



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá**

CARLOS EDUARDO MORAES

**Avaliação das propriedades físico-químicas e mecânicas de juntas adesivadas aplicadas
na indústria de óleo e gás.**

Guaratinguetá - SP
2023

Carlos Eduardo Moraes

Avaliação das propriedades físico-químicas e mecânicas de juntas adesivadas aplicadas na indústria de óleo e gás.

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cochieri Botelho

Coorientador (a): Prof.^a Dr.^a Michelle Leali Costa

Guaratinguetá - SP
2023

M828a Moraes, Carlos Eduardo
Avaliação das propriedades físico-químicas e mecânicas de juntas adesivadas aplicadas na indústria de óleo e gás / Carlos Eduardo Moraes - Guaratinguetá, 2023.
145 f : il.
Bibliografia: f. 138-145

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Michelle Leali Costa

1. Adesivos. 2. Resinas epóxi. 3. Óleo - Indústria.
4. Materiais compostos. I. Título.

CDU 665.93(043)

Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8/3595

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Por meio deste estudo, criou-se um banco de dados referente à aplicação de adesivos estruturais baseados em epóxi em juntas adesivadas de material compósito que permitirá trazer mais segurança para os procedimentos realizados em plataformas offshore, utilizando a técnica de colagem estrutural como alternativa à solda por arco elétrico. Visando mitigar o uso de faíscas neste ambiente, será possível elevar o nível de segurança dos operadores das plataformas, contribuindo para a redução do número de acidentes relacionados a este problema, além de reduzir os custos de operação e manutenção das estruturas terciárias. Há também a possibilidade de estender o uso da técnica de colagem para outras estruturas nas plataformas offshore, podendo esta ser uma grande contribuição para a indústria de óleo e gás, atendendo à demanda por estruturas mais leves e resistentes.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

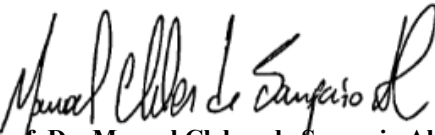
Through this study, a database was created regarding the application of structural adhesives based on epoxy in adhesive joints of composite material that will allow to bring more security to the procedures carried out on offshore platforms, using the technique of structural bonding as an alternative to welding by electric arc. In order to mitigate the use of sparks in this environment, it will be possible to raise the safety level of platform operators, contributing to the reduction of the number of accidents related to this problem, in addition to reducing the costs of operation and maintenance of tertiary structures. There is also the possibility of extending the use of the bonding technique to other structures on offshore platforms, which could be a great contribution to the oil and gas industry, meeting the demand for lighter and more resistant structures.

CARLOS EDUARDO MORAES

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA
CURSO: MESTRADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Manoel Cleber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador - UNESP


Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP


Prof. Dr. LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS
IPT

DADOS CURRICULARES

CARLOS EDUARDO MORAES

NASCIMENTO	24.01.1995 – CACHOEIRA PAULISTA /SP
FILIAÇÃO	Moacir Eduardo Moraes Izilda Conceição Pinto Moraes
2017/2021	Bacharelado em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP.

Dedico este trabalho de modo muito especial a
Deus Pai, Deus Filho e Deus Espírito Santo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo sopro de vida, pela sabedoria e pela luz que ilumina meu caminho;

À minha esposa e fiel companheira, *Paula Oliveira*, que se mantém ao meu lado nos momentos de maiores dificuldades e desafios;

Ao meu orientador *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho* pela oportunidade de desenvolvimento e por todos os ensinamentos;

À minha coorientadora *Prof.^a Dr.^a Michelle Leali Costa* pela paciência, carinho e dedicação para comigo, além de todos os ensinamentos, oportunidades, confiança e ajuda a mim direcionados;

Aos meus pais *Izilda Moraes e Moacir Moraes* e à minha irmã *Carolina Moraes* que nunca deixaram de me incentivar e apoiar, mesmo em meio às dificuldades enfrentadas ao longo dessa trajetória;

Aos meus amigos, *Douglas Oliveira, Pedro Barbosa, Fillip Cortat, Isabela Cintra e Fernando Guimarães* pela amizade e incentivo e todo apoio dado durante a execução deste trabalho;

Aos profissionais *Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein, Dr. Luis Felipe de Paula Santos, Dr.^a Tanila Penteado de Faria Gonzales Leal e Sergio Detoie Cardoso Martins* pela confiança e por toda ajuda prestada durante a execução deste trabalho;

Às empresas *EMBRAER* e *SOLVAY* pelo fornecimento dos insumos necessários para a execução deste trabalho;

À *ANP, FINEP e MCTI* pelo apoio financeiro por meio do Programa PRH 34.1.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

“Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho Unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna.”

João 3:16

O presente trabalho foi realizado com apoio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio do processo 044419.

RESUMO

Um dos grandes problemas enfrentados pela indústria de óleo e gás é a baixa durabilidade das juntas de materiais em estruturas diversas, ocasionadas pela exposição dos fixadores mecânicos a condições ambientais consideradas agressivas, como altos índices de radiação ultravioleta (UV), variações de temperatura e altos níveis de umidade e salinidade. Os adesivos estruturais surgem, portanto, como uma alternativa para união de materiais utilizados nessas estruturas ao invés da soldagem, por exemplo, com o intuito de mitigar riscos causados pelo uso de faíscas em plataformas *offshore*. O presente trabalho tem por objetivo avaliar a estabilidade térmica e o ciclo de cura de um adesivo estrutural à base de epóxi por meio da análise de termogravimetria (TGA) e calorimetria de exploratória diferencial (DSC), com o intuito de otimizar o processo de cura, visando aumentar as propriedades mecânicas tanto do adesivo quanto da ligação adesiva. Além disso, avaliaram-se as influências de diferentes tratamentos superficiais do aderente (compósito fibra de carbono/epóxi) e de diferentes espessuras da camada adesiva, na resposta mecânica da junta adesivada por meio dos ensaios de *lap shear test*, *double cantilever beam* (DCB) e *end notched flexure* (ENF). A caracterização térmica evidenciou que o adesivo possui temperatura de transição vítrea (T_g) dentro da especificação requisitada pela indústria (acima de 80°C), além de indicar que o processo de cura em temperatura ambiente por 24 horas não atinge a cura completa e que o processo de pós cura de 80 °C por 1 hora se mostrou eficiente em aumentar a T_g do adesivo. Por meio dos ensaios mecânicos verificou-se que, dentre as três condições de tratamento superficial estudadas, a pior condição, apresentada no presente trabalho, foi com a aplicação do *Fuseply*, indicando não somente uma baixa compatibilidade com o adesivo utilizado, mas também que a união adesiva é dependente de outras propriedades além da superfície aderente. Reduzir a quantidade de processos manuais envolvidos nas preparações superficiais é a forma mais eficiente na obtenção de juntas resistentes e consistentes, de modo que a limpeza com solvente se torna a melhor escolha dentre os tratamentos testados para a aplicação que se destina. O aumento da espessura da camada adesiva possui influência negativa na resistência ao cisalhamento, porém atua positivamente nas propriedades de tenacidade a fratura nos modos I e II.

PALAVRAS-CHAVE: Adesivos estruturais; Tratamentos superficiais; Juntas adesivadas. Propriedades mecânicas; Propriedades térmicas; Indústria de óleo e gás.

ABSTRACT

One of the major problems faced by the oil and gas industry is the low durability of material joints in different structures, caused by the exposure of mechanical fasteners to environmental conditions considered aggressive, such as high levels of ultraviolet radiation (UV), temperature variations and high humidity and salinity levels. Structural adhesives appear, therefore, as an alternative for joining materials used in these structures instead of welding, for example, with the aim of mitigating risks caused by the use of sparks on offshore platforms. This work aims to evaluate the thermal stability and the curing cycle of an epoxy-based structural adhesive using thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis, with the aim of optimizing the curing process, aiming to increase the mechanical properties of both the adhesive and the adhesive bond. In addition, the influences of different surface treatments of the adherent (carbon fiber/epoxy composite) and different thicknesses of the adhesive layer were evaluated on the mechanical response of the bonded joint using the lap shear test, double cantilever beam (DCB) and end notched flexure (ENF). The thermal characterization showed that the adhesive has a glass transition temperature (T_g) within the specification required by the industry (above 80°C), in addition to indicating that the curing process at room temperature for 24 hours does not reach complete cure and that the post-cure process 80°C for 1 hour proved to be efficient in increasing the T_g of the adhesive. Through mechanical tests, it was verified that, among the three surface treatment conditions studied, the worst condition, presented in the present work, was with the application of Fuseply, indicating not only a low compatibility with the adhesive used, but also that the Adhesive bonding is dependent on properties other than the adherent surface. Reducing the number of manual processes involved in surface preparations is the most efficient way to obtain strong and consistent joints, so solvent cleaning becomes the best choice among the treatments tested for the intended application. The increase in the thickness of the adhesive layer has a negative influence on the shear strength, but it acts positively on the fracture toughness properties in modes I and II.

KEYWORDS: Structural adhesives; Surface treatments; Adhesive joints; Mechanical properties; Thermal properties; Oil and gas industry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de execução do trabalho	28
Figura 2 – Comparação entre as propriedades de materiais convencionais e o material compósito	30
Figura 3 – (a) Diagrama mostrando as linhas de força através de um corpo intacto. (b) Corpo com furo no meio, resultando em concentração de tensões nas bordas do furo elíptico	33
Figura 4 – Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter bisfenol-A (DGEBA)	37
Figura 5 – Representação esquemática de uma reação de cura de uma resina epóxi com agente de cura a base de amina aromática	38
Figura 6 – Mudanças no volume (V) ou quantidade de calor (H) de um polímero semicristalino (superior) e amorfo (inferior) com a temperatura	40
Figura 7 – Tensão (σ), deformação (ϵ) e ângulo de defasagem (δ) de uma típica análise de DMA	42
Figura 8 – Representação da relação trigonométrica entre o módulo complexo, os módulos de perda e armazenamento e o ângulo de defasagem	43
Figura 9 – Diagrama de forças envolvidas na medida do ângulo de contato	46
Figura 10 – Condições de molhabilidade de uma superfície: a) superfície com molhabilidade total $\theta = 0$ graus; b) superfície com molhabilidade parcial $180 > \theta > 0$ e c) superfície não apresenta molhabilidade $\theta = 180$ graus	47
Figura 11 – Tipos de juntas de sobreposição	50
Figura 12 – Alguns exemplos de juntas mais comumente utilizadas em uniões adesivas estruturais	50
Figura 13 – Representação esquemática dos mecanismos de falha	51
Figura 14 – Representação esquemática dos modos de falha	52
Figura 15 – Representação dos modos puros de falha dos materiais compósitos	52
Figura 16 – (a) Componentes do adesivo estrutural de epóxi; (b) Resina em estado pastoso de coloração creme e o endurecedor em estado pastoso e coloração preta	53
Figura 17 – (a) Laminado com as marcações dos corpos de prova dos ensaios de DCB e ENF; (b) Laminado com as marcações dos corpos de prova dos ensaios de <i>Lap Shear</i>	54
Figura 18 – Ciclo de cura da resina Hexcel 8552, utilizado na consolidação dos laminados utilizados neste estudo	54
Figura 19 – Equipamento de análise de TGA	55
Figura 20 – Equipamento de análise de DSC	55

Figura 21 – (a) Molde de silicone utilizado para preparação dos corpos de prova; (b) Dimensões dos cdp's; (c) equipamento utilizado para realização das análises	56
Figura 22 – (a) Máquina de corte utilizada para retirada dos corpos de prova dos laminados; (b) Esquema para fixação do laminado com grampos para garantir a precisão do corte	57
Figura 23 – (a) Superfície pré limpeza, apresentando regiões hidrofóbicas que indicam a presença de contaminantes; (b) Superfície após limpeza.	58
Figura 24 – Limpeza do laminado com álcool isopropílico de modo unidirecional e alternando a região do tecido para não contaminar a superfície de colagem	58
Figura 25 – (a) Diferença nas superfícies com lixamento (à esquerda) e sem lixamento (à direita) utilizando a esponja abrasiva Scotch Brite; (b) Superfícies prontas para colagem após lixamento e nova limpeza com álcool isopropílico	59
Figura 26 – (a) Remoção do tecido <i>Fuseply</i> em ângulo correto; (b) Diferença da superfície após a remoção do <i>Fuseply</i> (à esquerda) e antes da remoção do <i>Fuseply</i> (à direita)	59
Figura 27 – (a) Demarcação da região de colagem para os laminados destinados ao corte dos corpos de prova para os ensaios de <i>Lap Shear</i> ; (b) Demarcação da região de colagem para os laminados destinados ao corte dos corpos de prova para os ensaios de DCB e ENF	60
Figura 28 – (a) Aplicação do adesivo na região de colagem com auxílio de uma espátula; (b) Posicionamento dos espaçadores nas regiões de descarte dos laminados, com o intuito de garantir a espessura final do laminado	61
Figura 29 – (a) Aplicação e distribuição de força por meio dos grampos e retalhos de corte; (b) Laminado com os corpos de prova para o ensaio de <i>Lap Shear</i>	61
Figura 30 – (a) Estufa utilizada para o processo de pós cura dos laminados; (b) Programação do equipamento indicando temperatura de 80 °C e tempo de 1 hora	61
Figura 31 – Separação dos corpos de prova após o processo de colagem e pós cura dos laminados	62
Figura 32 – (a) Máquina universal de ensaios mecânicos utilizada para o <i>Lap Shear Test</i> ; (b) Fixação do corpo de prova no equipamento; (c) Dimensões dos corpos de prova	63
Figura 33 – Realização do ensaio de DCB	64
Figura 34 – Dimensões do corpo de prova do ensaio de ENF	65
Figura 35 – (a) Estufa utilizada para secagem dos corpos de prova; (b) Corpos de prova e amostras de acompanhamento na estufa	67
Figura 36 – (a) Banho termostático; (b) Corpos de prova e amostras de acompanhamento na câmara	67

Figura 37 – (a) Microscópio eletrônico de varredura; (b) Microscópio óptico motorizado; (c) Sistema de metrologia óptica de superfície	69
Figura 38 – Decomposição térmica da mistura resina e endurecedor pré cura	70
Figura 39 – Decomposição térmica do adesivo pós cura em temperatura ambiente por 24 horas	71
Figura 40 – Temperatura e entalpia de cura do adesivo	73
Figura 41 – Temperatura e entalpia de cura residual do adesivo	73
Figura 42 – T_g do adesivo antes do processo de pós cura	74
Figura 43 – T_g do adesivo após processo de pós cura de 80 °C por 1 hora	75
Figura 44 – T_g do adesivo após processo de pós cura de 100 °C por 1 hora	75
Figura 45 – Curvas de DMA do adesivo após processo de cura em temperatura ambiente	77
Figura 46 – Curvas de DMA do adesivo após processo de pós cura de 80 °C por 1 hora	77
Figura 47 – Mapeamento das superfícies: (a) sem tratamento; (b) só solvente; (c) lixa + solvente; (d) <i>Fuseply</i>	81
Figura 48 – Curvas de carga (N) versus deslocamento (mm) para: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente – 1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) <i>Fuseply</i> – 0,5 mm; (f) <i>Fuseply</i> – 1,0 mm	82
Figura 49 – Comportamento da resistência ao cisalhamento dos corpos de prova com diferentes condições de superfície e espessura de camada adesiva.....	84
Figura 50 – (a) Visão macroscópica da região de falha da condição utilizando <i>Fuseply</i> com espessura da camada adesiva de: (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	86
Figura 51 – Micrografias obtidas via MEV da superfície com aplicação do <i>Fuseply</i> e espessura da camada adesiva de 0,5 mm, com ampliação de: (a) 50x; (b) 200x; (c) 1000x e (d) 1000x em outra região	87
Figura 52 – Macrografias das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento de lixa + solvente e camada adesiva de espessuras: (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	88
Figura 53 – Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento de lixa + solvente e espessuras da camada adesiva de (a) 0,5 mm, com ampliação de 200x; (b) 0,5 mm, com ampliação de 1000x; (c) 1,0 mm, com ampliação de 200x; (d) 1,0 mm, com ampliação de 1000x	88
Figura 54 – Macrografias das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento superficial de limpeza somente com solvente e camada adesiva de espessuras: (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	89

Figura 55 – Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento de limpeza somente com solvente e espessuras da camada adesiva de (a) 0,5 mm, com ampliação de 200x; (b) 0,5 mm, com ampliação de 1000x; (c) 1,0 mm, com ampliação de 200x; (d) 1,0 mm, com ampliação de 1000x.....	90
Figura 56 – Curva do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov	92
Figura 57 – (a) Curva dos efeitos de condição superficial e espessura do adesivo; (b) curva de interação dos efeitos avaliados.; (c) 1,0 mm, com ampliação de 200x; (d) 1,0 mm, com ampliação de 1000x	94
Figura 58 – Método de Tukey na avaliação das diferenças estatísticas entre os pares analisados	95
Figura 59 – Curvas de carga (kN) versus deslocamento (mm) para: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente – 1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) Fuseply – 0,5 mm; (f) Fuseply – 1,0 mm	96
Figura 60 – Curvas-R (GIC versus comprimento da trinca) para: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente – 1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) Fuseply – 0,5 mm; (f) Fuseply – 1,0 mm.....	98
Figura 61 – Modo de falha dos corpos de prova que utilizam Fuseply e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	100
Figura 62 – Modo de falha dos corpos de prova da condição lixa + solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	101
Figura 63 – Modo de falha dos corpos de prova da condição só solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	101
Figura 64 – Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam Fuseply e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	103
Figura 65 – Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam lixa + solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	103
Figura 66 – Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam só solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	103
Figura 67 – Curvas de carga (N) versus deslocamento (mm) para: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente – 1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) Fuseply – 0,5 mm; (f) Fuseply – 1,0 mm	105
Figura 68 – Alguns exemplos das curvas de compliance (mm/N) versus comprimento da trinca ao cubo (mm ³) para as seguintes condições: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente –	

1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) Fuseply – 0,5 mm; (f) Fuseply – 1,0 mm	106
Figura 69 – Modo de falha dos corpos de prova que utilizam Fuseply e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	114
Figura 70 – Modo de falha dos corpos de prova da condição lixa + solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	115
Figura 71 – Modo de falha dos corpos de prova da condição de limpeza somente com solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	115
Figura 72 – Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam Fuseply e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	117
Figura 73 – Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam lixa + solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	117
Figura 74 – Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam só solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm	117
Figura 75 – Curva de percentual de umidade sorvida versus raiz do tempo	120
Figura 76 – Micrografias que indicam: (a) presença de vazio na amostra de controle 4 devido a sua maior espessura (ampliação de 50x); (b) regiões de vazio e cavidades que propiciam a maior sorção de umidade pela amostra (ampliação de 1000x); (c) outra região com presença de vazios e cavidades (ampliação de 1000x).....	121
Figura 77 – Região linear inicial da curva de percentual de umidade sorvida versus raiz do tempo para a amostra de controle: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5 e (f) 6.....	122
Figura 78 – Curva referente a massa de água sorvida em função do tempo de exposição.....	124
Figura 79 – Curvas de Carga (N) vs Deslocamento (mm) para os corpos de prova envelhecidos higrotermicamente	125
Figura 80 – Falha adesiva acentuada em alguns dos corpos de prova após o condicionamento higrotérmico	127
Figura 81 – Região de rompimento da camada adesiva em um dos corpos de prova após envelhecimento higrotérmico.	127
Figura 82 – (a) Curvas de Carga (kN) versus Deslocamento (mm); (b) Curvas-R (GIC versus comprimento da trinca) para os corpos de prova envelhecidos higrotermicamente	128
Figura 83 – Macrografia evidenciando a região de falha adesiva	129
Figura 84 – Micrografia obtida via MEV da região de falha	130
Figura 85 – Curvas de Carga (N) versus Deslocamento (mm) para as amostras envelhecidas	131

Figura 86 – Macrografia evidenciando a região de falha adesiva	133
Figura 87 – Micrografia obtida via MEV da região de falha	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos resultados obtidos por TGA	72
Tabela 2 – Resumo dos resultados obtidos por DSC	76
Tabela 3 – Resumo dos resultados obtidos por DMA	78
Tabela 4 – Resumo dos valores de rugosidade obtidos.	80
Tabela 5 – Resumo dos valores de tensão cisalhante máxima obtidos para cada condição analisada	83
Tabela 6 – Valores de tensão cisalhante obtida em estudos presentes na literatura para efeito de comparação	91
Tabela 7 – Matriz de experimentos para os cálculos do DOE	93
Tabela 8 – Cálculos da ANOVA	94
Tabela 9 – Resumo dos valores de GIC calculados pelo método MCC, para cada condição analisada	97
Tabela 10 – Resumo dos valores de GIC calculados pelo método MBT, para cada condição analisada	97
Tabela 11 – Resumo dos valores de GIC calculados pelo método CC, para cada condição analisada	97
Tabela 12 – Cálculos da ANOVA	104
Tabela 13 – Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de somente limpeza com solvente e espessura da camada adesiva de 0,5 mm sob as condições NPC e PC	107
Tabela 14 – Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de somente limpeza com solvente e espessura da camada adesiva de 1,0 mm sob as condições NPC e PC	108
Tabela 15 – Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de lixa + solvente e espessura da camada adesiva de 0,5 mm sob as condições NPC e PC	109
Tabela 16 – Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de lixa + solvente e espessura da camada adesiva de 1,0 mm sob as condições NPC e PC	110
Tabela 17 – Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de <i>Fuseply</i> e espessura da camada adesiva de 0,5 mm sob as condições NPC e PC	111

Tabela 18 – Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de Fuseply e espessura da camada adesiva de 1,0 mm sob as condições NPC e PC	112
Tabela 19 – Resumo dos valores de GIIC calculados para cada a condição NPC de cada tratamento superficial e espessura da camada adesiva analisada	113
Tabela 20 – Resumo dos valores de GIIC calculados para cada a condição PC de cada tratamento superficial e espessura da camada adesiva analisada	113
Tabela 21 – Cálculos da ANOVA para a condição NPC	118
Tabela 22 – Cálculos da ANOVA para a condição PC	118
Tabela 23 – Pesagens das amostras de controle para o cálculo do teor de umidade inicial ..	119
Tabela 24 – Coeficientes de difusão calculado para as amostras de controle	123
Tabela 25 – Tensões cisalhante máximas para os corpos de prova pré e pós condicionamento higrotérmico	126
Tabela 26 – Tensões cisalhante máximas para os corpos de prova pré e pós condicionamento higrotérmico	129
Tabela 27 – Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova após envelhecimento higrotérmico	131
Tabela 28 – Comparativo dos valores de GIIC das amostras pré e pós condicionamento higrotérmico	132

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
CC	<i>Compliance Calibration Method</i>
CDP	Corpo de prova
DCB	<i>Double Cantilever Beam</i>
DGEBA	Diglicidil éter do bisfenol-A
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMT	Departamento de Materiais e Tecnologia
DOE	<i>Design of Experiment</i>
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria diferencial
ENF	<i>End Notched Flexure</i>
FEG	Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá
LAIMat	Laboratório de Imagens de Materiais
LV-SEM	<i>Low Voltage Scanning Electron Microscopy</i>
MBT	<i>Modified Beam Theory</i>
MCC	<i>Modified Compliance Calibration Method</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NPC	<i>Non-precracked fracture test</i>
PC	<i>Precracked fracture test</i>
TGA	Termogravimetria
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
T_c	Temperatura de cristalização
V	Volume
H	Quantidade de calor
W_0	Massa inicial da amostra
W_t	Massa da amostra após um determinado tempo
M_t	Porcentagem de água sorvida
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
δ	Ângulo de defasagem
σ	Tensão
ε	Deformação
$\tan \delta$	Fator de perda
E^*	Módulo complexo no modo tração
K^*	Módulo complexo no modo cisalhamento
G^*	Módulo complexo no modo compressão
t	Tempo
ω	Frequência aplicada
γ_{SL}	Interface sólido-líquido
γ_{SV}	Interface sólido-vapor
γ_{LV}	Interface líquido-vapor
θ	Ângulo de contato
G_{IC}	Tenacidade à fratura interlaminar no modo I
P	Carga aplicada
δ	Deslocamento do ponto de carga
b	Largura do corpo de prova
a	Comprimento de delaminação
Δ	Correção para a rotação na frente de delaminação
C	<i>compliance</i>
n	Coefficiente angular da reta de ajuste linear do gráfico de $\log C$ vs $\log a$
$C^{1/3}$	Raiz cúbica de <i>compliance</i>

$C^{2/3}$	Raiz cúbica de <i>compliance</i> ao quadrado
h	Espessura da amostra
A_1	Coefficiente angular da reta de ajuste linear do gráfico a/h versus $C^{1/3}$
G_{IIC}	Tenacidade à fratura interlaminar no modo II
a_0	Comprimento da trinca
A	Coefficiente de intercepção
m	Coefficiente angular da reta de ajuste linear do gráfico de C vs a_0^3
B	Largura da amostra
P_{max}^2	Carga máxima de delaminação ao quadrado
ΔM	Alteração percentual de massa de sorção
W_i	Massa no momento da pesagem
W_b	Massa da amostra de linha base
M_b	Teor de Umidade Inicial
W_{ar}	Massa da amostra como recebida
W_{od}	Massa da amostra após a secagem
D_z	Coefficiente de difusão
h	Espessura média da amostra
M_m	Teor de equilíbrio de umidade efetiva
K	Coefficiente angular da reta de ajuste linear do gráfico de percentual de sorção vs raiz do tempo.
MS	Massa de água sorvida
M_i	Massa inicial
M_f	Massa final
T_i	Temperatura de início de degradação
T_f	Temperatura final de degradação
ΔH	Entalpia
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura de pico
T_{onset}	Temperatura inicial extrapolada - <i>Onset</i>
R_a	Rugosidade média
R_q	Rugosidade quadrática média
R_t	Altura máxima da rugosidade
R_v	Profundidade máxima do vale do perfil
R_z	Altura máxima média do perfil

H_0 Hipótese nula
 H_1 Hipótese alternativa
 α Nível de confiabilidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	24
1.2	MOTIVAÇÕES	25
1.3	OBJETIVOS	26
1.4	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	27
2	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1	MATERIAIS COMPÓSITOS	29
2.2	ADESIVOS ESTRUTURAIS: DEFINIÇÕES E CONTEXTO HISTÓRICO	30
2.2.1	Adesivos estruturais na indústria de óleo e gás	32
2.3	VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS JUNTAS ADESIVAS EM RELAÇÃO À FIXADORES MECÂNICOS	33
2.3.1	Fatores que influenciam a performance das juntas adesivadas	34
2.4	ADESIVOS ESTRUTURAIS BASEADOS EM EPÓXI	36
2.5	PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS	39
2.5.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	39
2.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	39
2.5.3	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	41
2.6	MECANISMOS DE ADESÃO	44
2.6.1	Molhabilidade e adesão	46
2.7	PRINCÍPIOS GERAIS DE PREPARAÇÃO SUPERFICIAL PARA JUNTAS ADESIVADAS EM COMPÓSITOS	48
2.8	TIPOS DE JUNTAS	49
2.9	TIPOS DE FALHA DAS JUNTAS ADESIVADAS	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	MATERIAIS	53
3.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	54
3.2.1	Caracterização térmica do adesivo	54
3.2.1.1	Método Termogravimétrico	54
3.2.1.1	Análise por calorimetria exploratória diferencial	55
3.2.1.1	Método dinâmico-mecânico	56
3.2.2	Preparação das superfícies pré colagem	56
3.2.3	Colagem dos laminados e corte dos corpos de prova	59

3.2.4	Ensaio de cisalhamento (<i>Lap Shear Test</i>)	62
3.2.5	<i>Double Cantilever Beam (DCB)</i>	63
3.2.6	<i>End Notched Flexure (ENF)</i>	65
3.2.7	Condicionamento Higrotérmico	66
3.2.8	Microscopia	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO ADESIVO ESTRUTURAL BASEADO EM EPÓXI	70
4.1.1	TGA	70
4.1.2	DSC	72
4.1.3	DMA	76
4.2	ANÁLISE DE RUGOSIDADE DAS DIFERENTES CONDIÇÕES SUPERFICIAIS UTILIZADAS	79
4.3	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS JUNTAS ADESIVADAS	82
4.3.1	<i>Lap Shear Test</i>	82
4.3.2	Análise estatística – <i>Lap Shear Test</i>	91
4.3.3	DCB	96
4.3.4	Análise estatística - DCB	104
4.3.5	ENF	105
4.3.6	Análise estatística - ENF	118
4.4	CONDICIONAMENTO HIGROTÉRMICO	119
4.5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS JUNTAS ADESIVADAS PÓS CONDICIONAMENTO HIGROTÉRMICO	125
4.5.1	<i>Lap Shear Test</i>	125
4.5.2	DCB	128
4.5.3	ENF	130
5	CONCLUSÕES	134
5.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	135
5.2	PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO	136
5.2.1	Trabalhos publicados em periódicos	136
5.2.2	Trabalhos publicados em congressos	136
	REFERÊNCIAS	138

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A indústria de óleo e gás possui diversos tipos de plataformas *offshore* que são utilizadas para uma ampla variedade de propósitos, projetadas para ambientes e condições únicas em todo o mundo (AMAECHEI, 2022). As estruturas *offshore* são submetidas a efeitos ambientais aleatórios de natureza dinâmica e cíclica, podendo levar a grandes oscilações, elevadas concentrações de esforços e tensões com possível aparecimento de trincas em seus componentes (FRANZ, 2016).

Os componentes de uma plataforma *offshore* são classificados de acordo com sua significância em relação à operação da plataforma, ou seja, são classificados em função da magnitude de sua importância até a operacionalidade de todo o processo a que se destina (FRANZ, 2016). As estruturas são classificadas em especiais, primárias, secundárias e terciárias. As especiais como olhais de içamento e elementos de base de estruturas primárias, por exemplo, são consideradas críticas e, em caso de avarias, poderiam ocasionar o colapso da plataforma. As primárias são estruturas de menor importância estrutural, cuja falha não afetaria diretamente a integridade da unidade, no entanto, inviabilizaria a operação da plataforma até o reparo do dano. Alguns exemplos de estruturas primárias são colunas e vigas que sustentam linhas de tubulações e equipamentos. Por fim, as secundárias e terciárias são aquelas que não participam da resistência global da plataforma, como por exemplo dutos de água, grades, corrimãos, escadas, vasos, suportes de iluminação, dentre outros (SETVATI *et al.*, 2014).

Uma das principais formas de união dos materiais nas estruturas em questão é a soldagem, no entanto, o risco em utilizar processos de união estrutural que geram faíscas em um ambiente tão volátil é muito grande e, portanto, deve ser evitado ou executado de forma controlada. Em levantamentos realizados na Bacia de Campos/RJ, nos anos de 1998 e 1999, constatou-se que dentre os acidentes nesse período, 34,4% destes ocorreram em operações que envolviam o uso de faíscas (FREITAS, 2001).

Atualmente, existem normas e procedimentos relacionados à segurança em plataformas de óleo e gás, como a NR 37 por exemplo, que visam diminuir o número de acidentes relacionados a qualquer atividade operacional desenvolvida nas plataformas. Outras formas de atuar na mitigação de acidentes relacionados ao uso de faíscas nas plataformas *offshore*, é o avanço tecnológico nos métodos de união das estruturas, disponibilizando novos materiais e/ou

formas de união que sejam mais seguras e não comprometam a integridade estrutural dos componentes em questão.

Uma das alternativas que vem sendo amplamente estudadas são os materiais compósitos aliados aos adesivos estruturais. Os materiais compósitos atuam não somente na elevada resistência à corrosão em meios agressivos, mas a elevada razão resistência/massa específica favorece a redução significativa do peso das estruturas (CONEJO, 2019). Já os adesivos estruturais atuam na melhor distribuição dos estresses mecânicos por toda área da junta e eliminam a necessidade de tratamentos térmicos, possibilitando mitigar o uso de recursos humanos e financeiros das plataformas *offshore* no âmbito da manutenção por exemplo (FREITAS, 2017; MONSEF, 2020). Dessa forma, por meio desta dissertação de mestrado, pretende-se avaliar a viabilidade do uso de um adesivo estrutural baseado em epóxi na união de compósito de fibra de carbono/epóxi em estruturas terciárias nas plataformas *offshore*, por meio de caracterizações térmicas e mecânicas, avaliando as possíveis influências ocasionadas por diferentes preparações superficiais e diferentes espessuras da camada adesiva.

1.2 MOTIVAÇÕES

Visando mitigar os impactos causados por acidentes relacionados a falhas de estruturas terciárias em plataformas *offshore* e o uso de faíscas relacionadas ao processo de soldagem, é de extrema importância que este setor da indústria encontre meios de solucionar tais problemas que causam uma grande mobilização de recursos humanos e financeiros que, em muitos casos, podem ser evitados.

Uma das maiores necessidades da indústria de óleo e gás é a redução de peso em seus componentes estruturais. Tendo isso em vista, a demanda no desenvolvimento de materiais duráveis e leves, capazes de suportar cargas elevadas sob condições ambientais extremas tem crescido continuamente. O uso de compósitos pode reduzir o peso, enquanto preserva sua resistência, resultando em estruturas mais leves e resistentes. Dentro desse contexto, as juntas adesivadas surgem como uma possível alternativa na união desses materiais que atuam sob condições de baixas concentrações de tensão, em comparação com outros métodos de união convencionais, como parafusos, rebites e, principalmente, soldas (FREITAS, 2017).

As juntas adesivadas possuem diversas vantagens em relação às técnicas convencionais previamente citadas, como por exemplo, uma maior relação resistência/peso, habilidade de unir diferentes materiais, a uniformidade na distribuição dos estresses mecânicos por toda a área unida, redução dos pontos de concentração de tensões e apropriada resistência à fadiga. No

entanto, mudanças no ambiente de serviço como exposição à umidade e a variações de temperatura, podem alterar significativamente as propriedades das juntas adesivadas. A longo prazo, tais condições podem causar alterações na composição química do adesivo, levando à diminuição na resistência da junta (MONSEF, 2020).

Dessa forma, o presente trabalho apresenta como principais contribuições: Avaliação da influência da rugosidade da superfície do aderente, da espessura da camada adesiva e do envelhecimento hidrotérmica nas propriedades mecânicas e físico químicas de juntas adesivadas. Além do levantamento de um banco de dados importante para o desenvolvimento dessa técnica de união estrutural, o estudo das superfícies de fratura por meio de análise fractográfica possibilitou um melhor entendimento a respeito do modo de falha do material em cada situação, com o intuito de otimizar o uso dos adesivos estruturais em aplicações com criticidade estrutural, possibilitando expandir o uso da técnica de colagem estrutural em detrimento às técnicas utilizadas atualmente.

1.3 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar um adesivo estrutural, baseado em epóxi, aplicado na união de compósitos poliméricos visando a indústria de óleo e gás. As propriedades térmicas, viscoelásticas, de resistência ao cisalhamento e de tenacidade a fratura nos modos I e II de juntas adesivadas foram avaliadas. Além disso, foram avaliadas as formas de preparação das superfícies a serem adesivadas; a espessura da camada adesiva e a influência do condicionamento higrotérmico nas propriedades mecânicas das juntas adesivadas. Dentre os objetivos específicos, são incluídos:

1. Avaliar o comportamento mecânico das juntas adesivadas sob os carregamentos mais comuns, tração e cisalhamento, dentro das aplicações que se destinam (*lap shear test* e tenacidade a fratura nos modos I e II);
2. Avaliar o comportamento térmico e viscoelástico adesivo estrutural para melhor entendimento das condições de cura e utilização da técnica;
3. Avaliar a influência de diferentes preparações superficiais no comportamento mecânico das juntas adesivadas;
4. Avaliar a influência de diferentes espessuras da camada adesiva nas propriedades mecânicas das juntas adesivadas;

5. Avaliar a influência de ambientes agressivos (temperatura e umidade elevada) nas propriedades mecânicas das juntas adesivadas quando expostas a tais condições severas de serviço;
6. Realizar estudo fractográfico das juntas adesivadas após os ensaios mecânicos;
7. Verificar a aplicabilidade de tal tecnologia como alternativa a outras técnicas de união em aplicações estruturais dentro da indústria de óleo e gás.

1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho encontra-se planejado de forma a ser executado de maneira sistemática, adotando as etapas relacionadas na Figura 1. Além deste capítulo de introdução, esta dissertação é composta de outros 5 capítulos.

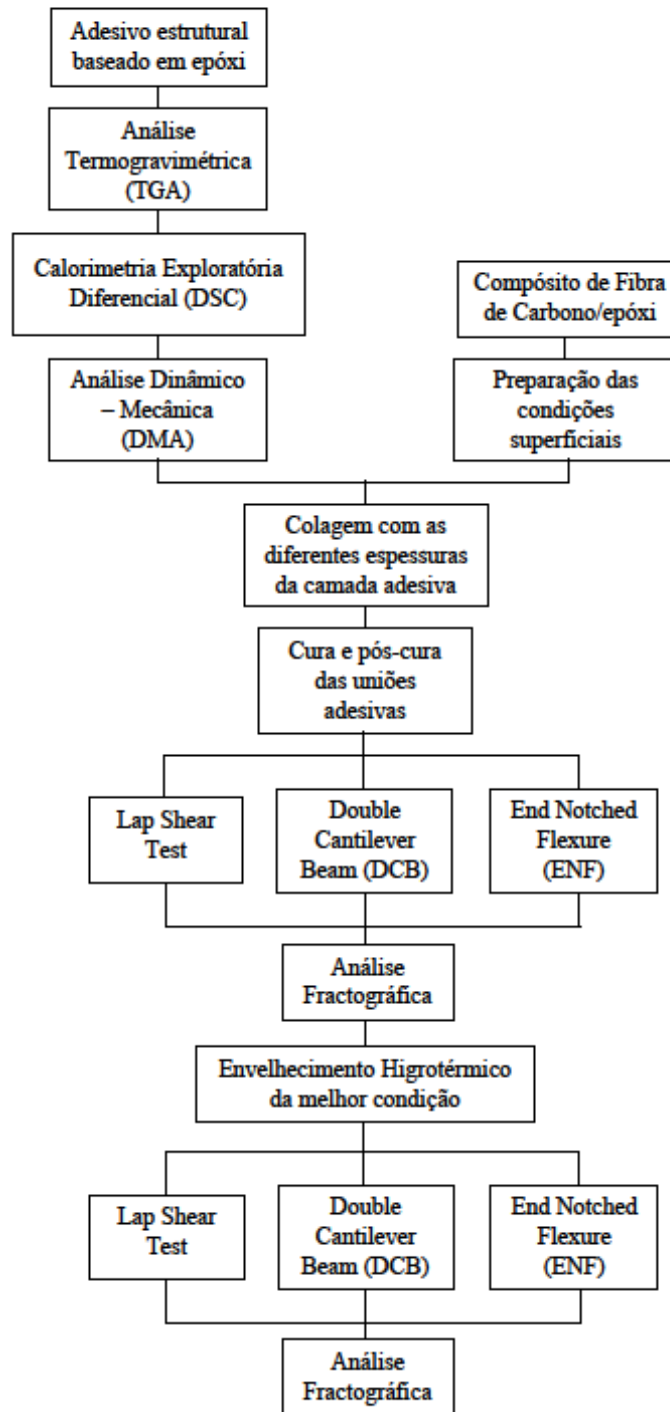
O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura, abordando os principais temas e conceitos referentes ao estudo proposto. Dessa forma, apresenta uma breve explicação dos conceitos relacionados aos materiais compósitos e adesivos estruturais, seguido de uma contextualização do uso desta tecnologia na indústria óleo e gás.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na preparação das juntas adesivadas. Este capítulo descreve, também, as técnicas utilizadas para as caracterizações térmica, mecânica e viscoelástica do adesivo e das uniões adesivas.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões relacionados aos procedimentos adotados, apontando as possíveis causas e fatores relacionados às condições analisadas.

O Capítulo 5 apresenta as considerações finais obtidas e a produção técnico-científica gerada durante o período de mestrado.

Figura 1. Fluxograma de execução do trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

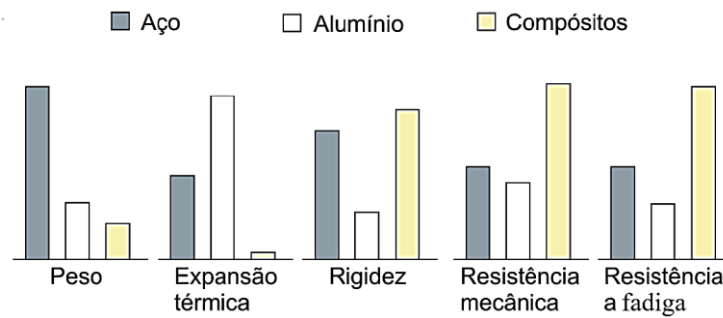
O termo compósito é frequentemente utilizado para definir um material que é constituído por dois ou mais constituintes, onde cada um dos constituintes possui propriedades físico-químicas diferentes e não miscíveis (SETVATI *et al.*, 2014). De acordo com Chung (2010), são definidos como materiais multifásicos obtidos por meio da combinação de diferentes materiais com o intuito de obter propriedades que os constituintes, de forma individual, não podem atingir.

Em sua maioria, os materiais compósitos são fabricados a partir de dois elementos: um material base, chamado matriz, e um reforço ou carga, disperso no primeiro elemento e que atua no aprimoramento das propriedades mecânicas da matriz, suportando os esforços aplicados no compósito. A matriz também é conhecida como fase contínua, enquanto o reforço como fase dispersa. Tais materiais são separados por uma interface, mas ainda assim possuem uma grande capacidade de adesão (CUPERTINO, 2009).

Os compósitos podem ser processados visando diferentes propriedades e finalidades, por meio da escolha adequada dos constituintes, suas proporções, distribuições e morfologias, bem como por meio da estrutura e composição da interface entre os componentes (CHUNG, 2010). Alguns exemplos de propriedades características dos materiais compósitos e que são atrativas a uma ampla gama de aplicações são: baixa densidade e, portanto, possibilidade de obtenção de estruturas leves; alta resistência mecânica, em alguns casos sendo tão resistentes quanto materiais metálicos; elevada rigidez (mais rígido que o titânio e ainda assim com densidade muito inferior); boa resistência à fadiga; boa resistência à fluência; boa resistência química, elevada resistência à corrosão, boas propriedades térmica e elétrica, além de uma boa estabilidade dimensional (KE *et al.*, 2020; CHUNG, 2010; NETO, 2006).

Tais propriedades possibilitam a obtenção de estruturas com uma boa relação resistência/massa específica, em alguns casos, aumentando tal relação em detrimento ao uso de outros materiais, gerando estruturas mais leves e mantendo a rigidez estrutural (CUPERTINO, 2009). A Figura 2 mostra uma comparação meramente ilustrativa entre alguns materiais convencionais, como alumínio e o aço, e o material compósito, em termos das propriedades mecânicas mais importantes em aplicações estruturais.

Figura 2. Comparação entre as propriedades de materiais convencionais e o material compósito.



Fonte: Adaptado de Cupertino (2009).

Por consequência da ampla gama de aplicações as quais os materiais compósitos se destinam, os requisitos de desempenho estrutural e baixo custo, aliados à cadência de produção, apresentam diferentes graus de importância nos distintos segmentos industriais. O uso de compósitos em estruturas e, principalmente, reforçados com fibras de carbono, tem permitido uma significativa redução do peso destas, bem como contribuído para melhorar as resistências à corrosão e à fadiga de uma infinidade de componentes em aeronaves, satélites, foguetes e plataformas marítimas de petróleo, por exemplo (NETO, 2006).

Na indústria de óleo e gás, os materiais compósitos são amplamente utilizados na fabricação de tubulações, componentes e acessórios, além do uso na fabricação de componentes em estruturas secundárias e terciárias, como grades de proteção (*guard-rail*) e pisos, por exemplo. No entanto, os compósitos são aplicados nessa indústria de forma especial em reparos, como forma de manutenção da integridade de estruturas e componentes, garantindo a segurança e vida útil do sistema reparado (FUJIYAMA, 2017). Na literatura, encontra-se ainda estudo (OSNES; MCGEORGE, 2009) indicando a viabilidade da utilização de reparos adesivos em compósitos para dois dos danos mais comuns encontrados em unidades *offshore* flutuantes: a fratura por fadiga e a perda de espessura por corrosão (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2018).

2.2 ADESIVOS ESTRUTURAIS: DEFINIÇÕES E CONTEXTO HISTÓRICO

Considerando sua origem etimológica, a palavra adesivo vem do Latim *adhesivus*, que significa aquilo que se cola a algo (PACKHAM, 2005; ADAMS, 2021.). Por meio de uma perspectiva histórica, a sensação de aderência está entre as experiências mais corriqueiras da humanidade. É possível encontrar evidências na história de que a união de materiais por meio do uso de adesivos já era utilizada por civilizações muito antigas. No período paleolítico

superior (entre 40.000 e 10.000 anos atrás), pontas de pedra e osso eram coladas com resina em hastes de madeira para produzir lanças. 31.000 anos atrás, pigmentos coloridos estavam sendo colados nas paredes da caverna *Chauvet*, localizada na França, para criar as primeiras pinturas rupestres conhecidas. Na dinastia do antigo Egito, adesivos naturais eram usados para fixar incrustações em móveis (PACKHAM, 2005; LEE, 2013).

Os adesivos utilizados eram aqueles obtidos naturalmente, como por exemplo, a goma arábica, betume, ovos, pastas de amido, pastas de proteínas provenientes de queijos e até mesmo sangue, além de gelatinas provenientes de partes de animais como chifres, cascos e ossos. Esses adesivos naturais continuaram dominantes até o século 20, no entanto, apesar de oferecerem uma boa resistência, sofriam degradação por meio das condições ambientais, além de apresentarem graves deficiências na união de materiais sintéticos e metálicos (ADAMS, 2021; PACKHAM, 2005; HUSSEY, 1996).

A demanda por adesivos com maior durabilidade, juntamente com avanços na indústria química, especialmente nos materiais poliméricos, fez com que os primeiros adesivos sintéticos começassem a ser comercializados por volta dos anos 50. Muitos desses adesivos possuíam vantagens em relação aos adesivos naturais, no entanto, ainda possuíam problemas como cura instável e força adesiva inconsistente. Grandes mudanças positivas no comportamento mecânico dos adesivos sintéticos foram obtidas por meio de modificações na estrutura química de suas formulações e aliados ao advento de estudos indicando a necessidade de preparação das superfícies aderentes, as uniões adesivas conseguiram atingir níveis muito elevados de resistência (ADAMS, 2021; LEE, 2013; HUSSEY, 1996).

