



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto Politécnico

Ramon Luiz Rodrigues Macário da Silva

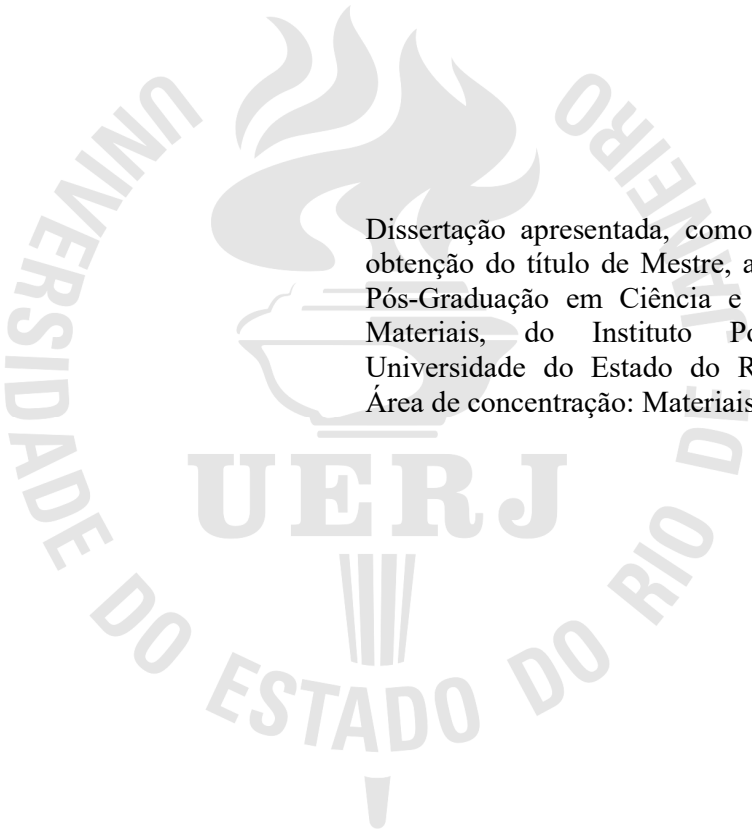
**Estudo do desempenho térmico e mecânico de adesivo epóxi modificado  
com nanotubos de carbono e grafeno**

Nova Friburgo

2018

Ramon Luiz Rodrigues Macário da Silva

**Estudo do desempenho térmico e mecânico de adesivo epóxi modificado com nanotubos  
de carbono e grafeno**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Conjugados.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Martins Sampaio

Nova Friburgo

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

S586 Silva, Ramon Luiz Rodrigues Macário da.  
Estudo do desempenho térmico e mecânico de adesivo epóxi modificado com nanotubos de carbono e grafeno / Ramon Luiz Rodrigues Macário da Silva. - 2018.  
136 f. : il.

Orientador: Eduardo Martins Sampaio.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Adesivos - Teses. 2. Resinas epóxi - Teses. 3. Tubos - Teses. 4. Adesão - Teses. 5. Juntas (Engenharia) - Ensaios mecânicos - Teses. 6. Materiais compostos - Teses. 7. Materiais nanoestruturados - Teses. I. Sampaio, Eduardo Martins. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 621.643:678.686

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Ramon Luiz Rodrigues Macário da Silva

**Estudo do desempenho térmico e mecânico de adesivo epóxi modificado com nanotubos  
de carbono e grafeno**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Conjugados.

Aprovada em 20 de agosto de 2018.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Eduardo Martins Sampaio (Orientador)  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof. Dr. Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Profª. Dra. Glaura Goulart Silva  
Universidade Federal de Minas Gerais

---

Prof. Dr. Aricelso Maia Limaverde Filho  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Nova Friburgo  
2018

## DEDICATÓRIA

À minha família, pelo incentivo incondicional nas minhas escolhas e por semear em mim a busca constante por desafios e experiências transformadoras na vida do ser humano. Por me ensinar que o estudo e aprendizado são ferramentas de transformação do mundo, mas que sem valores, caráter, empatia, cidadania, gratidão e sentimento de responsabilidade para com o mundo, todo conhecimento perde sentido. Por serem um porto seguro nos momentos difíceis e melhores companheiros nos momentos mais felizes, pelo amor que move e motiva mais do que qualquer coisa, dedico essa conquista ao meu pai Luiz Carlos da Silva, minha mãe Mariléia e minha irmã Anna Carolina.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me prover saúde física e mental para empreender meus sonhos. Por me abençoar e me permitir viver intensamente esse sopro no tempo que é a vida.

À minha família, por todo incentivo e provimento de condições para realizar este sonho e superar os desafios inerentes ao caminho.

À Morena Moraes, pelo apoio verdadeiro, pela torcida, pela compreensão, paciência, confiança e amor dedicados durante todo o processo.

Ao meu orientador Eduardo Sampaio por todo conhecimento, experiência e percepção visionária passados com tanta simplicidade, humildade e verdade. Por incentivar e inspirar a mim e tantos outros na busca pelo propósito de empreender fazendo ciência e desenvolvendo tecnologia.

A toda equipe do Laboratório de Adesão e Aderência (LAA). A saber, Ricardo Hudson, Marcelo Dantas, Guilherme Queiroz e Anselmo Duarte pela ajuda e ensinamentos na produção de corpos de prova e condução dos ensaios com tanta boa vontade e disponibilidade. Jane Mattos, Lis Ferreira, Ney Rohem, Wagner Bretas, Edimar e todos os outros pelo apoio técnico, acadêmico, logístico, por toda cooperação e convivência enriquecedora.

À equipe CTNano pela parceria tão importante e fundamental para a concretização desse trabalho. Pela cooperação e visão alinhada com o LAA, na busca por desenvolvimento de tecnologia nacional como meio de fazer nosso país um lugar mais próspero. Em especial aos companheiros Felipe Ferreira, Vinícius de Castro e Glaura Goulart que tiveram participação em praticamente todas as etapas deste projeto.

A todos os funcionários do Instituto Politécnico, pela resiliência, pelo comprometimento com as atividades e história da instituição UERJ. Por me abrirem as portas tão bem mais uma vez.

À FAPERJ por me conceder uma bolsa de auxílio à pesquisa, que permitiu dedicação integral a este objetivo.

Enfim, a todos os amigos que me ajudaram e torceram por durante este processo.

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.  
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos,  
no mínimo fará coisas admiráveis.

*José de Alencar*

## RESUMO

SILVA, Ramon Luiz Rodrigues Macário da. *Estudo do desempenho térmico e mecânico de adesivo epóxi modificado com nanotubos de carbono e grafeno*. 2018. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

Nos últimos anos, soluções para reparo e colagem de superfícies metálicas através da utilização de adesivo epóxi, vêm sendo cada vez mais desenvolvidas e empregadas na indústria. Aplicações bem-sucedidas são vistas, particularmente, na indústria offshore, onde o polímero termofixo é utilizado no reparo de tubulações com perda de espessura ou furo transpassante, de cascos de embarcações e de outras estruturas metálicas em plataformas de petróleo. O material, em conjunto com fibras de reforço tem substituído a solda metálica tradicional em situações nas quais esta é inviável. No entanto, condições de operação, como pressão e temperatura, cada vez mais severas exigem o desenvolvimento de adesivos epóxi mais resistentes. Este trabalho tem como objetivo o estudo de propriedades mecânicas e térmicas de adesivo epóxi comercial, aditivado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e grafeno, bem como a avaliação da adesão e aderência através da resistência mecânica de juntas de cisalhamento coladas em substrato de aço. Para isso, foram produzidos compósitos de adesivo epóxi/nanotubos de carbono com 0,1% e 0,5% em peso de nanotubos de carbono, além de compósitos adesivos epóxi/grafeno com 0,1%, 0,5% em peso de grafeno. Cada concentração foi caracterizada mecanicamente através de ensaios de tração, flexão em três pontos e compressão uniaxial de acordo com normas ASTM para cada ensaio. A temperatura de transição vítrea do adesivo e outras propriedades térmicas foram avaliadas por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). Os resultados de ensaios mecânicos demonstraram melhorias de até 20% no módulo de elasticidade e 15 % na resistência à ruptura para as aditivações com nanotubos de carbono. Ganhos nas propriedades de aderência também foram observados, principalmente para a concentração com 0,5 % de MWCNT. A eficiência do processo de mistura da resina epóxi/nanocarga foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura, onde analisou-se a distribuição e dispersão das nanocargas na matriz epóxi.

Palavras-chave: Adesivos epóxis. Nanotubos de carbono. Grafeno. Adesão. Juntas coladas.

Compósitos.



## ABSTRACT

SILVA, Ramon Luiz Rodrigues Macário da. *Thermal and mechanical performance evaluation of carbon nanotubes and graphene reinforced epoxy adhesives*. 2018. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

In the last years, repair solutions and metallic surface bonding using epoxy adhesives, has been increasingly developed and applied in the industry. Successful applications are recorded specially in the offshore industry, where the thermosetting polymer is used to repair pipelines which present thickness loss or holes through wall, vessels hull and other metallic structures in oil rigs. The material, combined with reinforcement fibers has been replacing traditional metallic welding where it is unfeasible. However, increasingly severe work conditions such as pressure and temperature, require the development of more resistant adhesives. This work objective is to analyze the mechanical and thermal properties of a commercial adhesive modified with Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWCNT) and graphene, as well as evaluate adhesion and adherence of metallic bonded joints trough single-lap shear test. In this regard, it was produced epoxy/MWCNT and epoxy/graphene composites with 0,1 and 0,5% wt. concentration of MWCNT and graphene. Each different composition mechanically characterized by tensile test, three-point bending flexural test, uniaxial compression test accordingly to ASTM standards. Glass transition temperature (T<sub>g</sub>) and other thermomechanical properties were evaluated using Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Mechanical test results have shown enhancements of around 20% on Young modulus and 15% on break strength of epoxy/MWCNT composites. Improvements were also observed mainly for 0,5%wt nanofiller concentrations. The nanofiller's distribution and dispersion rate on the epoxy matrix were evaluated by Scanning Electronic Microscopy.

Keywords: Epoxy adhesives, carbon nanotubes, graphene, adhesion, bonded joints, composites

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Componentes de uma junta adesiva típica.....	17
Figura 2 – Estrutura química do grupo epóxi ou oxirano.....	26
Figura 3 – Reação de síntese da resina epóxi DGEBA.....	27
Figura 4 – Molécula da resina DGEBA com n unidades repetitivas.....	28
Figura 5 – Reação de cura entre resina epóxi DGEBA e endurecedor poliamida.....	34
Figura 6 – Reação de cura entre DGEBA/TETA.....	35
Figura 7 – Reação de cura entre resina DGEBA e anidrido, utilizando um álcool como acelerador.....	35
Figura 8 – Reação de homopolimerização de uma resina epóxi com auxílio de catalisadores ....	36
Figura 9 – Efeitos da rugosidade da superfície na coplanaridade das bolhas de gás.....	41
Figura 10 – Molhamento ruim (acima) e molhamento bom (abaixo) de um adesivo sobre um substrato.....	43
Figura 11 – Representação das tensões interfaciais e ângulo de contato durante molhamento .....	44
Figura 12 – Classificação de compósitos em função da geometria do reforço.....	48
Figura 13 – Representação esquemática dos tipos de distribuição e dispersão de nanopartículas em matrizes.....	51
Figura 14 – (a) Representação dos orbitais híbridos $sp^2$ do átomo de carbono em configuração trigonal plana e (b) da estrutura hexagonal típica do grafite, fulereno, nanotubos de carbono e grafeno com ligações covalentes ( $\sigma$ ) e orbitais p de elétrons deslocalizados.....	53
Figura 15 – Grafeno: estrutura bidimensional (2D), básica para a formação de outras estruturas gráficas como fulereno (0D), nanotubos de carbono (1D), grafite (3D).....	54
Figura 16 – Processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido quimicamente.....	62
Figura 17 – Modelo de estrutura da folha de óxido de grafeno proposto por Lerf-Klinowski .....	63
Figura 18 – Variações de construção dos NTC a partir da direção de enrolamento de uma camada de grafeno.....	65
Figura 19 – representação esquemática de nanotubos de carbono de parede única e de paredes múltiplas.....	66

Figura 20 – crescimento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, (a) pela ponta (top Growth). (b) Crescimento pela base (bottom growth).....	70
Figura 21 – Forno de deposição química por vapor (CVD) para produção de NTC e grafeno .	71
Figura 22 – Etapas de processamento dos nanocompósitos: A) balança analítica, B) agitador mecânico, C) moinho de rolos.....	75
Figura 23 – Máquina universal de ensaios mecânicos SHIMADZU AG-X plus.....	77
Figura 24 – Molde de teflon para corpos de prova de ensaio de compressão.....	78
Figura 25 – A) dimensões dos corpos de prova em mm e B) corpos de prova desmoldados...	78
Figura 26 – Etapas de produção de corpos de prova para ensaio de flexão.....	79
Figura 27 – A) Dimensões em mm do corpo de prova para ensaio de flexão e B) corpos de prova após lixamento.....	80
Figura 28 – Etapas de produção de corpos de prova para ensaio de tração.....	81
Figura 29 – A) dimensão do corpo de prova em mm e B) Corpos de prova após lixamento...	81
Figura 30 – Dimensões em mm dos substratos metálicos estipuladas pela norma ASTM 1002..	82
Figura 31 – Gabinete de jateamento.....	83
Figura 32 – Chapas metálicas A) antes do jateamento e B) após jateamento.....	83
Figura 33 – Avaliação da rugosidade das chapas com rugosímetro portátil.....	84
Figura 34 – Forma e dimensão das juntas de cisalhamento single-lap ASTM 1002. Dimensões em mm.....	84
Figura 35 – limpeza e aplicação de desmoldante no gabarito e batentes e limpeza dos substratos com solvente.....	85
Figura 36 – A) Aplicação do adesivo nos substratos e B) posicionamento dos substratos no gabarito.....	85
Figura 37 – posicionamento dos substratos superiores no gabarito.....	86
Figura 38 – A) Remoção do excesso de adesivo e B) posicionamento dos batentes superiores..	86
Figura 39 – Posicionamento das barras de apoio e contrapesos no gabarito.....	87
Figura 40 – Inserção de chapa metálica em cada garra da máquina de ensaio.....	89
Figura 41 – Dimensões em mm dos CPs produzidos para ensaio de DMA.....	88
Figura 42 – Etapa de produção de CPs para ensaio de DMA.....	89
Figura 43 – Máquina para ensaio de DMA.....	89
Figura 44 – A) Equipamento sputter coater para metalização de amostras e B) amostras do adesivo recobertas com pó de ouro.....	90
Figura 45 – MEV utilizado para análises das amostras do adesivo.....	91

Figura 46 – Imagens da superfície de fratura do adesivo epóxi puro (A) e (B); adesivo epóxi + 0,1%NTC (C) e (D); e adesivo epóxi + 0,5%NTC (E) e (F).....	103
Figura 47 – Imagens da região de fratura em nitrogênio de CPs de tração, para adesivo lote 2 puro (A) e (B); adesivo lote 2 + 0,1% grafeno (C) e (D); e adesivo lote 2 + 0,5% grafeno (E) e (F).....	113
Figura 48 – CPs de tração do adesivo lote 1 puro (A), adesivo +0,1%NTC (B) e adesivo +0,5% NTC (C).....	127
Figura 49 – CPs de tração adesivo lote 2 puro (A), adesivo lote 2 + 0,1%grafeno (B), adesivo lote 2 + 0,5% grafeno (C).....	128
Figura 50 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT-201E lote 1 puro.....	129
Figura 51 – Juntas metálicas coladas com adesivo NTV-201E lote 1/ 0,1%NTC.....	129
Figura 52 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT 201E lote 1/0,5% NTC.....	130
Figura 53 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT 201 E lote 2 puro.....	130
Figura 54 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT 201 E lote 2/ 0,1% grafeno.....	130
Figura 55 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT-201E lote 2/0,5% grafeno.....	131

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Valores do módulo de elasticidade em compressão - Lote1/NTC.....	93
Gráfico 2 – Limite de escoamento e resistência à ruptura em compressão Lote 1/NTC.....	94
Gráfico 3 – Módulo de elasticidade obtido por ensaio de flexão – Lote1/NTC.....	95
Gráfico 4 – Resistência à ruptura e deformação específica obtidos por ensaio de flexão – Lote1/NTC.....	96
Gráfico 5 – Módulo de elasticidade medido por ensaio de tração.....	97
Gráfico 6 – Resistência à ruptura e deformação específica obtida pelo ensaio de tração – lote 1/NTC.....	98
Gráfico 7 – Médias de tensão máxima em juntas metálicas obtidas pelo ensaio single-lap – lote 1/NTC.....	99
Gráfico 8 – Ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA) – Lote 1/NTC.....	101
Gráfico 9 – Módulo de elasticidade obtido pelo ensaio de compressão para adesivo lote 2/grafeno.....	104
Gráfico 10 – Tensão de resistência à ruptura e limite de escoamento obtidos pelo ensaio de compressão para adesivo lote 2/grafeno.....	105
Gráfico 11 – Módulo de elasticidade obtido por ensaio de flexão para o lote 2/grafeno.....	106
Gráfico 12 – valores médios obtidos para resistência à ruptura e deformação específica por ensaio de flexão para lote 2/grafeno.....	107
Gráfico 13 – Módulo de elasticidade obtido pelo ensaio de tração para adesivo lote 2/grafeno.....	108
Gráfico 14 – Resistência à ruptura e deformação específica obtidos pelo ensaio de tração...	109
Gráfico 15 – Média de tensões máximas obtidas pelo ensaio single-lap em juntas metálicas coladas com adesivo lote 2/grafeno.....	110
Gráfico 16 – ensaio de DMA para adesivo lote 2 puro e composições lote 2/grafeno.....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens de juntas adesivas.....	18
Tabela 2 – Famílias de adesivos estruturais mais comuns.....	24
Tabela 3 – Propriedades da resina epóxi DGEBA.....	29
Tabela 4 – Características e propriedades das principais resinas epóxi.....	31
Tabela 5 – Vantagens, desvantagens e aplicações de agentes de cura mais comuns para resinas epóxi.....	37
Tabela 6 – Principais componentes presentes em formulações adesivas epóxis.....	39
Tabela 7 – Tensão de superfície de líquidos incluindo formulações de adesivos epóxi e tensão de superfície de materiais substratos.....	45
Tabela 8 – Dados técnicos NVT-201E.....	73
Tabela 9 – Informações técnicas de cura do NVT-201E.....	73
Tabela 10 – Propriedades do NVT-201E Curado.....	73
Tabela 11 – Roteiro de passadas do adesivo epóxi/nanocargas no moinho de rolos.....	75
Tabela 12 – Valores médios obtidos por ensaio de compressão do lote 1/NTC.....	94
Tabela 13 – Valores médios de propriedades obtidos nos ensaios de flexão para lote 1/ NTC .	96
Tabela 14 – valores médios de propriedades mecânicas obtidos por ensaio de tração - lote 1/NTC.....	98
Tabela 15 – Média do parâmetro $R_t$ rugosidade das chapas para juntas de cisalhamento – lote 1/NTC.....	99
Tabela 16 – Valores da tensão máxima em juntas, obtidos pelo ensaio de single lap – lote 1/NTC.....	100
Tabela 17 – Resultados do ensaio de DMA – lote 1/NTC.....	101
Tabela 18 – Valores médios de propriedades medidas por ensaio de compressão para adesivo lote 2/grafeno.....	105
Tabela 19 – Valores médios das propriedades mecânicas medidas por ensaio de flexão para adesivo lote 2/grafeno.....	107
Tabela 20 – Valores médios de propriedades obtidas pelo ensaio de tração para adesivo lote 2/grafeno.....	109
Tabela 21 – Média do parâmetro $R_t$ rugosidade das chapas para juntas de cisalhamento – Lote 2/grafeno.....	110

Tabela 22 – Valores da tensão máxima em juntas, obtidos pelo ensaio de single lap – Lote 2/grafeno.....	111
---	-----

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
1.1	<b>Adesivos</b> .....	16
1.1.1	<u>Composição de adesivos</u> .....	17
1.1.2	<u>Classificação de adesivos</u> .....	18
1.1.3	<u>Adesivos estruturais</u> .....	19
1.1.4	<u>Adesivos estruturais de base epóxi</u> .....	23
1.1.4.1	Síntese de resinas epóxis.....	24
1.1.4.2	Mecanismos de cura.....	29
1.1.4.3	Formulação de adesivos epóxis.....	34
1.2	<b>Adesão e aderência</b> .....	36
1.2.1	<u>Adesão por ligação química</u> .....	36
1.2.2	<u>Adesão mecânica</u> .....	37
1.2.3	<u>Adesão por interdifusão</u> .....	38
1.2.4	<u>Adesão por adsorção física</u> .....	38
1.2.5	<u>Molhabilidade</u> .....	39
1.2.6	<u>Trabalho termodinâmico de adesão</u> .....	42
1.3	<b>Compósitos</b> .....	43
1.3.1	<u>Compósitos particulados</u> .....	45
1.3.2	<u>Nanocompósitos</u> .....	45
1.3.2.1	Carbono hibridações e alótropos.....	48
1.3.2.2	Grafeno.....	49
1.3.2.3	Processos de Produção de grafeno.....	54
1.3.2.3	Nanotubos de carbono.....	61
1.3.2.3	Processos de Produção de nanotubos de carbono.....	64
2	<b>METODOLOGIA</b> .....	67
2.1	<b>Materiais</b> .....	67
2.1.1	<u>Adesivo epóxi</u> .....	69
2.1.2	<u>Produção do nanotubos de carbono</u> .....	70
2.1.3	<u>Produção de óxido de grafeno reduzido</u> .....	71
2.2	<b>Processamento de nanocompósitos adesivo epóxi/nanocargas</b> .....	71
2.3	<b>Caracterização</b> .....	73



2.3.1	<u>Ensaio de compressão</u> .....	74
2.3.2	<u>Ensaio de flexão</u> .....	75
2.3.3	<u>Ensaio de tração</u> .....	77
2.3.4	<u>Ensaio de cisalhamento em juntas metálicas (single-lap joints)</u> .....	79
2.3.4.1	Tratamento superficial e avaliação da rugosidade.....	79
2.3.4.2	Colagem das juntas metálicas.....	82
2.3.4.3	Ensaio de cisalhamento com as juntas.....	84
2.3.5	<u>Ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA)</u> .....	85
2.3.6	<u>Análises de amostras de CPs de tração em MEV</u> .....	87
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	89
3.1	<b>Adesivo NVT-201E Lote 1 + Nanotubos de carbono</b> .....	89
3.1.1	<u>Ensaio de compressão</u> .....	89
3.1.2	<u>Ensaio de flexão</u> .....	91
3.1.3	<u>Ensaio de tração</u> .....	93
3.1.4	<u>Ensaio de cisalhamento em juntas metálicas (single-lap)</u> .....	96
3.1.5	<u>Ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA)</u> .....	94
3.1.6	<u>Análise das amostras dos CPs de tração em MEV</u> .....	100
3.2	<b>Adesivo NVT-201E Lote 2 + Grafeno</b> .....	102
3.2.1	<u>Ensaio de compressão</u> .....	102
3.2.2	<u>Ensaio de flexão</u> .....	104
3.2.3	<u>Ensaio de tração</u> .....	106
3.2.4	<u>Ensaio de cisalhamento em juntas metálicas (single-lap)</u> .....	108
3.2.5	<u>Ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA)</u> .....	109
3.2.6	<u>Análise de CPs de tração em MEV</u> .....	111
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	113
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	109
	<b>APÊNDICE A</b> - Fotos da região de fratura de cps de tração.....	116
	<b>APÊNDICE B</b> - Imagens de juntas metálicas rompidas por ensaio de cisalhamento single-lap.....	118

## INTRODUÇÃO

Adesivos representam uma aplicação importante para polímeros na indústria de modo geral e estão presentes de uma forma extensa em nosso dia-a-dia. Adesivos são usados desde aplicações simples como colagem de papel e outras superfícies sem demanda por desempenho, passando por aplicações funcionais como nas indústrias de microeletrônicos e smartphones, etiquetagem, calçados, eletrodomésticos, até setores que demandam adesivos de alto desempenho como indústrias automobilística, aeroespacial, construção civil e offshore.

Estimativas de consumo mundial de adesivos em 2014 foram da ordem de US\$ 40 bilhões e projeções para 2019 apontam um aumento para 45 US\$ bilhões. Segundo a Associação Brasileira de Indústria Química (ABIQUIM), somente no Brasil, a indústria de adesivos movimentou um volume de negócios de R\$ 2,6 bilhões em 2015 (MERCÊS, 2017).

A indústria offshore, particularmente, tem adotado a classe de adesivos estruturais como solução para desafios técnicos encontrados em campo. Adesivos estruturais principalmente de base epóxi já são amplamente utilizados na colagem de superfícies metálicas, substituindo métodos de fixação tradicionais como fixação por parafusos, rebiteagem, ou solda metálica. Além de confiabilidade, apresentam vantagens como melhor design final, custo mais baixo, propriedades de vedação e isolamento e outros. Outra aplicação cada vez mais difundida é em reparos de tubulações metálicas em associação a fibras de reforço. Em muitas tubulações com perda de espessura e vazamentos não se pode fazer reparos com solda pois o fluido transportado geralmente é inflamável. Além disso, o reparo com compósito promove uma proteção contra corrosão, maior vida útil e menor sobrecarga de peso na linha.

No entanto, as condições de operação cada vez mais severas nesses sistemas, como maior temperatura, pressão e carregamento mecânico, demandam da indústria o desenvolvimento de adesivos com desempenho superior. Para isso, novas formulações adesivas devem ser testadas e aprimoradas. No entanto, essa é uma tarefa difícil, já que adesivos estruturais em sua maioria são materiais multicomponentes e podem ter formulação bem complexa.

Nas últimas décadas, a popularização da nanotecnologia e surgimento de novos nanomateriais como nanotubos de carbono e grafeno, motivaram o estudo de nanocompósitos de matriz polimérica. De fato, uma extensa quantidade de publicações científicas e industriais

relataram grandes melhorias no desempenho de matrizes poliméricas ao se adicionar nanotubos de carbono e grafeno. Ambos os materiais apresentam propriedades mecânicas, elétricas, eletrônicas, ópticas e outras que possibilitam a produção de nanocompósitos de alto desempenho e com funções específicas adicionais.

## **OBJETIVO**

Diante desse panorama, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a influência da adição de nanotubos de carbono e grafeno em adesivo epóxi comercial, utilizado principalmente como mecanismo de união estrutural de peças e equipamentos metálicos e como primer em kit de reparo de compósito para tubulações e superfícies metálicas. Com base nas aplicações potenciais para o adesivo e condições de trabalho em que normalmente é empregado, o seu desempenho será avaliado sob três óticas diferentes, mas que são correlatas:

- a) Desempenho mecânico;
- b) Desempenho térmico;
- c) Capacidade de Adesão.

O objetivo secundário é analisar a eficiência e qualidade do processo usado para a incorporação das nanocargas no adesivo epóxi de alta viscosidade e, assim, avaliar a viabilidade para sua reprodução em escala industrial. Logo, a efetividade do processo será verificada através da análise dos padrões de dispersão e distribuição das nanocargas na matriz epóxi.

No Capítulo 1 é apresentada uma revisão sobre adesivos, com ênfase naqueles de matriz epóxi. São definidas as possíveis aplicações para adesivos estruturais, vantagens e desvantagens deste método de união, principais características químicas e físicas de adesivos epóxi, parâmetros para a escolha correta de um sistema adesivo, formulações adesivas e influência dos componentes nos desempenhos mecânico, térmico e na capacidade adesiva.

O capítulo 2 aborda a teoria da adesão, onde são apresentados e explicados os diversos mecanismos de adesão, além de parâmetros e grandezas físicas utilizadas para medir o grau de interação entre adesivo e substrato.

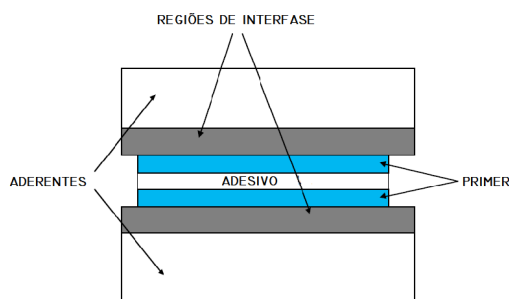
O capítulo 3 contém uma revisão sobre materiais compósitos, com foco direcionado a compósitos particulados e nanocompósitos. Inicialmente, são abordados os mecanismos de interação entre carga de reforço e matriz polimérica, além de características morfológicas que garantem um bom desempenho mecânico de um sistema compósito. Em seguida, é feita uma revisão sobre características, potenciais de aplicação e processo de produção de nanotubos de carbono (NTC) e grafeno, que são as nanocargas utilizadas neste trabalho. Além disso, há uma robusta revisão da literatura, onde são citados diversos estudos com as nanocargas citadas, que justificam o desenvolvimento do presente trabalho de pesquisa.

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Adesivos

Adesivos são substâncias capazes de unir duas ou mais superfícies de maneira permanente e resistente. Os materiais a serem unidos são chamados de substratos. Após a junção, o substrato é frequentemente denominado como aderente. As propriedades do adesivo são altamente dependentes do modo como foram processados e aplicados. Inicialmente, o adesivo deve ter o comportamento de um fluido, para molhar a superfície do substrato e fazer contato íntimo satisfatório, penetrando em ranhuras, cavidades, rugosidades. Posteriormente, ele endurece através de processos químicos e se transforma em um sistema rígido, que suportará as transferências de carga. A *adesão* se dá por meio de forças intermoleculares entre os diferentes materiais. Os mecanismos de adesão estão detalhados no capítulo 2. Já a *coesão*, é a força de atração existente entre as moléculas de uma mesma substância. Algumas vezes, *primers* são aplicados na superfície do substrato antes da aplicação dos adesivos, para melhorar a performance da adesão ou para proteger a superfície até o adesivo ser aplicado. *Junta adesiva* ou *junta colada* é o nome dado à montagem composta por aderentes, adesivo, e *primer* quando presente. A Figura 1 exemplifica uma junta adesiva típica. A área próxima ao ponto de contato entre adesivo e aderente é conhecida como *região de interfase*. Ela tem uma espessura muito fina e apresenta características químicas e físicas diferentes de ambos, adesivo e aderente. A natureza da região de interfase é um fator determinante para as propriedades e qualidade da junta adesiva (PETRIE, 2000).

Figura 1 – Componentes de uma junta adesiva típica



Fonte: PETRIE, 2000, p. 5.

Adesivos são especialmente adequados para aplicações em substratos plásticos, cerâmicos, elastoméricos, muito finos ou pequenos, ou quando há uma combinação de materiais diferentes. Também são usados para união de materiais onde a soldagem metalúrgica ou fixação mecânica (com auxílio de parafusos, rebites, contrapinos) não é possível, devido a diferentes coeficientes de expansão térmica dos substratos. Há também casos onde adesivos são a melhor solução, devido ao custo, facilidade e rapidez de união e redução de peso. Os adesivos transferem as tensões para os aderentes de modo uniforme, eliminando pontos de concentração de tensões, que são frequentes em soluções de fixação mecânica. Logo, podem ser aplicados em uma ampla gama de indústrias, como automotiva, aeroespacial, aviação, eletrodomésticos, mobiliário, embalagens, têxtil, odontologia, eletrônicos e outros (EBNESAJJAD, 2008). A Tabela 1 detalha as principais vantagens e desvantagens dos adesivos em comparação com outros métodos de fixação para materiais.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens de juntas adesivas

VANTAGENS	DESVANTANGES
1. Distribuição uniforme de tensão e maior transferência de carga	1. A superfície precisa ser cuidadosamente limpa, por vezes com solventes.
2. União de materiais com qualquer espessura e forma.	2. Longos tempos de cura podem ser necessários, principalmente para curas à temperatura ambiente.
3. União de quaisquer materiais similares ou diferentes.	3. Inspeção da junta colada se torna difícil.
4. Ótima resistência à fadiga.	4. Equipamentos para fixação, prensas, fornos, autoclaves podem ser necessários, elevando os custos.
5. Possibilitam juntas com contornos suaves.	5. Temperatura de serviço baixa. Limitada em cerca de 180 °C para a maioria dos adesivos.
6. Promovem vedação contra passagem de diversos fluidos e gases.	6. Necessário rígido processo de controle.
7. Promovem isolamento à condução térmica e à elétrica.	7. A vida útil depende do meio ambiente.
8. Em alguns casos, promovem amortecimento de vibração e absorção de impacto.	8. Avaliações sobre Saúde, meio ambiente e segurança podem ser requeridos.
9. Ótima relação resistência/peso.	9. Treinamento para manipulação é necessário em certos a casos
10. Frequentemente mais baratos e mais rápidos do que fixação mecânica.	10. As juntas adesivas uma vez curadas, não podem ser desmontadas facilmente. O processo pode danificar os aderentes.
11. Minimizam ou previnem corrosão galvânica (eletroquímica) entre metais dissimilares.	

Fonte: EBNESAJJAD, 2008.

### 1.1.1 Composição dos adesivos

Adesivos atuais apresentam formulações cada vez mais complexas. Cada componente é inserido com uma finalidade específica e é cuidadosamente selecionado de acordo com requisitos baseados nas propriedades finais desejadas, condições de operação, processamento, custo, vida útil, ambiente a que estarão expostos e outros. Dentre os vários componentes que podem estar presentes em uma formulação adesiva temos: resina base ou aglutinante, endurecedores, catalisadores, aceleradores ou inibidores ou retardantes de reação, solventes, diluentes, extensores, cargas (enchimentos), reforços ou hospedeiros, plastificantes, espessantes ou agentes tixotrópicos, formadores de filmes, antihidrolisantes, antioxidantes, antifúngicos, estabilizantes, surfactantes e agentes de molhamento (PETRIE, 2000).

Atualmente, existem centenas de aditivos que podem ser usados em adesivos e as classes citadas são apenas uma parte das possibilidades existentes. A formulação de adesivos exige muitos experimentos laboratoriais e de campo, pois pequenas variações no tipo e quantidade de um aditivo, normalmente, afetam as propriedades finais do adesivo e o desempenho de outros aditivos.

### 1.1.2 Classificação dos Adesivos

Adesivos podem ser classificados de várias formas, para satisfazer a maioria dos propósitos da indústria e do usuário final. Os diferentes métodos de classificação podem ser baseados no tipo de fontes provenientes, função, composição química, forma física, aplicação. Possivelmente a classificação mais ampla é baseada no tipo de fonte, onde adesivos são divididos entre aqueles de origem vegetal ou animal (adesivos naturais), ou aqueles sintetizados pelo homem a partir de hidrocarbonetos (adesivos sintéticos).

#### **Classificação baseada na fonte**

Exemplos de *adesivos naturais* são aqueles que incluem materiais orgânicos como caseína, albumina, couro, osso, amido (goma), quitosana, asfalto e adesivos inorgânicos como

silicato de sódio. Com exceção dos adesivos inorgânicos, a aplicação é limitada a papel, papelão, lâminas e madeira leve. São baratos, fáceis de aplicar, têm longa vida útil e a maioria solúvel é em água. Adesivos sintéticos são definidos como todos os outros adesivos que não ocorrem naturalmente, como os termoplásticos, termofixos, elastoméricos, ligas adesivas. Todos os adesivos estruturais são sintéticos (EBNESAJJAD, 2008).

### **Classificação baseada na função**

Este método de classificação define os adesivos entre *adesivos estruturais* e *adesivos não-estruturais*. Adesivos estruturais são aqueles de alta resistência e permanência, os quais apresentam resistência ao cisalhamento acima de 7 Mpa e podem ser aplicados em uma diversidade de ambientes. A função primária é manter estruturas rigidamente unidas e suportar altas tensões sem deformarem. São projetados para suportarem uma vida útil tão longa quanto a dos materiais em que serão aplicados (PETRIE, 2000). A classe de adesivos estruturais é detalhada na seção 1.1.3 deste trabalho.

*Adesivos não-estruturais* são utilizados para fixação de materiais leves. Em geral, são utilizados para fixações temporárias ou de curto prazo, pois apresentam moderada resistência à fluência e frequentemente degradam em longos períodos de exposição. Alguns adesivos sensíveis à pressão, hotmelt (termofundíveis) e à base de água são exemplos de adesivos não estruturais, pois têm baixa resistência química, ao cisalhamento, à fluência e à temperatura. Eventualmente, adesivos não-estruturais ainda são usados em conjunto com métodos de fixação mecânica, possibilitando a redução de componentes para fixação e ainda agregam valor à montagem funcionando como redutores de vibração, vedantes ou isolantes (PETRIE, 2000).

