



Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Thiago de Sousa Goveia

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA REFORÇO DE ADESIVO EPÓXI E
MODELAGEM COMPUTACIONAL DA JUNTA ESTRUTURAL APRIMORADA**

Timóteo-MG

Outubro de 2023

Thiago de Sousa Goveia

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA REFORÇO DE ADESIVO EPÓXI E
MODELAGEM COMPUTACIONAL DA JUNTA ESTRUTURAL APRIMORADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na linha de pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Almir Silva Neto

Timóteo-MG

Outubro de 2023

Goveia, Thiago de Sousa
G721s Síntese de óxido de grafeno para reforço de adesivo epóxi e
 modelagem computacional da junta estrutural aprimorada / Thiago de
 Sousa Goveia. – 2023.
 148 f. : il.
 Orientador: Sidney Nicodemos da Silva.
 Coorientador: Almir Silva Neto
 Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
 Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia de Materiais, Timóteo, 2023.
 Bibliografia.

1. Óxido de grafeno. 2. Resinas epóxi 3. Método dos elementos
finitos. 4. Juntas (Engenharia). I. Silva, Sidney Nicodemos. II. Silva
Neto, Almir. III. Título

CDU: 620.1-039.7



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS - NS



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 62/2023 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.055763/2023-63

Belo Horizonte-MG, 09 de novembro de 2023.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA REFORÇO DE ADESIVO EPÓXI E MODELAGEM
COMPUTACIONAL DA JUNTA ESTRUTURAL APRIMORADA*

Autor: Thiago de Sousa Goveia

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 10 de novembro de 2023 esta Dissertação:

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Almir Silva Neto (COORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.^a Dr.^a Mirela de Castro Santos (EXAMINADORA INTERNA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais ? CEFET-MG

Prof. Dr. Antônio Ferreira Ávila (EXAMINADOR EXTERNO)
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

(Assinado digitalmente em 22/11/2023 19:13)

ALMIR SILVA NETO
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLÓGICO
DMQTM (11.63.04)
Matrícula: ###361#1

(Assinado digitalmente em 22/11/2023 09:13)

MIRELA DE CASTRO SANTOS
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLÓGICO
CAATM (11.63.01)
Matrícula: ###677#7

(Assinado digitalmente em 22/11/2023 22:50)

SIDNEY NICODEMOS DA SILVA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLÓGICO
DF (11.56.10)
Matrícula: ###199#7

(Assinado digitalmente em 21/11/2023 12:45)

ANTONIO FERREIRA AVILA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.296-##

Visualize o documento original em <https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número:
62, ano: **2023**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **09/11/2023** e o código de
verificação: **398228be08**

*Dedico este trabalho a todos que amam o ensino
e àquelas com quem tanto aprendo:
minha mãe, Terezinha e
minha noiva Rhaynara.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde e alegria de viver.

À minha mãe, Terezinha, pelo apoio incondicional, carinho, dedicação e cuidado ao longo de toda esta jornada.

À minha noiva, Rhaynara, pelo incentivo, companheirismo e por ser meu ponto de equilíbrio e segurança nos momentos mais difíceis.

Ao meu pai João e à toda a minha família, Thaís, Jean, Jhoe, Glória e Udson, por me apoiarem e por deixarem os meus dias mais felizes.

Ao CEFET-MG pelo fomento educacional, cultural, humano e financeiro durante toda a minha jornada acadêmica.

Aos professores orientadores, Sidney Nicodemos e Almir Silva Neto, pela confiança dedicada a mim e pelo conhecimento compartilhado comigo.

À Luana Dias, coordenadora do GLAB-TM, pela solicitude e competência em me orientar e auxiliar na condução dos experimentos.

Ao professor Matheus Mello do DMQ-TM e aos alunos Alex Junio e Celline Ferreira do curso de Engenharia metalúrgica, que gentilmente me auxiliaram no ensaio de microdureza Vickers.

Ao professor e técnico do GLAB-TM, Igor Klaus, pelas valiosas ideias trocadas sobre a vida, ensino e pesquisa.

Aos professores, técnicos e doutorandos que com muita paciência e prontidão me auxiliaram nas caracterizações dos nanomateriais: Jorge Wanderson do DEMAT/CEFET-MG, Tiago Marcel, Jeferson Gomes e Vanessa Gonçalves do PMBqBM/UFJF, Vânia Rodrigues, Ana Paula Moreira, Mariana de Castro e Natália Rocha do NanoLab/UFOP.

À Hexo Graphene pelo fornecimento do grafeno utilizado neste trabalho.

À mestranda Juliana Sofia e ao professor Fernando Castro que prontamente me auxiliaram na compreensão e execução da rota de síntese do óxido de grafeno.

Aos meus professores, e agora colegas de trabalho, Odilon Corrêa, Viviane Cota, Lucas Pantuza, Maurílio Alves e Márcia Valéria pelo apoio e palavras de incentivo.

Aos meus alunos, pela paciência e compreensão nos momentos conturbados.

*“Pois o Todo-poderoso fez grandes coisas em meu favor.
Seu nome é santo e sua misericórdia perdura de geração em geração,
para aqueles que o temem.”
Magnificat, cântico de Maria (Lucas 1.49,50)*

RESUMO

Em relação ao uso de parafusos e rebites, a utilização de adesivos para a união de estruturas de chapa proporciona uma maior área para a distribuição das tensões, redução no peso total da estrutura, melhor absorção de impacto, aumento da vida em fadiga e, no caso de compósitos laminados, preservação das fibras. O Óxido de Grafeno (GO) é um nanomaterial promissor para o reforço de adesivos estruturais, visto que é capaz de imprimir ótimas propriedades em matrizes poliméricas, é solúvel em meios polares e possui bom custo-benefício, pois pode ser produzido em escala por meio de uma rota simples. No caso de juntas adesivas, no entanto, apenas a melhoria das propriedades do adesivo não é garantia de aumento no desempenho da estrutura. Sabe-se que adesivos mais resistentes tendem a ser menos eficientes na distribuição de tensões nas extremidades da sobreposição, o que demanda uma modificação de projeto para acomodar os picos de tensão nessas regiões. Diante deste cenário, o presente trabalho investiga o potencial do GO, sintetizado por uma rota alternativa do CEFET-MG, como material de reforço em um adesivo epóxi e avalia as possibilidades de modificações no projeto da junta a fim de redistribuir as tensões concentradas. Neste trabalho, o GO foi sintetizado a partir da reação de grafite, HNO_3 , $KMnO_4$, H_2O_2 e água, e caracterizado por meio de MEV-EDS, DRX e FTIR. A dispersão na resina foi feita por polimerização *in-situ* com mistura manual e o adesivo curado foi ensaiado por tração e microdureza Vickers. O estudo da distribuição de tensões nos diferentes projetos de junta (com chanfro no aderente, filete no adesivo e combinação de adesivos rígidos e flexíveis) foi conduzido a partir da implementação de modelos de elementos finitos utilizando a biblioteca `deal.II` e o componente `pyMAPDL`. O GO sintetizado apresentou grau de oxidação com razão C/O igual a 2,5, sem adsorção de óxido de manganês. Apesar de uma aparente redução na densidade, o compósito de epóxi apresentou uma melhoria 56% na resistência à tração. A modelagem por elementos finitos, mostrou que a sinergia entre materiais e geometria da junta é um fator crucial na distribuições de tensões, praticamente extinguindo a tensão de delaminação na sobreposição, a qual foi de 160MPa para 110kPa.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno, Adesivo epóxi, *Single Lap Joint*, Método dos Elementos Finitos.