O termo adesivo estrutural abrange muitas classes químicas básicas de adesivos, entretanto, dentre as classes de adesivos, existem os estruturais e os não estruturais, como por exemplo, os adesivos de poliuretano que, além de aplicações estruturais, também são utilizados como selantes. Em muitos casos, a habilidade do adesivo em selar uma junta adesivada é uma grande vantagem, já que protege a união adesiva das condições ambientais, evitando vazamentos ou cavidades, por onde o adesivo pode absorver umidade e, conseqüentemente, perder integridade estrutural (ADAMS, 1997; HUSSEY, 1996; LEE, 2013).

Pode-se dizer que o objetivo principal de um adesivo é molhar e se espalhar nas superfícies dos aderentes, preencher a lacuna entre eles e, posteriormente, formar uma ligação coesiva relativamente permanente (PACKHAM, 2005). Outra definição de adesivo estrutural pode ser dita como um material que une elementos produzindo ligações de alto módulo e resistência, sendo capaz de transmitir tensões sem perda de integridade estrutural dentro dos limites do projeto, contribuindo significativamente para a integridade estrutural dos conjuntos

continuamente sob estresses mecânicos durante sua vida útil nos ambientes severos de serviço (ADAMS, 2021; WHITE, 2010).

Atualmente, a demanda por avanços no design, processo de manufatura e principalmente na performance da união adesiva, fez com que os adesivos estruturais sejam fonte de estudos na substituição de fixadores mecânicos convencionais, com o intuito de criar novas formas de união e, conseqüentemente, novas gerações de materiais (WHITE, 2010). Dentre as técnicas convencionais de união mecânica dos materiais na indústria de óleo e gás, a solda certamente é a mais utilizada, pois a ampla gama de materiais que pode ser soldada e os variados tipos de soldagem garantem que essa técnica possua aplicabilidade em muitas estruturas dentro do setor petroquímico.

De acordo com Lancaster (1999), as soldas podem ser vistas como descontinuidades no material, atuando como pontos de concentração de tensões. Geralmente, as fraturas causadas pelos estresses mecânicos associados ao ambiente agressivo de trabalho se desenvolvem nos cordões de solda, causando a fragilização das estruturas unidas por esta técnica. Outras técnicas de união como o uso de parafusos e rebites também são amplamente utilizados, mas, assim como ocorre com as soldas, estão sujeitos ao processo de corrosão e de oxidação, comprometendo a integridade estrutural das aplicações as quais se destinam.

2.2.1 Adesivos estruturais na indústria de óleo e gás

Na indústria de óleo e gás, os adesivos estruturais são utilizados especialmente como alternativa às soldas, em razão de algumas vantagens, tais como: redução de operações que envolvam trabalho a quente, proteção anticorrosiva e economia de tempo (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2018; SALEH *et al.*, 2022). Atualmente, a utilização de adesivos estruturais como substitutos de soldas no setor de óleo e gás compreende três principais situações, sendo: (i) juntas compósito/compósito (conexão de dutos em compósito, suportes de selim para tubos não metálicos); (ii) juntas compósito/metál (reparo de dutos de metal, reparo de estruturas navais e reparo de tanques de armazenamento); (iii) juntas metal/metál (suportes de selim para tubos metálicos) (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2018).

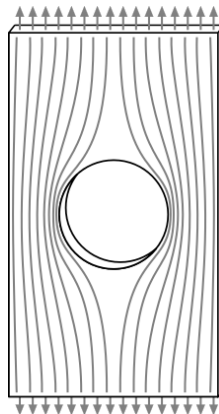
Além dos exemplos de aplicação já mencionados, as juntas adesivadas estão presentes em estruturas secundárias e terciárias de instalações *offshore* (dutos de água, grades, corrimãos, escadas, vasos, tanques, dentre outros). Portanto, o aumento de segurança, redução do tempo de operação e possibilidade de extensão da vida útil também são extremamente atrativos em aplicações secundárias e terciárias (SETVATI *et al.*, 2014).

2.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS JUNTAS ADESIVAS EM RELAÇÃO À FIXADORES MECÂNICOS.

Uma das principais diferenças entre uma junta adesiva e uma junta fixada mecanicamente é que na segunda, o fixador mecânico deve perfurar o aderente para executar uma união, gerando um orifício ou furo na superfície (PACKHAM, 2006). Ao contrário dos metais, cerâmicas e madeiras, os materiais poliméricos e compósitos possuem algumas características físicas inerentes as quais o uso de técnicas tradicionais de união como parafusos e rebites, podem gerar tensões críticas. Além disso, a furação para instalação de parafusos rompe as fibras nos compósitos, originando falhas por delaminação das camadas superiores, degradação da matriz polimérica por aquecimento na parede do furo e delaminação das camadas restantes dentro do laminado (JEEVI *et al.*, 2019).

Na Figura 3, é possível observar as diferenças na propagação dos estresses mecânicos em uma superfície aderente intacta e em uma superfície aderente com um furo causado pela instalação de um fixador mecânico (POCIUS, 2002). Se uma carga é aplicada na superfície aderente, as linhas de força se propagam de forma contínua, contudo, próximas à região do furo, as linhas de força não conseguem se propagar de forma contínua, concentrando-se ao redor do furo e, especialmente nas bordas do furo. As forças nessa região seriam muito maiores do que no restante da superfície. Em outras palavras, o furo causado pela instalação de um fixador mecânico teria de suportar não somente a força que é aplicada a essas bordas, mas também deve suportar a força que deveria ter sido suportada pelo material que estaria no furo, ocasionando uma concentração de tensões e, conseqüentemente, fragilizando o material prematuramente (POCIUS, 2002).

Figura 3. Diagrama mostrando as linhas de força através de um corpo com furo no meio, resultando em concentração de tensões nas bordas do furo elíptico.



Fonte: Adaptado de Pilkey (1999).

Segundo Monsef *et al.* (2020) as juntas adesivadas possuem diversas vantagens em relação às técnicas convencionais previamente citadas, como por exemplo, uma maior relação resistência/peso, habilidade de unir diferentes materiais, a uniformidade na distribuição dos estresses mecânicos por toda a área unida, redução dos pontos de concentração de tensões e apropriada resistência à fadiga. Segundo Pocius (2002), as juntas adesivadas, quando executadas de forma adequada, não exibem concentrações de tensão, permitindo que as propriedades do material da superfície aderente sejam totalmente utilizadas.

Outra vantagem é que os adesivos também permitem que materiais galvanicamente diferentes adiram uns aos outros sem acelerar a corrosão. Uma vez que a maioria dos adesivos poliméricos são isolantes não-iônicos e elétricos, uma ligação adesiva feita adequadamente separaria eletricamente os membros do par galvânico enquanto ainda os une estruturalmente (POCIUS, 2002; HUSSEY, 2006).

Entretanto, as juntas adesivadas necessitam de uma área de contato entre o adesivo e o aderente muito maior para suportar as mesmas cargas que um fixador mecânico suporta, além do fato que mudanças no ambiente de serviço como exposição a umidade e a variações de temperatura, podem alterar significativamente as propriedades das juntas adesivadas (DALLALI *et al.*, 2021; POCIUS, 2002).

Ainda de acordo com Pocius (2002), a principal desvantagem da colagem adesiva é que ela depende da adesão para a transferência de carga através do material aderente. Como a adesão é um fenômeno de superfície, as propriedades físicas da junta adesiva dependem fortemente do caráter da superfície do aderente e de como o adesivo interage com a superfície. Outra grande diferença é que uma vez que um fixador mecânico é aplicado, certamente se sabe que ele está lá. Já para o caso dos adesivos, que por sua natureza são internos às juntas, são necessários, na maioria dos casos, testes destrutivos para determinar se o adesivo foi aplicado corretamente.

2.3.1 Fatores que influenciam a performance das juntas adesivadas

Quando utilizados em aplicações que envolvem condições ambientais severas, um grande número de fatores é conhecido por afetar a durabilidade das juntas adesivadas, tais como altos níveis de umidade, variações de temperatura, elevados níveis de incidência de radiação ultravioleta (UV) e a água, principalmente a salgada (QUAN *et al.*, 2020; HESHMAT, 2016). Uma revisão na literatura indica que a exposição a umidade e água salina impactam negativamente na durabilidade das juntas adesivadas (HESHMAT, 2016), podendo se difundir

na matriz polimérica causando a plasticização, aumento do volume (*swelling*) e a fratura do adesivo (ZHOU *et al.*, 1998).

Segundo Momber (2020), os fatores que mais influenciam a performance das juntas adesivadas sob exposição a ambientes marinhos são: nível de umidade ou exposição a água; temperatura de serviço; condições superficiais do aderente como rugosidade e tipos de revestimentos utilizados; formulação química do adesivo e condições de cura; dimensões da área a ser unida; e tipo e magnitude das tensões de serviço. Em escala de maior influência no comportamento mecânico e durabilidade dos adesivos, a temperatura, nível de umidade, exposição à água salgada e as tensões aplicadas são os maiores causadores de falhas neste tipo de material.

Segundo Hayashibara *et al.* (2020) prevenir a água de penetrar nas juntas adesivadas, particularmente nas regiões de interface do adesivo e do aderente, é fator fundamental em aplicações marinhas. Baseado em diversos testes de imersão em água dos adesivos de epóxi, a entrada de água nas juntas adesivadas foi a principal causa das falhas observadas. Verificou-se que a água alterou a temperatura de transição vítrea (T_g) dos adesivos de epóxi, causando uma notável plasticização do material.

Segundo Zhou (1999) as moléculas de água se ligam à resina epóxi por meio de ligações de hidrogênio, classificadas em dois tipos, I e II. As ligações do tipo I correspondem a uma molécula de água que forma uma única ligação de hidrogênio com a rede da resina, sendo mais fácil de ser removida. Enquanto que as ligações do tipo II correspondem a molécula de água se ligando a rede da resina a partir de múltiplas ligações de hidrogênio, portanto, sendo mais difícil de ser retirada. A quantidade de água ligada do tipo II depende fortemente do tempo e temperatura de exposição, de forma que quanto maior forem, maior o volume de água ligada por este tipo, fazendo com que o material seja fragilizado. A água ligada pelo tipo I resulta no aumento da mobilidade da cadeia polimérica, atuando como plasticizante, enquanto que a água ligada pelo tipo II atua na formação de pontes entre os segmentos estruturais, resultando em uma reticulação secundária na cadeia polimérica.

Outro estudo realizado por Zhou *et al.* (1999) aponta que a variação na temperatura de transição vítrea da resina epóxi exposta a um envelhecimento higrotérmico segue a seguinte racionalização: (i) a mudança na T_g não depende somente da quantidade de água absorvida; (ii) a T_g é influenciada pelo histórico higrotérmico do material; (iii) para um dado sistema de resina epóxi, maiores tempos de exposição à temperaturas resulta em uma maior T_g ; e (iv) os dois tipos de ligação da água na resina influenciam a T_g de maneiras distintas e praticamente opostas, onde um dos tipos atua como plasticizante, aumentando a mobilidade da cadeia polimérica,

causando uma ampla redução da T_g . Enquanto que o segundo tipo diminui tal redução da T_g como resultado da reticulação secundária, sendo que, em alguns casos, até aumenta a T_g .

Estudo realizado por Jarry (2006) evidenciou que também há uma relação entre o comportamento mecânico da junta e a espessura da camada adesiva. O estudo evidenciou que a resistência ao cisalhamento diminui de forma praticamente linear com o aumento da espessura do adesivo, além de alterar o modo de falha da junta adesivada. As trincas se propagam de forma lenta e transversalmente no adesivo e são causadas pela concentração de tensões na superfície horizontal livre do adesivo. Quando a camada adesiva é suficientemente espessa, o adesivo passa a ser tratado como uma superfície aderente, causando uma significativa incompatibilidade de aderência, redução da resistência e falha prematura da junta.

A espessura da camada adesiva também possui influência na resistência à descolagem. A intensidade da tensão de descolamento na camada adesiva diminui com o aumento da espessura do adesivo. Quanto maior a espessura da camada adesiva, menor o módulo do material adesivo, induzindo uma maior flexibilidade da junta e, portanto, menores resistências na ligação adesiva. Outra desvantagem é que o aumento da espessura da camada adesiva favorece o aumento de defeitos (poros e vazios) na região adesivada, reduzindo a resistência da união adesiva (JARRY, 2006; LIAO, 2013).

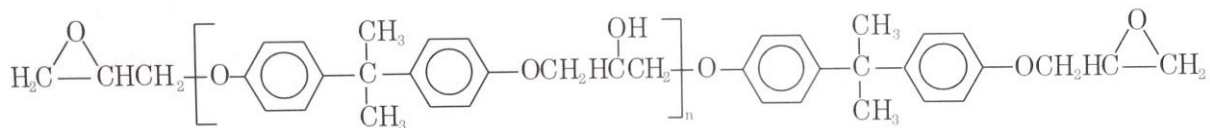
2.4 ADESIVOS ESTRUTURAIS BASEADOS EM EPÓXI.

Os adesivos baseados em epóxi têm esse nome por conta de seus componentes, a resina, que é um termorrígido de alto desempenho que contém pelo menos dois grupos epóxi terminais, conhecidos também como grupos oxirano ou etoxilina por molécula, e o endurecedor ou agente de cura que, por meio de reações química, gera ligações cruzadas na cadeia molecular da resina, tornando-a rígida (ADAMS, 2021; NETO, 2006; ADAMS, 1997).

Os adesivos de epóxi estão entre os principais tipos de adesivos utilizados por diversos setores da indústria. Possuem boa versatilidade no que diz respeito às formulações e propriedades. Uma grande variedade de resinas epóxi, juntamente com um grande número de agentes químicos de cura, significa que o adesivo de epóxi pode ser adaptado para atender a diversos requisitos individuais, como vida útil, propriedades de preenchimento de lacunas e vazios, volatilidade e características de degaseificação durante a cura, retração, temperatura de cura, temperatura de serviço, requisitos de resistência, resistência ambiental e tenacidade (ADAMS, 2021; PACKHAM, 2005).

De acordo com Hussey (2006), as principais características dos adesivos baseados em epóxi são: boa adesão em diferentes superfícies; uma ampla gama de propriedades mecânicas, dependendo da formulação e do agente de cura; baixa contração pós cura e não há evolução de subproduto pós cura. Em adição, aos vários tipos de agentes de cura, aditivos elastoméricos vêm sendo utilizados para aprimorar a resistência ao cisalhamento e sorção de umidade. As resinas epóxi mais utilizadas têm como base o diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), cuja estrutura básica é ilustrada na Figura 4, e é sintetizada a partir de uma reação entre a epicloidrina e o bisfenol-A (NETO, 2006; DU *et al.*, 2022).

Figura 4. Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter bisfenol-A (DGEBA).



Fonte: Adaptado de Neto (2006).

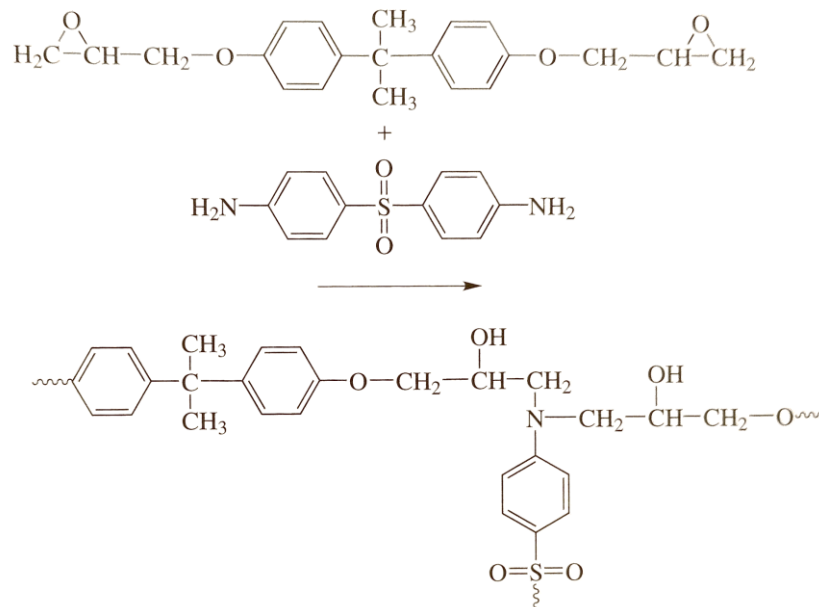
Outros tipos de resina epóxi que são amplamente utilizados são a epóxi ciclo alifática. Esses materiais são gerados pela oxidação de grupos vinílicos ou ligações duplas em anéis insaturados. Essas resinas são, na verdade, de viscosidade moderada, geralmente líquidas claras e brancas e são utilizadas em aplicações eletrônicas (POCIUS, 2002). Para converter este epóxi essencialmente líquido/semi-sólido em um sólido infusível, o adesivo também conterá um endurecedor ou agente de cura, que, sob as condições corretas, reagirá quimicamente com o epóxi para produzir um polímero infusível reticulado (ADAMS, 2021; PACKHAM, 2006).

Uma das principais razões para o amplo uso de resinas epóxi em adesivos estruturais é a significativa quantidade de ligações cruzadas que os grupos oxiranos, localizados nos terminais da cadeia molecular da resina, ficam suscetíveis a realizar durante o processo de cura. De acordo com Neto (2006), dentre a enorme variedade de agentes de cura empregados, os agentes de cura amínicos são os principais. São divididos em aminas alifáticas e aminas aromáticas. As aminas alifáticas são altamente reativas, têm tempo de gel relativamente curto à temperatura ambiente, são líquidas e voláteis à temperatura ambiente. Já as aminas aromáticas, têm menor reatividade e necessitam de altas temperaturas de cura (150 – 180°C), sendo endurecedores de cura a quente e permitem longo tempo de utilização durante o processamento.

O anel epóxi/oxirano pode ser aberto na presença, particularmente, de átomos de hidrogênio ativos. Grupos de hidrogênio ativos estão contidos nos agentes de cura como aminas alifáticas e aromáticas e grupos álcool em resinas epóxi sólidas e resinas fenólicas, tióis e

anidridos alifáticos e aromáticos. A reação de adição leva a uma estrutura reticulada, infusível, desde que ambos os materiais contenham pelo menos duas espécies reativas (ADAMS, 2021; PACKHAM, 2006).

Figura 5. Representação esquemática de uma reação de cura de uma resina epóxi com agente de cura a base de amina aromática.



Fonte: Adaptado de Packham (2006).

A estequiometria da mistura epóxi/endurecedor é fundamental na definição das propriedades a serem obtidas do sistema curado. Em princípio, não deve haver nenhum grupo epóxi ou agente de cura não reagido após completado o processo de cura, objetivando obter propriedades otimizadas. Caso tal balanço estequiométrico não seja respeitado, o componente em excesso irá atuar como agente plasticizante, diminuindo as propriedades do adesivo pós cura. A relação epóxi/endurecedor afeta, após a cura, a temperatura de transição vítrea, o módulo elástico e a resistência mecânica (ADAMS, 2021; NETO, 2006; ADAMS, 1997).

Os adesivos de epóxi possuem algumas vantagens em relação aos demais tipos de adesivos quando utilizados em ambientes severos de serviço. Estudo de Momber (2020) mostrou que a resistência ao cisalhamento dos adesivos de epóxi apresentou valores superiores em relação a adesivos de poliuretano e polisiloxano, testados após envelhecimento higrotérmico e exposição a água salgada. Similarmente, os adesivos de epóxi também apresentam maiores valores de resistência quando avaliados sob esforços de tração, apresentando melhoras no comportamento mecânico mesmo após envelhecimento térmico e exposição à água salgada.

2.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS.

Técnicas de análise térmica desempenham um papel muito importante na caracterização de polímeros em geral e de adesivos em particular. De forma geral, as propriedades do adesivo são registradas com mudanças de temperatura de acordo com um programa pré-estabelecido (PACKHAM, 2006). Polímeros termorrígidos, como os adesivos baseados em epóxi por exemplo, por conta de sua elevada massa molar e de sua natureza química, não possuem transições térmicas como temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c).

O conhecimento das propriedades térmicas pode levar a melhorias de processos como a moldagem, transporte, conservação e até melhorar as aplicações de determinados compostos e materiais, além de ser útil na determinação de um processo de cura otimizado, no caso dos polímeros termorrígidos. Quando uma amostra é aquecida, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em sua estrutura, dependendo se o calor térmico é menor ou maior que as energias de suas ligações (CANEVAROLO, 2006).

2.5.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)

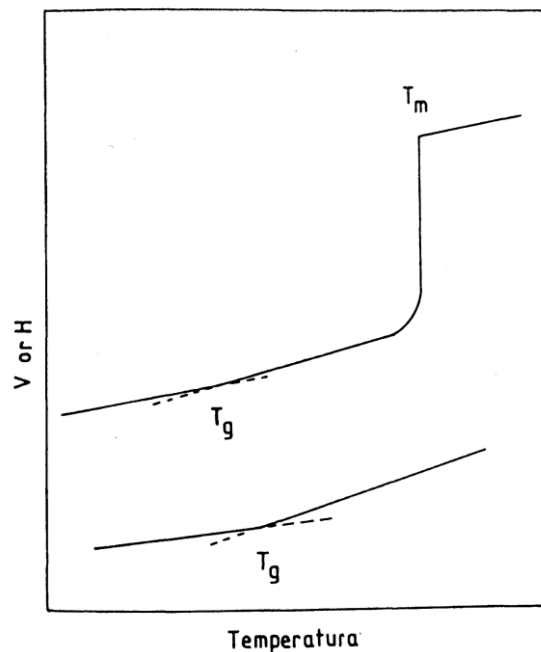
Um dos estudos mais importantes relacionados às propriedades térmicas dos adesivos é obtido por meio da análise termogravimétrica (TGA). A degradação térmica do adesivo estrutural está diretamente relacionada à sua estabilidade térmica e é um indicativo de quão bem o adesivo pode funcionar em condições de alta temperatura (UMAR *et al.*, 2022). A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra em função da programação de temperatura. A termogravimetria derivada (DTG) ou diferencial nada mais é do que um arranjo matemático, no qual a derivada da massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou do tempo. Em outras palavras, a DTG é a primeira derivada do TGA (CANEVAROLO, 2006). Usualmente, este estudo é importante para o conhecimento do perfil de perda de massa das amostras com o aumento da temperatura, para determinar os teores de materiais voláteis e de resíduos e fornecer a temperatura que não pode ser atingida durante o processamento (CONEJO, 2019).

2.5.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Uma temperatura importante característica de polímeros é a temperatura de transição vítrea (T_g). Esta temperatura consiste no valor médio da faixa de temperatura que durante o

aquecimento do material polimérico, a fase amorfa da cadeia polimérica adquire mobilidade (possibilidade de mudança de conformação). Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. Este se encontra no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço. (CANEVAROLO, 2006). A T_g não é um processo de primeira ordem; não há mudança abrupta em quaisquer quantidades fundamentais, mas há uma mudança nas derivadas destas em relação à temperatura. É, portanto, referida como uma transição de segunda ordem (ADAMS, 1997). Sendo assim, algumas propriedades mudam com a T_g , e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação: módulo de elasticidade (E'); coeficiente de expansão térmica, calor específico, índice de refração, entre outras.

Figura 6. Mudanças no volume (V) ou quantidade de calor (H) de um polímero semicristalino (superior) e amorfo (inferior) com a temperatura.



Fonte: Adaptado de Adams (1997).

Uma das principais técnicas capaz de mensurar a temperatura de transição vítrea é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O método entálpico é definido como um conjunto de técnicas pelas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a um programa de temperatura controlada e sob uma atmosfera específica (NETO, 2006. CANEVAROLO, 2006). Para polímeros totalmente curados, uma inflexão endotérmica na curva obtida por DSC no modo dinâmico a uma determinada taxa de aquecimento, pode caracterizar a transição vítrea.

Desta forma, o DSC auxilia na medição da temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural definindo, assim, a temperatura crítica de serviço da ligação adesiva e, conseqüentemente, suas aplicações (COSTA, 2005).

2.5.3 – Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

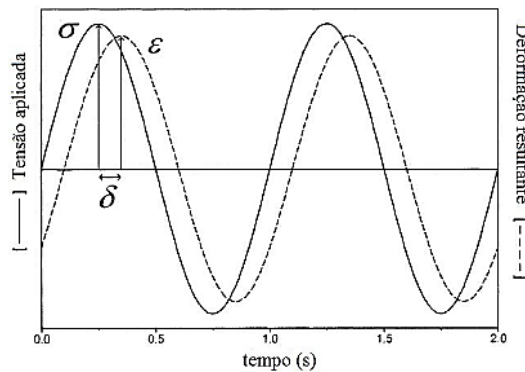
A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma técnica analítica útil na avaliação de diferentes transições térmicas em polímeros. O instrumento pode avaliar o módulo complexo e a viscosidade em função do tempo e da temperatura, podendo ser utilizado tanto em modo ressonante quanto em frequência fixa. O ensaio é conduzido pela aplicação de uma deformação oscilatória (tração, compressão, cisalhamento ou flexão), que pode ser relacionada à ocorrência de transições físico-químicas no polímero, tais como a transição vítrea, por exemplo (NETO, 2006).

De acordo com Lorandi (2016), um dos principais objetivos desta técnica é relacionar as propriedades macroscópicas, como as propriedades termomecânicas, com relaxações moleculares, as quais podem ser ocasionadas por mudanças conformacionais e/ou deformações microscópicas geradas a partir da movimentação molecular (devido a variação de temperatura, frequência ou tempo).

A análise de DMA possibilita conhecer não somente o comportamento mecânico dos materiais, como também sua estrutura, morfologia e comportamento viscoelástico. No caso dos adesivos estruturais, as principais informações fornecidas por essa análise referem-se ao comportamento viscoelástico do mesmo. O comportamento elástico é definido pelo módulo de armazenamento (E'), calculado em cada ciclo a partir da força (tensão) necessária para resultar no deslocamento ou deformação (amplitude). A região viscosa é dada pelo módulo de perda (E''), calculado a partir da diferença de fase entre a tensão e a deformação resultante LORANDI, 2016).

Submetidos a uma tensão cíclica (por exemplo senoidal), a resposta do material também será na forma de uma deformação senoidal, atrasada de um ângulo δ (ângulo de defasagem), como ilustrado na Figura 7.

Figura 7. Tensão (σ), deformação (ϵ) e ângulo de defasagem (δ) de uma típica análise de DMA.



Fonte: Lorandi (2016).

De acordo com a norma ASTM D4092 – *Standard Terminology for Plastics: Dynamic Mechanical Properties*, algumas das informações que podem ser obtidas por meio da análise de DMA são:

- Módulo Complexo (E^* , K^* ou G^*): a razão entre a tensão e a deformação onde cada um é um vetor que pode ser representado por um número complexo, sendo representado em termos de tensão ou flexão (E^*), cisalhamento (K^*) ou compressão (G^*), e possuem relação de acordo com a seguinte equação (1):

$$E^* = E' + i.E'' \quad (1)$$

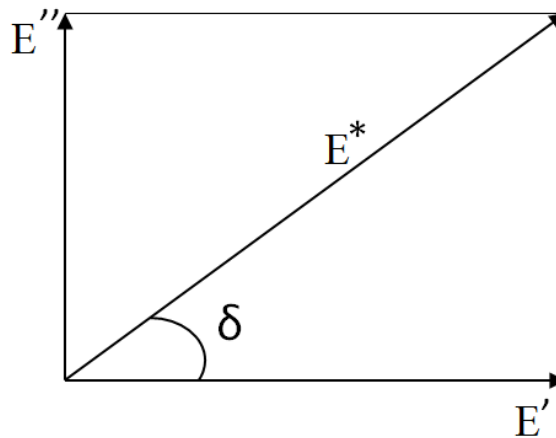
- Módulo de armazenamento (E'): sendo a parte real do módulo complexo, o E' é definido como a tensão em fase com a deformação dividido pela deformação, podendo ser determinado em função do tempo ($E'(t)$) ou da frequência aplicada ($E'(\omega)$). É uma medida da energia absorvida (armazenada) e recuperada em cada ciclo de carga ou frequência, em uma mesma amplitude de tensão. A partir da tensão aplicada e da deformação resultante o E' pode ser definido pela seguinte equação (2):

$$E' = \frac{\sigma'}{\epsilon'} = \frac{\sigma_0}{\epsilon} \cdot \cos \delta \quad (2)$$

- Módulo de perda (E''): sendo a parte imaginária do módulo complexo, o módulo de perda em função do tempo ($E''(t)$) ou da frequência ($E''(\omega)$) é definido como sendo a tensão 90° fora de fase com a deformação dividido por essa deformação. E'' mede a energia dissipada ou perdida na forma de calor, também em cada ciclo de uma frequência aplicada. O módulo de perda é o termo que representa a energia de dissipação ou amortecimento (*damping*) e pode ser definido pela equação:

$$E'' = \frac{\sigma''}{\epsilon''} = \frac{\sigma_0}{\epsilon} \cdot \sin \delta \quad (3)$$

Figura 8. Representação da relação trigonométrica entre o módulo complexo, os módulos de perda e armazenamento e o ângulo de defasagem.



Fonte: Adaptado de Lorandi (2016).

- Ângulo de defasagem (δ) e fator de perda ($\tan \delta$): O ângulo δ é a diferença de fase entre a tensão dinâmica aplicada e a deformação dinâmica resultante no material viscoelástico submetido a uma oscilação senoidal. Também conhecido por tangente de perda, ou simplesmente $\tan \delta$, o fator de perda é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, conforme a equação (4):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4)$$

Desta forma, a análise de DMA pode ser utilizada para avaliação do grau de cura dos polímeros, e, conseqüentemente, ajudar a otimizar ciclos de cura. Por meio do DMA é possível visualizar a transição vítrea de forma mais clara, representada por uma mudança significativa nos valores dos módulos (XIE *et al.*, 2009; LORANDI, 2016). O estudo realizado por Krogh *et al.* (2014) apresentou uma interessante relação entre a temperatura de transição vítrea e a espessura do adesivo, onde adesivos com menor espessura apresentaram valores maiores de T_g . Essa dependência indica que uma maior T_g em juntas menos espessas corresponde a uma mobilidade mais baixa das cadeias da rede polimérica. Um grande motivo da falha dos adesivos estruturais é o desemaranhamento gradual das cadeias poliméricas sob condições leves, porém prolongadas de tensões cisalhantes. Sob condições dinâmicas de tensões cisalhantes, é possível obter dados mais significativos e com teor comparativo, a respeito do comportamento mecânico dos adesivos (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2018).

2.6 MECANISMOS DE ADESÃO

Segundo Oliva (2016) existem dois tipos fundamentais de união adesiva: a união adesiva estrutural e a união adesiva não estrutural. A união adesiva estrutural apresenta alta resistência mecânica, possibilitando que o aderente possa ser tensionado próximo ao seu limite de escoamento sem que haja falha da junta. Para realizar essa função, os adesivos estruturais devem ser capazes de transmitir esforços sem a perda de sua própria integridade. Já na união adesiva não estrutural sua função limita-se a outros propósitos, como selamento contra vazamentos de fluidos ou amortecimento de vibrações.

De acordo com Kinloch (1987), com o intuito de se obter uma boa união adesiva estrutural, existem vários aspectos envolvidos na obtenção de um contato molecular íntimo na interface adesivo/aderente. A obtenção de tal contato interfacial é invariavelmente um primeiro estágio necessário na formação de uma junta adesivada resistente e estável. As forças de adesão intrínsecas devem ser resistentes e efetivas para garantir que a interface não atue como elo fraco na junta, seja quando a junta é feita inicialmente ou durante toda a vida útil subsequente.

De acordo com Adams (2021), a resistência de uma junta adesiva bem feita está diretamente relacionada às propriedades mecânicas do adesivo de que é feita. As propriedades das juntas também dependem do módulo do adesivo e, como no caso de aderentes de metal ou compósito reforçado com fibra de carbono, seu módulo será muito maior que o do adesivo, qualquer deslocamento sob carga será principalmente devido à deformação do adesivo.

A natureza da adesão, no contexto dos compósitos estruturais, é dependente dos seguintes fatores: presença de grupos funcionais produzidos por algum tipo de tratamento superficial; orientação, arranjo atômico, cristalinidade e propriedades químicas (morfologia do reforço); conformação molecular e constituição química da matriz; difusividade dos elementos de cada constituinte e arranjo geométrico das fibras (NETO, 2006).

Existem seis teorias de adesão, todas as quais parecem serem válidas em algumas circunstâncias, sendo estas:

- 1. Teoria da camada limite fraca:** Propõe que superfícies limpas são capazes de formar fortes ligações adesivas, mas que podem ser impedidas de fazê-las por uma camada de contaminante que é coesivamente fraca, como por exemplo, óleos e graxas e contaminantes (ADAMS, 1997).
- 2. Teoria da difusão:** Se dois materiais são solúveis um no outro, estes formam uma solução. Como resultado da ligação difusa, não se tem mais uma interface verdadeira, mas sim uma interfase na qual as propriedades de um material mudam gradualmente

para as propriedades do outro material (POCIUS, 2002). A adesão em compósitos, neste caso, dependerá do entrelaçamento molecular, do número de moléculas envolvidas e da resistência da ligação molecular (NETO, 2006). Em uma ligação adesiva normal, o adesivo e o aderente não são solúveis um no outro e, na melhor das hipóteses, existe uma morfologia microscópica que demonstra a interfase. Nesta situação normal, geralmente há um descompasso substancial entre as propriedades do adesivo e do aderente. Assim, o contato entre as propriedades do adesivo e do aderente atua como uma descontinuidade proporcionando uma concentração de tensões (ADAMS, 2021; POCIUS, 2002).

- 3. Teoria da atração eletrostática:** Se o adesivo e o aderente tiverem estruturas de bandas eletrônicas diferentes, é provável que haja alguma transferência de elétrons em contato para equilibrar os níveis de Fermi, o que resultará na formação de uma dupla camada de carga elétrica na interface (KINLOCH, 1987). A diferença de carga eletrostática entre os constituintes da interface pode contribuir para a adesão, devido à força de atração entre as cargas e a resistência interfacial dependerá da densidade de carga (NETO, 2006).
- 4. Teoria da ligação química:** A reação química na interface é de particular interesse em compósitos poliméricos. Ligações químicas covalentes ou iônicas são formadas entre o grupamento químico na superfície da fibra e um grupo químico compatível na matriz e no adesivo. A resistência adesiva dependerá do número e tipo de ligações, cuja formação se dá por meio de reações químicas (NETO, 2006; ADAMS, 1997).
- 5. Teoria da adsorção:** Esta teoria é um reflexo da extensão em que existem paralelos muito próximos entre algumas das forças envolvidas na adesão e aquelas envolvidas na adsorção de gases e vapores em superfícies sólidas. Os fenômenos podem ser divididos em dois tipos distintos: adsorção física (também conhecida como fisissorção, ou adsorção de van der Waals, e ocorre quando as moléculas do adsorvente interagem por meio das interações de van der Waals com as moléculas do aderente) e adsorção química (também conhecida por quimissorção, e ocorre quando as moléculas, átomos ou íons se unem na superfície do adsorvente por meio das ligações químicas e se alojam em partes que ocasionam uma grande coordenação com o aderente). A teoria de adsorção de adesão atribui a força adesiva à ação das forças de dispersão de London, combinadas em muitos casos com contribuições de outras forças, como dipolar, polar ou ligação primária (PACKHAM, 2006).

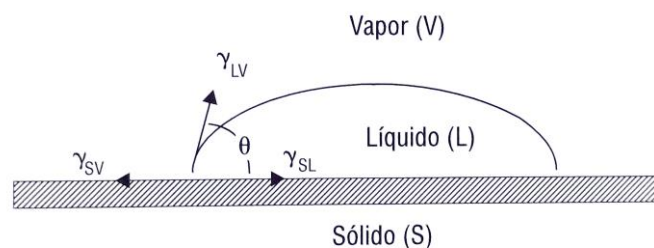
- 6. Adesão mecânica:** Também conhecida como intertravamento mecânico, esta teoria propõe essencialmente que o encaixe mecânico, ou intertravamento, do adesivo nas irregularidades da superfície do aderente é a principal fonte de adesão intrínseca. A resistência desse tipo de interface normalmente não é de grande magnitude quando submetida a esforços de tensão transversal, a menos que haja um grande número de reentrâncias, na forma de micro porosidade, na superfície do reforço, por exemplo. Portanto, a resistência ao cisalhamento dependerá de maneira significativa do grau de rugosidade do aderente, matriz e reforço no caso de compósitos (KINLOCH, 1987; NETO, 2006).

2.6.1 Molhabilidade e adesão

Como o termo supõe, os adesivos funcionam por meio do processo de adesão, onde dois fatores são fundamentais para que seja efetiva, o mecanismo de adesão e molhabilidade (KINLOCH, 1987). A molhabilidade é definida como a tendência de um fluido aderir ou espalhar-se preferencialmente sobre uma superfície sólida em presença de outra fase imiscível (NÚÑEZ, 2007), ou seja, é a capacidade de um adesivo manter contato próximo com as superfícies a serem unidas, sendo que uma boa molhabilidade é fator fundamental para alcançar a aderência máxima.

Dependendo de sua afinidade por um sólido, um líquido colocado sobre um aderente mostrará uma tendência a permanecer como uma gota com uma área de contato finita ou a se espalhar e cobrir a superfície sólida disponível (ADAMS, 2021; PACKHAM, 2006). O ângulo formado entre o líquido e o sólido vai indicar o grau de interação entre os dois materiais, e a magnitude desse ângulo vai depender do tipo de líquido e do tipo de aderente sólido (NETO, 2006).

Figura 9. Diagrama de forças envolvidas na medida do ângulo de contato.



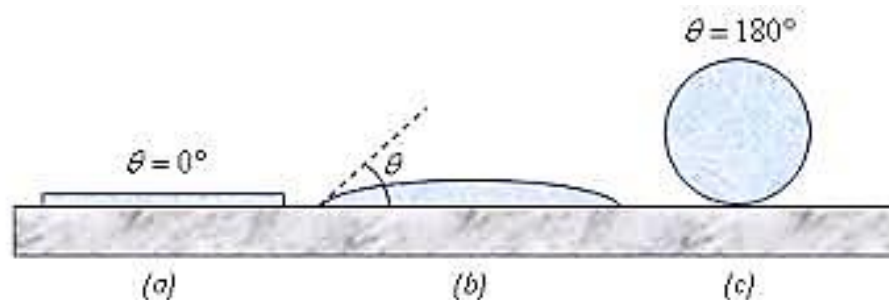
Fonte: Neto (2006).

Para cada interface sólido-líquido (γ_{SL}), sólido-fluido (γ_{SV}), líquido-fluido (γ_{LV}) pode ser atribuída uma energia interfacial livre ou tensão interfacial. Para assegurar o equilíbrio deve existir um equilíbrio de forças horizontais, e definido como o ângulo de contato θ de equilíbrio medido entre a interface sólido-líquido e a tangente à interface líquido-fluido. A equação de Young deve ser respeitada (ADAMS, 2021):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (5)$$

Como o processo de adesão é caracterizado pela união entre dois componentes distintos através de suas superfícies, para que ocorra uma boa adesão, o adesivo e o aderente devem entrar em contato íntimo. Obter o contato íntimo do adesivo com a superfície equivale a dizer que as falhas interfaciais devem ser minimizadas ou eliminadas. O contato íntimo ocorre quando o adesivo se espalha espontaneamente sobre a superfície para maximizar o contato interfacial e minimizar o contato com outras fases. Um adesivo molha espontaneamente uma superfície quando sua energia superficial é menor que a do aderente ao qual é aplicado. A Figura 10 exemplifica o conceito de molhabilidade relacionando-o com o ângulo de contato (θ), medido entre a linha que tangencia a gota nas imediações da superfície e a linha horizontal que compreende a superfície (POCIUS, 2002; BURKARTER, 2010).

Figura 10. Condições de molhabilidade de uma superfície: a) superfície com molhabilidade total $\theta = 0$ graus; b) superfície com molhabilidade parcial $180 > \theta > 0$ e c) superfície não apresenta molhabilidade $\theta = 180$ graus.



Fonte: Adaptado de Burkarter (2010).

A rugosidade da superfície do aderente também pode influenciar a molhabilidade. Em primeiro lugar, um líquido formando um ângulo de contato menor que 90° com uma superfície sólida pode se espalhar ao longo de poros finos, arranhões e outras heterogeneidades por ação capilar, mesmo que não molhe espontaneamente uma superfície plana (KINLOCH, 1987).

2.7 PRINCÍPIOS GERAIS DE PREPARAÇÃO SUPERFICIAL PARA JUNTAS ADESIVADAS EM COMPÓSITOS.

Uma das desvantagens da colagem adesiva como método de fixação é que as superfícies precisam estar limpas e, independentemente de sua natureza química, devem ser coerentes no sentido de que não sejam pulverulentas ou friáveis. O tratamento de superfície de um adesivo antes da colagem adesiva pode provocar um ou uma combinação dos seguintes efeitos (ADAMS, 2021; ADAMS, 1997):

- 1. Remoção de material:** O material na superfície de um aderente que é coesivamente fraco, ou que não adere ao aderente ou adesivo com força suficiente, pode constituir uma camada limite fraca. Os contaminantes que precisam ser removidos de uma superfície antes da colagem incluem óleos e graxas lubrificantes, poeira e outras contaminações por partículas, aditivos e materiais de baixa massa molar e agentes desmoldantes, como silicones, fluoro carbonos e ceras (ADAMS, 1997; HASS *et al.*, 2014).
- 2. Modificação da química da superfície:** A teoria de adsorção química da adesão considera que as ligações adesivas dependem das forças de dispersão mais fracas e das forças polares um pouco mais fortes. Para que o último funcione, as superfícies do aderente e do adesivo precisam conter grupos químicos polares. Algumas matrizes poliméricas, como polietileno e polipropileno, não possuem esses grupos, mas podem ser introduzidas por tratamento, como em uma chama ou descarga de corona (ADAMS, 2021; ADAMS, 1997).
- 3. Modificação da topografia da superfície:** A teoria da adesão mecânica pode ser claramente explorada por meio da criação de uma superfície com maior rugosidade. Algumas superfícies são naturalmente rugosas, como madeiras por exemplo, no entanto, a abrasão é uma forma simples de aumentar a rugosidade de outros materiais (ADAMS, 2021; ADAMS, 1997).

Os métodos abrasivos incluem escovas de arame, lixas abrasivas, jateamento, dentre outras. Todos esses métodos são capazes de remover dezenas de micrometros (μm) da superfície. A escolha do tipo de grão a ser utilizado no jateamento ou da granulometria de uma lixa abrasiva vai depender do tipo de aderente e é importante manter o material abrasivo limpo, para evitar a recontaminação do aderente. Quaisquer produtos provenientes dos métodos abrasivos devem ser removidos com escovas ou jato de ar e, posteriormente, o aderente deve ser limpo com

algum tipo de solvente (ADAMS, 2021; ADAMS, 1997; KINLOCH, 1987; LAYEC *et al.*, 2022).

A limpeza com solvente é muito efetiva na remoção de óleos e graxas ou aditivos da superfície de polímeros. Todos os solventes que são eficientes na limpeza das superfícies do aderente também são capazes de remover óleos naturais das mãos do operador e, por conta desse fato, não é recomendado manusear os tecidos embebidos em solvente, já que os óleos naturais das mãos podem contaminar a superfície a ser limpa. Portanto, é recomendado o uso de luvas, porém sem nenhum tipo de composto em pó, uma vez que estes também podem ser possíveis contaminantes da superfície (ADAMS, 2021; ADAMS, 1997; PACKHAM, 2006).

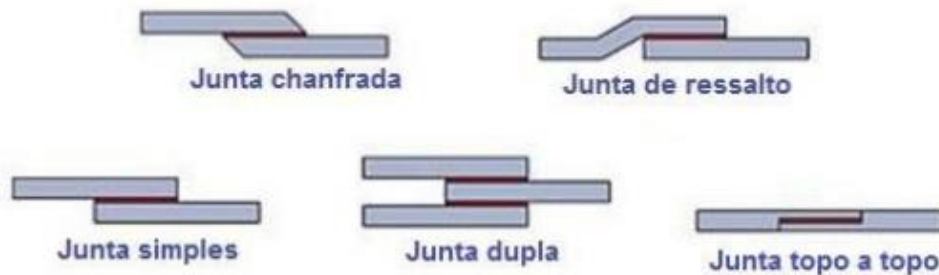
Outra técnica frequentemente adotada é o uso de *peel plies*. *Peel ply* é um tecido feito à base de poliamida 6 ou *nylon*, que é colocado contra a superfície do material aderente e curado juntamente com o compósito, deixando uma impressão tecida na superfície, gerando um aspecto áspero, garantindo a rugosidade do laminado (BANUSHALI, 2017). O produto *peel ply* pode ser seco ou molhado. Um *peel ply* úmido, ou seja, um *tear ply*, assemelha-se a um *peel ply* seco que foi completamente pré-impregnado com uma resina adequada. Um tratamento com *tear ply* resulta essencialmente na mesma rugosidade superficial que o uso de *peel ply* seco, mas há menos chance de que as fibras de reforço do laminado por baixo sejam reveladas devido à camada rica em resina resultante. É altamente indesejável ter as fibras de reforço reveladas porque a adesão de qualquer resina tende a ser ruim com superfícies de fibras limpas. O tratamento com uso de *peel ply* tem dois efeitos principais em uma superfície. As fibras *peel ply* podem interagir tanto com o polímero do adesivo quanto com a resina da matriz do compósito, o que pode resultar em uma certa quantidade de *peel ply* ou resina de impregnação sendo deixada na superfície tratada após a remoção do *peel ply*. Então, o movimento do *peel ply* deixa a superfície com rugosidade, ou seja, uma morfologia de superfície específica (KANERVA, 2013).

2.8 TIPOS DE JUNTAS

De acordo com Oliva (2016) existem diferentes tipos de juntas adesivadas ou também chamadas de juntas de sobreposição, geralmente variando conforme a necessidade da aplicação estrutural, tensões envolvidas, intensidade de tensões e processo de manufatura. Os diferentes tipos de juntas são utilizados como critério na avaliação da eficiência da união, seja para testar um adesivo, como para conhecer os aderentes ou até mesmo a aplicação final, sendo possível

determinar a melhor configuração para cada caso. A Figura 11 apresenta alguns exemplos de possíveis configurações para juntas de sobreposição.