### **Classificação baseada na composição química**

Considerando a composição química dos adesivos, estes podem ser divididos entre adesivos termoplásticos, adesivos termofixos, adesivos elastoméricos ou ligas adesivas (híbridos desses materiais). É baseada na classificação geral para polímeros.

*Adesivos termofixos* (ou termorrígidos) são materiais que após o processo de cura não amolecem, mesmo com exposição ao calor. Durante a cura, ligações cruzadas são formadas entre as cadeias moleculares distintas, originando uma microestrutura tridimensional que pode



ser enfraquecida com a aplicação de calor, mas não se funde novamente e nem reestabelece o estado fluido existente antes da cura. Após a cura, se aquecidos a altas temperaturas eles degradam devido à oxidação ou quebra das cadeias moleculares. A reação de cura pode acontecer em temperatura ambiente ou em altas temperaturas. Adesivos termofixos podem ser vendidos como sistema único ou de múltiplas partes. Em sistemas de múltiplas partes, os componentes reativos são fornecidos separadamente. Por esse motivo têm o prazo de validade maior do que adesivos de sistema único. Eles devem ser medidos e misturados na proporção correta indicada pelo fabricante, para que tenham o melhor desempenho possível. Normalmente, são curados em temperatura ambiente, podendo acelerar o processo com a aplicação de calor. Após a mistura, o tempo de gel é limitado e a superfície deve estar pronta para a aplicação. Sistemas de parte única, contém todos os componentes reativos pré-misturados em um único produto. Geralmente, necessitam de elevadas temperaturas para o processo de cura e tem o prazo de validade limitado. Podem também ser curados em temperatura ambiente através de reações químicas com a umidade do ar, por exposição à radiação, ou por reação catalítica com a superfície do substrato. Devido à alta densidade de ligações cruzadas, apresentam boa resistência ao calor e a solventes, e pouca deformação elástica sob tensão e elevadas temperaturas. Como consequência, a maioria dos adesivos estruturais são formulados com resinas poliméricas de estrutura molecular termofixa (PETRIE, 2000).

*Adesivos termoplásticos* não curam como os termofixos. Os Termoplásticos têm estrutura molecular com cadeias lineares ou ramificadas. Como não formam ligações cruzadas, eles podem ser fundidos por exposição ao calor e então aplicados no substrato. Após aplicação nos substratos, as partes são unidas e o adesivo endurece por resfriamento. A adesão também se desenvolve na etapa de resfriamento. O número de ciclos de reaquecimento para fundir o adesivo é limitado, pois o material sofre envelhecimento térmico devido à oxidação. Termoplásticos ainda podem ser adicionados a solventes, gerando uma solução fluida. O adesivo reendurece com a evaporação do solvente, a exemplo da cola de madeira. A faixa de temperatura de trabalho é mais limitada do que para os termofixos e na maioria dos casos não passa de 65 °C. Em geral, por não terem ligações cruzadas, adesivos termoplásticos oferecem pouca resistência à fluência mesmo em baixas temperaturas. Este, é um dos principais fatores que limitam seu uso para aplicações estruturais. Além disso, não apresentam boa resistência química como os adesivos termofixos (PETRIE, 2000).

*Adesivos elastoméricos* são baseados em elastômeros naturais ou sintéticos e tem como principais propriedades: ótima tenacidade, grande alongamento, baixo módulo elástico e resistência ao descascamento. São capazes de resistir a altos graus de extensão e compressão, retornando rapidamente à dimensão e forma originais após a remoção da carga aplicada. Por consequência, são muito requeridos em aplicações que demandam alta absorção de impacto, em juntas com cargas aplicadas não uniformemente e na união de substratos com diferentes coeficientes de expansão térmica. Ainda podem ser subclassificados em elastoméricos termoplásticos ou termofixos. O processo de cura varia de acordo com a resina utilizada na formulação. Podem ser fornecidos na forma de solução em solventes, dispersão aquosa, fitas sensíveis à pressão e líquidos ou pastas de sistema único ou multicomponentes. Adesivos elastoméricos ainda são utilizados como selantes, redutores de vibração, isolante acústico, etc. (PETRIE, 2000).

Adesivos híbridos são produzidos a partir da combinação de resinas termofixas, termoplásticas ou elastoméricas em uma única formulação. São desenvolvidos para unir as melhores propriedades de cada classe de componentes. Por exemplo, resinas termofixas com alta resistência à temperatura são combinadas com elastômeros ou termoplásticos flexíveis e tenazes, para aumentar a resistência ao descascamento e capacidade de absorção de energia. Não raramente, algumas propriedades das resinas puras são sacrificadas nesses casos e os métodos usados no processamento têm interferência direta no desempenho do produto final. Em sistemas híbridos reativos, a resina base reage diretamente com uma segunda resina que irá fornecer suas propriedades particulares sem reduzir significativamente as propriedades da resina base. Há também a possibilidade de partículas da resina secundária serem dispersas na resina base. Exemplos de híbridos são resinas nitrilo-fenólicas, epóxi-sulfetos, epóxi-uretanos, neoprene-fenólicas (PETRIE, 2000).

### **Classificação baseada na forma física**

Adesivos também podem ser classificados pela sua forma, como líquidos, em pó ou granulados, filmes ou fitas e pastas. O estado físico geralmente determina como o adesivo será aplicado. *Adesivos líquidos* são facilmente aplicados com o auxílio de espalhadores mecânicos como rolos, por spray, pincel e outros. *Adesivos em pó* ou *granulados* normalmente não podem ser aplicados na forma sólida. Precisam ser aquecidos ou dissolvidos em solventes para se liquidificarem e possibilitar a aplicação em superfícies. *Fitas ou filmes*

têm espessura uniforme e a vantagem de dispensarem medição e distribuição na superfície. *Adesivos em pasta* têm alta viscosidade, permitindo a aplicação em superfícies verticais com pouca tendência ao gotejamento ou escoamento (EBNESAJJAD, 2008).

Ainda existem classificações mais genéricas, baseadas no modo de aplicação, no modo de solidificação, no tipo de aderentes unidos e outras que não serão detalhadas neste trabalho.

### 1.1.3 Adesivos estruturais

Adesivos estruturais são materiais utilizados em aplicações que requerem grande resistência. Geralmente, são definidos como aqueles que apresentam resistência ao cisalhamento acima de 1000 psi (6,89 Mpa), boa resistência às condições ambientais e poucas mudanças nas propriedades com o envelhecimento. A maioria dos adesivos estruturais são polímeros termofixos (termorrígidos) ou termofixos híbridos (modificados com elastômeros), reconhecidos por sua alta resistência mecânica, à fluência, a elevadas temperaturas, a solventes, à umidade e óleos. Por isso, são apropriados para aplicações estruturais, onde as juntas adesivas devem suportar longo período de vida útil e transferência de cargas elevadas. Podem ser fornecidos em um componente ou dois nas formas líquida, em pasta, filme, fita, pó, em soluções ou emulsões. Durante a cura desenvolvem ligações cruzadas e requerem agentes de cura e/ou calor (PETRIE, 2000).

Adesivos estruturais podem ser utilizados como método primário e único para fixação de superfícies, ou combinados com sistemas de rebiteagem ou soldagem por pontos, para reforço. Também são utilizados como fase matriz em materiais compósitos, sendo associados com fibras, tecidos e tramas. Adesivos estruturais são amplamente aplicados nas indústrias aeroespacial, automobilística, de eletrônicos e semicondutores, construção civil, marítima, offshore, dentre outras. (PETHRICK, 2014).

A Tabela 2 apresenta as principais famílias de adesivos estruturais. Adesivos epóxi são os mais variados e difundidos no mercado, fornecidos em diversas formas físicas e abrangem uma ampla gama de aplicações em diferentes condições de trabalho. Essa família de adesivos é objeto deste estudo e está detalhada na seção 1.1.4. Informações mais aprofundadas sobre outras classes de adesivos estruturais podem ser encontradas nas referências Petrie (2000), Ebnesajjad (2008), Pizzi & Mittal (2003).

Tabela 2 - Famílias de adesivos estruturais mais comuns (continua)

<b>ADESIVOS</b>	<b>FORMA DISPONÍVEL</b>	<b>MÉTODO DE CURA</b>	<b>CARACTERÍSTICAS ESPECIAIS</b>	<b>ADERENTES USUAIS</b>	<b>FAIXA DE PREÇO</b>
Epóxi (TF)	Líquido ou pasta em dois componentes; líquido pasta ou sólido em um componente; soluções	Temperatura ambiente ou mais elevada	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adesivo existente mais versátil;</li> <li>- Excelente resistência ao cisalhamento;</li> <li>- Excelente resistência à umidade e a solventes;</li> <li>- Baixa retração durante a cura;</li> <li>- Fraca resistência ao descascamento;</li> <li>- Variedade de agentes de cura/endurecedores oferece muitas combinações.</li> </ul>	Metal, plástico, vidro, borracha, madeira, cerâmica	Média
Acrílico (TF)	Líquido ou pasta em dois componentes	Temperatura ambiente	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Excelente adesão a muitos plásticos;</li> <li>- Boa resistência às intempéries;</li> <li>- Rápida cura;</li> <li>- Endurecedor pode ser usado como primer do substrato;</li> <li>- Baixa resistência ao descascamento e ao impacto.</li> </ul>	Metais, muitos plásticos, madeira	Média
Cianocrilato (TF)	Líquido em componente único	Rapidamente à temperatura ambiente e na ausência de ar	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Endurecimento rápido;</li> <li>- Boa força de adesão;</li> <li>- Baixa viscosidade;</li> <li>- Baixa resistência à temperatura e ao impacto;</li> <li>- Inadequado para superfícies ácidas;</li> <li>-Custo elevado.</li> </ul>	Metal, Plásticos, vidro	Muito alta
Poliéster (TF)	Líquido ou pasta em dois componentes	Temperatura ambiente ou mais elevada	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistência à produtos químicos, à umidade, ao calor e intempéries;</li> <li>- Boas propriedades elétricas;</li> <li>- Ampla faixa de resistência;</li> <li>- Algumas resinas não curam completamente na presença de ar;</li> <li>- Sistemas curados com isocianeto têm boa adesão a muitos filmes plásticos;</li> </ul>	Metais, folhas, chapas, plásticos, laminados plásticos, vidro.	Baixa-media

Tabela 2 - Famílias de adesivos estruturais mais comuns (continuação)

<b>ADESIVOS</b>	<b>FORMA DISPONÍVEL</b>	<b>MÉTODO DE CURA</b>	<b>CARACTERÍSTICAS ESPECIAIS</b>	<b>ADERENTES USUAIS</b>	<b>FAIXA DE PREÇO</b>
Anaeróbico (TF)	Líquido ou pasta em um componente	Temperatura ambiente ou mais elevada, na ausência de ar	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Quimicamente inerte e anaeróbico;</li> <li>- Excelente capacidade de molhamento;</li> <li>- Faixa de temperatura de trabalho: -54 – 149 °C;</li> <li>- Suporta rápidos ciclos térmicos;</li> <li>- Para as classes com alta resistência à tração é necessária cura a 120 °C;</li> <li>- A cura ocorre em minutos para temperaturas acima de 135 °C.</li> </ul>	Metais, plásticos, vidro, madeira	Muito alta
Poliamida (TF)	Filme apoiado, solução em solvente	Temperatura elevada	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Excelente resistência térmica e à oxidação;</li> <li>- Apto a uso contínuo em até 285 °C, e em períodos curtos em até 480 °C;</li> <li>- Custo elevado.</li> </ul>	Metal, folha de metal, núcleo tipo favo de mel	Muito alta
Bismaleimida (TF)	Filme de pasta em um componente	Temperatura elevada	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adequado para longos períodos de exposição a 200 °C e baixo tempo de exposição a 230 °C;</li> <li>- Baixa resistência ao descascamento.</li> </ul>	Metais, placas de circuitos, compósitos	Alta
Melamina formaldeído (TF)	Pó a ser misturado com agente endurecedor	Calor e pressão	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Equivalente a adesivos fenólicos e resorcinóis com relação à durabilidade e resistência à água;</li> <li>- Normalmente são combinados com ureia para reduzir os custos;</li> <li>- Temperaturas de trabalho mais altas que ureias.</li> </ul>	Compensados de madeira, outros produtos de madeira	Média
Poliuretano (EL)	Líquido ou pasta em dois componentes	Temperatura ambiente ou mais elevada	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Excelente resistência à tração e ao cisalhamento na faixa de -240 a 95 °C;</li> <li>- Boa adesão a plásticos;</li> <li>- Baixa resistência à umidade, antes e depois da cura.</li> </ul>	Plásticos, metais, borracha	Alta

Tabela 2 - Famílias de adesivos estruturais mais comuns (conclusão)

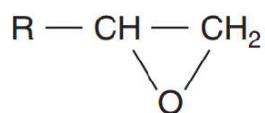
<b>ADESIVOS</b>	<b>FORMA DISPONÍVEL</b>	<b>MÉTODO DE CURA</b>	<b>CARACTERÍSTICAS ESPECIAIS</b>	<b>ADERENTES USUAIS</b>	<b>FAIXA DE PREÇO</b>
Fenólicos modificados (nitrilo-fenólico, neoprene-fenólico, vinil-fenólico) (TH)	Soluções em solventes e emulsões, filmes apoiados e não apoiados, fitas, líquido, pó de co-reação	Calor e pressão	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ótima resistência ao cisalhamento e descascamento;</li> <li>- Boa resistência ao calor;</li> <li>- Ótima resistência à fadiga e ao impacto;</li> <li>- Boa adesão;</li> <li>- Boa resistência à umidade, água, óleo;</li> </ul>	Metais, plásticos, vidro, borracha	Baixa-média

Legenda: (TF) - Termofixos; (EL) - Elastoméricos; (TH) - Termofixos Híbridos.  
 Fonte: PETRIE, 2000, p. 343-392.

### 1.1.4 Adesivos Estruturais de Base Epóxi

Adesivos epóxis são aqueles que apresentam uma predominância de resinas epóxi em sua formulação, sendo estas caracterizadas pela presença do oxirano (grupo epóxi), como mostra a Figura 2. A estrutura do oxirano é representada por um anel de três membros, onde um átomo de oxigênio é ligado a dois átomos de carbono, também unidos entre si. Uma resina epóxi é definida como qualquer molécula contendo dois ou mais desses grupos epóxi. O termo “*funcionalidade*” é atribuído ao número de oxiranos presentes em cada molécula, e estes podem estar situados terminalmente, internamente ou em estruturas cíclicas. Os grupos epóxi são capazes de reagir com agentes de cura e/ou catalisadores, através de diferentes mecanismos (poliadição ou homopolimerização), para formar polímeros de maior peso molecular. Durante a cura, uma grande quantidade de ligações cruzadas é formada, resultando em um material de estrutura termofixa altamente reticulada, com grande força coesiva, ótimas propriedades adesivas, infusível e insolúvel. A cura é um processo exotérmico e uma quantidade muito grande de material a ser misturado pode elevar a temperatura do sistema e reduzir significativamente o tempo de aplicação (*pot life*) do adesivo (PETRIE, 2006).

Figura 2 - Estrutura química do grupo epóxi ou oxirano



Fonte: PETRIE, 2000.

Adesivos de base epóxi são os mais amplamente comercializados, pois oferecem ótima adesão à maioria dos substratos, com exceção de alguns com baixa energia de superfície ou plásticos e elastômeros não tratados. Além disso, a grande variedade de resinas epóxi, agentes de cura, aditivos e modificadores possíveis, permite a formulação de adesivos com propriedades específicas para atender diferentes demandas. Adesivos epóxi comerciais podem ser fornecidos em embalagem única, onde o agente de cura (endurecedor) já vem incorporado à matriz epóxi e o processo de cura acontece em alta temperatura. Podem também ser comercializados em múltiplos componentes, onde a matriz epóxi e o agente de

cura estão em embalagens separadas e devem ser misturados na proporção indicada pelo fabricante. Nesse caso, a cura acontece em temperatura ambiente, mas pode ser acelerada em altas temperaturas. Dependendo da resina epóxi e agente de cura utilizados, o adesivo pode endurecer em poucos minutos, mas a maioria dos sistemas requerem de 18 a 72 horas para a cura completa e alcance das melhores propriedades. Os adesivos epóxi comerciais estão disponíveis na forma líquida, sólida, em pastas ou filmes (PETRIE, 2006).

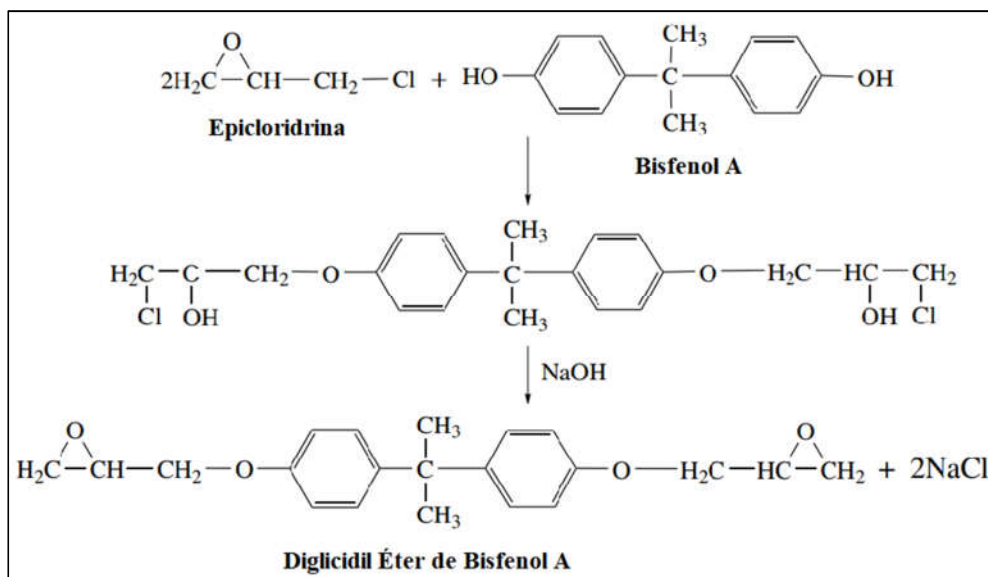
Adesivos epóxi são especialmente adequados para aplicações estruturais, devido à sua combinação única de propriedades e longo período de vida útil. Apresentam ótimas propriedades mecânicas, retração dimensional desprezível, pois são completamente reativos e não liberam substâncias voláteis durante a cura. Oferecem excelente resistência química, a óleo e à umidade, alta resistência à fluência sob carga prolongada e podem operar em uma ampla faixa de temperatura (de  $-157\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (PIZZI, 2003).

#### 1.1.4.1 Síntese de Resinas Epóxi

A família de resina epóxi comercial mais utilizada é o *Diglicidil Éter de Bisfenol A* (DGEBA). A grande popularidade do DGEBA se deve ao baixo custo dos materiais envolvidos na sua síntese, à capacidade de serem curados por uma grande variedade de agentes de cura em baixas ou altas temperaturas, e às boas propriedades mecânicas e químicas exibidas pela resina curada (PETRIE, 2006). O DGEBA é produzido pela reação entre a epiclorigidrina e o bisfenol A, conforme as reações da Figura 3. O hidróxido de sódio (NaOH) é adicionado para catalisar a reação, agir como agente desidrohalogenante e neutralizar o ácido clorídrico formado (PACKHAM, 2005).

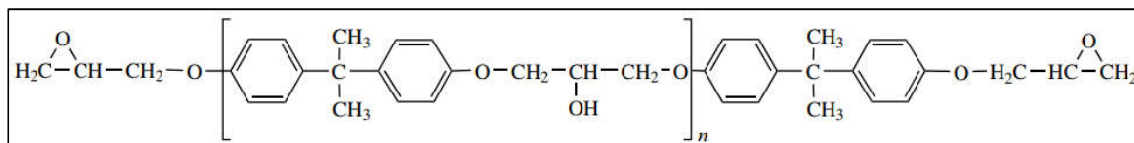


Figura 3 - Reação de síntese da resina epóxi DGEBA



Fonte: PACKHAM, 2005.

A proporção de mistura entre epicloridrina e bisfenol A irá definir a extensão e o peso molecular da cadeia, formando uma molécula de estrutura geral, conforme a mostrada a seguir:

Figura 4 - Molécula da resina DGEBA com  $n$  unidades repetitivas

Fonte: PACKHAM, 2005.

A adição de bisfenol A à mistura irá aumentar o peso molecular e o valor de  $n$ . A medida que  $n$  aumenta, a viscosidade e a temperatura de fusão também aumentam. Resinas comerciais têm peso molecular relativamente baixo, com  $n$  variando geralmente de 0 a 4. Contudo, o valor de  $n$  pode chegar até 25. Quando  $n$  está entre 0 e 1, o produto é um líquido; para  $n$  entre 1 e 2 o produto é um semi-sólido; quando  $n$  é maior que 2, a resina é sólida e precisa ser fundida ou dissolvida em solvente antes do processamento ou da mistura com o agente de cura.

Resinas epóxi líquidas, de baixo peso molecular (PM), são as mais usuais em formulações adesivas devido à maior facilidade de mistura (com cargas e aditivos) e aplicação e melhor molhamento de superfícies. Além disso, como a concentração de anéis epóxi por

unidade de massa é maior em resinas líquidas, há maior reatividade e densidade de ligações cruzadas. Isso permite uma cura em temperatura ambiente e com agentes de cura comuns. A densidade de ligações cruzadas resulta em um material com maior temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), boa resistência química, ao calor e a solventes (PETRIE, 2006).

Resinas epóxi sólidas, de alto peso molecular (PM), são normalmente utilizadas em formulações de adesivos sólidos como filmes ou pós, ou soluções em solventes. Também são misturadas a resinas líquidas para melhorar flexibilidade, resistência ao impacto e capacidade de alongamento. São adequadas para aplicações que requerem melhor tenacidade, flexibilidade e adesão. A maior quantidade de grupos hidroxilas por molécula propicia melhor adesão e mecanismos de reação adicionais (PETRIE, 2006).

Um parâmetro frequentemente usado para o cálculo estequiométrico entre resina e endurecedor é o *Equivalent Epoxy Weight (EEW)* ou peso equivalente em epóxi. O EEW é definido como o peso da resina em gramas que contém um grupo epóxi equivalente. Logo, quanto maior é o peso molecular da resina, menor é a concentração de grupos epóxis na cadeia e maior é o EEW. O valor de EEW é facilmente calculado pela equação 1:

$$\text{EEW} = \text{peso molecular da resina} / n^\circ \text{ de anéis epoxídicos} \quad (1)$$

Resinas epóxi DGEBA líquidas utilizadas em adesivos comerciais apresentam um EEW na faixa entre 180 e 310. Resinas sólidas podem ter um EEW entre 450 e 3200. Resinas epóxi DGEBA podem ser utilizadas sozinhas, com outras resinas DGEBA, com outras resinas epóxis, ou até com outras resinas poliméricas. Frequentemente, resinas comerciais são na verdade misturas de resinas, com uma larga distribuição de peso molecular (PETRIE, 2006).

A Tabela 3 apresenta o comparativo de propriedades para resinas DGEBA com diferentes pesos moleculares.

Tabela 3 - Propriedades da resina epóxi DGEBA

Nº de unidades de repetição <i>n</i>	Peso Equivalente em Epóxi (EEW)	Viscosidade (poise) a 25 °C	Ponto de fusão ( $T_f$ ) (°C)	Peso Molecular	Número aproximado de grupos	
					Epóxi	Hidroxila
0	175-210	50-225		380	2	0
2	450-525		65-75	900	2	2
3.7	870-1025		95-105	1400	2	4
8.8	1650-2050		125-135	2900	2	9
12.0	2400-4000		145-155	3750	2	12

Fonte: PETRIE, 2006, p. 73.

Existem muitas outras resinas epóxi disponíveis. Algumas apresentam maior funcionalidade que o DGEBA e propriedades desejadas para aplicações específicas, conforme apresentado na tabela 4. Com frequência são misturadas e co-reagidas com o DGEBA para melhorar seu desempenho. As mais comuns dessas resinas são epóxi-novolac, glicidil éter de tetrafenol-etano, Diglicidil Éter de Bisfenol F (DGEBF), resinas alifáticas ou cicloalifáticas e brominadas (PETRIE, 2006).

Uma importante vantagem das resinas epóxi é que ainda podem ser misturadas ou co-reagidas com uma variedade de famílias poliméricas, para formar as *resinas epóxis híbridas* com propriedades superiores. A resina secundária pode ser reagida com a resina epóxi, ou adicionada à formulação como um modificador não reagido. O modificador pode ser misturado com a resina epóxi formando uma fase contínua homogênea, ou pode ser disperso em pequenas partículas pela matriz epóxi, formando uma segunda fase discreta. Os adesivos epóxi híbridos mais comuns são de resinas epóxi reforçadas com resinas elastoméricas e ligas adesivas epóxi-fenólicas, epóxi-náilon, epóxi-polisulfeto (PETRIE, 2000).

Devido à natureza frágil das resinas epóxi, adesivos epóxi podem ser reforçados com diferentes materiais. O caso mais bem-sucedido é de resinas epóxi reforçadas com partículas de borracha nitrílica. As regiões elastoméricas presentes na matriz epóxi agem como inibidores de trincas e redutores de tensão interna, resultando em aumento da tenacidade, resistência ao impacto e resistência ao descascamento, sem redução significativa na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). (PETRIE, 2000).

*Adesivos epóxi-fenólicos* são produzidos a partir da mistura de resinas epóxi com resinas fenólicas para melhorar o desempenho da resina epóxi padrão em altas temperaturas. Estes adesivos suportam temperaturas de serviço contínuas de até 175°C. *Adesivos epóxi-náilon* são reconhecidos por sua alta resistência ao cisalhamento e excepcionalmente alta resistência ao descascamento. Essas propriedades são adquiridas a partir da mistura de resinas epóxi com copolímeros da família da resina poliamida (ou náilon), que têm ótima tenacidade e propriedades de tração. Adesivos *epóxi-polisulfeto* apresentam melhor flexibilidade e resistência química, se comparados com adesivos epóxis tradicionais. Possuem baixa temperatura de serviço e são apropriados para aplicações que requerem grande alongamento. São utilizados para colagem de concreto em solos, estradas, pistas de aeroportos. Outras aplicações incluem vedação, impermeabilização, colagem vidro-vidro e borracha-metal (PETRIE, 2000).

Tabela 4 - Características e propriedades das principais resinas epóxi (continua)

<b>Tipo de Resina Epóxi</b>	<b>Síntese</b>	<b>funcionalidade</b>	<b>Forma</b>	<b>Tipo de cura</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicações</b>
DGEBA	Epícloridrina + Bisfenol A	2.0	Líquido, semi-sólido, sólido	Com AC/catalisador; TA ou TE	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Boa resistência química, ao calor e a solventes;</li> <li>- Alta temperatura de transição vítrea;</li> <li>- Boa adesão à maioria dos substratos;</li> <li>- Boas propriedades mecânicas;</li> <li>- Baixo custo;</li> <li>- Podem ser curados por uma variedade de agentes de cura.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Metal, cerâmica, madeira, vidro, polímeros e elastômeros tratados;</li> </ul>
Epóxi-novolac	Epícloridrina + Resinas novolac (fenólica ou cresol)	2.3 - 6.0	Semi-sólido, sólido	Com AC; TA ou TE	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maior reatividade e densidade de ligações cruzadas do que o DGEBA;</li> <li>- Melhor adesão do que o DGEBA;</li> <li>- Ótima resistência térmica e química;</li> <li>- Alta rigidez e fragilidade após a cura;</li> <li>-</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aplicações estruturais em alta temperatura;</li> <li>- Utilizado como resina secundária em formulações adesivas;</li> <li>-</li> </ul>
Glicidil éter de tetrafenol-etano	Epícloridrina + Fenóis poli-hídricos	3.5	sólido	Com AC/catalisador; TE	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta resistência à temperatura e à umidade;</li> <li>- Alta resistência química;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aplicações estruturais em alta temperatura;</li> <li>- Utilizada em mistura com resinas de menor peso molecular;</li> </ul>
DGEBF	Epícloridrina + Bisfenol F	2	Líquido	Com AC; TA ou TE	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa viscosidade;</li> <li>- Alta resistência à solventes;</li> <li>- Maior flexibilidade e menor temperatura de amolecimento do que DGEBA;</li> <li>- Alto custo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilizado em mistura com DGEBA para reduzir a viscosidade e modificar certas propriedades;</li> </ul>
resinas alifáticas	Compostos oleofínico/ Perácido ou outra substância oxidante	-----	Líquido	Com AC; TA ou TE	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa funcionalidade;</li> <li>- Alta taxa de cura;</li> <li>- Boa flexibilidade;</li> <li>- Capacidade de deflexão térmica;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Quase sempre utilizadas como resina secundária para melhorar propriedades da resina base;</li> <li>- Frequentemente utilizadas como diluentes reativos e flexibilizantes;</li> </ul>

Tabela 4 - Características e propriedades das principais resinas epóxi (conclusão)

<b>Tipo de Resina Epóxi</b>	<b>Síntese</b>	<b>funcionalidade</b>	<b>Forma</b>	<b>Tipo de cura</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicações</b>
cicloalifáticas	Compostos oleofínico/ Perácido ou outra substância oxidante	-----	Líquido		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Viscosidade muito baixa;</li> <li>- Excelentes propriedades elétricas;</li> <li>- Alta temperatura de deflexão térmica;</li> <li>- Resistência a intempéries;</li> <li>- Baixa resistência à tração;</li> <li>- Para cura efetiva é necessário alta temperatura;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adesivos e revestimentos curados cationicamente com luz UV;</li> <li>- Aplicações eletrônicas;</li> <li>- Utilizadas como diluentes para outras resinas.</li> </ul>
Brominadas	Epicloridrina + tetrabromo- bisfenol A	-----	Semi- sólido/ sólido		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ótimo retardante de chamas;</li> <li>- Alta temperatura de ignição;</li> <li>- Alta viscosidade;</li> </ul>	<p>Utilizado majoritariamente em aplicações que requerem baixa inflamabilidade:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Circuitos impressos;</li> <li>- Interiores de aeronaves;</li> <li>- Moveleira;</li> </ul>

Legenda: (AC) – Agente de cura; (TA) – Temperatura Ambiente; (TE) – Temperatura Elevada.

Fonte: PETRIE, 2006, p. 30-35, p 76-78.

#### 1.1.4.2 Mecanismos de cura

No processo de cura, a resina epóxi líquida (estado termoplástico) é transformada em um material termofixo, sólido e resistente, através da reação com agentes de cura (endurecedores) ou por auto reação com o auxílio de catalisadores. A cura pode ser realizada em temperatura ambiente, com aplicação de calor, ou com aplicação de outras fontes de energia como a ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons. Existem diversos mecanismos de cura para resinas epóxi, no entanto, neste trabalho serão abordados os dois principais:

- a) Reações de poliadição;
- b) Reações de homopolimerização

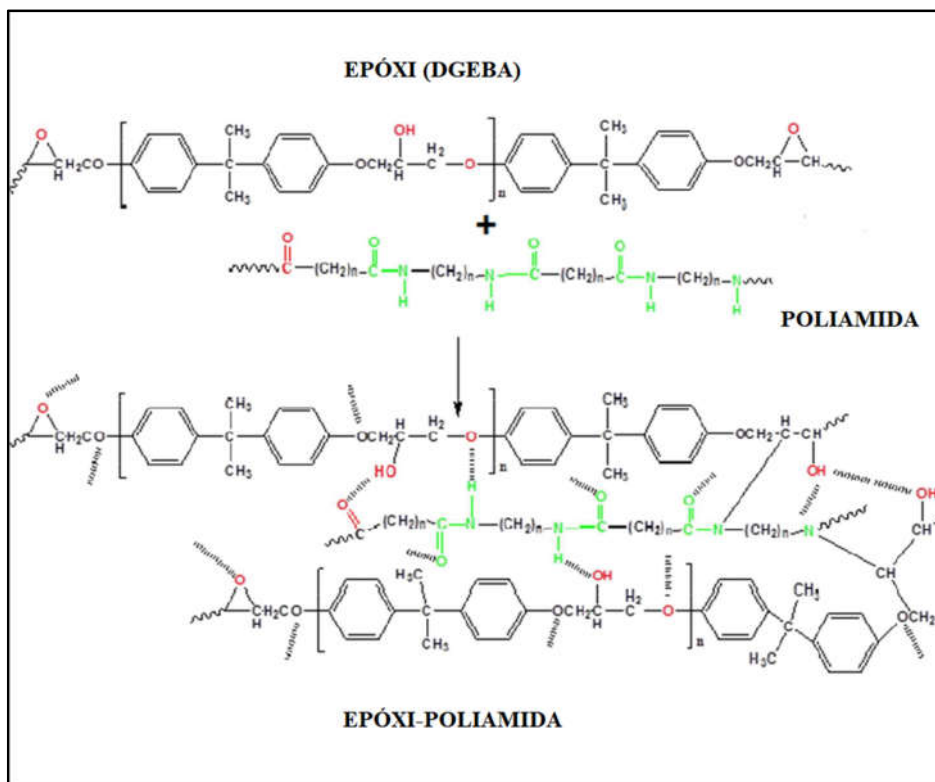
Ambas as reações são exotérmicas e produzem ligações cruzadas sem a formação de subprodutos. Uma importante vantagem de resinas epóxi em comparação com outras resinas é que apresentam baixa retração após a cura.

Na cura por *poliadição*, um agente de cura é misturado à resina epóxi e as moléculas das duas substâncias reagem com ou sem a ajuda de um catalisador. O anel epóxi (oxirano) pode ser aberto na presença de átomos de hidrogênio reativos. Agentes de cura utilizados em resinas epóxi são substâncias que apresentam estes grupos de hidrogênio reativos, como aminas, amidas, mercaptanos, anidridos. A reação de adição gera um heteropolímero com uma rede de ligações cruzadas, alto peso molecular e infusível (PACKHAM, 2005).

Agentes de cura são polifuncionais e a proporção de mistura com a resina epóxi deve ser definida por cálculos estequiométricos. A concentração de agente de cura na resina curada pode ser superior a 50 % e tem influência significativa sobre as propriedades finais do material. O tipo e concentração de agente de cura utilizado afetam principalmente a força coesiva do adesivo, dureza, durabilidade, resistência ao cisalhamento, resistência ao descascamento e resistência ao ambiente circundante (PETRIE, 2000). Os agentes de cura mais comuns para adesivos epóxis são poliamidas, aminas alifáticas e aromáticas, anidridos, polisulfeto e mercaptanos.

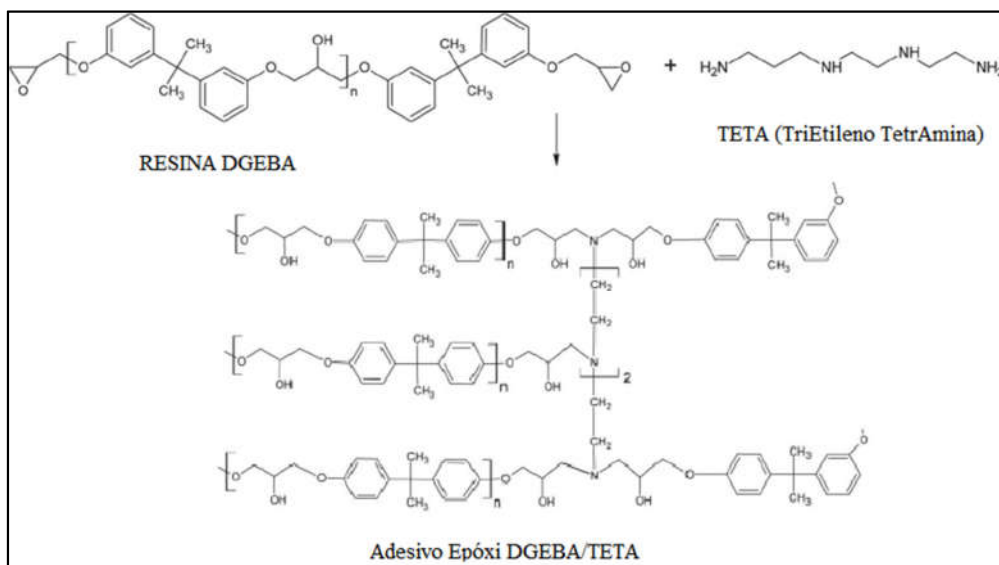
As Figuras 5 a 7 mostram a reação de cura entre o adesivo epóxi e os agentes de cura mais comuns.

