage in adhesively bonded joints using a cohesive zone model. *International Journal of Fatigue*, v. 32, n. 7, p. 1146 – 1158, 2010. ISSN 0142-1123.
- KILIC, B.; MADENCI, E.; AMBUR, D.R. Influence of adhesive spew in bonded single-lap joints. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 73, n. 11, p. 1472 – 1490, 2006. ISSN 0013-7944.
- KIM, Kwang-Soo; YOO, Jae-Seok; YI, Yeong-Moo; KIM, Chun-Gon. Failure mode and strength of uni-directional composite single lap bonded joints with different bonding methods. *Composite Structures*, v. 72, n. 4, p. 477 – 485, 2006. ISSN 0263-8223.
- KOO, Joseph H. *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications*. 1st. ed. Two Penn Plaza, New York, NY, 10121-2298, USA: McGraw-Hill, 2006. 272 p.
- KOTOV, Nicholas A. Materials science: Carbon sheet solutions. *Nature*, v. 442, n. 7100, p. 254–255, jul. 2006. ISSN 0028-0836.
- KUMAR, S.; PANDEY, P.C. Fatigue life prediction of adhesively bonded single lap joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 31, n. 1, p. 43 – 47, 2011. ISSN 0143-7496.
- LI, Hui. *Synthesis and Characterization of Aqueous Quantum Dots for Biomedical Applications*. August 2008. Tese (Doutorado) — Drexel University, 3141 Chestnut Street, Philadelphia, PA 19104, 215-895-2000, USA, August 2008. Orientadores: Dr. Wei-Heng Shih and Dr. Wan Y. Shih.
- LI, Jing; SHAM, Man Lung; KIM, Jang-Kyo; MAROM, Gad. Morphology and properties of uv/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 2, p. 296 – 305, 2007. ISSN 0266-3538. Modelling and Characterization of Composites - Honoring Professor Yiu-Wing Mai, Asian and Australasian Editor.
- LUO, Jyi-Jiin; DANIEL, Isaac M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 11, p. 1607 – 1616, 2003. ISSN 0266-3538. Modeling and Characterization of Nanostructured Materials.
- MAI, Yiu-Wing; YU, Zhong-Zhen. *Polymer Nanocomposites*. 1st. ed. 6000 Broken Sound Parkway, NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487, USA: CRC Press, 2006. 613 p.
- MAZUMDAR, Sanjay K. *Composites Manufacturing - Materials, Product and Process Engineering*. 1st. ed. 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431: CRC Press, 2002. 396 p.
- MENDONÇA, Paulo de Tarso R. *Materiais Compostos e Estruturas-sanduiche - Projeto e Análise*. 1st. ed. Av. Ceci, 672 - Tamboré, Barueri, SP, Brasil: Editora Manole, 2005. 632 p.