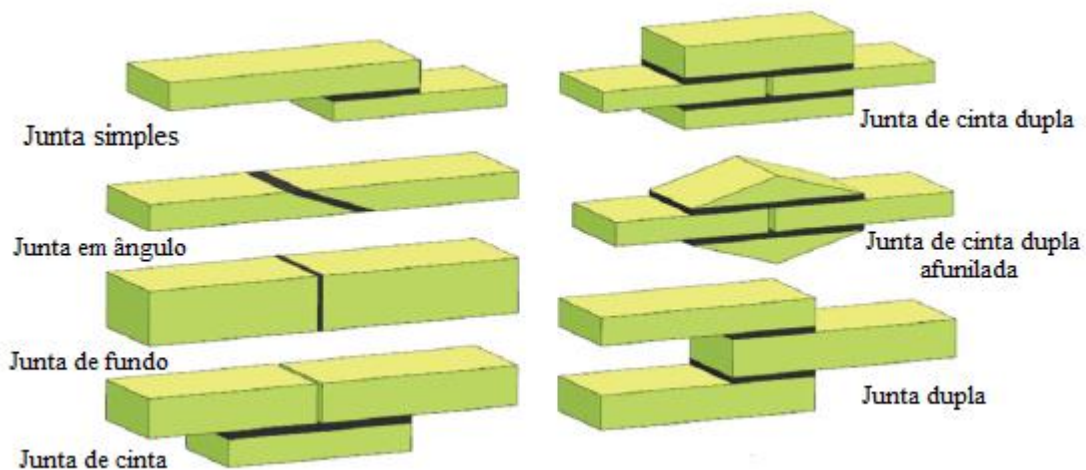
Figura 11. Tipos de juntas de sobreposição.



Fonte: Adaptado de Oliva (2016).

Outras configurações de juntas são representadas na Figura 12, que são amplamente utilizadas para melhorar a transferência de cargas e minimizar os pontos de concentração de tensões (ADAMS, 2021). A junta simples é a forma mais comum de junta e, nesta configuração, dois aderentes de igual espessura são unidos com uma única camada interfacial. É a configuração mais simples na realização de estudos básicos, como por exemplo a resistência ao cisalhamento por meio do *Lap Shear Test*, por exemplo (JEEVI, 2019; KUPSKI, 2021).

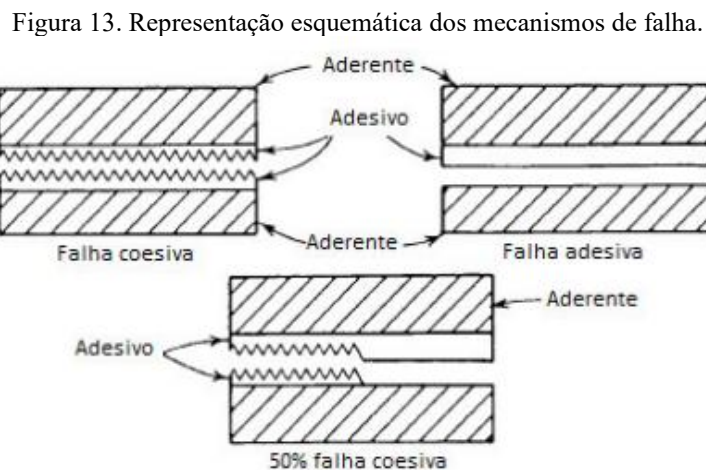
Figura 12. Alguns exemplos de juntas mais comumente utilizadas em uniões adesivas estruturais.



Fonte: Adaptado de Jeevi *et al.* (2019).

2.9 TIPOS DE FALHA DAS JUNTAS ADESIVADAS

Segundo Wei (2022), muitos são os modos de falha de estruturas adesivas em materiais compósitos, como falha coesiva, falha adesiva, falha de interface, delaminação e fratura da superfície aderente. Em certos casos, vários modos de falha coexistem, mas apenas um modo de falha é crítico para a falha estrutural. O modo de falha crítica pode ser distinguido pela captura do comportamento de falha que ocorre no momento em que a capacidade de carga estrutural diminui. Segundo Oliva (2016) a falha adesiva ocorre na região interfacial do adesivo e da superfície aderente, enquanto que a falha coesiva é definida quando a fratura ocorre no adesivo, de maneira que o adesivo permanece em ambas as superfícies dos aderentes. Quando o material aderente falha antes do adesivo e a área de colagem permanece intacta, é dado o nome de falha adesiva do aderente. A Figura 13 ilustra a representação esquemática destes mecanismos de falhas (WEI, 2021; OLIVA, 2016; BORSELLINO *et al.*, 2021).



Fonte: Adaptado de Oliva (2016).

Para os casos de juntas adesivadas de materiais poliméricos reforçados com fibras, os mecanismos de falha são definidos por meio da norma ASTM D5573. A Figura 14 representa os possíveis modos de falha desse tipo de material, onde:

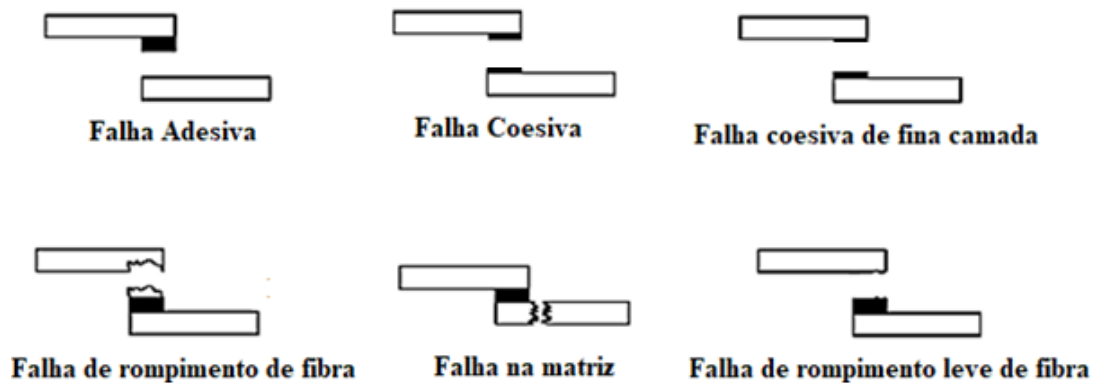
(i) Falha coesiva de fina camada representa uma falha similar à falha coesiva, porém neste caso a falha ocorre muito próxima a interface adesivo-aderente, caracterizada por uma fina camada de adesivo em uma das superfícies do aderente e outra camada mais grossa de adesivo na outra superfície do aderente;

(ii) Falha de rompimento de fibra, caracterizada pelo rompimento das fibras de reforço do material;

(iii) Falha na matriz, caracterizada pela falha do aderente, porém próxima da região de união entre o adesivo e o aderente;

(iv) Falha de rompimento leve de fibra, caracterizada pelo rompimento das fibras ocorrer muito próximo à interface adesivo-aderente, formando uma fina camada de fibras de reforço na superfície do adesivo.

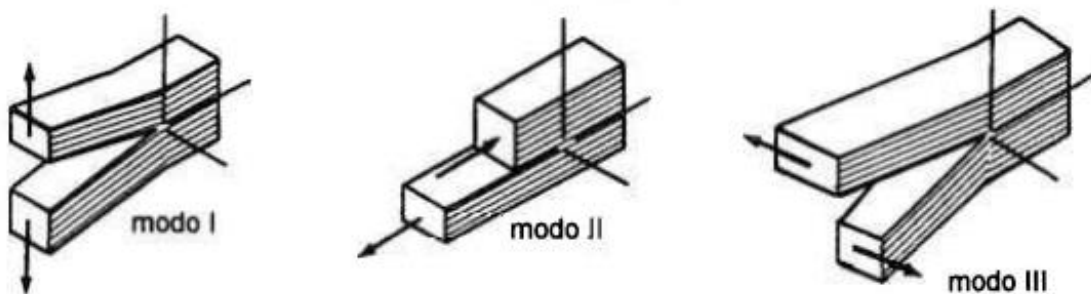
Figura 14. Representação esquemática dos modos de falha.



Fonte: Adaptado de ASTM D5573 (2019).

De acordo com Marinucci (2001) uma das falhas mais comuns relacionadas à integridade da região de interface dos constituintes é a falha interlaminar. Esse conceito pode ser relacionado à integridade da união entre o adesivo e a superfície aderente. Os modos de falha interlaminar dos materiais compósitos, são definidos em 3 modos distintos, caracterizados pelo tipo de carregamento, como é apresentado na Figura 15. O modo I é caracterizado pelo carregamento de tração, o modo II pelo carregamento de cisalhamento no plano e o modo III pelo carregamento de cisalhamento fora do plano.

Figura 15. Representação dos modos puros de falha dos materiais compósitos.



Fonte: Adaptado de Marinucci (2001).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

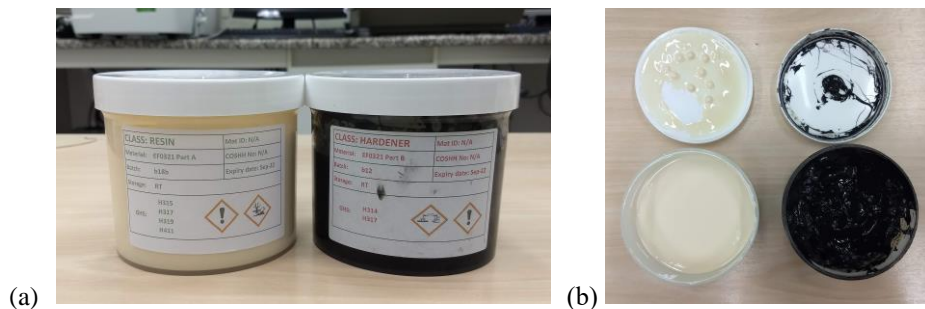
Este capítulo objetiva apresentar, de forma sistemática, o desenvolvimento experimental desta dissertação de mestrado, como esquematizado na Figura 1.

3.1 MATERIAIS

O adesivo estrutural baseado em epóxi utilizado neste estudo foi fornecido pela empresa Solvay, sendo o AeroPaste X1003, que consiste em um adesivo pastoso, constituído de duas partes: adesivo e endurecedor, a serem misturados em uma proporção de 2:1 respectivamente. Os laminados de fibra de carbono/epóxi foram fornecidos pela empresa Embraer. Para os laminados destinados aos ensaios de *Double Cantilever Beam* (DCB) e *End Notched Flexure* (ENF), foram utilizadas 11 camadas de *prepreg*. Cada camada possui espessura de 0,21 mm e, para os laminados destinados aos ensaios de *Lap Shear*, foram utilizadas 12 camadas do mesmo material. 8552 refere-se ao tipo da matriz epóxi e AS4 refere-se ao tipo de tecido de fibra de carbono, no caso, tecido *plain weave* com orientação 0/90°, ambos da empresa Hexcel.

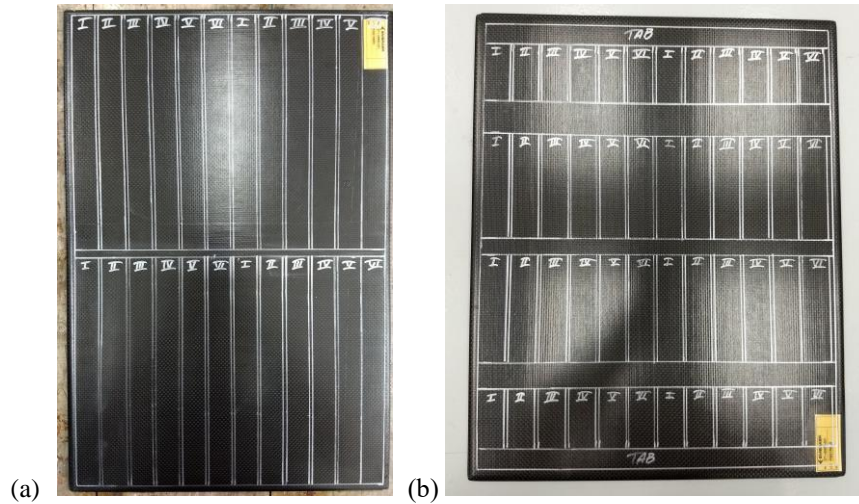
Os laminados foram curados em temperatura de 180 °C e pressão de 100 psi, tendo como dimensões finais (500 x 300 x 2,5) mm. Para os laminados que utilizam o *peel ply* (*Fuseply*) como tratamento superficial, um tecido de base poliamida 6 foi colocado contra a superfície do laminado e curado juntamente com o compósito, deixando uma impressão tecida na superfície gerando um aspecto áspero, garantindo a rugosidade do laminado. As Figuras 16, 17 e 18 apresentam, respectivamente, o adesivo a base de epóxi utilizado, o laminado de fibra de carbono/epóxi e o ciclo de cura utilizado para a consolidação dos laminados.

Figura 16. (a) Componentes do adesivo estrutural de epóxi; (b) Adesivo em estado pastoso de coloração creme e o endurecedor em estado pastoso e coloração preta.



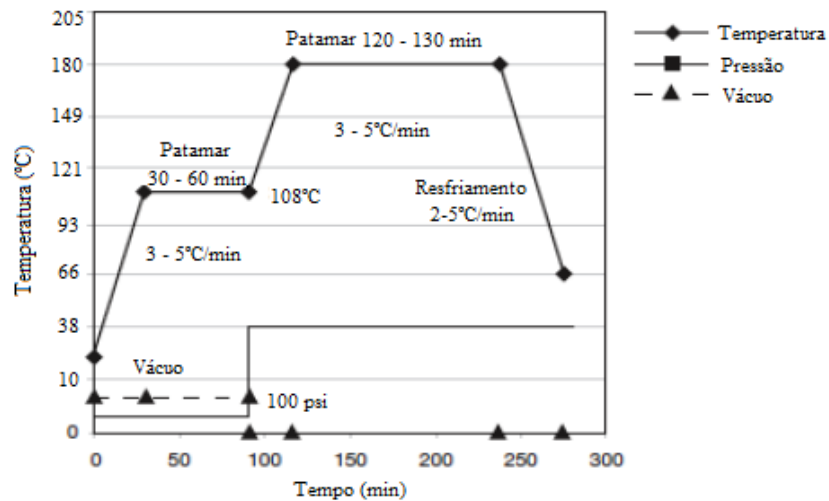
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 17. (a) Laminado com as marcações dos corpos de prova dos ensaios de DCB e ENF; (b) Laminado com as marcações dos corpos de prova dos ensaios de *Lap Shear*.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 18. Ciclo de cura da resina Hexcel 8552, utilizado na consolidação dos laminados utilizados neste estudo.



Fonte: Adaptada de Hexcel (2013).

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 Caracterização térmica do adesivo

3.2.1.1 Método Termogravimétrico

As análises termogravimétricas foram conduzidas utilizando um equipamento TGA/DTA modelo 6200 da marca *SII Nanotechnology*. Os parâmetros utilizados em todas as amostras foram: faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min,

atmosfera de ar sintético (100 mL/min), massa de amostra de 8 mg, alumina como material de referência e porta amostra de platina. A Figura 19 ilustra o equipamento utilizado para as análises.

Figura 19. Equipamento de análise de TGA.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.2.1.2 Análise por calorimetria exploratória diferencial

As análises de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da *TA Instruments*, modelo DSC Q20, conforme ilustra a Figura 20. Essa técnica foi empregada com o objetivo de identificar os melhores parâmetros para realizar o processo de colagem, como temperatura e entalpia de cura, além do grau de cura obtido quando realizada em temperatura ambiente. Foram utilizadas massas entre 2 a 3 mg de amostra, em porta amostra hermético de alumínio, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min, temperatura de 25 a 300 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 20. Equipamento de análise de DSC.

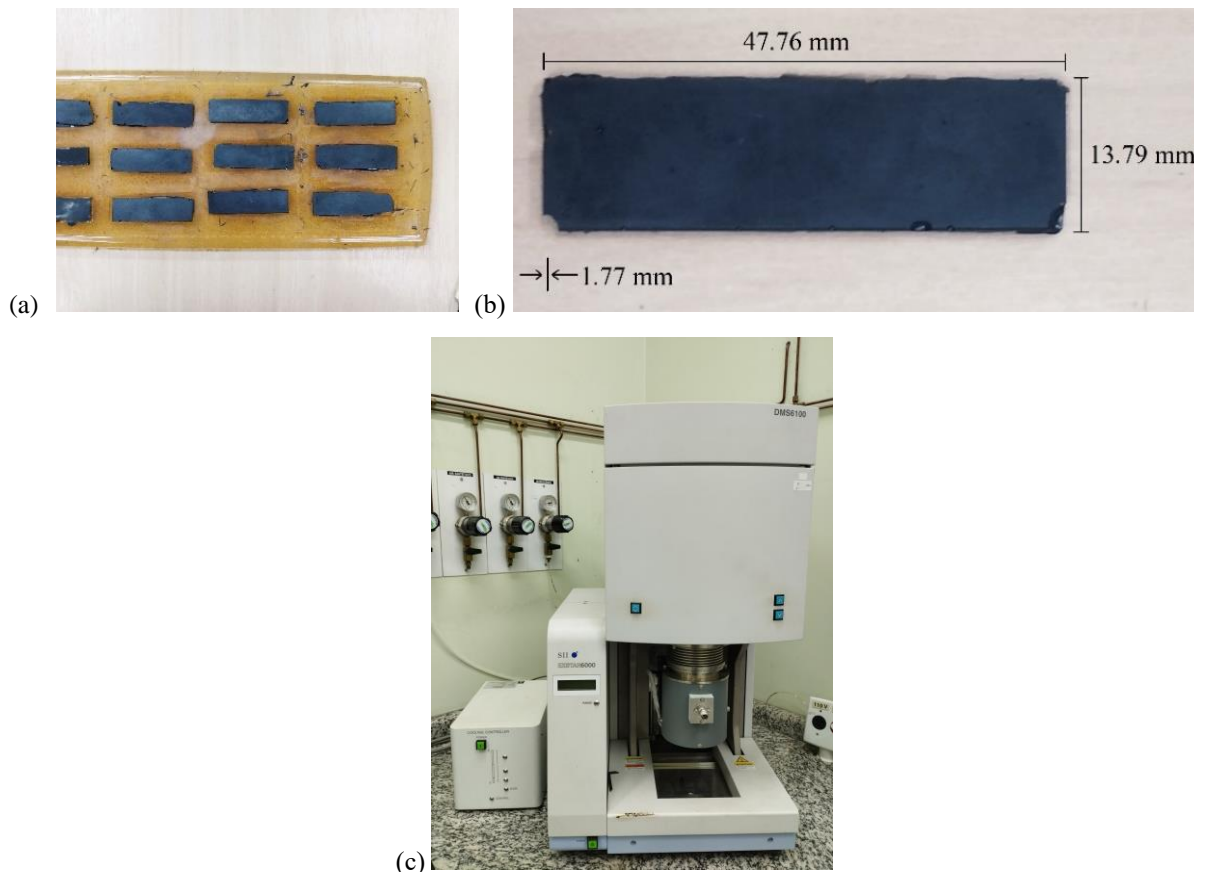


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.2.1.3 Método dinâmico-mecânico

Para a análise de DMA, os corpos de prova (cdp's) do adesivo puro foram confeccionados em molde de silicone, com dimensões especificadas na Figura 21 (b). As análises foram realizadas no equipamento *SII Nanotechnology Exstar 6000*, modelo DMS 6100, de acordo com os seguintes parâmetros: faixa de temperatura de 25 a 300 °C, modo *dual cantilever*, taxa de aquecimento de 3 °C/min, frequência de 1 Hz e amplitude de 10 µm.

Figura 21. (a) Molde de silicone utilizado para preparação dos corpos de prova; (b) Dimensões dos cdp's; (c) equipamento utilizado para realização das análises.

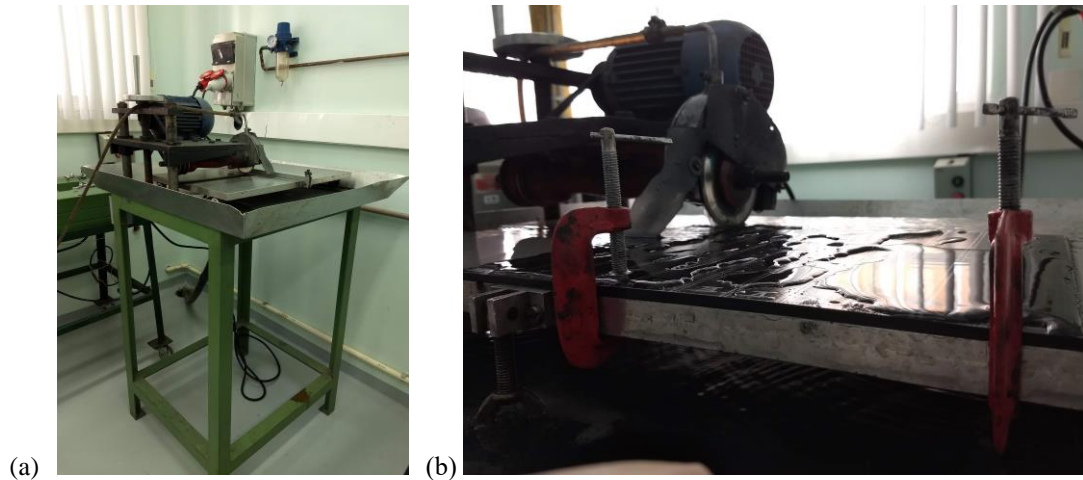


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.2.2 Preparação das superfícies pré colagem

Após serem feitas as marcações dos corpos de prova dos ensaios a serem realizados nas devidas dimensões, como ilustrado na Figura 17, os laminados foram cortados ao meio na máquina de corte de materiais compósitos, com disco diamantado para melhor acabamento das regiões de borda. Utilizou-se água como fluido de corte para minimizar o contato do operador com o material particulado proveniente do laminado.

Figura 22. (a) Máquina de corte utilizada para retirada dos corpos de prova dos laminados; (b) Esquema para fixação do laminado com grampos para garantir a precisão do corte.

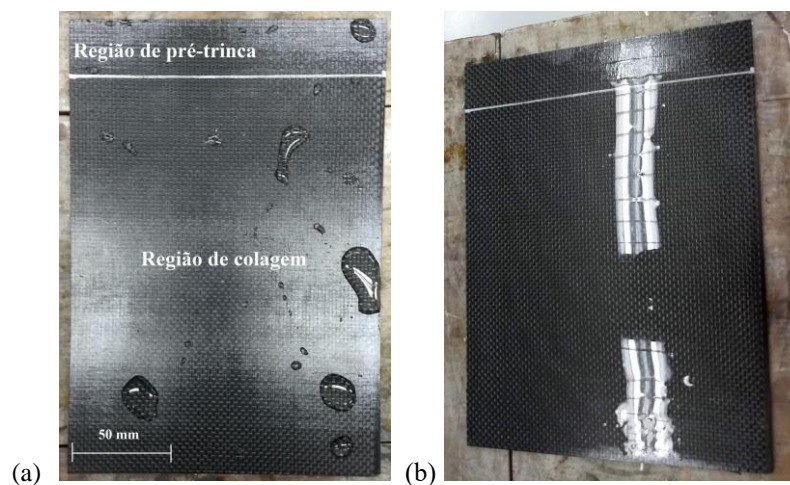


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Após a divisão dos laminados para atender a demanda dos corpos de prova para cada situação a ser analisada, iniciou-se o processo de preparação das superfícies para posterior colagem. Em todos os laminados, com exceção daqueles com aplicação do *Fuseply*, foram feitas as seguintes etapas:

- 1. Limpeza com detergente neutro:** Esta etapa foi realizada até a superfície não apresentar nenhuma região hidrofóbica, que indica a presença de graxas, óleos ou quaisquer outros materiais contaminantes que prejudicam a colagem, como ilustra a Figura 23.

Figura 23. (a) Superfície pré limpeza, apresentando regiões hidrofóbicas que indicam a presença de contaminantes; (b) Superfície após limpeza.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

- 2. Limpeza com álcool isopropílico:** Após a secagem dos laminados, fez-se a limpeza com álcool isopropílico (solvente) para garantir que não haja contaminantes na região de colagem. Nessa etapa, é importante não deixar resíduos tanto do solvente quanto do tecido utilizado para limpeza, garantindo que a superfície de colagem esteja livre de contaminantes. Para isso, a limpeza foi feita de forma unidirecional, alternando os lados do tecido para evitar recontaminação da superfície.

Figura 24. Limpeza do laminado com álcool isopropílico de modo unidirecional e alternando a região do tecido para não contaminar a superfície de colagem.

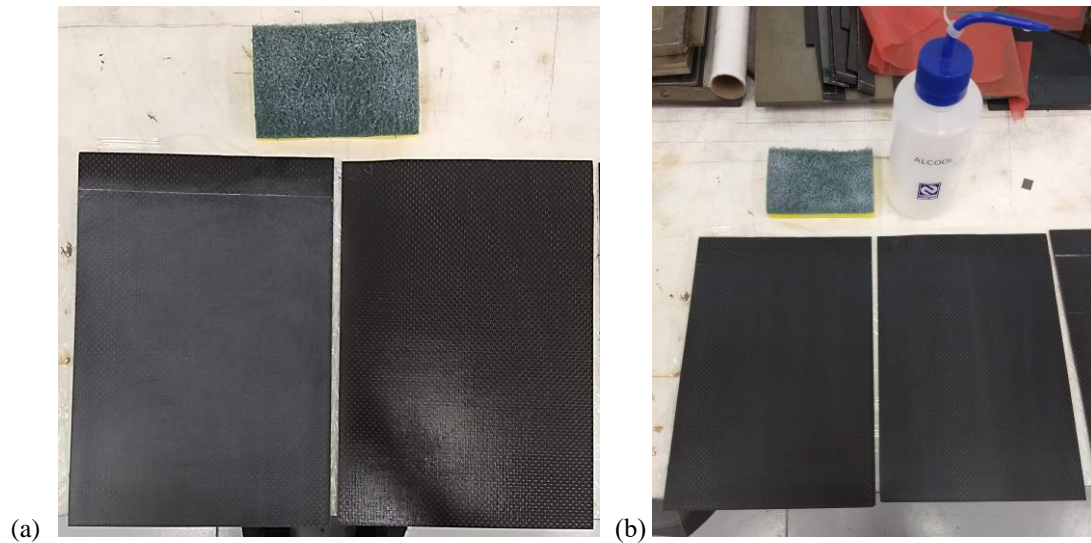


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Após essas duas etapas gerais de limpeza dos laminados, foram realizadas as etapas de preparação específicas para as condições superficiais com lixamento e *Fuseply*.

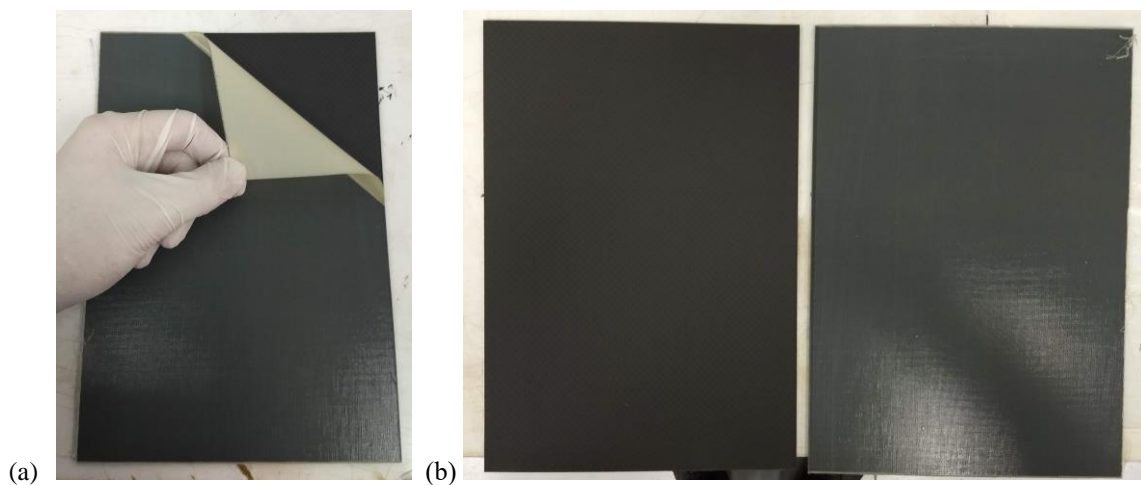
- **Lixamento da superfície aderente:** Para esta preparação, utilizou-se esponja abrasiva Scotch Brite, da 3M, de forma que não seja um lixamento muito agressivo ao aderente, porém que garanta a remoção de material superficial. O lixamento foi realizado em ângulos de 0°, +45°, 90° e -45°, e posteriormente de modo circular. Após o lixamento, uma nova limpeza com álcool isopropílico foi realizada, repetindo os procedimentos e cuidados adotados na etapa 2 apresentada anteriormente.
- **Superfície com aplicação do *peel ply*:** Nessa preparação, o tecido a base de nylon 6 foi adicionado na etapa de consolidação do laminado, portanto, a superfície só necessita da remoção do tecido para estar pronta para a colagem, não necessitando de nenhuma das etapas de limpeza anteriormente descritas.

Figura 25. (a) Diferença nas superfícies com lixamento (à esquerda) e sem lixamento (à direita) utilizando a esponja abrasiva Scotch Brite; (b) Superfícies prontas para colagem após lixamento e nova limpeza com álcool isopropílico.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 26. (a) Remoção do tecido *Fuseply*; (b) Diferença da superfície após a remoção do *Fuseply* (à esquerda) e antes da remoção do *Fuseply* (à direita).

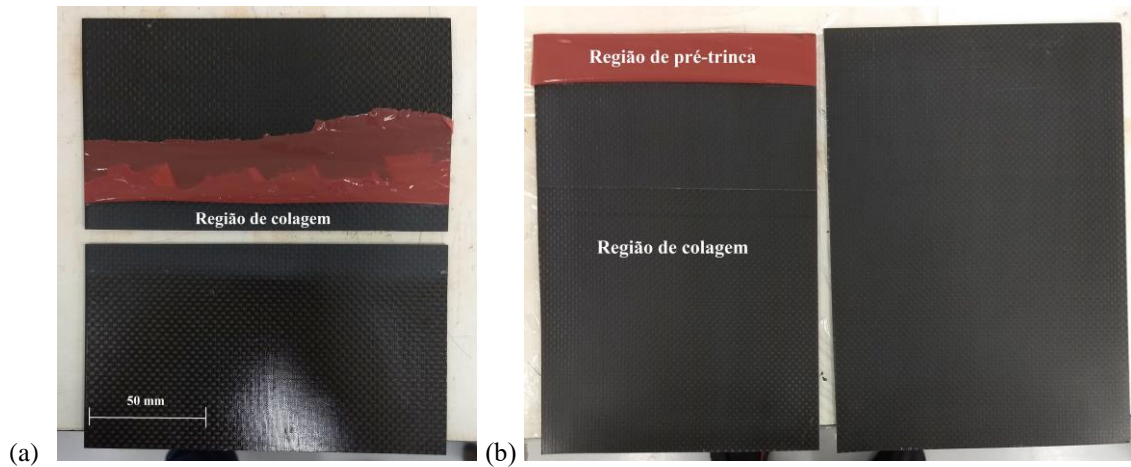


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.2.3 Colagem dos laminados e corte dos corpos de prova

Posteriormente às preparações superficiais, foram delimitadas as regiões de colagem utilizando filme antiaderente, como ilustra a Figura 27. Detalhes das dimensões dos corpos de prova e regiões de colagem de cada ensaio serão apresentados nas respectivas seções.

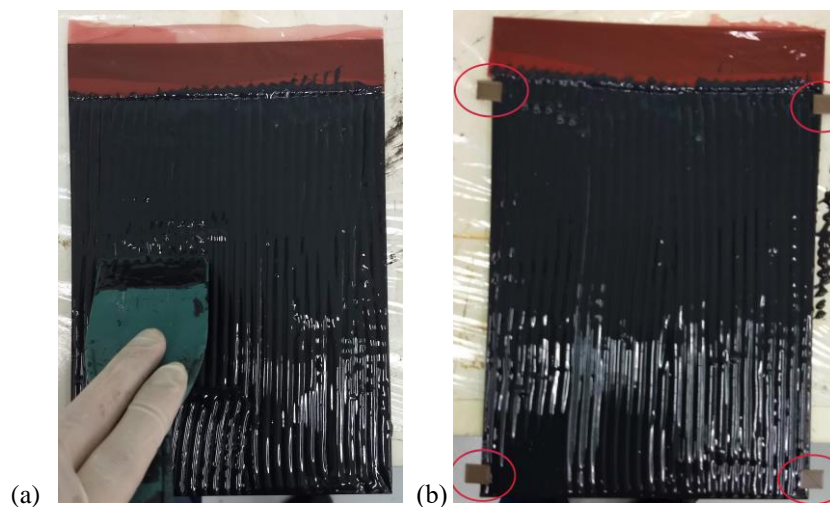
Figura 27. (a) Demarcação da região de colagem para os laminados destinados ao corte dos corpos de prova para os ensaios de *Lap Shear*; (b) Demarcação da região de colagem para os laminados destinados ao corte dos corpos de prova para os ensaios de DCB e ENF.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Seguido da etapa de delimitação da região de colagem, foi feita a aplicação do adesivo após a mistura dos componentes (epóxi e endurecedor). Por se tratar de um adesivo pastoso, foi necessário o uso de uma espátula para espalhar o adesivo por toda região a ser unida. Com o intuito de garantir as duas espessuras (0,5 mm e 1,0 mm) a serem analisadas juntamente com cada condição superficial, foram feitos suportes de ABS em impressão 3D com as respectivas espessuras, sendo estes aplicados nas regiões de descarte dos laminados, como ilustra a Figura 28 (b).

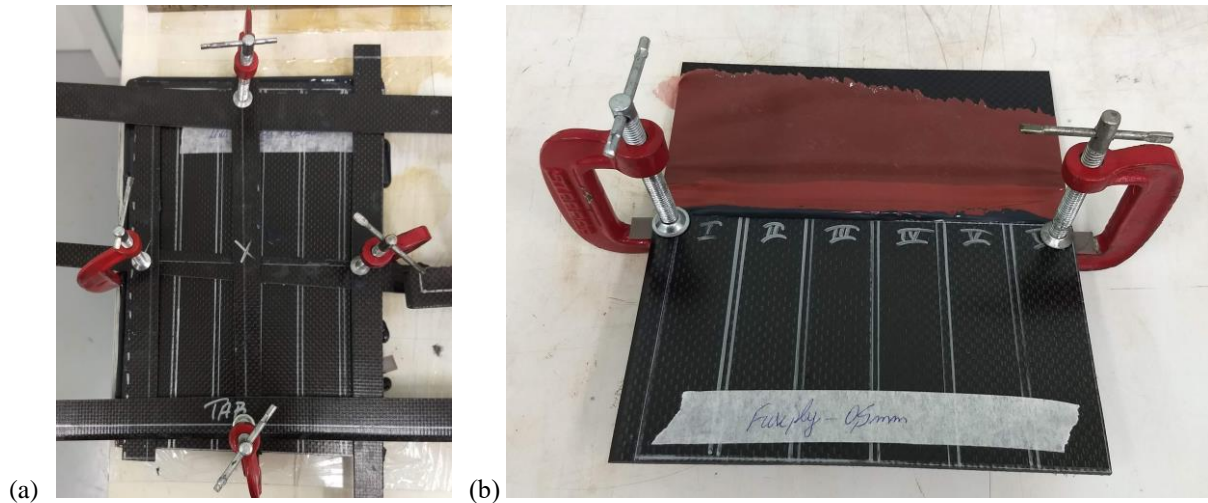
Figura 28. (a) Aplicação do adesivo na região de colagem com auxílio de uma espátula; (b) Posicionamento dos espaçadores nas regiões de descarte dos laminados, com o intuito de garantir a espessura final do laminado.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A união dos laminados se deu por meio da aplicação de força por meio do uso de grampos e retalhos provenientes do corte dos laminados, com o intuito de distribuir a força por toda a região de colagem, como ilustra a Figura 29.

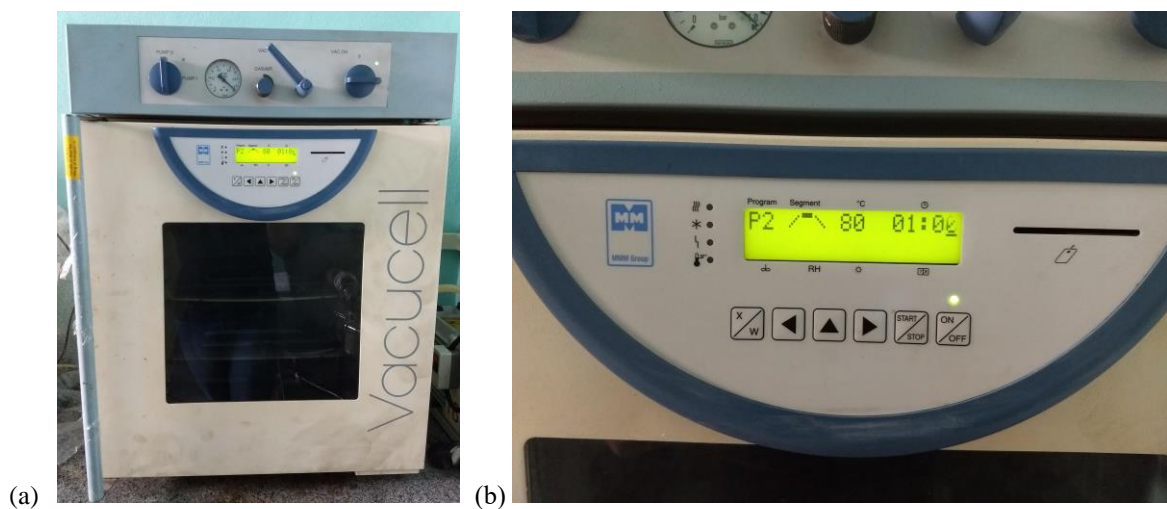
Figura 29. (a) Aplicação e distribuição de força por meio dos grampos e retalhos de corte; (b) Laminado com os corpos de prova para o ensaio de *Lap Shear*.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A cura do adesivo foi realizada em temperatura ambiente durante 24 horas. Após o processo de cura, os laminados foram levados a estufa para a etapa de pós cura, realizado em temperatura de 80 °C por 1 hora, conforme ilustra a Figura 30.

Figura 30. (a) Estufa utilizada para o processo de pós cura dos laminados; (b) Programação do equipamento indicando temperatura de 80 °C e tempo de 1 hora.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Por fim, posteriormente à etapa de pós cura, os laminados foram levados à máquina de corte para seccionamento dos corpos de prova, conforme ilustra a Figura 31.

Figura 31. Separação dos corpos de prova após o processo de colagem e pós cura dos laminados.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

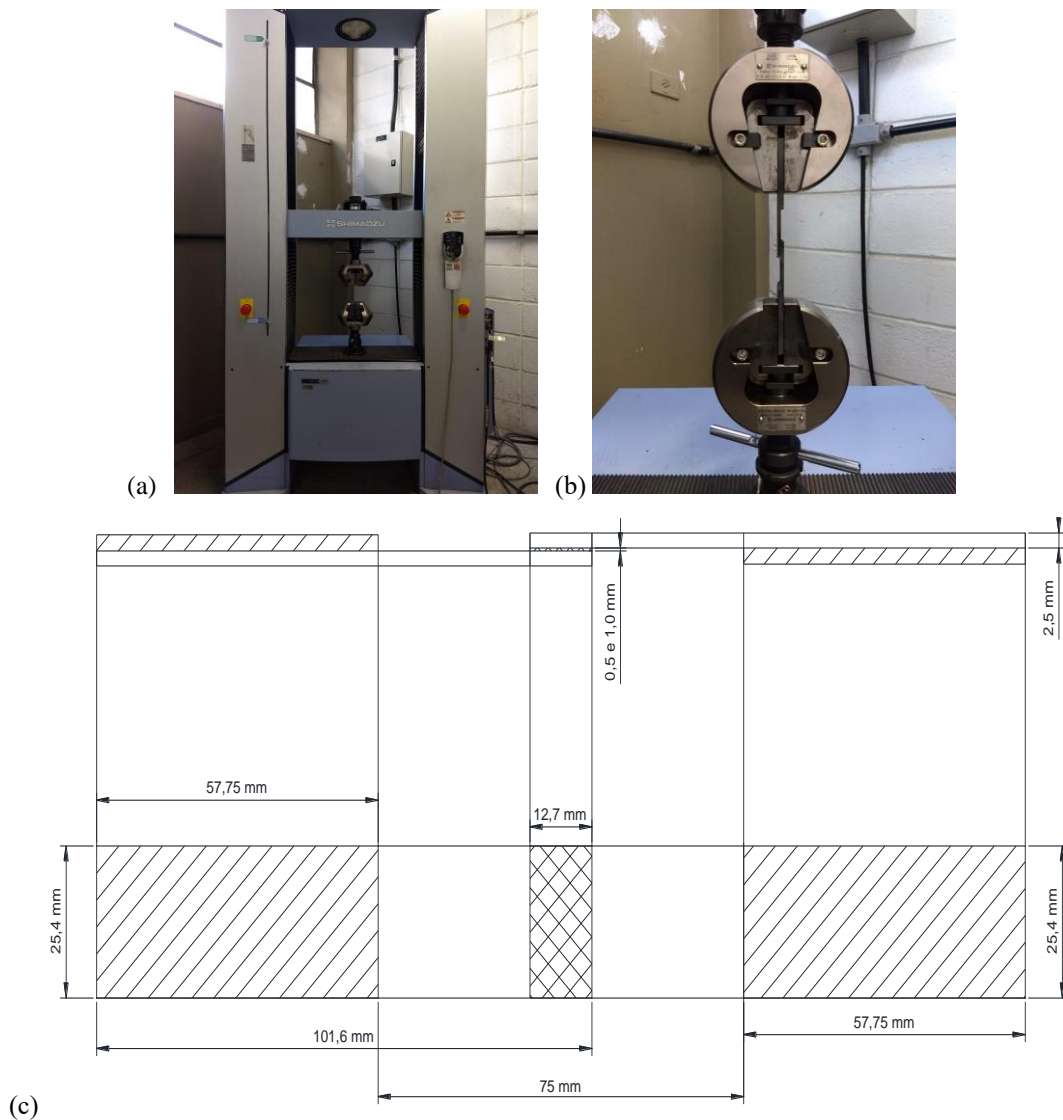
3.2.4 Ensaio de cisalhamento (*Lap Shear Test*)

Na literatura (SANTOS *et al.*, 2014), verifica-se que o ensaio de cisalhamento (*lap shear test*) é certamente o procedimento experimental mais utilizado na caracterização do comportamento de juntas adesivadas, devido a sua simplicidade. Sua natureza comparativa possibilita avaliar a influência dos adesivos estruturais no comportamento mecânico das juntas, sendo possível também detectar o tipo de falha (EJAZ *et al.*, 2022). A norma ASTM D5868, *Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding*, refere-se à avaliação da resistência ao cisalhamento em juntas simples adesivadas por meio de carregamentos de cisalhamento. Além de ser principalmente de natureza comparativa, este método também possui aplicações na determinação de variações nos parâmetros de preparação da superfície aderente, bem como na avaliação da durabilidade dos adesivos estruturais sob determinadas condições ambientais.

Segundo Santos (2014) alguns fatores que podem influenciar os resultados do ensaio e que geralmente não são levados em consideração são: a tensão de cisalhamento não é constante ao longo de toda a junta, mas sim apresenta concentrações de tensão nas extremidades, e a intensidade da concentração de tensões é totalmente dependente da espessura do adesivo e do aderente, além de suas respectivas propriedades mecânicas.

As análises foram realizadas em uma máquina universal de ensaios mecânicos da Shimadzu, modelo AG-X, com velocidade de ensaio de 13 mm/min e célula de carga de 50 kN, em conformidade com as normas ASTM D5868 e ASTM D1002. As dimensões dos corpos de prova estão ilustradas na Figura 32 (c). A resistência ao cisalhamento é calculada utilizando a relação força (N) / área da junta adesivada (mm^2), resultando na tensão cisalhante (MPa).

Figura 32 (a) Máquina universal de ensaios mecânicos utilizada para o *Lap Shear Test*; (b) Fixação do corpo de prova no equipamento; (c) Dimensões dos corpos de prova.



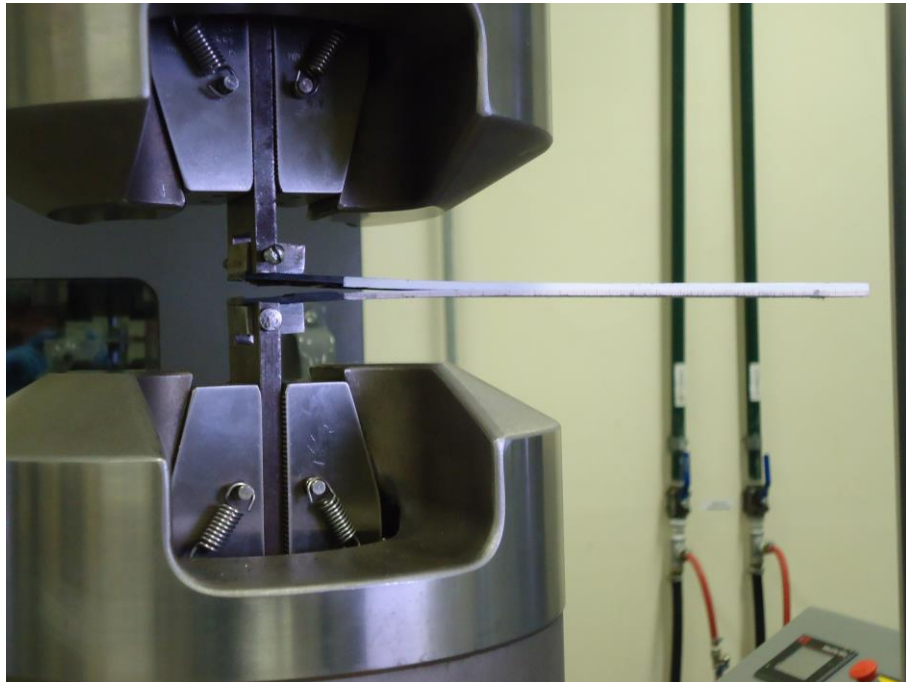
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.2.5 Double Cantilever Beam (DCB)

Segundo a norma ASTM D5528, *Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites*, método de teste

para avaliar a resistência à fratura interlaminar no Modo I. É comumente conhecido como ensaio DCB (*double cantilever beam*) e descreve a determinação desta propriedade em materiais compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras contínuas e unidos por juntas adesivas. A Figura 33 apresenta o posicionamento do corpo de prova no equipamento e princípio do ensaio.