Figura 5 - Reação de cura entre resina epóxi DGEBA e endurecedor poliamida



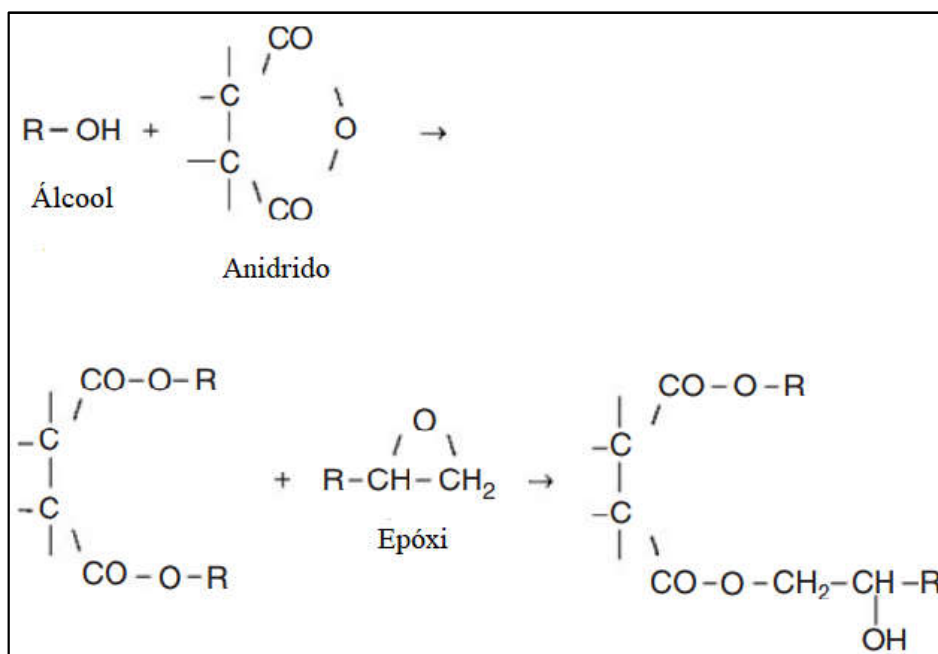
Fonte: AHMAD et al, 2015.

Figura 6 - Reação de cura entre DGEBA/TETA



Fonte: BERNASSAU, 2011.

Figura 7 - Reação de cura entre resina DGEBA e anidrido, utilizando um álcool como acelerador



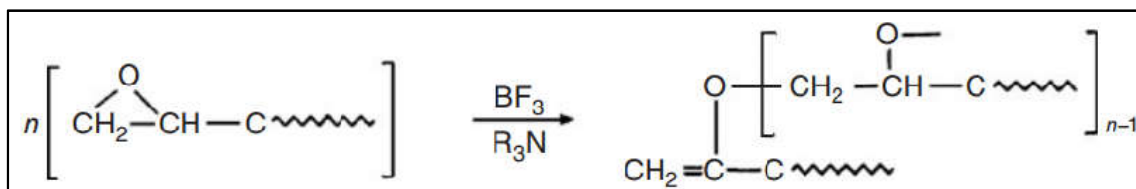
Fonte: PETRIE, 2006, p. 101.

*Reações de homopolimerização* acontecem quando o processo de cura é baseado apenas na reação das moléculas epóxi umas com as outras. O processo de cura é iniciado por compostos reativos, conhecidos como catalisadores. Estas substâncias promovem a abertura dos anéis epóxi causando a homopolimerização da resina e formação de ligações cruzadas. Catalisadores não fazem parte da estrutura final da rede epóxi (Figura 6) e nem têm influência significativa sobre as propriedades finais da resina curada. Adesivos epóxi curados através de homopolimerização normalmente são fornecidos em componente único, pois muitos dos catalisadores incorporados na formulação não reagem com o epóxi em temperatura ambiente. Logo, possibilitam longo tempo de armazenamento e o processo de cura necessita de temperaturas elevadas (PETRIE, 2006).

Os catalisadores mais utilizados em resinas epóxi são aminas terciárias, ácidos e bases de Lewis, dicianodiamidas, imidazóis, complexos trifluoreto de boro. Por terem função meramente catalítica, a concentração de catalisadores na formulação da resina epóxi é baixa, não ultrapassando 5% em peso. Adesivos curados por homopolimerização geralmente apresentam melhor resistência térmica e química do que aqueles curados por poliadição. No entanto, são mais rígidos e frágeis, e frequentemente agentes de reforço e flexibilizantes são incorporados à formulação.



Figura 8 - Reação de homopolimerização de uma resina epóxi com auxílio de catalisadores



Fonte: PETRIE, 2006, p. 38

A tabela 5 abaixo sintetiza as vantagens e desvantagens dos principais tipos de agentes de cura para resinas epóxis.

Tabela 5 - Vantagens, desvantagens e aplicações de agentes de cura mais comuns para resinas epóxi

Agente de cura	vantagens	Desvantagens	Aplicações
Poliamida	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Conveniência</li> <li>▪ Cura à temperatura ambiente</li> <li>▪ Baixa toxicidade</li> <li>▪ Boa força de adesão e flexibilidade</li> <li>▪ Moderada resistência ao descascamento e ao impacto</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alto custo de formulação</li> <li>▪ Longos períodos de cura à temperatura ambiente</li> <li>▪ Alta viscosidade</li> <li>▪ Baixa resistência química e ao calor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Adesivos em geral</li> <li>▪ Moldagem e encapsulamento</li> </ul>
Polisulfetos e Mercaptanos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Resistência à umidade</li> <li>▪ Rápido período de cura</li> <li>▪ Flexível</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Odor</li> <li>▪ Baixo desempenho em temperaturas elevadas</li> <li>▪ Baixa resistência à tração</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Adesivos e selantes</li> <li>▪ Engenharia civil</li> <li>▪ Moldagem e encapsulamento</li> <li>▪ Revestimentos</li> </ul>
Aminas Alifáticas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Conveniência</li> <li>▪ Cura em temperatura ambiente ou elevada</li> <li>▪ Baixa viscosidade</li> <li>▪ Baixo custo de formulação</li> <li>▪ Moderada resistência química</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Proporção de mistura crítica</li> <li>▪ Forte irritação à pele</li> <li>▪ Alta pressão de vapor</li> <li>▪ Vida útil curta</li> <li>▪ Fraca força adesão acima de 80 °C</li> <li>▪ Rígido, baixa resistência ao descascamento e ao impacto</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Adesivos e selantes</li> <li>▪ Moldagem e encapsulamento</li> <li>▪ Revestimentos</li> </ul>
Amidoaminas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Baixa volatilidade</li> <li>▪ Proporções de mistura flexíveis</li> <li>▪ Boa tenacidade</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Baixo desempenho em temperaturas elevadas</li> <li>▪ Apresenta certa incompatibilidade com algumas resinas epóxis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Adesivos em geral</li> <li>▪ Adesivos para construção</li> <li>▪ União de concreto</li> </ul>
Aminas aromáticas	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Moderada resistência química e ao calor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Sólido em temperatura ambiente</li> <li>▪ Rígido</li> <li>▪ Longo tempo de cura e em temperatura elevada</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Compósitos</li> <li>▪ Encapsulamento elétrico</li> <li>▪ Adesivos</li> </ul>
Anidrido	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Boa resistência química e ao calor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Longo tempo de cura e em temperatura elevada</li> <li>▪ Proporção de mistura crítica</li> <li>▪ Rígido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Compósitos</li> <li>▪ Encapsulamento elétrico</li> <li>▪ Adesivos</li> </ul>
Dicianodiamida	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Cura Latente</li> <li>▪ Boas propriedades em temperaturas elevadas</li> <li>▪ Baixa resistência química</li> <li>▪ Boa combinação de resistência à tração e ao descascamento</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Longo tempo de cura e em temperatura elevada</li> <li>▪ Insolúvel na resina epóxi em temperaturas abaixo de 140 °C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Adesivos uni componentes</li> <li>▪ Revestimentos em pó</li> <li>▪ Adesivos sólidos e filmes</li> <li>▪ Laminados e outros compósitos</li> </ul>
Agentes de cura catalíticos (ex: amina terciária)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Longo tempo de manipulação</li> <li>▪ Alta resistência ao calor</li> <li>▪ Pode ser usado como acelerador de reação ou como agente de cura único</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Longo tempo de cura e em temperatura elevada</li> <li>▪ Baixa resistência à umidade</li> <li>▪ Rígido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Adesivos</li> <li>▪ Encapsulamento elétrico</li> <li>▪ Laminados</li> <li>▪ Revestimentos em pó</li> </ul>

Fonte: PETRIE, 2006.

#### 1.1.4.3 Formulação de adesivos epóxi

Atualmente, muito poucos polímeros são utilizados sem a adição de substâncias modificadoras de propriedades. Centenas de aditivos podem ser incorporados a formulações adesivas para suprir as demandas do mercado, atender a pré-requisitos operacionais específicos, ou para tornar o produto o mais versátil possível. A seleção dos ingredientes para a formulação é norteada pelas propriedades finais desejadas do adesivo, condições de processamento e aplicação, custo total de produção e etc.

Resinas epóxis puras, utilizadas com agente de cura apropriado, podem ser um adesivo satisfatório sem modificação. No entanto, isso é incomum devido ao surgimento de vários inconvenientes. A resina líquida tem baixa viscosidade, o que dificultaria a permanência durante a cura e causaria irregularidades na linha de colagem. O coeficiente de expansão térmica pode ser muito alto, a resistência ao impacto e ao descascamento pode ser muito baixa, a retração após cura pode ser muito alta, o material curado pode ser muito rígido e frágil. Além disso o produto final se tornaria muito caro sem adição de cargas. Essas características podem ser melhoradas seletivamente com a incorporação de aditivos.

Apesar de muita informação obtida sobre cada ingrediente separadamente, o trabalho do formulador se torna difícil pois a adição de um aditivo geralmente influencia no desempenho de outro aditivo e nas propriedades finais do adesivo. Logo, a formulação de adesivos quase sempre é um processo empírico, que necessita de muitos ensaios e tentativas para refinar as características. A tabela 6 apresenta uma lista de classes de aditivos comumente usados e formulações adesivas epóxis.

Tabela 6 - Principais componentes presentes em formulações adesivas epóxis

INGREDIENTE	FUNÇÃO	EXEMPLOS
Resina base ou aglutinante	É o principal componente do adesivo e geralmente o nome deste deriva da resina base. A resina base é responsável por muitas das propriedades principais do adesivo como molhabilidade, propriedades de cura, resistência mecânica e ao meio ambiente.	DGEBA, DGEBF, resinas epóxi, alifáticas, cicloalifáticas
Agentes de cura e catalisadores	Agentes de cura e catalisadores reagem com a resina base para formar uma rede tridimensional através da formação de ligações cruzadas	Aminas, poliamidas, Amidoaminas, anidrido
Flexibilizantes	Conferem maior flexibilidade e alongamento ao adesivo, aumentando a resistência ao descascamento, a resistência ao impacto. Maior flexibilidade é atingida aumentando o peso molecular, ou diminuindo o número de ligações cruzadas ou funcionalidade.	Resinas mais elásticas que a epóxi: náilon, polisulfeto, uretano.
Plastificante	Promovem a separação das cadeias poliméricas, conferindo maior flexibilidade e/ou alongamento ao adesivo. Diminuem o módulo elástico, temperatura de transição vítrea do adesivo e podem alterar suas propriedades viscoelásticas.	Dibutilftalato, álcool benzílico, nonilfenol, alcatrão de pinho.
Reforços	Reduzem a fragilidade da resina epóxi e formação de trincas, aumentam a resistência ao impacto e ao descascamento. Diferentemente dos flexibilizantes, não reduzem a densidade e ligações cruzadas.	Borrachas líquidas reativas; termoplásticos de engenharia funcionalizados; partículas inorgânicas e híbridas.
Aditivos resistentes ao calor	São resinas secundárias adicionadas à formulação, que promovem aumento da resistência ao calor devido a sua multifuncionalidade e/ou aromaticidade.	Resina epóxi-novolac; Diglicidil Éter de tetrafenol-etano; epóxi-uretano.
Cargas (enchimentos)	São substâncias não adesivas adicionadas à formulação do adesivo para aumentar o peso e reduzir o custo final do produto. Uma gama de propriedades podem ser alterados com a adição de cargas, como expansão térmica, estabilidade dimensional, rigidez, tenacidade, condutividade elétrica, impermeabilidade, temperatura de distorção ao calor, etc.	Pó de madeira, sílica, alumina, óxido de titânio, pó metálico, caulinita, outros silicatos, fibra de vidro, grafite, mica, carbetto de silício, negro de fumo.
Diluentes	São incorporados à formulação para reduzir a viscosidade e modificar as condições de processamento de alguns adesivos. Diluentes reativos contêm grupos epóxi e reagem com a resina epóxi durante a cura. Diluentes não reativos são inertes durante a cura e podem enfraquecer as propriedades finais do adesivo.	Glicidil éter alifático, butanodiol diglicidil éter, butil glicidil éter; dibutilftalato, nonilfenol.
Agentes Tixotrópicos	Transmitem tixotropia ao adesivo para controlar fluxo e aumentar a viscosidade. São responsáveis pela habilidade do adesivo de manter sua forma estável quando não há aplicação de tensões e de se comportar com fluido quando está sob tensão.	Sílica coloidal, betonita, pós metálicos, carbonato de cálcio, sílica pirogênica, celulose.
Aceleradores, inibidores, retardantes	São componentes as vezes incorporados em formulações adesivas para acelerar ou desacelerar o processo de cura. Controlam a taxa de cura, tempo de armazenamento e vida útil da formulação adesiva.	

Fonte: PETRIE, 2006.

## 1.2 Adesão

Adesão é o processo pelo qual duas superfícies de substâncias iguais ou diferentes entram em contato e permanecem unidas devido à interação de forças intermoleculares. Logo, as propriedades adesivas são determinadas, primariamente, pela composição química e estrutura molecular do adesivo, além de agentes de cura ou catalisadores empregados. Outros parâmetros que influenciam na qualidade da adesão interfacial são: pressão de vapor e viscosidade do adesivo, molhabilidade e grau de rugosidade da superfície do substrato (PETRIE, 2006,).

A teoria da adesão ainda é um campo em desenvolvimento e não está completamente definida, pois é abordada a partir de diferentes conceitos da ciência, como ciência dos materiais, mecânica e micromecânica da fratura, ciência macromolecular, físico-química de superfícies e interfaces, reologia. No entanto, diversos modelos teóricos de adesão foram propostos e são validos até certo ponto, dependendo das características dos sólidos em contato e das condições de formação da junta colada (PIZZI, 2003). A seguir, são descritas algumas teorias de adesão mais difundidas e aceitas atualmente.

### 1.2.1 Adesão por ligação química

A capacidade de adesão é amplamente dependente do tipo e da quantidade de ligações químicas formadas entre adesivo e substrato. Neste caso, as forças atrativas são as ligações covalente e iônica (primárias), forças de van der Waals, ligações de hidrogênio (secundárias), interações ácido-base de Lewis. O tipo de ligação predominante dependerá da composição e estrutura molecular tanto do adesivo quanto do substrato.

Um importante recurso adotado para aumentar ainda mais a força de adesão entre adesivo e substrato é o uso de agentes de acoplamento. Essas substâncias apresentam estruturas moleculares capazes de reagir quimicamente tanto com o adesivo quanto com o substrato. Segundo Plueddemann (1982) os agentes de acoplamento baseados em silano são os mais comumente aplicados, devido à grande reatividade com diversos materiais.

Os silanos são compostos híbridos, a base de silício, que possuem dois tipos de reatividade na mesma molécula. Um grupo funcional orgânico, que se liga quimicamente com a resina epóxi e outro grupo funcional inorgânico que reage como a superfície do substrato metálico.

### 1.2.2 Adesão mecânica

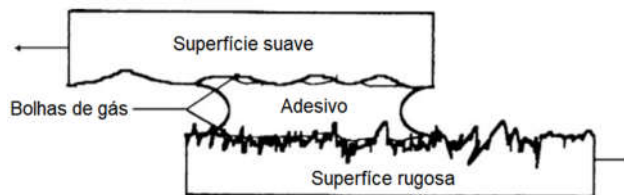
A adesão mecânica, também conhecida como aderência, se desenvolve quando a superfície do substrato apresenta irregularidades (microrrugosidades, poros, picos e vales), que possibilitam a penetração do adesivo antes do endurecimento. De fato, a grande maioria de superfícies sólidas apresentam certo grau de rugosidade, naturalmente. Para que este mecanismo seja efetivo, o adesivo precisa penetrar nessas cavidades superficiais, deslocar o ar remanescente para fora e prender-se mecanicamente ao substrato. Desse modo, a área de contato efetiva aumenta e, conseqüentemente, há um aumento na interação de energia interfacial. Além disso, a rugosidade promove bloqueio mecânico, aumentando a resistência ao cisalhamento do adesivo.

No entanto, a rugosidade pode gerar efeito inverso e enfraquecer a força de adesão, se após o processo de cura ainda restarem bolhas, vácuos, micro trincas e outros defeitos na interface adesivo-substrato. Esses defeitos, que segundo Petrie (2006) podem ser causados por um molhamento pobre ou evaporação de componentes com alta pressão de vapor, agem como concentradores de tensão interna levando à falha precoce da junta adesiva.

Não somente a promoção de rugosidade é importante, mas também o grau e o tipo de rugosidade. Se as bolhas de gás ou vácuos remanescentes nas cavidades do substrato estiverem aproximadamente no mesmo plano (como ilustrado na Figura 9, substrato superior), as trincas podem se propagar rapidamente de um defeito para o outro. Por outro lado, um grau variável de rugosidade (figura 9, substrato inferior), promove uma barreira espontânea contra a propagação de trincas (PETRIE, 2006).

Portanto, para a adesão mecânica ser satisfatória, o substrato precisa ter rugosidade adequada, o tempo de cura do adesivo deve ser suficientemente lento para que este consiga penetrar nas cavidades do substrato e ancorar-se mecanicamente, e ambos devem ter afinidade química para possibilitar um alto grau de molhamento.

Figura 9 - Efeitos da rugosidade da superfície na coplanaridade das bolhas de gás



Legenda: superfícies: (substrato superior) - é suave, com pouca rugosidade, e as bolhas de gás estão no mesmo plano; (substrato inferior) - com rugosidade considerável, e bolhas de gás em diferentes planos.

Fonte: PETRIE, 2006.

### 1.2.3 Adesão por interdifusão

A teoria da adesão por interdifusão foi proposta inicialmente por Voyutskii (1963) e assume que a força de adesão entre dois polímeros se deve à difusão mútua de macromoléculas através da interface, criando assim uma interfase. Para que esse mecanismo aconteça, é necessário que os polímeros sejam miscíveis entre si e que as cadeias macromoleculares ou segmentos de cadeia tenham mobilidade suficiente na interface. O aumento da mobilidade pode, por exemplo, ser obtido elevando a temperatura dos materiais acima da temperatura de transição vítrea (COGNARD, 2006).

Como a maioria dos polímeros, incluindo aqueles com estruturas químicas similares, são incompatíveis, a aplicabilidade desta teoria é, geralmente, reduzida apenas para casos de colagem de polímeros iguais (autoadesão) ou soldas em termoplásticos através da aplicação de solventes na interface. Adicionalmente, a interdifusão se torna o mecanismo mais improvável se os polímeros têm grande concentração de ligações cruzadas, se são altamente cristalinos, ou se suas temperaturas durante o contato são muito abaixo da temperatura de transição vítrea (PIZZI, 2003). Sendo assim, a ocorrência do mecanismo de interdifusão depende de diversos fatores, como o tempo de contato entre os polímeros, temperatura, natureza e peso molecular do polímero.

#### 1.2.4 Adesão por adsorção física

Atualmente, a *adsorção física* é o mecanismo de adesão mais aceito e aplicável dentre todos, pois está presente em todas as ligações adesivas. Esse mecanismo é resultante das forças interfaciais mais comuns, como interações de van der Waals e ácido-base de Lewis, que existem entre todos os átomos e moléculas quando estes estão bem próximos. Segundo Petrie (2006) para que estas forças se desenvolvam, a distância entre as superfícies do adesivo e do substrato não devem ser maiores que 5 angstroms (Å). As forças de van der Waals são classificadas em três tipos. As mais fortes são aquelas entre moléculas com ‘dipolos permanentes’. Forças de ‘dipolo induzido’ surgem entre moléculas com dipolos permanentes e moléculas apolares. Forças de dispersão ou forças de London acontecem entre moléculas apolares e são as mais fracas dentre todas (COGNARD, 2006).

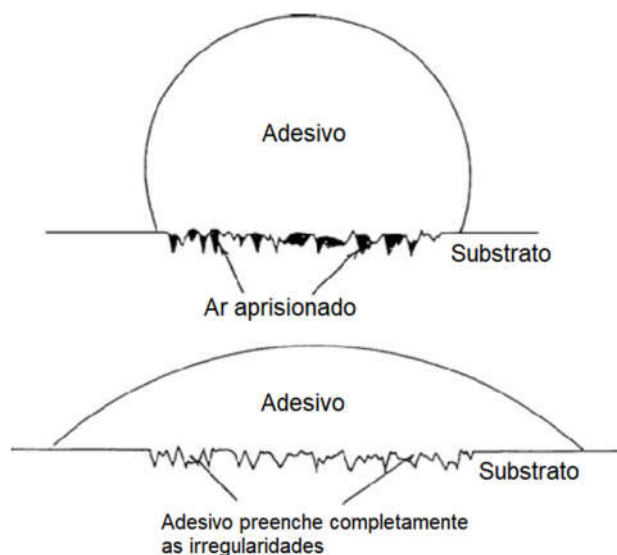
A magnitude dessas forças de interação geralmente pode ser relacionada com parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de adesão, como molhabilidade, energia livre de superfície de ambos, adesivo e substrato, energia livre de interface e ângulo de contato.

#### 1.2.5 Molhabilidade

Molhabilidade pode ser definida como a capacidade que um fluido tem de interagir com uma superfície, ao conseguir se espalhar adequadamente ao longo de uma área e penetrar com efetividade nas irregularidades superficiais, como vales, poros e microrrugosidades. A qualidade da adesão está diretamente relacionada à capacidade de molhamento, pois um bom molhamento resulta em maior área de contato entre adesivo e substrato e, conseqüentemente em maior força de adesão (ex: força de van der Waals) na interface, como mostra a Figura 10.



Figura 10 - Molhamento de um adesivo sobre um substrato



Legenda: (acima) - Molhamento ruim; (abaixo) - molhamento bom.  
Fonte: PETRIE, 2006.

Ao penetrar nas microcavidades do substrato, o adesivo desloca para fora as bolhas de ar aprisionadas na interface, reduzindo os pontos concentradores de tensão, onde iniciam-se as falhas prematuras. Além disso, o molhamento eficiente também possibilita melhor ancoragem mecânica no sistema, favorecendo uma maior aderência entre adesivo e substrato e maior resistência ao cisalhamento (PETRIE, 2006).

A molhabilidade depende de diversos fatores, como a composição química, viscosidade e tempo de cura do adesivo, tipo de agente de cura utilizado, temperatura do sistema, atmosfera circundante (ar, gás inerte, líquido), tipo de substrato, tratamento superficial, grau de rugosidade, presença de agente compatibilizante (ex: silano), etc.

O grau de molhabilidade pode ser definido pela equação de Young, que relaciona a energia livre interfacial entre substrato-vapor (proveniente do líquido)  $\gamma_{SV}$ , a energia livre interfacial entre líquido-vapor,  $\gamma_{LV}$ , e entre sólido-líquido  $\gamma_{SL}$ , onde:

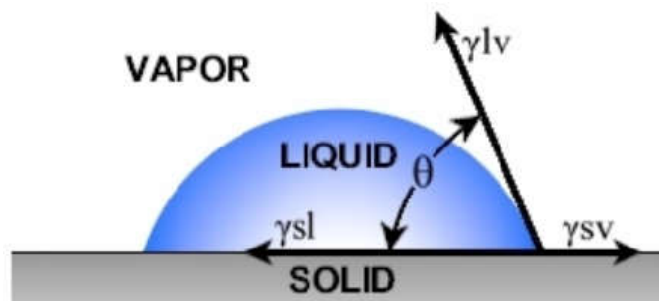
$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \pi_e \quad (2)$$

$\theta$  é o ângulo de contato formado entre o líquido e a superfície do substrato, como mostra a Figura 11. O termo  $\pi_e$ , conhecido como pressão de difusão, representa a diferença entre a

energia livre de superfície no vácuo,  $\gamma_s$ , e energia livre de superfície em equilíbrio com vapor adsorvido,  $\gamma_{sv}$ , conforme a equação 3:

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv} \quad (3)$$

Figura 11 - Representação das tensões interfaciais e ângulo de contato durante molhamento



Fonte: RAMÉ-HART INSTRUMENT CORPORATION.

Segundo Cognard (2006) a pressão de difusão geralmente tem valor pequeno, de modo que pode ser negligenciada quando  $\theta > 10^\circ$  ou na maioria dos casos com polímeros. Quando  $\theta > 0^\circ$ , o líquido não molha espontaneamente o sólido e é necessária aplicação de força externa. Por outro lado, o molhamento é completo e ocorre espontaneamente quando  $\theta = 0^\circ$ . Logo, o molhamento espontâneo acontece quando:

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (4)$$

ou,

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \geq 0 \quad (5)$$

O parâmetro S, chamado de coeficiente de equilíbrio de difusão, constitui um critério de molhabilidade (PIZZI, 2003). De forma geral, a molhabilidade é favorecida quando a energia livre de superfície do substrato ( $\gamma_s$ ) é alta e a energia livre de superfície do líquido ( $\gamma_L$ ) é baixa, ou seja, ( $\gamma_s > \gamma_L$ ). Polímeros com baixa energia superficial facilmente molham substratos com alta energia de superfície, como os metais. De forma inversa, substratos poliméricos que têm baixa energia de superfície não são molhados facilmente pela maioria

dos materiais, sendo assim, indicados para aplicações que requerem superfícies antiaderentes ou passivas (PETRIE, 2006).

A energia de superfície de um líquido é numericamente igual à sua tensão de superfície, porém as dimensões são diferentes. A unidade de medida da energia de superfície no Sistema Internacional (SI) é expressa em milijoule por metro quadrado ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ), enquanto a tensão de superfície é dada em milinewtons por metro ( $\text{mN.m}^{-1}$ ). A tabela 7 apresenta a tensão de superfície  $\gamma_{LV}$  para alguns adesivos líquidos e a tensão de superfície  $\gamma_s$  para diversos sólidos.

Tabela 7 - Tensão de superfície de líquidos incluindo formulações de adesivos epóxi e tensão de superfície de materiais substratos

Adesivo	Tensão de superfície, $\text{mN. m}^{-1}$
Resina epóxi	47
Resina epóxi fluorinada	33
Resina epóxi + DETA	44
Resina epóxi + DEAPA	33
Silicone	24
Polioléfinas	31
Água	72
Substrato	Tensão crítica de superfície, $\text{mN. m}^{-1}$
Alumínio	500
Cobre	1000
Vidro	1000
Acetal	47
ABS	35
Epóxi	47
Náilon	46
Policarbonato	46
PPS	38
PET	43
Poliamida	40
Poliestireno	33
Polisulfona	41
PTFE	18
PVC	39
Poliétileno	31
Silicone	24

Fonte: Adaptado de PETRIE, 2006.

### 1.2.6 Trabalho termodinâmico de adesão

O trabalho termodinâmico de adesão,  $W_A$ , é o trabalho mínimo necessário para separar uma área unitária de duas fases em contato. Este parâmetro pode ser relacionado com a equação de energia livre de superfície, para estimar a força de adesão em um sistema simples, onde:

$$W_A = \gamma_S - \gamma_L + \gamma_{SL} \quad (6)$$

Onde  $\gamma_S$ ,  $\gamma_L$  e  $\gamma_{SL}$  são tensões interfaciais entre sólido/ar, líquido/ar e sólido/líquido, respectivamente. O desafio com a Eq. (6) é que somente  $\gamma_L$  pode ser medida com confiabilidade, já que as tensões envolvendo sólido só podem ser determinadas experimentalmente através da comparação entre diversos líquidos (AWAJA *et al*, 2009). A Eq. (7) conhecida como equação de Young descreve qualitativamente uma relação entre essas tensões, e tem-se que:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (7)$$

E Dupré definiu uma expressão mais usual para o trabalho de adesão combinando as Eq. (6) e (7), onde:

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (8)$$

A Eq. (8) fornece uma simples fórmula para o trabalho de adesão e apresenta limitações, pois considera somente ângulos de contato em equilíbrio com o sistema de tensões superficiais. Em algumas circunstâncias reais, a gota de fluido em contato com a superfície do substrato pode se expandir ou retrair, gerando ambiguidade na medida do ângulo de contato. Esse fenômeno é chamado de ‘ângulo de contato de histerese’ e é resultado da rugosidade ou heterogeneidade química da superfície (AWAJA *et al*, 2009).

Segundo Cognard (2006), outras possíveis causas para a ocorrência do fenômeno são reorientação e mobilidade dos segmentos de superfície, além de contaminação, ondulação e deformação da superfície. O ângulo de contato de histerese acontece mais frequentemente em

superfícies poliméricas e abordagens mais fundamentais e criteriosas foram desenvolvidas para esses casos. No entanto, não serão aprofundadas, pois não é o escopo do presente trabalho.

### 1.3 Compósitos

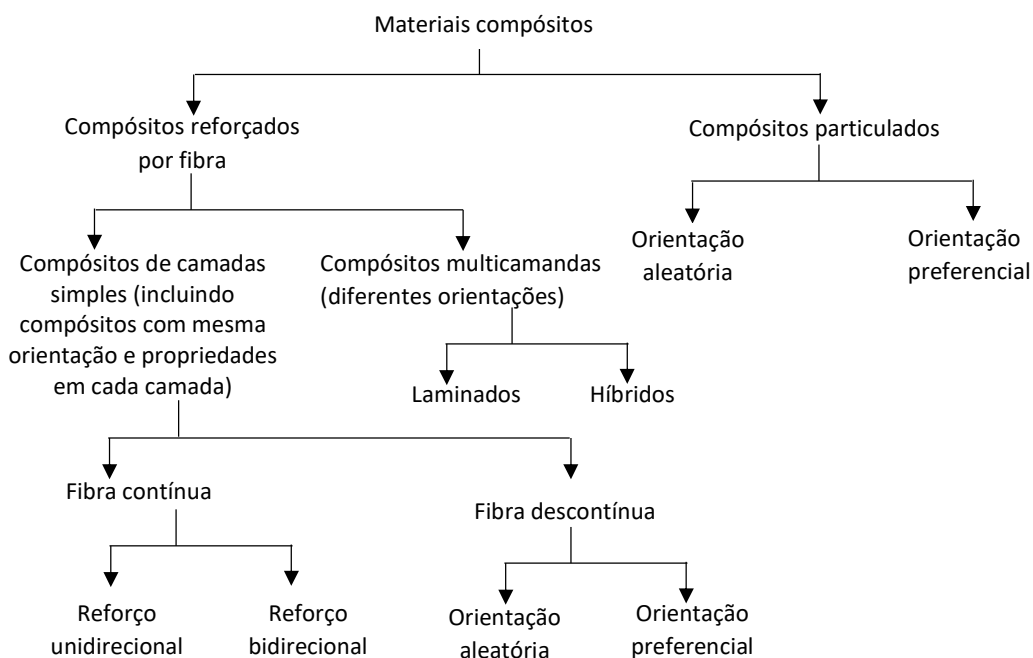
Materiais compósitos são produzidos quando se deseja obter uma combinação incomum de propriedades, que não podem ser encontradas em um único material isolado. Os compósitos podem ser definidos como materiais formados por dois ou mais constituintes distintos quimicamente. Cada constituinte é chamado de fase e deve haver uma interface, macroscopicamente definida, separando as mesmas. De fato, as fases devem ter propriedades físicas significativamente diferentes, de tal modo que quando combinadas geram um material único, com propriedades superiores às das fases isoladas. O compósito apresenta uma fase contínua, denominada *matriz* e uma fase descontínua denominada *fase de reforço* ou *fase dispersa* (AGARWAL, 2006). Os materiais compósitos podem ser classificados a partir de duas características. Pelo tipo de matriz, que pode ser polimérica (termoplástica ou termofixa), metálica ou cerâmica, ou pela geometria da fase de reforço, normalmente em partículas, flocos ou fibras. Assim como a matriz, a fase de reforço pode ser de origem polimérica, metálica ou cerâmica.

As funções primárias da matriz são manter a fase de reforço unida e ordenada, protegê-la do ambiente externo, de ataques químicos e de danos causados pelo manuseio, além de transferir o carregamento para a fase de reforço de modo mais uniforme. Apesar das matrizes terem, em geral, desempenho mecânico inferior ao das fibras, elas exercem influência em diversas propriedades mecânicas do compósito, incluindo módulo elástico e resistência transversais, módulo de cisalhamento e resistência ao cisalhamento, resistência à compressão, resistência ao cisalhamento interlaminar, coeficiente de expansão térmica, resistência térmica e à fadiga (KAW, 2006).

A fase de reforço tem influência determinante nas propriedades finais do compósito e o constituinte deve ser criteriosamente selecionado. Este constituinte é responsável por influenciar em propriedades como a resistência ao impacto, estabilidade dimensional, rigidez, módulo elástico, resistência à tração, resistência à fadiga, resistência à abrasão e outras

propriedades. Além das características mecânicas, físicas e químicas, fatores como geometria, concentração, forma, tamanho, distribuição de tamanho (granulometria), orientação, dispersão e relação área superficial/volume do reforço pode alterar o design e desempenho do compósito final. Como o mecanismo de reforço do compósito depende fortemente da geometria da fase dispersa, a classificação de compósitos (Figura 12) baseada neste fator é mais comumente adotada (AGARWAL, 2006).

Figura 12 - Classificação de compósitos em função da geometria do reforço.



Fonte: Adaptado de KAR, 2017.

Tão importante quanto as características isoladas de cada constituinte, são as interações na interface existentes entre eles. O tipo e grau de interação entre as fases irá determinar quão bem a matriz transfere as cargas (tensões) para o reforço. O mecanismo de adesão pode acontecer por processos químicos, mecânicos e de interdifusão entre as fases. Na maioria dos casos, mais de um mecanismo de adesão acontece, simultaneamente (KAW, 2006).

A adesão química se dá por meio de ligações primárias (covalente, iônica ou metálica), ou ligações de hidrogênio, van der Waals, interações ácido-base de Lewis. Para muitos casos onde as fases não apresentam ligação química satisfatória, *agentes de*

*acoplamento*<sup>11</sup> são aplicados na superfície do reforço para melhorar a ligação química entre as fases (KAW, 2006).

Rugosidades ou ranhuras presentes na superfície do reforço ajudam a promover um intertravamento com a matriz gerando a adesão mecânica, também conhecida por aderência.

Processos de difusão ocorrem quando átomos ou moléculas da carga e da matriz difundem entre si na interface. Esse processo cria uma camada interfacial distinta de ambas as fases, chamada de interfase. Apesar de ajudar na adesão, a interfase pode desenvolver microtrincas que reduzem a resistência das fibras e conseqüentemente do compósito. Além disso, as microtrincas desprotegem as fibras de ataques químicos externos e umidade ambiente (KAW, 2006).

### 1.3.1 Compósitos Particulados

Compósitos particulados são aqueles onde a fase de reforço é composta por partículas, sendo assim descontínua. Esses aditivos particulados que são, normalmente, denominados *cargas ou cargas de reforço* em literaturas especializadas, podem se apresentar na forma de fibras curtas (comprimento < 3 cm), plaquetas, whiskers (monocristais), flocos, esferas ou geometrias irregulares. Diferentemente dos compósitos reforçados por fibras longas, nos compósitos particulados os agentes de reforço direcionais (fibras curtas, flocos, whiskers) são arranjados com diferentes orientações e padrões geométricos (aleatoriamente) na matriz. (JASSO-GASTINEL,2016).