- MOORE, Gordon E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, p. 4, April 1965. Disponível em: <<ftp://download.intel.com/research/silicon/moorespaper.pdf>>.
- MURRAY, Haydn H. *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. 1st. ed. [S.l.]: Elsevier, 2007. 189 p. (Developments in Clay Science, v. 2). ISSN 1572-4352.
- NASSEH, Jorge. *Manual de Construção de Barcos*. 1st. ed. P.O. Box 5214, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22072-970: Jorge Nasseh, 2000. 398 p.
- \_\_\_\_\_. *Barcos - Métodos Avançados de Construção em Composites*. 1st. ed. P.O. Box 5214, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22072-970: Jorge Nasseh, 2007. 371 p.
- OINONEN, A.; MARQUIS, G. A parametric shear damage evolution model for combined clamped and adhesively bonded interfaces. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 78, n. 1, p. 163 – 174, 2011. ISSN 0013-7944.
- OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, Cambridge Journals Online, v. 7, n. 06, p. 1564–1583 M3 – 10.1557/JMR.1992.1564, 1992. ISSN 0884-2914.
- \_\_\_\_\_. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, Cambridge Journals Online, v. 19, n. 01, p. 3–20 M3 – 10.1557/jmr.2004.0002, 2004. ISSN 0884-2914.
- PARK, Yong-Bin; SONG, Min-Gyu; KIM, Joong-Jin; KWEON, Jin-Hwe; CHOI, Jin-Ho. Strength of carbon/epoxy composite single-lap bonded joints in various environmental conditions. *Composite Structures*, v. 92, n. 9, p. 2173 – 2180, 2010. ISSN 0263-8223. Fifteenth International Conference on Composite Structures.
- RAY, Suprakas Sinha; OKAMOTO, Masami. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, n. 11, p. 1539 – 1641, 2003. ISSN 0079-6700.
- SADOWSKI, T.; GOLEWSKI, P.; ZARZEKA-RACZKOWSKA, E. Damage and failure processes of hybrid joints: Adhesive bonded aluminium plates reinforced by rivets. *Computational Materials Science*, v. 50, n. 4, p. 1256 – 1262, 2011. ISSN 0927-0256. Proceedings of the 19th International Workshop on Computational Mechanics of Materials - IWCMM 19.
- SAITO, Riichiro; DRESSELHAUS, Gene; DRESSELHAUS, Mildred S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. [S.l.]: Imperial College Press, 2005. 259 p.
- SCHMIDT, Peter; EDLUND, Ulf. A finite element method for failure analysis of adhesively bonded structures. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 30, n. 8, p. 665 – 681, 2010. ISSN 0143-7496.
- SCHWIERZ, Frank. Electronics: Industry-compatible graphene transistors. *Nature*, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 472, n. 7341, p. 41–42, April 2011. ISSN 0028-0836.



- SEHAQUI, Houssine; SALAJKOVA, Michaela; ZHOU, Qi; BERGLUND, Lars A. Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose i nano-fiber suspensions. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 8, p. 1824–1832, 2010. ISSN 1744-683X.
- SHENOY, V.; ASHCROFT, I.A.; CRITCHLOW, G.W.; CROCOMBE, A.D. Fracture mechanics and damage mechanics based fatigue lifetime prediction of adhesively bonded joints subjected to variable amplitude fatigue. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 77, n. 7, p. 1073 – 1090, 2010. ISSN 0013-7944.
- SIEGEL, Richard W.; HU, Evelyn; ROCO, Mihail C. *Nanostructure Science and Technology: A Worldwide Study*. [S.l.], 1999. Disponível em: <<http://itri.loyola.edu/nano/final>>.
- SIRÓ, István; PLACKETT, David. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, Springer Netherlands, v. 17, n. 3, p. 459–494, June 2010. ISSN 0969-0239.
- SPETH, David R.; YANG, Yu Ping; RITTER, George W. Qualification of adhesives for marine composite-to-steel applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 30, n. 2, p. 55 – 62, 2010. ISSN 0143-7496.
- STANKOVICH, Sasha; DIKIN, Dmitriy A.; PINER, Richard D.; KOHLHAAS, Kevin A.; KLEINHAMMES, Alfred; JIA, Yuanyuan; WU, Yue; NGUYEN, SonBinh T.; RUOFF, Rodney S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45, n. 7, p. 1558 – 1565, 2007. ISSN 0008-6223.
- THOSTENSON, Erik T.; LI, Chunyu; CHOU, Tsu-Wei. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, v. 65, n. 3-4, p. 491 – 516, 2005. ISSN 0266-3538. JNC13-AMAC-Strasbourg.
- TRIOLA, Mário F. *Introdução à Estatística*. 9th. ed. [S.l.]: LTC, 2005. 682 p.
- VELMURUGAN, R.; MOHAN, T.P. Epoxy-clay nanocomposites and hybrids: Synthesis and characterization. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 28, n. 1, p. 17–37, 2009.
- VICULIS, Lisa M.; MACK, Julia J.; MAYER, Oren M.; HAHN, H. Thomas; KANER, Richard B. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 9, p. 974–978, 2005. ISSN 0959-9428.
- WEI, Tong; FAN, Zhuangjun; LUO, Guilian; WANG, Shanshan; SONG, Liping. Dispersibility and stability improvement of graphite nanoplatelets in organic solvent by assistance of dispersant and resin. *Materials Research Bulletin*, v. 44, n. 5, p. 977 – 983, 2009. ISSN 0025-5408.
- WU, Yanqing; LIN, Yu-ming; BOL, Ageeth A.; JENKINS, Keith A.; XIA, Fengnian; FARMER, Damon B.; ZHU, Yu; AVOURIS, Phaedon. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature*, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 472, n. 7341, p. 74–78, April 2011. ISSN 0028-0836.