Figura 33. Realização do ensaio de DCB.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Para a determinação da tenacidade à fratura no modo I, G_{IC} , foi utilizada a norma ASTM D5528. Os cálculos de G_{IC} são obtidos usando três métodos de redução de dados. Estes consistem em uma teoria modificada da viga (MBT), um método de calibração de conformidade (CC) e um método de calibração de conformidade modificado (MCC). Para o método MBT, a seguinte equação para a taxa de liberação de energia de deformação foi utilizada.

$$G_{IC} = \frac{3 \cdot P \cdot \delta}{2 \cdot b \cdot (a + \Delta)} \quad (5)$$

onde P é a carga aplicada, δ é o deslocamento do ponto de carga, b é a largura do corpo de prova, a é o comprimento de delaminação e Δ é a correção para a rotação na frente de delaminação e pode ser determinada experimentalmente gerando um gráfico da raiz cúbica da *compliance* $C^{1/3}$ em função da delaminação (a). Para o método CC, a equação para a taxa de liberação de energia de deformação é a seguinte:

$$G_{IC} = \frac{n \cdot P \cdot \delta}{2 \cdot b \cdot a} \quad (6)$$

onde n é a inclinação da linha obtida lançando os valores experimentais em um gráfico de $\log(C)$ vs $\log(a_i)$. Para o método MCC, a seguinte equação foi usada para o cálculo da taxa de liberação de energia de deformação:

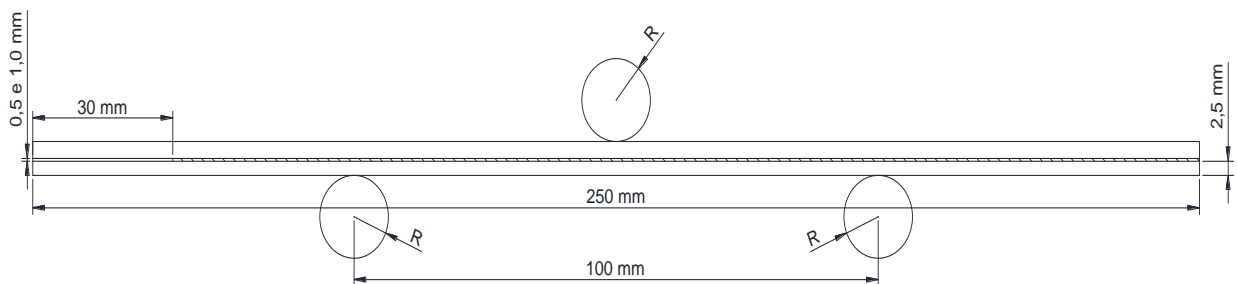
$$G_{IC} = \frac{3 \cdot P^2 \cdot C^{2/3}}{2 \cdot A_1 \cdot b \cdot h} \quad (7)$$

onde C é a *compliance* δ/P , h é a espessura da amostra e A_1 é a inclinação da linha no gráfico do comprimento de delaminação normalizado pela espessura a/h da amostra em função da raiz cúbica da *compliance* $C^{1/3}$.

3.2.6 End Notched Flexure (ENF)

Os testes de ENF foram realizados baseados na norma ASTM D7905, *Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites*, método de teste padrão para avaliar a tenacidade à fratura interlaminar no Modo II (G_{IIC}). Na Figura 34 é representado o corpo de prova com as dimensões normalizadas.

Figura 34. Dimensões do corpo de prova do ensaio de ENF.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Este teste padrão consiste em ensaiar corpos de prova sem pré-trinca (NPC) e com pré-trinca (PC), determinando os valores de tenacidade à fratura interlaminar G_{IIC_NPC} e G_{IIC_PC} . O primeiro teste (condição NPC) foi realizado para comprimentos de trinca (a_0) de 12mm, 24mm e 18 mm, seguindo esta ordem, com distância entre os suportes de 100 mm. Quando a carga (P) atinge um valor pré-determinado, que não inicia a delaminação, o ensaio é encerrado e o corpo de prova retirado e reposicionado no aparelho para a posição a_0 seguinte. Na última posição de a_0 (18mm), o ensaio é realizado até que o corpo de prova inicie a delaminação. O teste é então interrompido quando o valor da carga P atinge valor máximo. Depois de concluir

o teste de fratura NPC, que cria uma pré-trinca por cisalhamento, o corpo de prova é removido da máquina de teste e reutilizado para conduzir o teste na condição PC com a medida do comprimento da trinca sendo a nova localização da ponta de delaminação. Os testes PC foram conduzidos usando o mesmo procedimento do teste NPC, com a trinca induzida no último ensaio NPC sendo a referência para as marcações de a_0 .

Por meio da equação 8, os coeficientes A (interceptação) e m (coeficiente angular da reta) são determinados a partir dos dados de regressão linear da curva *compliance* (mm/N) versus a_0^3 (mm³).

$$C = A + m \cdot a_0^3 \quad (8)$$

A tenacidade à fratura interlaminar no modo II (G_{IIc}) foi calculada por meio da seguinte equação:

$$G_{IIc} = \frac{3 \cdot m \cdot P_{m\acute{a}x}^2}{2 \cdot B} \quad (9)$$

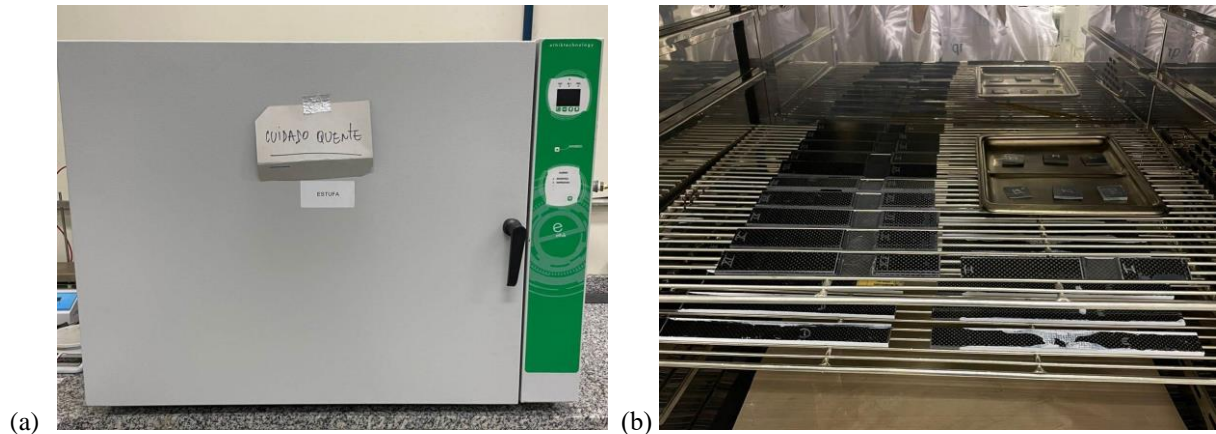
Onde $P_{m\acute{a}x}$ é a carga máxima de delaminação e B é a largura da amostra.

3.2.7 Condicionamento Higrotérmico

Antes de iniciar o condicionamento higrotérmico, todos os corpos de prova e as 6 amostras de controle foram secos em estufa a 60 °C por quatro horas. Após esse período, somente as amostras de controle foram rapidamente removidas da estufa para um dessecador até que atingissem a temperatura ambiente e pesadas em balança analítica ($\pm 0,1$ mg), enquanto os demais corpos de prova permaneciam na estufa. Esse procedimento foi realizado com base na norma ASTM C 562-85 e a operação repetida várias vezes até que a massa seca dos corpos de prova ficasse constante e, conseqüentemente, a massa dos laminados também.

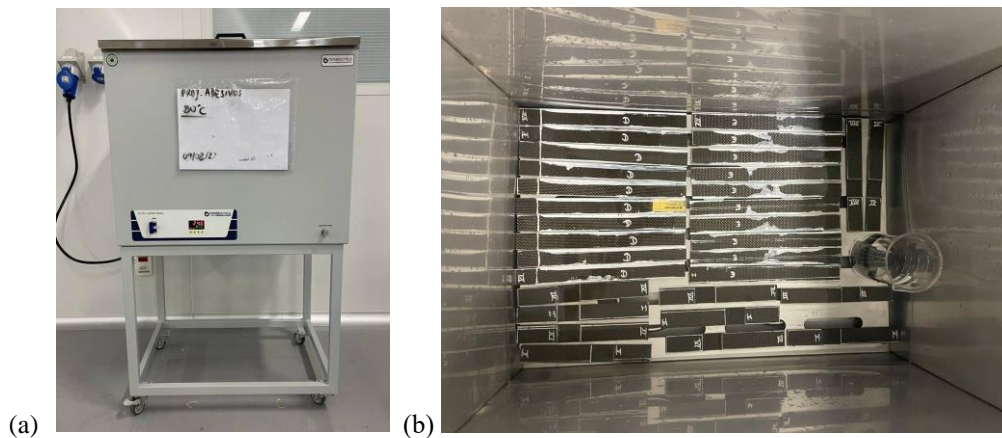
Os corpos de prova contendo as juntas adesivadas foram submetidos a imersão em água deionizada na temperatura de 80°C em um banho termostático, marca Nova Técnica, modelo NT275, equipamento este ajustado para manter por monitoramento automático o valor da temperatura na faixa de ± 1 °C. A temperatura de 80°C foi escolhida por estar abaixo da temperatura de transição vítrea do adesivo e do substrato de compósito, bem como representar uma condição de extremo calor que uma plataforma *offshore* poderia estar sujeita.

Figura 35. (a) Estufa utilizada para secagem dos corpos de prova; (b) Corpos de prova e amostras de acompanhamento na estufa.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 36. (a) Banho termostático; (b) Corpos de prova e amostras de acompanhamento na câmara.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Antes de iniciar o condicionamento, foram realizadas as pesagens das amostras de controle por 3 vezes, com um intervalo de 3h entre uma pesagem e outra, com o intuito de obter o teor de umidade inicial. Nos primeiros 10 dias do condicionamento, as massas das amostras de controle foram medidas 1 vez por dia e, posteriormente, medidas uma vez por semana, até completarem 115 dias do processo de envelhecimento higrotérmico. Segundo Bhagavathi *et al.* (2021), o teor de umidade inicial (linha base), ou seja, a umidade média presente no material antes do condicionamento, foi calculado por meio da seguinte equação:

$$M_b (\%) = \left| \frac{W_{ar} - W_{od}}{W_{od}} \right| \times 100 \quad (10)$$

Onde W_{ar} é a massa da amostra como recebida e W_{od} é a massa da amostra após a secagem. A alteração percentual de massa de sorção é calculada da seguinte forma:

$$\Delta M (\%) = \left| \frac{W_i - W_b}{W_b} \right| \times 100 \quad (11)$$

Onde W_i é a massa, em gramas, no momento da pesagem e W_b é a massa da amostra de linha base. Para o cálculo de difusividade, é utilizada a seguinte equação:

$$D_z = \pi \cdot \left(\frac{h}{4 \cdot M_m} \right)^2 \cdot \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (12)$$

Onde h é a espessura média da amostra, M_m é o teor de equilíbrio de umidade efetiva, em porcentagem, $M_2 - M_1$ é a inclinação do gráfico de sorção de umidade no início e $\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}$ é a porção linear da curva. Segundo Lin e Chen (2005), a sorção de umidade de adesivos baseados em epóxi sob condições higrotérmicas geralmente pode ser descrita pela Lei de Fick. Tal lei prevê que a massa sorvida aumente linearmente com a raiz quadrada do tempo e depois diminui gradualmente até atingir um ponto de equilíbrio, ou seja, o ponto de saturação. Nesses casos, a equação 11 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$D_z = \pi \cdot \left(\frac{h}{4 \cdot M_m} \right)^2 \cdot K^2 \quad (13)$$

Onde K representa a inclinação inicial da curva de porcentagem de sorção de umidade *versus* a raiz do tempo, até o primeiro ponto de equilíbrio (BRUCKNER, 2023). Para o cálculo da quantidade de massa de água sorvida (MS), utilizou-se a equação 13 a seguir:

$$MS = M_i - M_f \quad (14)$$

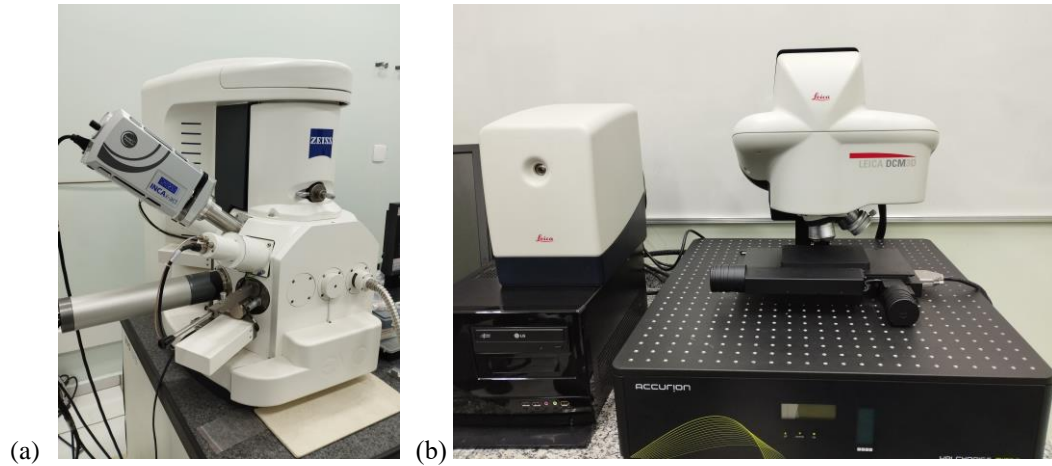
Onde M_i é a massa inicial da amostra de controle e M_f é a massa final medida em um determinado dia dentro do intervalo de tempo estipulado para o condicionamento.

3.2.8 Microscopia

Com o intuito de se avaliar o modo de falha das juntas adesivadas após cada ensaio, foram realizadas análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV), realizadas no LAIMat (Laboratório de Imagens de Materiais) do Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT).

As uniões adesivadas pós falha foram caracterizadas pelo uso da microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento Zeiss modelo EVO LS15 (Figura 37 (a)), por meio da técnica LV-SEM (*low voltage scanning electron microscopy*), baixa voltagem e alto vácuo, sem necessidade de metalização das amostras. Para analisar as características topográficas das superfícies aderentes antes da colagem, foi realizada a análise 3D com o uso do LEICA DCM 3D, com objetiva de 5x e led azul de 405nm em modo confocal (Figura 37 (b)).

Figura 37. (a) Microscópio eletrônico de varredura; (b) Sistema de metrologia óptica de superfície.



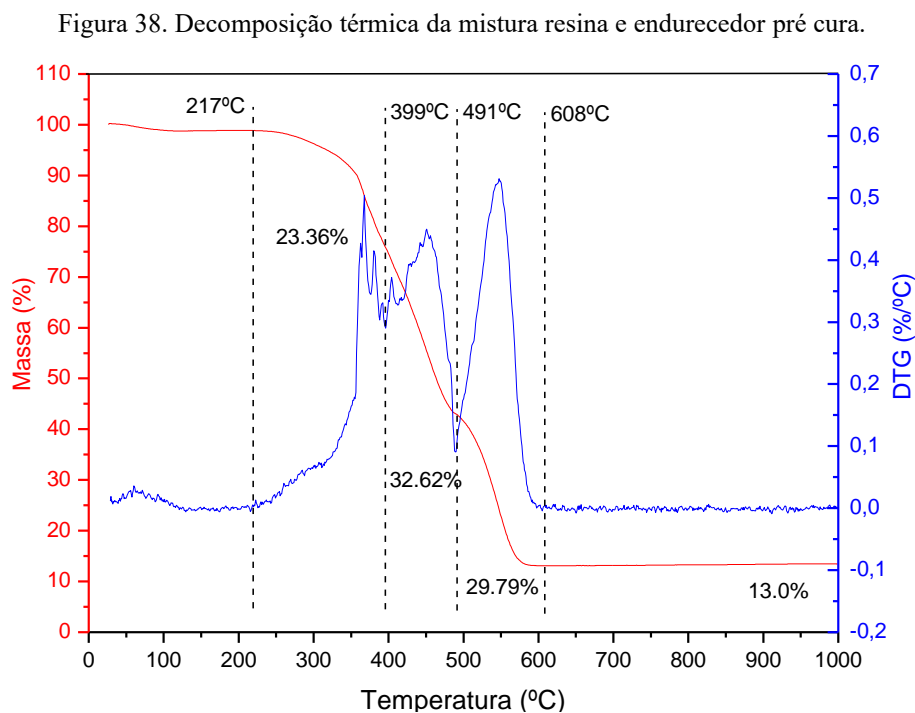
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO ADESIVO ESTRUTURAL BASEADO EM EPÓXI

4.1.1 TGA

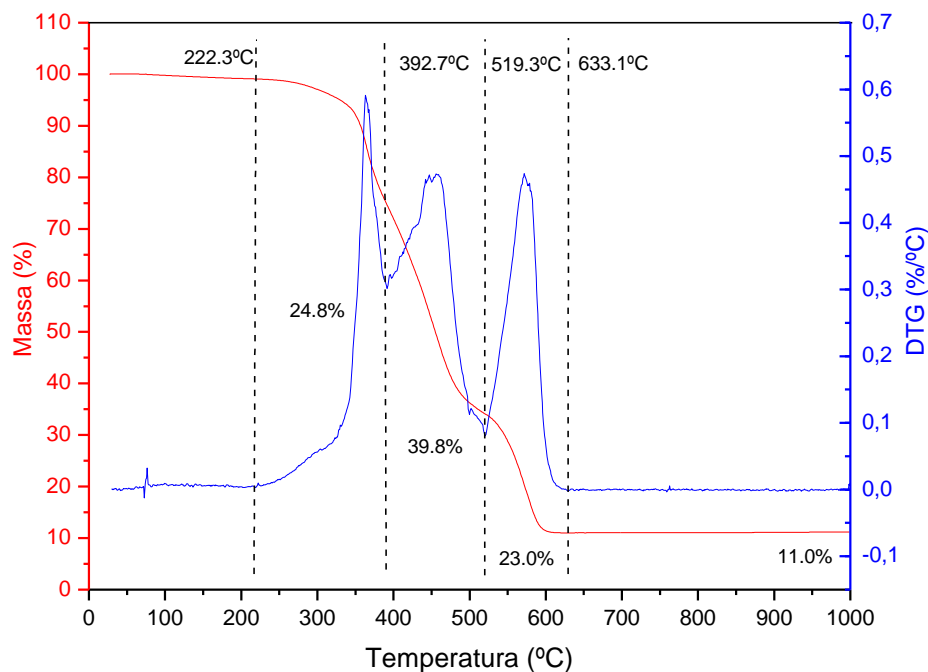
As análises de TGA foram realizadas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica do adesivo estrutural utilizado, verificando também possíveis alterações ocasionadas pelo processo de cura em temperatura ambiente por 24 horas, além de auxiliar na determinação dos parâmetros para o processo de cura das juntas adesivadas. A Figura 38 ilustra a análise de TGA da mistura dos componentes, resina e endurecedor, anteriormente ao processo de cura. Verifica-se que o adesivo possui uma boa estabilidade térmica, apresentando temperatura de início de degradação (T_i) em 217 °C. A degradação ocorre em pelo menos três etapas de decomposição termo-oxidativa, sendo o primeiro deles ocorrendo entre 217 °C e 399 °C, caracterizado pela degradação da resina epóxi, estando muito próximo das temperaturas indicadas na literatura para adesivos de epóxi de duas partes (232 °C). O segundo e terceiro evento de decomposição térmica ocorrem, respectivamente, entre 399 °C e 491 °C e 491 °C e 608 °C, caracterizados pela degradação de outros aditivos presentes na composição química do adesivo. A temperatura final de degradação do adesivo (T_f) foi em 608 °C, apresentando resíduo de 13%.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 39 ilustra a degradação termo oxidativa do adesivo pós cura em temperatura ambiente por 24 horas. É possível verificar um aumento na estabilidade térmica ocasionada pelo aumento do volume de ligações cruzadas, apresentando temperatura de início de degradação em 222 °C. A degradação ocorre novamente em pelo menos três etapas de decomposição termo oxidativa, sendo o primeiro deles ocorrendo entre 222 °C e 393 °C caracterizado pela degradação da resina epóxi, estando ainda mais próximo das temperaturas indicadas na literatura para adesivos de epóxi de duas partes curados em temperatura ambiente (232 °C). O segundo e terceiro evento de decomposição térmica ocorrem respectivamente entre 393 °C e 519 °C e 519 °C e 633 °C, caracterizados pela degradação de outros aditivos presentes na composição química do adesivo. A temperatura final de degradação do adesivo (T_f) foi em 633 °C, apresentando resíduo de 11%.

Figura 39. Decomposição térmica do adesivo pós cura em temperatura ambiente por 24 horas.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 1 indica um resumo das temperaturas de decomposição termo oxidativa para as condições analisadas. De acordo com Du e colaboradores (2022), existe um valor crítico de temperatura de cura na qual a densidade de reticulação exerce uma influência positiva na estabilidade térmica do adesivo curado. A estabilidade térmica aumenta de forma coordenada com o aumento da densidade de reticulação.

Tabela 1. Resumo dos resultados obtidos por TGA.

	Mistura pré cura	Adesivo pós cura
Temperatura inicial (T_i)	217 °C	222 °C
Temperatura de Pico do 1º evento ($T_{máx1}$)	368 °C	364 °C
Temperatura de Pico do 2º evento ($T_{máx2}$)	450 °C	457 °C
Temperatura de Pico do 3º evento ($T_{máx3}$)	547 °C	572 °C
Temperatura final (T_f)	608 °C	633 °C
Resíduo	13,0 %	11,0 %

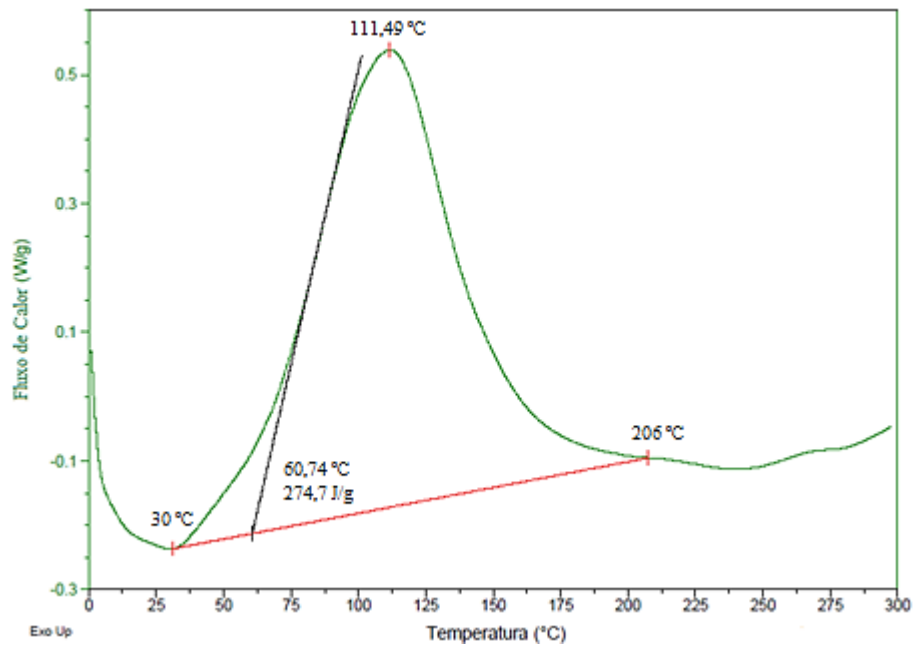
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.1.2 DSC

As análises de DSC foram realizadas com o intuito de determinar os parâmetros de cura do adesivo, além de avaliar o percentual de cura atingida após cura em temperatura ambiente por 24 horas. Além disso, deseja-se avaliar qual a influência das diferentes temperaturas utilizadas no processo de pós cura na T_g do adesivo. A Figura 40 ilustra o evento exotérmico relacionado ao processo de cura do adesivo, evidenciando a temperatura e a entalpia do processo. Verifica-se que o adesivo tem seu processo de cura iniciado em temperatura ambiente e o pico de cura ocorre em temperaturas próximas a 111 °C, e a entalpia envolvida no processo é de 275 J/g.

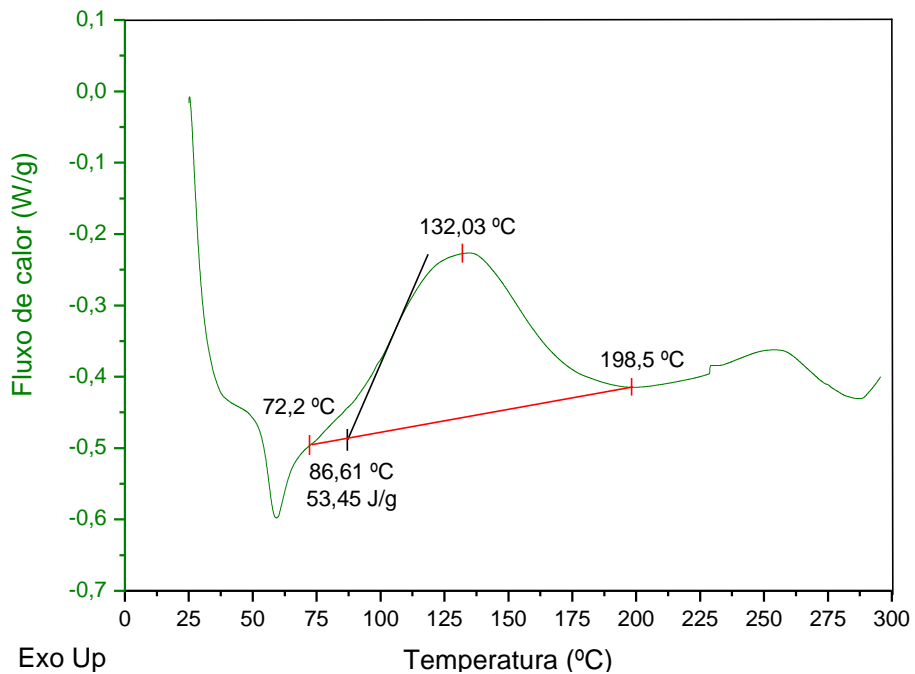
De acordo com o fabricante, para adesivos estruturais de alta viscosidade (adesivos pastosos) que curam em temperatura ambiente, é comum que não atinjam cura completa. Nestes casos, é comum que atinjam de 80 a 90% de cura. A Figura 41 mostra a curva de cura residual obtida de uma amostra curada em temperatura ambiente por 24 horas, indicando a temperatura e entalpia do processo. Verifica-se que, em temperaturas próximas a 73 °C, inicia-se a cura residual, o pico do processo ocorre em 132,03 °C, e a entalpia envolvida no processo é da ordem de 53 J/g.

Figura 40. Temperatura e entalpia de cura do adesivo.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 41. Temperatura e entalpia de cura residual do adesivo.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

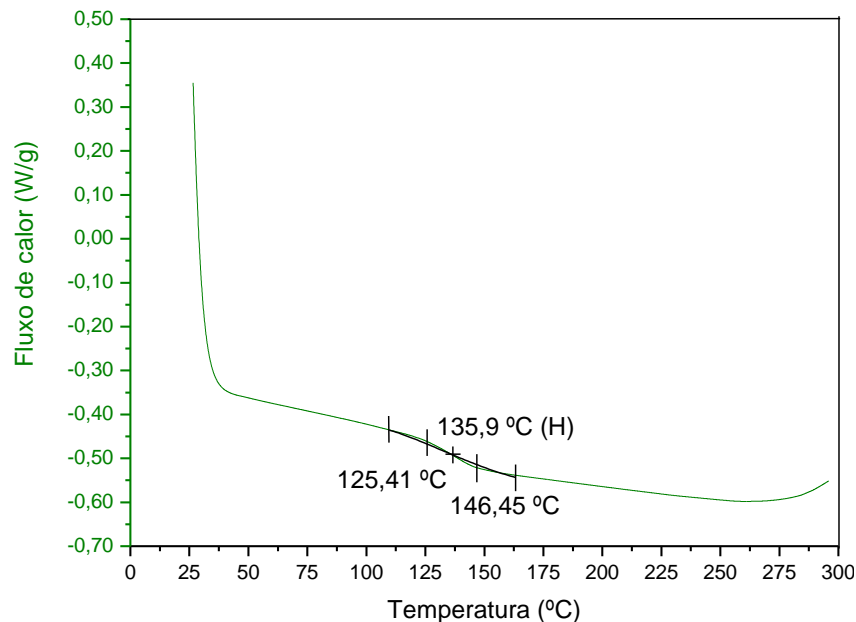
A equação (12) a seguir foi utilizada para determinar o percentual de cura obtido após o processo de cura em temperatura ambiente por 24 horas.

$$\% \text{ cura atingida} = \left(\frac{\Delta H_{adesivo} - \Delta H_{cura residual}}{\Delta H_{adesivo}} \right) \times 100\% \quad (12)$$

$$\% \text{ cura atingida} = \left(\frac{274,7 \text{ J/g} - 53,45 \text{ J/g}}{274,7 \text{ J/g}} \right) \times 100\% = 80,54\%$$

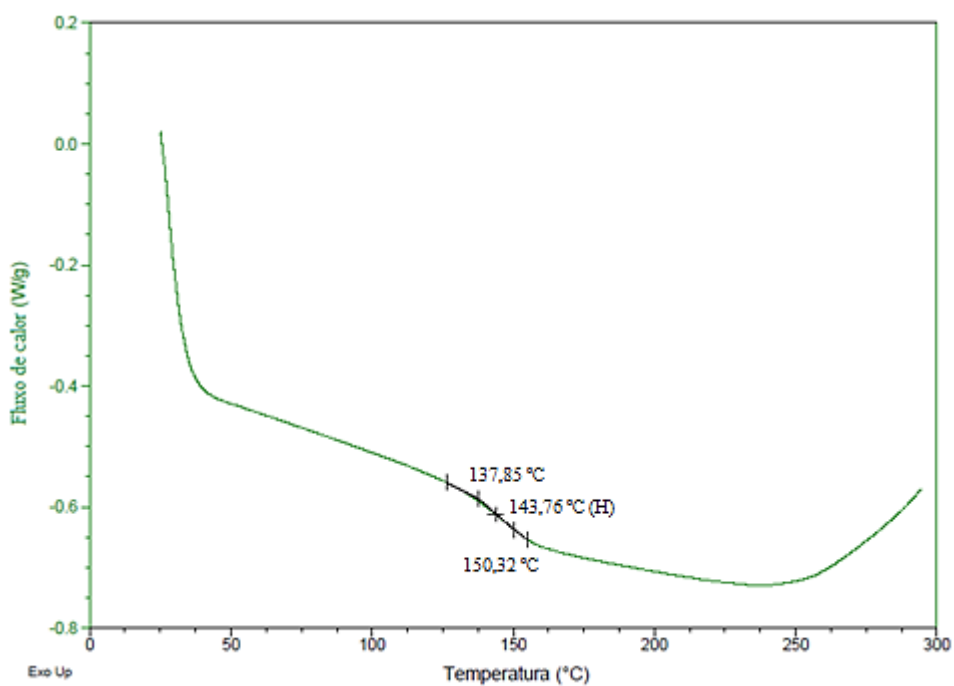
Verifica-se que o adesivo atinge cerca de 80,54% de cura, estando dentro do estipulado pelo fabricante. O percentual de cura residual, portanto, é de cerca de 19,46%, indicando que um processo de pós cura é necessário com o intuito de promover um aumento da T_g do adesivo. Para tal, foram utilizadas duas temperaturas de pós cura, 80 °C e 100 °C, por um período de 1 hora. A Figura 42 ilustra a T_g do adesivo antes do processo de pós cura, apresentando valor de 136 °C.

Figura 42. T_g do adesivo antes do processo de pós cura.

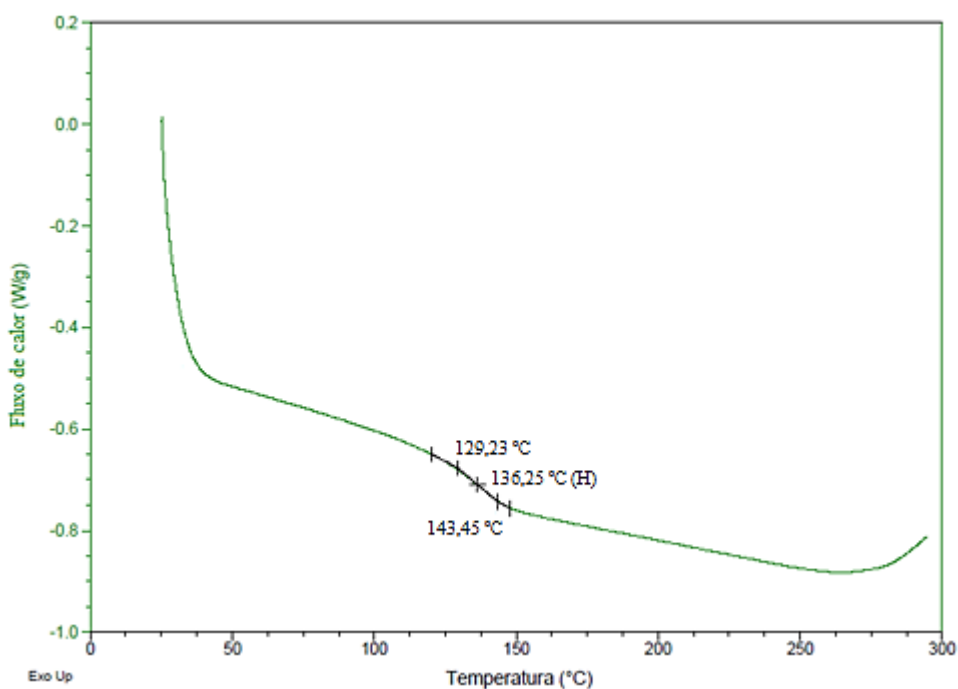


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

As Figuras 43 e 44 ilustram as alterações nas temperaturas de transição vítrea após os processos de pós cura em temperaturas de 80 °C e 100 °C, respectivamente. Verifica-se que, no processo de 80 °C, houve um aumento de cerca de 6% na T_g do adesivo, apresentando valor de 144 °C. Já no processo de 100 °C, o aumento na T_g não foi significativo, indicando que a melhor temperatura para o processo de pós cura é de 80 °C. O aumento na T_g neste processo é proporcional à porcentagem de cura residual e, portanto, pode-se dizer que foi um aumento significativo, dada a aplicação a qual se destina a união adesiva.

Figura 43. T_g do adesivo após processo de pós cura de 80 °C por 1 hora.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 44. T_g do adesivo após processo de pós cura de 100 °C por 1 hora.

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 2 resume as propriedades térmicas obtidas por meio das análises de DSC realizadas.

Tabela 2. Resumo dos resultados obtidos por DSC.

	Mistura resina + endurecedor	Cura em temperatura ambiente	Processo de Cura Residual	Pós Cura de 80 °C	Pós Cura de 100 °C
Temperatura inicial (T_i)	25 °C	25 °C	73 °C	-	-
Temperatura de pico ($T_{m\acute{a}x}$)	111 °C	-	132 °C	-	-
Temperatura Onset (T_{onset})	61 °C	-	87 °C	-	-
Entalpia de cura	275 J/g	-	53 J/g	-	-
Temperatura de transição vítrea (T_g)	136 °C	-	136 °C	144 °C	136 °C
Porcentagem de cura atingida	100%	81%	19 %	-	-

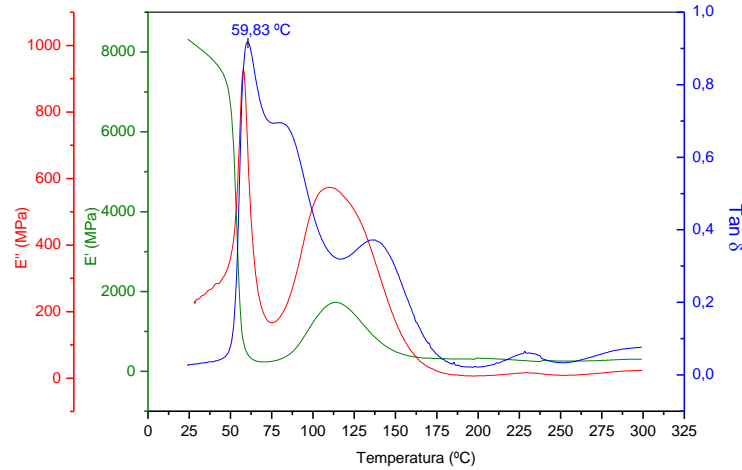
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.1.3 DMA

As análises de DMA foram realizadas com o intuito de avaliar o comportamento viscoelástico do adesivo utilizado, bem como as possíveis influências ocasionadas pelo processo de pós cura de 80 °C por 1 hora. Na Figura 45, são ilustradas as curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ do adesivo após cura em temperatura ambiente por 24 horas. É possível verificar que, em temperaturas próximas a 45 °C, a curva do módulo de armazenamento apresenta uma diminuição, relacionada a T_g parcial do adesivo, ou seja, a T_g relacionada a parte do material que foi curado a temperatura ambiente. Por meio do pico da curva de $\tan \delta$, essa T_g parcial apresenta valor de 60 °C. Com o aumento da temperatura, nota-se que, por volta de 78 °C, o módulo de armazenamento começa a aumentar, fato este relacionado ao início do processo de pós cura, corroborando com a escolha da temperatura de 80 °C como sendo a ideal para este processo. Após atingir a cura completa em temperatura

próxima a 160 °C, o material atinge a sua rigidez completa, não havendo mais variação nos valores dos módulos, e conseqüentemente, em $\tan \delta$.

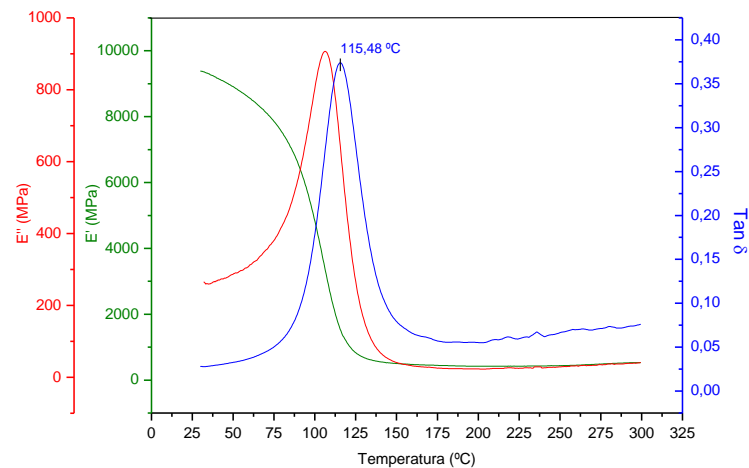
Figura 45. Curvas de DMA do adesivo após processo de cura em temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Já a Figura 46, ilustra o comportamento viscoelástico do adesivo após o processo de pós cura de 80 °C por 1 hora. É possível verificar que, por meio das curvas de E' , E'' e $\tan \delta$, nenhum outro evento térmico relacionado ao processo de pós cura foi evidenciado, o que indica que a cura completa foi atingida. Outro fato, que corrobora com esta afirmação, é o aumento no módulo de armazenamento do material em temperatura ambiente, o que indica que houve um aumento na densidade de ligações cruzadas ocasionadas pela cura completa do adesivo. Verifica-se também que o processo de pós cura também ocasionou um aumento da T_g do material que, por meio do pico da curva de $\tan \delta$, apresenta valor de 115 °C.

Figura 46. Curvas de DMA do adesivo após processo de pós cura de 80 °C por 1 hora.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Outro fato, que é possível observar, é a diferença dos valores obtidos para a T_g do adesivo após processo de cura em temperatura ambiente por 24 horas por meio das técnicas de DSC e DMA. Na curva de DSC, o valor observado para T_g do adesivo foi de 136 °C, enquanto, por meio do DMA, o valor observado para T_g do adesivo foi de 60 °C. Vale lembrar que o DMA é uma técnica analítica dinâmica na qual existe excitação do material tanto na forma mecânica como na forma térmica, enquanto o DSC é uma medida estática, cuja excitação é somente térmica. Desta forma, não é correto comparar os valores obtidos por cada uma das técnicas. Existe um consenso na literatura (CASSU, FELISBERTI, 2005; COSTA *et al.*, 2005; MENARD, 2004; CANEVAROLO JUNIOR, 2007; BANDEIRA, 2011) que o DMA é uma técnica mais precisa e sensível que o DSC.

Observando a Figura 45, é possível verificar que a curva de $\tan \delta$ apresenta um pico em temperatura próxima a 137 °C, sendo muito próxima a T_g observada por meio do DSC. No entanto, não é possível associar esta temperatura como sendo a T_g do adesivo após a cura completa do adesivo, pois as temperaturas utilizadas foram muito superiores em comparação à temperatura definida para o processo de pós cura, o que evidencia a problemática descrita anteriormente envolvendo a medida da T_g por meio do DSC, onde esse novo aumento da curva $\tan \delta$ é decorrente de uma mistura de situações, como o aumento da reticulação da parte já curada, além da cura da parte residual. Por esses fatos, a medida da T_g por meio do DMA é mais precisa e segura, no que diz respeito à determinação da temperatura crítica de aplicação da junta adesivada. A Tabela 3 resume as informações obtidas por meio das análises de DMA.

Tabela 3. Resumo dos resultados obtidos por DMA.

	Adesivo curado em temperatura ambiente	Adesivo após processo de pós cura (80 °C / 1hora)
T_g (por $\tan \delta$)	60 °C	116 °C
E' (em 30 °C)	8,13 GPa	9,38 GPa
E'' (em 30 °C)	0,25 GPa	0,26 GPa
$\tan \delta$ (na T_g)	0,9166	0,3739

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.2 ANÁLISE DE RUGOSIDADE DAS DIFERENTES CONDIÇÕES SUPERFICIAIS UTILIZADAS

As análises de rugosidade foram realizadas no sistema de metrologia óptico com o intuito de obter informações a respeito das superfícies aderentes e as respectivas preparações anteriormente ao processo de colagem. Foram realizadas as medições em quatro tipos de preparações das superfícies do compósito de fibra de carbono/epóxi: (i) superfície sem tratamento; (ii) superfície limpa apenas com solvente (álcool isopropílico); (iii) superfície lixada com esponja abrasiva e limpeza com solvente; e (iv) superfície com aplicação de *Fuseply*. O software utilizado para análise das superfícies aderentes foi o Gwyddion, e os parâmetros analisados nesta caracterização foram:

- **Rugosidade média (R_a):** Média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição (l_m). Esta grandeza pode ser representada como sendo a altura de um retângulo, cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas entre o perfil de rugosidade e a linha média, tendo por comprimento, o percurso de medição (KESHAVARZI *et al.*, 2022).
- **Rugosidade quadrática média (R_q):** É definido como a raiz quadrada da média dos quadrados das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média dentro do percurso de medição. Ao se fazer analogia com o parâmetro R_a , pode-se dizer que é similar, aos valores y das ordenadas, elevados ao quadrado, e depois extraída a raiz quadrada da média (KESHAVARZI *et al.*, 2022).
- **Altura máxima da rugosidade (R_t):** É definida como a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo dentro do comprimento total de avaliação (KESHAVARZI *et al.*, 2022).
- **Profundidade máxima do vale do perfil (R_v):** Representa a altura máxima do vale de um perfil dentro do comprimento total de avaliação em relação à linha média (KESHAVARZI *et al.*, 2022).
- **Altura máxima média do perfil (R_z):** Representa a soma da altura máxima do pico e a profundidade máxima do vale de um perfil dentro do comprimento de referência (KESHAVARZI *et al.*, 2022).

A Tabela 4 resume as informações de rugosidade obtidas por meio de cinco medições em uma área de amostragem de aproximadamente 25 cm², em cada uma das diferentes condições superficiais analisadas.

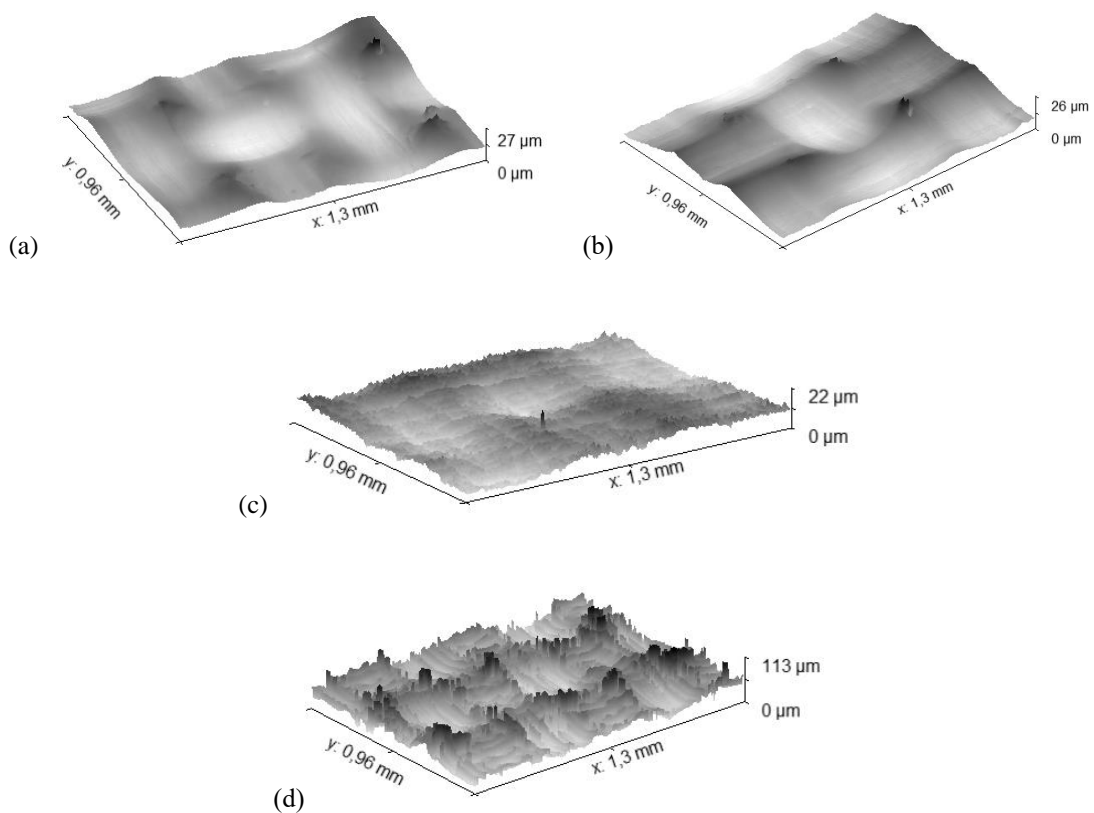
Tabela 4. Resumo dos valores de rugosidade obtidos.