Quando as cargas apresentam dimensões milimétricas ou micrométricas o compósito é chamado de microcompósito. Neste caso, a quantidade em volume de carga pode chegar a 30-40% do material. Materiais compostos por cargas que apresentam dimensões em nanoescala (pelo menos uma dimensão menor que 100 nm) são conhecidos como nanocompósitos. Esses sistemas se diferenciam dos microcompósitos por terem uma relação superfície de contato/volume muito superior. Como resultado, há um número muito maior de interfaces disponíveis para interação com a matriz, gerando um compósito com propriedades únicas e

---

<sup>1</sup> Agentes de acoplamento são compostos aplicados na superfície de fibras de reforço para aumentar a adesão entre fibra e matriz. Por exemplo, um revestimento à base de silano é aplicado em fibras de vidro para aumentar a adesão em matrizes epóxi.

superiores. Em geral, a quantidade de nanocarga não excede 5% do volume total do compósito (XANTHOS, 2010).

### 1.3.2 Nanocompósitos

Nas últimas décadas, a área de materiais compósitos tem realizado grandes esforços e avanços em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, com a aplicação da nanotecnologia. Diversos fatores motivaram esse movimento. Segundo Ajayan (2003), uma gama de nanocompósitos pesquisados apresentam uma combinação incomum de propriedades, possibilitando criação de materiais comerciais com desempenho sem precedentes. O desenvolvimento no processamento químico de nanopartículas e novas técnicas de processamento *in situ* de nanocompósitos permitiram grande controle morfológico de tais materiais, além de enormes melhorias no controle de interface entre matriz e cargas. Ainda de acordo com Hussain *et al.* (2006), o desenvolvimento de microscópios de varredura por tunelamento (Scanning Tunneling Microscope) possibilitou a análise dos nanocompósitos em escala atômica. Adicionalmente, a tecnologia computacional facilitou a caracterização de nanomateriais e a predição de propriedades em nano escala, através de modelagem e simulação computacional.

Em compósitos particulados o grau de interação na interface matriz/carga é responsável por conferir muitas propriedades ao material final. Na prática, a principal vantagem das nanocargas em comparação com cargas de escala macro ou micro é sua elevada relação área superficial/volume (HUSSAIN *et al.*, 2006; FU *et al.*, 2008; THOSTENSON, 2005). Exemplificando, de acordo com Ratna (2009), a área superficial de nanotubos com diâmetro de 1 nm é 1000 vezes maior do que o mesmo volume de fibras curtas com diâmetro de 1  $\mu\text{m}$ . Logo, a área interfacial total entre matriz e carga de reforço é muito mais extensa e permite uma transferência de carregamento mecânico mais efetiva e uniforme da matriz para a fase de reforço. Sendo assim, as nanocargas, se dispersas de forma apropriada na matriz, podem proporcionar uma melhoria nas propriedades mecânicas de um modo geral. Ao passo em que cargas convencionais com frequência melhoram o módulo elástico em detrimento da resistência e ductilidade, por exemplo, nanocargas podem gerar uma melhoria simultânea no



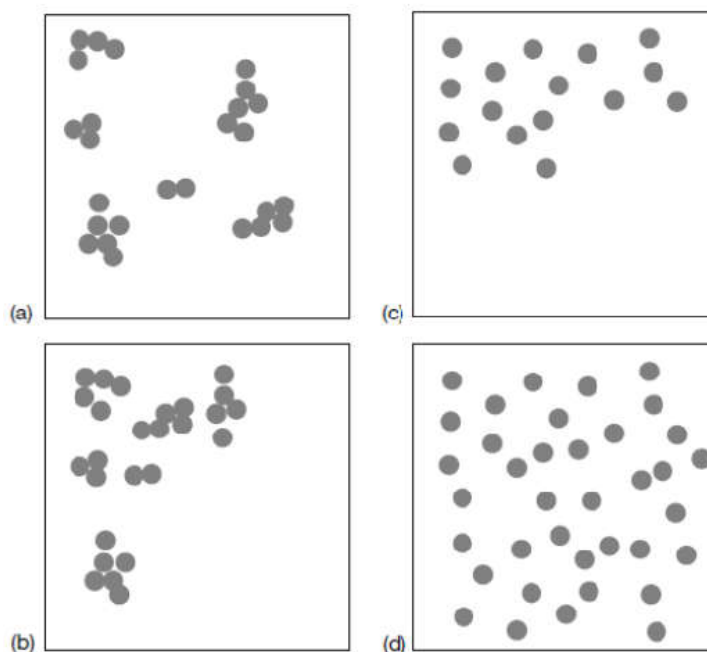
módulo elástico, resistência mecânica e grau de alongamento (resistência ao impacto) (RATNA, 2009).

Outra importante vantagem das nanocargas é que não criam altas concentrações de tensão e, conseqüentemente, não comprometem a ductilidade do compósito. Por outro lado, partículas maiores, concentram tensões em maior grau, diminuindo a força de adesão na interface e ocasionando falhas prematuras (MÓCZÓ, 2008). Além disso, nanopartículas apresentam propriedades mecânicas, físicas, térmicas e elétricas superiores às partículas maiores do mesmo material, pois contêm menos defeitos estruturais (AJAYAN, 2003).

Apesar das inúmeras vantagens relatadas na literatura, a produção de nanocompósitos também apresenta desafios. De acordo com Pukánszky (2005), Hussain et al. (2006), Spitalsky et al. (2010), Mikitaev (2016), para que um compósito particulado alcance ótimas propriedades e máximo desempenho, é determinante e crucial que haja dispersão e distribuição das cargas na matriz de modo uniforme e homogêneo. No entanto, quanto menor for o tamanho das partículas, maior é a tendência em formar aglomerados, de modo que para nanocargas esse fenômeno muitas vezes é praticamente inevitável. Segundo Pukánszky (2005), Móczó (2008), esta, é uma das principais desvantagens de nanocargas em comparação com as partículas de dimensões micrométricas ou milimétricas, pois a área interfacial matriz/nanocarga é reduzida. Além disso, sob o efeito de forças externas os aglomerados agem como pontos iniciadores de fratura, limitando propriedades e ocasionando a falha prematura do material.

Na análise da formação de agregados os conceitos de *distribuição* e *dispersão* devem ser definidos e diferenciados. Distribuição de nanocarga está relacionado à homogeneidade ao longo da amostra, e a dispersão descreve o nível de aglomeração. Na Figura 13, há uma representação de boa distribuição e má dispersão (a), distribuição e dispersão ruins (b), má distribuição e boa dispersão (c) e distribuição e dispersão boas (d) (AJAYAN, 2003).

Figura 13 - Representação esquemática dos tipos de distribuição e dispersão de nanopartículas em matrizes



Fonte: AJAYAN, 2003, p. 101.

Normalmente, nanomateriais são classificados de acordo com sua geometria, sendo divididos em três categorias básicas: partículas tridimensionais, relativamente equiaxiais onde todas as dimensões são  $<100$  nm. Fibras e tubos, com diâmetro menor do que 100 nm e razão de aspecto maior que 100. Lamelares, com espessura aproximada de 1 nm e razão de aspecto nas outras duas dimensões de pelo menos 25. Exemplos de nanopartículas 3D são negro-de-fumo, nanopartículas de sílica, metálicas, carbonato de cálcio e outras partículas inorgânicas e orgânicas. Nanofibras de carbono e nanotubos de carbono são exemplos de materiais fibrosos, enquanto materiais com espessura nanométrica e alta razão de aspecto como silicatos e grafeno são classificados como nanomateriais lamelares (AJAYAN, 2003).

#### 1.3.2.1 Nanomateriais a base de Carbono, Hibridizações e Alótropos

O carbono é o elemento base para a química orgânica e matéria prima para todas as formas de vida conhecidas. É o elemento químico de número atômico 6 (6 prótons e 6

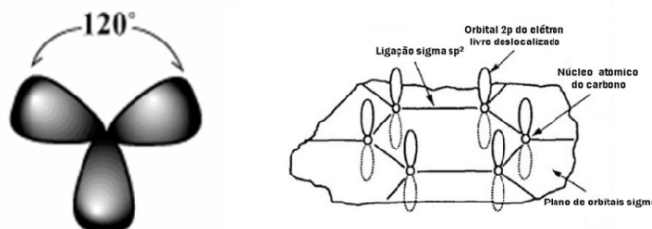
elétrons), massa atômica 12u, não-metálico e tetravalente, ou seja, realiza até quatro ligações covalentes para adquirir estabilidade eletrônica. Devido a esta capacidade de realizar diferentes ligações, o carbono apresenta uma propriedade conhecida como alotropia, que possibilita a formação de materiais a partir de um mesmo elemento, mas com propriedades e estruturas química e morfológica diferentes, como diamante, grafite, fulereno, nanotubos de carbono e grafeno.

A proximidade dos níveis energéticos dos orbitais s e p na camada de valência do carbono propiciam a sobreposição destes orbitais. Assim, três orbitais híbridos diferentes,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , podem ser formados num processo conhecido como hibridização. As diferentes ligações covalentes geradas pelos orbitais híbridos resultam na formação de materiais de cadeias carbônicas com diferentes configurações estruturais e propriedades físicas, como condutividade elétrica, estabilidade mecânica, densidade, organização espacial, etc (SOLOMONS, 2012).

O carbono com hibridização  $sp^3$  forma quatro ligações sigma ( $\sigma$ ), simples, com outros 4 átomos. O diamante é um alótropo do carbono que apresenta hibridização  $sp^3$  (SOLOMONS, 2012).

O carbono com hibridização  $sp^2$  forma 3 ligações  $\sigma$  com outros 3 carbonos. Esses três carbonos adjacentes formam um ângulo de  $120^\circ$  entre si, apresentando uma estrutura trigonal plana, conforme mostrado na figura 14. O orbital p não hibridizado do carbono fica perpendicular ao plano trigonal dos orbitais  $sp^2$ , e pode realizar uma ligação  $\pi$  com outro orbital p de um dos átomos de carbono adjacentes. Logo, cada carbono forma duas ligações simples e uma ligação dupla (SOLOMONS, 2012). Os principais nanomateriais alótropos do carbono como grafite, grafeno, fulereno, nanotubos de carbono apresentam a hibridização  $sp^2$ .

Figura 14 - Representação dos orbitais híbridos e estrutura hexagonal



Legenda: (a) - Representação dos orbitais híbridos  $sp^2$  do átomo de carbono em configuração trigonal plana; (b) - da estrutura hexagonal típica do grafite, fulereno, nanotubos de carbono e grafeno com ligações covalentes ( $\sigma$ ) e orbitais p de elétrons deslocalizados.

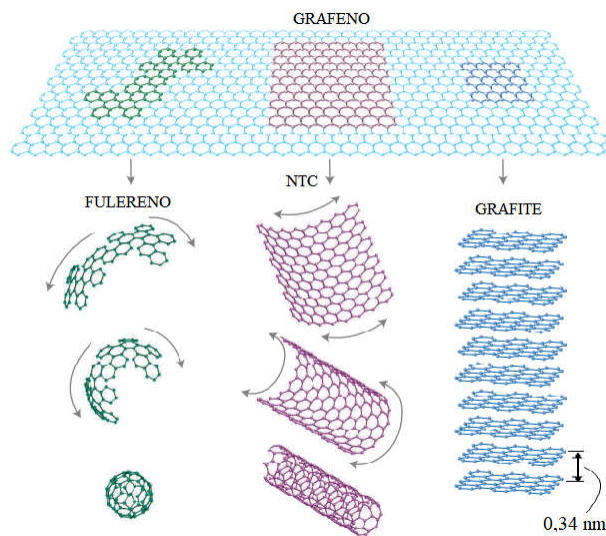
Fonte: CASTRO, 2011.

Já o carbono com hibridização  $sp$  forma uma ligação  $\sigma$  simples, e uma ligação tripla carbono-carbono (composta por duas ligações  $\pi$  e uma ligação  $\sigma$ ). O exemplo mais simples de estrutura que apresenta carbono  $sp$  é o etino (acetileno) (SOLOMONS, 2012).

### 1.3.2.2 Grafeno

O grafeno consiste em uma monocamada planar formada por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e dispostos em células hexagonais, onde cada carbono é ligado a outros três átomos. O orbital  $p$  com um elétron livre em cada átomo de carbono, além de realizar uma ligação  $\pi$  com outro átomo, confere ao grafeno propriedades elétricas, eletrônicas, mecânicas, ópticas e térmicas incomuns e extraordinárias (SEGUNDO, 2016). Ele também é a base para estruturas gráficas de outras dimensões como o grafite, nanotubos de carbono e fulerenos, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Estrutura bidimensional básica do grafeno



Nota: Estrutura bidimensional (2D), básica para a formação de outras estruturas gráficas como fulereno (0D), nanotubos de carbono (1D), grafite (3D)

Fonte: GEIM, 2007.

O grafeno apresenta uma estrutura eletrônica incomum que dá origem a fenômenos quânticos. Entre suas bandas de valência e de condução não há gap de energia e estas se

contatam em duas regiões equivalentes conhecidas como pontos de Dirac (K e K'). Nesses pontos, a densidade de estados energéticos no nível de Fermi (nível energético mais alto ocupado) é nula, reforçando sua classificação como semicondutor de gap nulo. Essas características dão origem a fenômenos quânticos como a condução balística em escala sub-micrométrica, em que os elétrons se movem tão fácil e rapidamente que podem ser considerados partículas relativísticas “sem massa” ou férmions de Dirac. Além disso, Efeito Hall Quântico (QHE) pode ser observado para o grafeno mesmo em temperatura ambiente, o que é incomum (GEIM, 2007). Bolotin *et al.* (2008) reportaram uma mobilidade eletrônica de até  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  para uma monocamada de grafeno esfoliada mecanicamente, o que é mais de 100 vezes superior à do silício.

A monocamada de grafeno apresenta condutividade elétrica de  $6 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ , excelente para um semicondutor (DU, 2008). Du *et al* (2008) mediram propriedades mecânicas intrínsecas de monocamadas de grafeno através de nanoindentação em microscópio de força atômica (AFM). Os resultados obtidos, como módulo de Young (E) de 1.0 TPa, resistência de 130 GPa apontam que o grafeno é o material mais forte já medido, embora seja maleável e apresente ductilidade de até 25%. O nanomaterial também apresenta ótima transparência, com absorção de 2,3 % de luz incidente sobre uma monocamada, e reflectância negligenciável (NAIR, 2008). Como suas propriedades ópticas estão fortemente relacionadas às propriedades eletrônicas, mudanças de campo elétrico e variação de portadores de carga geram transições ópticas e foto-respostas ultrarrápidas. Essa característica possibilita a criação de dispositivos optoeletrônicos para comunicação, fotodetectores, sensores, transistores, moduladores, fotovoltaicos e outros (HUANG, 2012; SINGH, 2011; ZHU, 2010). Balandin *et al* (2008) mediram a condutividade térmica de uma monocamada de grafeno suspensa, à temperatura ambiente, e obtiveram valores em torno de  $5000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Já a condutividade térmica medida para o grafeno sobre substrato de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), simulando aplicações práticas, é de aproximadamente,  $600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ainda assim, esse valor é maior do que aqueles para o cobre ( $\sim 385 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) e silício ( $148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), tornando o grafeno uma ótima solução para melhorar a dissipação de calor em eletrônicos e compósitos (SEOL, 2010). Adicionalmente, apresenta uma excepcional área superficial específica teórica de  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$  (HUANG, 2012; ZHU, 2010).

Esse conjunto de propriedades possibilita aplicações de alto desempenho para o grafeno em diversas áreas. Uma das mais promissoras e fomentadas é a de produção de nanocompósitos com grafeno e suas derivações como óxido de grafeno (OG), óxido de

grafeno reduzido (OGR) e grafeno funcionalizado. Essa tendência é confirmada no trabalho de revisão de Hu *et al* (2014), que identificou um crescimento exponencial nas publicações sobre nanocompósitos à base de grafeno e seus derivados químicos, a partir de 2006. Os nanomateriais baseados em grafeno mostraram-se eficazes quando adicionados a diferentes matrizes poliméricas, gerando melhorias não só em propriedades mecânicas, mas também em diversas propriedades funcionais como aumento da condutividade elétrica, da condutividade térmica, da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), redução da permeabilidade à gases e etc. (HU 2014; SINGH, 2011;).

Tang *et al.* (2013) investigaram a influência do processo de dispersão com moinho de bolas planetário nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas em nanocompósitos de resina epóxi/óxido de grafeno reduzido (OGR). Foram produzidas amostras com concentrações de 0,05, 0,10 e 0,20% em peso de (OGR). Os módulos de elasticidade e de flexão aumentaram ligeiramente com as concentrações de OGR, tanto para os compósitos dispersos no moinho de bolas quanto para as amostras não dispersas no moinho. A resistência à tração e à flexão para as concentrações bem dispersas não apresentaram mudanças significativas, enquanto que nas amostras não dispersas houve uma piora significativa. Já a tenacidade à fratura teve um aumento máximo de 24% e 52% para as concentrações com 0,2% mal dispersas e bem dispersas, respectivamente. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos mal dispersos teve uma melhora máxima de 3°C, enquanto que para as amostras bem dispersas o aumento foi de 6,5-11 °C, em comparação com a resina pura. A condutividade elétrica das amostras bem dispersas foi, em média, uma ordem de magnitude maior do que para amostras mal dispersas com a mesma concentração de OGR.

Jojibabu *et al.* (2016) observaram aumento na resistência ao cisalhamento de juntas metálicas coladas com adesivo epóxi, reforçado com nanotubos de carbono e grafeno, em concentrações de 0,2, 0,5, 1,0 e 2,0% em peso. O adesivo reforçado com 1,0 % de nanotubos de carbono apresentou um aumento de até 53% na resistência ao cisalhamento, em comparação com o adesivo puro. Já o adesivo reforçado com grafeno teve um aumento de até 49% na resistência, quando adicionado apenas 0,5% da nanocarga.

Shen *et al.* (2013) investigaram o desempenho tribológico e térmico de nanocompósitos epóxi/óxido de grafeno para concentrações com 0,05, 0,1, 0,2 e 0,5% de OG. A adição de OG resultou em um aumento de mais de 100% no coeficiente de atrito para todas as concentrações, além de uma melhoria de 600 a 700% na resistência à abrasão dos nanocompósitos reforçados, para uma pressão normal de teste de 1 MPa. O aumento na

resistência à abrasão foi atribuído à grande área superficial do OG e à forte adesão e intertravamento na interface OG-epóxi, proporcionados pela superfície rugosa do OG e com funcionalidades como hidroxilas, carboxilas e grupos epóxi. A Tg de todos os nanocompósitos foi maior que para a resina pura, com um aumento máximo de 36 °C para a concentração com 0,05% de OG. No entanto, o valor da Tg para maiores concentrações de OG foi menor que a obtida para 0,05% de OG. Uma possível explicação apresentada para o fenômeno é que os grupos epóxi presentes nas folhas de OG podem ter consumido parte do agente endurecedor, reduzindo assim a densidade de ligações cruzadas na matriz.

No trabalho de T.K. *et al.* (2014), óxido de grafeno reduzido (OGR) e esfoliado via micro-ondas foi adicionado em um sistema resina epóxi (DGEBA), em baixas concentrações mássicas de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0%. O agente de cura utilizado foi o trielileno tetramina (TETA). A concentração de 0,25% foi a que se mostrou mais eficiente, apresentando aumento de 32% na resistência à tração, 103% na resistência ao impacto, 85% na resistência à flexão, 10% no módulo de elasticidade, 65% no módulo de flexão e 63% na tenacidade à fratura, quando em comparação com o epóxi puro. A melhora geral no desempenho mecânico foi atribuída à ótima dispersão do grafeno para essa concentração, permitindo uma transferência de carga efetiva entre matriz/reforço, além da presença de grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos na superfície do grafeno que possibilitaram a formação de ligações covalentes e de hidrogênio com a matriz epóxi. A explicação para o desempenho inferior dos nanocompósitos com maior concentração OGR foi a provável formação de aglomerados que agem como pontos concentradores de tensão e facilitam a propagação de trincas. Além disso, para maiores concentrações de OGR, a formação de ligações entre o OGR e o agente de cura é intensificada, podendo provocar desbalanço estequiométrico entre DGEBA/TETA e consequente redução na densidade de ligações cruzadas.

Guadagno *et al.* (2015) formularam adesivo epóxi estrutural, nanomodificado com grafeno nas concentrações de 0,5, 1,0 e 4,0% em peso, para produzir juntas de tração com aderentes de matriz epóxi. Em comparação com o adesivo epóxi puro, as frações com 0,5, 1,0 e 4,0% de grafeno apresentaram um aumento de 40%, 98,7% e 18%, respectivamente, na resistência à tração. O valor da resistência à tração consideravelmente mais baixo para o adesivo com 4% de grafeno foi atribuído a uma má dispersão da nanocarga na matriz, a qual gerou formação de aglomerados. Já o módulo de elasticidade aumentou ligeiramente com o aumento da concentração de grafeno, exibindo uma melhoria de 9% para a concentração com 4% de grafeno.

Nos últimos anos, o grafeno puro com a estrutura original tem perdido espaço para os seus derivados (variações químicas) em aplicações com compósitos, devido a algumas desvantagens e inconvenientes. Ele apresenta uma difícil dispersão em matrizes poliméricas e tem forte tendência a formar aglomerados. Ainda, devido à sua estrutura molecular pouco reativa e sem grupos funcionais, ele desenvolve apenas fracas forças de ligação com as matrizes, como ligações de van der Waals e empilhamento  $\pi$ - $\pi$  (HU, 2014). Por outro lado, derivados químicos de grafeno como o óxido de grafeno apresentam ótimas condições para serem aplicados em nanocompósitos. Ele pode ser obtido em grandes quantidades, o processo de produção é mais simples e barato, sua esfoliação é mais fácil, apresenta melhor dispersibilidade e possui diferentes grupos funcionais que possibilitam fortes ligações covalentes com a matriz. Adicionalmente, óxidos de grafeno com funcionalidades polares ainda desenvolvem interações eletrostáticas com polímeros polares, muito mais fortes e resistentes que o grafeno puro, além de ligações de hidrogênio. Como resultado, compósitos poliméricos baseados em óxido de grafeno apresentam propriedades mecânicas superiores (HU, 2014).

### 1.3.2.3 Processos de produção do grafeno

Os processos de produção de grafeno podem ser divididos em duas classes: *bottom-up* e *top down*. Na rota *bottom-up*, o grafeno é sintetizado a partir de fontes de carbono em processos como deposição química por vapor (CVD), crescimento epitaxial, redução de monóxido de carbono (CO) e descarga por arco elétrico. No entanto, estes processos não serão detalhados a seguir.

Nos processos *top-down*, o grafeno é obtido a partir da fragmentação da grafite até alcançar uma monocamada ou grau de isolamento desejado. Também é possível obter o grafeno modificado (quimicamente) a partir do óxido de grafite. As técnicas mais comuns são a esfoliação mecânica e esfoliação química. Processos de esfoliação química são mais adequados para a aplicação em nanocompósitos, pois são de fácil aplicação, apresentam bom rendimento, possibilitam a produção de grafeno em larga escala e a matéria-prima utilizada é a grafite, uma commodity barata e abundante na natureza (HUANG *et al.*, 2012).



### **Esfoliação Mecânica**

A esfoliação mecânica foi o método utilizado por Novoselov *et al.* (2004) na obtenção de uma camada de grafeno pela primeira vez. A monocamada de grafeno foi isolada após um repetido processo de esfoliação da grafite pirolítica altamente orientada, utilizando uma fita adesiva. Foram obtidos cerca de 60 dispositivos com uma, duas ou três camadas de grafeno com até 10  $\mu\text{m}$  de largura. Estes dispositivos foram transferidos para substratos de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) para o estudo de propriedades eletrônicas. Após o cruzamento de informações obtidas pela caracterização eletrônica com imagens produzidas por microscópio de força atômica (AFM), pôde ser comprovado o isolamento efetivo da monocamada e a confiabilidade do método. Esse método produz lâminas de grafeno de alta qualidade estrutural e preserva suas propriedades, sendo adequado para pesquisas fundamentais (ZHU, 2010). No entanto, por produzir grafeno de pequena área superficial e a produção ser apenas em pequena escala, esse método não é adequado para aplicação em nanocompósitos (LEE, 2017; SINGH, 2011).

### **Esfoliação Química em fase líquida**

Nos métodos de esfoliação química em fase líquida, dispersões coloidais de grafeno são produzidas a partir da inserção de grafite em uma variedade de solventes. Basicamente, a grafite natural (ou variações como grafite intercalada, óxido de grafite) é adicionada em solvente orgânico ou solução aquosa com surfactantes e, em seguida a mistura é submetida a um banho ultrassônico (sonificação), agitação mecânica e/ou irradiação micro-ondas que promovem a esfoliação da grafite. Alguns solventes, quando em contato com a grafite, têm a capacidade de enfraquecer as interações de van der Waals existentes entre as camadas adjacentes. A sonificação quebra definitivamente as interações entre camadas de grafite, promovendo sua esfoliação e uma dispersão variada de grafeno monocamada e multicamadas. Os aglomerados mais espessos de grafite remanescente podem ser removidos por diferentes técnicas de centrifugação.

A produção de grafeno por esfoliação química em fase líquida é considerada como uma das rotas mais promissoras, pois é um processo simples, escalável e barato, sendo viável para produção industrial. Além disso, permite a utilização de grande variedade de solventes e

produz grafeno com diferentes propriedades e funcionalidades adequadas para uma gama de aplicações (ZHONG, 2015).

Atualmente os principais métodos de esfoliação química em fase líquida são esfoliação em fase líquida da grafite natural e esfoliação em fase líquida da grafite expandida.

#### *Esfoliação em Fase líquida da Grafite Natural*

Dentre os métodos de esfoliação química para obter grafeno, este é o que envolve menos etapas. A grafite natural (em flocos, em pó) pode ser adicionada a uma ampla variedade de solventes orgânicos, solução aquosa ou líquidos iônicos e, posteriormente, a mistura é esfoliada durante a sonificação e centrifugação. Os solventes mais eficientes na dispersão da grafite são aqueles que apresentam tensão ou energia superficial similar à da grafite ( $40 \text{ mJ.m}^{-2}$ ). Quanto mais próximas forem as tensões superficiais do solvente e grafite, menor será a entalpia ( $\Delta H$ ) da mistura. Consequentemente, menor energia e tempo são necessários para promover a esfoliação durante a sonificação (DU, 2013). Uma vantagem deste método é que não necessita de altas temperaturas como na esfoliação da grafite expandida termicamente, e nem do processo de oxidação empregado na esfoliação do óxido de grafite. Logo, o grafeno obtido é praticamente livre de defeitos estruturais, não contém funcionalidades e apresenta propriedades elétricas e eletrônicas muito melhores (CIESIELSKI, 2014).

Alguns solventes comprovadamente eficientes na dispersão da grafite apresentam tensão superficial próxima ou igual à do mineral. É o caso do dimetilformamida (DMF -  $37,1 \text{ mJ.m}^{-2}$ ), n-metil-2-pirrolidona (NMP -  $40 \text{ mJ.m}^{-2}$ ), orto-diclorobezeno (o-DCB -  $37 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) (CIESIELSKI, 2014). No entanto, o rendimento do processo (proporção de grafeno monocamada obtido) ainda é baixo e novas abordagens têm sido utilizadas para melhorar a eficiência, como introdução de substâncias auxiliares e tratamentos térmicos adicionais.

Hernandez *et al.* (2008) relataram uma rota potencial para a produção de grafeno em larga escala, a partir da esfoliação da grafite em n-metil-2-pirrolidona (NMP). Uma concentração de  $0,01 \text{ mg.mL}^{-1}$  foi obtida após um banho ultrassônico de 30 minutos e centrifugação de 90 minutos a 500 rpm. O rendimento inicial de grafeno monocamada foi de 1%, podendo chegar até 12%, com novos processos de dispersão de flocos de grafite remanescentes. A qualidade do grafeno produzido, sem defeitos ou óxidos, foi comprovada por raio-X fotoeletrônico e espectroscopias Raman e de infravermelho (IR).

Zhu e seus colaboradores (2013) produziram grafeno de boa qualidade estrutural, com dispersão estável, através da esfoliação da grafite em fase líquida utilizando o solvente N, N-dimetilformamida (DMF) e pequena fração de água. A mistura passou por banho ultrassônico de 1h em baixa energia e centrifugação a 5000 rpm por 30 minutos, para remoção de grandes partículas.

Alguns sais orgânicos também tem o poder de auxiliar e melhorar a dispersão da grafite durante a esfoliação em fase líquida usando solvente orgânicos. DU et al (2013 (2)) conseguiram aumentar em até 123 vezes a eficiência da esfoliação do pó de grafite natural em solvente dimetilsulfóxido (DMSO), ao adicionar pequena quantidade de citrato de sódio à mistura. Diversas técnicas de caracterização comprovaram que o grafeno resultante tinha de uma a três camadas, indicando excelente esfoliação. Além disso, era livre de defeitos e óxidos, com uma pureza de 99,69% de carbono. No mesmo trabalho, outros sais como tartarato de sódio, tartarato de sódio e potássio, edetato dissódico também foram usados como assistentes de dispersão do solvente, e proporcionaram melhor dispersão ao DMSO.

Apesar de eficientes, os solventes orgânicos apresentam algumas desvantagens: são tóxicos, caros, difíceis de remover após a esfoliação e poucos apresentam alguma biocompatibilidade. Assim, solventes mais ambiental e biologicamente amigáveis têm sido testados. A solução de água e surfactantes vem sendo reportada como meio eficiente para esfoliação de grafite por sonificação. Mesmo a grafite e o grafeno sendo altamente hidrofóbicos, a adição de surfactantes possibilita a dispersão e estabilização da mistura. Os surfactantes atuam reduzindo a tensão superficial da água ( $72,8 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) para valores mais próximos à da grafite, que tornam a esfoliação possível. Os surfactantes também propiciam uma mistura água-grafite mais uniforme, sem a separação das fases e facilitam a sonificação. Porém, a função mais importante dos surfactantes é estabilizar as nanofolhas de grafeno esfoliadas e prevenir a reagregação (DU, 2013).

Smith e colaboradores (2010) analisaram a eficiência de 12 tipos diferentes de surfactantes iônicos e não iônicos na esfoliação de grafite em água. Em todos os casos, o tamanho das folhas e espessura média das camadas de grafeno esfoliado foram os mesmos. No entanto, a concentração de grafeno na suspensão foi significativamente diferente. Foi mostrado que para surfactantes iônicos, a concentração está ligada à barreira de potencial eletroestático. Para surfactantes não iônicos, a concentração está relacionada ao potencial de blindagem estérica ou origens termodinâmicas.

Outros autores também relataram o efeito de surfactantes na esfoliação de grafite em meio aquoso, onde proporcionaram dispersões estáveis de grafeno mono, bicamacadas, ou poucas camadas, com ótima qualidade estrutural (LOTYA, 2009; SAMPATH, 2013, RAMALINGAM, 2013; GAO, 2017). No entanto, uma inconveniente característica dos surfactantes é que são difíceis de serem removidos do grafeno final.

Mais recentemente, diversos trabalhos de pesquisa mostraram que a esfoliação de grafite em água e solventes orgânicos também pode ser assistida por uma gama de polímeros convencionais, como polibutadieno, poli (metil-metacrilato) (PMMA), poli (cloreto de vinila) (PVC), policarbonato (PC), polivinilpirrolidona (PVP), Acetato de celulose (CA) e outros.

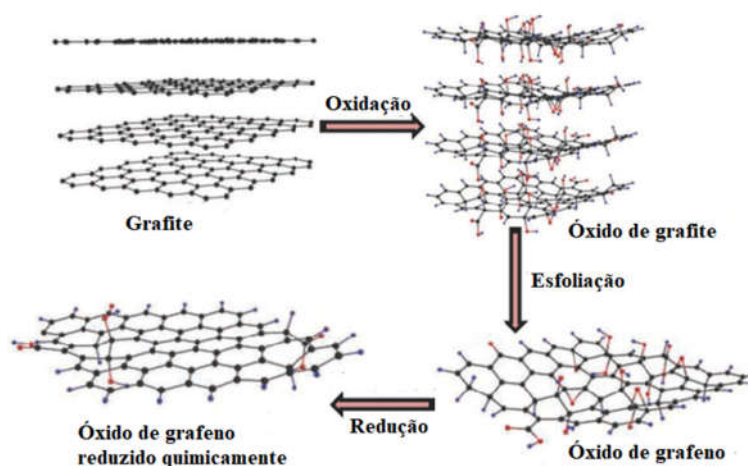
O grafeno obtido por esfoliação direta da grafite nos solventes relatados apresenta boa qualidade estrutura, sendo praticamente livre de defeitos e sem óxidos. Logo, são suscetíveis a aplicações eletrônicas, sensores, capacitores, filmes compósitos condutores, dispositivos fotônicos. Por outro lado, o tamanho das folhas de grafeno é reduzido significativamente durante os processos de sonificação e centrifugação. Logo, o desafio desse método é combinar os melhores promotores de esfoliação com parâmetros adequados para sonificação e centrifugação, para possibilitar a produção de grafeno com boa qualidade e dimensão, com melhor custo-benefício (DU, 2013).

#### *Esfoliação em Fase líquida do Óxido de Grafite*

O presente trabalho utilizou óxido de grafeno reduzido obtido a partir desta técnica de esfoliação. Este processo tem sido objeto de muitas pesquisas, pois mostra um grande potencial de escalabilidade, alto rendimento e, principalmente, excelente dispersibilidade em vários solventes, o que facilita a processabilidade para muitas aplicações (ZHONG *et al.*, 2015). Neste método, basicamente existem três etapas: oxidação – esfoliação – redução, conforme esquema na Figura 16. A grafite passa por um processo de oxidação antes de ser esfoliada. As reações de oxidação rompem as ligações  $\pi$  entre os átomos de carbono, introduzindo uma variedade de funcionalidades químicas à base de oxigênio na superfície das camadas de grafite. Assim, uma parte significativa dos átomos do óxido de grafite passa a ter hibridização  $sp^3$  e, este se torna um material isolante. As funcionalidades aumentam a distância entre camadas adjacentes, enfraquecendo as interações de van der Waals entre elas e facilitando o processo de esfoliação posterior. Além disso, a natureza hidrofílica do óxido de

grafite permite uma esfoliação eficiente em diversos solventes e principalmente em água (COMPTON, 2010).

Figura 16 - Processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido quimicamente



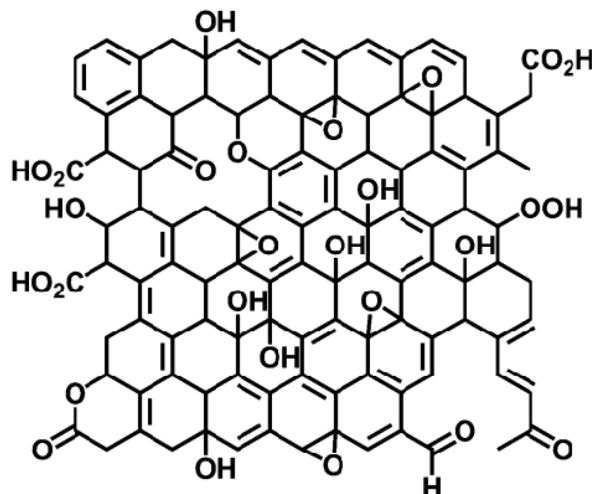
Fonte: TANG, 2014.

As rotas mais comuns para a oxidação da grafite são baseadas nos métodos de Brodie (1859), Staudenmaier (1898) e Hummers (1958), ou algumas variações destes métodos. Todos os três utilizam fortes ácidos e oxidantes. Os dois primeiros métodos utilizam uma combinação de clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para oxidar a grafite, no entanto é gerado gás dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) altamente tóxico e explosivo quando em contato com o ar. O método de Hummers, é o mais utilizado atualmente por ser mais rápido e seguro e, envolve o uso de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado, permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ).

Durante a oxidação, as camadas de grafeno adquirem várias funcionalidades oxigenadas. O plano basal, onde há carbonos  $\text{sp}^3$  hibridizados, apresenta grupos hidroxilas ( $-\text{OH}$ ) e epóxis ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), já as extremidades, com carbono  $\text{sp}^2$ , apresentam predominantemente grupos carbonilas ( $\text{CO}$ ) e carboxilas ( $\text{COOH}$ ). Essas funcionalidades permitem que o óxido de grafite seja prontamente esfoliado por sonificação (ou outros dispositivos mecânicos) e tenha uma dispersão estável em meio aquoso (SINGH, 2011). Diversos modelos de estrutura do óxido de grafeno foram propostos, mas nenhum é unânime. Porém estudos realizados com ressonância magnética nuclear (RMN) revelaram que o modelo proposto por Lerf et al

(1998), representado na Figura 17, é o que mais se assemelha à estrutura do OG. (ZHU, 2010; COMPTON, 2010; SINGH, 2011).