ABSTRACT

Compared to the use of bolts and rivets, joining sheet metal structures with adhesive provides greater area for stress distribution, total structure weight reduction, better impact absorption, increased fatigue life and the fibers preservation in the case of laminated composites. Graphene Oxide (GO) is a promising nanomaterial for reinforcing structural adhesives, due to its ability to enhance the properties of polymeric matrices, is soluble in polar media and is cost-effective, as it can be easily produced on a large scale using a simple process. However, in the case of adhesive joints, simply enhancing adhesive properties does not guarantee improved structural performance. It is known that more strong adhesives tend to be less efficient in distributing stress at the overlap ends, which requires a design modification to accommodate stress peaks in these regions. In this scenario, the present work investigates the potential of GO, synthesized by an alternative route from CEFET-MG, as a reinforcing material for an epoxy adhesive and evaluates the possibilities of joint design modifications in order to redistribute the concentrated stresses. In this work, GO was synthesized from the reaction of graphite, HNO_3 , $KMnO_4$, H_2O_2 and water, and characterized using SEM-EDS, XRD and FTIR. The dispersion in the resin was achieved through *in-situ* polymerization with manual mixing and the cured adhesive was submitted to tensile and Vickers microhardness tests. The study of stress distribution in different joint designs (with chamfer in the adherend, adhesive spew-fillet and rigid and flexible adhesives combined) was conducted through finite element models implemented using the `deal.II` library and the `pyMAPDL` component. The synthesized GO showed an oxidation degree with a C/O ratio of 2.5, without manganese oxide adsorption. Despite an apparent reduction in density, the epoxy composite exhibited a 56% improvement in tensile strength. The finite element modeling showed that the synergy between materials and joint geometry is a crucial factor in stress distribution, practically eliminating the delamination stress in the overlap, which reduced from 160MPa to 110kPa.

Keywords: Graphene Oxide (GO), epoxy adhesive, Single Lap Joint (SLJ), Finite Element Method (FEM).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – <i>Single lap joint</i>	30
Figura 2 – Quatro tipos básicos de carregamento em juntas adesivas	30
Figura 3 – Distorção causada pela aplicação de uma carga moderada	31
Figura 4 – Tipos de juntas: (a) <i>Single lap</i> , (b) <i>Double lap</i> , (c) de topo com um contra-forte, e (d) de topo com dois contrafortes.	31
Figura 5 – Comparação das tensões entre modelos matemáticos e de elementos finitos	32
Figura 6 – Modificações localizadas: (a) Chanfro no aderente, (b) Filete no no adesivo, (c) Filete radial no adesivo, (d) adesivos combinados . . .	33
Figura 7 – Fases de produção do GO. As linhas tracejadas representam grupos funcionais	36
Figura 8 – Classificação dos materiais bidimensionais de carbono de acordo com o número de camadas, grau de oxidação e dimensão lateral . .	40
Figura 9 – Uma versão simplificada do modelo estrutural Lerf–Klinowski. As lâminas de GO contêm epóxidos e álcoois terciários nos planos basais e grupos carboxila e hidroxila nas terminações	41
Figura 10 – Configuração do PVC	47
Figura 11 – Grafite passante (direita) e não passante (esquerda) em uma peneira de 270mesh (53 μ m)	51
Figura 12 – Liberação de gases durante a adição de $KMnO_4$	52
Figura 13 – Ciclo 1: (a) Separação de fases após a decantação (b) pH da fase ácida.	54
Figura 14 – Ciclo 2: (a) Início da decantação após 10 minutos da adição da água (b) pH da fase ácida.	54
Figura 15 – Ciclo 4: (a) Decantação após 4, 6 e 21 horas (b) pH da fase ácida .	54
Figura 16 – Ciclo 6 - (a) Separação das fases após 27 e 57 horas de decantação (b) pH da fase ácida	55
Figura 17 – Ciclo 7: (a) pH final (b) Aspecto do material decantado	55

Figura 18 – Ciclo 7: (a) Misturador de alto cisalhamento (b) Material após centrifugação	56
Figura 19 – MEV de GO em (a) fita de carbono (b) <i>wafer</i> de silício	57
Figura 20 – Difractogramas de diferentes amostras de GO obtido pela intercalação do grafite por (a) H_2SO_4 (b) $H_2SO_4 + HNO_3$	58
Figura 21 – Espectrogramas FTIR de GO: (a) Identificação das regiões características (Indicação da absorbância) (b) Inferência de alguns grupos/vibrações na região de “impressão digital” (Indicação da transmissão)	60
Figura 22 – Adesivo Sikadur [®] 32 Gel (a) embalagem do sistema epóxi (b) Aspecto superficial das partes A e B.	62
Figura 23 – Fabricação dos moldes (a) Modelo (b) Moldagem do silicone	62
Figura 24 – Preparo do adesivo sem reforço (a) Itens descartáveis (b) Desgaseificação	63
Figura 25 – Presença de macrobolhas no adesivo curado (a) Bolhas superficiais (b) Bolhas superficiais e internas	65
Figura 26 – Técnicas para remoção de bolhas (a) Inclinação do molde com impacto para deslocamento do material (b) Desgaseificação do adesivo no molde	66
Figura 27 – CP curado após desgaseificação em molde	66
Figura 28 – Microscopia óptica da superfície do adesivo mostrando a formação de microbolhas. Ampliação de 400 vezes.	67
Figura 29 – Evolução da resistência à tração de uma resina epóxi de acordo com o tempo e temperatura de cura	68
Figura 30 – Variação da resistência à compressão do Sikadur [®] 32 Gel	69
Figura 31 – Máquina Universal de ensaios: (a) Vista geral do equipamento (b) Detalhe da montagem da célula de carga, garras e corpo de prova	70
Figura 32 – Correções feitas no ImageJ: (a) Valores de força e deslocamento (b) medição da área fraturada sem os vazios	70
Figura 33 – Interface gráfica do Mechanical e pós-processamento de uma SLJ	74
Figura 34 – Aplicação customizada para a simulação de SLJ (a) Parametrização via prompt (b) Visualização dos deslocamentos no Glance	75