Tipos de superfícies	Valores de rugosidade				
	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)	Rv (µm)	Rz (µm)
Sem tratamento	5,8	7,2	24,7	17,6	10,5
	2,5	3,0	11,9	5,5	8,2
	2,3	2,7	10,8	4,8	9,1
	3,6	4,5	18,3	10,8	14,9
	2,5	3,1	12,5	5,7	9,9
Média	3,3 ± 1,4	4,1 ± 1,9	15,6 ± 5,8	8,9 ± 5,5	10,5 ± 2,6
Só solvente	4,1	4,6	14,1	7,8	14,1
	2,5	3,1	11,0	7,0	10,9
	2,6	3,3	13,3	8,1	9,1
	3,3	3,7	11,5	6,5	9,5
	2,3	2,9	11,6	7,8	11,6
Média	3,0 ± 0,7	3,5 ± 0,7	12,3 ± 1,3	7,5 ± 0,6	11,1 ± 2,0
Lixa + solvente	3,5	4,3	18,9	10,7	15,1
	2,4	3,0	15,1	7,9	11,4
	1,6	2,0	9,5	4,5	5,4
	1,7	2,0	8,2	4,2	4,5
	3,6	4,6	20,3	11,5	15,2
Média	2,6 ± 0,9	3,2 ± 1,2	14,4 ± 5,4	7,7 ± 3,4	10,3 ± 5,1
Fuseply	8,6	10,6	50,3	24,2	39,5
	10,1	12,1	53,5	25,0	52,3
	8,7	10,8	64,9	35,5	40,9
	9,3	11,7	55,8	23,4	53,5
	11,4	13,5	56,1	25,0	47,4
Média	9,6 ± 1,2	11,7 ± 1,1	56,1 ± 5,4	26,6 ± 4,9	46,7 ± 6,4

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Analisando os dados, pode-se verificar que a limpeza apenas com o solvente praticamente não causou uma alteração significativa na rugosidade, dentro do desvio padrão das medições, porém, é possível observar uma tendência da diminuição dos valores dos parâmetros, podendo relacionar esse fato a possíveis resíduos deixados pelo álcool isopropílico na superfície aderente. Já na preparação da superfície com lixamento com esponja abrasiva seguido da limpeza com solvente, é possível observar uma diminuição um pouco mais significativa nos valores dos parâmetros de rugosidade analisados, podendo relacionar esse fato a retirada de uma camada superficial de resina. Com a superfície menos rugosa, as regiões de irregularidades onde o adesivo seria capaz de preencher tais irregularidades são diminuídas, prejudicando a adesão mecânica. Por fim, analisando os valores obtidos para a superfície com aplicação de *Fuseply*, verifica-se que essa condição, como já era esperado, foi a que gerou a melhor rugosidade do aderente, formando regiões de maiores irregularidades, possibilitando que o adesivo preencha essas irregularidades, aumentando o contato e, conseqüentemente, a adesão mecânica. A Figura 47 apresenta uma representação 3D das superfícies analisadas.

Figura 47. Mapeamento das superfícies: (a) sem tratamento; (b) só solvente; (c) lixa + solvente; (d) *Fuseply*.



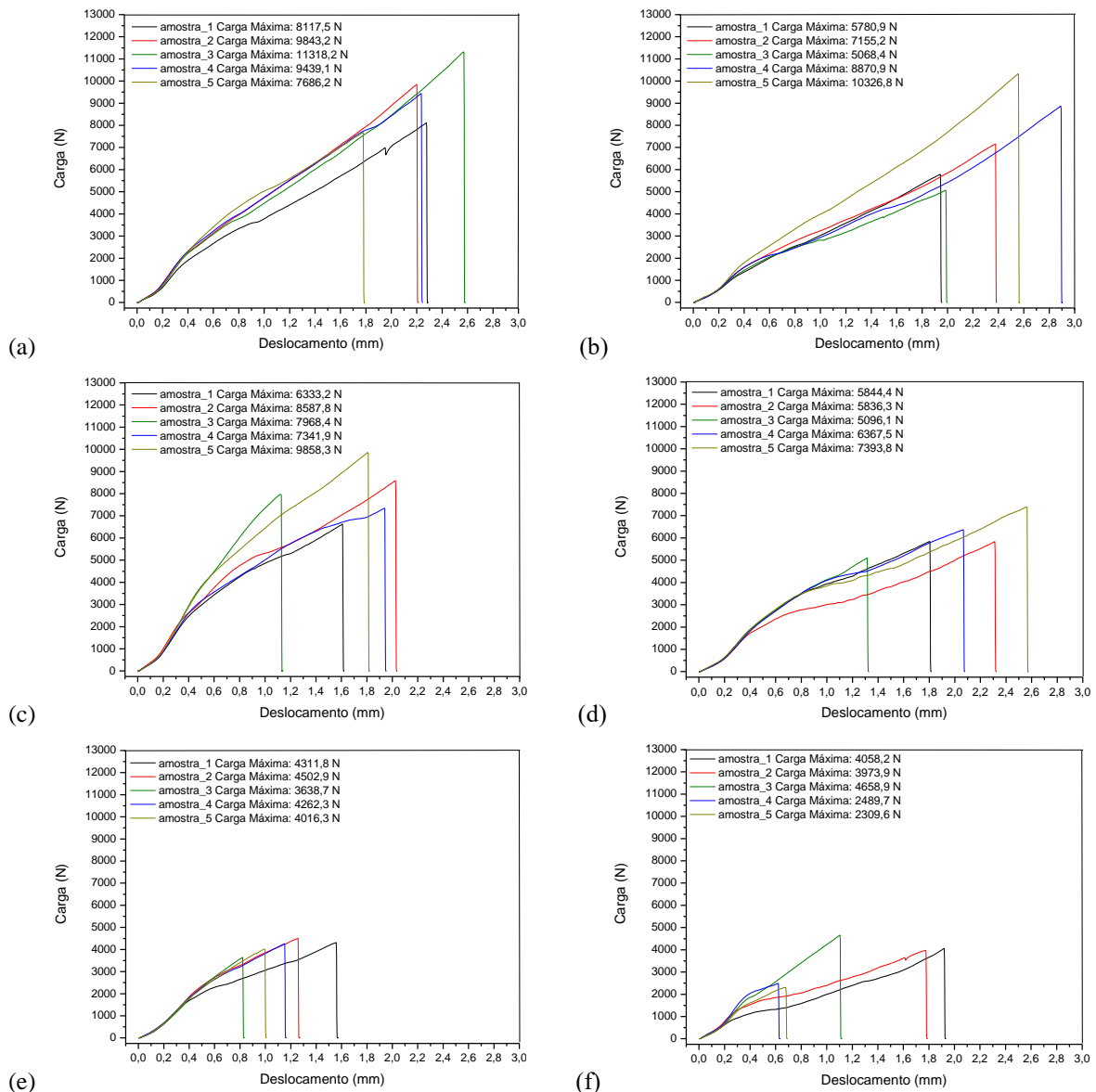
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS JUNTAS ADESIVADAS PRÉ CONDICIONAMENTO HIGROTÉRMICO

4.3.1 Lap Shear Test

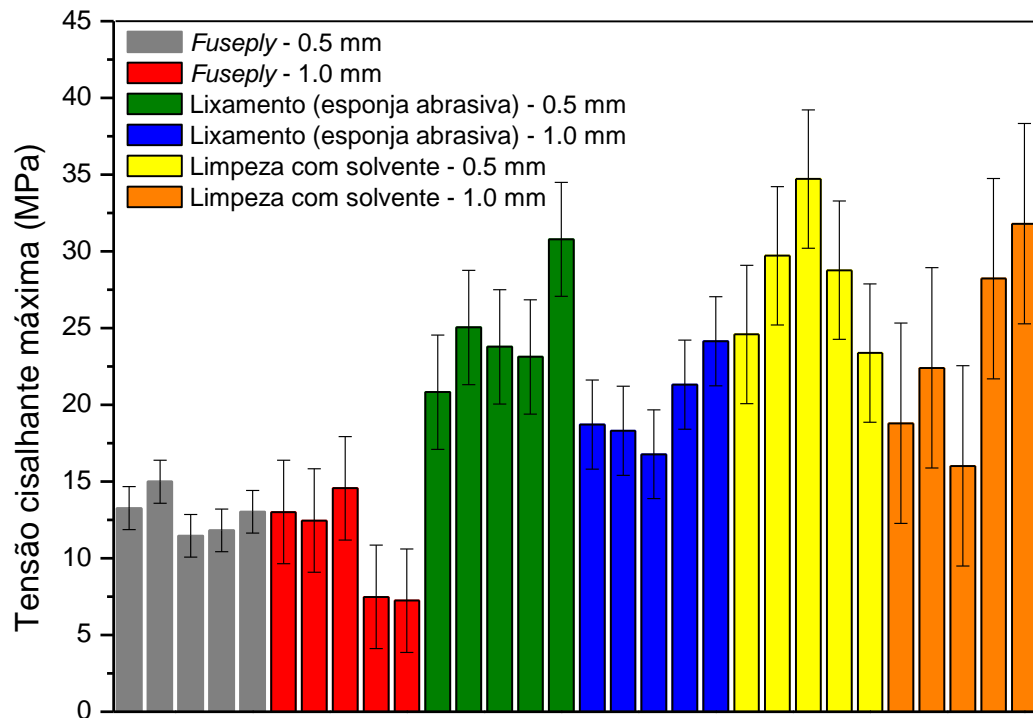
As curvas típicas de carga (N) *versus* deslocamento (mm) obtidas por meio dos ensaios de *Lap Shear* para todas as uniões adesivadas, sendo 5 amostras para cada condição analisada (condição superficial e espessuras da camada adesiva) são apresentadas na Figura 48. Já a Figura 49 apresenta as tensões cisalhantes máxima para cada condição analisada.

Figura 48. Curvas de carga (N) *versus* deslocamento (mm) para: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente – 1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) *Fuseply* – 0,5 mm; (f) *Fuseply* – 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 49. Comportamento da resistência ao cisalhamento dos corpos de prova com diferentes condições de superfície e espessura de camada adesiva.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 5 resume os valores obtidos para cada amostra e condição analisada, juntamente com o desvio padrão e modo de falha observado.

Tabela 5. Resumo dos valores de tensão cisalhante máxima obtidos para cada condição analisada.

	<i>Fuseply</i> 0,5 mm	<i>Fuseply</i> 1,0 mm	Lixa + solvente 0,5 mm	Lixa + solvente 1,0 mm	Só solvente 0,5 mm	Só solvente 1,0 mm
Amostra	Tensão cisalhante máxima (MPa)					
1	13,27	13,01	20,83	18,71	24,59	18,80
2	14,99	12,46	25,04	18,31	29,72	22,41
3	11,46	14,56	23,78	16,78	34,71	16,02
4	11,82	7,48	23,12	21,32	28,77	28,22
5	13,03	7,24	30,78	24,14	23,38	31,80
Média	12,91 ± 1,39	10,95 ± 3,37	24,71 ± 3,72	19,85 ± 2,90	28,23 ± 4,51	23,45 ± 6,53
Modo de falha	Adesiva	Adesiva	Coesiva	Coesiva	Coesiva	Coesiva

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Analisando os resultados referentes à aplicação do *Fuseply*, observa-se que há variação na resistência máxima ao cisalhamento, principalmente na condição com espessura da camada adesiva de 1,0 mm. Nesta condição, dois corpos de prova apresentaram carga máxima significativamente menor que os demais, indicando possível presença de concentradores de tensão que afetaram o comportamento mecânico das amostras, causando falha prematura da junta adesivada. Nas curvas de carga *versus* deslocamento para este tratamento de superfície em particular (Figura 48e e 48f) pode-se notar um menor nível de energia necessária para que ocorra a falha da junta adesivada quando comparado com os outros tratamentos analisados, indicando uma baixa adesão (KINLOCH, 1987; SALEH, 2020). Este resultado não segue o que era esperado apenas por meio da análise de rugosidade das superfícies aderentes, onde se esperava que o melhor comportamento mecânico seria a condição utilizando o *Fuseply* (SOLVAY, 2017; PARK, 2020). Isso ocorre devido ao tipo de adesivo utilizado, um adesivo pastoso de alta viscosidade e, conseqüentemente, baixa molhabilidade na superfície aderente (SOLVAY, 2021; SOLVAY 2021). A baixa molhabilidade do adesivo não permitiu um preenchimento adequado das irregularidades superficiais na condição que utiliza o *Fuseply* como tratamento, produzindo baixas regiões de contacto interfacial e, portanto, menor adesão mecânica.

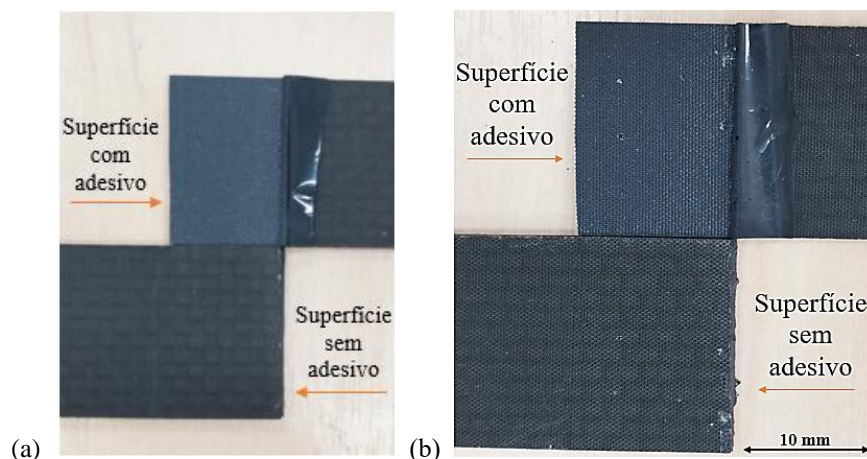
Esta hipótese é reforçada pelo resultado obtido no tratamento lixado. A remoção de uma fina camada de resina do aderente produziu uma superfície menos rugosa, o que permitiu que o adesivo preenchesse as irregularidades superficiais de forma mais adequada do que no tratamento utilizando o *Fuseply* (PARK, 2020; SOLVAY 2021; SOLVAY 2021). As curvas carga-deslocamento para o tratamento de lixa + solvente (Figura 48c e 48d) indicam um aumento dos níveis de energia necessários para a falha da junta adesivada, o que indica um aumento na eficiência da adesão quando as irregularidades da superfície são menores para este adesivo pastoso em questão, permitindo um melhor contato entre o adesivo e o aderente e, conseqüentemente, promovendo um aumento da resistência ao cisalhamento (COGNARD, 2005; EBNEAJJAD, 2014).

A superfície limpa com solvente indica que o processo de lixamento com esponja abrasiva não é necessário para este adesivo em particular, uma vez que a limpeza com o álcool isopropílico foi capaz de promover maior resistência ao cisalhamento quando comparada com os resultados das amostras lixadas. Pode ser verificado pelas curvas carga-deslocamento para as amostras do conjunto de limpeza com solvente (Figura 48 a e Figura 48 b) que os níveis de energia necessários para a falha da junta adesiva foram maiores quando comparados com os demais tratamentos superficiais. Isto indica que a rugosidade do material compósito utilizado

já é suficiente para obter uma junta adesivada bem consolidada em termos de resistência ao cisalhamento, e o processo de lixamento com esponja abrasiva não é necessário para este adesivo em específico. No que diz respeito à espessura da camada adesiva, os resultados indicam que uma menor espessura da camada adesiva é melhor para a resistência ao cisalhamento, e um aumento da espessura gera uma maior mobilidade da união adesivada e, redução na resistência ao cisalhamento, ocasionando a falha prematura da junta (JARRY, 2006; SALEH, 2020; SHISHESAZ, 2013). Além disso, um aumento da espessura pode levar a uma maior formação de vazios e defeitos na área do adesivo, reduzindo assim a resistência ao cisalhamento (SHISHESAZ, 2013).

Para a condição que utiliza o *Fuseply* como tratamento superficial (Figura 50), pode-se verificar que o modo de falha foi devido à falha adesiva para ambas as espessuras de adesivo, o que indica uma interação fraca entre o adesivo e a superfície aderente (KUPSKI, 2019; KINLOCH, 1987; PARK, 2020). Apesar da maior rugosidade superficial para este tratamento em particular, a baixa molhabilidade do adesivo foi um fator importante para os menores valores de resistência ao cisalhamento apresentados. Por ser um adesivo pastoso de alta viscosidade (SOLVAY, 2021), o preenchimento das altas irregularidades superficiais do aderente por meio da ação capilar foi prejudicado, permitindo a formação de regiões de baixa interação entre o adesivo e o aderente e, portanto, prejudicando o comportamento mecânico (COGNARD, 2005; KINLOCH, 1987; ADAMS, 2021). Uma maior rugosidade da superfície aderente não é o único fator fundamental na preparação de juntas adesivadas resistentes, mas sim a combinação de boas condições de rugosidade da superfície aderente e molhabilidade do adesivo (KUPSKI, 2019; KINLOCH, 1987; PARK, 2020).

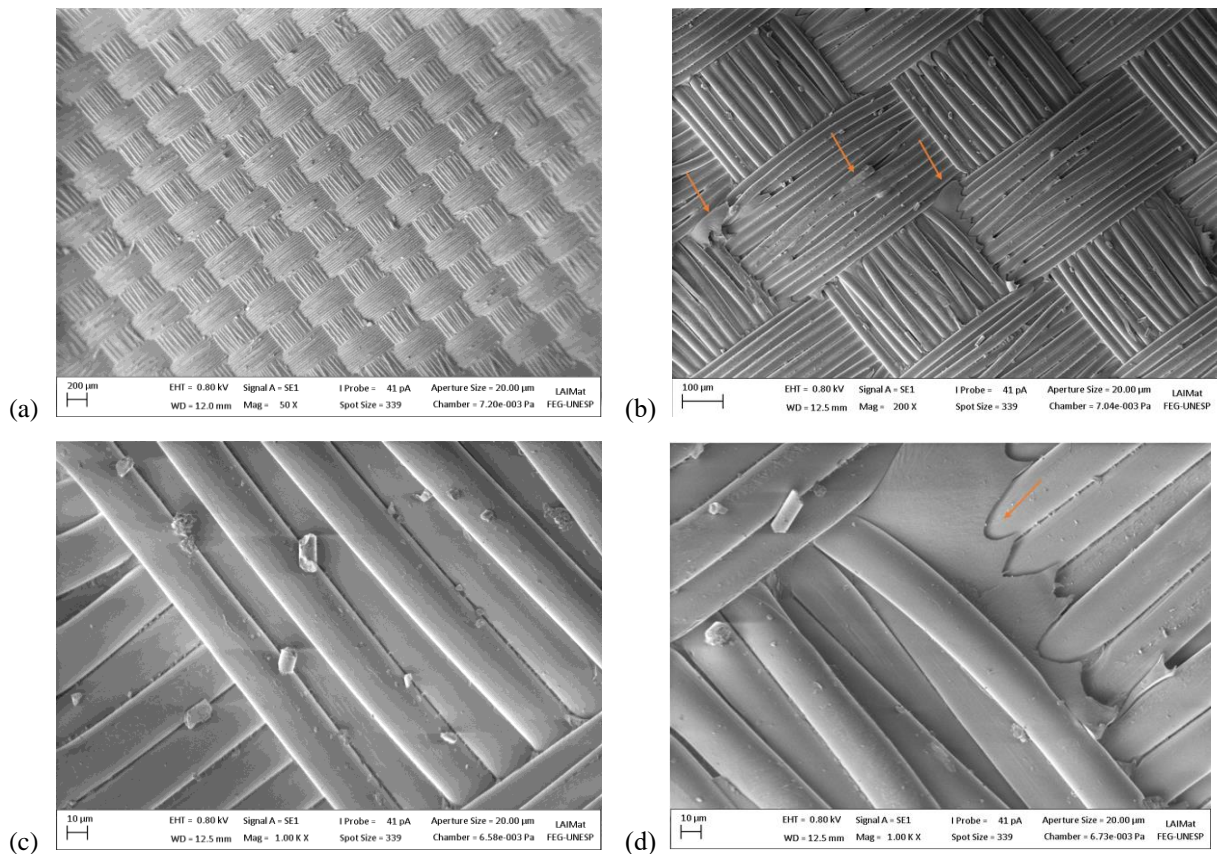
Figura 50. Visão macroscópica da região de falha da condição utilizando *Fuseply* com espessura da camada adesiva de: (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 51 apresenta as micrografias obtidas por meio do MEV para a junta adesivada utilizando a preparação com *Fuseply* – 0,5 mm. Além da replicação da topografia do *Fuseply* na superfície do aderente (Figura 51 (a)), é possível observar que o nível de permeação do adesivo foi muito baixo, não produzindo uma ancoragem mecânica significativa. As setas em laranja indicam pontos onde é possível observar a presença de pequenos pontos referentes a presença do adesivo. O aumento da espessura da camada adesiva de 0,5 mm para 1,0 mm não ocasionou mudanças significativas nas micrografias obtidas.

Figura 51. Micrografias obtidas via MEV da superfície com aplicação do *Fuseply* e espessura da camada adesiva de 0,5 mm, com ampliação de: (a) 50x; (b) 200x; (c) 1000x e (d) 1000x em outra região.

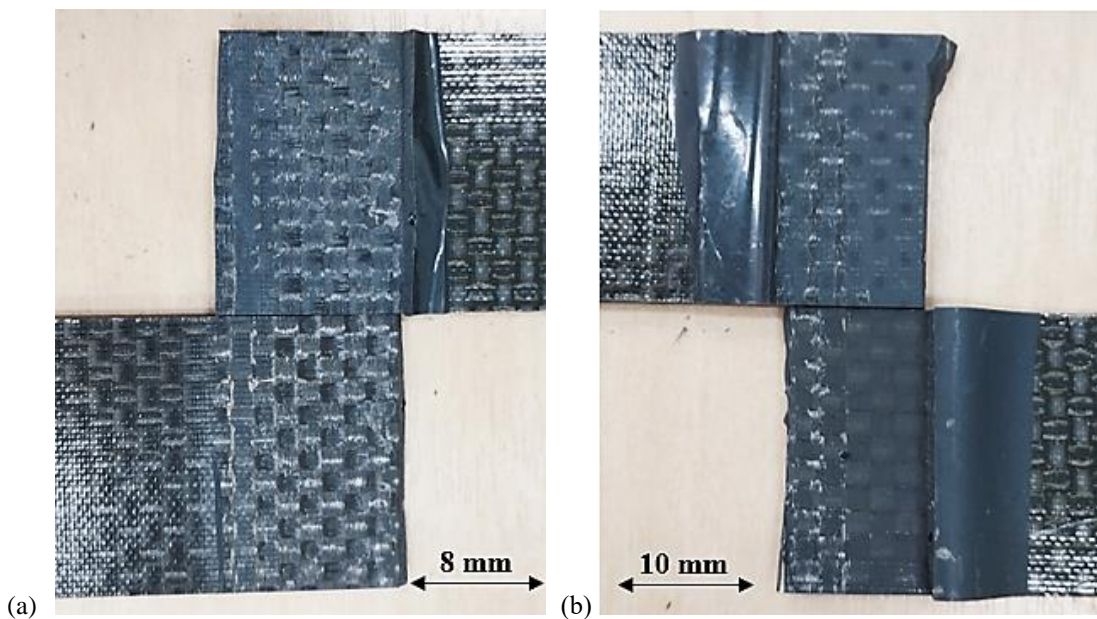


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Com relação à condição de lixamento com esponja abrasiva e posterior limpeza com solvente (Figura 52), nota-se que a falha se deu pelo modo coesivo para ambas as espessuras do adesivo, sendo possível observar camada de adesivo em ambas as superfícies do aderente (MONSEF, 2020; KUPSKI, 2019). Neste caso em específico, o adesivo foi capaz de preencher de forma mais eficaz as irregularidades superficiais do aderente, possibilitando a formação de uma região de interface adesivo/aderente melhor consolidada quando comparada à aplicação

do *Fuseply*. A resistência ao cisalhamento foi menor apenas quando comparada à condição de limpeza com solvente, dada a maior área de interação do adesivo com o aderente (PARK, 2020), uma vez que o lixamento removeu área de contato do aderente, além de expor as fibras de reforço do material compósito, o que acabou por prejudicar a interação entre adesivo/aderente (KINLOCH, 1987; ADAMS 2021).

Figura 52. Macrografias das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento de lixa + solvente e camada adesiva de espessuras: (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm.

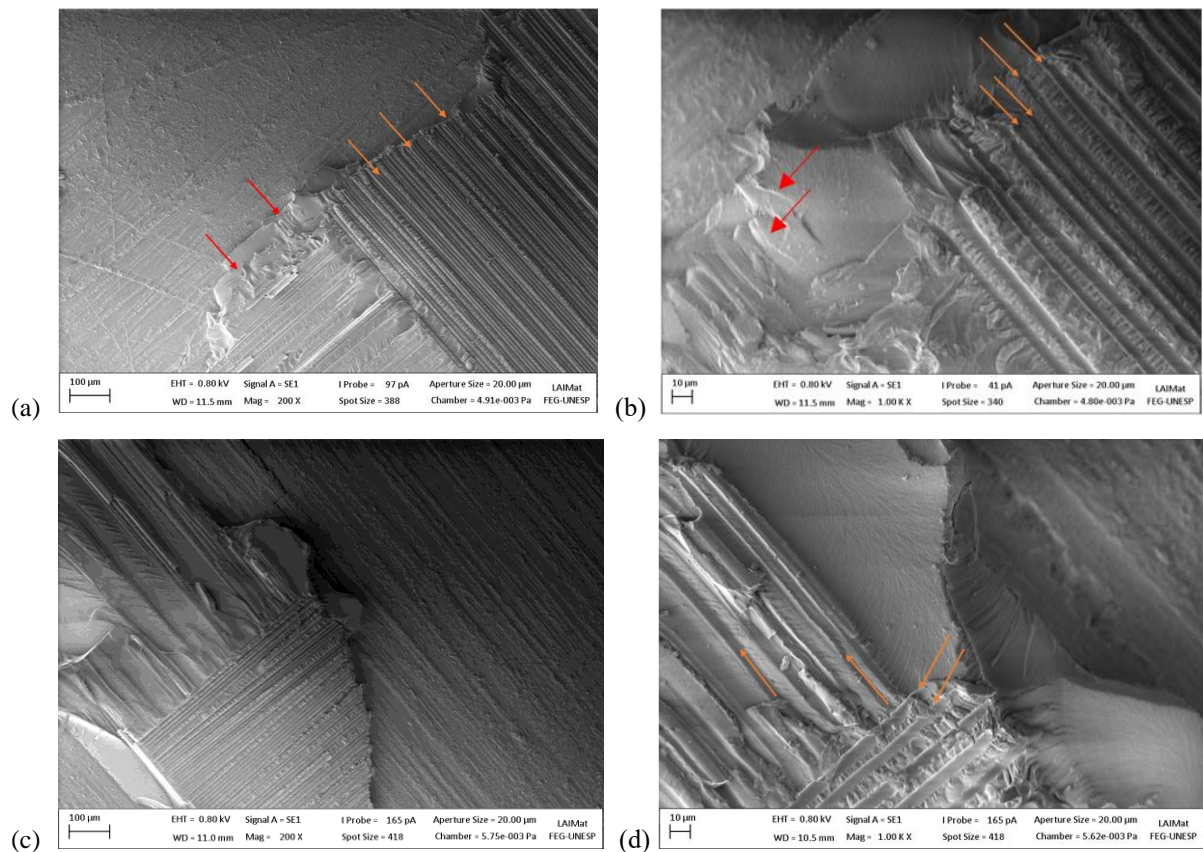


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 53 apresenta as micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento de lixamento e posterior limpeza com solvente e camada adesiva de espessuras de 0,5 mm e 1,0 mm, respectivamente. De acordo com Griffith (1921), o processo de propagação da trinca envolve a formação de novas superfícies, que requerem dissipação de energia (COGNARD, 2005; SANTOS, 2021). Com relação à condição em questão, além da falha coesiva, é possível observar a presença de marcas de fibras (*fiber imprints*), destacadas pelas setas em laranja, esperadas para regiões de fratura que requerem altos níveis de energia para propagação de trincas (AMARAL, 2015; GREENHALGH, 2009). A menor rugosidade dessa superfície comparada à superfície com aplicação do *Fuseply* indica que, para o adesivo pastoso em estudo, o preenchimento das irregularidades superficiais por meio da ação capilar ocorre de forma mais efetiva em superfícies menos rugosas, aumentando a região de interação entre adesivo/aderente e, portanto, melhorando a resistência ao

cisalhamento. Outro destaque é a presença de regiões com cúspides (*cusps*), destacadas pelas setas em vermelho. A propagação da trinca está associada a criação de novas superfícies (micromecanismos de fratura) que envolvem altos níveis de energia para ocorrer e se dissipar, indicando que, para o adesivo em questão, uma superfície menos rugosa em relação à superfície *Fuseply* foi mais eficiente na obtenção de juntas adesivadas resistentes (AMARAL, 2015; GREENHALGH, 2009). O aumento da espessura da camada adesiva não gerou diferenças significativas nos mecanismos de propagação da trinca e/ou na formação de novas superfícies, no entanto, contribuiu para o aumento da mobilidade da junta, dado o menor módulo do adesivo, e também a maior presença de concentradores de tensões (vazios) que prejudicaram a resistência ao cisalhamento (JARRY, 2006; SALEH, 2020; SHISHESAZ, 2013).

Figura 53. Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento de lixa + solvente e espessuras da camada adesiva de (a) 0,5 mm, com ampliação de 200x; (b) 0,5 mm, com ampliação de 1000x; (c) 1,0 mm, com ampliação de 200x; (d) 1,0 mm, com ampliação de 1000x.

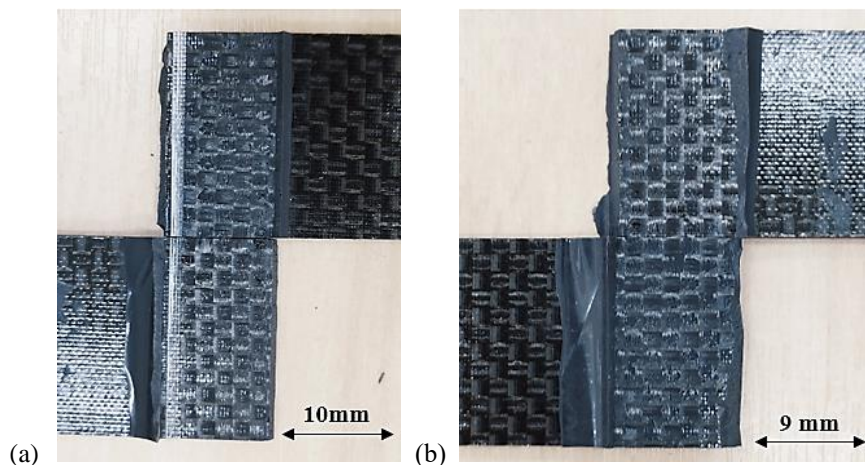


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

As Figuras 54 (a) e (b) apresentam o modo de falha das juntas adesivadas utilizando as preparações superficiais de: só solvente – 0,5 mm e só solvente – 1,0 mm, respectivamente.

Para a condição em questão, é possível observar que a falha se deu pelo modo coesivo para ambas as espessuras do adesivo, apresentando adesivo em ambas as superfícies do aderente (MONSEF, 2020). Por meio das medições de rugosidade desta condição em particular, os valores dos parâmetros analisados foram bastante próximos aos obtidos na condição de lixamento com esponja abrasiva. Além disso, destaca-se que o tratamento de limpeza com solvente e espessura da camada adesiva de 0,5 mm foi o que apresentou maior resistência ao cisalhamento ($(28,23 \pm 4,51)$ MPa) no geral. Tal fato pode ser explicado pela presença de uma camada maior de resina do material aderente, atuando como mais um componente na interação com o adesivo, aumentando a área de superfície colável e, portanto, melhorando a adesão mecânica (PARK, 2020).

Figura 54. Macrografias das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento superficial de limpeza somente com solvente e camada adesiva de espessuras: (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm.



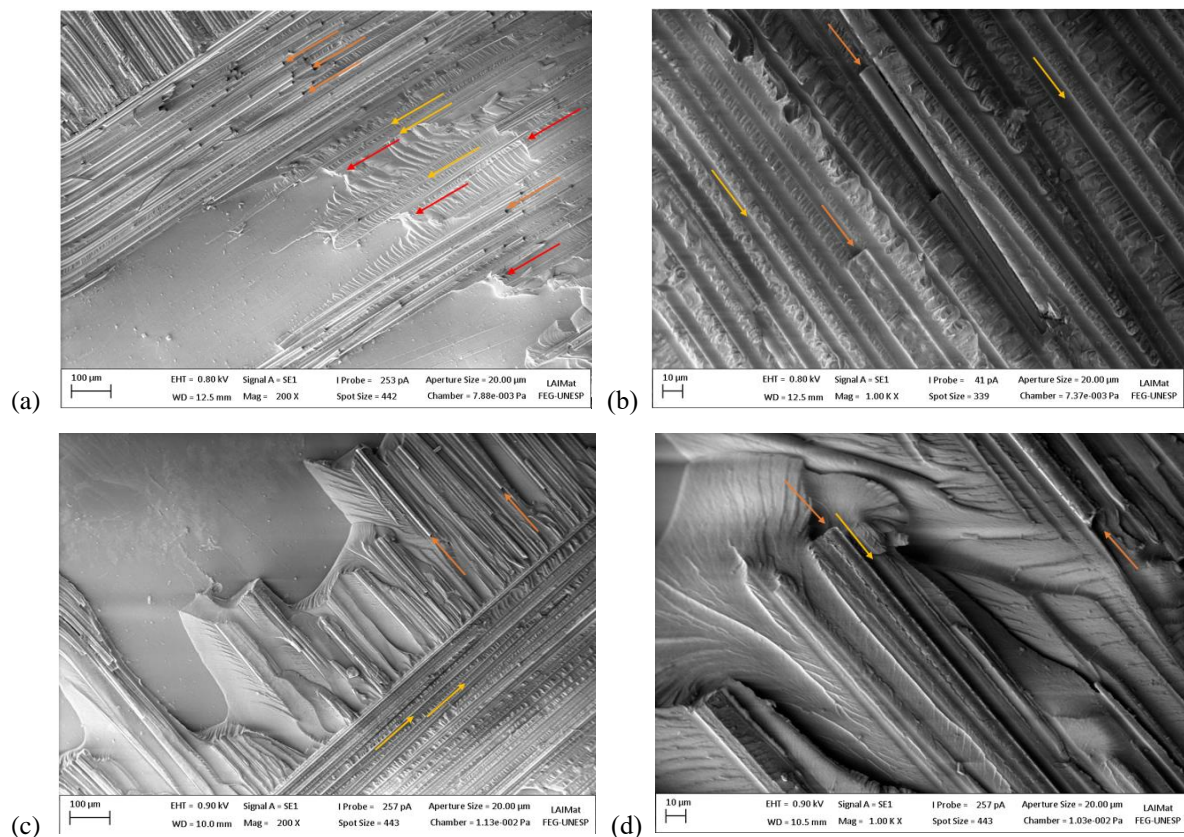
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 55 apresenta as micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento de limpeza somente com solvente e camada adesiva de espessuras de 0,5 mm e 1,0 mm, respectivamente. Além da falha coesiva, é possível observar algumas características como marcas de fibras (setas amarelas), cúspides (setas vermelhas) e fibras fraturadas (setas laranja). Isso indica que os níveis de energia dissipada na formação desses mecanismos de fratura foram maiores quando comparados aos casos de lixamento com esponja abrasiva e aplicação do *Fuseply*, devido a uma maior área de interface aderente/adesivo, o que aumentou a adesão mecânica e, portanto, a resistência ao cisalhamento (AMARAL, 2015; GREENHALGH, 2009). A presença de fibras fraturadas, conforme previsto na norma ASTM D5573, também é um indicativo que o adesivo foi capaz de permear com maior eficiência as

irregularidades superficiais do aderente, aumentando os níveis de contato íntimo na interface adesivo/aderente e, portanto, reforçando a resistência da junta adesiva (COGNARD, 2005; KINLOCH, 1987; ADAMS 2021). Este é um indício que, para o adesivo utilizado nesse estudo, não se faz necessário o uso de lixamento e nem aplicação do *Fuseply* no intuito de obter uma junta adesivada resistente no âmbito do cisalhamento, uma vez que somente uma limpeza adequada com álcool isopropílico foi suficiente para obtenção de juntas mais resistentes quando comparadas às demais técnicas utilizadas.

O aumento da espessura da camada adesiva para essa condição superficial afetou o comportamento mecânico da mesma forma que as demais condições analisadas. Um outro ponto a ser analisado é que o adesivo, além de possuir uma elevada viscosidade (SOLVAY, 2021), tem seu processo de cura iniciado em temperatura ambiente e, portanto, o tempo de trabalho é menor. Uma vez ativado com endurecedor, a cura é iniciada instantaneamente, podendo ocasionar problemas ao espalhar o adesivo na superfície aderente, impedindo que o mesmo permeie e preencha as imperfeições superficiais em escala microscópica.

Figura 55. Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das amostras preparadas com tratamento de limpeza somente com solvente e espessuras da camada adesiva de (a) 0,5 mm, com ampliação de 200x; (b) 0,5 mm, com ampliação de 1000x; (c) 1,0 mm, com ampliação de 200x; (d) 1,0 mm, com ampliação de 1000x.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Na literatura (PARK, 2020), é possível verificar resultados de tensão cisalhante de juntas adesivadas com diferentes adesivos de epóxi e diferentes condições de tratamento superficial, espessura da camada adesiva, espessura da superfície aderente e comprimento de sobreposição da junta. A Tabela 6 resume as condições utilizadas em cada situação, bem como o resultado da tensão cisalhante máxima obtida. É possível observar que a condição que utiliza a preparação superficial com *Fuseply* atingiu valor de resistência superior em comparação aos valores apresentados neste trabalho, fato este que pode ser explicado por meio do tipo de adesivo utilizado no estudo em questão, ou pelo tipo de *Fuseply*. De acordo com as características desses materiais, é possível produzir juntas adesivadas resistentes no âmbito do cisalhamento.

Quando analisadas as condições que utilizam o lixamento como preparação superficial, é possível observar que uma maior espessura da camada adesiva ocasionou uma queda na resistência ao cisalhamento, porém, os resultados obtidos por meio das condições utilizadas neste trabalho foram maiores do que os apresentados na literatura, o que indica que as preparações das superfícies foram realizadas de forma efetiva e que um processo de lixamento menos agressivo (esponja abrasiva) foi mais eficaz em produzir uma melhor superfície aderente em comparação ao lixamento com discos abrasivos de granulometria #220, como utilizados nos estudos presentes na literatura.

Tabela 6. Valores de tensão cisalhante obtida em estudos presentes na literatura para efeito de comparação.

Estudos presentes na literatura	Espessura do adesivo (mm)	Espessura do aderente (mm)	Comprimento da sobreposição (mm)	Tratamento superficial	Tensão Cisalhante (MPa)
Yang <i>et al.</i>	-	1,80	30,0	Lixamento	17,6
Solvay	0,20	3,56	12,7	<i>Peel ply</i>	24,0
Neto <i>et al.</i>	0,20	2,40	20,0	Lixamento	15,0
Akpınar <i>et al.</i>	0,16	3,00	25,0	Lixamento	25,8
Sun <i>et al.</i>	0,20	2,88	20,0	Lixamento	16,8

Fonte: Adaptado de Park (2020).

4.3.2 Análise estatística - *Lap Shear Test*

Com o intuito de avaliar as diferenças estatísticas dos fatores analisados e verificar quais são significativos e quais não são, foi realizado, por meio do software Minitab, um estudo baseado no *Design of Experiment* (DOE), aplicando as ferramentas do fatorial completo. No

entanto, para utilizar o DOE, é necessário verificar se os dados são normais ou seguem uma tendência à normalidade. Para isso, foi feito um simples teste de hipóteses onde:

Hipótese nula H_0 : Os dados não diferem de uma distribuição normal

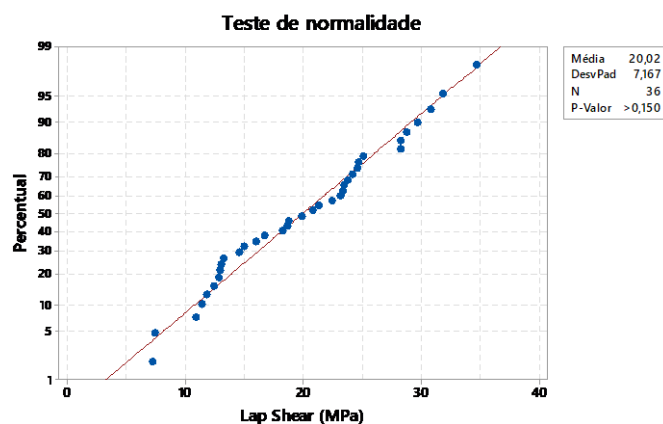
Hipótese alternativa H_1 : Os dados não seguem uma distribuição normal

Foi utilizado o teste de Kolmogorov-Smirnov, que compara a função de distribuição cumulativa empírica dos dados de uma amostra com a distribuição esperada se os dados fossem normais. Se a diferença observada for significativa, o teste rejeitará a hipótese nula. Se o p-valor desse teste for menor que o nível- α de confiabilidade escolhido, a hipótese nula pode ser rejeitada e, portanto, concluir que a população não é normal (PEARSON, 1972).

Uma aproximação informal de um teste de normalidade, chamado "teste do lápis", é frequentemente aplicado a um gráfico de probabilidade. Ao imaginar um lápis no topo da linha ajustada, pode-se prever dois comportamentos: se este cobrir todos os pontos de dados no gráfico, os dados provavelmente são normais; se os pontos estiverem suficientemente distantes da linha ajustada para serem visíveis além das bordas do lápis, os dados provavelmente não são normais. Este método informal não substitui a inferência estatística do próprio teste de normalidade, mas é útil como uma rápida avaliação visual (PEARSON, 1972).

A Figura 56 apresenta o teste de normalidade para os dados obtidos, com nível de confiança de 95%. Nota-se que o p-valor é maior que o nível- α escolhido (p-valor maior que 0,05), portanto, rejeita-se a hipótese alternativa, logo, a hipótese nula é aceita e, portanto, os dados seguem a tendência à normalidade.

Figura 56. Curva do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Após a comprovação da normalidade dos dados, é possível utilizar o DOE, aplicando a Análise de Variância (ANOVA) por meio da ferramenta do fatorial completo. Foi utilizado um nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$). A Tabela 7 apresenta a matriz de experimentos utilizada nos cálculos.

Tabela 7. Matriz de experimentos para os cálculos do DOE.

Variáveis		Repetições					Média (MPa)
Condição superficial	Espessura do adesivo	Lap Shear ₁ (MPa)	Lap Shear ₂ (MPa)	Lap Shear ₃ (MPa)	Lap Shear ₄ (MPa)	Lap Shear ₅ (MPa)	
Só solvente	0,5 mm	24,59	29,72	34,71	28,77	23,38	28,23
Só solvente	1,0 mm	18,80	22,41	16,02	28,22	31,8	23,45
Lixa + solvente	0,5 mm	20,83	25,04	2378	23,12	30,78	24,71
Lixa + solvente	1,0 mm	18,71	18,31	16,78	21,32	24,14	19,85
<i>Fuseply</i>	0,5 mm	13,27	14,99	11,46	11,82	13,03	12,91
<i>Fuseply</i>	1,0 mm	13,01	12,46	14,56	7,48	7,24	10,95

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

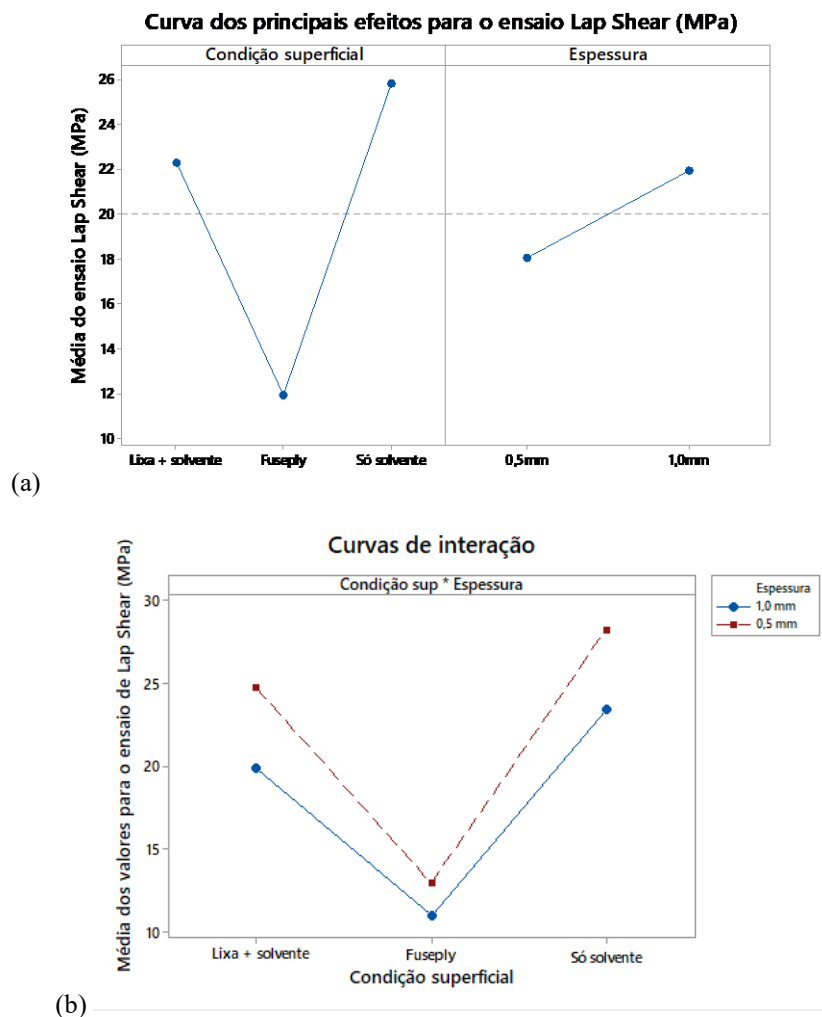
Os dados obtidos a partir da análise estatística ANOVA são apresentados na Tabela 8. É possível verificar que, tanto o fator de condição superficial quanto a espessura da camada adesiva resultaram em p-valor menor que 0,05 e, portanto, são significativos. No entanto, a interação entre os dois fatores resultou em um p-valor maior que 0,05 e, portanto, não é significativa. Este fato diz que, no âmbito estatístico, avaliar a melhor condição superficial do aderente e a melhor condição de espessura da camada adesiva resultará em valores médios de tensão cisalhante maior do que em relação a uma melhor condição de combinação dos dois fatores. A Figura 57 (a) ilustra a curva dos efeitos para a condição superficial e a espessura do adesivo e a Figura 57 (b) a curva da combinação dos efeitos.