- YASMIN, Asma; ABOT, Jandro L.; DANIEL, Isaac M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. *Scripta Materialia*, v. 49, n. 1, p. 81 – 86, 2003. ISSN 1359-6462. Viewpoint set No. 30. Mechanical Properties of Quasicrystals.
- YASMIN, Asma; DANIEL, Isaac M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. *Polymer*, v. 45, n. 24, p. 8211 – 8219, 2004. ISSN 0032-3861.
- YASMIN, Asma; LUO, Jyi-Jiin; DANIEL, Isaac M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 66, n. 9, p. 1182 – 1189, 2006. ISSN 0266-3538. Nanocomposites.
- ZENG, Qing-Gang; SUN, Chin-Teh. Novel design of a bonded lap joint. *AIAA Journal*, v. 39, n. 10, p. 1991–1996, October 2001.

## ***APÊNDICE A – Análise estatística dos ensaios de cisalhamento aparente - Fibra de vidro - Deslocamento na força máxima***

### *ANOVA Unidirecional (26/08/2011 20:36:27)*

#### *Estatística Descritiva*

	Amostra	Média	Desvio Padrao	SE da Média
0%	5	3,09162	0,47969	0,21452
1%	6	3,21568	0,26297	0,10736

### *ANOVA Unidirecional*

#### *ANOVA Completa*

	DF	Soma quadrados	Quad Médios	Valor F	Prob>F
Modelo	1	0,04198	0,04198	0,29838	0,59818
Erro	9	1,26616	0,14068		
Total	10	1,30814			

Hipotese Nula: As médias são iguais em todos os níveis

Hipotese Alternativa: As médias de um ou mais níveis são diferentes

Em um nível de 0,05, as médias populacionais são significativamente diferentes.

#### *Ajuste Estatístico*

R-Quad	Coef Var	RMSE	Média
0,03209	0,11872	0,37508	3,15929

### *Comparativo das Médias*

#### *Teste de Tukey*

	Dif Média	SEM	Valor q	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
1% 0%	0,12406	0,22712	0,7725	0,59818	0,05	0	-0,38972	0,63785

Sig igual a 1 indica que a diferença entre as médias são significativas em um nível de 0,05.

Sig igual a 0 indica que a diferença entre as médias NÃO são significativas em um nível de 0,05.

FIGURA 59 – ANOVA dos dados de deslocamento na força máxima em corpos de prova de fibra de vidro