Figura 35 – Elementos SOLID186 e SOLID185	76
Figura 36 – Arquitetura em 2 camadas com as principais tecnologias utilizadas .	76
Figura 37 – Imagens de MEV e DRX do grafite precursor	78
Figura 38 – Imagens de MEV e DRX do grafeno comercial	79
Figura 39 – GO-A (400x): Placas recobertas com clusters de nanoflores de MnO_2	80
Figura 40 – GO-B (400x): Placas recobertas com clusters de nanoflores de MnO_2	81
Figura 41 – Imagem duas nanoflores de MnO_2 obtida por microscopia eletrônica de transmissão	81
Figura 42 – GO-C (400x): Galerias entre placas	83
Figura 43 – GO-A (1500x): Aspecto empoeirado desorganização dos clusters de MnO_2	83
Figura 44 – GO-B (1500x): Cobertura compostos de Mn e trincas	84
Figura 45 – GO-C (1500x): Placas de GO esfoliadas e curvadas, com o aspecto de pétalas de rosa	85
Figura 46 – GO-A (3000x): Nanoplacas isoladas	85
Figura 47 – GO-B (3000x): Camadas não esfoliadas	86
Figura 48 – GO-C (3000x): Camadas expandidas e exfoliadas	87
Figura 49 – Composição química de duas regiões do GO-3 com aspectos distintos	88
Figura 50 – Comparação dos difratogramas as amostras de GO	89
Figura 51 – Representação das fases de produção do GO em HNO_3 . As linhas tracejadas representam grupos funcionais	90
Figura 52 – Comparação dos espectros infravermelhos das amostras de GO . . .	91
Figura 53 – Áreas fraturadas. Fundo verde: reforço de grafeno. Fundo amarelo: Adesivo puro. Fundo vermelho: diferentes reforços e processos de fabricação	93
Figura 54 – Curvas de Tensão x Deformação dos adesivos, sem considerar o fator de correção associado ao tempo de cura	95
Figura 55 – Média das tensões e desvio padrão	97
Figura 56 – Média das tensões com a correção devido ao tempo de cura	98
Figura 57 – Impressão do penetrador do microdurômetro. Ampliação de 400 vezes	99
Figura 58 – Comparação dos menores e maiores valores de σ_y	100
Figura 59 – Tela de parametrização do modelo	102

Figura 60 – Execução simultânea de um modelo com *spew fillet* e outro com chanfro no aderente 103

Figura 61 – Principais características e premissas dos modelos de juntas coladas propostos entre 1938 e 2000. 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens dos adesivos estruturais poliméricos (CAL- LISTER; RETHWISCH, 2009; PETRIE, 2007)	27
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens das resinas epóxi como adesivos estrutu- rais (BAUER; CORLEY, 1989; GOULDING, 2003)	29
Tabela 3 – Reagentes utilizados na síntese dos 3 produtos analisados	50
Tabela 4 – Descrição dos ciclos de lavagem da síntese 1	53
Tabela 5 – Informações gerais do sistema Sikadur® 32 Gel	61
Tabela 6 – Quantidade dos reagentes para a síntese do nanocompósito	64
Tabela 7 – Propriedades mecânicas dos adesivos	72
Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos aderentes	72
Tabela 9 – Impacto da velocidade de mistura na concentração elementar de <i>Mn</i>	82
Tabela 10 – Composição percentual em massa (% p/p) dos óxidos de grafeno	87
Tabela 11 – Parâmetros Identificados a partir do DRX. O * indica um <i>outlier</i>	89
Tabela 12 – Compilação dos resultados do ensaio de tração	94
Tabela 13 – Média e desvio padrão de cada grupo (população) de CPs	97
Tabela 14 – Configurações com as menores tensões σ_y	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APDL	<i>Ansys Parametric Design Language</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CFRP	<i>Carbon Fiber Reinforced Polymer</i>
CNF	<i>Carbon Nanofiber</i>
CNT	<i>Carbon Nanotube</i>
CP	Corpo de Prova
CZM	<i>Cohesive Zone Model</i>
DCC-TM	<i>Departamento de Computação e Construção do campus de Timóteo</i>
DEMAT	Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG
DMQ-TM	Departamento de Metalurgia e Química do campus de Timóteo
DRX	Difração de raios X
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray spectroscopy</i>
EDP	Equação Diferencial Parcial
EG	<i>Expanded Graphite</i>
EPI	Equipamento de Proteção Individual
FGA	<i>Functionally Graded Adhesive</i>
FEA	<i>Finite Element Analysis</i>
FEM	<i>Finite Element Method</i>
FRP	<i>Fibre-Reinforced Plastic</i>
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
GIC	<i>Graphite Intercalation Compounds</i>
GNP	<i>Graphene Nanoplatelets</i>
GO	<i>Graphene Oxide</i>
GRP	<i>Glass Reinforced Plastic</i>
LABCM	Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MUE	Máquina Universal de Ensaio
MWCNT	<i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i>
RGO	<i>Reduced Graphene Oxide</i>
SLJ	<i>Single Lap Joint</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3	ESTADO DA ARTE	22
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
4.1	Juntas estruturais adesivas	26
4.1.1	Resinas epóxi como adesivos estruturais	28
4.1.2	Projeto de juntas adesivas do tipo <i>Single Lap</i> (SLJ)	29
4.1.3	Aprimoramento das propriedades mecânicas por meio de cargas e aditivos	32
4.2	Óxido de Grafeno	34
4.2.1	Síntese do GO	35
4.2.2	Estrutura e composição química do GO	39
4.2.3	Uso do ácido nítrico como intercalante	42
4.3	Modelagem computacional de materiais e simulação mecânica	42
4.3.1	Material linear elástico	43
4.3.2	Problema de Valor de Contorno	45
4.3.3	PVC – Resistência ao cisalhamento aparente	46
4.3.4	Pipeline do desenvolvimento da simulação	48
5	MATERIAIS E MÉTODOS	49
5.1	Síntese do GO	49
5.1.1	Execução da rota	50
5.1.2	Esfoliação mecânica	55
5.1.3	Secagem	56
5.2	Caracterização físico-química do GO	56
5.2.1	MEV e EDS	57

5.2.2	DRX	58
5.2.3	FTIR	59
5.3	Fabricação dos Corpos de Prova (CP)	60
5.3.1	Adesivo Sikadur® 32 Gel	60
5.3.2	Preparo dos moldes	62
5.3.3	Preparo do adesivo sem reforço	63
5.3.4	Preparo do adesivo com reforço	64
5.3.5	Moldagem dos CPs	65
5.3.6	Cura dos CPs	67
5.4	Ensaio de resistência à tração e microdureza	69
5.5	Modelagem computacional	71
5.5.1	Definição dos casos de teste	71
5.5.2	Modelagem com deal.II e Gmsh	72
5.5.3	Modelagem com pyMAPDL	73
5.5.4	Implementação da aplicação web	75
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
6.1	Caracterizações físico-químicas	77
6.1.1	Grafite precursor	77
6.1.2	Grafeno HP50 Powder	77
6.1.3	Óxido de Grafeno	79
6.1.3.1	MEV: Ampliação de 400 vezes	80
6.1.3.2	MEV: Ampliação de 1500 vezes	82
6.1.3.3	MEV: Ampliação de 3000 vezes	86
6.1.3.4	EDS	86
6.1.3.5	DRX	88
6.1.3.6	FTIR	90
6.2	Ensaio de resistência à tração e microdureza Vickers	92
6.3	Simulação computacional	99
7	CONCLUSÃO	104
8	RELEVÂNCIA E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106

REFERÊNCIAS	107
 ANEXOS	 116
ANEXO A – MODELOS TEÓRICOS	117
ANEXO B – FICHA TÉCNICA DO SIKADUR® 32 GEL	118
ANEXO C – FICHA DE DADOS DO GRAFENO HP50 POWDER .	121
ANEXO D – ARTIGO: INVESTIGATION OF THE SYNERGISTIC EF- FECT OF MATERIALS AND GEOMETRY ON STRESS DISTRIBUTION IN BRITTLE ADHESIVE JOINTS SUB- MITTED TO LAP-SHEAR TEST	126
ANEXO E – MODIFICAÇÕES NO PROJETO DE JUNTAS ADESIVAS	148

1 INTRODUÇÃO

Uma forma de união conveniente entre duas estruturas de chapa é por meio da disposição de uma sobre a outra, formando uma única área de sobreposição, na qual são aplicados parafusos, rebites, solda ou adesivos para a fixação das duas partes. Este tipo de montagem de sobreposição simples (*Single Lap Joint* - SLJ) possui baixo custo de fabricação, manutenção e inspeção e é largamente utilizada na indústria (Da Silva, 2018).