Tabela 8. Cálculos da ANOVA.

Fonte de variação	GI	SQ	QM	F _{calculado}	p-valor
Condição superficial	2	1253,09	626,546	47,73	0,000
Espessura	1	134,68	134,676	10,26	0,003
Interação dos dois fatores	2	16,34	8,170	0,62	0,543
Erro	30	393,84	13,128	-	-
Total	35	1.797,95	-	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 57. (a) Curva dos efeitos de condição superficial e espessura do adesivo; (b) curva de interação dos efeitos avaliados.



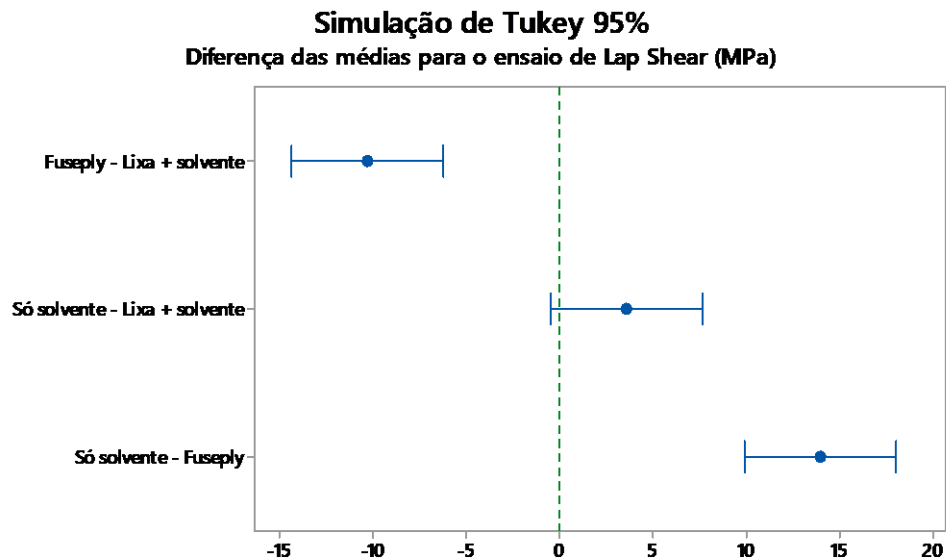
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Nota-se que a condição que utiliza o *Fuseply* como condição superficial resultou nos menores valores médios de tensão cisalhante e, portanto, é estatisticamente diferente das demais

condições analisadas. As condições de lixamento e limpeza somente com solvente produziram valores médios próximos, portanto, é necessário verificar se são estatisticamente iguais ou não. Na Figura 57 (b), é ilustrado que não existe interação entre os fatores de condição superficial e espessura do adesivo, como mostrado na análise de variância, e evidenciado por meio do não cruzamento das curvas.

Para avaliar a diferença estatística dos fatores analisados, foi utilizado o método de Tukey. Este método é usado em ANOVA para criar intervalos de confiança para todas as diferenças de pares entre médias de nível de fator enquanto controla a taxa de erro da família para um nível específico (PEARSON, 1972). A Figura 58 ilustra o método em questão.

Figura 58. Método de Tukey na avaliação das diferenças estatísticas entre os pares analisados.



Se um intervalo não contém zero, as médias correspondentes são significativamente diferentes.

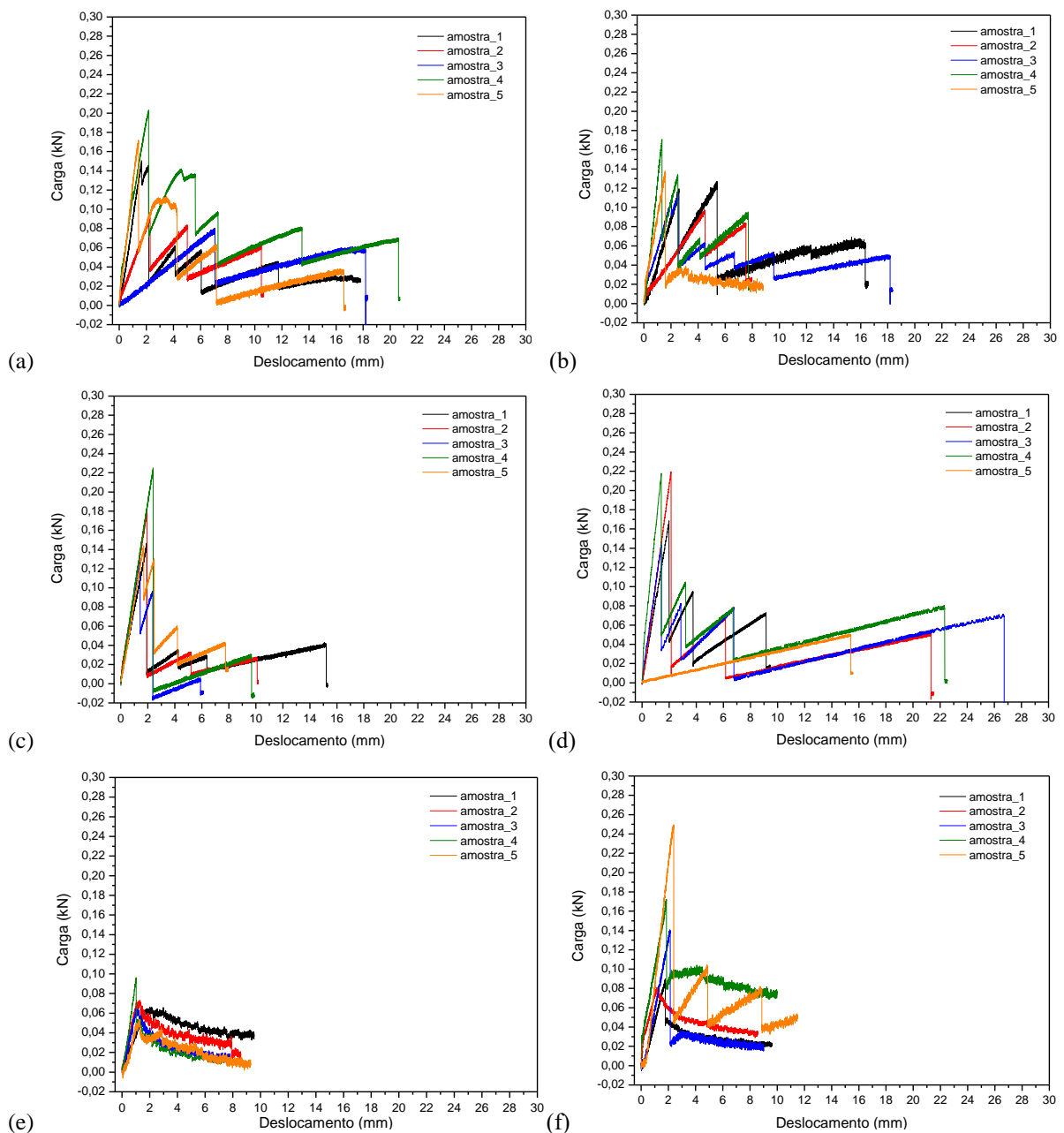
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Verifica-se que não existe diferença significativa, no âmbito estatístico, entre utilizar a superfície limpa apenas com solvente e a superfície com lixamento. Esse resultado evidencia que o lixamento não foi capaz de melhorar a superfície do aderente, promovendo uma melhor adesão mecânica e, conseqüentemente, melhorar a resistência mecânica da junta adesivada e, portanto, é um processo que não necessita ser executado para as condições experimentais utilizadas no presente trabalho.

4.3.3 DCB

A curva de carga *versus* deslocamento e a curva-R (G_{IC} *versus* comprimento da trinca) obtidas a partir do ensaio de DCB para todas as condições de preparo superficial e espessura da camada adesiva testadas são apresentadas na Figura 59 e 60, respectivamente. Já os valores de G_{IC} obtidos por meio dos métodos de MCC, MBT e CC são apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11, respectivamente.

Figura 59. Curvas de carga (kN) *versus* deslocamento (mm) para: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente – 1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) *Fuseply* – 0,5 mm; (f) *Fuseply* – 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 9. Resumo dos valores de G_{IC} calculados pelo método MCC, para cada condição analisada.

cdp	<i>Fuseply</i> 0,5 mm	<i>Fuseply</i> 1,0 mm	Lixa + solvente 0,5 mm	Lixa + solvente 1,0 mm	Só solvente 0,5 mm	Só solvente 1,0 mm
	Tenacidade à fratura interlaminar no modo I (G_{IC}) – Método MCC (J/mm ²)					
1	157,51	84,11	156,44	548,44	579,75	456,16
2	178,38	165,22	293,61	307,37	211,24	198,96
3	133,92	256,37	380,64	331,81	179,71	221,16
4	87,01	422,29	632,24	217,18	432,43	775,90
5	132,98	753,02	21,88	76,13	434,29	162,07
Média	137,96 ± 34,11	336,20 ± 264,72	296,96 ± 231,75	296,19 ± 172,98	367,48 ± 168,38	362,85 ± 258,15

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 10. Resumo dos valores de G_{IC} calculados pelo método MBT, para cada condição analisada.

cdp	<i>Fuseply</i> 0,5 mm	<i>Fuseply</i> 1,0 mm	Lixa + solvente 0,5 mm	Lixa + solvente 1,0 mm	Só solvente 0,5 mm	Só solvente 1,0 mm
	Tenacidade à fratura interlaminar no modo I (G_{IC}) – Método MBT (J/mm ²)					
1	156,34	117,51	87,74	207,04	238,48	427,41
2	176,07	160,28	236,49	269,72	209,96	198,14
3	74,83	146,54	142,85	327,88	161,43	181,19
4	64,34	407,84	161,52	189,72	352,35	224,57
5	81,56	443,25	9,99	75,83	293,77	124,15
Média	110,63 ± 51,58	255,08 ± 156,87	127,72 ± 84,64	214,04 ± 94,61	251,20 ± 74,10	231,10 ± 115,75

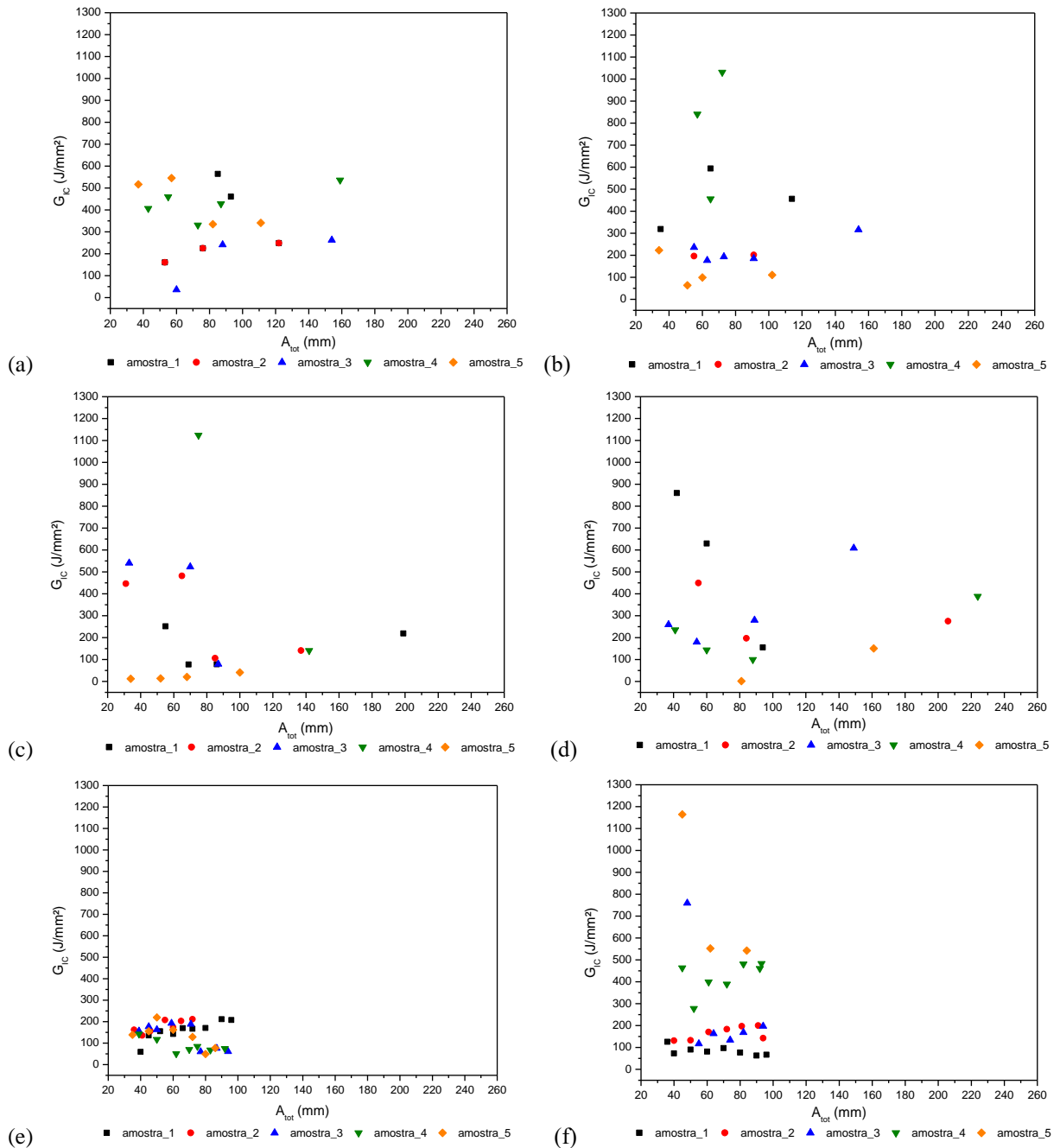
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 11. Resumo dos valores de G_{IC} calculados pelo método CC, para cada condição analisada.

cdp	<i>Fuseply</i> 0,5 mm	<i>Fuseply</i> 1,0 mm	Lixa + solvente 0,5 mm	Lixa + solvente 1,0 mm	Só solvente 0,5 mm	Só solvente 1,0 mm
	Tenacidade à fratura interlaminar no modo I (G_{IC}) – Método CC (J/mm ²)					
1	156,12	112,24	159,80	445,21	514,73	387,73
2	178,57	153,47	219,14	325,29	215,64	201,83
3	112,93	211,87	175,95	330,13	143,55	222,35
4	67,36	429,24	489,41	240,84	458,83	767,55
5	117,07	742,64	11,33	63,80	416,18	162,98
Média	126,41 ± 42,89	329,89 ± 261,08	211,13 ± 174,14	281,05 ± 141,54	349,79 ± 161,27	315,89 ± 262,02

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 60. Curvas-R (G_{IC} versus comprimento da trinca) para: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente – 1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) *Fuseply* – 0,5 mm; (f) *Fuseply* – 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Analisando as curvas de carga *versus* deslocamento, verifica-se que a condição que utiliza a limpeza com solvente e espessura da camada adesiva de 0,5 mm (Figura 59 a) e 1,0 mm (Figura 59 b) apresentam um comportamento linear na fase inicial, seguido de uma queda repentina na carga. Esse comportamento se repete entre 4 e 5 vezes por amostra e está associado a uma propagação instável da trinca, chamado de *stick-slip* (BRITO *et al.*, 2017). É um fenômeno caracterizado por regiões onde praticamente não há propagação significativa da

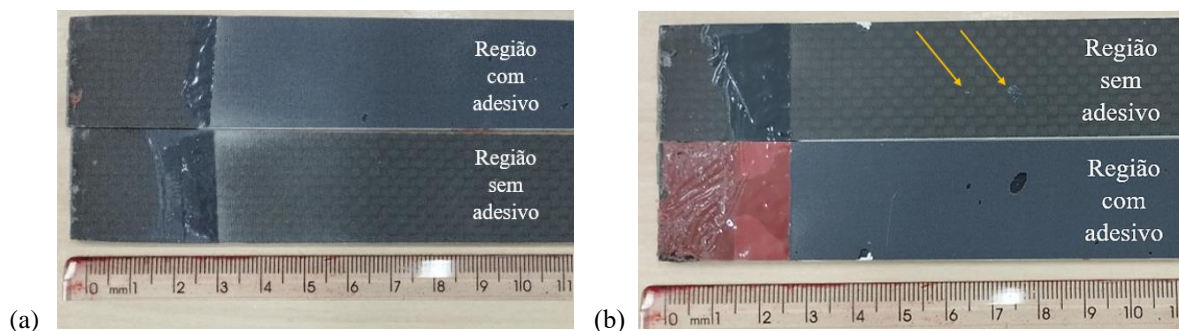
trinca à medida que a carga aumenta e, após atingir um nível crítico de energia, a trinca se propaga e a carga cai repentinamente. Tal comportamento pode ser explicado como resultado da formação de uma região plástica na ponta da trinca logo após o crescimento instável (BRITO *et al.*, 2017). Observa-se que a propagação da trinca é lenta enquanto a trinca permanece dentro desta região plástica, seguida de uma ruptura repentina onde a trinca propaga-se para uma região do adesivo ainda não afetada. Esse comportamento também é observado nas amostras que utilizam o lixamento com esponja abrasiva como preparação superficial do aderente, enquanto que, nas amostras que utilizam o *Fuseply*, a trinca se propaga, em sua maioria, de maneira estável.

No que diz respeito à capacidade das juntas adesivadas, fica evidente que a preparação que utiliza o *Fuseply* como tratamento superficial e 0,5 mm de espessura da camada adesiva foi a que apresentou menores valores da propriedade em estudo. As curvas de carga *versus* deslocamento (Figura 59 e) e as curvas-R (Figura 60 e) desta condição em específico mostram uma queda nos valores de G_{IC} em comparação às demais condições testadas. Com o aumento da espessura de 0,5 mm para 1,0 mm, houve um aumento significativo (cerca de 40%) nos valores de G_{IC} , conforme apresentam as Tabelas 9, 10 e 11. Estudos realizados por Kinloch (1987) e Banea (2014) apontam que a tenacidade à fratura adesiva depende do tamanho da região plástica formada na ponta da trinca e que, o aumento da espessura da camada adesiva faz com que o adesivo tenha a capacidade de gerar regiões plásticas maiores antes da fratura, sendo capaz de dissipar maiores níveis de energia. De fato, esse comportamento fica evidente quando analisadas as curvas de carga *versus* deslocamento (Figura 59 f) e curvas-R (Figura 60 f) da condição com *Fuseply* e 1,0 mm de espessura da camada adesiva. É possível observar um aumento nos níveis de energia antes da propagação da trinca, alterando inclusive a forma de propagação em algumas amostras, de estável para instável, de forma que a energia dissipada é proporcional à espessura da camada adesiva.

O aumento na espessura também alterou o modo de falha, passando de puramente adesiva para as amostras com 0,5 mm de espessura da camada adesiva, para adesiva com pequenas áreas de falha coesiva (indicadas pelas setas) para as amostras com 1,0 mm de espessura da camada adesiva, conforme ilustra a Figura 61. A curva-R da condição com 1,0 mm de espessura (Figura 60 f) também evidencia uma dispersão maior nos valores de tenacidade a fratura no início da propagação, tornando mais homogêneo e menos dispersa quando a trinca atinge cerca de 60 mm. Esse fato pode ser explicado pelo modo de falha, de modo que a falha coesiva apresenta uma taxa de liberação de energia maior do que a falha adesiva (BRITO *et al.*,

2023; KOUNO *et al.*, 2021). No caso de falhas puramente adesivas, a propagação torna-se mais estável e a tenacidade a fratura diminui, comportamento este observado na condição com 0,5 mm de espessura da camada adesiva (Figura 60 e).

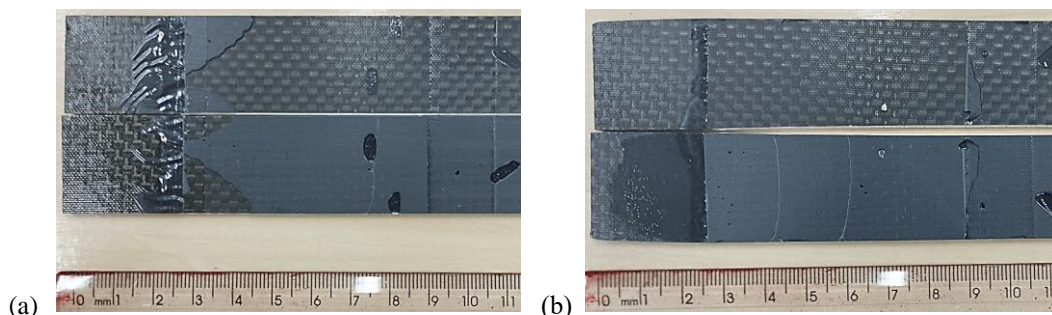
Figura 61. Modo de falha dos corpos de prova que utilizam *Fuseply* e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Com relação à preparação superficial que utiliza o lixamento com esponja abrasiva, observa-se que as curvas de carga *versus* deslocamento (Figura 59 c e Figura 59 d) e as curvas-R (Figura 60 c e Figura 60 d), mostram um aumento nos valores de G_{IC} em comparação à aplicação do *Fuseply*, para ambos valores de espessura da camada adesiva. Além da propagação instável da trinca caracterizada pelo fenômeno de *stick-slip*, pode-se observar que os valores de G_{IC} apresentaram uma variação maior, especialmente quando analisadas as curvas-R (Figura 60 c e Figura 60 d) desta condição superficial em específico. Tal fato pode ser explicado pelo fato de que o lixamento manual com esponja abrasiva não permite um controle preciso deste processo, especialmente da pressão aplicada no momento do lixamento, o que pode gerar pontos de maior divergência superficial nas amostras preparadas. A presença de concentradores de tensão nas amostras número 5 das condições com 0,5 mm e 1,0 mm de espessura também foi um fato que contribuiu para diminuir a média dos valores de G_{IC} obtidos. Pelas curvas de carga *versus* deslocamento, é possível observar a influência do aumento da espessura da camada adesiva, de modo que para maiores espessuras, maiores valores de tenacidade a fratura foram obtidos, devido à formação das regiões plásticas (BRITO *et al.*, 2023; KINLOCH, 1987). Outro ponto que deve ser analisado é o modo de falha, sendo que em ambas espessuras analisadas, a falha ocorreu de modo adesivo com regiões maiores de falha coesiva (Figura 62), o que indica que a preparação com lixamento foi mais eficiente na obtenção de valores de tenacidade a fratura interlaminar no modo I do que a preparação que utiliza o *Fuseply*.

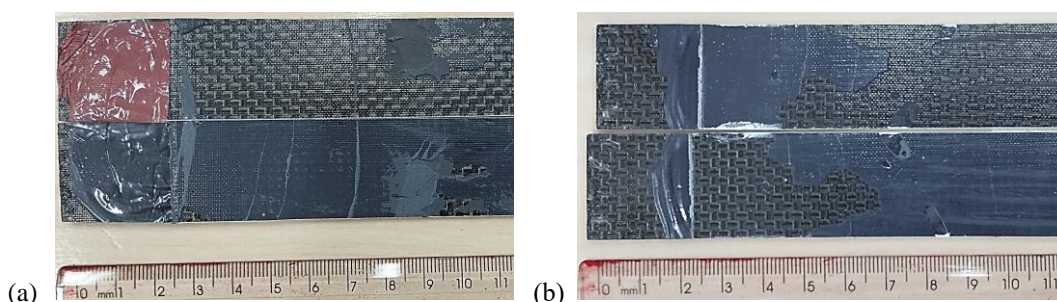
Figura 62. Modo de falha dos corpos de prova da condição lixa + solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Já na condição que utiliza somente a limpeza com solvente como preparação superficial, é possível observar pelas curvas de carga *versus* deslocamento (Figura 60 a e Figura 60 b) e pelas curvas-R (Figura 60 a e Figura 60 b) que também houve uma variação significativa nos valores de G_{IC} obtidos para essa condição, evidenciando a importância de se ter o controle do processo de preparação superficial de modo a replicá-lo sempre da mesma forma. No entanto, analisando os valores médios de G_{IC} obtidos por meio dos métodos de MCC (Tabela 9), MBT (Tabela 10) e CC (Tabela 11), é possível observar que a limpeza com solvente foi mais eficiente em proporcionar um aumento na tenacidade à fratura em relação à condição de lixa + solvente. Isso evidencia que, para as condições estudadas no presente trabalho, o processo de lixamento com esponja abrasiva é desnecessário, eliminando a necessidade de um processo de preparação superficial que possui fatores limitantes no que diz respeito a controle e replicabilidade. Quanto ao modo de falha, em ambas espessuras o modo de falha ocorreu de forma adesiva com regiões de falha coesiva, conforme ilustra a Figura 63, o que reforça a hipótese a respeito do controle e replicabilidade do processo de tratamento de superfície do aderente, já que o modo de falha foi semelhante à condição de lixa + solvente.

Figura 63. Modo de falha dos corpos de prova da condição só solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm.



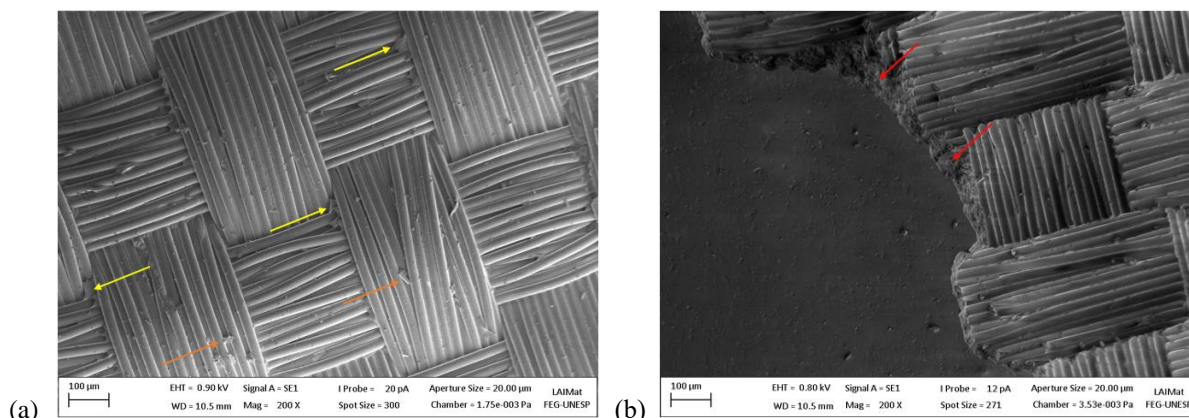
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 64 apresenta as micrografias obtidas via MEV para as superfícies de fratura que utilizam o *Fuseply* como tratamento superficial do aderente. É possível verificar a falha adesiva na condição com 0,5 mm de espessura da camada adesiva (Figura 64 a), indicando baixo nível de adesão (KUPSKI, 2019; KINLOCH, 1987; PARK, 2020). De fato, observa-se a presença de poucos pontos de permeação do adesivo na superfície do aderente (indicadas pelas setas em amarelo) e alguns pontos com a presença de destroços de fibra e resina do aderente (indicadas pelas setas em laranja). O aumento da espessura ocasionou o surgimento de pequenas regiões de falha coesiva, como a ilustrada na Figura 64 b, onde é possível observar uma região de transição da falha adesiva e falha coesiva (setas em vermelho), caracterizada por uma porção da camada adesiva de uma das superfícies do aderente recobrimo a outra superfície.

A Figura 65 apresenta as micrografias obtidas via MEV para as superfícies de fratura que utilizam lixa + solvente como tratamento superficial do aderente. Nesta condição, verificou-se a presença de marcas de fibra (setas em azul) e regiões com destroços (setas em laranja) para ambas as espessuras da camada adesiva (Figura 65 a e Figura 65 b). De acordo com Santos (2021), a presença deste micromecanismo de fratura, neste caso as marcas de fibra, indica maiores níveis de energia dissipados durante o processo de propagação da trinca, sugerindo que a adesão para esta condição de tratamento superficial foi mais efetiva do que a condição que utiliza do *Fuseply* no que diz respeito à resistência mecânica da junta adesivada. O aumento de espessura não ocasionou alterações significativas nos micromecanismos de fratura, sendo possível visualizar regiões de transição de falha adesiva e falha coesiva na condição de maior espessura (seta em vermelho na Figura 65 b).

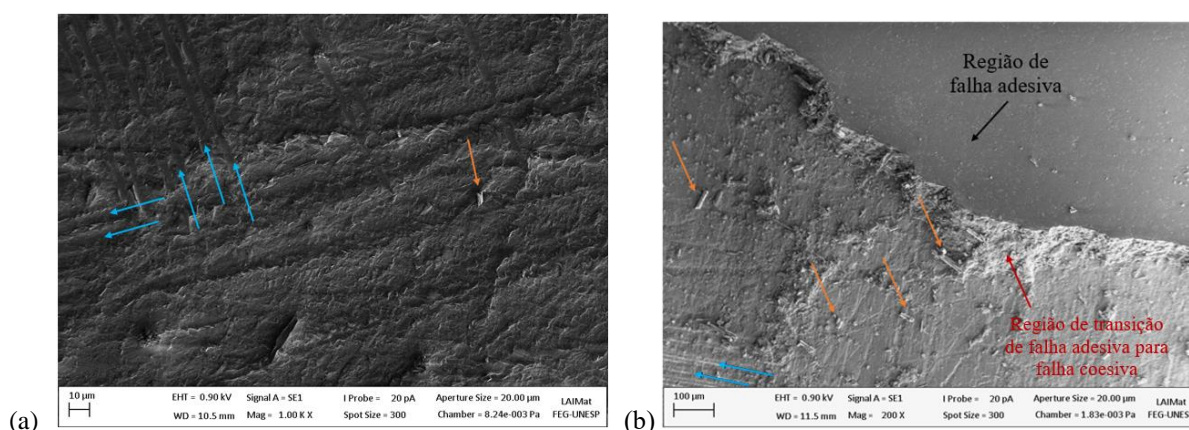
Já a Figura 66 apresenta as micrografias obtidas via MEV para as superfícies de fratura que utilizam somente a limpeza com solvente como tratamento superficial do aderente. Na condição com espessura da camada adesiva de 0,5 mm (Figura 66 a), além da região de falha adesiva caracterizada pelo aspecto liso da superfície (BARBOSA, 2019; PARK, 2020), é possível observar a presença de marcas de fibra (setas em azul) e cúspides (setas em roxo). O aumento de espessura (Figura 66 b) também proporcionou observar a presença de marcas de rio (setas em verde), indicando que o tratamento superficial de limpeza apenas com solvente foi suficiente para gerar mais micromecanismos de fratura e, por consequência, dissipar maiores níveis de energia. No entanto, vale a pena ressaltar que a falta de possibilidade de controlar parâmetros relacionados à processos manuais de tratamento de superfície podem gerar alterações tanto na capacidade da junta adesivada em si, quanto em questões de reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Figura 64. Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam *Fuseply* e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm



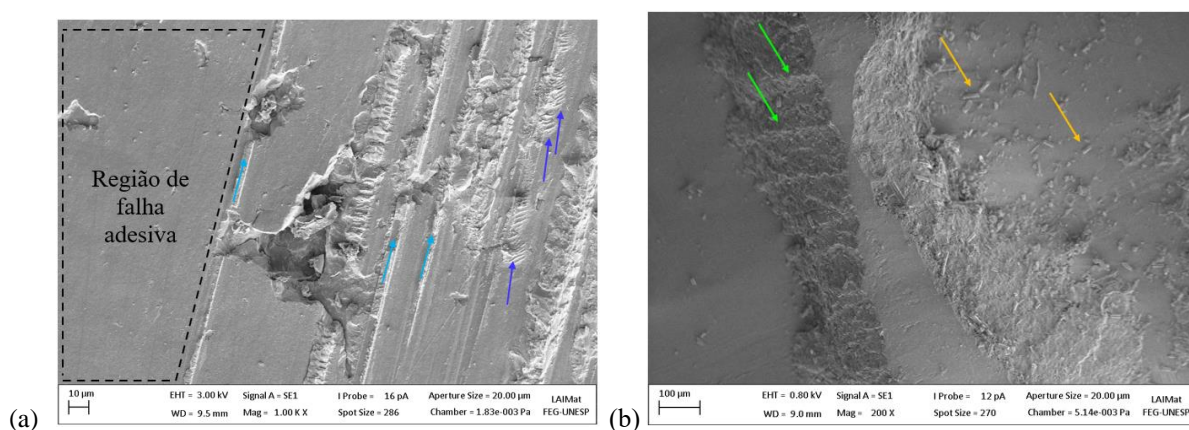
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 65. Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam lixa + solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 66. Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam só solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

De acordo com Brito (2017), é possível verificar resultados de G_{IC} para juntas adesivadas de material compósito (fibra de carbono/epóxi) e adesivo estrutural baseado em epóxi preparadas por meio do uso de duas diferentes técnicas de adesivagem. Os resultados mostrados neste estudo em específico ($G_{IC} = 158 \text{ J/mm}^2$ para a técnica de *co-bonding* e $G_{IC} = 191 \text{ J/mm}^2$ para a técnica de *secondary bonding*), mostram que as preparações superficiais aplicadas nesta dissertação foram capazes de apresentar valores de tenacidade à fratura interlaminar no modo I maiores com menos etapas de processamento, podendo ser esta uma grande vantagem para a aplicação que se deseja e um grande atrativo para outras possíveis aplicações.

4.3.4 Análise Estatística – DCB

Aplicando os mesmos procedimentos abordados detalhadamente na seção 4.3.2, os dados obtidos a partir da análise estatística ANOVA são apresentados na Tabela 12. É possível observar que p-valor da condição superficial foi maior que 0,05 e, portanto, não é significativo. No entanto, a espessura da camada adesiva resultou em um p-valor menor que 0,05, sendo, portanto, uma variável significativa. Isto sugere que, no âmbito estatístico, a espessura da camada adesiva teve uma influência maior na tenacidade à fratura interlaminar do que o tratamento superficial do aderente. De fato, a tenacidade à fratura interlaminar depende do tamanho da região plástica formada na ponta da trinca e o aumento da espessura da camada adesiva faz com que o adesivo tenha a capacidade de gerar regiões plásticas maiores antes da fratura, sendo capaz de dissipar maiores níveis de energia (KINLOCH, 1987; BANEJA, 2014). No entanto, vale destacar o valor do erro estatístico que, em decorrência da variação dos resultados de G_{IC} , apresentou valor elevado. Tal fato reforça a hipótese a respeito do controle dos processos manuais relacionados ao tratamento superficial escolhido, de forma que sejam replicáveis com o intuito de diminuir a variação dos resultados.

Tabela 12. Cálculos da ANOVA.

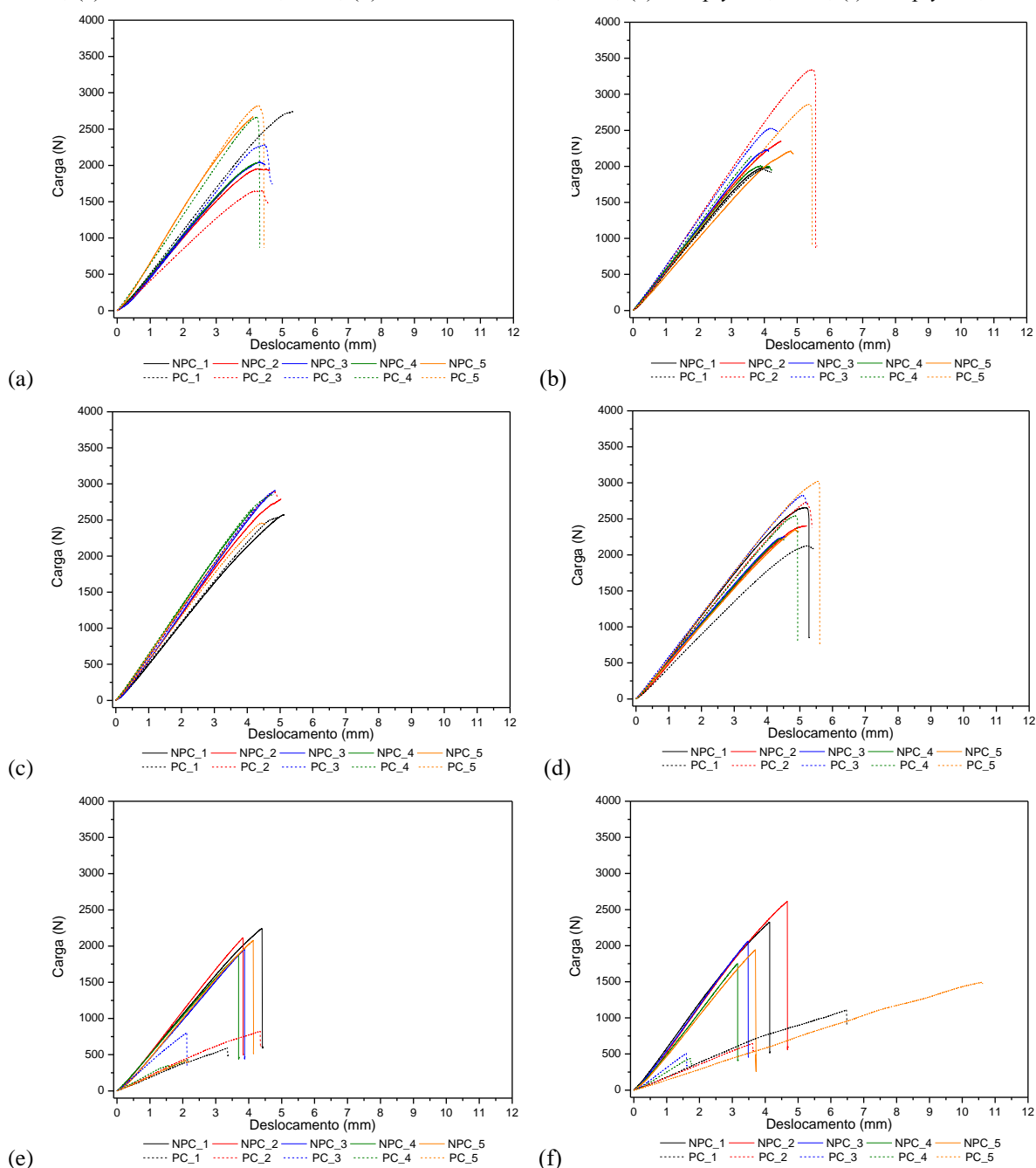
Fonte de variação	GI	SQ	QM	F _{calculado}	p-valor
Condição superficial	4	76.669	19.167	1,95	0,134
Espessura	1	79.637	79.637	8,12	0,009
Erro	24	235.517	9.813	-	-
Total	29	349.171	-	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.3.5 ENF

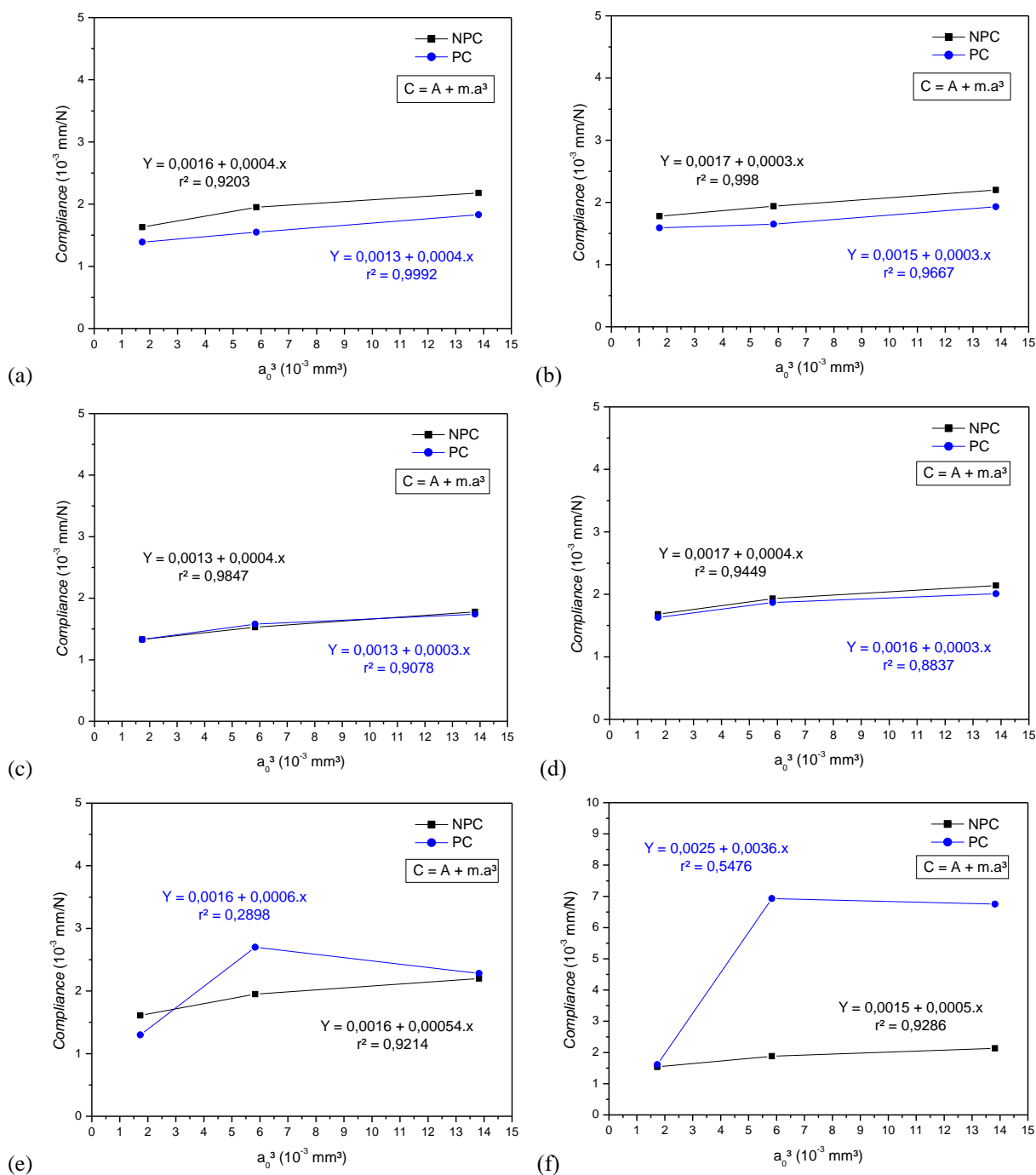
A Figura 67 apresenta as curvas de carga *versus* deslocamento para todas as condições avaliadas de tratamento superficial e espessura da camada adesiva, enquanto que a Figura 68 apresenta alguns exemplos das curvas de *compliance versus* comprimento da trinca ao cubo de onde são obtidos os parâmetros A e m.

Figura 67. Curvas de carga (N) *versus* deslocamento (mm) para: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente – 1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) *Fuseply* – 0,5 mm; (f) *Fuseply* – 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 68. Alguns exemplos das curvas de *compliance* (mm/N) versus comprimento da trinca ao cubo (mm³) para as seguintes condições: (a) só solvente – 0,5 mm; (b) só solvente – 1,0 mm; (c) lixa + solvente – 0,5 mm; (d) lixa + solvente – 1,0 mm; (e) *Fuseply* – 0,5 mm; (f) *Fuseply* – 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A partir da Figura 67, pode-se observar um comportamento muito similar das curvas nas preparações de somente limpeza com solvente em ambas espessuras (Figura 67 a e Figura 67 b) e lixa + solvente também em ambas espessuras (Figura 67 c e Figura 67 d). As curvas mostram um aumento linear na carga até o ponto onde atinge um valor máximo e a trinca se

propaga por cisalhamento. Nota-se que as curvas das condições de teste NPC e PC também apresentaram certo grau de similaridade, o que sugere uma boa adesão entre os componentes da junta adesivada, resultando na atuação das forças coesivas na região de interface adesivo/aderente (MOREIRA, *et al.*, 2018). O que reforça tal hipótese é o comportamento visto nas amostras que utilizam o *Fuseply* como tratamento superficial (Figura 67 e; Figura 67 f). Em ambas as espessuras, houve uma queda significativa na curva de carga *versus* deslocamento entre as condições NPC e PC, indicando uma baixa adesão e, conseqüentemente, baixo nível de atuação das forças coesivas na região de interface. As tabelas 13 a 18 apresentam um resumo dos parâmetros de fratura interlaminar no modo II obtidos por meio das curvas de *compliance versus* comprimento da trinca ao cubo, para todas as condições de tratamento de superfície e espessura da camada adesiva avaliadas.