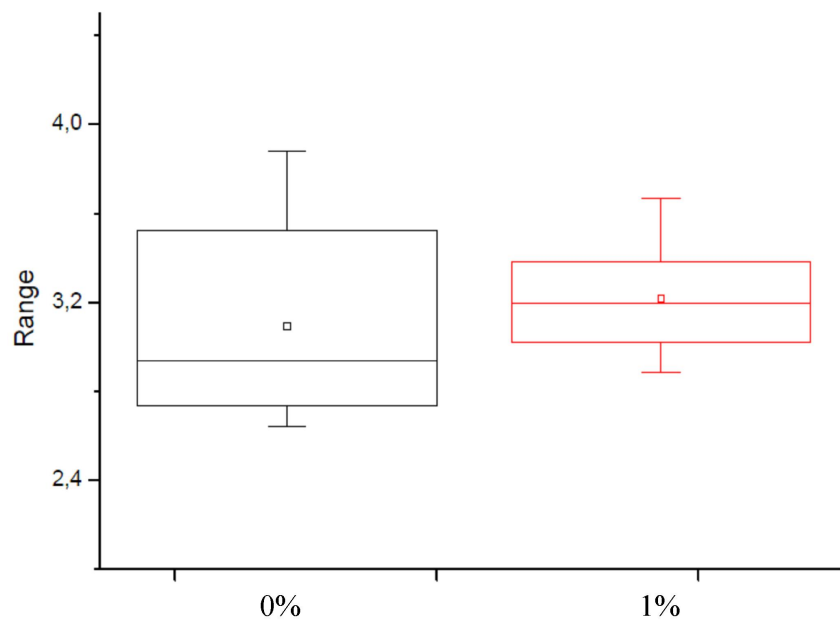


FIGURA 60 – *Box Plot* dos dados de deslocamento na força máxima em corpos de prova de fibra de vidro

## ***APÊNDICE B – Análise estatística dos ensaios de cisalhamento aparente - Fibra de vidro - Força máxima***

### *ANOVA Unidirecional (26/08/2011 20:37:19)*

#### *Estadística Descritiva*

	Amostra	Média	Desvio Padrao	SE da Média
0%	5	5,34738	0,7318	0,32727
1%	6	5,66712	0,40749	0,16636

### *ANOVA Unidirecional*

#### *ANOVA Completa*

	DF	Soma quadrados	Quad Médios	Valor F	Prob>F
Modelo	1	0,27881	0,27881	0,84422	0,38216
Erro	9	2,97236	0,33026		
Total	10	3,25117			

Hipotese Nula: As médias sao iguais em todos os niveis

Hipotese Alternativa: As médias de um ou mais niveis sao diferentes

Em um nível de 0,05, as médias populacionais são significativamente diferentes.

#### *Ajuste Estatístico*

R-Quad	Coef Var	RMSE	Média
0,08576	0,10408	0,57468	5,52178

### *Comparativo das Médias*

#### *Teste de Tukey*

	Dif Média	SEM	Valor q	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
1% 0%	0,31974	0,34799	1,2994	0,38216	0,05	0	-0,46747	1,10694

Sig igual a 1 indica que a diferença entre as médias são significativas em um nível de 0,05.

Sig igual a 0 indica que a diferença entre as médias NÃO são significativas em um nível de 0,05.

FIGURA 61 – ANOVA dos dados da força máxima em corpos de prova de fibra de vidro

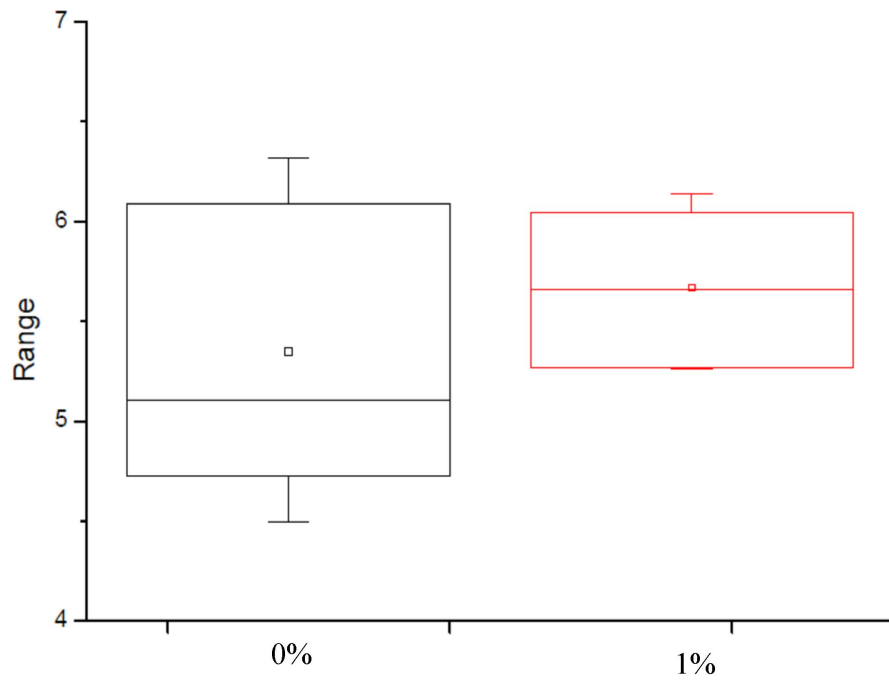


FIGURA 62 – *Box Plot* dos dados da força máxima em corpos de prova de fibra de vidro