A utilização de adesivos poliméricos na junção destas estruturas possui algumas vantagens em relação aos outros mecanismos de fixação, isto é, parafusos, rebites e solda. A junção adesiva provê uma área maior para a distribuição das tensões, leva a uma redução no peso total da estrutura, é mais eficiente na absorção de impacto e contribui para o aumento da vida em fadiga (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). No caso de aderentes de plástico reforçado por fibras (*Fibre-Reinforced Plastic* - FRP), a junção adesiva é a mais adequada, pois nestes materiais, a inclusão de furos e rasgos promove o rompimento das fibras e o descolamento destas, o que favorece a nucleação e propagação de trincas (Silva Neto; DIAS; ÁVILA, 2015).

Apesar das vantagens e da aplicabilidade de adesivos estruturais, que vai da fabricação de compósitos para a fuselagem em aeronaves (Silvio Luiz Francisco Osório, 2018) até a produção de biocimentos para a união de tecido ósseo (MADUREIRA, 2019), seu uso em larga escala ainda é objeto de estudo, principalmente devido à dificuldade de previsão de seu comportamento, e portanto à dificuldade de certificação junto aos órgãos regulamentadores (LÖBEL et al., 2016).

Nos últimos anos, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos tanto na área de mecânica estrutural quanto na área de seleção, processamento e caracterização de materiais visando o aprimoramento das propriedades mecânicas de juntas adesivas e assim o aumento de sua confiabilidade. Dois tipos de estratégias têm sido investigadas de forma recorrente: uma por meio do aumento da resistência mecânica e outra por meio do aumento da tenacidade à fratura. Do ponto de vista prático, o resultado da primeira estratégia pode ser interpretado como um aumento no fator de segurança do projeto e o da segunda como meios de contenção ou desaceleração do descolamento

para se evitar falhas catastróficas (MALONEY; FLECK, 2019).

Tendo como objetivo melhorar a resistência mecânica da junta, pode ser incorporada uma fase de reforço no adesivo polimérico por meio da adição de nanomateriais (MALUCELLI; MARIANI, 2016). Embora este tipo de modificação seja relativamente simples, se comparada à modificações nos aderentes, por exemplo, a melhoria das propriedades depende sobretudo da boa distribuição e dispersão das nanopartículas na resina, para que se obtenha uma transferência de carga efetiva entre matriz e reforço e se elimine aglomerados que formam pontos de concentração de tensões (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009). Os nanomateriais de carbono se destacam como material de reforço devido às suas excelentes propriedades, sendo necessária uma quantidade muito pequena (geralmente menos de 1% em massa) para se obter uma melhoria significativa nas propriedades do compósito. O óxido de grafeno (*Graphene Oxide* - GO) é um destes nanomateriais, o qual é obtido a partir da oxidação do grafite.

Embora a descoberta do GO remonte a 1855 por Brodie, um novo interesse na comunidade científica surgiu a partir de 2004, após o isolamento de lâminas de grafeno por Novoselov e Geim (LERF, 2017). A princípio, esse interesse ocorreu porque o GO é o precursor do Óxido de Grafeno Reduzido (*Reduced Graphene Oxide* - RGO), um material que em muitos aspectos é semelhante ao grafeno “ideal”. No entanto, o GO por si só, em decorrência de sua composição e estrutura, mostrou-se um material interessante para o reforço em compósitos poliméricos. O GO é um nanomaterial bidimensional de carbono que possui grupos funcionais oxigenados ligados em ambos os lados do seu plano basal e nas suas extremidades (DIMIEV, 2017). Tais grupos modificam a rede hexagonal do grafite precursor e devido a essa nova estrutura, o GO possui propriedades diferentes do grafeno e do RGO: é isolante e hidrofílico, enquanto o grafeno e o RGO são condutores e hidrofóbicos. Como o GO é altamente dispersível em líquidos polares (água, etanol, acetona, etc.) e resinas poliméricas (epóxi, poliuretano, etc.), ele pode ser facilmente usado para reforçar diferentes materiais em muitas aplicações (TRIKKALLOTIS et al., 2021). Em relação ao grafeno, o GO possui ainda a vantagem comercial de ter uma boa relação de custo-benefício, já que pode ser produzido em grande escala (MYLVAGANAM; ZHANG, 2016).

A partir do estudo do comportamento de uma SLJ por meio de modelos analíticos, observa-se que além do reforço do adesivo, modificações localizadas também

podem ser realizadas no projeto a fim de se reduzir os picos de tensão, causados pela rotação da junta durante o carregamento (RODRÍGUEZ; SOLLERO; RODRIGUES, 2011), e assim, promover o aumento da resistência mecânica. Dentre as modificações localizadas pode-se citar a inclusão de chanfros (VALENTE et al., 2020) e entalhes (HACISALIHOGU; AKPINAR, 2022) nos aderentes, a conformação do excesso do adesivo (também chamado filete ou *spew fillet*) (RAMASWAMY et al., 2022) e a utilização de adesivos híbridos (LÖBEL et al., 2016). Uma vez que a geometria deixa de ser trivial com a implementação dessas modificações, torna-se necessária a adoção de métodos numéricos, como o Método dos Elementos Finitos (*Finite Element Method* - FEM) para se avaliar a distribuição das tensões na nova configuração (ADAMS; WAKE, 1986).

A Análise por Elementos Finitos (*Finite Element Analysis* - FEA) é uma técnica comumente adotada em diferentes áreas da engenharia para se resolver e analisar problemas de valor de contorno (PVC) modelados por equações diferenciais parciais (EDP). Tal solução computacional é disponibilizada por meio de pacotes de software, os quais podem ser proprietários ou gratuitos, ou ainda por meio de bibliotecas de programação. Os softwares proprietários, como ANSYS (2021), ABAQUS (2021), AutoDesk (2021) e COMSOL (2021), são pagos e podem possuir versões limitadas gratuitas. Dentre as soluções totalmente gratuitas, pode-se citar o Elmer (2021) e o OneLAB (2021) com interface gráfica e deal.II (2021), FEniCS (2021) e FreeFEM (2021) como bibliotecas.