Tabela 13. Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de somente limpeza com solvente e espessura da camada adesiva de 0,5 mm sob as condições NPC e PC.

Tratamento superficial	Condição	Corpo de prova	Compliance (mm/N)			Coeficientes		
			$a_0 = 12 \text{ mm}$	$a_0 = 18 \text{ mm}$	$a_0 = 24 \text{ mm}$	m	A	
	NPC	1	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	
		2	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	
		3	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	
		4	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	
		5	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	
		Média	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	
	Só solvente 0,5 mm	PC	Desvio padrão	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$
			1	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
			2	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$
			3	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
	PC	4	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	
		5	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	
		Média	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	
		Desvio padrão	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$4,27 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$	

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 14. Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de somente limpeza com solvente e espessura da camada adesiva de 1,0 mm sob as condições NPC e PC.

Tratamento superficial	Condição	Corpo de prova	Compliance (mm/N)			Coeficientes		
			$a_0 = 12 \text{ mm}$	$a_0 = 18 \text{ mm}$	$a_0 = 24 \text{ mm}$	m	A	
	NPC	1	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	
		2	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	
		3	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	
		4	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	
		5	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	
		Média	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	
	Só solvente 1,0 mm		Desvio padrão	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$5,48 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
		PC	1	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
			2	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
			3	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
PC	4	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$		
	5	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$		
	Média	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$		
		Desvio padrão	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 15. Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de lixa + solvente e espessura da camada adesiva de 0,5 mm sob as condições NPC e PC.

Tratamento superficial	Condição	Corpo de prova	Compliance (mm/N)			Coeficientes	
			$a_0 = 12 \text{ mm}$	$a_0 = 18 \text{ mm}$	$a_0 = 24 \text{ mm}$	m	A
Lixa + solvente 0,5 mm	NPC	1	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$
		5	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
		Média	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$
	PC	Desvio padrão	$8,76 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$6,71 \cdot 10^{-5}$	$5,48 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
		1	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		5	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
	Média	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	
	Desvio padrão	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$7,07 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 16. Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de lixa + solvente e espessura da camada adesiva de 1,0 mm sob as condições NPC e PC.

Tratamento superficial	Condição	Corpo de prova	Compliance (mm/N)			Coeficientes	
			$a_0 = 12 \text{ mm}$	$a_0 = 18 \text{ mm}$	$a_0 = 24 \text{ mm}$	m	A
Lixa + solvente 1,0 mm	NPC	1	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
		5	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
		Média	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
	PC	Desvio padrão	$7,60 \cdot 10^{-5}$	$6,32 \cdot 10^{-5}$	$7,29 \cdot 10^{-5}$	-	$8,37 \cdot 10^{-5}$
		1	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
		5	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
	Média	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	
	Desvio padrão	$9,57 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 17. Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de *Fuseply* e espessura da camada adesiva de 0,5 mm sob as condições NPC e PC.

Tratamento superficial	Condição	Corpo de prova	Compliance (mm/N)			Coeficientes	
			$a_0 = 12 \text{ mm}$	$a_0 = 18 \text{ mm}$	$a_0 = 24 \text{ mm}$	m	A
<i>Fuseply</i> 0,5 mm	NPC	1	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
		5	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
		Média	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
	PC	Desvio padrão	$3,67 \cdot 10^{-5}$	$7,19 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$8,37 \cdot 10^{-5}$
		1	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$5,72 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$-2,00 \cdot 10^{-4}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$5,21 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$-1,00 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$-1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$
5	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$4,95 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$-1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$		
Média	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,72 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-3}$		
Desvio padrão	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$3,27 \cdot 10^{-4}$	$7,05 \cdot 10^{-5}$		

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 18. Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova com tratamento superficial de *Fuseply* e espessura da camada adesiva de 1,0 mm sob as condições NPC e PC.

Tratamento superficial	Condição	Corpo de prova	<i>Compliance</i> (mm/N)			Coeficientes	
			$a_0 = 12 \text{ mm}$	$a_0 = 18 \text{ mm}$	$a_0 = 24 \text{ mm}$	m	A
<i>Fuseply</i> 1,0 mm	NPC	1	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		5	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		Média	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$
	PC	Desvio padrão	$5,55 \cdot 10^{-5}$	$8,23 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$5,48 \cdot 10^{-5}$
		1	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$5,76 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$	$-2,00 \cdot 10^{-4}$	$3,50 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$-4,00 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$
		5	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$6,93 \cdot 10^{-3}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$
Média	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$5,04 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$-2,60 \cdot 10^{-5}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$		
Desvio padrão	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$	$6,57 \cdot 10^{-4}$		

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Analisando as tabelas anteriores e associando às curvas de *compliance versus* comprimento da trinca ao cubo (Figura 68), pode-se verificar que as condições de limpeza somente com solvente e lixa + solvente, em ambas espessuras, apresentaram valores de *compliance* muito próximos e, por consequência, valores de m (inclinação da reta de ajuste linear) com certo grau de similaridade, conforme visto nas curvas de carga *versus* deslocamento. Já a condição que utiliza o *Fuseply*, apresentou um comportamento diferente às demais, onde os valores de *compliance* foram mais elevados nos últimos testes ($a_0 = 18\text{mm}$), tanto na condição NPC e PC. Os reduzidos valores de *compliance* (δ/P) nos últimos testes ($a_0 = 18\text{mm}$) deixam claro que as cargas necessárias para propagação da trinca por cisalhamento foram muito inferiores do que quando comparadas com as condições onde não houve propagação da trinca ($a_0 = 12\text{mm}$ e $a_0 = 24\text{mm}$), evidenciando a baixa adesão na região de interface e os baixos níveis das forças coesivas. As Tabelas 19 e 20 mostram um resumo dos valores de G_{IIC} para as

condições NPC e PC, respectivamente, para todas as combinações analisadas de tratamento superficial e espessura da camada adesiva.

Tabela 19. Resumo dos valores de G_{IIC} calculados para cada a condição NPC de cada tratamento superficial e espessura da camada adesiva analisada.

cdp	<i>Fuseply</i> 0,5 mm	<i>Fuseply</i> 1,0 mm	Lixa + solvente 0,5 mm	Lixa + solvente 1,0 mm	Só solvente 0,5 mm	Só solvente 1,0 mm
	Tenacidade à fratura interlaminar no modo II (G_{IIC}) - NPC (J/m ²)					
1	159,88	150,23	201,30	201,80	105,79	113,92
2	126,13	186,35	201,56	178,79	123,99	154,07
3	121,40	109,73	214,22	151,46	149,49	130,12
4	112,63	88,32	171,31	159,60	121,52	124,42
5	145,74	106,68	119,29	189,10	164,39	152,88
Média	133,16 ± 19,24	128,26 ± 39,56	181,54 ± 38,21	176,15 ± 20,71	133,04 ± 23,51	135,08 ± 17,77

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 20. Resumo dos valores de G_{IIC} calculados para cada a condição PC de cada tratamento superficial e espessura da camada adesiva analisada.

cdp	<i>Fuseply</i> 0,5 mm	<i>Fuseply</i> 1,0 mm	Lixa + solvente 0,5 mm	Lixa + solvente 1,0 mm	Só solvente 0,5 mm	Só solvente 1,0 mm
	Tenacidade à fratura interlaminar no modo II (G_{IIC}) - PC (J/m ²)					
1	22,92	79,67	194,61	164,49	235,72	119,86
2	38,15	24,51	200,73	246,62	98,07	311,64
3	20,55	9,11	210,21	223,59	166,62	155,78
4	11,18	8,56	197,97	196,72	168,85	144,84
5	10,16	102,88	174,54	295,13	169,59	255,24
Média	20,59 ± 11,30	44,95 ± 43,55	195,61 ± 13,13	225,31 ± 49,62	167,77 ± 48,69	197,47 ± 82,01

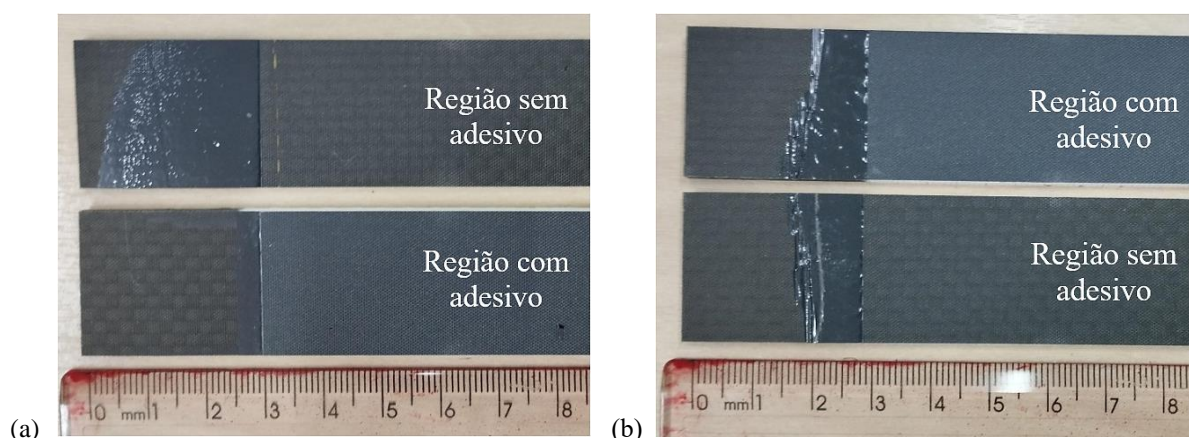
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Analisando as tabelas, fica ainda mais claro a redução nas forças coesivas de adesão na condição que utiliza o *Fuseply* com tratamento superficial, enquanto os demais tratamentos mantiveram valores de tenacidade à fratura no modo II relativamente próximos nas condições NPC e PC. De fato, em todos os demais tratamentos de superfície houve um aumento nos valores médios obtidos para G_{IIC} entre as condições NPC e PC, o que evidencia a boa adesão dessas condições em comparação ao tratamento de *Fuseply*. O aumento da espessura de 0,5 mm

para 1,0 mm gerou um aumento nos valores médios obtidos para G_{IIC} , em especial na condição PC, para todos os tratamentos superficiais analisados, fato este que pode ser explicado pelo tamanho da região plástica formada na ponta da trinca. O aumento da espessura da camada adesiva faz com que o adesivo tenha a capacidade de gerar regiões plásticas maiores antes da fratura, sendo capaz de dissipar maiores níveis de energia (KINLOCH, 1987; BANEJA, 2014).

No que diz respeito ao modo de falha, a condição que utiliza *Fuseply* como tratamento de superfície apresentou falha adesiva, evidenciando o adesivo em apenas uma das superfícies do aderente, como ilustra a Figura 69.

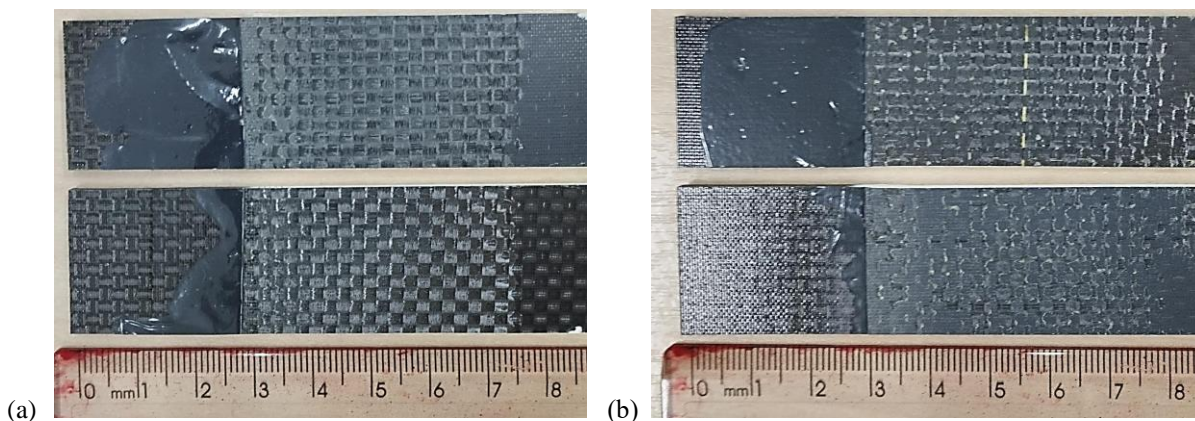
Figura 69. Modo de falha dos corpos de prova que utilizam *Fuseply* e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Para o tratamento de superfície de lixa + solvente, a falha ocorreu de modo coesivo, indicada pela presença de adesivo em ambas as superfícies do aderente, como ilustra a Figura 70. De acordo com Brito et al. (2023), a falha coesiva apresenta uma taxa de liberação de energia maior do que a falha adesiva, portanto, fica evidente que as forças coesivas de adesão nessa condição de tratamento de superfície, foram mais efetivas no que diz respeito a tenacidade à fratura interlaminar no modo II do que na condição que utiliza o *Fuseply*.

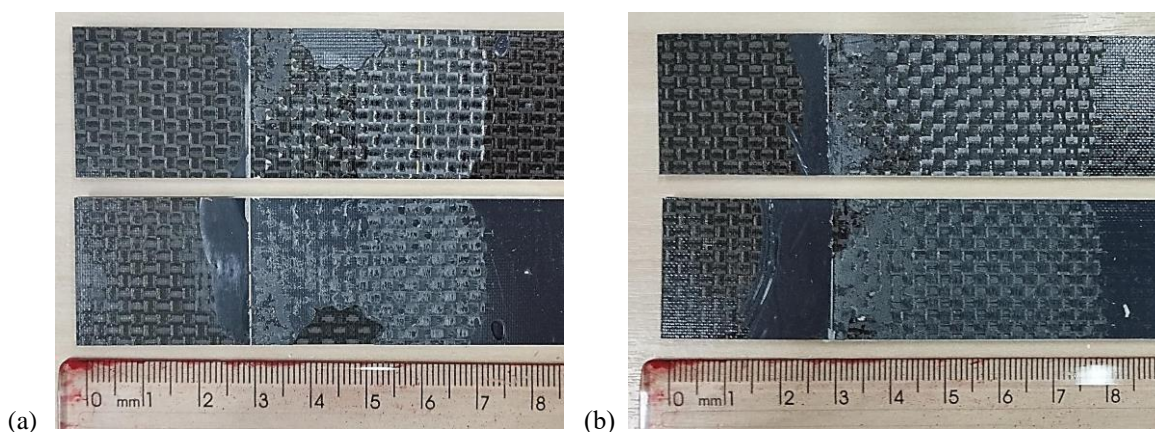
Figura 70. Modo de falha dos corpos de prova da condição lixa + solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Para a condição de limpeza somente com solvente, o modo de falha também ocorreu de modo coesivo para ambas as espessuras analisadas, como ilustra a Figura 71. Nessa condição, é possível observar uma variação maior dos valores de G_{IIC} , fato este que pode ser explicado por meio do processo manual da limpeza do laminado. Este processo tem por objetivo eliminar os possíveis contaminantes da superfície que formam uma camada que impede a consolidação de uma boa região de interface entre o adesivo e o aderente, conforme explica a Teoria da Camada Limite de Adams (1997). Portanto, podem ocorrer alterações nesse processo que explicam tal variação nos valores de tenacidade à fratura, mesmo tendo os corpos de prova falhado de modo coesivo.

Figura 71. Modo de falha dos corpos de prova da condição de limpeza somente com solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm.



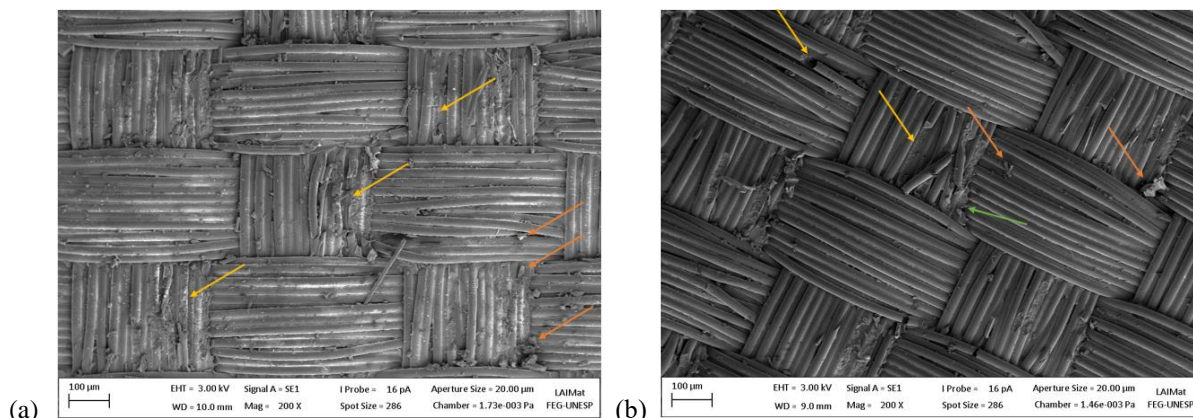
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 72 apresenta as micrografias obtidas via MEV para as superfícies de fratura que utilizam o *Fuseply* como tratamento superficial do aderente. Na condição com 0,5 mm de espessura da camada adesiva (Figura 72 a), é possível observar a presença de alguns pontos de ruptura das fibras do aderente (setas em amarelo) indicando que, apesar da falha adesiva, existiram pontos onde a falha ocorreu na superfície do aderente. É possível observar também poucos pontos de destroços de resina (setas em laranja), o que indica a presença de mecanismos de dissipação de energia mesmo na condição que apresentou piores resultados com relação aos valores de G_{IIC} . O aumento da espessura (Figura 72 b) possibilitou observar a presença dos mesmos mecanismos descritos anteriormente, além da presença de pequenos pontos onde o adesivo torna-se visível no aderente (seta em verde), o que indica a baixa adesão do adesivo nesta superfície em comparação às demais preparações realizadas.

A Figura 73 apresenta as micrografias obtidas via MEV para as superfícies de fratura que utilizam lixa + solvente como tratamento superficial do aderente. Na condição com 0,5 mm de espessura da camada adesiva (Figura 73 a) verificou-se a presença de marcas de fibra (setas em amarelo), fibras fraturadas (setas em verde), cúspides (setas em roxo) e deformação da camada adesiva (seta em vermelho). Muitos micromecanismos de fratura que deixam evidente que essa condição de tratamento superficial foi a mais efetiva na dissipação de energia, atingindo maiores valores de G_{IIC} em comparação aos demais tratamentos realizados. Além de observar os mesmos micromecanismos de fratura, o aumento de espessura (Figura 73 b) possibilitou observar também as marcas de rio (seta em laranja), formadas por vários pares de planos de trincas desiguais, que são direcionados para um único plano de trinca durante a propagação da falha (BARBOSA, 2019).

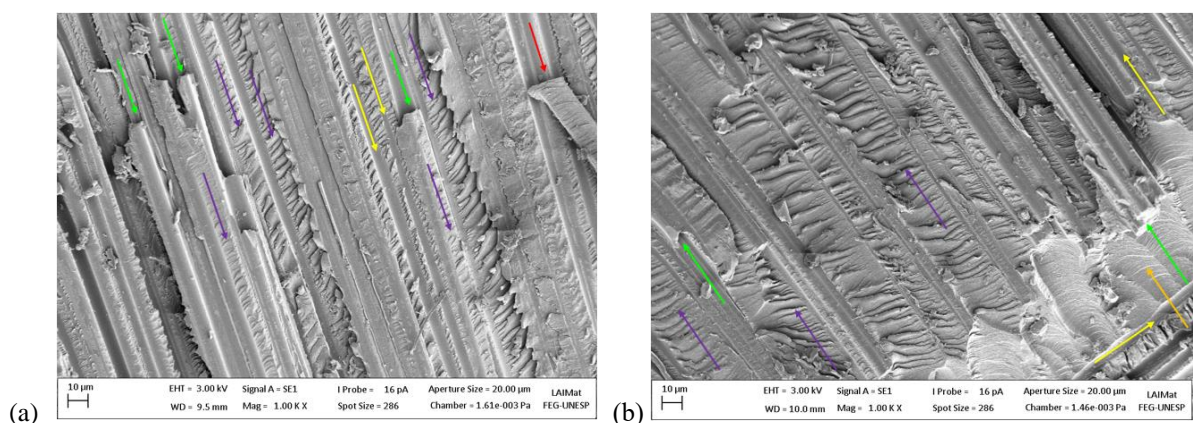
Já a Figura 74 apresenta as micrografias obtidas via MEV para as superfícies de fratura que utilizam somente a limpeza com solvente como tratamento superficial do aderente. Na condição com espessura da camada adesiva de 0,5 mm (Figura 74 a), é possível observar a presença de marcas de fibra (setas em azul), cúspides (setas em roxo) e fibras fraturadas (setas em verde). Micromecanismos de fratura que indicam a dissipação de elevados níveis de energia, assim como na condição de lixa + solvente. No entanto, a condição de limpeza somente com solvente resultou em valores médios de G_{IIC} menores em comparação à condição lixada. O aumento de espessura (Figura 74 b) também proporcionou observar a presença dos mesmos micromecanismos de fratura, além das escarpas (setas em amarelo), que indicam o sentido da propagação da trinca. Em todas as preparações de superfície, o aumento da espessura mostrou-se eficiente na dissipação de energia, gerando os mesmos micromecanismos de fratura do que a condição de menor espessura.

Figura 72. Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam *Fuseply* e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm



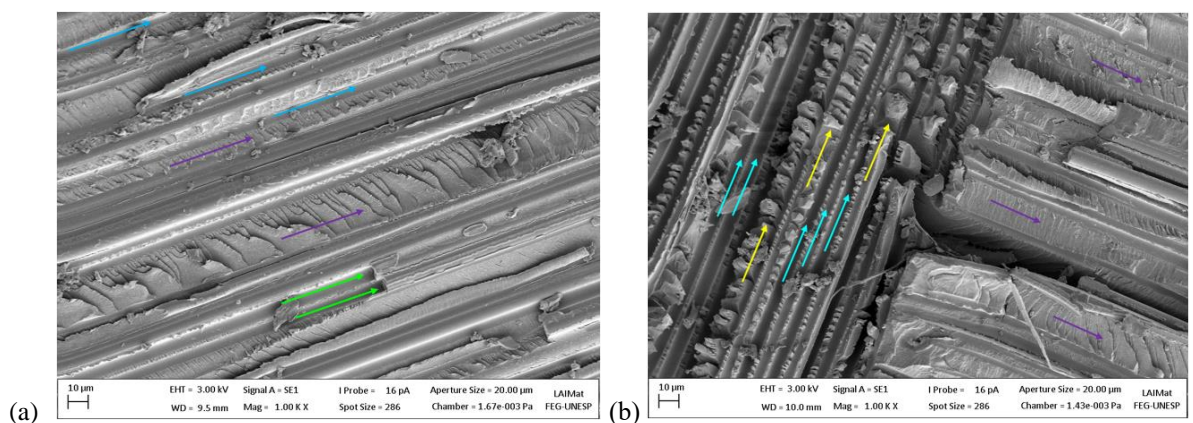
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 73. Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam lixa + solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Figura 74. Micrografias obtidas via MEV das superfícies de fratura das condições que utilizam só solvente e espessura da camada adesiva de (a) 0,5 mm e (b) 1,0 mm



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.3.6 Análise Estatística – ENF

Aplicando os mesmos procedimentos abordados detalhadamente na seção 4.3.2, os dados obtidos a partir da análise estatística ANOVA para a condição NPC são apresentados na Tabela 21 e para a condição PC, na Tabela 22. É possível observar que, para ambas as condições de ensaio (NPC e PC) o p-valor da condição superficial foi menor que 0,05 e, portanto, é significativo. De modo contrário, a espessura da camada adesiva resultou em um p-valor maior que 0,05, sendo, portanto, uma variável não significativa. Isto sugere que, no âmbito estatístico, o tratamento superficial do aderente teve uma influência maior na tenacidade à fratura interlaminar do que a espessura da camada adesiva. Logicamente, esse resultado possui uma influência muito significativa da preparação de superfície que utiliza o *Fuseply*, pois foi o que gerou valores de G_{IIC} com maiores níveis de discrepância em comparação aos demais.

Tabela 21. Cálculos da ANOVA para a condição NPC.

Fonte de variação	GI	SQ	QM	F_{calculado}	p-valor
Condição superficial	2	12561,8	6280,92	8,36	0,002
Espessura	2	142,6	71,28	0,09	0,910
Erro	25	18772,2	750,89	-	-
Total	29	33360,5	-	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 22. Cálculos da ANOVA para a condição PC.

Fonte de variação	GI	SQ	QM	F_{calculado}	p-valor
Condição superficial	2	170.028	85414,1	38,78	0,000
Espessura	2	5858	2928,8	1,33	0,283
Erro	24	55,058	2202,3	-	-
Total	29	243599	-	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.4 CONDICIONAMENTO HIGROTÉRMICO

A Tabela 23 indica as massas das amostras de controle como recebidas e as massas referentes às 3 pesagens consecutivas num intervalo de 3 horas entre cada medida, com o intuito de calcular o teor de umidade inicial.

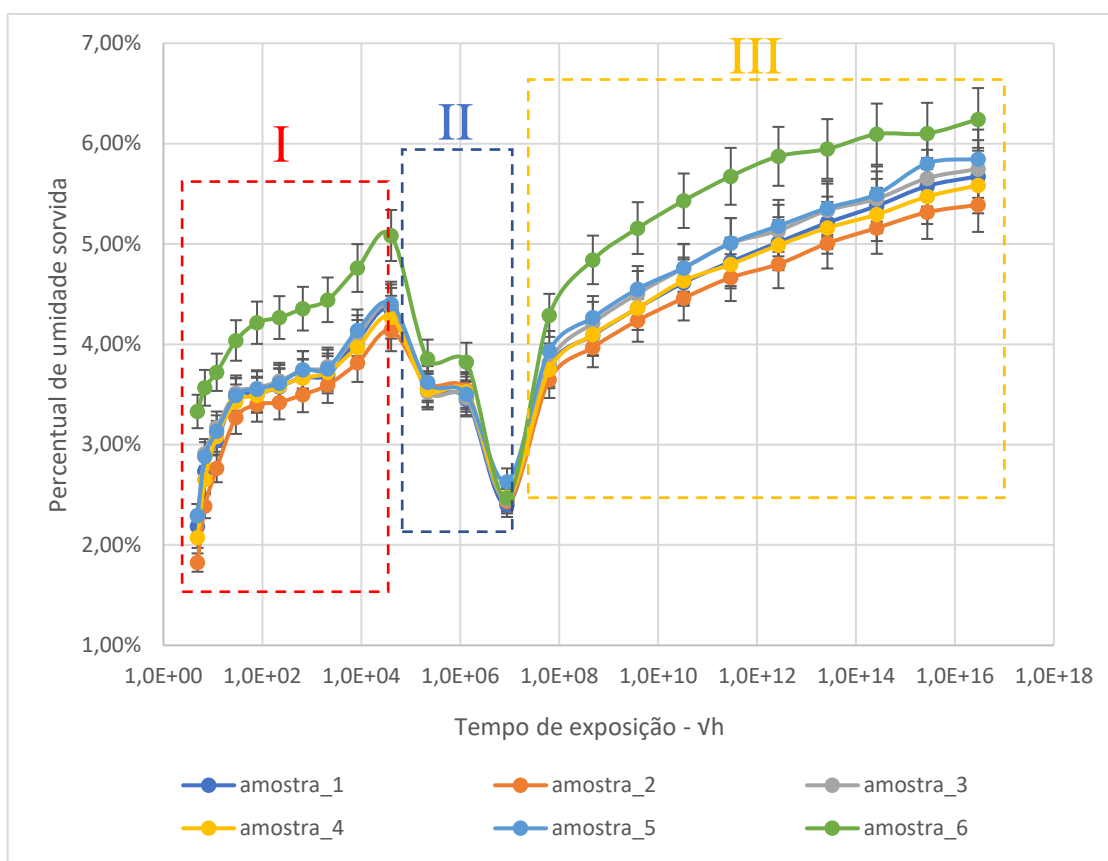
Tabela 23. Pesagens das amostras de controle para o cálculo do teor de umidade inicial.

Amostra	Massa como recebida (g)	Massa da amostra após secagem na estufa (g)			Teor de umidade inicial (%)
		Logo após	Após 3h	Após 6h	
1	3,09	3,08	3,08	3,08	0,47%
2	4,23	4,22	4,21	4,21	0,34%
3	2,84	2,83	2,83	2,83	0,50%
4	3,31	3,30	3,30	3,30	0,41%
5	3,39	3,37	3,37	3,37	0,50%
6	1,37	1,35	1,35	1,35	1,03%

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

De posse do teor de umidade inicial e das massas das amostras de controle durante os 115 dias de condicionamento, foi possível calcular o percentual de massa sorvida durante esse intervalo, com o intuito de obter a curva umidade sorvida em função da raiz do tempo. A Figura 75 apresenta a curva de percentual de umidade sorvida *versus* raiz quadrada do tempo das 6 amostras de controle após os 115 dias de condicionamento.

Figura 75. Curva de percentual de umidade sorvida *versus* raiz quadrada do tempo.

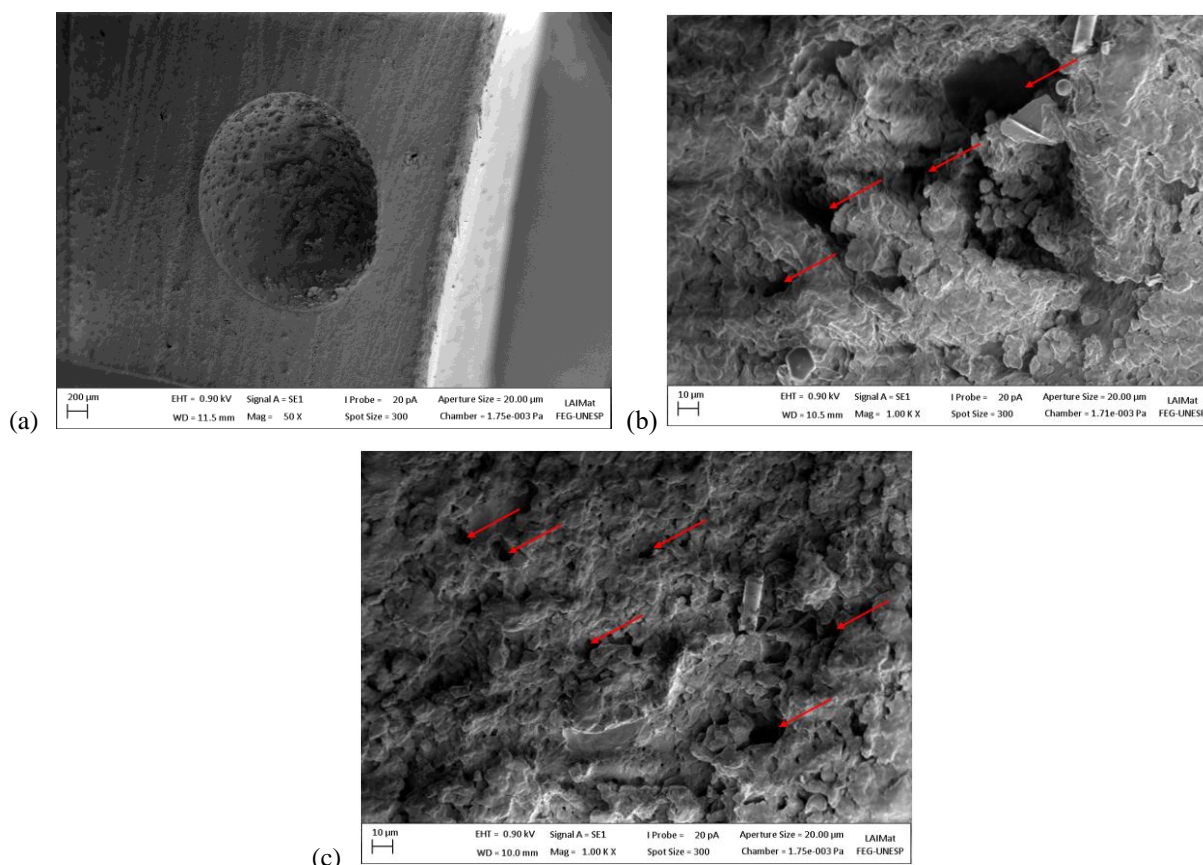


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Na figura 75, verifica-se que a sorção inicialmente aumenta em uma tendência linear com o tempo até atingir um ponto de equilíbrio (região I). Posteriormente, verifica-se uma queda na massa das amostras de controle (região II) seguida por um novo estágio de sorção de umidade (região III). Ou seja, há um comportamento de sorção de umidade em dois estágios para o adesivo baseado em epóxi estudado. No primeiro estágio, verifica-se uma tendência a seguir a difusão Fickiana, enquanto que no segundo estágio, após o aumento da concentração de umidade nas amostras de controle, a difusão não é Fickiana. Segundo Bruckner (2023), a difusão depende da temperatura, ou seja, a sorção de umidade ocorre de forma mais rápida em temperaturas elevadas, devido a maior mobilidade das moléculas de água. É exatamente este comportamento visto no início do experimento, onde o percentual de umidade sorvida aumenta rapidamente. Nesta fase, a água se difunde e se liga aos grupos polares da cadeia polimérica até que seja atingida a saturação desses sítios e, após isso, a água começa a formar aglomerados e se acumula no volume livre deste polímero (LIN e CHEN, 2005; BRUCKNER, 2023). Esse processo leva ao inchaço do polímero, causando um aumento gradativo no tamanho dos vazios, formando novas cavidades (Figura 76 (b) e (c)) e, conseqüentemente, aumentando o volume

livre, propiciando uma maior sorção de água pelo adesivo em questão (SANDER *et al.*, 2022; BRUCKNER, 2023).

Figura 76. Micrografias que indicam: (a) presença de vazio na amostra de controle 4 devido a sua maior espessura (ampliação de 50x); (b) regiões de vazio e cavidades que propiciam a maior sorção de umidade pela amostra (ampliação de 1000x); (c) outra região com presença de vazios e cavidades (ampliação de 1000x).



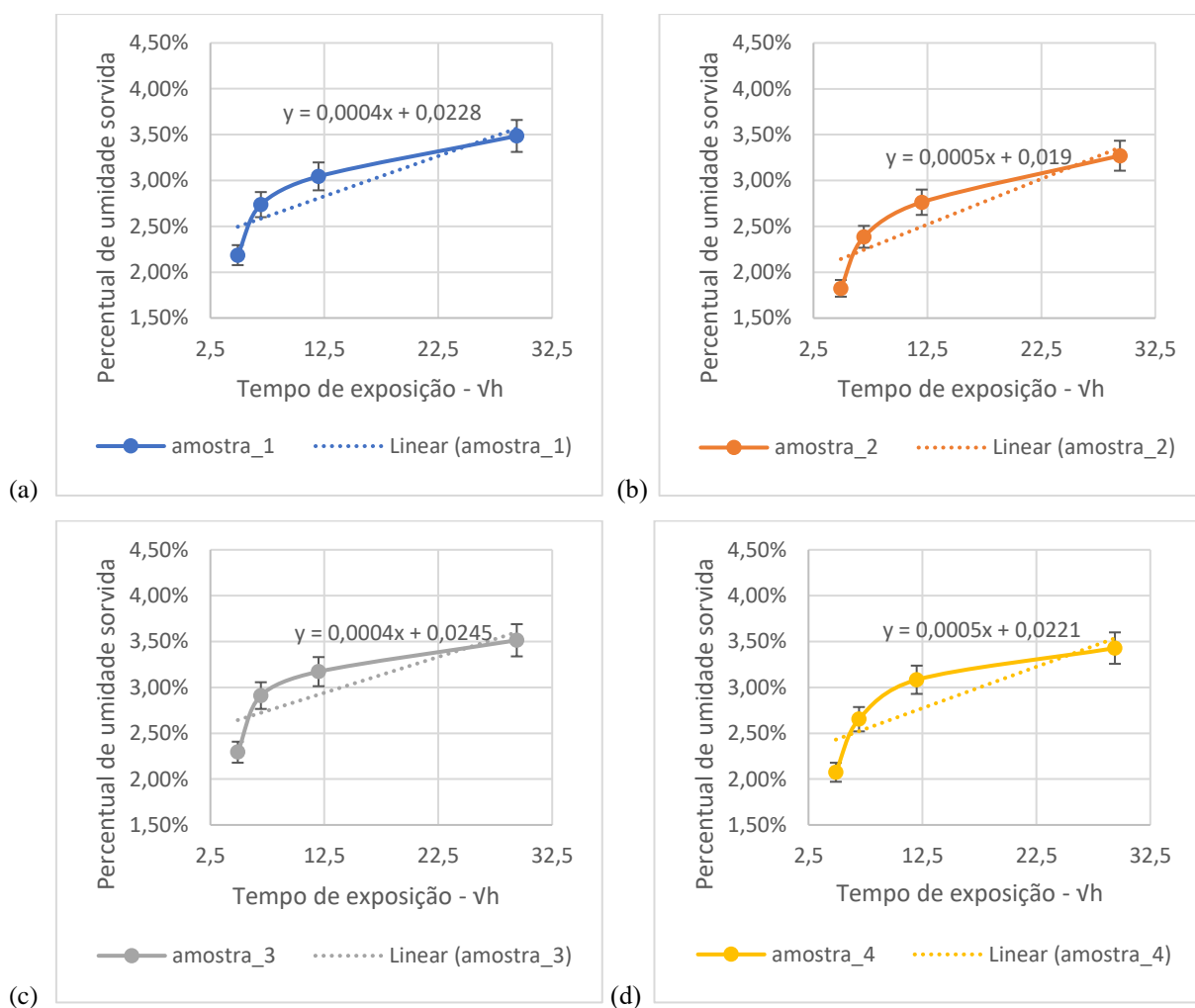
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

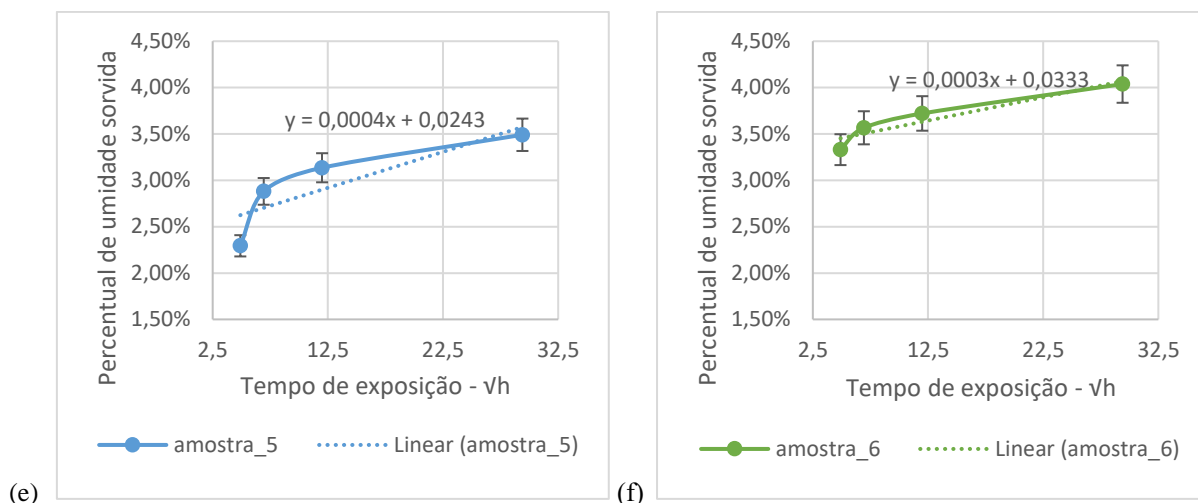
Com o aumento da concentração de umidade, inicia-se o processo de degradação química (hidrólise) de alguns grupos contidos no adesivo. A perda abrupta de massa verificada na região II está relacionada a este processo, uma vez que a hidrólise leva à cisão da cadeia polimérica e pequenas espécies orgânicas são formadas (BRUCKNER, 2023; MUBASHAR *et al.*, 2009). À medida que a hidrólise prossegue, mais e mais espécies de baixa massa molar são criadas, se solubilizando na rede polimérica até que esta solubilidade é excedida. A partir desse ponto, a segregação dos produtos da cisão e, conseqüentemente, os aglomerados podem entrar em colapso seguido de lixiviação, resultando em uma perda drástica de massa como verificado (BRUCKNER, 2023; LIN e CHEN, 2005). Ao mesmo tempo, devido à sorção de água, a temperatura de transição vítrea do adesivo é reduzida (ZHOU, 1999) a tal ponto que a temperatura do condicionamento pode acabar por exceder a T_g . Isso leva a uma mobilidade

muito alta das cadeias poliméricas e, subsequentemente, a um aumento adicional no volume livre, o que novamente leva a uma sorção adicional de água pelo polímero (BRUCKNER, 2023; MUBASHAR *et al.*, 2009), como pode ser verificado na região III.

Para os cálculos do coeficiente de difusão D das 6 amostras de controle, assumiu-se que a inclinação inicial K da curva de sorção de água é linear e a curva representando a porcentagem de sorção de umidade *versus* raiz quadrada do tempo até o primeiro ponto de equilíbrio, segue uma tendência Fickiana, podendo assim ser utilizada a equação 12, descrita na seção 3.2.7. A Figura 77 ilustra a porção linear da região I da figura anterior, para cada uma das 6 amostras de controle.

Figura 77. Região linear inicial da curva de percentual de umidade sorvida *versus* raiz quadrada do tempo para a amostra de controle: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5 e (f) 6.





Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 24 apresenta os coeficientes de difusão calculados para as 6 amostras de controle. Esses valores estão em boa concordância com os valores encontrados na literatura para outros tipos de adesivos baseados em epóxi (BRUCKNER, 2023; LIN e CHEN, 2005; POPINEAU, 2005).

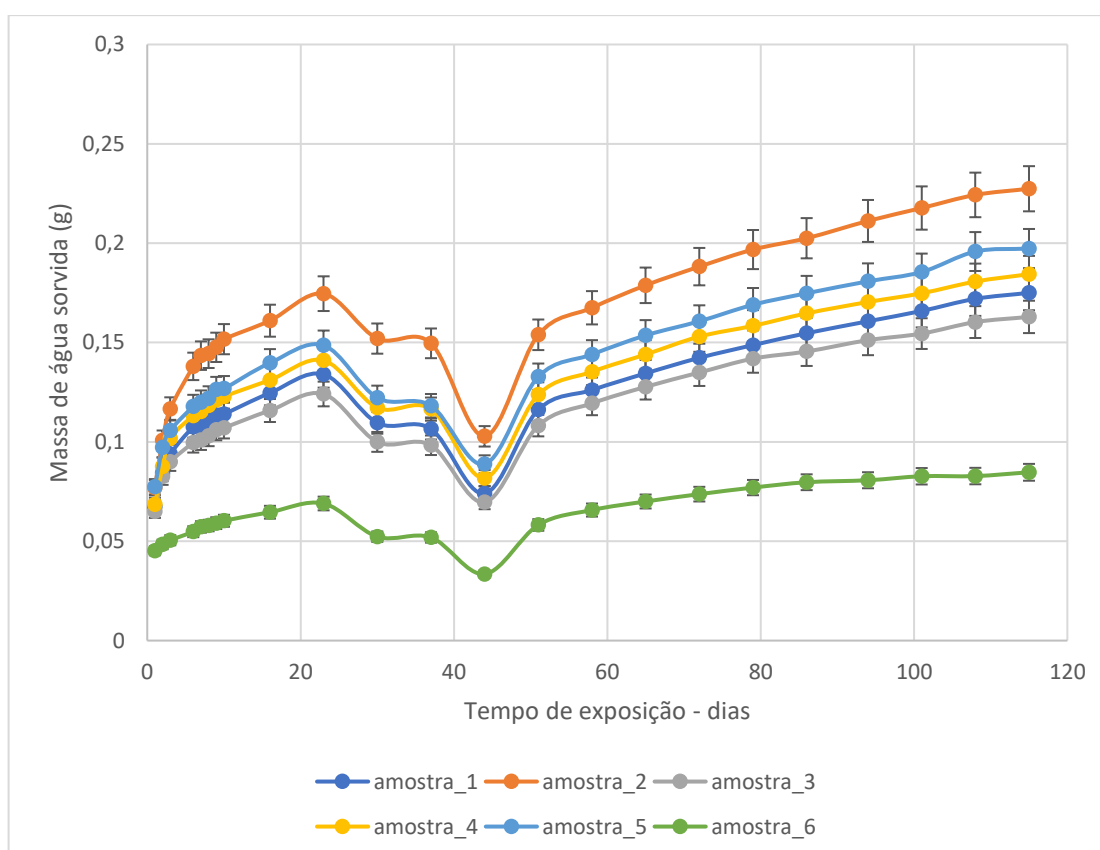
Tabela 24. Coeficientes de difusão calculado para as amostras de controle.

Amostra	Espessura média das amostras (mm)	Coefficiente de Difusão ($m^2 \cdot s^{-1}$)
1	3,18	$2,61 \cdot 10^{-10}$
2	4,14	$7,87 \cdot 10^{-10}$
3	3,14	$2,51 \cdot 10^{-10}$
4	3,52	$5,18 \cdot 10^{-10}$
5	3,63	$3,40 \cdot 10^{-10}$
6	1,6	$2,77 \cdot 10^{-11}$
Média		$3,64 \cdot 10^{-10} \pm 2,25 \cdot 10^{-10}$

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Segundo Lin e Chen (2005), a difusão de umidade em sistemas de epóxi é dependente não somente das condições higrotérmicas, mas também da espessura do corpo de prova. Ao analisar a Figura 75, verifica-se que a amostra de controle 6 é a que possui a maior capacidade de sorção, dado que é a de menor espessura e, conseqüentemente, a de menor massa. Por isso, qualquer quantidade de massa de água sorvida promove uma alteração mais evidente na curva de capacidade de sorção. Em contrapartida, a amostra de controle 2, mais espessa e, portanto, de maior massa, foi a que apresentou menor capacidade de sorção, uma vez que a quantidade de água sorvida era menos significativa comparada a sua massa inicial. A Figura 78, no entanto, apresenta um novo ponto de vista a respeito da quantidade de água sorvida pelas amostras de controle ao longo do tempo de exposição, onde é possível notar que a amostra de controle 6 foi a que menos sorveu água. Em contrapartida, a amostra de controle 2 foi a que apresentou maior quantidade de água sorvida. Tal comportamento se repete para as demais amostras de controle, indicando que amostras mais espessas favorecem a sorção de umidade (LIN e CHEN, 2005; BRUCKNER, 2023; ALVES, 2021).