Figura 17 - Modelo de estrutura da folha de óxido de grafeno proposto por Lerf-Klinowski



Fonte: DREYER, 2014.

Os grupos funcionais no óxido de grafeno abrem margem para um vasto campo de aplicações permitindo o desenvolvimento de grafeno-funcionalizado, capaz de exercer várias funções diferentes do grafeno puro, além de materiais baseados em grafeno com excelentes propriedades. (COMPTON, 2010).

O processo de oxidação, além de causar alguns defeitos estruturais e desordens irreversíveis ao grafeno, reduz fortemente suas propriedades elétricas e o transforma em material isolante. O processo de redução química do óxido de grafeno promove o restabelecimento parcial da sua condutividade, ao eliminar parte dos grupos funcionais. Atualmente existem diversos métodos possíveis para a redução do óxido de grafeno, como redução química, redução térmica, redução fototérmica, redução assistida por micro-ondas, redução eletroquímica e hidrotérmica (HU, 2014). Dentre esses, a redução química é a mais versátil, sendo possível o uso de diversos agentes redutores como hidrazina, hidroquinona, borohidreto de sódio, ácido ascórbico (HUANG, 2012). A hidrazina se mostra o melhor agente redutor, pois diferentemente de outros redutores potentes, não reage com água e produz grafeno reduzido de boa qualidade. Ao ser reduzido o grafeno retoma parte de sua tendência à aglomeração, pois novamente se torna hidrofóbico. Ajustando o PH do meio

reagente com amônia, é possível se obter dispersões coloidais bem estáveis em água. Borohidreto de sódio também se mostra eficiente que a hidrazina na redução em meio aquoso. A eliminação dos grupos carboxilas das extremidades é mais efetiva e as propriedades elétricas são superiores (SINGH, 2011).

Apesar de eficientes, os redutores citados acima reduzem as propriedades mecânicas do grafeno, emitem vapores tóxicos e geram impacto econômico. Nesse sentido, diversas outras substâncias vêm sendo aplicadas como agentes redutores de óxido de grafeno, como por exemplo vitamina C, pó de alumínio, açúcar, aminoácidos, até chá verde e microrganismos (LIU, 2014).

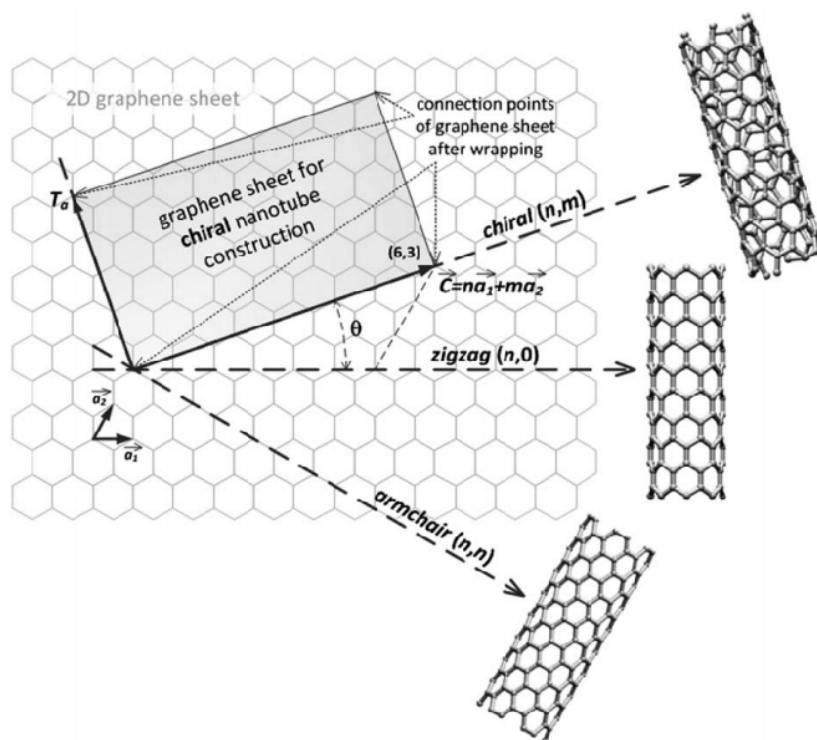
A redução térmica também é uma rota efetiva na produção de grafeno. O óxido de grafite é submetido à uma atmosfera inerte e aquecida a mais de 1000°C durante alguns segundos ou minutos. O aumento rápido de temperatura faz com que os grupos funcionais contendo oxigênio se decomponham, formando gases CO ou CO<sub>2</sub>. Esses gases formam bolsões de grande pressão entre as camadas paralelas do óxido de grafite, provocando a expansão e, conseqüentemente, a esfoliação. Como os grupos funcionais são eliminados no aquecimento, o grafeno readquire parcialmente suas propriedades elétricas e condutoras. No entanto, o grafeno reduzido apresenta tamanho pequeno e estrutura rugosa. Isso acontece porque na decomposição de grupos oxigenados, átomos de carbono também são retirados do plano, dividindo as folhas e tamanhos menores e distorcendo (PEI, 2012).

### 1.3.2.3 Nanotubos de Carbono (NTC)

Nanotubos de carbono são estruturas tubulares, compostas essencialmente por átomos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>, e que apresentam diâmetro nanométrico e comprimento da ordem de micrômetros até centímetros. Sendo assim, são considerados materiais unidimensionais (1D) por apresentarem elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro). A estrutura dos NTC pode ser comparada a uma monocamada de grafeno enrolada, conforme mostra a Figura 18. De acordo com a direção na qual a monocamada é enrolada, três configurações diferentes de NTC podem ser formadas: *armchair*, *zigzag* e *chiral*. Tais variações de configuração influenciam as propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e outras (PRASEK *et al.*, 2011). Por exemplo, a configuração *armchair* confere ao NTC

comportamento metálico, enquanto as configurações zigzag e chiral produzem NTC semicondutor (EATEMADI *et al.*, 2014).

Figura 18 – Variações de construção dos NTC a partir da direção de enrolamento de uma camada de grafeno

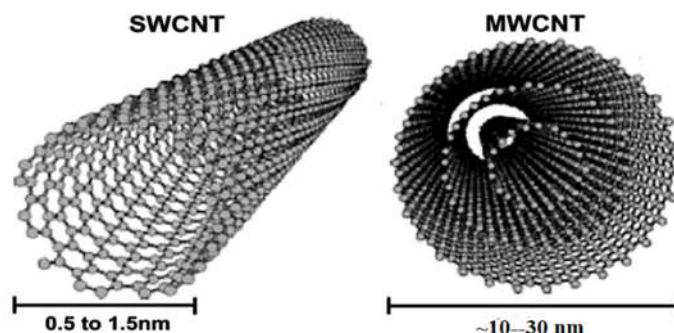


Fonte: PRASEK *et al.*, 2011.

A classificação mais comum para os NTC é baseada no nº de paredes existentes, sendo divididos em nanotubos de carbono de parede única (Single-Wall Carbon Nanotubes – SWCNT) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Multi-Wall Carbon Nanotubes – MWCNT), conforme ilustrado na figura 19. O diâmetro de um SWCNT é de apenas alguns nanômetros (< 3nm), enquanto que para os MWCNT tipicamente varia de 10-30 nm. A distância entre as paredes concêntricas do MWCNT pode varia de 0,34 a 0,39 nm. As propriedades encontradas normalmente são diferentes para SWCNT e MWCNT e variam de acordo com o número de camadas (EATEMADI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014).



Figura 19 – Representação esquemática de nanotubos de carbono de parede única e de paredes múltiplas



Fonte: Adaptado de RIBEIRO, 2017.

Desde o primeiro relato de síntese de MWCNT por Iijima em 1991 e de SWCNT por Iijima & Ichihachi e Bethune *et al.*, em 1993, o nanomaterial rapidamente ganhou atenção da comunidade científica e, até então tem sido amplamente estudado devido às excelentes propriedades que apresenta, assim como o grafeno.

Estudos teóricos e medições experimentais também confirmaram uma resistência à tração de 150-180 GPa e alongamento até a falha de 5-30% para SWCNT (GREEN, 2009). Estudos teóricos e práticos realizados por diferentes técnicas como espectroscopia micro-Raman reportaram um módulo de elasticidade de 2,8-3,6 TPa para SWCNT e 1,7-2,4 TPa para MWCNT. Além disso, o nanotubo de carbono de parede única apresenta condutividade térmica similar à do grafeno e diamante, de cerca de 6000 W/mK e condutividade térmica de até  $10^7$ - $10^8$  S/m. Adicionalmente, apresenta excelentes propriedades ópticas. (MITTAL, 2015). Esse conjunto de características, coloca os nanotubos de carbono como um dos materiais de reforço mais promissores para a produção de compósitos estruturais de alta performance e compósitos multifuncionais (WERNIK & MEGUID, 2014).

Wernik & Meguid (2014) observaram uma melhoria de até 25% no módulo elástico e na resistência à tração de adesivo epóxi sem cargas, ao adicionarem diferentes concentrações (0,5-3,0%) de nanotubos de carbono. A resistência do adesivo à tração, medida pelo *tensile button test*, apresentou um aumento de até 90% em concentração crítica de 1% de NTC. A resistência ao cisalhamento, medida por *double lap shear test* e, à tenacidade à fratura modo I medida por ensaio DCB também aumentaram em até 25%. Para todos os ensaios houve uma concentração crítica variando de 0,5-1,5%, onde se obteve o melhor desempenho. Acima de tais valores o desempenho do adesivo apresentou redução.

Jin e colaboradores (2011) avaliaram propriedades térmicas e mecânicas de matriz epóxi DGEBA, com a inserção de diferentes tipos de MWCNT em concentração de 1% em peso. Foi observado um aumento de até 11° C na temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>). A tenacidade à fratura (K<sub>IC</sub>), medida por flexão em três pontos, apresentou melhora de até 38%. A melhora geral no desempenho foi atribuída à uma eficiente dispersão dos nanotubos na matriz epóxi e à interação interfacial entre os grupos funcionais na superfície dos nanotubos e a matriz.

Kumar *et al.*, (2017) investigaram propriedades mecânicas e anticorrosivas de nanocompósito de matriz epóxi com MWNCT, dispersos pela técnica de ultrassom/impelidor de fluxo axial. As concentrações de MWNCT na matriz avaliadas foram de 0,25, 0,5, 0,75, e 1,0 % em peso. A melhoria mais significativa no desempenho foi observada para a concentração com 0,75 % de MWCNT, apresentando um aumento de 9°C na T<sub>g</sub>, 35% na resistência à tração, 53% na tenacidade. Também foi observado a que superfície de aço revestida com epóxi/0,75 % MWCNT apresentou uma melhoria de 99 % na proteção contra corrosão, quando comparado com o revestimento do epóxi puro.

Estudos mais recentes investigaram o desempenho de sistemas compósitos ternários, onde matrizes epóxis foram aditivados simultaneamente com nanotubos de carbono e cargas inorgânicas de dimensões micrométricas ou nanométricas. Bakhtiar *et al.*, (2016) produziram e caracterizaram mecanicamente 3 tipos de compósitos: resina epóxi/muscovita; resina epóxi/muscovita-NTC onde os NTCs cresceram diretamente sobre as partículas de muscovita através de Deposição Química por Vapor; resina epóxi/muscovita-NTC onde as duas diferentes cargas foram misturadas previamente em moinho de bolas, antes de serem incorporadas à matriz. Para cada um dos 3 tipos de compósitos foram produzidas composições com 1,0, 3,0 e 5,0% em peso de carga. Resultados de ensaios de tração mostraram que ambos os compósitos híbridos epóxi/muscovita-NTC tiveram melhor desempenho do que a matriz epóxi pura e o compósito epóxi/muscovita, especialmente para as concentrações com 5,0% de nanocarga. Foram observados aumentos de até 86% na resistência a tração, 134% no módulo elástico e 14 % na dureza quando em comparação com o epóxi puro. De acordo com os autores, muscovita e NTC agiram em sinergia aumentando a área interfacial com a matriz, o que possibilitou maior desempenho mecânico.

Zeng *et al.*, (2018) estudaram os efeitos mecânicos e térmicos da inserção de um composto híbrido de argila montmorilonita (Mt) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) em matriz epóxi DGEBA com agente de cura a base de amina. Primeiramente os

NTC foram funcionalizados com trietileno-tetramina (TETA) em seguida foram misturados à Mt por processo de banho ultrassônico em proporção Mt:MWCNT = 10:1 . Em seguida, O composto híbrido de nanocargas Mt-MWCNT foi incorporado à matriz através da rota subsequente de agitação magnética, sonificação e passagem em moinho de três rolos. Foram produzidos compósitos com fração de 0,1, 0,3, 0,5 e 0,7% em peso de Mt-MWCNT na matriz epóxi. O melhor desempenho foi obtido para a composição com 0,5% de MT-MWCNT. Para efeito de comparação ainda foram produzidos compósitos binários epóxi/0,5%-Mt e epóxi//0,5%-MWCNT. O compósito ternário apresentou desempenhos mecânico e térmico notavelmente superiores aos compósitos binários e à matriz epóxi pura, com aumento de 43% na resistência à tração, 20,3% no módulo de elasticidade, 21% no alongamento e 10,1 °C na Tg, em comparação ao epóxi puro. De acordo com os autores, a boa interação entre Mt e MWCNT através de reações de troca de cátion possibilitou boa exfoliação da Mt e eficiente dispersão do híbrido de nanocargas na matriz. Além disso, fortes interações covalentes entre grupos amins do MWCNT e a matriz epóxi, permitiram forte adesão interfacial e, conseqüentemente, melhor desempenho.

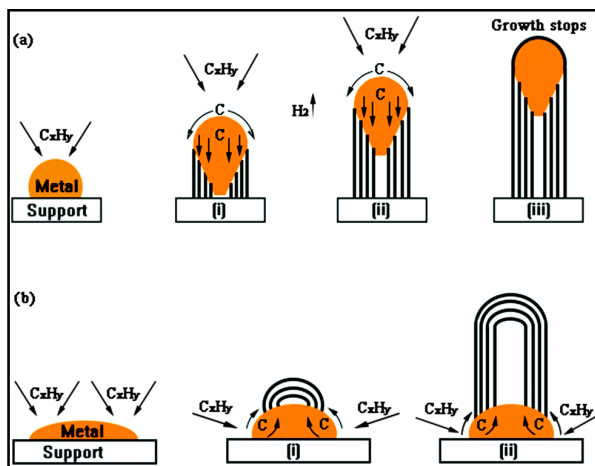
Xiao *et al.*, (2018) produziram compósitos binários epóxi/sílica (SiO<sub>2</sub>) nanométrica e epóxi/MWCNT, além de compósitos ternários epóxis/SiO<sub>2</sub>/MWCNT, onde as fases foram misturadas por processo de sonificação. Os nanocompósitos com SiO<sub>2</sub> foram produzidos nas concentrações de 1,0, 2,0, 3,0 3 4,0 % em peso, enquanto os nanocompósitos epóxi/MWCNT tiveram a inserção de 0,5, 1,0, e 1,5% em peso de MWCNT. Por fim, as composições dos sistemas ternários foram epóxi/0,5%MWCNT/1,0%SiO<sub>2</sub>, epóxi/0,5%MWCNT/3,0%SiO<sub>2</sub> e epóxi/1,0%MWCNT/1,0% SiO<sub>2</sub>. Ensaio mostraram que todos os três sistemas ternários produzidos tiveram desempenho mecânico melhor que todos os sistemas binários e resina epóxi pura. O sistema epóxi/0,5%MWCNT/3,0%SiO<sub>2</sub> apresentou uma resistência à tração 32% maior que o melhor sistema binário e 89% maior que o epóxi puro, resistência à flexão 15% maior que o melhor valor encontrado para os sistemas binários e 60% maior do que o do epóxi puro. Já o módulo elástico foi 20% e 46% maior comparando, respectivamente, com o melhor valor para sistema binário e epóxi puro. Segundo os autores, o melhor desempenho dos sistemas ternários se deve a mecanismos de reforço em sinergia da sílica e MWCNT, como aumento do efeito de deformação microplástica, atenuação da propagação de trincas através da transformação em microtrincas e efeito de arrancamento do MWCNT na matriz em vez de rompimento. Tais mecanismos reduzem os pontos concentradores de tensão na matriz e possibilitam a absorção de mais energia em situações de carregamento mecânico.

#### 1.3.2.4 Processos de produção de Nanotubos de Carbono

As técnicas mais comumente usadas para a produção de nanotubos de carbono geralmente envolvem o uso de fase gasosa como precursora. As principais técnicas utilizadas são ablação a laser, descarga por arco elétrico e deposição química por vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD) (MITTAL *et al.*, 2015; FUJISAWA *et al.*, 2016). As duas primeiras técnicas foram utilizadas inicialmente e requerem altíssimas temperaturas durante o processo. Já na técnica de CVD a produção de NTC é conduzida em temperaturas menores que 800 °C, o que permite um melhor controle do comprimento, diâmetro, alinhamento, pureza, densidade, e orientação dos NTCs, além de economia no consumo de energia. Por esse motivo, esta técnica tem substituído as anteriores (EATEMADI *et al.*, 2014). Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foram produzidos pela técnica de CVD. Logo somente esta será detalhada.

O processo tradicional de síntese dos nanotubos de carbono por CVD consiste na exposição de uma pequena quantidade de pó de metal de transição (Fe, Co, Ni, Mo) a um fluxo gasoso de hidrocarboneto (metano, etileno, acetileno, monóxido de carbono, etc.), dentro de um forno em altas temperaturas. Com o forno a uma temperatura em torno de 1000 °C o hidrocarboneto se decompõe e o carbono em sua maioria no estado elementar se deposita sobre as partículas metálicas, enquanto quase todo hidrogênio é suspenso devido à menor massa específica. Os metais de transição, que possuem elevado ponto de fusão, funcionam como catalisadores do processo. Em seguida, acontece a difusão dos átomos de carbono nas partículas metálicas. Após um tempo definido, o forno é resfriado para temperaturas em torno de 700-800 °C e o carbono começa a precipitar na superfície das partículas metálicas já com a microestrutura hexagonal, característica dos nanotubos de carbono. Em geral, os NTC apresentam dois mecanismos de crescimento, como mostrado na Figura 20. O mecanismo top-growth acontece caso metal e substrato tenham fraca interação entre si. Já o mecanismo base growth ocorre quando há uma forte interação metal-substrato. A formação de SWCNT o MWCNT depende do tamanho das partículas metálicas catalisadoras (YAN, 2015).

Figura 20 - crescimento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas



Legenda: (a) - pela ponta (top Growth); (b) -Crescimento pela base (bottom growth).  
Fonte: YAN, 2015.

Após o tempo necessário para o crescimento dos nanotubos de carbono, o forno é resfriado até a temperatura ambiente e os hidrocarbonetos remanescentes seguem para uma linha de exaustão. Diversos parâmetros influenciam na qualidade, tamanho, rendimento, propriedades e microestrutura do SWCNT ou MWCNT produzidos. Entre eles: tipo de hidrocarboneto usado, fluxo de gás, tempo de difusão do carbono nas partículas metálicas, tamanho e tipo das partículas metálicas, rampa de temperatura utilizada (LIU, 2014). A Figura 21 mostra um típico forno para o processo de CVD.

Figura 21 – Forno de deposição química por vapor (CVD) para produção de NTC e grafeno



Fonte: O autor, 2018.

Diversas outras variações do método CVD também podem produzir nanotubos de carbono, como Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), Laser-Assisted Chemical Vapor Deposition (LACVD), Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition (FCCVD) e outros.

## 2 METODOLOGIA

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar o desempenho térmico, mecânico e propriedades adesivas de adesivo comercial estrutural de base epóxi. O adesivo de alta viscosidade e espatulável, também é usado como primer em conjunto com sistemas de reparo (de material compósito de fibra de vidro + resina de laminação) para superfícies metálicas. De acordo com o fabricante, a principal aplicação para o produto atualmente é na área de reparo de dutos, tubulações e estruturas metálicas em plataformas de petróleo e embarcações em geral. Sendo assim, os processos de produção das nanocargas e procedimentos de mistura entre matriz epóxi e nanocargas, foram definidos levando em consideração a possibilidade e viabilidade para serem replicados em escala industrial. Logo, fatores como rendimento dos processos, valor econômico de material e maquinário para processamento, facilidade de implementação e reprodutibilidade pautaram a metodologia utilizada. Os ensaios para caracterização e procedimentos de produção de CPs foram definidos com base na recomendação técnica RT TMEC 003/08 da Petrobrás. Esta recomendação técnica foi desenvolvida no Laboratório de Adesão e Aderência (LAA) do Instituto Politécnico da UERJ em parceria com o CENPES e define os procedimentos necessários para a qualificação de adesivos usados na área de reparo e de colagem de estruturas metálicas em geral.

Foram utilizados dois lotes diferentes para a produção dos nanocompósitos. O adesivo nomeado como “Lote 1” foi utilizado para produzir nanocompósitos com nanotubos de carbono. O adesivo nomeado “Lote 2” foi utilizado para produzir nanocompósitos com grafeno. A explicação para o fato é que, inicialmente, este trabalho de pesquisa tinha o objetivo de avaliar apenas a inserção de nanotubos de carbono no adesivo epóxi. Porém, no decorrer do projeto, após revisão bibliográfica preliminar sobre o uso potencial do grafeno como nanocarga eficiente para matrizes poliméricas, além da viabilidade de execução de novos ensaios, decidiu-se estender a pesquisa e avaliar mais esta nanocarga no adesivo. Logo, os resultados serão apresentados separadamente e serão comparados com o adesivo do mesmo lote, sem adição de nanocargas.

## 2.1 Materiais

### 2.1.1 Adesivo Epóxi e componentes auxiliares

Neste trabalho, a matriz utilizada foi o adesivo estrutural de base epóxi NVT 201E. O produto é bi componente, com base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e agente de cura de base poliaminas/poliamidas. O produto é fornecido pela empresa NOVATEC. A formulação ainda conta com agente flexibilizante, promotor de aderência, carga inorgânica micrométrica e pigmentos inertes.

As Tabelas 8, 9 e 10 abaixo apresentam algumas informações técnicas fornecidas pelo fabricante sobre o adesivo epóxi.

Tabela 8 – Dados técnicos NVT-201E

Aparência A + B	Massa pastosa escura
Razão de mistura - Peso	100:43
Razão de mistura - Volume	2:1
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,24
Rendimento (kg/m <sup>2</sup> /mm)	1,24

Fonte: O autor, 2018.

Tabela 9 – Informações técnicas de cura do NVT-201E

Temperatura	Tempo de Aplicação	Cura Inicial	Cura Funcional
25 °C	35 min	120 min	24 horas
35 °C	28 min	120 min	24 horas

Fonte: O autor, 2018.

Tabela 10 - Propriedades do NVT-201E Curado.

Parâmetros	Valores
Tensão Máxima - ASTM D638 (MPa)	27,25
Tensão de Cisalhamento - ASTM D1002 (Mpa)	16
Teste de Abrasão - DIN 53516 (% de perda de massa)	0,45
Dureza - ASTM D2240 (Shore D)	60
Perda de Massa - TGA (°C)	>300

Fonte: O autor, 2018.



Para limpeza dos moldes foi utilizada acetona fornecida pela empresa CASA WOLF, com composição: acetona (CAS 67-64-1): 40 - 60 %; Etanol 99 GL (CAS 64-17-5): 40 - 60 %.

### 2.1.2 Produção de nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono utilizados foram nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), produzidos pelo CTNano (Centro de Tecnologia em nanomateriais) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), através do método de Deposição Química por Vapor (CVD). Posteriormente os NTC foram funcionalizados por meio de um tratamento ácido com solução de  $H_2SO_4/HNO_3$  (3:1 por volume). O processo de funcionalização utilizado foi similar ao usado no processo empregado por Castro *et al.* (2017). A lavagem e a separação dos NTC funcionalizados após ataque ácido, foram realizadas pela contínua adição de água deionizada via centrifugação até atingir pH 7; e a secagem foi conduzida em estufa aquecida a  $100^\circ C$  por 8h. O MWCNT funcionalizados apresentam as seguintes características: Pureza dos nanotubos:  $>95\%$  em massa; Contaminantes:  $\sim 2\%$  de Pó catalisador (Fe - Co - Al), Distribuição de diâmetro: 8 a 45 nm; Diâmetro médio: 20 nm; Distribuição de comprimento: 0,5 a 15  $\mu m$ , Comprimento médio: 4,5  $\mu m$ ; Grau de oxidação:  $\sim 9\%$  em massa.

### 2.1.3 Produção de óxido de grafeno reduzido

O grafeno utilizado foi produzido a partir da redução do óxido de grafeno e também foi fornecido pelo CTNano. Inicialmente, a grafite natural foi oxidada utilizando  $H_2SO_4$  e  $KMnO_4$ , através de uma variação do método de Hummers empregado por Viana *et al.* (2015). Em seguida, óxido de grafite foi esfoliado em água deionizada através de sonificação assistida por micro-ondas. O grafeno utilizado apresenta as seguintes características: Pureza:  $> 90\%$ ; Número de camadas: 1 a 10; Dimensões laterais:  $\sim 5 \mu m$ ; Grau de funcionalização:  $< 5\%$  em massa.

## 2.2 Processamento de nanocompósitos adesivo epóxi/nanocargas

Na etapa de processamento dos nanocompósitos quatro composições diferentes foram produzidas: 0,1% e 0,5% em massa de (MWCNT-oxi) foram misturadas com o componente A (base DGEBA) do adesivo “Lote 1” e 0,1% e 0,5% em massa de óxido de grafeno foram misturados com o componente A (base DGEBA) do adesivo “Lote 2”. Inicialmente as frações foram pesadas em balança analítica SHIMADZU AUW220D com resolução de 1 mg. Em seguida, cada composição de epóxi/nanocarga passou por duas etapas de dispersão. Na primeira, um agitador mecânico IKA RW20 digital realizou a pré-mistura das nanocargas na matriz a 1500 rpm durante 15 minutos, apenas para promover a distribuição. Na segunda etapa, para dispersão e homogeneização efetivas, utilizou-se um moinho de rolos EXAKT 80E com calibração eletrônica, três rolos e relação de velocidade de 9:3:1, respectivamente, para os rolos 3,2 e 1. A Figura 22 apresenta as etapas de processamento dos nanocompósitos e a Tabela 11 detalha o roteiro de passadas dos nanocompósitos no moinho de rolos.

Figura 22 – Etapas de processamento dos nanocompósitos



Legenda: (A) balança analítica; (B) - agitador mecânico;  
(C) moinho de rolos.

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 11 – Roteiro de passadas do adesivo epóxi/nanocargas no moinho de rolos

Passada	Velocidade de referência: rolo 3 (frontal) [rmp]	Gap entre rolos 1 e 2 [ $\mu\text{m}$ ]	Gap entre rolos 2 e 3 [ $\mu\text{m}$ ]
1ª passada	150	100	50
2ª passada	150	10	5
3ª passada	300	10	5
4ª passada	300	10	5
5ª passada	300	10	5
6ª passada	300	10	5
7ª passada	300	10	5
8ª passada	300	10	5
9ª passada	300	10	5

Fonte: O autor, 2017.

O componente A de ambos os lotes do adesivo epóxi sem adição de nanocargas também foi passado no moinho de rolos, com o objetivo de garantir a padronização do processo.

### 2.3 Caracterização

Em todos os ensaios de caracterização os valores obtidos para os nanocompósitos foram comparados com os valores de referência do adesivo puro, sem adição de nanocargas.

A caracterização dos nanocompósitos produzidos foi feita através de diferentes ensaios mecânicos, térmicos e morfológicos, levando em consideração as aplicações possíveis para o adesivo. A utilização do adesivo é sugerida pelo fabricante nas seguintes situações: recuperação de dutos, colagem de chapas metálicas, nivelador de superfície, preenchimento de partes desgastadas, vedação de dutos e tanques, colagem de diferentes tipos de materiais, revestimento anticorrosivo. A caracterização mecânica envolveu ensaios de compressão, flexão, tração e cisalhamento de juntas metálicas, a fim de simular diferentes tipos de carregamento aos quais o adesivo estrutural é submetido em aplicações de campo. Na caracterização térmica, o objetivo foi avaliar a variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz com a inserção das nanocargas. A  $T_g$  é um parâmetro importante, que indica a faixa

de temperatura de trabalho na qual o adesivo pode ser usado. Para tal, foram realizados ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMA). O grau de distribuição e dispersão nas nanocargas na matriz foi avaliado através de análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Os ensaios mecânicos de compressão, flexão, tração e cisalhamento de juntas metálicas coladas foram realizados em máquina universal de ensaios SHIMADZU AG-X plus (Figura 23) com capacidade de célula de carga de 100 kN e peso máximo de 800 kg. O software trapezium-X, fornecido pelo fabricante, foi utilizado para o controle do equipamento e aquisição de dados dos ensaios.

Figura 23 – Máquina universal de ensaios mecânicos SHIMADZU AG-X plus.



Fonte: O autor, 2017.

### 2.3.1 Ensaio de compressão

Os corpos de prova foram produzidos e os ensaios de compressão realizados, em conformidade com base na norma - ASTM D 695 – 02a Standard Test Methods for Compressive Properties of Rigid Plastics. Os corpos de prova foram produzidos por aplicação manual em molde de teflon, Figura 24. Primeiramente, as peças componentes dos moldes foram limpas com acetona para retirada de eventuais impurezas. Esperou-se 10 minutos para a evaporação natural da acetona. Após mistura dos componentes A e B do adesivo epóxi por 5 minutos, este foi aplicado nos moldes com auxílio de mini espátulas metálicas. O tempo de

cura nos moldes foi de no mínimo 24 horas. Após esse período os CPs foram desmoldados e acondicionados em estufa em temperatura entre 21-25°C e umidade relativa abaixo de 55% até a realização dos ensaios de compressão.

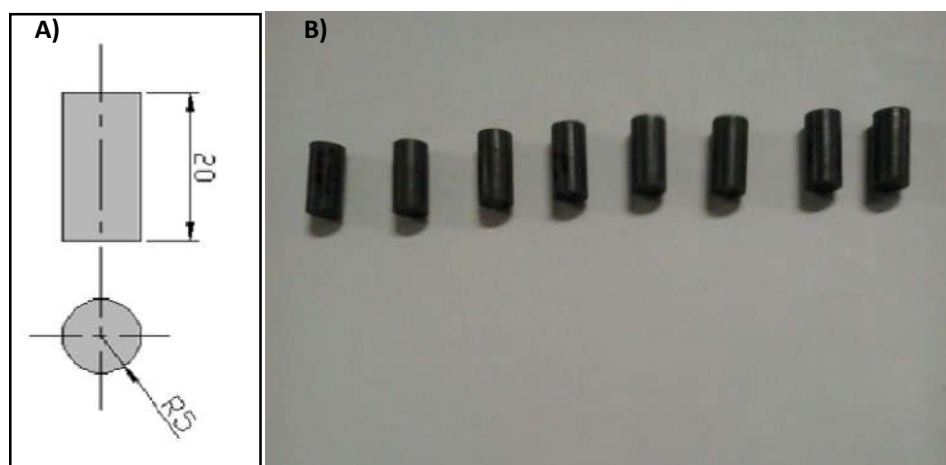
Os ensaios de compressão foram realizados com célula de carga de 100 kN, velocidade de 1,3 mm/min.. Foram ensaiados 8 corpos para cada composição de nanocompósito e adesivo puro.

Figura 24 – Molde de teflon para corpos de prova de ensaio de compressão



Fonte: O autor, 2018.

Figura 25 – Dimensões dos corpos de prova



Legenda: (A) - dimensões dos corpos de prova em mm; (B) - corpos de prova desmoldados  
Fonte: O autor, 2018.

### 2.3.2. Ensaio de flexão

Os ensaios para verificar a resistência e módulo em flexão dos nanocompósitos foram realizados seguindo a norma ASTM D790-10. Os corpos de prova foram produzidos em molde de aço através de aplicação manual, Figura 26. Inicialmente, as peças do molde foram limpas com acetona para eliminação de óleo e impurezas e, separadas para secagem por 10 minutos. Em seguida os componentes A e B do adesivo foram misturados na razão indicada pelo fabricante, por 5 minutos e, este foi aplicado no molde com auxílio de mini espátula metálica. O processo de cura dos corpos de prova no molde foi de no mínimo 24 horas. Após esse período, os CPs foram desmoldados e lixados para eliminação de rebarbas remanescentes. Os CPs prontos foram acondicionados em estufa em temperatura entre 21-25°C e umidade relativa abaixo de 55% até a realização dos ensaios de flexão.

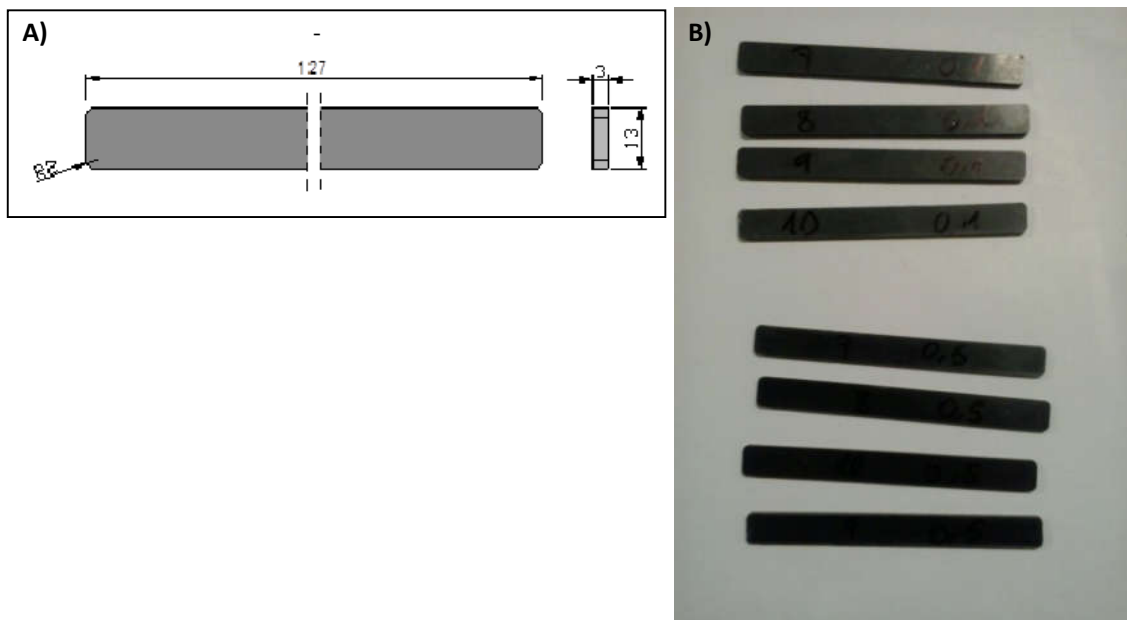
Os ensaios de flexão foram realizados com célula de carga de 100 kN, velocidade de 12 mm/min e vão de 44 mm entre pontos de apoio. Foram ensaiados 6 corpos de prova para cada concentração de nanocompósito e adesivo puro. A Figura 27 apresenta as dimensões dos CPs para o ensaio de flexão e os corpos de prova após o lixamento.

Figura 26 – Etapas de produção de corpos de prova para ensaio de flexão



Fonte: O autor, 2018.

Figura 27 – Dimensões do corpo de prova para ensaio e após lixamento



Legenda: (A) - Dimensões em mm do corpo de prova para ensaio de flexão; (B) - corpos de prova após lixamento.

Fonte: O autor, 2018.

### 2.3.3 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados seguindo a norma - ASTM D 638 – 03 Standard Test Methods for Tensile Properties of Rigid Plastics. Os corpos de prova utilizados no ensaio são do tipo I da norma ASTM D638 e foram produzidos em molde de aço através de aplicação manual. Para esse processo, fez-se a limpeza das peças do molde com acetona e o tempo de espera para evaporação foi de 10 minutos. Em seguida os componentes A e B do adesivo foram misturados conforme proporção indicada pelo fabricante e este foi aplicado no molde com auxílio de mini-espátula. O tempo de cura dos corpos de prova no molde foi de no mínimo 24 horas. Após o período de cura, os CPs foram desmoldados e lixados para eliminação de excesso de material. Os CPs foram acondicionados em estufa em temperatura entre 21-25°C e umidade relativa abaixo de 55% até a realização dos ensaios. A Figura 28 detalha as etapas de aplicação dos nanocompósitos no molde e a Figura 29 apresenta as dimensões dos CPs de tração e os corpos de prova após o lixamento.