Apesar da adoção de FEA ser facilitada pela diversidade de opções disponíveis, ainda há uma dificuldade associada à curva de aprendizado da ferramenta e ao processo de modelagem em si, isto é, o entendimento físico do problema e o pensamento computacional para descrevê-lo. Torna-se necessário portanto, o desenvolvimento de aplicações de alto nível (*plug-and-play*), que abstraíam os detalhes técnicos de implementação e possibilitem a modelagem e análise de um problema específico de forma parametrizada. Nos últimos anos este tipo de solução tem sido estrategicamente possibilitada pelas grandes empresas de simulação, por meio de produtos como o COMSOL Compiler (2023) e o PyAnsys (2023).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar Óxido de Grafeno (GO) por meio de uma rota alternativa, caracterizá-lo e avaliar o seu potencial como material de reforço para adesivos epóxi, tendo com métrica de desempenho a resistência à tração.

2.2 Objetivos específicos

- Documentar a rota alternativa em desenvolvimento no CEFET-MG destinada à síntese de óxido de grafeno a partir da esfoliação química do grafite em HNO_3 ;
- Apresentar uma análise comparativa das propriedades do material sintetizado pela rota proposta em relação às propriedades dos materiais obtidos pela rota original, utilizados por Silva (2021) e Madureira (2019);
- Comparar o desempenho dos nanocompósitos reforçados com os materiais sintetizados e com o grafeno HP50 Powder da Hexo Graphene;
- Avaliar por meio de modelagem computacional, projetos alternativos de juntas *single lap* capazes de aprimorar o desempenho da junta, contrabalanceando os efeitos danosos relacionados ao uso de adesivos mais rígidos.

3 ESTADO DA ARTE

Os nanomateriais de carbono se destacam como materiais de reforço devido às suas excelentes propriedades e à diversidade de tipos, dos quais pode-se citar: nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes* - CNT), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotube* - MWCNT), nanofibras de carbono (*Carbon Nanofibers* - CNF), fulereno, composto intercalado de grafite (*Graphite Intercalation Compound* - GIC), grafite expandido (*Expanded Graphite* - EG), óxido de grafite, nanolamelas de grafeno (*Graphene Nanoplatelets* - GNP), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO). A seguir são apresentados trabalhos que aplicam diferentes nanomateriais de carbono como reforço em adesivos estruturais.

Eqra, Moghim e Eqra (2021) fazem o reforço de uma resina epóxi com 0,3% e 0,5% *p/p* de GO e obtiveram um aumento de 11,5% na resistência à tração e de 5,8% na resistência à flexão. Bali e Topkaya (2022) investigam a resistência ao cisalhamento em regime de fadiga de uma junta com adesivo reforçado com 0,25% 0,5% e 1,0% em massa de GNP. As juntas com reforço de 0,5% em massa apresentaram maior vida em fadiga enquanto as com 1,0% em massa, maior resistência a uma carga estática. Scarselli et al. (2017) fazem a adição de 3% em massa de EG em um adesivo epóxi de uma junta de CFRP e obtém um ganho de 18% na resistência ao cisalhamento e de 29% no alongamento até a ruptura. Marami et al. (2016) comparam o efeito da adição de diferentes frações de RGO em resina epóxi, para a junção de aderentes de liga de alumínio. Com 0,5% em massa foi obtido um aumento de 27% na resistência ao cisalhamento. Silvio Luiz Francisco Osório (2018) faz a comparação do desempenho mecânico, elétrico e térmico de resinas epóxi reforçadas MWCNT e grafeno, em concentrações de 0,1%, 0,3% e 0,5% em massa. Os compósitos com 0,5% de grafeno apresentaram um aumento de 120% na resistência à tração e de mais de 100% na tenacidade, o que levou à mudança de comportamento do material, de frágil para dúctil. Liu et al. (2022) estudam o efeito da combinação MWCNTs e GO em diferentes proporções, na melhoria da tenacidade à fratura interlaminar de CFRPs. Um aumento de 151,52% na tenacidade à fratura de Modo I foi obtido com a proporção 8:3 de MWCNTs:GO. Na tenacidade à fratura de Modo II, um aumento de 215,15% foi atingido com a proporção 10:1 de

nanocargas. Rao, Ouyang e Peng (2021) fazem uma análise do efeito sinérgico entre MWCNTs e GNPs na tenacidade à fratura de modo I de um adesivo epóxi. O ganho na tenacidade à fratura foi de 286% com 0,75% em massa de nanocarga híbrida em relação ao adesivo puro.

O GO utilizado neste trabalho é um material obtido por uma rota alternativa, desenvolvida originalmente no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG (DEMAT), a partir de um projeto de iniciação científica denominado “Desenvolvimento de rota alternativa para a produção de óxido de grafeno”. Embora o projeto tenha sido encerrado em 2018, a rota proposta continua em estudo no DEMAT e, a partir deste trabalho, também no Departamento de Metalurgia e Química do campus de Timóteo (DMQ-TM). A rota em questão utiliza HNO_3 como agente intercalante ao invés do H_2SO_4 da rota mais comumente utilizada (Método de Hummers).

Lee e Mahajan (2021) apresentam uma rota de síntese simplificada que utiliza carvão e HNO_3 para obter o GO. Para as três concentrações de ácido analisadas, 2, 5, e 10M, as razões C/O foram 4,1, 3,3, e 3,0, respectivamente. Para todas as três amostras as caracterizações mostram nanoplacas contendo em torno de 4 camadas de GO e um comprimento lateral variando de 300 a 700 nm. O trabalho de Rosillo-Lopez e Salzmänn (2016) apresenta uma rota que usa 9M de HNO_3 como oxidante, sem o uso associado com outros intercalantes/oxidantes como H_2SO_4 e $KMnO_4$. Ao invés de pó de grafite, esta rota utiliza eletrodos de descarga por arco relativamente defeituosos e tem como resíduo apenas uma solução de nitrato de sódio, o que torna esta rota menos agressiva ao ambiente. No trabalho de Jankovský et al. (2017) é analisada a influência da concentração de HNO_3 na oxidação, composição química e exfoliação do GO. Observou-se que as soluções com concentrações de 50%, 60% e 70% de HNO_3 levaram a materiais mais oxidados, com mais grupos carbonila e epóxi. Para estas 3 concentrações foi identificada uma distancia interplanar de 7,14 Å e o grau de oxidação médio (C/O) de 2,8. Após a redução pela adição de hidrazina a distância interplanar média passou a ser 3,54 Å. Panwar, Chatterjee e Pal (2015) comparam o GO obtido por três diferentes rotas: método de Hummers ecológico, método de Hummers modificado (MARCANO et al., 2010) e uma rota alternativa, a qual utiliza uma mistura de H_2SO_4 , HNO_3 e H_3PO_4 como intercalante/oxidante. Obteve-se como resultado um espaçamento interplanar de 8,18 Å e uma razão C/O de 2,6, ambos superiores às duas

rotas tradicionais. Panicker, Das e Sahu (2019) produzem o chamado grafeno altamente oxidado por meio de uma rota que utiliza uma mistura de H_2SO_4 e HNO_3 na proporção de 3:1 como meio ácido de intercalação. O método proposto levou apenas 3,5 horas para produzir o GO, o qual apresentou um espaçamento interplanar de 9,1 Å. Gurzęda e Krawczyk (2019) investigam a oxidação anódica do grafite em diferentes proporções de HNO_3 e H_2SO_4 , a saber 3:1, 3:2, 1:1, 2:3, e 1:3. A máxima oxidação (C/O = 2.09) e o maior espaçamento interplanar (7.92 Å) foram alcançados pela mistura com razão 3:1. Betancur et al. (2018) fazem a intercalação do grafite em uma mistura de $H_2SO_4:HNO_3$ na proporção 3:1 com hidróxido de amônia (NH_4OH), evitando o uso de reagentes perigosos como o $NaNO_3$ e $KMnO_4$ do método de Hummers. O NH_4OH reduz o GO parcialmente, levando a uma razão C/O de 4,27 e um material com espessura de 3nm, o que corresponde a 4 camadas de GO ou a 10 camadas de grafeno.