## ***APÊNDICE C – Análise estatística dos ensaios de cisalhamento aparente - Fibra de carbono - Deslocamento na força máxima***

### ***ANOVA Unidirecional (26/08/2011 20:35:17)***

#### ***Estatística Descritiva***

	Amostra	Média	Desvio Padrao	SE da Média
0%	7	2,69039	0,39217	0,14823
1%	5	2,8478	0,25646	0,11469
2%	5	3,52514	0,24299	0,10867

### ***ANOVA Unidirecional***

#### ***ANOVA Completa***

	DF	Soma quadrados	Quad Médios	Valor F	Prob>F
Model	2	2,16033	1,08016	10,63426	0,00155
Erro	14	1,42203	0,10157		
Total	16	3,58236			

Hipotese Nula: As médias sao iguais em todos os niveis

Hipotese Alternativa: As médias de um ou mais niveis sao diferentes

Em um nível de 0,05, as médias populacionais são significativamente diferentes.

#### ***Ajuste Estatístico***

R-Quad	Coef Var	RMSE	Média
0,60305	0,10687	0,31871	2,9822

### ***Comparativo das Médias***

#### ***Teste de Tukey***

	Dif Média	SEM	Valor q	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
1% 0%	0,15741	0,18662	1,19292	0,68312	0,05	0	-0,33101	0,64583
2% 0%	0,83475	0,18662	6,32596	0,00143	0,05	1	0,34633	1,32317
2% 1%	0,67734	0,20157	4,75227	0,01215	0,05	1	0,14979	1,20489

Sig igual a 1 indica que a diferença entre as médias são significativas em um nível de 0,05.

Sig igual a 0 indica que a diferença entre as médias NÃO são significativas em um nível de 0,05.

FIGURA 63 – ANOVA dos dados de deslocamento na força máxima em corpos de prova de fibra de carbono

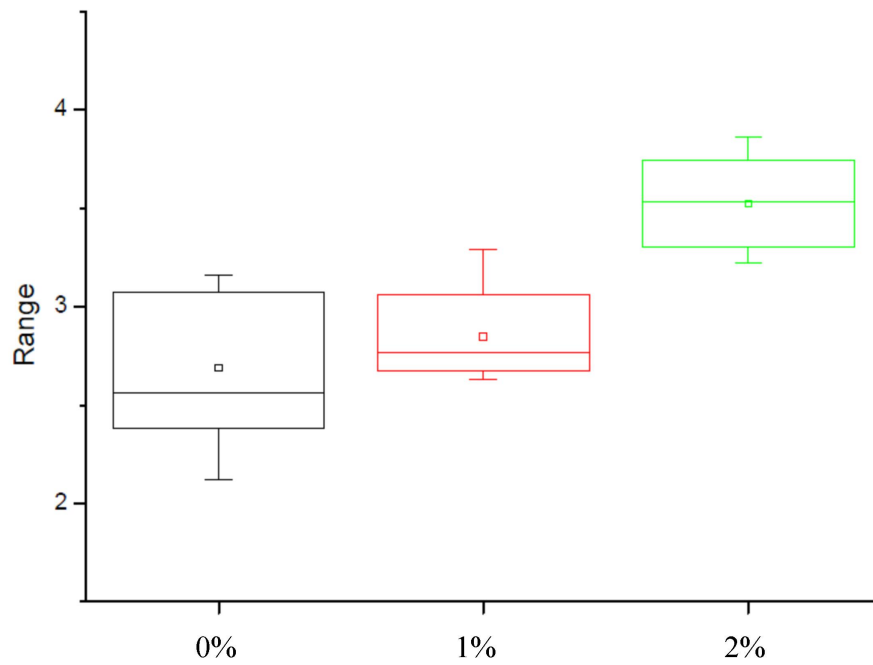


FIGURA 64 – *Box Plot* dos dados de deslocamento na força máxima em corpos de prova de fibra de carbono