Figura 78. Curva referente a massa de água sorvida em função do tempo de exposição.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

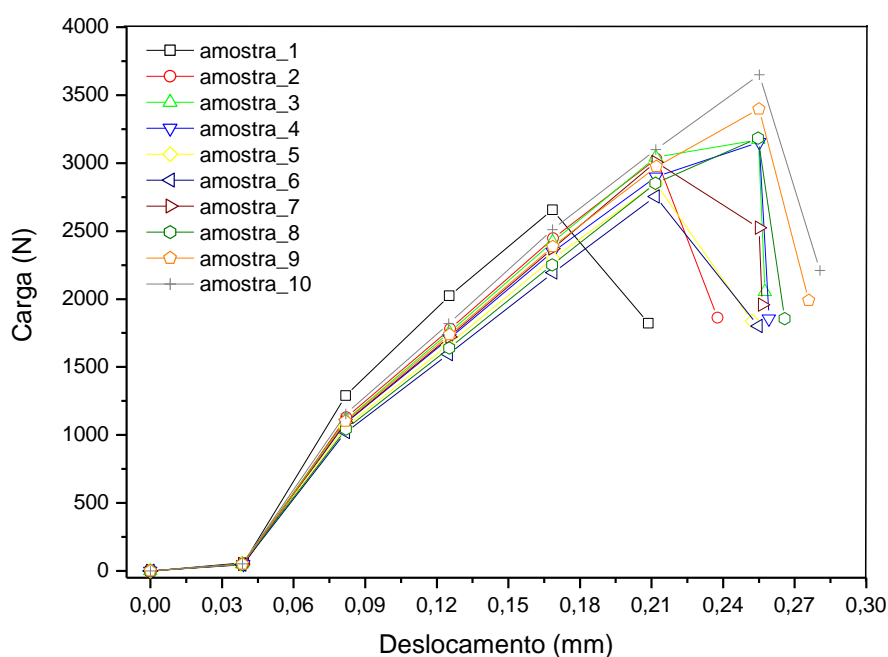
4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS JUNTAS ADESIVADAS PÓS CONDICIONAMENTO HIGROTÉRMICO

Nesta seção em específico, será avaliado o efeito da sorção de umidade na condição que, em teoria, seria a ideal dentre os tratamentos superficiais e espessuras da camada adesiva avaliados. Por isso, os corpos de prova expostos ao envelhecimento higrotérmico seguiram a seguinte condição: **Fuseply como tratamento superficial e espessura da camada adesiva de 0,5 mm**. Para cada um dos ensaios descritos nas seções que se seguem, foram utilizados 10 corpos de prova preparados sob as mesmas condições de preparo superficial e espessura da camada adesiva.

4.5.1 Lap Shear Test

Após envelhecimento higrotérmico, a Figura 79 apresenta as curvas de carga (N) *versus* deslocamento (mm) para os 10 corpos de prova avaliados. Já a Tabela 25, apresenta um comparativo entre as tensões cisalhantes máximas obtidas pré e pós condicionamento, onde é possível observar o efeito da sorção de umidade no comportamento mecânico em questão.

Figura 79. Curvas de Carga (N) vs Deslocamento (mm) para os corpos de prova envelhecidos higrotérmicamente.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 25. Tensões cisalhante máximas para os corpos de prova pré e pós condicionamento higrotérmico

Número de amostras ensaiadas	Tensão Cisalhante máxima (MPa)	
	Pré condicionamento higrotérmico	Pós condicionamento higrotérmico
1	13,27	8,24
2	14,99	9,40
3	11,46	9,83
4	11,82	9,78
5	13,03	8,83
6	-	8,54
7	-	9,32
8	-	9,87
9	-	10,53
10	-	11,32
Média	12,91 ± 1,39	9,57 ± 0,923
Variação percentual		- 34,9%

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

É possível observar que o condicionamento higrotérmico causou uma queda de cerca de 35% na média da resistência ao cisalhamento da junta adesivada. De acordo com Tauheed e Datla (2023), a queda de uma propriedade mecânica ocasionada pela exposição da junta adesivada a um ambiente de elevado teor de umidade é devido a uma combinação de fatores como a cisão das cadeias poliméricas do adesivo, queda da T_g ocasionando o efeito da plasticização do material e inchaço do adesivo devido à sorção de água, contribuindo para a queda das forças coesivas. Na Figura 80, pode-se ver que os efeitos do condicionamento higrotérmico acentuaram a falha adesiva apresentada para a condição superficial em estudo, sendo que, em alguns corpos de prova, é possível verificar o rompimento da camada adesiva (setas em azul) ocasionado pela perda de adesão com a superfície do aderente.

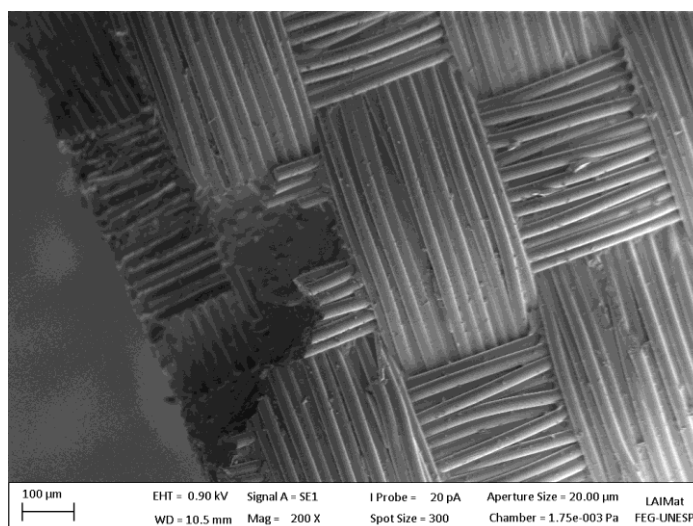
Figura 80. Falha adesiva acentuada em alguns dos corpos de prova após o condicionamento higrotérmico.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Na Figura 81, observa-se a micrografia da superfície onde ocorreu o rompimento da camada adesiva destacada anteriormente. Fica evidente que o nível de adesão do adesivo na superfície do aderente de fato foi muito baixo, pois o adesivo apresenta exatamente a impressão da topografia do *Fuseply*, como destacado em seções anteriores. Isso indica que, além das forças coesivas na região de interface adesivo/aderente não terem sido suficientes para a obtenção de uma junta adesivada resistente no âmbito do cisalhamento (TAUHEED E DATLA, 2023), os efeitos relacionados à sorção de umidade contribuíram ainda mais para a queda das forças de adesão, induzindo a plasticização do adesivo e, conseqüente, falha na região adesiva (CRUZ, 2021; BRUCKNER, 2023).

Figura 81. Região de rompimento da camada adesiva em um dos corpos de prova após envelhecimento higrotérmico.

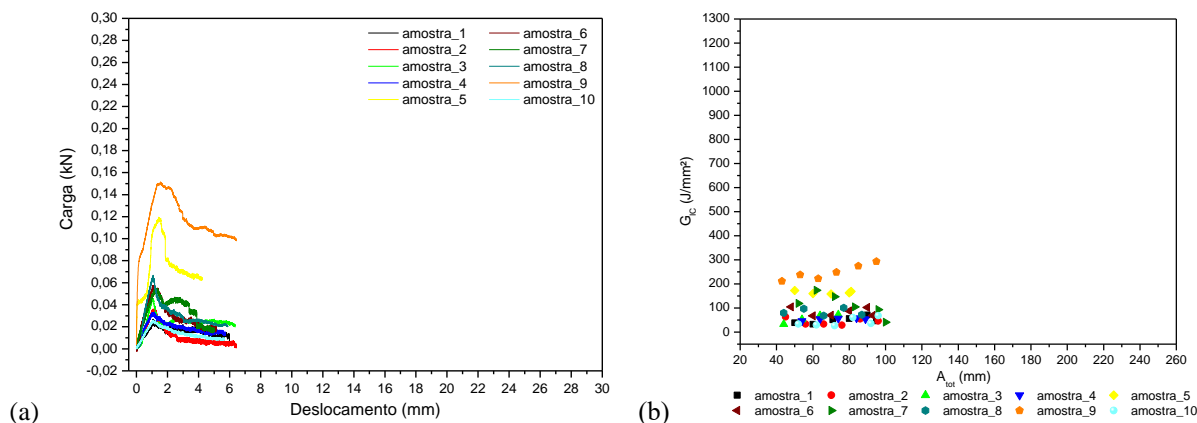


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.5.2 DCB

A Figura 82 apresenta as curvas de carga *versus* deslocamento e curvas-R para 10 corpos de prova avaliados após envelhecimento higrotérmico. Em todos os corpos de prova, o comportamento observado nesta mesma condição antes do processo de envelhecimento se manteve. A ausência do fenômeno de *stick-slip*, sugere a propagação estável da trinca (BRITO, 2023). Duas amostras apresentaram comportamento muito destoante às demais, sugerindo algum possível erro na aquisição dos dados, contudo, no geral, as amostras apresentaram redução de cerca de 20 a 30% nos valores de G_{IC} obtidos por meio dos métodos de MCC, MBT e CC, conforme apresenta a Tabela 26. O inchaço do adesivo devido à sorção de água, a cisão das cadeias poliméricas do adesivo, a queda da T_g e consequente plasticização do material, são os efeitos conhecidos por contribuir para a queda das forças coesivas em juntas adesivadas expostas a um ambiente de elevada umidade (TAUHEED E DATLA, 2023). As curvas-R (Figura 82 b) deixam evidente essa redução nos valores de G_{IC} ocasionada pelo envelhecimento higrotérmico, indicando valores reduzidos de tenacidade à fratura por toda a região de propagação da trinca.

Figura 82. (a) Curvas de Carga (kN) *versus* Deslocamento (mm); (b) Curvas-R (G_{IC} versus comprimento da trinca) para os corpos de prova envelhecidos higrotermicamente.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 26. Tensões cisalhante máximas para os corpos de prova pré e pós condicionamento higrotérmico

Número de amostras ensaiadas	Tenacidade à fratura interlaminar G_{IC} (J/mm ²)					
	Pré condicionamento			Pós condicionamento		
	MCC	MBT	CC	MCC	MBT	CC
1	157,51	156,35	156,12	49,34	51,25	50,87
2	178,38	176,07	178,57	43,22	39,86	42,32
3	133,92	74,83	112,93	55,94	63,06	55,68
4	87,01	64,34	67,36	53,96	53,38	52,45
5	132,98	81,56	117,07	164,43	164,16	162,81
6	-	-	-	83,35	79,58	80,73
7	-	-	-	113,07	74,64	100,98
8	-	-	-	83,54	80,11	78,78
9	-	-	-	245,76	245,39	246,85
10	-	-	-	42,13	32,30	33,13
Média	137,96 ± 34,11	110,63 ± 51,58	126,41 ± 42,89	93,47 ± 65,73	88,37 ± 66,23	90,46 ± 66,55
	Variação percentual			- 32,25 %	-20,12 %	-28,44 %

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A Figura 83 apresenta a macrografia de uma das amostras, evidenciando a falha puramente adesiva, de modo que a exposição a um ambiente de elevada umidade não causou nenhuma alteração no modo de falha, porém, atuou na redução das forças coesivas entre o adesivo e o aderente (PARK, 2020; BRUCKNER, 2023).

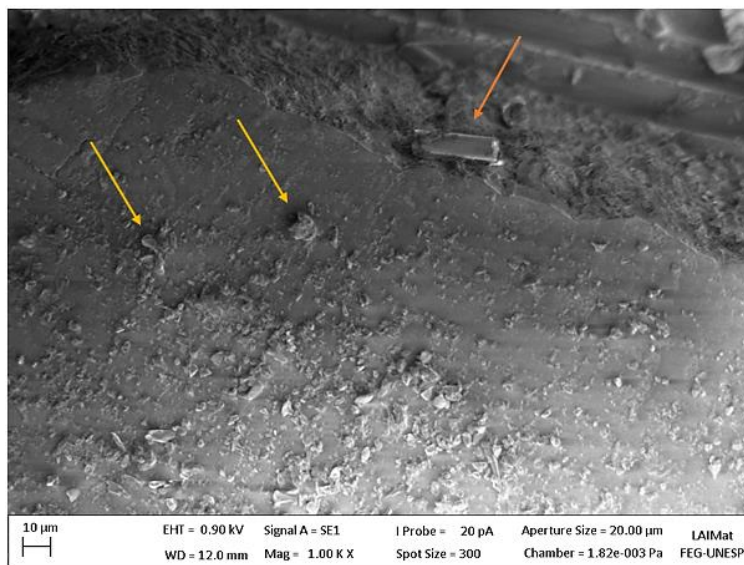
Figura 83. Macrografia evidenciando a região de falha adesiva.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Na Figura 84, pode-se observar a micrografia obtida via MEV de uma região onde é possível observar a falha adesiva, caracterizada pela superfície com aspecto liso, com a presença de muitos destroços de resina (setas em amarelo) e fibra (seta em laranja) da superfície aderente, o que sugere que o envelhecimento higrotérmico também possui influência negativa nos componentes do material compósito (HESHMATI, 2016).

Figura 84. Micrografia obtida via MEV da região de falha.

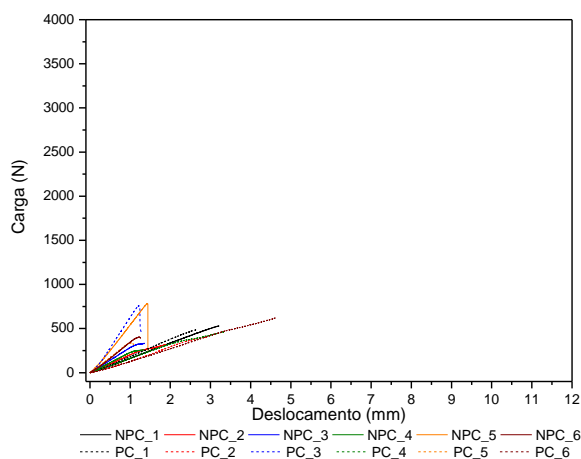


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.5.3 ENF

A Figura 85 apresenta as curvas de carga versus deslocamento para os 06 corpos de prova avaliados após envelhecimento higrotérmico. Em todos os corpos de prova, o comportamento observado nesta mesma combinação de tratamento de superfície e espessura da camada adesiva antes do processo de envelhecimento se manteve. Tanto na condição NPC quanto na condição PC o que se pode observar é uma diminuição significativa dos valores de G_{IIC} . A Tabela 27 contendo os parâmetros de *compliance* e demais coeficientes deixam evidente a queda na tenacidade à fratura devido ao processo de envelhecimento das amostras. O que se observa é uma redução significativa das cargas, aumentando, de uma forma geral, os valores médios obtidos de *compliance* quando comparado para a mesma situação não envelhecida. De acordo com Tauheed e Datla (2023), a queda das forças coesivas em juntas adesivadas expostas a um ambiente de elevada umidade são resultados de uma série de fatores interligados, como por exemplo, o inchaço do adesivo devido à sorção de água, a cisão das cadeias poliméricas do adesivo, a queda da T_g e conseqüente plasticização do material.

Figura 85. Curvas de Carga (N) versus Deslocamento (mm) para as amostras envelhecidas



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Tabela 27. Parâmetros de fratura interlaminar no modo II para os corpos de prova após envelhecimento higratérmico.

Tratamento superficial	Condição	Corpo de prova	Compliance (mm/N)			Coeficientes	
			$a_0 = 12 \text{ mm}$	$a_0 = 18 \text{ mm}$	$a_0 = 24 \text{ mm}$	m	A
Fusedly 1,0 mm	NPC	1	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$5,88 \cdot 10^{-3}$	$5,03 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$5,66 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$-1,00 \cdot 10^{-4}$	$3,40 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$
		5	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
		6	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$
		Média	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$2,94 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-4}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$
		Desvio padrão	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-4}$	$6,53 \cdot 10^{-4}$
	PC	1	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$4,68 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$
		2	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$6,59 \cdot 10^{-3}$	$7,06 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$
		3	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$
		4	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{-3}$	$6,55 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$
5		$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	
6		$1,84 \cdot 10^{-3}$	$7,19 \cdot 10^{-3}$	$7,06 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	
	Média	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-3}$	$4,84 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-3}$	
	Desvio padrão	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$5,43 \cdot 10^{-4}$	

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

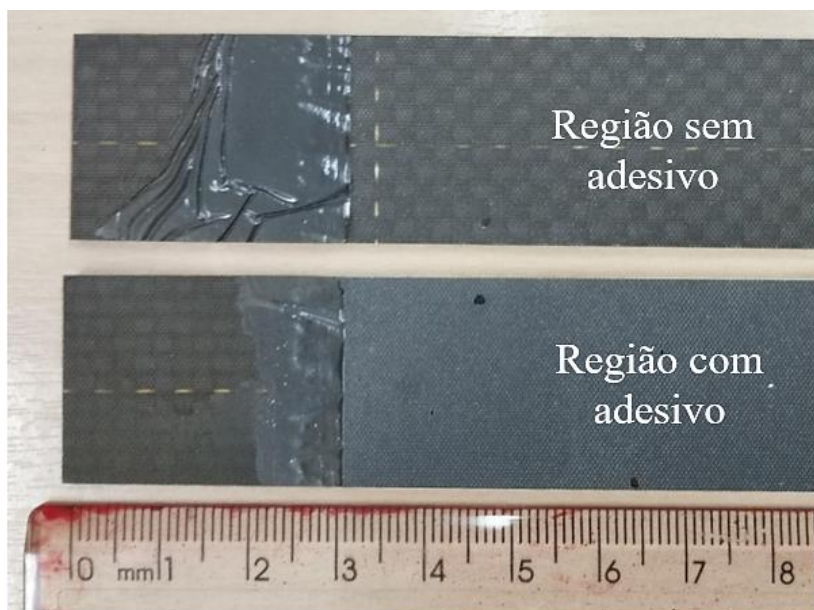
A Tabela 28 mostra um comparativo evidenciando os efeitos do envelhecimento higrotérmico nos valores finais de G_{IIC} . Na condição NPC, a redução nos valores médios de tenacidade a fratura foi de cerca de 93%, enquanto que na condição PC, a redução foi de cerca de 45%. As curvas de carga *versus* deslocamento das amostras sem pré trinca mostram um comportamento linear crescente, porém pouco acentuado, indicando que os ensaios realizados nas marcações de $a_0 = 12$ mm e $a_0 = 24$ mm podem ter acentuado a fragilização da junta adesiva antes da realização do teste na última marcação ($a_0 = 18$ mm). Já na condição PC, existe a possibilidade das porções mais internas da camada adesiva terem sido menos afetadas pela umidade do que as regiões mais próximas a borda e, por isso, a redução nos valores médios de G_{IIC} terem sido menos significativas do que em comparação à condição NPC. No que diz respeito ao modo de falha, a Figura 86 ilustra que não houve alteração em comparação às amostras não envelhecidas, a falha ocorre novamente de forma adesiva.

Tabela 28. Comparativo dos valores de G_{IIC} das amostras pré e pós condicionamento higrotérmico.

Número de amostras ensaiadas	Tenacidade à fratura interlaminar modo II G_{IIC} (J/m ²)			
	Pré condicionamento higrotérmico		Pós condicionamento higrotérmico	
	NPC	PC	NPC	PC
1	159,88	22,92	14,89	9,21
2	126,13	38,15	6,91	7,93
3	121,40	20,55	5,36	13,98
4	112,63	11,18	3,86	12,13
5	145,74	10,16	17,87	4,64
6	-	-	6,93	20,39
Média	133,16 ± 19,24	20,59 ± 11,30	9,30 ± 5,68	11,38 ± 5,49
	Variação percentual		-93,0%	-44,7%

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

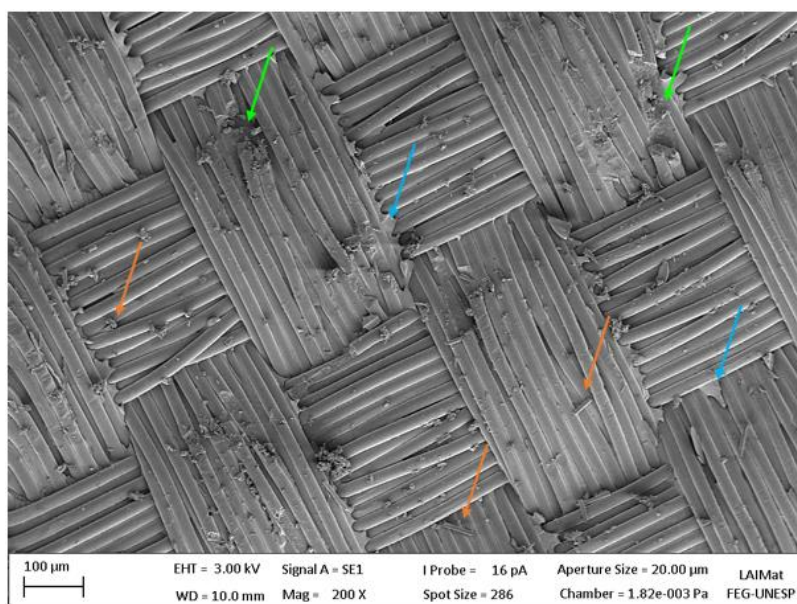
Figura 86. Macrografia evidenciando a região de falha adesiva.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Na Figura 87, pode-se observar a micrografia obtida via MEV da região de falha da junta, onde é possível observar a presença de destroços (setas em laranja) e fibras do aderente fraturadas (setas em verde), repetindo exatamente o que se viu de micromecanismos de fratura nas amostras não envelhecidas. É possível observar também poucos pontos onde o adesivo fica visível em meio a superfície do aderente (setas em azul), indicando que a adesão não foi efetiva nesta preparação de superfície.

Figura 87. Micrografia obtida via MEV da região de falha.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que dentre os tratamentos superficiais analisados a que gerou melhor resultado de uma forma geral foi a condição de limpeza somente com solvente. A aplicação do *Fuseply* evidenciou uma incompatibilidade com o adesivo pastoso estudado, de modo que as constantes falhas adesivas em todos os ensaios realizados mostram a ineficiência dessa combinação na obtenção de juntas adesivadas resistentes. No que diz respeito ao tratamento de superfície com lixamento com esponja abrasiva e posterior limpeza com solvente, os resultados mostram que a escolha do material abrasivo resultou em uma diminuição dos parâmetros de rugosidade, expondo as fibras do aderente e sendo menos eficiente, de modo geral, do que o tratamento de apenas limpeza com solvente.

Baseado nos resultados apresentados, podem-se ainda destacar os seguintes pontos:

- As análises de TGA indicam que o adesivo analisado apresenta boa estabilidade térmica para a aplicação que se destina, contudo, as análises de DSC indicam que o processo de cura em temperatura ambiente não atinge a cura completa no período de 24 horas;
- O processo de pós cura a 80 °C por 1 hora mostrou-se mais eficiente no aumento da T_g do adesivo e as análises de DMA corroboram com este fato, evidenciando um aumento da temperatura de T_g do adesivo;
- O aumento da espessura da camada adesiva evidenciou efeitos negativos para a resistência ao cisalhamento, tornando a união adesiva mais flexível e, portanto, menos resistente e mais propensa a falhas prematuras. Contudo, mostrou ser uma variável significativa especialmente no aumento da tenacidade à fratura interlaminar no modo I, devido ao aumento no tamanho da região plástica e maior facilidade na dissipação de energia;
- As micrografias obtidas por MEV revelam os micromecanismos de fratura observados nas amostras com tratamentos de superfície de lixa + solvente e só solvente, indicando que são mais eficientes na dissipação de energia do que a condição que utiliza o *Fuseply*;
- Os resultados de G_{IC} e G_{IIC} mostram que é necessário diminuir a quantidade de processos manuais envolvidos nos tratamentos de superfície, com o intuito de atuar na mitigação de uma provável fonte de variação dos resultados. Tal fato deixa evidente que o controle

dos parâmetros de processo garante a repetibilidade e constância dos resultados esperados;

- Os resultados do condicionamento higrotérmico mostram que a exposição a altos índices de umidade e elevadas temperaturas contribuem para uma maior sorção de umidade pelo adesivo;
- O aumento da espessura da camada adesiva contribui para o aumento da massa de água sorvida. Os valores de difusividade obtidos mostram que amostras mais espessas sorvem água mais rapidamente do que amostras menos espessas.
- Os efeitos negativos da umidade no adesivo são o inchamento e consequente aumento do volume de vazios, possibilitando mais regiões para sorção de água, quebra das cadeias poliméricas do adesivo em grupos moleculares menores e consequente lixiviamento ao atingir o ponto de saturação, além da redução significativa das propriedades mecânicas;
- Para o adesivo pastoso estudado, este estudo demonstrou que não é necessário nenhum tratamento da superfície aderente (compósito de tecido de fibra de carbono/epóxi) além da limpeza com solvente para remoção de possíveis contaminantes, o que é uma vantagem para seu uso na indústria de óleo e gás.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Com o mesmo adesivo e mesmo material aderente, realizar outros tratamentos de superfície (plasma e lixamento com outros materiais abrasivos por exemplo) para verificar as vantagens e desvantagens em relação ao tratamento de limpeza com solvente;
- Realizar um estudo reológico do adesivo utilizado neste estudo;
- Realizar estudo similar ao desenvolvido nessa dissertação, porém variando o material aderente e a classe de adesivo estrutural;
- Estudar formas viáveis para padronizar o processo de lixamento;
- Realizar ensaios dinâmicos, como fadiga por exemplo.
- Estudar os efeitos relacionados a exposição à radiação ultravioleta e ambiente salino.

5.2 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO

5.2.1 Trabalhos publicados em periódicos

DE PAULA SANTOS, L. F.; **MORAES, C. E.**; DO AMARAL, T. R.; DA SILVA SILVEIRA, M. R.; FERREIRA, C. A.; RIBEIRO, B.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. Influence of carboxylated multi-walled carbon nanotube on the thermostability, and viscoelastic properties of poly (ether imide) /carbon fiber laminates. **Diamond and Related Materials**, v. 126, p. 109113, 2022.

MORAES, C.E.; DE PAULA SANTOS, L.F.; LEAL, T.P.F.G.; COSTA, M.L.; BOTELHO, E.C. Influence of surface treatment on the mechanical and viscoelastic properties of adhesive joints applied to the oil and gas industry. **Materials Research**, v.26, n.1, p.1-10, 2023.

5.3.2 Trabalhos publicados em congressos

MORAES, C.E.; COSTA, M.L.; BOTELHO, E.C. Thermal behavior of an epoxy-based structural adhesive using Thermogravimetric (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis. In: 6th BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS – BCCM 2022, Tiradentes. **Anais do 6th BCCM**. Disponível em: <https://doi.org/10.29327/566492>. Acesso em: 29 de set. 2022.

MORAES, C.E.; DE PAULA SANTOS, L.F.; LEAL, T.P.F.G.; COSTA, M.L.; BOTELHO, E.C. Influence of surface treatment on the mechanical and viscoelastic properties of adhesive joints applied to the oil and gas industry. In 24^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – 24^o CBECImat, Águas de Lindóia. **Anais eletrônicos do 24^o CBECImat**. Disponível em: <https://www.monferrer.com.br/METALLUM/CBECIMat2022/PROGRAMA-AF.pdf>. Acesso em 27 de abr. 2023

MORAES, C.E.; DE PAULA SANTOS, L.F.; LEAL, T.P.F.G.; COSTA, M.L.; BOTELHO, E.C. Evaluation of the influence of surface treatment on the DCB and ENF tests of adhesive joints applied to the oil and gas industry. In CONFERÊNCIA LUSO BRASILEIRA DE ADESÃO E ADESIVOS – CLBA, São Carlos. **Anais eletrônicos do CLBA**. Disponível em:

<https://www.eesc.usp.br/biblioteca-admin/wp-content/uploads/2023/04/clba2022anais.pdf>.

Acesso em 27 de abr. 2023.

MORAES, C.E.; COSTA, M.L.; BOTELHO, E.C. Influência do tratamento superficial na rugosidade de um compósito. VI Workshop da Pós-Graduação em Engenharia, Guaratinguetá.

Anais do VI Workshop. Disponível em

<https://www.feg.unesp.br/Home/Eventos/viiworkshopdeengenhariamecanicaedeproducao/anais-vi-wpg-2022---completo-com-ficha-isbn.pdf>. Acesso em 27 de abr. 2023.

REFERÊNCIAS

ADAMS, R. D. *et al.* **Structural Adhesive Joints in Engineering**. 2. ed. Londres: Chapman & Hall, 1997.

ADAMS, R. D. **Adhesive bonding: science, technology and applications**. Sawston: Woodhead Publishing, 2021.

AKPINAR, I.A. *et al.* Research on strength of nanocomposite adhesively bonded composite joints. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v.126, p.143-152, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.06.016>. Acesso em 28 set. 2021.

ALVES, F.C. *et al.* Efficiency of castor oil-based polyurethane foams for oil sorption S10 and S500: Influence of porous size and statistical analysis. **Polymers and Polymer Composites**, [s.l.], v.29, n.9, p.1063-1074, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1177/09673911211040360>. Acesso em: 08 jun. 2023.

AMAECHI, C. V. *et al.* Review on fixed and floating offshore structures. Part I: Types of platforms with some applications. **Journal of Marine Science and Engineering**, Basel, v.10, n.8, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/jmse10081074>. Acesso em 31 ago. 2022.

AMARAL, L. *et al.* The relation between the strain energy release in fatigue and quasistatic crack growth. **Engineering Fracture Mechanics**, New York, v. 145, p.86-97, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2015.07.018>. Acesso em 24 jan. 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1002**: Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (metal-to-metal). Pennsylvania: ASTM, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4092**: Standard Terminology for Plastics: Dynamic Mechanical Properties. Pennsylvania, ASTM, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5528**: Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites. Pennsylvania: ASTM, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5529**: Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. Pennsylvania: ASTM, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5573**: Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP) Joints. Pennsylvania: ASTM, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5868**: Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding. Pennsylvania: ASTM, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7905**: standard test method for determination of the mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites. Pennsylvania: ASTM, 2019.

BANDEIRA, C. F. **Aplicação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá, 2011.

BANEA, M.D.; SILVA, L.F.M.; CAMPILHO, R. The Effect of Adhesive Thickness on the Mechanical Behavior of a Structural Polyurethane Adhesive. **The Journal of Adhesion**, Philadelphia, v. 91, n.5, p.331-336, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00218464.2014.903802>. Acesso em 01 jun. 2023.

BARBOSA, L.C.M.; BORTOLUZZI, D.B.; ANCELOTTI, A.C. Analysis of fracture toughness in mode II and fractographic study of composites based on Elium® 150 thermoplastic matrix. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v.175, n.107082, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107082>. Acesso em 01 jun. 2023.

BHAGAVATHI, L. *et al.* Hygrothermal aging, fatigue and dynamic mechanical behavior of cellulosic particles reinforced one-component moisture curable polyurethane adhesive joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v.105, n.102771, p.1-10, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102771>. Acesso em 26 jan. 2021.

BHANUSHALI, R.; AYRE, D.; NEZHAD, H. Y. Tensile response of adhesively bonded composite-to-composite single-lap joints in the presence of bond deficiency. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THROUGH-LIFE ENGINEERING SERVICES, 5., 2017, Cranfield. **Anais [...]**. Cranfield: CIRP, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212827116309556>. Acesso em: 26 ago. 2022.

BORSELLINO, C. *et al.* Temperature effects on failure mode of double lap glass-aluminum and glass-GFRP joints with epoxy and acrylic adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v.105, n.102788, p.1-10, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102788>. Acesso em 10 fev. 2021.

BRITO, C.B.G. *et al.* Mode I Interlaminar Fracture Toughness Analysis of Co-Bonded and Secondary Bonded Carbon Fiber Reinforced Composites Joints. **Materials Research**, São Carlos, v.20, n.2, p.873-882, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0805>. Acesso em: 31 mai. 2023.

BRUCKNER, T. M. *et al.* Water absorption and leaching of a 1K structural model epoxy adhesive for the automotive industry. **Polymer Testing**, Essex, v.117, n.107870, p.1-8, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107870>. Acesso em 10 mai. 2023.

BURKARTER, E. **Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**. 2010. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogo e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: ArtLiber, 2007.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2, p.225-263, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200017>. Acesso em 16 out. 2022.

CHUNG, D.D.L. **Composite Materials: Science and Applications**. 2 ed. Londres: Springer, 2010.

COGNARD, P. **Handbook of adhesives and sealants**. Versailles: Elsevier, 2006.

CONEJO, L.S. **Processamento e caracterização de compósitos multifuncionais de resina furfurilica/CNT/fibra de carbono**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá, 2019.

COSTA, M.L.; ALMEIDA, S.F.M.; REZENDE, M.C. Hygrothermal Effects on Dynamic Mechanical Analysis and Fracture Behavior of Polymeric Composites. **Materials Research**, São Carlos, v.8, n.3, p.335-340, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392005000300019>. Acesso em 27 jan. 2021.

CRUZ, R. *et al.* Effects of the preparation, curing and hygrothermal conditions on the viscoelastic response of a structural epoxy adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Oxford, v.110, n. 102961, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102961>. Acesso em 17 mai. 2023.

CUPERTINO, L. F. **Modelagem do módulo de Young em nanocompósitos através de inteligência computacional**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.

DALLALI, M. *et al.* Effects of surface preparation on bond behavior CFRP-to-PA6 bonded joints using different adhesives. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v.26, n.67, p.33486-33510, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.181>. Acesso em 10 set. 2022.

DILLARD, D.A; POCIUS, A.V. **The Mechanics of Adhesion**. Amsterdã: Elsevier, 2002.

DU, Y. *et al.* Effect of crosslink structure on mechanical properties, thermal stability and flame retardancy of natural flavonoid-based epoxy resins. **European Polymer Journal**, Oxford, v.162, n.110898, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110898>. Acesso em 23 set. 2022.

EBNESAJJAD, S. **Surface Treatment of materials for adhesive bonding**. 2 ed. Norwich: William Andrew Publishing, 2014.

EJAZ, H. *et al.* Effect of functionalized and non-functionalized GNPs addition on strength properties of high viscous epoxy adhesive and lap shear joints. **Polymer Testing**, Essex, v.113, n.107680, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107680>. Acesso em 23 ago. 2022.

FRANZ, A.S. **Verificação à fadiga por análise estática e dinâmica de uma estrutura offshore**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

FREITAS, C.M. *et al.* Acidentes de trabalho em plataformas de petróleo da Bacia de Campos, Rio de Janeiro, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.17, n.4, p. 117-130, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-311X2001000100012>. Acesso em: 21 set. 2022.

FREITAS, S. T.; SINKE, J. Test method to assess interface adhesion in composite bonding. **Journal of Applied Adhesion Science**, New York, v.3, n.1, p.1-13, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40563-015-0033-5>. Acesso em 14 nov. 2022.

FREITAS, S. T. *et al.* Interface adhesion assessment of composites-to-metal bonded joints under salt spray conditions using peel tests. **Composite Structures**, Guildford, v.164, p.68-75, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.12.058>. Acesso em: 11 abr. 2022.

FUJIYAMA, R.T.; SOUSA, A.N.; BASTIAN, F.L. Uso de materiais compósitos em reparos de dutos de aço. *In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS*, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais** [...]. Rio de Janeiro: COPPE, 2003. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/3009.pdf>. Acesso em: 05 set. 2022.

GREENHALGH, E. S. Delamination-dominated failures in polymer composites. *In: Failure Analysis and Fractography of Polymer Composites*. Amsterdam: Elsevier, 2009, p. 164–237.

GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character**, v. 221, n. 582–593, p. 163–198, jan. 1921. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>. Acesso em 09 jun. 2023.

HASS, P. *et al.* Effects of mechanical and chemical surface preparation on adhesively bonded wooden joints. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Oxford, v.51, p.95-102, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.02.014>. Acesso em: 10 set. 2022.

HAYASHIBARA, H. *et al.* Degradation of structural adhesive bonding joints on ship exposure decks. **Journal of Marine Science and Technology**, Keelung, v.25, n.2, p.510-519, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00773-019-00657-w>. Acesso em 11 fev. 2021.

HESHMATI, M.; HAGHANI, R; AL-EMRANI, M. Effects of moisture on the long-term performance of adhesively bonded FRP/steel joints used in bridges. **Composites Part B**, Guildford, v.92, p.447-462, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.021>. Acesso em 26 jan. 2021.

HUSSEY, B. **Structural Adhesives: Directory and Databook**. Londres: Chapman & Hall, 1996.

JARRY, E.; SHENOI, A. Performance of butt strap joints for marine applications. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Guildford, v.26, p.162-176, 2006. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.01.010>. Acesso em 11 fev. 2021.

JEEVI, G.; NAYAK, S. K.; KADER, M.A. Review on adhesive joints and their application in hybrid composite structures. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Amsterdã, v.33, n.14, p. 1497-1520, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1543528>. Acesso em: 10 set. 2022.

KANERVA, M.; SAARELA, O. The peel ply surface treatment for adhesive bonding of composites: A review. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Oxford, v. 43, p.60-69, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.01.014>. Acesso em 10 set. 2022.

KE, L. *et al.* Effects of elevated temperatures on mechanical behavior of epoxy adhesives and CFRP-steel hybrid joints. **Composite Structures**, Oxford, v.235, n.111789, p.1-15, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111789>. Acesso em 12 fev. 2021.

KESHAVARZI, *et al.* Ice nucleation on silicone rubber surfaces differing in roughness parameters and wettability: Experimental investigation and machine learning-based predictions. **Cold Regions Science and Technology**, Amsterdã, v. 203, n. 103659, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103659>. Acesso em 24 set. 2022.

KINLOCH, A.J. **Adhesion and Adhesives: Science and Technology**. Londres: Chapman and Hall, 1987.

KOUNO, Y. *et al.* R-curve behavior of adhesively bonded composite joints with highly toughened epoxy adhesive under mixed mode conditions. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v.105, n.102762, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102762>. Acesso em 07 jun. 2023.

KROGH, L.; SCHAWWE, J. E. K.; POSSART, W. Dynamic mechanical properties of very thin adhesive joints. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.10, n.42058, p.1-7, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.42058>. Acesso em 27 jan. 2021.

KUPSKI, J.; FREITAS, S.T. Design of adhesively bonded lap joints with laminated CFRP adherends: Review, challenges and new opportunities for aerospace structures. **Composite Structures**, Oxford, v.268, p.113923, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113923>. Acesso em: 19 nov. 2021.

LANCASTER, J. **Metallurgy of welding**. 6.ed. Sawston: Woodhead Publishing, 1999.

LAYEC, J. *et al.* Development of new surface treatments for the adhesive bonding of aluminum surfaces. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Oxford, v. 117, n.103006, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.103006>. Acesso em 10 set. 2022.

LEE, L.H. **Adhesive bonding**. 1. ed. Berlim: Springer Science & Business Media, 2013.

LIAO, L.; HUANG, C.; SAWA, T. Effect of adhesive thickness, adhesive type and scarf angle on the mechanical properties of scarf adhesive joints. **International Journal of Solids and Structures**, New York, v.50, p.4333-4340, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2013.09.005>. Acesso em: 10 set. 2022.

LIN, Y.C.; CHEN, X. Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system. **Polymer: the chemistry, physics and technology of high polymer**, Oxford, v.46, n.25, p.11994-12003, 2005. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.002>. Acesso em: 10 mai. 2023.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI, H. Análise dinâmico-mecânica de materiais compósitos poliméricos. **Scientia Cum Industria**, Caxias do Sul, v.4, n.13, p.48-60, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss1p48>. Acesso em 27 jan. 2021.

MARINUCCI, G. **Desenvolvimento, fabricação e análise de falha e fratura de cilindros de fibra de carbono colapsados por pressão interna**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. Boca Raton: CRC Press, 2004. 205p.

MOMBER, A.W; FRÖCK, L.; MARQUARDT, T. Effects of accelerated ageing on the mechanical properties of adhesive joints between stainless steel and polymeric top coat materials for marine applications. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v.103, p.102699, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102699>. Acesso em: 10 fev. 2021.

MONSEF, A. S. *et al.* Effect of environmental conditioning on pure mode I fracture behavior of adhesively bonded joints. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, Amsterdam, v.110, p.102826, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102826>. Acesso em 10 fev. 2021.

MOREIRA, R.D.F. *et al.* Mode II fracture toughness of carbon–epoxy bonded joints with femtosecond laser treated surfaces. **International Journal of Mechanical Sciences**, Oxford, v.148, p.707-713, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2018.09.029>. Acesso em: 07 jun. 2023.

MUBASHAR, A. *et al.* Moisture absorption–desorption effects in adhesive joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v.29, p.751-760, 2009. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.05.001>. Acesso em 06 abr. 2023.

NETO, L.F; PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

NÚÑEZ, V. R. G. **Destacamento de óleo em um meio poroso através de injeção de emulsões óleo-em-água: análise de fluxo linear**. 2007. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

OLIVA, H. N. P. **Estudo de adesivo epóxi reforçado com nanotubo de carbono e comparação para juntas coladas, rebitadas e híbridas**. 2016. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânicas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

OSNES, H; MCGEORGE, D. Experimental and analytical strength analysis of double-lap joints for marine applications. **Composites Part B: Engineering**, Oslo, v.40, n.1, p.29-40, 2009. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.07.002>. Acesso em: 01 mar. 2021.

PACKHAM, D.E. **Handbook of Adhesion**. 2. ed. Chichester: Wiley, 2005.

PARK, S.; ROY, R. Strength and failure modes of surface treated CFRP secondary bonded single lap joints in static and fatigue tensile loading regimes. **Composites Part A: Applied**

Science and Manufacturing, Oxford, v. 134, p. 105897, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105897>. Acesso em: 28 set. 2022.

PEARSON, E.S.; HARTLEY, H.O. **Biometrika Tables for Statisticians**. Cambridge: University Press, 1972.

PILKEY, W.D. **Peterson's Stress Concentration Factors**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

POCIUS, A.V. **Adhesion and Adhesives Technology: an introduction**. 2. ed. Munique: Hanser Publishers, 2002.

QUAN, D. *et al.* Significantly enhanced structural integrity of adhesively bonded PPS and PEEK composite joints by rapidly UV-irradiating the substrates. **Composites Science and Technology**, Barking, v.199, n.108358, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108358>. Acesso em 14 mai. 2022.

SALEH, M.N. *et al.* On the influence of the adhesive and the adherend ductility on mode I fracture characterization of thick adhesively-bonded joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v.115, n.103123, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103123>. Acesso em 10 set. 2022.

SANDER, S. *et al.* Methodology for the systematic investigation of the hygrothermal-mechanical behavior of a structural epoxy. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v.113, n.103072, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.103072>. Acesso em: 06 abr. 2023.

SANTOS, D. J. *et al.* Polymeric materials characterization and modeling. **Comprehensive Materials Processing**, Oxford, v. 2, p.37-63, 2014. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/b978-0-08-096532-1.00205-3>. Acesso em 21 out. 2022.

SANTOS, L.F.P. **Processamento e caracterização de compósitos termoplásticos multifuncionais reforçados com fibras de carbono e buckypapers de nanotubos de carbono**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá, 2021.

SETVATI, M. R. *et al.* A Review on composite material for offshore structure. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARTIC ENGINEERING*, 33., 2014, San Francisco. **Anais [...]**. San Francisco: OMAE, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/OMAE2014-23542>. Acesso em: 25 jan. 2021.

SHISHESAZ, M.; REZA, A. The effect of viscoelasticity of adhesives on shear stress distribution in a double-lap joint using analytical method. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Utrecht, v.27, n.20, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01694243.2013.769085>. Acesso em 27 abr. 2023.

SILVA, L. F. M.; ÖCHSNER, A.; ADAMS, R. D. **Handbook of adhesion technology**. 2. ed. Berlim: Springer. 2008.

SOLVAY. FM® 300-2 film adhesive. **Technical data sheet**. Solvay SA; 2017

SOLVAY. EF0321 Part A epoxy resin. **Chemical product safety data sheet**. Solvay SA; 2021.

SOLVAY. EF0321 Part B hardener. **Chemical product safety data sheet**. Solvay SA; 2021.

SRIVASTAVA, V. K. *et al.* Fracture behavior of adhesive bonded carbon fabric composite plates with nano materials filled polymer matrix under DCB, ENF and SLS tests. **Engineering Fracture Mechanics**, New York, v. 202, p.275-287, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.09.030>. Acesso em 28 jan. 2021.

SUN, L. *et al.* Experimental and numerical investigations of adhesively bonded CFRP single lap joints subjected to tensile loads. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v.95, n.102402, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102402>. Acesso em 18 set. 2022.

TAUHEED, M.; DATLA, N. Characterization and prediction of hygrothermally aged CFRP adhesive joint subjected to mode II load. **Composites Part C: Open Access**, [s.l.], v.11, n.100357, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2023.100357>. Acesso em 17 mai. 2023.

UMAR, M. *et al.* Thermo gravimetric analysis (TGA) of PA6/G and PA6/GNP composites using two processing streams. **Journal Of King Saud University – Engineering Sciences**, Arábia Saudita, v. 34, p.77-87, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.09.003>. Acesso em: 08 set. 2022.

WEI, X. *et al.* Fracture failure prediction for composite adhesively bonded double lap joints by an experiment-based approach. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Oxford, v.114, p.103-110, 2022.

WHITE, C.C.; TAN, K.; WOLF, A.; CARBARY, L. Advances in structural silicone adhesives. **Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies**, Cambridge, v.1, p.66-95, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103110>. Acesso em 11 set. 2022.

XIE, M. *et al.* A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis. **Thermochimica Acta**, Birmingham, v. 487, p.8-17, 2009. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.tca.2009.01.001>. Acesso em 08 set. 2022.

YANG, G. *et al.* The influence of surface treatment on the tensile properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites-bonded joints. **Composites Part B: Engineering**, Essex, v.160, p.446-456, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.095>. Acesso em: 20 ago. 2022.

ZHOU, J.; LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. **Polymer**, London, v.40, n.20, p.5505-5512, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00790-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00790-3). Acesso em 26 jan. 2021.

ZHOU, J.; LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. **Polymer**, London, v.40, n.20, p.5513-5522, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00791-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00791-5). Acesso em 27 jan. 2021.