Além do reforço estrutural do adesivo, modificações podem ser realizadas no projeto de uma SLJ a fim de se redistribuir as tensões concentradas por adesivos mais rígidos e assim aumentar a resistência mecânica e/ou tenacidade à fratura. Algumas modificações locais que podem ser citadas são: conformação do *spew fillet*, inclusão de chanfros nos aderentes e uso de mais de um tipo de adesivo.

Goveia, Silva e Silva Neto (2023) avaliam por meio de FEA o efeito sinérgico entre diferentes adesivos (rígido, intermediário e flexível) e aderentes de aço, alumínio, Plástico Reforçado com Fibras de Vidro (*Glass Reinforced Plastic* - GRP) e Polímero Reforçado com Fibras de Carbono (*Carbon Fiber Reinforced Polymer* - CFRP), bem como o efeito da aplicação destes materiais em diferentes projetos da junta (com chanfro no aderente, com *spew fillet* em ângulo, *spew fillet* radial e SLJ bi-adesiva). Verificou-se que para uma determinada configuração de materiais (adesivo rígido e aderentes de CFRP, por exemplo) a inclusão do *spew-fillet* é capaz de reduzir consideravelmente a rotação na junta. Silva Neto, Dias e Ávila (2015) estudam por meio de um Modelo de Zona Coesiva (*Cohesive Zone Model* - CZM) o efeito de um *spew-fillet* radial recoberto com uma camada de compósito, que funciona como um novo caminho para a transferência de carga. Obteve-se um aumento de 161,3% na resistência ao cisalhamento aparente e uma redução de 18% nas tensões de delaminação, comparados à uma SLJ convencional. Valente et al. (2020) estudam por meio de simulação computacional e otimização geométrica, o efeito sinérgico entre o tipo do adesivo (rígido, dúctil ou alta tenacidade),

o ângulo do *spew fillet* e o ângulo dos chanfros dos aderentes. Concluiu-se que a melhor geometria para uma junta é dada em função do tipo do adesivo aplicado. O chanfro externo de $7,5^\circ$ e adesivo rígido levaram a um aumento de 54% na carga de falha. Djebbar et al. (2022) avaliam por meio de simulação por elementos finitos a combinação de diferentes ângulos de *spew fillet* e chanfro do aderente. O chanfro interno combinado com *spew fillet* triangular em ângulo de 70° levou a uma redução de 92.54% nas tensões de delaminação. No trabalho de Ejaz et al. (2018) foi feita a otimização topológica dos aderentes e a otimização de forma do *spew fillet*, por meio da variação de seu ângulo. Neste caso, o *spew fillet* contribuiu de forma casada com os chanfros externos do aderente para o aumento da resistência da junta. O ângulo ótimo encontrado foi de 35° . Ramaswamy et al. (2022) estudam o efeito da geometria do *spew fillet* na resistência de juntas com aderentes desalinhados. Foram avaliados dois tipos de filete para contornar os efeitos prejudiciais da excentricidade: um plano e outro semi-arredondado. Os ângulos de excentricidade analisados são de: $0,48^\circ$, $0,62^\circ$, $0,78^\circ$, e $0,91^\circ$, os quais são relevantes para juntas típicas em estruturas automotivas de paredes finas. A utilização de filetes assimétricos minimizou significativamente os efeitos prejudiciais da excentricidade, em todas as taxas de carregamento. As SLJs com filete reto tiveram um aumento na absorção de energia de 120% sob carga dinâmica, em relação às juntas de filete arredondado.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos necessários para a compreensão do trabalho. Na seção 4.1 é feita uma introdução sobre o uso de adesivos estruturais para a formação de juntas adesivas. Na seção 4.2 são apresentados os fundamentos da rota adotada para a síntese do GO. Na seção 4.3 é apresentado o método dos elementos finitos e os modelos de materiais.

4.1 Juntas estruturais adesivas

A utilização de adesivos poliméricos na união de estruturas possui vantagens em relação às técnicas de fixação tradicionais como parafusos, rebites e solda. A junção adesiva provê uma área maior para a distribuição das tensões, leva a uma redução no peso total da estrutura, é mais eficiente na absorção de impacto e contribui para o aumento da vida em fadiga (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). No caso de aderentes de plástico reforçado por fibras (FRP), a junção adesiva é a mais adequada, pois nestes materiais, a presença de furos e rasgos promove o rompimento das fibras e o descolamento destas, o que favorece a nucleação e propagação de trincas (Silva Neto; DIAS; ÁVILA, 2015).

A Tabela 1 apresenta algumas vantagens e desvantagens do uso de adesivos estruturais em relação aos mecanismos tradicionais de fixação:

Apesar das vantagens, a utilização de juntas adesivas em larga escala ainda é limitada, principalmente devido à dificuldade de previsão de seu comportamento, o que resulta na dificuldade de certificação destas estruturas (LÖBEL et al., 2016). Além da qualidade da adesão, relacionada principalmente à composição da interface (e interfase) entre adesivo e aderente (DRZAL, 1986), o processo de fabricação e cura (KAMON; FURUKAWA, 1986), as condições ambientais (MORGAN, 1985) e o tipo de carregamento (DUNCAN; BROUGHTON, 2004) influenciam diretamente o desempenho do adesivo na junta e portanto devem ser levados em consideração nos ensaios e simulações.

Como materiais adesivos são utilizados no cotidiano (fitas adesivas e adesivos instantâneos, por exemplo), algumas definições precisam ser estabelecidas para que

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens dos adesivos estruturais poliméricos (CALLISTER; RETHWISCH, 2009; PETRIE, 2007)

Vantagens
• Grande área para distribuição das tensões; • Redução do peso da estrutura unida; • Possibilita a união de materiais diferentes e componentes finos; • Melhor resistência à fadiga; • Amortece vibrações e absorve choque; • Possibilita o posicionamento exato dos componentes; • Atua como selante e previne corrosão galvânica entre diferentes metais.
Desvantagens
• As superfícies dos substratos devem ser tratadas e limpas; • Longos tempos de cura, calor e pressão podem ser necessários; • Um rígido processo de controle é necessário; • A inspeção do adesivo após sua aplicação é difícil; • A vida útil depende do ambiente e condições de serviço; • Limitação da temperatura máxima de serviço; • A aplicação deve levar em conta questões ambientais, de saúde e segurança; • Pode ser necessário treinamento especial.