## ***APÊNDICE D – Análise estatística dos ensaios de cisalhamento aparente - Fibra de carbono - Força máxima***

*ANOVA Unidirecional (26/08/2011 20:34:30)*

***Estatística Descritiva***

	Amostra	Média	Desvio Padrao	SE da Média
0%	7	6,63104	1,65934	0,62717
1%	5	8,13832	0,88523	0,39589
2%	5	10,45498	0,65257	0,29184

***ANOVA Unidirecional***

***ANOVA Completa***

	DF	Soma quadrados	Quad Médios	Valor F	Prob>F
Modelo	2	42,67507	21,33753	13,98638	4,59329E-4
Erro	14	21,35831	1,52559		
Total	16	64,03338			

Hipótese Nula: As médias são iguais em todos os níveis

Hipótese Alternativa: As médias de um ou mais níveis são diferentes

Em um nível de 0,05, as médias populacionais são significativamente diferentes.

***Ajuste Estatístico***

R-Quad	Coef Var	RMSE	Média
0,66645	0,15065	1,23515	8,19905

***Comparativo das Médias***

***Teste de Tukey***

	Dif Média	SEM	Valor q	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
1% 0%	1,50728	0,72323	2,94735	0,1292	0,05	0	-0,3856	3,40015
2% 0%	3,82394	0,72323	7,47738	3,16736E-4	0,05	1	1,93106	5,71681
2% 1%	2,31666	0,78118	4,19399	0,02596	0,05	1	0,27212	4,3612

Sig igual a 1 indica que a diferença entre as médias são significativas em um nível de 0,05.

Sig igual a 0 indica que a diferença entre as médias NÃO são significativas em um nível de 0,05.

FIGURA 65 – ANOVA dos dados da força máxima em corpos de prova de fibra de carbono

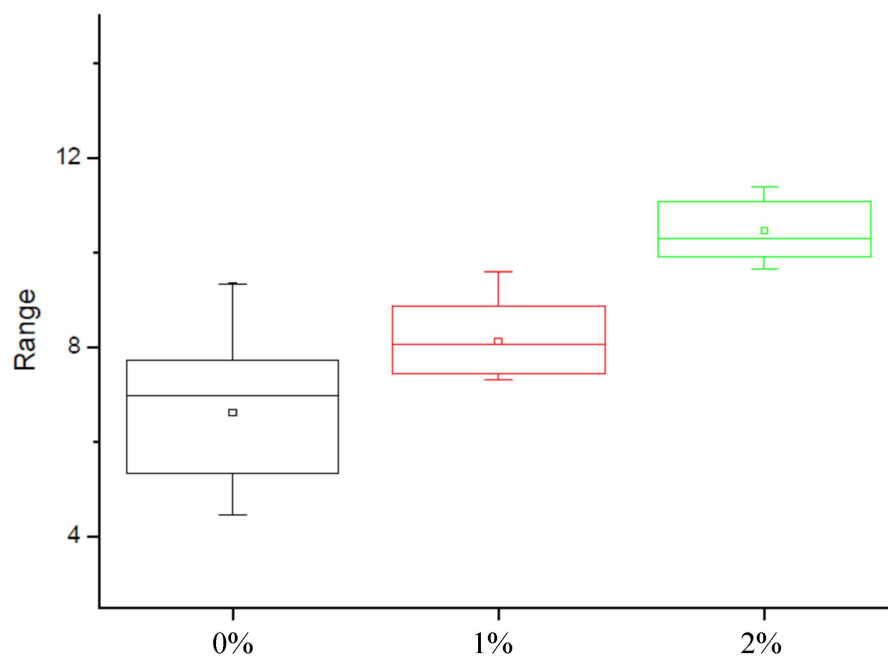


FIGURA 66 – *Box Plot* dos dados da força máxima em corpos de prova de fibra de carbono