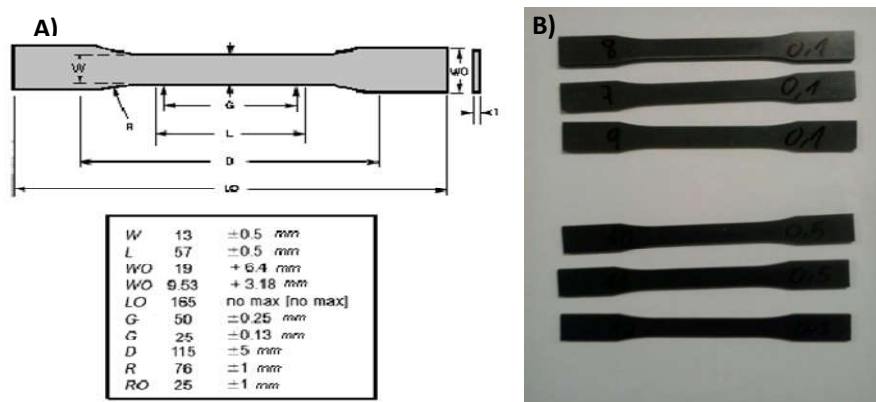
Os ensaios de tração foram realizados com célula de carga de 5 kN e velocidade de 5 mm/min. Foram ensaiados 6 corpos de prova para cada concentração de nanocompósito e para o adesivo puro.

Figura 28 – Etapas de produção de corpos de prova para ensaio de tração



Fonte: O autor, 2017.

Figura 29 – Dimensão do corpo de prova e após lixamento



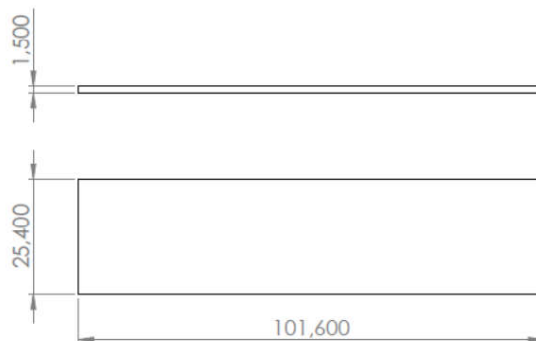
Legenda: (A) - dimensão do corpo de prova em mm; (B) - Corpos de prova após lixamento.  
 Fonte: O autor, 2018.

#### 2.3.4 Ensaio de cisalhamento em juntas metálicas (single-lap-joints)

Foram realizados ensaios de cisalhamento em juntas metálicas simples (single-lap-joints) para o cálculo da tensão cisalhante máxima suportada pelo adesivo. Os corpos de prova foram produzidos em conformidade com a norma ASTM 1002-10 e os procedimentos de colagem foram feitos de acordo com a RT TMEC n°003/08 / PETROBRAS.

Os substratos utilizados apresentam as dimensões informadas na Figura 30 e são provenientes de chapas de aço ASTM A36, laminadas a frio. O processo de corte das chapas foi feito por eletroerosão a fio.

Figura 30 – Dimensões em mm dos substratos metálicos estipuladas pela norma ASTM 1002.



Fonte: QUEIROZ, 2013.

### 2.3.4.1 Tratamento superficial e avaliação da rugosidade

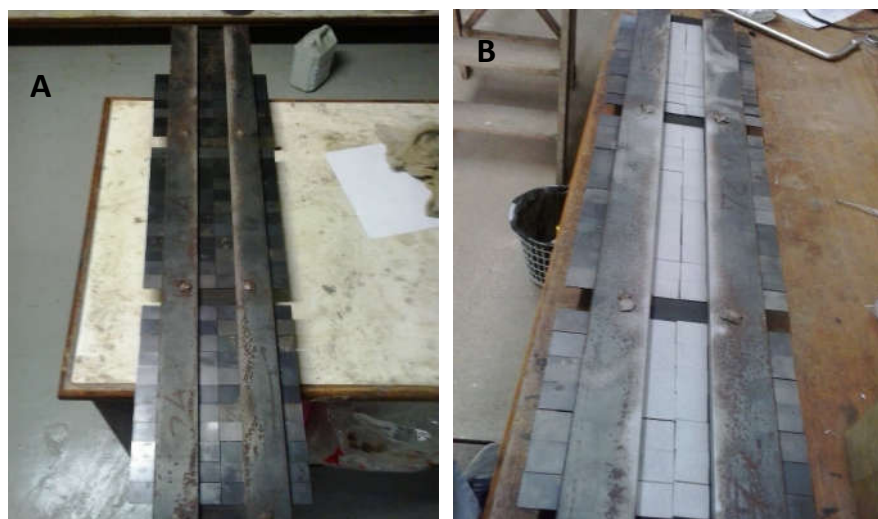
Foi realizado tratamento superficial nas chapas de aço, como recomendado pela RT TMEC nº 003/08. Os substratos metálicos foram jateados em um gabinete de jateamento por sucção COTIJATO SV-1000 (Figura 31), utilizando granalha de aço angular G40. As chapas foram fixadas em gabarito metálico (Figura 32) para que a área jateada fosse uniforme e padronizada. Após o jateamento, as chapas foram inspecionadas visualmente e classificadas com padrão de limpeza Sa3, segundo critérios da norma Petrobrás N-9 – Tratamento de superfícies de aço com jato abrasivo e hidrojateamento.

Figura 31 – Gabinete de jateamento



Fonte: O autor, 2017.

Figura 32 – Chapas metálicas



Legenda: Chapas metálicas (A) - antes do jateamento; (B) - após jateamento.

Fonte: O autor, 2017.

A rugosidade obtida com o jateamento foi analisada com rugosímetro portátil MITUTOYU SJ-301 em 6 chapas escolhidas aleatoriamente, Figura 33. A velocidade de medição foi de 0,5 mm/s, precisão de malha x-y de 200 x 20  $\mu\text{m}$  e área de medição 0,8 mm x 5. O parâmetro de rugosidade considerado foi o  $R_t$ , que representa a distância entre o pico mais alto e o vale mais baixo no perfil de rugosidade.

Figura 33 – Avaliação da rugosidade das chapas com rugosímetro portátil

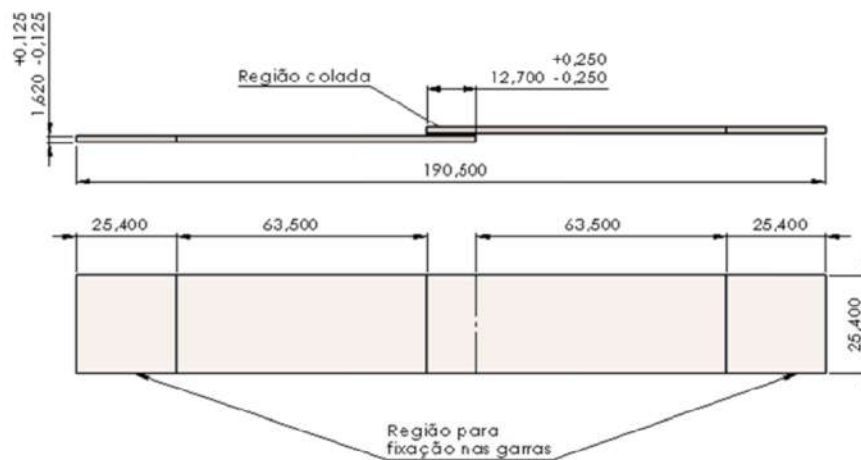


Fonte: O autor, 2017.

#### 2.3.4.2 Colagem das juntas metálicas

Após a análise da rugosidade, as juntas foram coladas com auxílio de um gabarito de placa de aço e pinos guia, projetado para produzir 10 juntas com as dimensões especificadas (figura 34) no item 6.3 da norma ASTM 1002. O batente utilizado possui espessura de 2,0 mm e os substratos de 1,5 mm, o que produziu camada adesiva com espessura teórica de 0,5 mm.

Figura 34 – Forma e dimensão das juntas de cisalhamento single-lap ASTM 1002

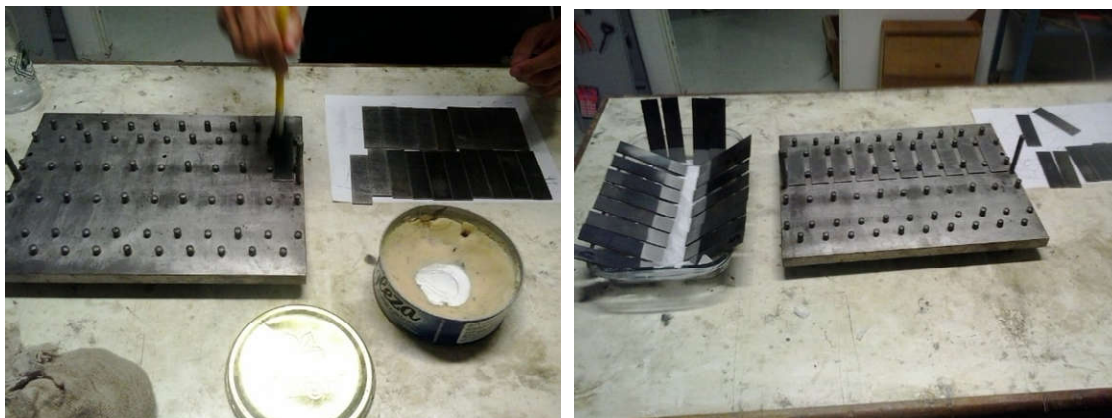


Nota: Dimensões em mm.

Fonte: QUEIROZ, 2013.

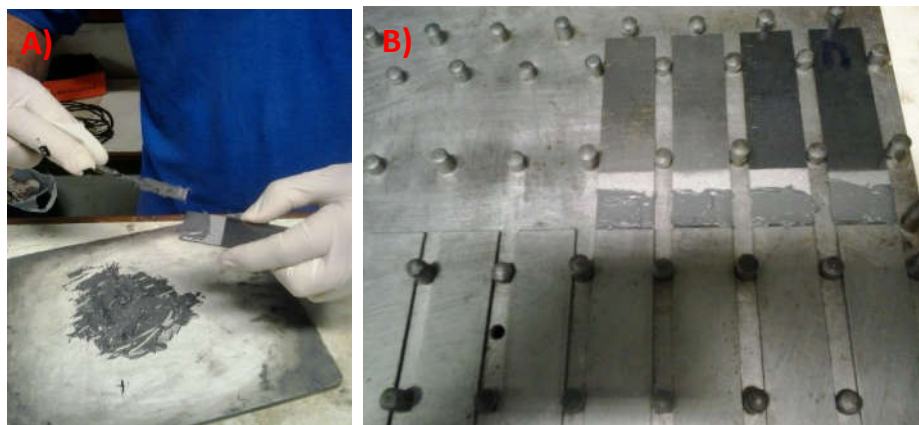
Inicialmente, foi feita a limpeza do gabarito utilizando acetona e utensílios e, após o tempo de evaporação foi aplicada cera desmoldante no gabarito e batentes. Os substratos também foram limpos com acetona para eliminação de poeira e sujeiras eventuais e o tempo de espera para evaporação do solvente foi de 10 minutos (Figura 35). Logo após, os componentes A e B do adesivo foram misturados por 10 minutos na proporção indicada pelo fabricante e aplicados em cada substrato com auxílio de espátula. Em seguida os substratos inferiores foram posicionados no gabarito em alinhamento com os batentes, conforme Figura 36.

Figura 35 – Limpeza e aplicação de desmoldante no gabarito e batentes e limpeza dos substratos com solvente



Fonte: O autor, 2017.

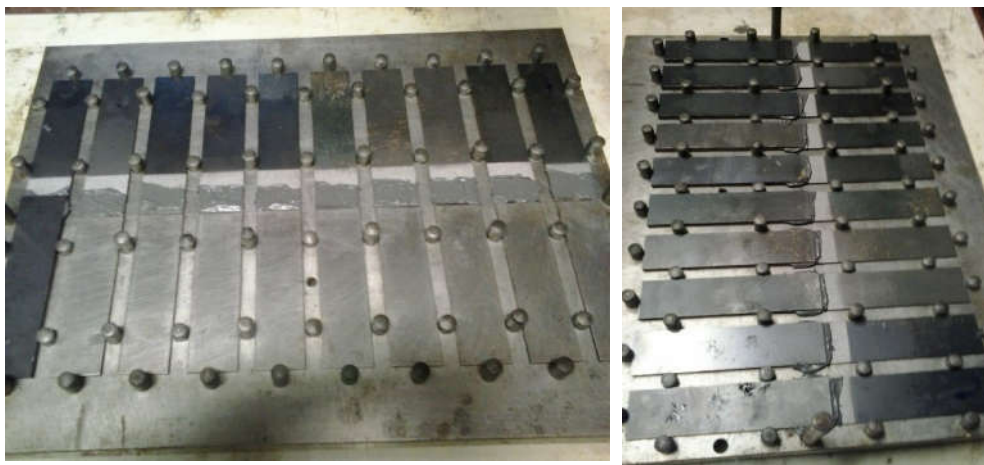
Figura 36 – Aplicação do adesivo e posicionamento dos substratos no gabarito



Legenda: (A) - Aplicação do adesivo nos substratos; (B) posicionamento dos substratos no gabarito.  
Fonte: O autor, 2017.

Após o posicionamento de todos os substratos inferiores, o adesivo foi aplicado nos substratos superiores e, estes foram posicionados no gabarito formando as juntas, como mostrado na figura 37.

Figura 37 – posicionamento dos substratos superiores no gabarito



Fonte: O autor, 2017.

Em seguida, o excesso de adesivo foi removido e batentes superiores foram posicionados sobre os substratos inferiores, como mostrado na Figura 38. Posteriormente, placas de distribuição de carga foram posicionados no gabarito, sobre a região de colagem das juntas. Por fim, as barras contrapeso foram colocadas sobre as placas de distribuição de carga, concluindo a etapa de montagem das juntas, como indicado na Figura 39.

Após a montagem do gabarito com as 10 juntas, este foi colocado em estufa e curado por 24h em temperatura ambiente. Após a cura das juntas, o excesso de adesivo endurecido em torno da região de *overlap* foi retirado utilizando ferramentas apropriadas.

Figura 38 – Remoção do excesso de adesivo e posicionamento dos batentes superiores



Legenda: (A) - Remoção do excesso de adesivo; (B) - posicionamento dos batentes superiores.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 39 – Posicionamento das barras de apoio e contrapesos no gabarito



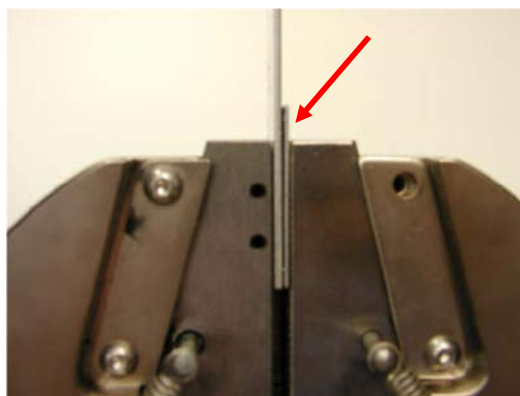
Fonte: O autor, 2017.

Finalizado todo o processo de produção das juntas, estas foram mantidas na estufa em temperatura entre 21-25°C e umidade relativa abaixo de 55%.

#### 2.3.4.3 Ensaio de cisalhamento com as juntas

De acordo com a norma ASTM 1002, o eixo longitudinal do corpo de prova deve coincidir com a direção da força aplicada pela máquina, que passa pela linha de centro da garra. Devido a sobreposição dos substratos na região de overlap das juntas, o eixo longitudinal das juntas perde o alinhamento com a direção da força aplicada, ao ser fixada na garra. Logo, para garantir o alinhamento exato da força aplicada com a linha de centro das garras, uma chapa metálica foi inserida em cada garra e apertada firmemente para evitar deslizamento, conforme mostrado na Figura 40.

Figura 40 – Inserção de chapa metálica em cada garra da máquina de ensaio



Fonte: INSTRON, 2005.

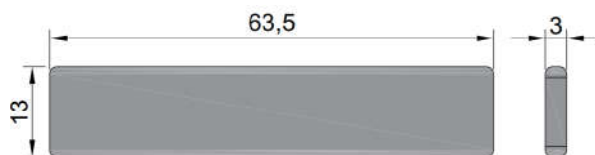
Os ensaios foram realizados utilizando célula de carga de 100 kN, e velocidade de 1.3 mm/min. Foram ensaiados 10 juntas de cisalhamento para cada concentração de nanocompósitos e para o adesivo puro dos lote 1 e 2.



### 2.3.5 Ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA)

Para os ensaios de DMA adotou-se o método *Three-Point Bending* que é regido pela norma ASTM D5023-15. Os corpos de prova, com as dimensões especificadas na Figura 41, foram produzidos em moldes de aço através de aplicação manual do adesivo. O molde em questão, é naturalmente utilizado para produção de CPs de flexão, que apresentam dimensões de 127 x 13 x 3 mm. Assim, cada CP, após ser retirado do molde, foi cortado ao meio com lâmina fina em dispositivo para manter precisão e alinhamento de corte.

Figura 41 – Dimensões em mm dos CPs produzidos para ensaio de DMA



Fonte: O autor, 2018.

No processo de moldagem, primeiramente as peças do molde foram limpas com acetona para retirada de poeira e esperou-se 10 minutos para evaporação do solvente. Em seguida, o molde foi montado conforme Figura 42 e aplicou-se cera desmoldante nos gabaritos a receberem o adesivo. Os componentes A e B do adesivo foram misturados na proporção indicada pelo fabricante, por um período de manipulação de 5 minutos. Então o adesivo foi aplicado no molde com auxílio de mini espátula e o molde fechado com parafusos.

Figura 42 – Etapa de produção de CPs para ensaio de DMA



Fonte: O autor, 2017.

O molde com adesivo foi acondicionado em temperatura ambiente por no mínimo 24h para o processo de cura. Concluída essa etapa, os CPs foram desmoldados, cortados e lixados para retirar rebarbas remanescentes. Os CPs prontos foram mantidos na estufa em temperatura entre 21-25°C e umidade relativa abaixo de 55 % até a realização dos ensaios.

Os ensaios de DMA foram realizados em máquina Netzsch 242E, Figura 43, com fluxo de nitrogênio de 100 ml, frequência de 1 Hz e rampa de aquecimento de 3 °C/min, variando de 0 a 140 °C. Foram produzidos 6 CPs para cada concentração de nanocompósitos.

Figura 43 – Máquina para ensaio de DMA



Fonte: O autor, 2018.

### 2.3.6 Análise de amostras de CPs de tração em MEV

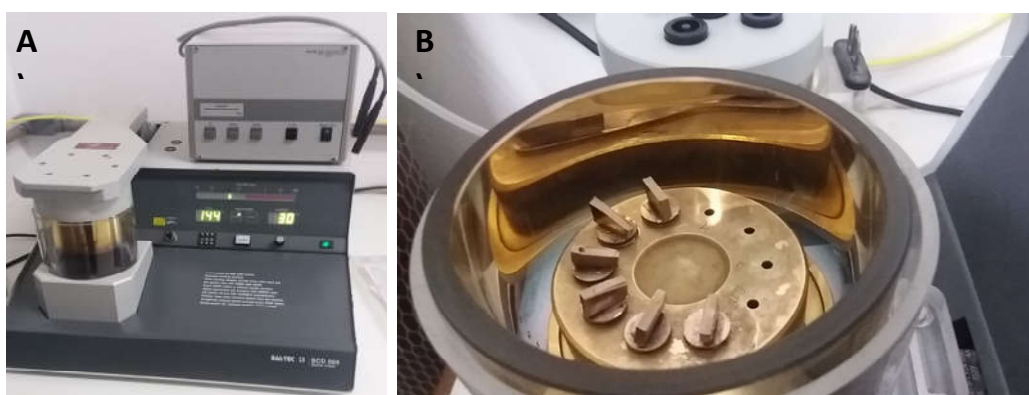
Amostras de CPs de tração para todas as concentrações de nanocompósitos e adesivo puro foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) para avaliação morfológica e da distribuição e dispersão das nanocargas na matriz epóxi. Como o objetivo da análise não era avaliar a região de fratura dos CPs, novas fraturas foram realizadas após imersão em nitrogênio líquido. Dessa forma, as fraturas ocorreram sem plasticidade, como normalmente acontece nos ensaios de tração e assim foi possível analisar de forma mais clara os padrões de dispersão e distribuição das nanocargas.

Primeiramente, pedaços de CPs de tração de cada composição produzida e adesivo original foram imersos por 10 minutos em câmara com nitrogênio líquido a - 110 °C. Em seguida as amostras foram cortadas no tamanho apropriado para análise em MEV, utilizando

guilhotina manual.. Em seguida, as amostras passaram por um processo de recobrimento com pó de ouro, a fim de possibilitar melhor resolução e qualidade das imagens geradas. O equipamento usado para o recobrimento foi sputter coater BALTEC SCD-005 (Figura 44).

As relações texturais das amostras foram determinadas no MEV Hitachi Modelo TM3030 Plus, Figura 45, equipado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax. As amostras foram analisadas nos módulos elétrons secundários, elétrons retroespalhados e EDS.

Figura 44 – Equipamento *sputter coater* para metalização e adesivo



Legenda: (A) - Equipamento sputter coater para metalização de amostras; (B) amostras do adesivo recobertas com pó de ouro.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 45 – MEV utilizado para análises das amostras do adesivo



Fonte: O autor, 2018.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

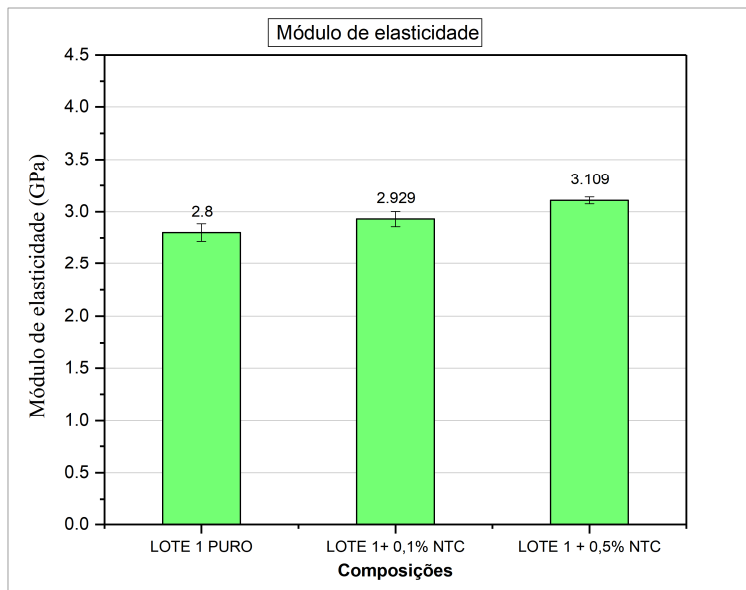
Os resultados que serão apresentados a seguir estão divididos em dois blocos, devido à diferença de lotes de fabricação dos adesivos usados. O adesivo NVT -201E proveniente do lote denominado “*Lote 1*” foi usado para produzir os compósitos epóxi/nanotubos de carbono, nas concentrações de 0,1% e 0,5% em peso de NTC. Já o adesivo NVT -201E proveniente do lote denominado “*Lote 2*” foi utilizado para produzir compósitos epóxi/grafeno nas concentrações de 0,1 e 0,5% em peso de grafeno. Logo os resultados obtidos para os nanocompósitos Lote 1/NTC são comparados com os valores medidos para o adesivo do mesmo lote, sem adição de nanocarga. Da mesma forma, os resultados encontrados para os nanocompósitos Lote 2/grafeno são comparados com os resultados obtidos para o adesivo do lote 2, sem adição de nanocarga. No entanto, é possível fazermos uma comparação qualitativa sobre o desempenho das nanocargas na matriz, avaliando os padrões de comportamento obtidos para NTC e grafeno em um mesmo tipo de ensaio.

#### 3.1 Ensaio Adesivo NVT-201E Lote 1 + Nanotubos de carbono

##### 3.1.1 Ensaio de Compressão

O Gráfico 1, mostra a média dos valores do módulo de compressão obtidos para 8 CPs de cada concentração. É possível notar um aumento ligeiro no módulo elástico para o nanocompósito com 0,1% de NTC e uma melhora mais acentuada para a composição com 0,5% de NTC, em comparação com o adesivo puro. O aumento respectivo de 4,6 e 11,0 % no módulo, pode ser atribuído ao alto módulo de elasticidade dos NTC. A inserção de NTC aumenta a rigidez da matriz epóxi, que tem um módulo elástico muito menor. Logo, a força por unidade de área requerida para promover a deformação elástica é maior.

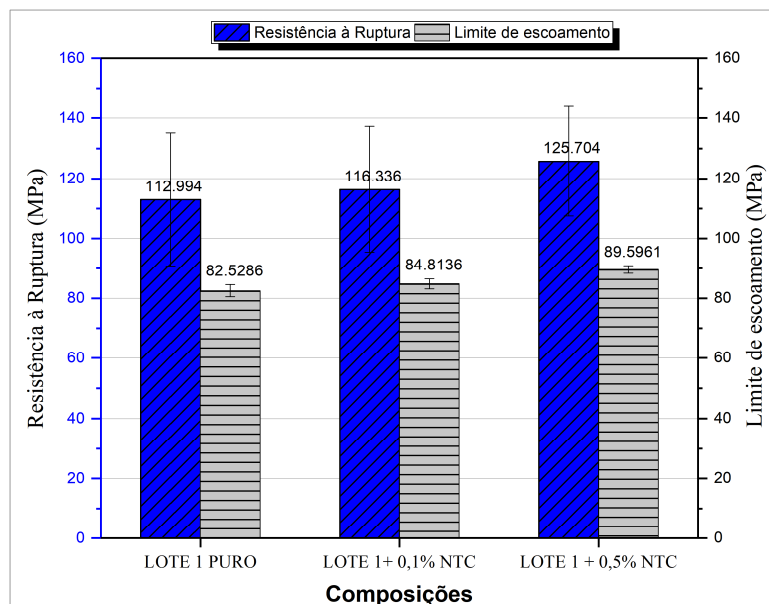
Gráfico 1 – Valores do módulo de elasticidade em compressão - Lote1/NTC



Fonte: O autor, 2018.

No gráfico 2, também se observa uma tendência de melhoria no limite de escoamento e na tensão de ruptura, coerente com o módulo de elasticidade. Novamente, os maiores valores obtidos são para a composição com 0,5% de NTC, indicando que em geral, as propriedades compressivas aumentaram conforme aumentou-se a concentração de NTC. Apesar do aumento relativamente pequeno de 8,6 % no limite de escoamento, o desvio padrão sem sobreposição com o desvio padrão do adesivo puro reforça a eficiência da adição de NTC. A tensão de ruptura média de 125,7 MPa para os nanocompósitos com 0,5% de NTC, comparada com o valor de 112,9 MPa para o adesivo puro, mostra que os NTC também proporcionaram à matriz maior resistência à deformação plástica.

Gráfico 2 – Limite de escoamento e resistência à ruptura em compressão Lote 1/NTC



Fonte: O autor, 2018.

A Tabela 12 sintetiza os valores médios obtidos e desvios padrões para cada concentração de nanocompósito e a variação das propriedades, quando em comparação com a adesivo sem nanocarga fornecido pelo fabricante.

Tabela 12 – Valores médios obtidos por ensaio de compressão do Lote 1/NTC

COMPOSIÇÕES	Módulo de Elasticidade / D. Padrão [GPa]	Comparação com o módulo médio para lote 1 puro (%)	Limite de Escoamento/ D. Padrão [MPa]	Comparação com o L. Escoamento médio do lote 1 puro (%)	Resistência à Ruptura / D. Padrão [MPa]	Comparação com R. à Ruptura média do lote 1 puro (%)
LOTE 1 PURO	2,8 ± 0,084	-----	82.528 ± 2,004	-----	112.994 ± 22,14	-----
LOTE 1 + 0,1 NTC	2.929 ± 0,072	4,6	84.813 ± 1,675	2,7	116.336 ± 20,94	2,95
LOTE 1 + 0,5% NTC	3.109 ± 0,033	11,0	89.596 ± 1,266	8,6	125.704 ± 18,17	11,2

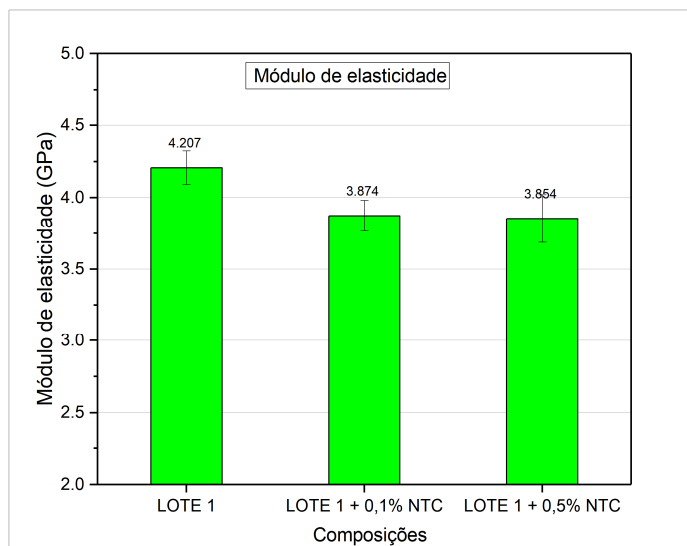
Fonte: O autor, 2018.

### 3.1.2 Ensaio de Flexão

No Gráfico 3, é registrada uma diminuição no valor do módulo de elasticidade ao se adicionar NTC à matriz. Essa tendência de redução no módulo em flexão, contrária à

tendência do módulo em compressão pode ser atribuída à diferença de carregamento aplicado nos ensaios. No teste de compressão a nanocarga atua restringindo o movimento das cadeias moleculares da matriz. Ao passo que no ensaio de flexão, o carregamento normal ao eixo longitudinal do corpo de prova facilita a iniciação e propagação de trincas. Logo, a carga de reforço mesmo sendo em dimensões nanométricas pode atuar como ponto concentrador de tensão e região de iniciação de trincas.

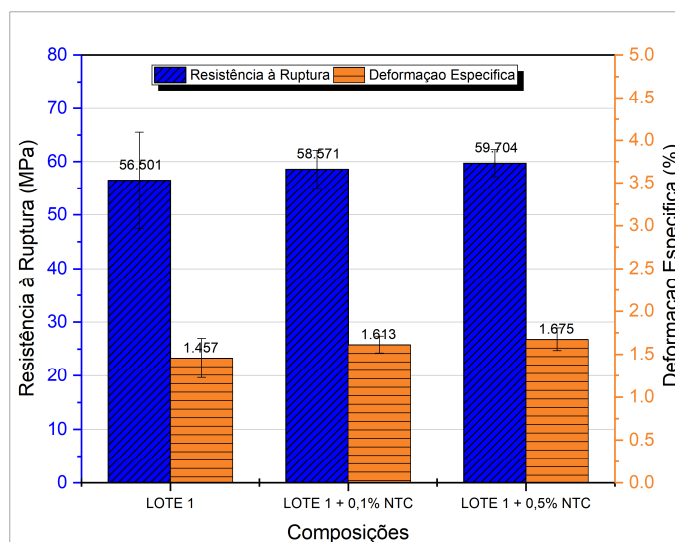
Gráfico 3 – Módulo de elasticidade obtido por ensaio de flexão – Lote1/NTC



Fonte: O autor, 2018.

Analisando o Gráfico 4, é possível observar um aumento ligeiro e gradual na resistência à ruptura e na deformação específica, conforme o aumento da concentração de NTC na matriz epóxi. O nanocompósito com 0,5% de NTC apresentou uma variação de 5,7% na resistência e quase 15% na deformação específica, comparado a adesivo epóxi puro. Adicionalmente, nota-se uma redução gradual no desvio padrão da resistência à ruptura, conforme o aumento da fração de NTC na matriz. Logo a inserção de NTC possibilitou maior confiabilidade e predição do comportamento do material sob carregamento de flexão. Isso indica uma transferência de carga eficiente da matriz para o reforço devido à boa interação interfacial e, grau de dispersão e distribuição satisfatórios do NTC na matriz.

Gráfico 4 – Resistência à ruptura e deformação específica obtidos por ensaio de flexão – Lote1/NTC



Fonte: O autor, 2018.

A Tabela 13 sumariza a média resultados das propriedades mecânicas avaliadas nos ensaios de flexão e a variação dos valores para os nanocompósitos, quando comparados com o adesivo sem NTC.

Tabela 13 – Valores médios de propriedades obtidos nos ensaios de flexão para Lote 1/ NTC

COMPOSIÇÕES	Módulo de Elasticidade / D. Padrão [GPa]	Comparação com o módulo médio para lote 1 puro (%)	Resistência à Ruptura / D. Padrão [MPa]	Comparação com R. à Ruptura média do lote 1 puro (%)	Deformação Específica / D. Padrão [MPa]	Comparação com a Defor. Específica média para o lote 1 puro (%)
LOTE 1 PURO	4.207 ± 0.116	-----	56.501 ± 9.039	-----	1.457 ± 0.23	-----
LOTE 1 + 0,1 NTC	3.874 ± 0.107	- 7,9	58.571 ± 3.555	3,7	1.613 ± 0.097	10,7
LOTE 1 + 0,5% NTC	3.854 ± 0.166	- 8,4	59.704 ± 2.559	5,7	1.675 ± 0.132	14,9

Fonte: O autor, 2018.

### 3.1.3 Ensaio de Tração

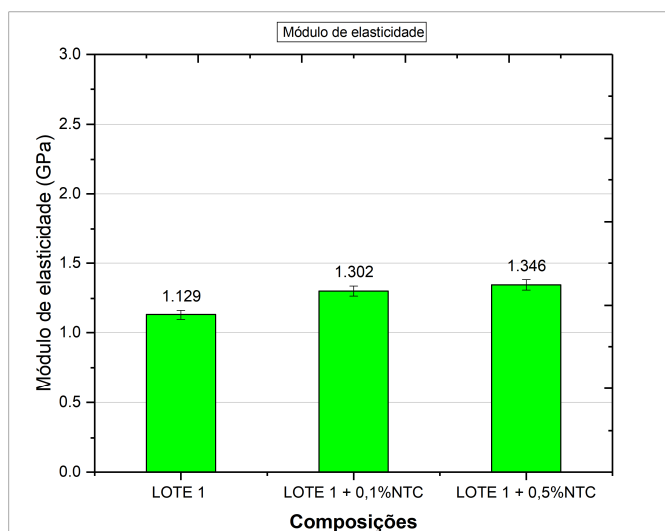
Alguns corpos de prova com concentrações de 0,1 e 0,5% de NTC utilizados nos ensaios de tração apresentaram bolhas consideráveis na região de fratura. Logo, os valores



medidos provavelmente sofreram influência desses defeitos estruturais. O anexo A mostra as fotos da região de falha dos CPs para cada concentração de nanocompósitos produzida e para os adesivos de referência. Os CPs 1 e 6 do nanocompósito epóxi/0,1% NTC, apresentaram valores de resistência à ruptura menores do que a metade do valor médio. Por isso também não foi possível medir o módulo elástico, através da metodologia vigente. Logo, esses CPs foram descartados nos cálculos médios para a concentração com 0,1% de NTC.

Analisando o Gráfico 5, é possível notar um aumento no módulo elástico conforme o aumento de concentração de NTC na matriz epóxi. Houve uma melhoria de 15,3% e 19,2%, respectivamente, para as composições 0,1% NTC e 0,5% NTC. No entanto, não houve grande variação nos valores para as diferentes concentrações de NTC, mostrando que uma fração bem pequena de 0,1 % de NTC na matriz produz efeitos similares a uma fração de 0,5% de NTC.