Fonte: O autor

se tenha a correta compreensão do trabalho. As definições a seguir são embasadas nos trabalhos de Petrie (2007) e Callister e Rethwisch (2009):

- Adesivo é um material capaz de manter unidas ao menos duas superfícies e geralmente têm alta resistência à tração e ao cisalhamento;
- Adesivo estrutural é aquele cuja resistência é crítica para o sucesso da estrutura, assim sendo, a junção feita por ele deve durar o equivalente à vida útil do produto no qual foi aplicado;
- Substratos (ou aderentes) são as partes a serem unidas pelo adesivo, o qual geralmente é aplicado na forma de líquido ou pasta;
- Cura é o processo por meio do qual o adesivo passa para o estado sólido, formando assim a junta adesiva. Este processo pode ser físico ou químico. No caso de adesivos poliméricos a cura física ocorre quando há a cristalização ou a evaporação do solvente, por exemplo, e a cura química ocorre por meio de polimerização ou vulcanização;
- A interfase, localizada na superfície do aderente é uma camada de material com propriedades físicas e químicas distintas em relação ao corpo do adesivo e do aderente. Tais propriedades se devem à interação com o meio (formação de óxidos

por exemplo) e são críticas na determinação da qualidade da adesão.

Além destes conceitos, deve se ter em mente que nas juntas adesivas estão envolvidas dois tipos de força: a adesiva e a coesiva. De acordo com Petrie (2007) a força adesiva consiste na atração de duas substâncias diferentes pela existência de forças intermoleculares entre elas. Já a força coesiva envolve apenas as forças de atração intermoleculares no interior de uma mesma substância. Assim, um adesivo estrutural deve ser projetado para ter uma alta resistência coesiva e o processo de sua aplicação no substrato deve ser feito de forma a aumentar a resistência adesiva entre eles. A força adesiva pode ser de natureza mecânica e/ou química. Na adesão mecânica ocorre a penetração do adesivo nos poros e cavidades superficiais do aderente. Na adesão química a junção é feita por meio de forças intermoleculares ou ligações covalentes (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

4.1.1 Resinas epóxi como adesivos estruturais

A família de resinas epóxi consiste em produtos que vão desde líquidos de baixa viscosidade (massa molecular menor que 500) à sólidos frágeis (massa molecular superior a 3000). De uma forma geral, uma resina epóxi pode ser caracterizada como um material oligomérico que contém um ou mais grupos epóxidos por molécula. Estas resinas podem ser processadas em uma variedade de produtos úteis, como por exemplo, revestimentos protetores, adesivos e componentes estruturais, por meio da reação de reticulação entre os grupos epóxi e diferentes agentes de cura (BAUER; CORLEY, 1989).

A diversidade dos agentes de cura, sejam catalisadores ou endurecedores, é um fator que contribui para a versatilidade das resinas epóxi. De acordo com Goulding (2003), existem agentes com uma variedade de formas e tamanhos, incluindo aminas, amidas, tiois, anidridos e ácidos e bases de Lewis.

Conforme explicam Goulding (2003) e Callister e Rethwisch (2009), as propriedades do adesivo também podem ser moduladas por meio de cargas e aditivos. As cargas utilizadas em matrizes epóxi podem ser em pó ou na forma de fibras. Cargas em pó são adicionadas, por exemplo, para aumentar a viscosidade, melhorar a resistência a abrasão, propriedades elétricas, mecânicas e para o preenchimento de lacunas. Cargas fibrosas podem ser adicionadas para transmitir propriedades reológicas específicas ou

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens das resinas epóxi como adesivos estruturais (BAUER; CORLEY, 1989; GOULDING, 2003)

Vantagens
• Excelente adesão a uma variedade de substratos e reforços; • Capacidade de aderência em substratos não porosos; • Baixo encolhimento e ausência de voláteis/subprodutos durante a cura; • Excelentes propriedades mecânicas e elétricas; • Ótima resistência química e a solventes; • Estabilidade térmica e dimensional; • Boa resistência à umidade e à fadiga; • Versatilidade: múltiplos modos de cura, tipos de resina e cargas.
Desvantagens
• Necessidade da mistura de dois componentes em proporções corretas; • Sujeito à problemas de <i>pot-life</i>; • Componentes tóxicos ou irritantes; • Resistência ao calor relativamente baixa em muitos sistemas curados; • Fragilidade inerente, exigindo um projeto cuidadoso da junta; • Cura lenta em baixas temperaturas; • Necessidade de um cuidadoso preparo da superfície; • Demanda habilidade na aplicação; • Alto custo se comparado a outros termofixos.

Fonte: O autor

para reforçar o sistema, geralmente aumentando a resistência à tração e ao impacto. Os aditivos por sua vez, são produtos adicionados em níveis de 0,1 a 0,5% para modificar propriedades específicas do material. Os aditivos mais comumente usados em resinas epóxi são agentes anti-espumantes, anti-sedimentação, tixotrópicos, umectantes e promotores de adesão. Elastômeros também podem ser incluídos para melhorar a flexibilidade.

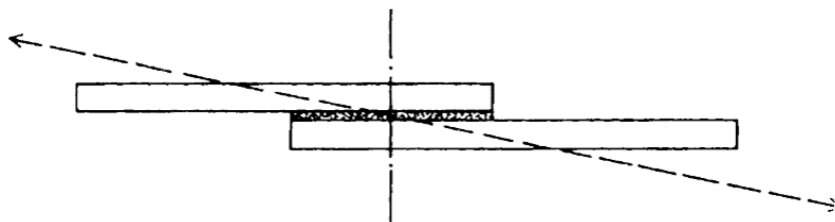
A tabela 2 apresenta algumas vantagens e desvantagens dos adesivos à base de resinas epóxi em relação a outros polímeros de engenharia:

4.1.2 Projeto de juntas adesivas do tipo *Single Lap* (SLJ)

A Figura 1 apresenta o esquema de uma junta com aderentes em sobreposição simples (ou *single lap joints*). Esta configuração de junta é a mais simples e a mais comum na indústria, devido principalmente à facilidade de fabricação, manutenção e inspeção, em relação a outros tipos de juntas (Da Silva, 2018). Alguns exemplos de aplicações são em: fuselagem de aeronaves (CHAVES; FERNANDEZ, 2016), casco de embarcações (DELZENDEHROOY et al., 2022), carroceria de automóveis (MACHADO

et al., 2018) e pás de turbinas eólicas (HUNTER-ALARCON et al., 2018). Para todas essas aplicações o adesivo deve ser resistente e apresentar uma boa tenacidade à fratura para evitar falhas catastróficas.