## *APÊNDICE E – Análise estatística dos ensaios de nanoindentação - Dureza*

*ANOVA Unidirecional (01/09/2011 23:21:15)*

*ANOVA Unidirecional*

*ANOVA Completa*

	DF	Soma quadrados	Quad Médios	Valor F	Prob>F
Modelo	2	4,13939E15	2,0697E15	9,02407	2,44779E-4
Erro	103	2,36233E16	2,29353E14		
Total	105	2,77627E16			

Hipotese Nula: As médias são iguais em todos os níveis

Hipotese Alternativa: As médias de um ou mais níveis são diferentes

Em um nível de 0,05, as médias populacionais são significativamente diferentes.

*Ajuste Estatístico*

R-Quad	Coef Var	RMSE	Média
0,1491	0,03743	1,51444E7	4,04617E8

*Comparativo das Médias*

*Teste de Tukey*

	Dif Média	SEM	Valor q	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
1% 0%	-5,83642E6	3,62168E6	2,27903	0,24539	0,05	0	-1,4449E7	2,77619E6
2% 0%	9,37431E6	3,56957E6	3,71397	0,02668	0,05	1	885627,52151	1,7863E7
2% 1%	1,52107E7	3,62168E6	5,93956	1,67124E-4	0,05	1	6,59812E6	2,38233E7

Sig igual a 1 indica que a diferença entre as médias são significativas em um nível de 0,05.

Sig igual a 0 indica que a diferença entre as médias NÃO são significativas em um nível de 0,05.

*Estatística Descritiva*

	Amostra	Média	Desvio Padrao	SE da Média
0%	36	4,03305E8	1,54093E7	2,56822E6
1%	34	3,97469E8	1,08267E7	1,85677E6
2%	36	4,12679E8	1,80827E7	3,01378E6