Gráfico 5 – Módulo de elasticidade medido por ensaio de tração

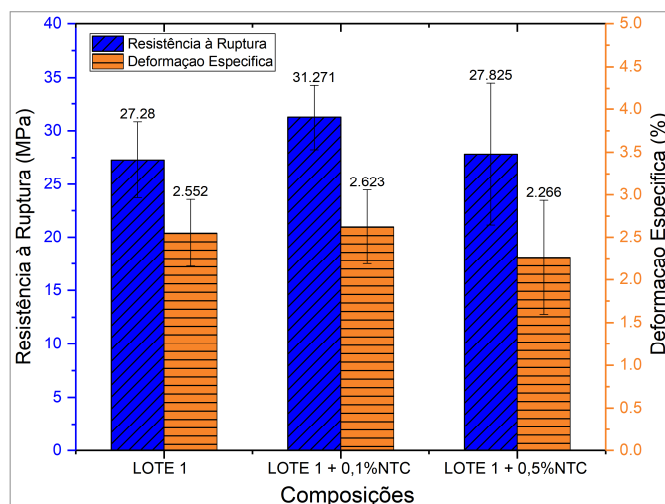


Fonte: O autor, 2018.

No Gráfico 6, nota-se um aumento de 14,6% na resistência à ruptura e variação desprezível da deformação específica, para a composição com 0,1% de NTC. Já o nanocompósito com 0,5% de NTC, não foi eficiente no reforço da matriz, e apresentou aumento desprezível na resistência à ruptura e redução média de 11,2 % na deformação específica. A explicação mais provável para a redução na deformação específica é o aumento do módulo elástico, que aumenta a rigidez da matriz e diminui a capacidade de deformação. Ainda é preciso salientar que os resultados apresentados podem não ser conclusivos, pois a

maioria dos CPs com 0,1 e 0,5 % de NTC apresentou bolhas. A cura de sistemas epóxis é um processo exotérmico e que geralmente libera gases. Provavelmente as bolhas encontradas surgiram durante a etapa de cura.

Gráfico 6 – Resistência à ruptura e deformação específica obtida pelo ensaio de tração – Lote 1/NTC



Fonte: O autor, 2018.

Na tabela 14, são apresentados os valores médios para as propriedades medidas nos ensaios de tração. Em geral, a propriedade mais favorecida pela inserção de NTC na matriz foi o módulo de elasticidade. Esse dado pode ser confirmado ao analisar o pequeno desvio padrão das três composições e a não sobreposição entre eles, no Gráfico 5.

Tabela 14 – Valores médios de propriedades mecânicas obtidos por ensaio de tração - Lote 1/NTC

COMPOSIÇÕES	Módulo de Elasticidade / D. Padrão [GPa]	Comparação com o módulo médio para lote 1 puro (%)	Resistência à Ruptura / D. Padrão [MPa]	Comparação com R. à Ruptura média do lote 1 puro (%)	Deformação Específica / D. Padrão [MPa]	Comparação com a Defor. Específica média para o lote 1 puro (%)
LOTE 1 PURO	1.129 ± 0.036	-----	27.28 ± 3.552	-----	2.552 ± 0.395	-----
LOTE 1 + 0,1 NTC	1.302 ± 0.036	15,3	31.271 ± 3.0323	14,6	2.623 ± 0.438	2,8
LOTE 1 + 0,5% NTC	1.346 ± 0.0381	19,2	27.825 ± 6.671	2	2.266 ± 0.67	- 11,2

Fonte: O autor, 2018.

### 3.1.4 Ensaio de cisalhamento em juntas metálicas (single-lap)

Tabela 14 mostra o valor médio encontrado para o parâmetro de rugosidade  $R_t$  de 06 chapas metálicas. O valor está dentro da faixa de rugosidade admissível pela norma Petrobrás N-9, que é de 50-75  $\mu\text{m}$ .

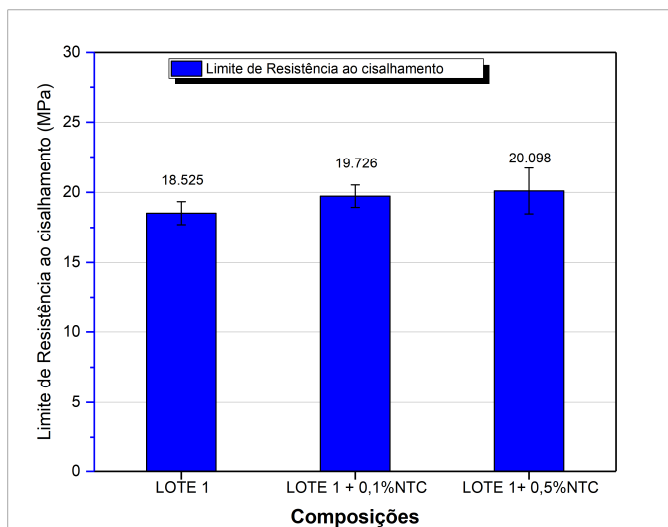
Tabela 14 – Média do parâmetro  $R_t$  rugosidade das chapas para juntas de cisalhamento – Lote 1/NTC

SUBSTRATO	Parâmetro de rugosidade $R_t$ [ $\mu\text{m}$ ]	Desvio padrão [ $\mu\text{m}$ ]
AÇO ASTM A36	59.406	7,467

Fonte: O autor, 2018.

No Gráfico 7, são mostrados os valores médios de tensão de cisalhamento encontrados para juntas coladas com adesivo Lote 1 sem NTC, Lote 1 + NTC. Para cada concentração foram testadas 10 juntas. Analisando os valores médios, percebe-se um aumento pequeno na resistência ao cisalhamento, conforme aumenta a concentração de NTC na matriz. Nenhuma junta colada com adesivo lote 1 puro resistiu a tensões acima de 20 MPa, enquanto que para a concentração com 0,5 % NTC, metade das juntas resistiram a uma tensão de mais de 20 MPa.

Gráfico 7 – Médias de tensão máxima em juntas metálicas obtidas pelo ensaio single-lap – Lote 1/NTC



Fonte: O autor, 2018.

O desvio padrão pequeno, observado para todas as três composições é um bom indicador da eficiência e confiabilidade do processo de tratamento superficial por jateamento. Pois, para juntas coladas com o mesmo adesivo, a principal variável é o grau de interação substrato/adesivo.

O anexo B contém fotos das regiões de juntas após o ensaio de cisalhamento. A classificação de falha adesiva ou coesiva por muitas vezes é uma tarefa complexa, pois é difícil definir a interface exata entre substrato e adesivo. Em muitos casos onde uma falha é classificada como adesiva, há vestígios de adesivo nos vales do perfil de rugosidade (QUIEIROZ, 2013). No entanto, para as juntas coladas com adesivo referência, sem NTC, é possível notar dois padrões de falha adesiva. No primeiro tipo, o adesivo permanece quase totalmente em um dos substratos, enquanto no outro substrato é possível ver a superfície metálica com clareza. No segundo tipo, é possível ver em um mesmo substrato uma faixa adesiva que se estende de um extremo ao outro e parte da superfície metálica.

Já para o nanocompósito adesivo/0,1%NTC, a maioria das juntas apresentou um padrão de falhas que também tendem a ser adesivas. O adesivo permanece em sua grande maioria em apenas um dos substratos, embora seja possível notar vestígios de adesivo no outro substrato, devido ao alto perfil de rugosidade. Nas juntas coladas com adesivo + 0,5% NTC o padrão de falha é mais heterogêneo e pode se observar um misto de falha adesiva e coesiva na maioria das juntas. Esse padrão de falha mais heterogêneo pode explicar a maior variação para o desvio padrão das juntas coladas pelo sistema com 0,5% de NTC.

Na Tabela 15 é apresentado o percentual de variação de tensão máxima suportada pelas juntas com os diferentes adesivos.

Tabela 15 – Valores da tensão máxima em juntas, obtidos pelo ensaio de single lap – Lote 1/NTC

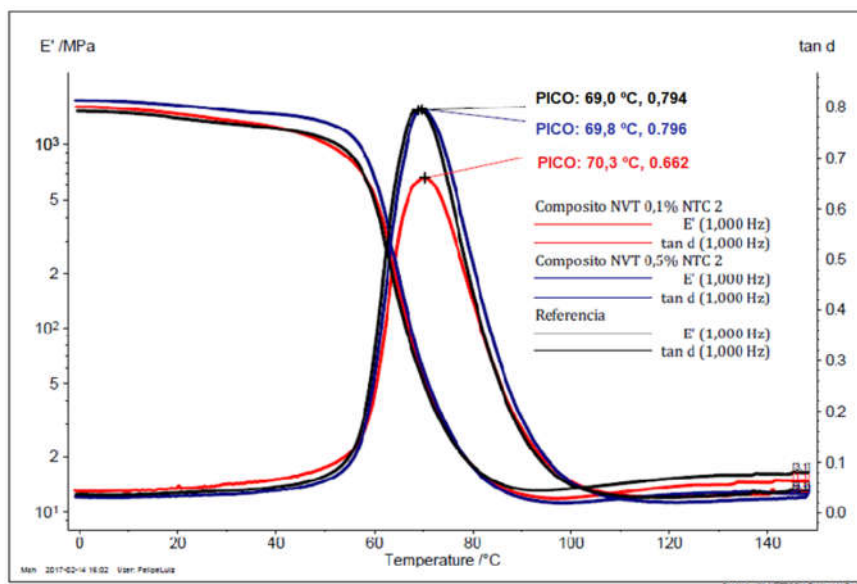
COMPOSIÇÕES	Limite de Resistência ao Cisalhamento [GPa]	Comparação com o L. de Res. Ao Cisalhamento médio para o lote 1 puro (%)
<b>LOTE 1 PURO</b>	18.525 ± 0.816	-----
<b>LOTE 1 + 0,1 NTC</b>	19.726 ± 0.8	6,5
<b>LOTE 1 + 0,5% NTC</b>	20.098 ± 1.631	8,5

Fonte: O autor, 2018.

### 3.1.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

No Gráfico 8, é possível analisar o comportamento termomecânico de CPs das composições lote 1 (nomeado referência), lote 1+ 0,1 %NTC e lote 1+ 0,5 %NTC. Pelas curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ), pode-se observar que o nanocompósito adesivo/0,5% NTC apresentou um desempenho ligeiramente superior ao longo da região vítrea (abaixo de 65°C). Isso representa uma maior capacidade de armazenamento e retenção da energia durante o ciclo e aplicação de carga. No entanto, para temperaturas acima da temperatura de transição vítrea o  $E'$  foi menor do que para as demais composições. A tabela 16 apresenta os resultados do ensaio.

Gráfico 8 – Ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA) – Lote 1/NTC



Fonte: FELIPE, 2017.

Tabela 36 – Resultados do ensaio de DMA – Lote 1/NTC

COMPOSIÇÕES	Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [°C]	Tangente de perda (Tan d)
LOTE 1 PURO	69,0	0,794
LOTE 1 + 0,1 NTC	70,3	0,662
LOTE 1 + 0,5% NTC	69,8	0,796

Fonte: FELIPE, 2017.

O fator de perda ou tangente de perda ( $\tan \delta$ ) é dado pela razão entre o módulo de perda ( $E''$ ) e o módulo de armazenamento ( $E'$ ):

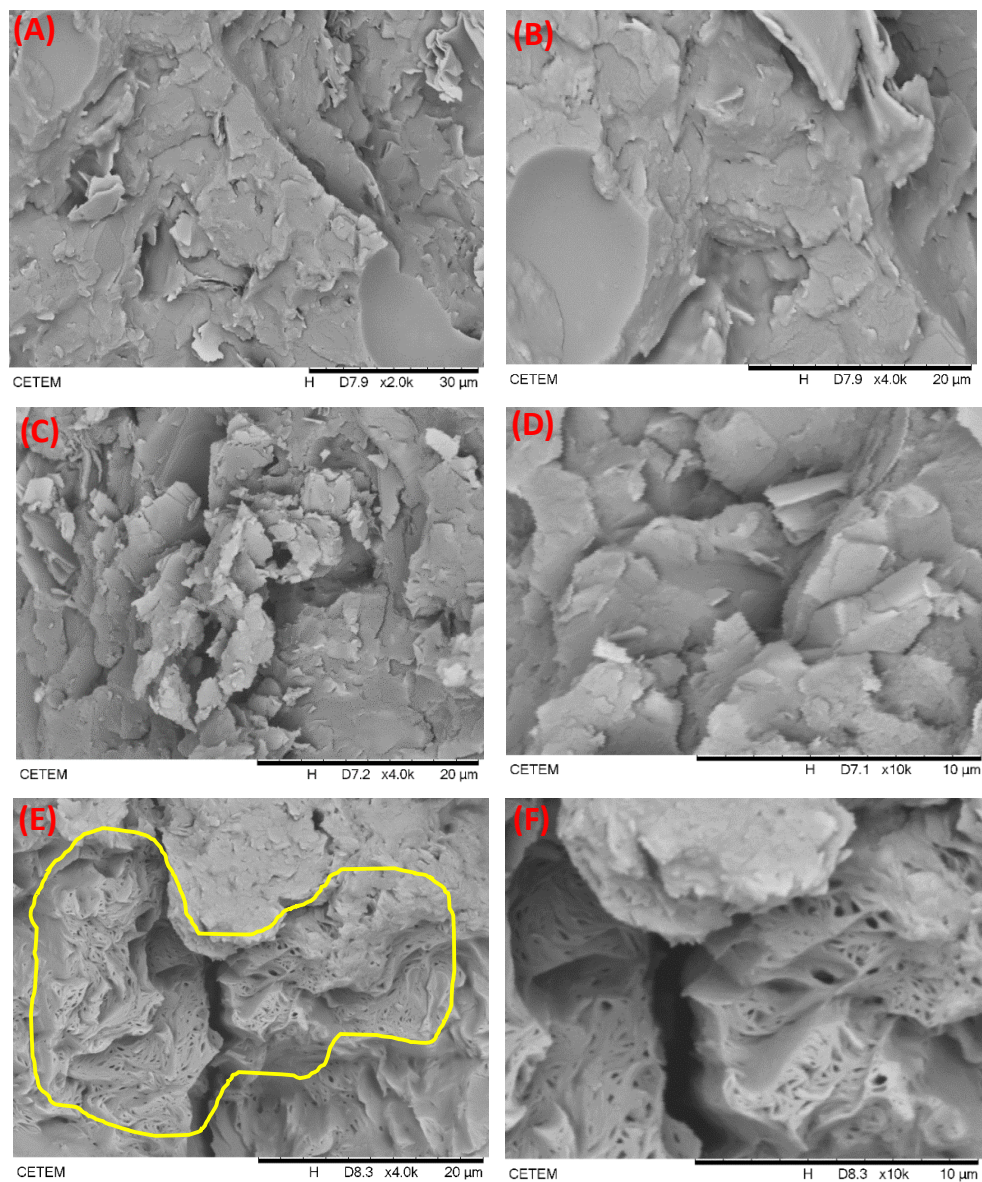
$$\tan \delta = E''/E' \quad (9)$$

O módulo de perda não foi plotado no gráfico para facilitar a análise dos dados. Analisando a intensidade dos picos  $\tan \delta$ , percebe-se que o valor para o nanocompósito com 0,1%NTC foi menor, ou seja, este apresentou maior capacidade de deformação elástica na região de transição vítrea do que as demais composições. Adicionalmente, não foi observado aumento efetivo da  $T_g$  da matriz epóxi, com adição de NTC. Putz *et al.* (2008) também observaram variações na  $T_g$  em torno de 1 °C apenas, ao adicionarem MWCNT nas frações de 0,25 e 0,5% em massa, em sistema de matriz epóxi DGEBA e endurecedor de poliaminas. Os autores sugerem que as fases epóxi e amina, durante a cura, podem segregar próximo à interface com os nanotubos de carbono, de modo que a estequiometria nessa região seja diferente daquela indicada e conseqüentemente a densidade de ligações cruzadas seja alterada. O trabalho mostra ainda que este efeito é mais significativo em compósitos com alta densidade de ligações cruzadas.

### 3.1.6 Análise das amostras dos CPs de tração em MEV

Na Figura 46 a seguir, são apresentadas imagens, obtidas por microscópio eletrônico de varredura, de superfícies de CPs de tração fraturados em nitrogênio líquido. É possível notar uma similaridade entre as microestruturas da região de fratura para o adesivo lote 1 puro (A e B) e o adesivo lote 1 + 0,1% de NTC (C e D). Em ambas as composições observa-se a presença de muitas estruturas planas (microplacas), com pontas agudas e dispostas em diferentes direções. Já nas imagens E e F referentes ao adesivo + 0,5%NTC, é possível observar pontos pretos (contidos na área delimitada em amarelo) da ordem de 1-3  $\mu\text{m}$ . Tais estruturas sugerem a formação de pequenos aglomerados de NTC. No entanto, essa escala de ampliação não permite conclusões definitivas sobre a qualidade de dispersão e distribuição de NTC na matriz epóxi.

Figura 46 – Imagens da superfície de fratura em nitrogênio dos CPs de tração- lote 1



Legenda: (A, B) - fratura do adesivo epóxi puro; (C, D) - adesivo epóxi + 0,1%NTC; (E,F) - adesivo epóxi + 0,5%NTC (E) e (F).

Fonte: O autor, 2018.

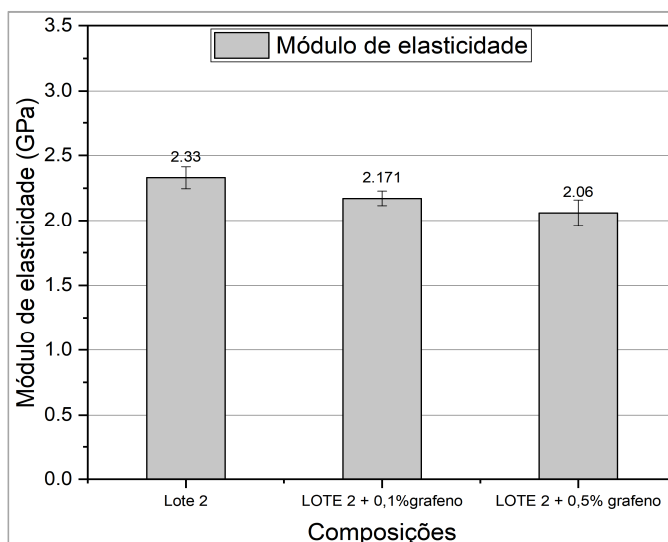
### 3.2 Ensaios Adesivo NVT-201E Lote 2 + Grafeno

#### 3.2.1 Ensaio de compressão

Os Gráficos 9 e 10 a seguir apresentam as médias de propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de compressão, para o adesivo “Lote 2” puro, nanocompósitos lote 2/0,1% grafeno e lote 2/0,5% grafeno. Os valores médios são referentes aos resultados para 8 CPs de cada concentração.

Os adesivos com adição de grafeno apresentaram um decréscimo no módulo de elasticidade em comparação com o adesivo puro, conforme mostrado no Gráfico 9. Respectivamente, 6,8% e 11,6% para as composições com 0,1 e 0,5% de grafeno. Esse comportamento é inverso ao observado para os nanocompósitos com NTC que tiveram aumento gradual do módulo. Assim, conclui-se que a adição de grafeno não foi eficiente para o aumento do módulo elástico do compósito.

Gráfico 9 – Módulo de elasticidade obtido pelo ensaio de compressão para adesivo lote 2/grafeno



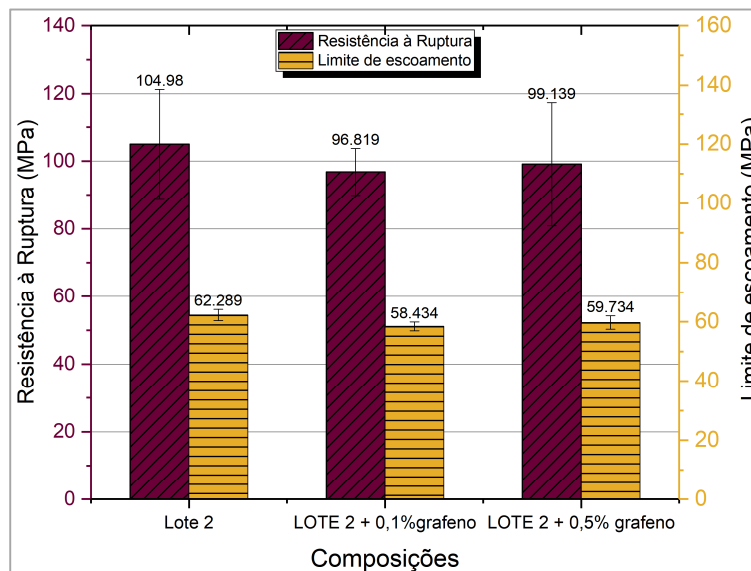
Fonte: O autor, 2018.

Analisando o gráfico 10, também observa-se uma diminuição na resistência à ruptura e no limite de escoamento para as composições com grafeno. Embora as três composições



apresentem valores bem próximos, o compósito com 0,1% de grafeno teve o pior desempenho na média. No entanto, também resultou no menor desvio padrão para ambas as propriedades medidas.

Gráfico 10 – Tensão de resistência à ruptura e limite de escoamento obtidos pelo ensaio de compressão para adesivo lote 2/grafeno



Fonte: O autor, 2018.

De fato, a adição de grafeno não foi eficiente para melhoria do desempenho do adesivo sob carregamento compressivo. Para que haja transferência de carga efetiva da matriz para o reforço, duas condições são fundamentais: boa interação química na interface matriz/reforço e, distribuição e dispersão eficientes da nanocarga na matriz polimérica. Possivelmente, a explicação mais provável é a baixa interação entre matriz e reforço. Pois o nanocompósito com 0,5% de grafeno, com maior probabilidade de aglomeração, ainda apresentou valores médios ligeiramente melhores que a composição com 0,1% de grafeno.

A Tabela 16 sintetiza os valores médios das propriedades obtidas pelo ensaio de compressão e compara o desempenho das composições em relação ao adesivo puro.

Tabela 16 – Valores médios de propriedades medidas por ensaio de compressão para adesivo lote 2/grafeno

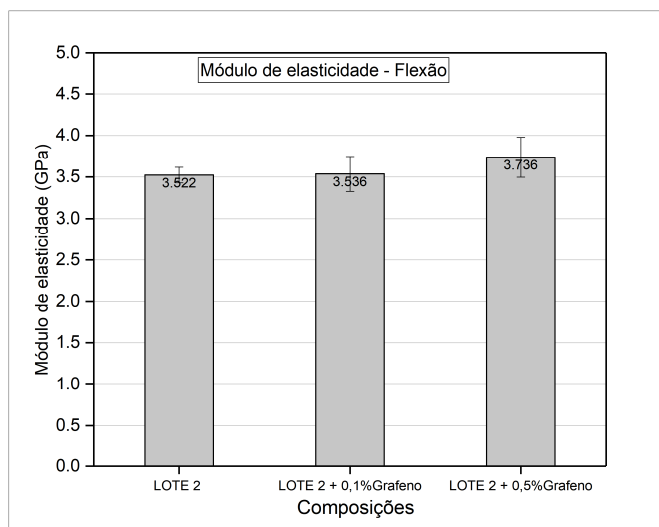
COMPOSIÇÕES	Módulo de Elasticidade / D. Padrão [GPa]	Comparação com o módulo médio para lote 2 puro (%)	Limite de Escoamento/ D. Padrão [MPa]	Comparação com o L. Escoamento médio do lote 2 puro (%)	Resistência à Ruptura / D. Padrão [MPa]	Comparação com R. à Ruptura média do lote 2 puro (%)
<b>LOTE 2 PURO</b>	2.33 ± 0.084	-----	62.289 ± 1.922	-----	104.98 ± 16.305	-----
<b>LOTE 2 + 0,1% Grafeno</b>	2.171 ± 0.056	- 6,8	58.434 ± 1.516	- 6,2	96.819 ± 6.913	- 7,8
<b>LOTE 2 + 0,5% Grafeno</b>	2.06 ± 0.098	- 11,6	59.734 ± 2.246	- 4,1	99.139 ± 18.272	-5,5

Fonte: O autor, 2018.

### 3.2.2 Ensaio de Flexão

O Gráfico 11 apresenta a média de valores do módulo elástico em flexão, obtidos para 6 CPs de cada uma das composições com matriz lote 2 avaliadas. É observado que a inserção de grafeno na matriz não proporcionou aumento satisfatório no módulo de elasticidade. A concentração com 0,1% de grafeno teve variação desprezível e a inserção de 0,5% de grafeno proporcionou um pequeno aumento de 6%.

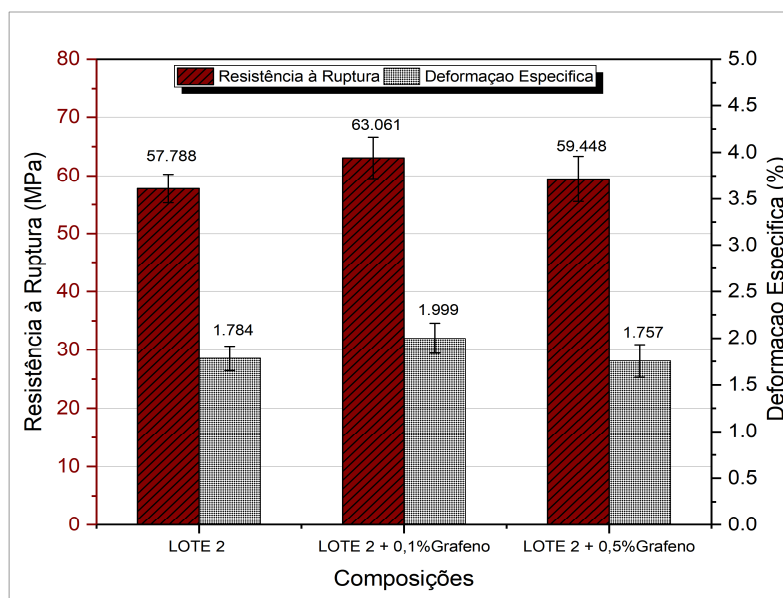
Gráfico 11 – Módulo de elasticidade obtido por ensaio de flexão para o lote 2/grafeno



Fonte: O autor, 2018.

Os resultados de resistência à ruptura e deformação específica médios são apresentados no Gráfico 12. O adesivo com 0,1% de grafeno apresentou resultados ligeiramente melhores comparado com as outras composições. Houve um aumento em torno de 9% para a resistência à ruptura e acréscimo de 12% na deformação específica, quando em comparação com o adesivo puro. Já a composição com 0,5% de grafeno apresentou variação desprezível de resistência e deformação específica.

Gráfico 12 – valores médios obtidos para resistência à ruptura e deformação específica por ensaio de flexão para lote 2/grafeno.



Fonte: O autor, 2018.

Adicionalmente, percebe-se que o desvio padrão das três propriedades avaliadas foi menor para o adesivo puro e maior para a concentração de 0,5 % de grafeno. Esse aumento nos desvios padrões diretamente proporcional à concentração de grafeno também sugere uma dispersão ineficiente da nanocarga na matriz, criando pontos concentradores de tensões, por onde iniciam as trincas. Na Tabela 17 são mostrados os valores médios das propriedades medidas no ensaio de flexão e a variação em comparação ao adesivo puro.

Tabela 17 – Valores médios das propriedades mecânicas medidas por ensaio de flexão para adesivo lote 2/grafeno

COMPOSIÇÕES	Módulo de Elasticidade / D. Padrão [GPa]	Comparação com o módulo médio para lote 2 puro (%)	Resistência à Ruptura / D. Padrão [MPa]	Comparação com R. à Ruptura média do lote 2 puro (%)	Deformação Específica / D. Padrão [MPa]	Comparação com a Defor. Específica média para o lote 2 puro (%)
<b>LOTE 2</b>	3.522 ± 0.093	-----	57.788 ± 2.465	-----	1.784 ± 0.132	-----
<b>LOTE 2 + 0,1% Grafeno</b>	3.536 ± 0.209	0,4	63.061 ± 3.518	9,1	1.999 ± 0.161	12,0
<b>LOTE 2 + 0,5% Grafeno</b>	3.736 ± 0.241	6,0	59.448 ± 3.887	2,9	1.757 ± 0.176	- 1,5

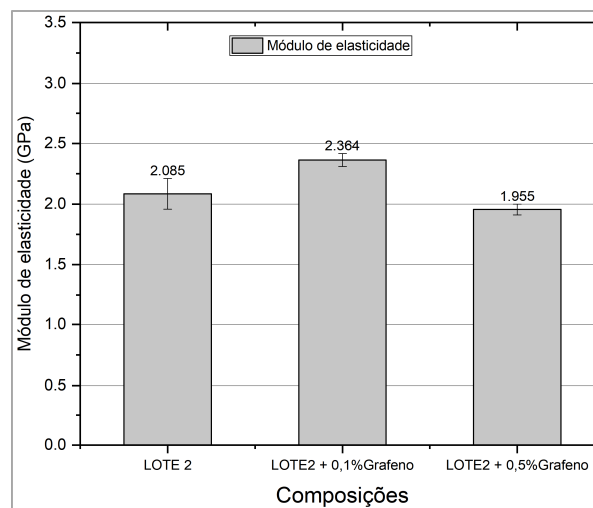
Fonte: O autor, 2018.

### 3.2.3 Ensaio de Tração

A exemplo dos corpos de prova de tração para o sistema adesivo lote1/NTC, os CPs de tração do adesivo puro lote 2 e sistema lote 2/grafeno também apresentaram bolhas consideráveis na região de fratura. Mesmo assim, todos os CPs de cada composição foram considerados para o cálculo de valor médio das propriedades.

Os valores do módulo de elasticidade obtidos por ensaio de tração das composições de adesivo lote 2, são mostrados no Gráfico 13. O valor do módulo elástico de 2,364 GPa para a concentração com 0,1 % de grafeno representa um aumento de 13,4 %, comparado com o módulo para o adesivo puro. De forma inversa, houve um ligeiro decréscimo, menor que 5%, no módulo médio para a concentração de 0,5% de grafeno. O desempenho inferior para essa concentração, pode indicar uma saturação da matriz com excesso de grafeno e uma dispersão insatisfatória.

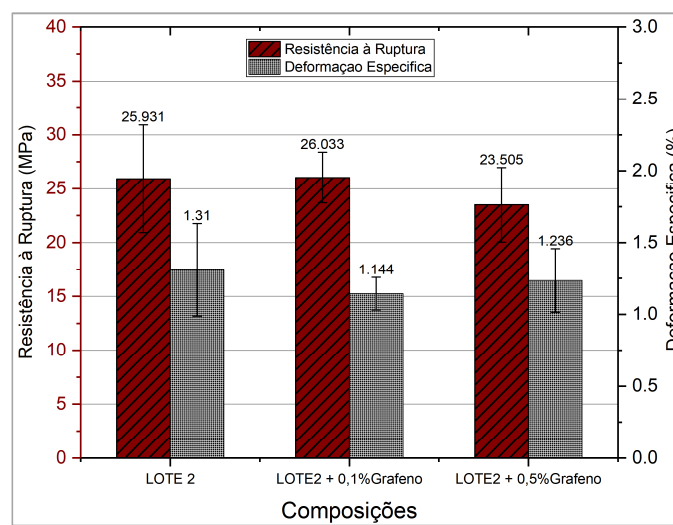
Gráfico 13 – Módulo de elasticidade obtido pelo ensaio de tração para adesivo lote 2/grafeno



Fonte: O autor, 2018.

Analisando o Gráfico 14, os valores médios para resistência à ruptura do adesivo puro e do adesivo com 0,1% de grafeno são idênticos, apesar de um desvio padrão bem superior para o primeiro. A menor deformação específica foi encontrada para o adesivo/0,1% grafeno, naturalmente por causa do seu maior módulo elástico. Já o compósito com 0,5% de grafeno apresentou a menor resistência à ruptura, quase 10% abaixo da medida para o adesivo puro.

Gráfico 14 – Resistência à ruptura e deformação específica obtidos pelo ensaio de tração



Fonte: O autor, 2018.

A Tabela 18 sintetiza a média dos resultados gerados nos ensaios de tração e fornece uma comparação dos valores em relação ao adesivo puro, sem grafeno. Ao comparar os valores para as três composições, tem-se que a adição de grafeno nas quantidades de 0,1 ou 0,5%, não foi eficiente na melhoria do desempenho do adesivo sob tensão de tração. No entanto, é difícil chegar a conclusões quantitativas precisas, devido aos altos desvios padrões encontrados e à presença de bolhas na região de fratura dos CPs de todas as três composições.

Tabela 18 – Valores médios de propriedades obtidas pelo ensaio de tração para adesivo lote 2/grafeno

COMPOSIÇÕES	Módulo de Elasticidade / D. Padrão [GPa]	Comparação com o módulo médio para lote 2 puro (%)	Resistência à Ruptura / D. Padrão [MPa]	Comparação com R. à Ruptura média do lote 2 puro (%)	Deformação Específica / D. Padrão [MPa]	Comparação com a Defor. Específica média para o lote 2 puro (%)
<b>LOTE 2 PURO</b>	2.085 ± 0.127	-----	25.931 ± 5.001	-----	1.31 ± 0.322	-----
<b>LOTE 2 + 0,1% Grafeno</b>	2.364 ± 0.053	13,4	26.033 ± 2.356	0,4	1.144 ± 0.114	- 12,6
<b>LOTE 2 + 0,5% Grafeno</b>	1.955 ± 0.044	- 4,3	23.505 ± 3.461	- 9,3	1.236 ± 0.222	-5,6

Fonte: O autor, 2018.

### 3.2.4 Ensaio de cisalhamento em juntas metálicas (single-lap)

A tabela 19 mostra o valor médio encontrado para o parâmetro de rugosidade  $R_t$  de 06 chapas metálicas. O valor está dentro da faixa de rugosidade admissível pela norma Petrobrás N-9, que é de 50-75  $\mu\text{m}$ .

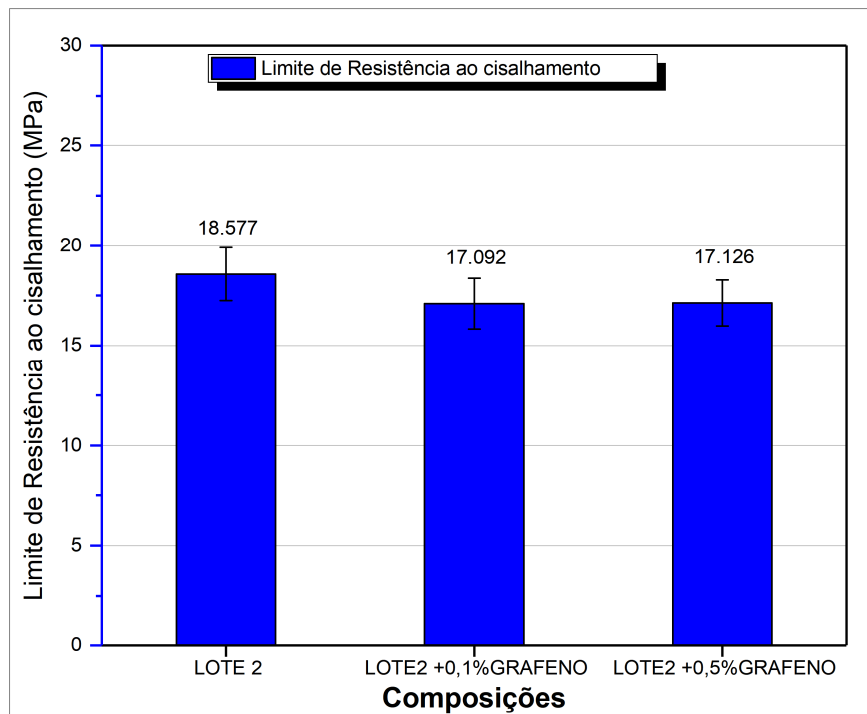
Tabela 19 – Média do parâmetro  $R_t$  rugosidade das chapas para juntas de cisalhamento – Lote 2/grafeno

SUBSTRATO	Parâmetro de rugosidade $R_t$ [ $\mu\text{m}$ ]	Desvio padrão [ $\mu\text{m}$ ]
<b>AÇO ASTM A36</b>	61,65	8,616

Fonte: O autor, 2018.

Os valores médios para o limite de resistência ao cisalhamento de juntas metálicas coladas com adesivos lote 2 puro, lote 2 + 0,1% grafeno e lote 2 + 0,5% de grafeno são apresentados no gráfico 15. A inserção de grafeno nas duas concentrações diferentes reduziu a o limite de resistência ao cisalhamento das juntas em cerca de 8%.