FIGURA 67 – ANOVA dos dados da dureza do adesivo

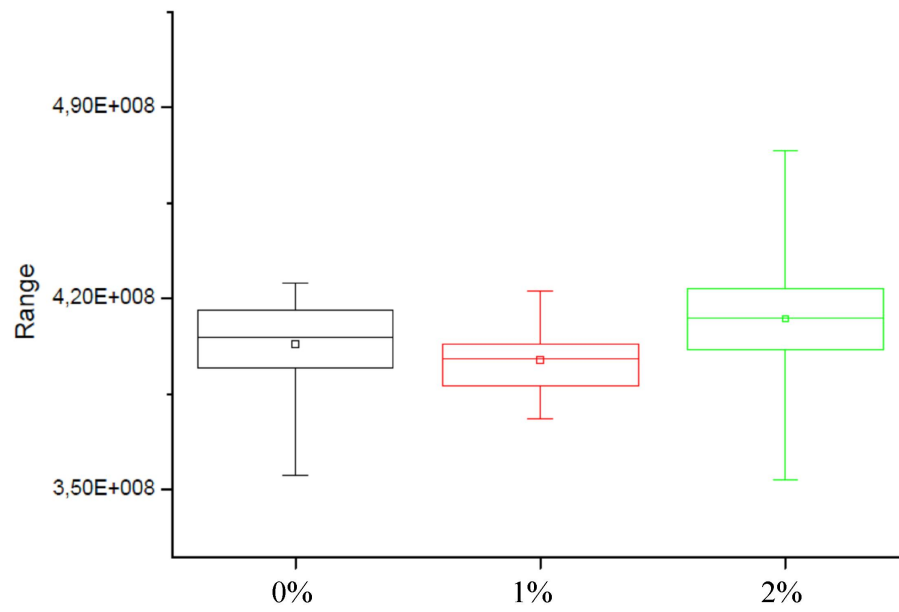


FIGURA 68 – *Box Plot* dos dados da dureza do adesivo

## *APÊNDICE F – Análise estatística dos ensaios de nanoindentação - Módulo de elasticidade*

*ANOVA Unidirecional (01/09/2011 23:26:37)*

*ANOVA Unidirecional*

*ANOVA Completa*

	DF	Soma quadrados	Quad Médios	Valor F	Prob>F
Modelo	2	5,6232E17	2,8116E17	17,27547	3,39033E-7
Erro	103	1,67633E18	1,62751E16		
Total	105	2,23865E18			

Hipotese Nula: As médias são iguais em todos os níveis

Hipotese Alternativa: As médias de um ou mais níveis são diferentes

Em um nível de 0,05, as médias populacionais são significativamente diferentes.

*Ajuste Estatístico*

R-Quad	Coef Var	RMSE	Média
0,25119	0,0344	1,27574E8	3,70893E9

*Comparativo das Médias*

*Teste de Tukey*

	Dif Média	SEM	Valor q	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
1% 0%	9,32493E6	3,05084E7	0,43226	0,94983	0,05	0	-6,32262E7	8,18761E7
2% 0%	1,58117E8	3,00694E7	7,43649	2,3493E-6	0,05	1	8,66097E7	2,29624E8
2% 1%	1,48792E8	3,05084E7	6,89723	1,16655E-5	0,05	1	7,62409E7	2,21343E8

Sig igual a 1 indica que a diferença entre as médias são significativas em um nível de 0,05.

Sig igual a 0 indica que a diferença entre as médias NÃO são significativas em um nível de 0,05.

*Estatística Descritiva*

	B29	B30	B31	B32
	Amostra	Média	Desvio Padrao	SE da Média
0%	36	3,65224E9	5,79263E7	9,65439E6
1%	34	3,66157E9	6,20427E7	1,06402E7
2%	36	3,81036E9	2,02263E8	3,37106E7

FIGURA 69 – ANOVA dos dados do Módulo de Elasticidade do adesivo

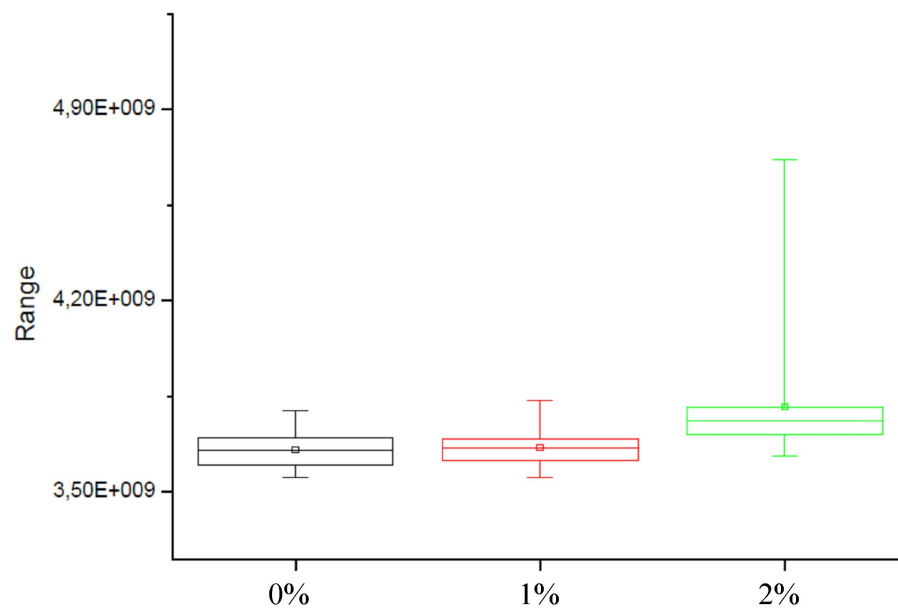


FIGURA 70 – *Box Plot* dos dados do Módulo de Elasticidade do adesivo