Gráfico 15 – Média de tensões máximas obtidas pelo ensaio single-lap em juntas metálicas coladas com adesivo lote 2/grafeno



Fonte: O autor, 2018.

Esse padrão de redução na resistência das juntas coladas com adesivo/grafeno contrasta com o padrão encontrado para os sistemas adesivo/NTC, que possibilitaram aumentos na resistência das juntas. A tabela 20, sintetiza os valores de resistência das juntas coladas com as composições do adesivo lote 2.

Tabela 20 – Valores da tensão máxima em juntas, obtidos pelo ensaio de single lap – Lote 2/grafeno

COMPOSIÇÕES	Limite de Resistência ao Cisalhamento [GPa]	Comparação com o L. de Res. ao cisalhamento médio para o lote 1 puro (%)
<b>LOTE 2 PURO</b>	18.577 ± 1.335	-----
<b>LOTE 2 + 0,1 grafeno</b>	17.092 ± 1.274	- 8,0
<b>LOTE 2 + 0,5% grafeno</b>	17.126 ± 1.159	- 7,8

Fonte: O autor, 2018.

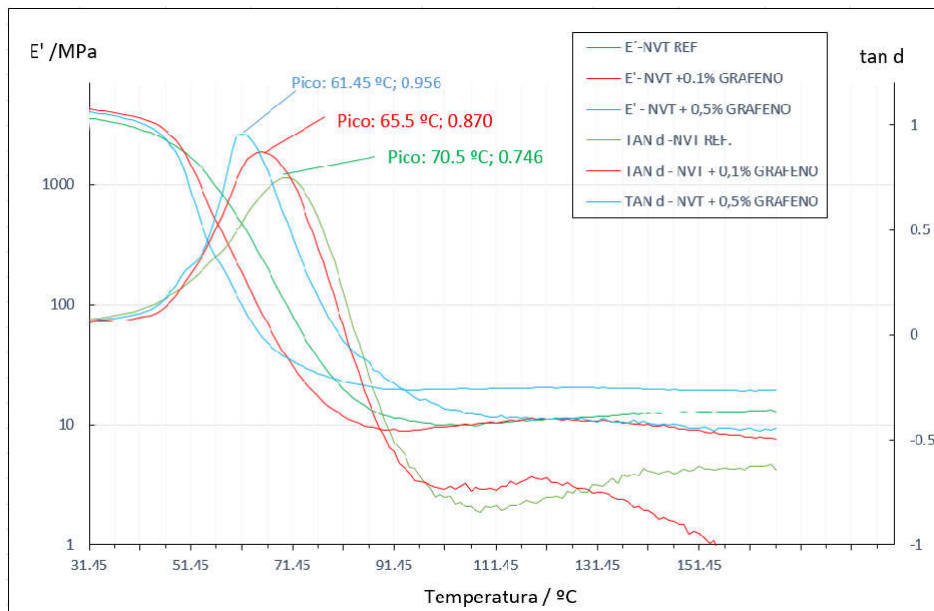
### 3.2.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O Gráfico 16, mostra o comportamento termomecânico e propriedades viscoelásticas para as composições lote 2, lote 2 + 0,1%grafeno e lote 2 + 0,5%grafeno. Analisando as curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ), é observado que a partir do início da região de transição vítrea o adesivo puro (NVT REF.) apresenta melhor desempenho. Isso se traduz em maior capacidade para absorver e reter energia durante o ciclo de carga aplicada e, conseqüentemente, em uma temperatura de transição vítrea maior. Dentre todas as composições, o pior desempenho é registrado para o compósito com 0,5% de grafeno, com uma  $T_g$  quase 10°C abaixo do valor para o adesivo puro.

Uma nanocarga pode promover o aumento da  $T_g$  de uma matriz polimérica, ao restringir o movimento das cadeias macromoleculares da matriz, pois o material se torna mais rígido. Ou quando há uma forte interação interfacial entre nanocarga e matriz, que permite uma transferência de carga eficiente. Toda via, em diversos polímeros termoplásticos, a inserção de nanocarga pode prejudicar a reticulação da matriz. Logo, o processo de cura pode ser deficiente e influenciará diretamente no desempenho termomecânico. O perfil das curvas no Gráfico 16 indica que o grafeno não promoveu tais mecanismos e o aumento de sua concentração diminuiu a resistência da matriz.



Gráfico 16 – ensaio de DMA para adesivo lote 2 puro e composições lote 2/grafeno



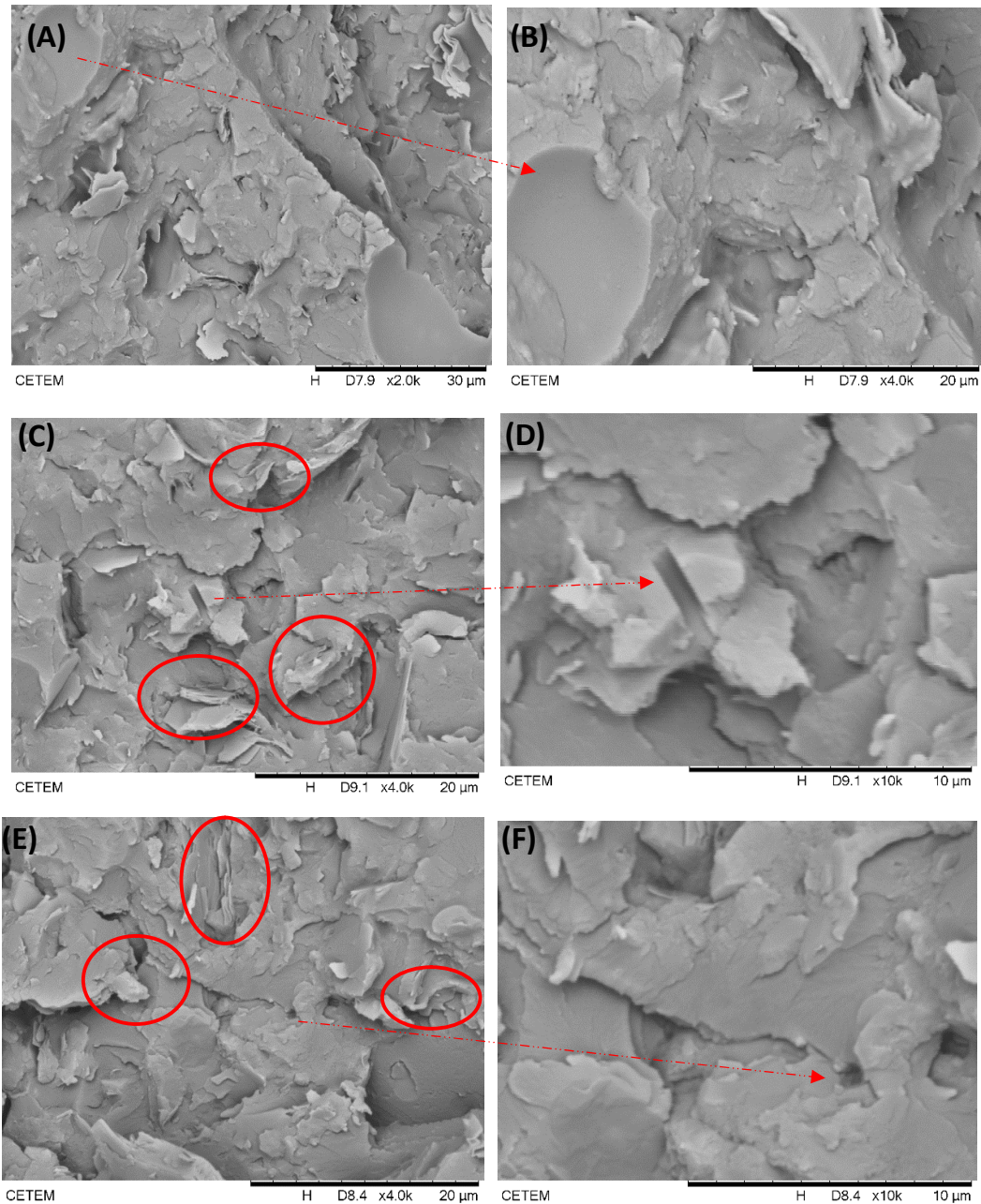
Fonte: O autor, 2018.

### 3.2.6 Análise das amostras dos CPs de tração em MEV

A Figura 47 mostra imagens obtidas por MEV para as regiões de fratura dos CPs de tração. As fraturas foram realizadas após imersão em nitrogênio líquido para que a superfície analisada tivesse uma microestrutura mais preservada. O objetivo foi de analisar a eficiência de distribuição e dispersão das nanocargas e não a região de fratura em si. As setas em vermelho apenas servem para indicar um ponto referencial na imagem ampliada.

Os círculos em vermelho indicam as regiões onde foi possível observar aglomerados de folhas de grafeno. As duas composições com grafeno apresentam regiões com aglomerados. Essa condição pode ser a explicação para o desempenho insatisfatório apresentado pelos nanocompósitos com grafeno. Nanocargas lamelares como o grafeno, reforçam matrizes poliméricas, principalmente, por causa da sua grande área específica que permite uma extensa interação interfacial com a matriz. Quando essa condição é satisfeita, há uma efetiva transferência de carga da matriz para o grafeno. Quando há formação de aglomerados, mesmo em baixa escala, a área interfacial é reduzida e assim o reforço perde parte da eficiência. Ao mesmo tempo, dois outros fenômenos indesejáveis acontecem.

Figura 47 – Imagens da superfície de fratura em nitrogênio dos CPs de tração - lote 2



Legenda: (A, B) – Imagens da região de fratura em nitrogênio de CPs de tração, para adesivo lote 2 puro;  
 (C, D) - adesivo lote 2 + 0,1% grafeno; (E, F) - adesivo lote 2 + 0,5% grafeno.

Fonte: O autor, 2018.

Primeiramente, as folhas de grafeno formam aglomerados e permanecem unidas devido às fracas forças de van der Waals. Logo, quando o material é submetido a um carregamento mecânico os aglomerados funcionam como pontos iniciadores de trincas, pois

ocorre delaminação entre camadas adjacentes. Por último, quanto maior for um aglomerado, maior será seu potencial concentrador de tensões.

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que nanotubos de carbono e grafeno produziram efeitos diferentes no desempenho mecânico e térmico do adesivo. Além disso, foi observado que uma mesma composição de nanocompósito apresentou melhor desempenho em um tipo de ensaio mecânico e pior desempenho em outro, quando comparada com o adesivo puro.

Nanotubos de carbono proporcionaram melhorias à matriz epóxi quando esta foi avaliada em ensaio de compressão. A adição de 0,5 % de NTC à matriz resultou em um aumento médio em torno de 10 % para módulo elástico, limite de escoamento e resistência à ruptura. A adição de 0,1% de NTC gerou melhoria de menos de 5% nas propriedades. Em contrapartida, o grafeno adicionado em ambas as concentrações de 0,1 e 0,5%, piorou o desempenho do material sob compressão, registrando decréscimo para todas as propriedades avaliadas.

No ensaio de flexão, as composições com NTC registraram comportamento similar e valores próximos. A resistência à ruptura aumentou menos de 6%, o módulo elástico em flexão reduziu em torno de 8%, ao passo que a deformação específica melhorou em mais de 10 % para ambas as concentrações de NTC. Os NTC diminuíram a rigidez à flexão e aumentaram a ductilidade da matriz epóxi. A adição de 0,1% de grafeno proporcionou um aumento de 9% na resistência à ruptura e 12 % na deformação específica, com variação desprezível para o módulo elástico.

A maior variação nos valores de uma propriedade foi registrada para o módulo de elasticidade em ensaio de tração. Houve um aumento respectivo de 15,3 e 19,2% para as composições com 0,1 e 0,5% de NTC. O compósito adesivo/0,1% NTC ainda registrou um aumento relevante de 14,6% na resistência à ruptura e um pequeno aumento de 2,8 na deformação específica. O pior desempenho em tração foi observado para nanocompósito com 0,5% de grafeno, registrando variação negativa para todas as propriedades. De forma geral, o desempenho dos nanocompósitos poderia ser melhor, caso tivessem isentos de bolhas de ar.

O ensaio de cisalhamento de juntas metálicas mostrou que a adição de NTC aumentou a força de adesão da matriz epóxi. Um acréscimo de 6,5 e 8,5% na resistência ao cisalhamento foi observado para as composições com 0,1% e 0,5% de NTC, respectivamente. Também foi possível observar diferenças no tipo de falha entre os compósitos com 0,1 e 0,5% de NTC. As

juntas coladas com adesivo/0,1%NTC apresentaram falha adesiva, com o adesivo permanecendo em apenas um dos substratos. Nas juntas com adesivo/0,5%NTC foi observado um misto de falha adesiva e coesiva. Diferentemente, as composições com grafeno apresentaram redução na resistência ao cisalhamento, com uma piora em torno de 8 %.

Os resultados obtidos por Análise dinâmico-mecânica mostraram que nenhuma das nanocargas foi eficiente para o aumento da Tg do sistema epóxi. Ambas as concentrações de NTC proporcionaram variações desprezíveis, enquanto o compósito com 0,5% de grafeno teve o pior desempenho e apresentou uma Tg 9°C abaixo do valor medido para o adesivo epóxi puro. De fato, esse decréscimo corrobora o desempenho mecânico deficiente para o adesivo/0,5%grafeno.

Os ensaios mecânicos e térmicos permitem concluir que os nanotubos de carbono proporcionaram um desempenho melhor do que o grafeno para o sistema epóxi. As composições com 0,1 e 0,5 % de NTC apresentaram padrões de comportamento similares e valores próximos para a maioria das propriedades medidas. Considerando o fator custo x benefício, a adição de 0,1 % de NTC nesse sistema epóxi é mais atrativa. Já o nanocompósito com 0,5 % de grafeno apresentou o pior desempenho, nos diversos ensaios, dentre as quatro composições com nanocarga.

Através das imagens geradas por MEV foi possível identificar regiões com presença de aglomerados de grafeno, tanto para a concentração de 0,1% quanto para 0,5%. Essa condição pode ser uma das principais explicações para o desempenho inferior dos nanocompósitos com grafeno. Outro fato de extrema importância, é que o grafeno utilizado neste trabalho foi produzido através da redução do óxido de grafeno. Durante o processo de redução a maioria dos grupos funcionais da superfície do grafeno são eliminados. Logo, o potencial de interação com a matriz através de fortes ligações covalentes é restringido. De fato, o grafeno utilizado neste trabalho apresenta em torno de metade do grau de funcionalização dos NTC.

Também é importante salientar que o adesivo em sua formulação original já contém carga inorgânica de tamanho micrométrico. Pelos ensaios mecânicos, térmicos e análises em MEV não foi possível avaliar os mecanismos de interação entre nanocargas e a microcarga. Adicionalmente, os trabalhos com compósitos ternários citados na revisão bibliográfica e que apresentaram ganhos interessantes, utilizaram processos químicos e físicos complexos para garantir a boa interação entre NTC ou grafeno e outras cargas inorgânicas.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar de óxido de grafeno como nanocarga, pois pode ser produzido em larga escala, tem mais funcionalidades que favorecem a interação química com a matriz do que o grafeno reduzido e, ainda apresenta microestrutura com menos defeitos estruturais que o grafeno reduzido.
- Utilizar NTC e grafeno com outros grupos funcionais, que também tenham alto potencial de interação química com a matriz.
- Caracterizar os nanocompósitos com equipamentos de alta precisão, que permitam a avaliação morfológica e microestrutural mais clara e mais quantitativa.
- Otimizar o processo de produção de CPs de tração ou usar método que garantam a eliminação de bolhas internas nos CPs, como cura à vácuo.
- Adicionar processos extras mais avançados de exfoliação e pré-dispersão das nanocargas na matriz, que garantam a máxima redução de aglomerados nos nanocompósitos.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; CHANDRASHEKHARA, k. *Analysis and Performance of Fiber Composites*. 2 ed. New Delhi: John Wiley & Sons, 2006.
- AHMAD, S.; SINHA, A. K.; RAWAT, N. K. *Conducting Poly (o-anisidine-co-o phenyldiammine) nanorods dispersed epoxy composite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protective performance*. Royal Society of Chemistry, 2015.  
DOI:10.1039/C5RA14590B. Disponível em <  
[https://www.researchgate.net/publication/282774248\\_Conducting\\_Poly\\_o-anisidine-co-o-phenyldiammine\\_nanorods\\_dispersed\\_epoxy\\_composite\\_coatings\\_Synthesis\\_characterization\\_nd\\_corrosion\\_protective\\_performance](https://www.researchgate.net/publication/282774248_Conducting_Poly_o-anisidine-co-o-phenyldiammine_nanorods_dispersed_epoxy_composite_coatings_Synthesis_characterization_nd_corrosion_protective_performance)>. Acesso em: 12 de março de 2018.
- AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. S. *Nanocomposite Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. 6 ed. Stamford, USA: Cengage Learning, 2010.
- ASTM. D638-03. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, USA, 2004.
- ASTM. D695-a2. Standar Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. West Conshohocken, USA, 2002.
- ASTM. D790-03. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. West Conshohocken, USA, 2003.
- ASTM. D 1002-99. Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-lap-joint Adhesively Bonded Metal Specimen by Tension Loading (Metal-to-metal). West Conshohocken, USA, 1999.
- ASTM. D 5023-15. Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (ThreePoint Bending), West Conshohocken, USA, 2015.
- AWAJA, F. et al. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*. Vol. 34, p. 948–968, 2009.
- BAKHTIAR, N. S. A. A. et al. New generation of hybrid filler for producing epoxy nanocomposites with improved mechanical properties. *Materials and Design*. Vol. 91, p. 46-52, 2016.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nanoletters*. Vol. 8, nº 3, p. 902-907, 2008.

- BERNASSAU, A. L. et al. Characterization of an Epoxy Filler for Piezocomposites Compatible with Microfabrication Processes. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. v. 58, n. 12, p. 2743-2748, dez. 2011.
- BETHUNE, D.S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single atomic-layer walls. *Nature*. Vol. 363, p. 605–607, 1993.
- BOLOTIN, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*. Vol. 146, p. 351-355, 2008.
- BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. Vol. 149, p. 249–259, 1859.
- CASTRO, M. O. *Síntese do Grafeno Pelo Método CVD*. 85 p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Física. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2011.
- CASTRO, V. G. et al. Tailored Degree of Functionalization and Length Preservation of Multiwalled Carbon Nanotubes by an Optimized Acid Treatment Process. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 28, nº 7, p. 1158-1166, 2017.
- CHAWLA, N.; CHAWLA, K. K. *Metal Matrix Composites*. 2 ed. New York, USA: Springer. 2013.
- CIESIELSKI, A; SAMORI, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society Review*. Vol. 43, p. 381-398, 2014.
- COGNARD, P. *Handbook of Adhesives and Sealants: General Knowledge, Application of Adhesives, New Curing Techniques*. Elsevier Science, 2006.
- COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*. Vol. 6, nº. 6, p. 711–723, 2010.
- DILLARD, D. A. (ed.). *Advances in Structural Adhesive Bonding*. Boca Raton, USA: CRC Press LLC, Woodhead Publishing, 2010.
- DREYER, D. R.; TODD, A. D.; BIELAWSKI. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Review*. Vol. 43, nº 15, p. 5288-5301, 2014.
- DU, W.; JIANG, X.; ZHU, L. From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and fewlayered pristine graphene. *J. Material Chemistry A*. Vol. 1, p. 10592–10606, 2013.
- DU, W. et al. Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high quality graphene. *Chemical Physics Letters*. Vol. 568–569, p. 198–201, 2013 (2).
- DU, X.; SKACHKO, I.; BARKER, A.; ANDREI, E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*. Vol. 3, p. 491–495, 2008.



- DUTRA, F. A. *Modelagem ab initio da cisteína adsorvida em grafeno*. 66p. Dissertação (mestrado). Centro Universitário Franciscano de Santa Maria (UNIFRA). Santa Maria- RS, 2010.
- EATEMADI, A. et al. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*. Vol. 9, p. 393-415, 2014.
- EBNESAJJAD, S. (ed.). *Adhesives Technology Handbook*. 2 Ed. Norwich, NY, USA: William Andrew, 2008.
- FERREIRA, F. L. Q. *Caracterização de resina epóxi nvt201e aditivada com nanotubos de carbono*. Belo Horizonte: UFMG, CTNano, 2017. 7 p. Relatório técnico.
- FOGAÇA, J. R. V. *Hibridização  $sp^3$ . Estrutura molecular e geométrica do Gás metano*. Disponível em: <<https://alunosonline.uol.com.br/quimica/hibridizacao-sp3.html>>. Acesso em: 10 de jul. de 2018. Il. Color.
- FUJISAWA, K. et al. A Review of Double-Walled and Triple-Walled Carbon Nanotube Synthesis and Applications. *Applied Science*. Vol. 6, 109- 148, 2016
- FU, S.Y. et al. *Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites*.
- GAO, H. et al. Large-scale graphene production by ultrasound-assisted exfoliation of natural graphite in supercritical CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O medium. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 308, p. 872–879, 2017.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*. Vol. 6, p. 183-191, 2007.
- GREEN, M. J. et al. Nanotubes as polymers. *Polymer*. Vol. 50, p. 4979–4997, 2009.
- GUADAGNO, L. et al. Graphene-based structural adhesive to enhance adhesion performance. *Royal Society of Chemistry*. Vol. 5, p. 27874–27886, 2015.
- HU, K et al. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science*. Vol. 39, p. 1934-1972, 2014.
- HUANG, X et al. Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, vol. 41, nº 2, p. 666–686, 2012.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 80, p 1339, 1958.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. v.354, p.56-58, 1991.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. Vol. 363, p. 603-605. 1993.

INTRON. *Application Report. Lap Shear Strength of Adhesively Bonded Metal Specimens – ASTM D 1002*. 2005. Disponível em <<http://www.instron.us/-/media/literature-library/applications/2005/09/astm-d1002-lap-shear.pdf?la=en>> Acesso em: 07 de agosto de 2018.

JASSO-GASTINEL, C. F. (ed.); KENNY, J. M. (ed.). *Modification of Polymer Properties*. Amsterdam: Elsevier. 2016.

JIN, F. J.; MA, C. J.; PARK, S. J. Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 528, p. 8517–8522, 2011

JOJIBABU, P. et al. Effect of different carbon nano-fillers on rheological properties and lap shear strength of epoxy adhesive joints. *Composites: part A*. Vol. 82, p. 53-64, 2016.

KAINER, K. U. *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2006.

KAR, K. K. (Ed). *Composite Materials Processing, Applications, Characterizations*. Springer. 2017.

KAW, A. K. *Mechanics of Composite Materials*. 2 ed. Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group, 2006.

KUMAR, A. et al. Thermo-mechanical and anti-corrosive properties of MWCNT/epoxy nanocomposite fabricated by innovative dispersion technique. *Composites Part B*. Vol. 113, p. 291-299, 2017.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J.W.; HONE J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. Vol. 321, p. 385–388, 2008.

LEE, H.C. et al. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *Royal Society of Chemistry*. Vol 7, p. 15644–15693, 2017.

LERF, A.; HEYONG, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 102, p. 4477-4482, 1998.

LIU, W. W. et al. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 20, p. 1171–1185, 2014.

LOTYA, M. et al. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *J. of American Chemical Society*. Vol. 131, p. 3611–3620, 2009

MERCÊS, T. *Mercado de adesivos brasileiro recebe investimento de multinacional*. Disponível em <<http://www.emobile.com.br/site/industria/mercado-de-adesivos-investimento/>>. Acesso em: 7 de agosto de 2018

MITTAL, G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 21, p. 11–25, 2015.

- NAIR, R. R. et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, vol. 320, p. 1308, 2008.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. Vol. 306, p. 666-669, 2004.
- PACKHAM, D. E. (ed.). *Handbook of adhesion*. 2 Ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2005.
- PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. Vol. 50, p. 3210-3228, 2012.
- PEREIRA, N. M. et al. Graphene oxide e Ionic liquid composite electrolytes for safe and high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*. Vol. 259, p. 783-792, 2018.
- PERRUT, V. A.; MENICONI, L. C. DE M. *Qualificação de adesivos para reparo estrutural*. CENPES, 2008. 18p. (RT TMEC; n. 003/08).
- PETHRICK, R. A. Design and ageing of adhesives for structural adhesive bonding – A review. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: *Journal of Materials: Design and Applications*, v. 229, n. 5, p. 349-379, out. 2014.
- PETRIE, E. M. Adhesives in the Marine Industry. *Adhesion & Bonding : Metal finishing*, v. 111, n. 6, p. 47-49, nov. 2013.
- PETRIE, E. M.. *Epoxy Adhesive Formulations*. 2 ed. United State of America. McGraw-Hill. 2006, 535 p.
- PETRIE, E. M. (ed.). *Handbook of Adhesives and Sealants*. London, UK: McGraw-Hill, 2000.
- PETROBRÁS. N9 - *Tratamento de Superfícies de Aço com Jato Abrasivo e Hidrojateamento*. 2013. Disponível em <<http://www.aprietojato.com.br/wp-content/uploads/2018/05/N-0009-1.pdf>>.
- PIZZI, A.; K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. Taylor & Francis, 2003.
- PLUEDDEMANN, E. P. *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
- PRASEK, J. et al. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *J. Mater. Chem*. Vol. 21, p. 15872-15884, 2011
- QUEIROZ, R. A. *Estudo do Comportamento em Fluência de Juntas Metálicas Coladas*. 114 p., Dissertação ((Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2013.
- RABELLO, M. S. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo, BR: Artliber Editora, 2000.

- RAMALINGAM, R. et al. Role of deoxy group on the high concentration of graphene in surfactant/water media. *The Royal Society of Chemistry*. Vol. 3, p. 2369–2378, 2013.
- RIBEIRO, B. et al. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. *Polímeros*. Vol. 27, nº 3, p. 247-255, 2017.
- SAMPATH, S. et al. Direct Exfoliation of Graphite to Graphene in Aqueous Media with Diazaperopyrenium Dications. *Advanced Materials*. Vol. 25, p. 2740–2745, 2013.
- SEOL, J. H. et al. Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science*. Vol. 328, p. 213-216, 2010.
- SHEN, X. J. et al. Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content. *Polimeros*, Vol. 54, p. 1234-1242, 2013.
- SINGH, V. et al. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*. Vol. 56, p. 1178-1271, 2011.
- SMITH, R. J.; LOTYA, M.; COLEMAN, N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using. *New Journal of Physics*. Vol. 12, p. 125008-125018, 2010.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. 10 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012.
- STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitslure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. Vol. 31, p. 1481–1487, 1898.
- T.K, B. S. et al. Microwave exfoliated reduced graphene oxide epoxy nanocomposites for high performance applications. *Polymer*. Vol. 55, p. 3614-3627, 2014.
- TANG, H. et al. Two-dimensional carbon leading to new photoconversion processes. *Chemical Society Review*. Vol. 43, p. 4281-4299, 2014.
- TANG, L-C. et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon*. Vol. 6, p. 16-27, 2013.
- VIANA, M. M. et al. Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method. *Sociedade Brasileira de Química*. Vol. 26, nº 5, p. 978-984, 2015.
- VOYUTSKII, S. S. *Autohesion and Adhesion of High Polymers*. Wiley-Interscience, New York, 1963.
- WERNIK, J. M.; MEGUID S. A. On the mechanical characterization of carbon nanotube reinforced epoxy adhesives. *Materials and Design*. Vol. 59, p. 19–32, 2014.
- XANTHOS, M. (ed.). *Functional Fillers for Plastics*. 2 ed. Weinheim, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, 2010.

XIAO, C. et al. Mechanical properties and strengthening mechanism of epoxy resin reinforced with nano-SiO<sub>2</sub> particles and multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letter*. Vol. 695, p. 34-43, 2018.

ZENG, S. Self-assembled montmorillonite–carbon nanotube for epoxy composites with superior mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*. Vol. 162, p. 131-139, 2018.

ZHONG, Y. L.; ZHIMING, T.; SIMON, G. P.; LI, D. Scalable production of graphene via wet chemistry: *progress and challenges*. Vol. 18, n° 2, p. 73-78, 2015.

ZHU, L; ZHAO, X.; LI, Y.; YU, X.; LI, C.; ZHANG, Q. High quality production of graphene by liquid-phase exfoliation of expanded graphite. *Material Chemistry and Physics*. Vol. 137, p. 984– 990, 2013.

ZHU, Y. et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*. Vol. 22, p 3906-3924, 2010.

**APÊNDICE A – Fotos da região de fratura de cps de tração**

FIGURA 48 - CPs de tração do adesivo lote 1



Legenda: (A) - adesivo lote 1 puro; (B) - adesivo +0,1%NTC; (C) - adesivo +0,5% NTC.

Fonte: O autor, 2018.

Figura 49 – CPs de tração adesivo lote 2

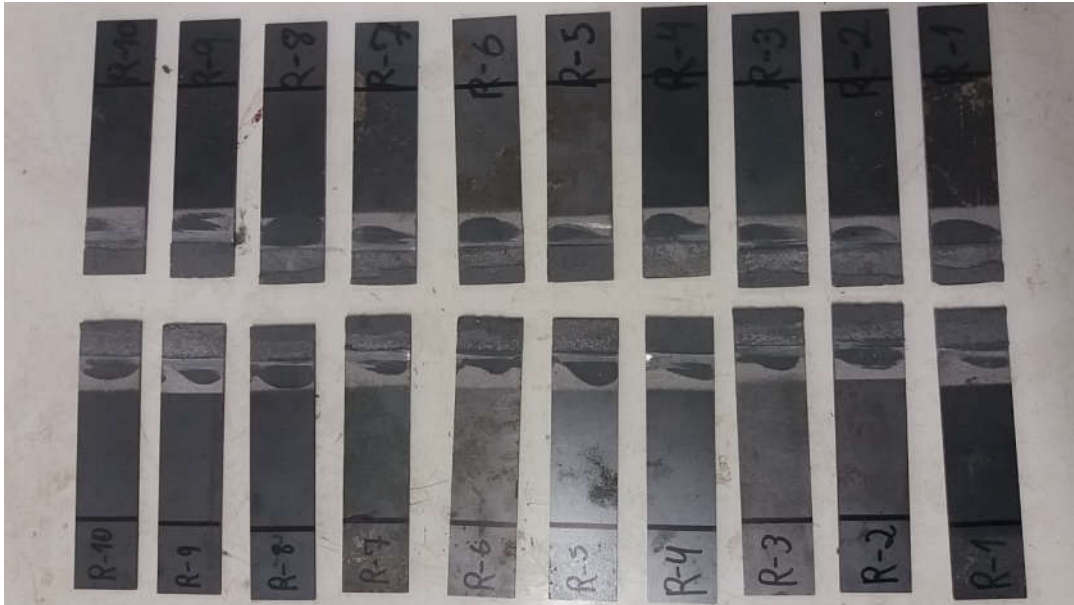


Legenda: (A) - adesivo puro; (B) - adesivo lote 2 + 0,1% grafeno; (C) - adesivo lote 2 + 0,5% grafeno.

Fonte: O autor, 2018.

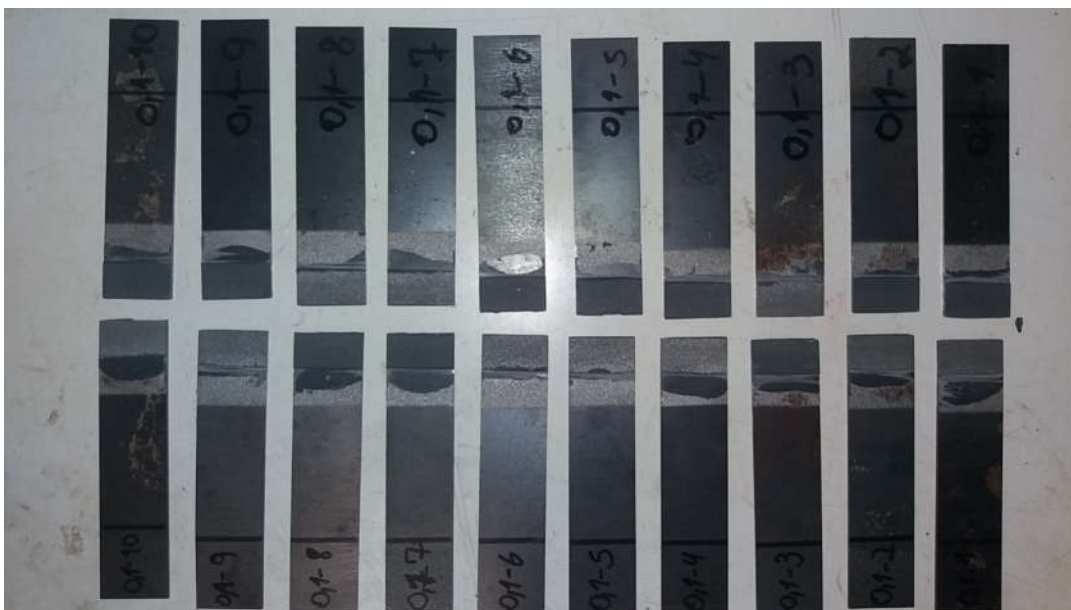
**APÊNDICE B – Imagens de juntas metálicas rompidas por ensaio de cisalhamento single-lap**

Figura 50 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT-201E lote 1 puro



Fonte: O autor, 2018.

Figura 51 – Juntas metálicas coladas com adesivo NTV-201E lote 1/ 0,1%NTC



Fonte: O autor, 2018.

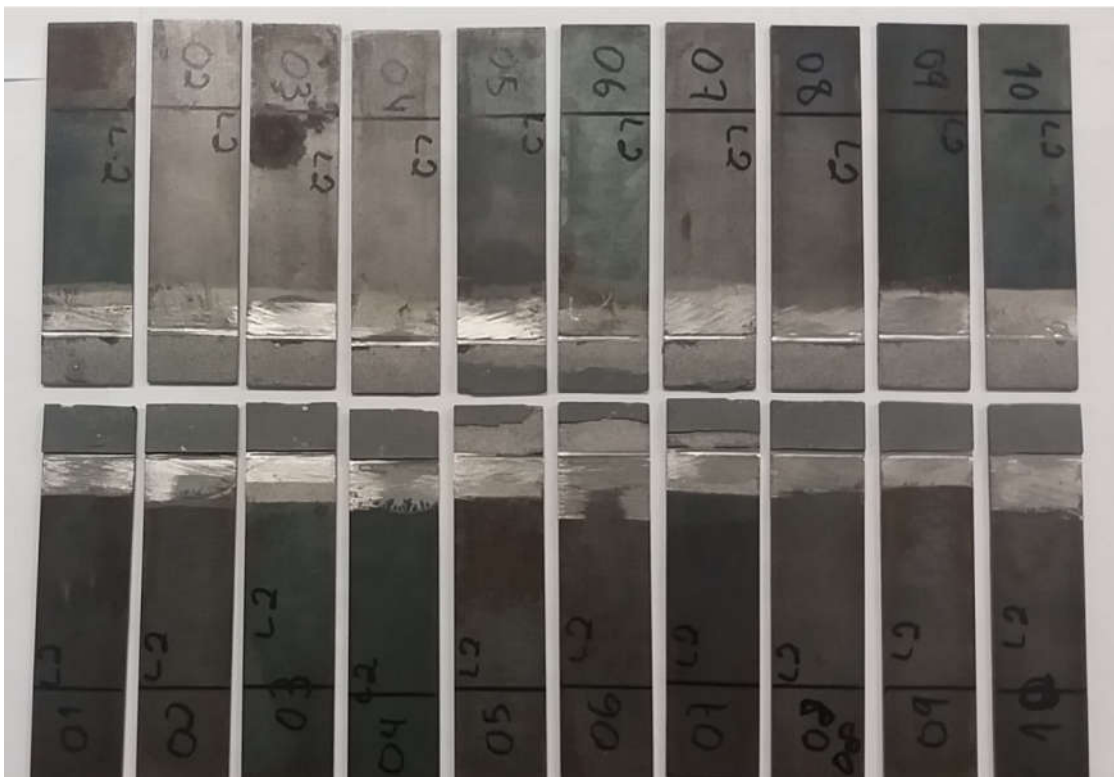


Figura 52 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT 201E lote 1/0,5% NTC



Fonte: O autor, 2018.

Figura 53 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT 201E lote 2 puro



Fonte: O autor, 2018.

Figura 54 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT 201 E lote 2/0,1% grafeno



Fonte: O autor, 2018.

Figura 55 – Juntas metálicas coladas com adesivo NVT-201E lote 2/0,5% grafeno



Fonte: O autor, 2018.