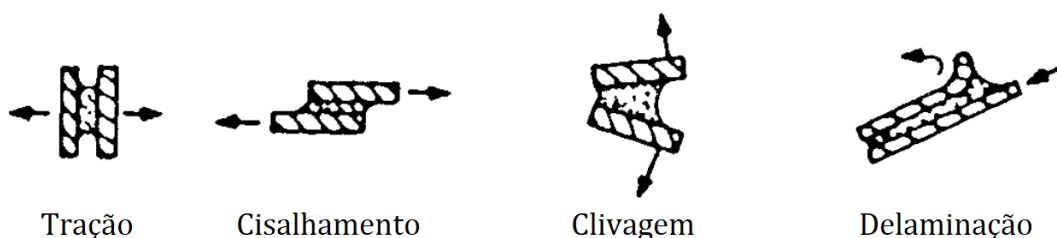
Figura 1 – *Single lap joint*



Fonte: Petrie (2007)

A Figura 2 apresenta os principais tipos de solicitações feitas a uma junta adesiva. Embora os adesivos em serviço sejam resistentes às tensões de cisalhamento e tração/compressão, eles não resistem bem às tensões normais de delaminação ou clivagem (PETRIE, 2007).

Figura 2 – Quatro tipos básicos de carregamento em juntas adesivas

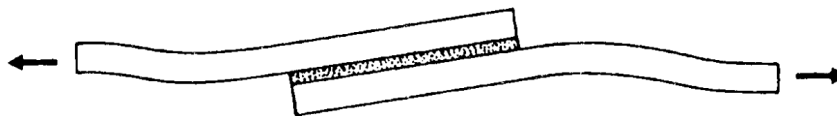


Fonte: Adaptado de Petrie (2007)

No caso das juntas *single lap*, como não há colinearidade na aplicação da carga, ocorre o surgimento de um momento fletor nas extremidades centrais dos aderentes (Figura 3), levando ao aparecimento de componentes de clivagem no adesivo. A partir da identificação deste comportamento, três tipos de modificações globais podem ser aplicadas no projeto da junta a fim de melhorar a distribuição de tensões e consequentemente as propriedades mecânicas da estrutura, como resistência e tenacidade à fratura (RODRÍGUEZ; SOLLERO; RODRIGUES, 2011):

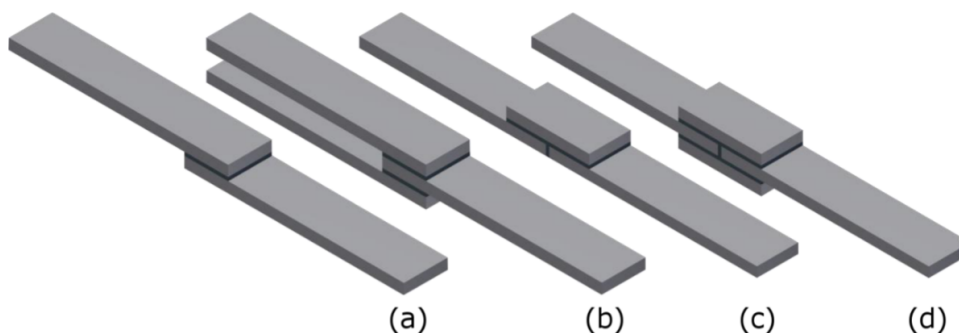
1. Aplicar a carga de forma colinear;
2. Aumentar a rigidez por meio de aderentes mais grossos;
3. Aumentar a rigidez da sobreposição por meio de adesivo mais rígido;

Figura 3 – Distorção causada pela aplicação de uma carga moderada



Fonte: Petrie (2007)

Para promover a colinearidade na aplicação da carga, podem ser utilizadas juntas do tipo *Double Lap* (DLJ), *Lap Strap* (LSJ) ou *Double Lap Strap* (DLSJ), por exemplo (Figura 4). Embora essas configurações reduzam o surgimento de tensões normais, elas são menos práticas em termos de processo de fabricação e muitas vezes não levam a uma melhoria significativa em relação às SLJ (KUPSKI et al., 2020).

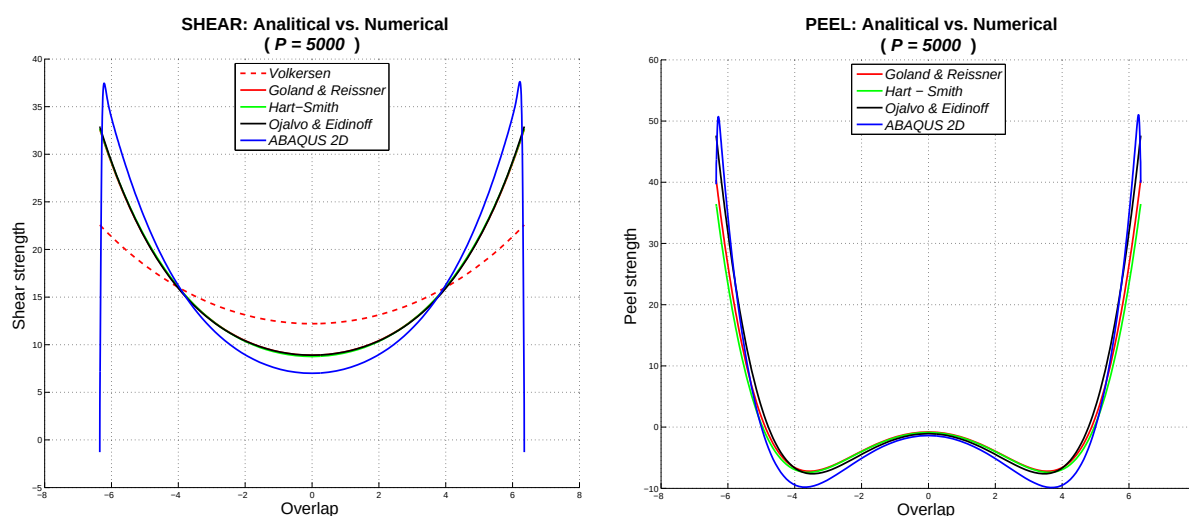
Figura 4 – Tipos de juntas: (a) *Single lap*, (b) *Double lap*, (c) de topo com um contra-forte, e (d) de topo com dois contrafortes.

Fonte: Silva Neto (2016)

A utilização de aderentes mais rígidos também não é uma solução interessante, pois corresponde a um aumento no peso e no custo da estrutura. Por fim, a seleção de um adesivo mais rígido com o intuito de reduzir a rotação impacta diretamente na tenacidade à fratura do adesivo e consequentemente na confiabilidade da junta. Em vias de regra, adesivos mais rígidos tendem a ser mais resistentes, ao custo de falharem de forma frágil, enquanto adesivos mais flexíveis promovem uma distribuição mais uniforme das tensões, possuem maior vida em fadiga, mas são menos resistentes (PETRIE, 2007).

Sabe-se, a partir de modelos analíticos, como os de Goland-Reissner e Hart-Smith, e de simulações numéricas, como por Análise de Elementos Finitos (FEA), que as tensões de delaminação se concentram nas extremidades da sobreposição, como pode ser visto na Figura 5, devido à singularidade das quinas. Portanto, a partir deste

Figura 5 – Comparação das tensões entre modelos matemáticos e de elementos finitos



(a) Cisalhamento na sobreposição

(b) Delaminação na sobreposição

Fonte: Rodríguez, Sollero e Rodrigues (2011)

conhecimento, estratégias locais para o aumento da resistência podem ser aplicadas, as quais são:

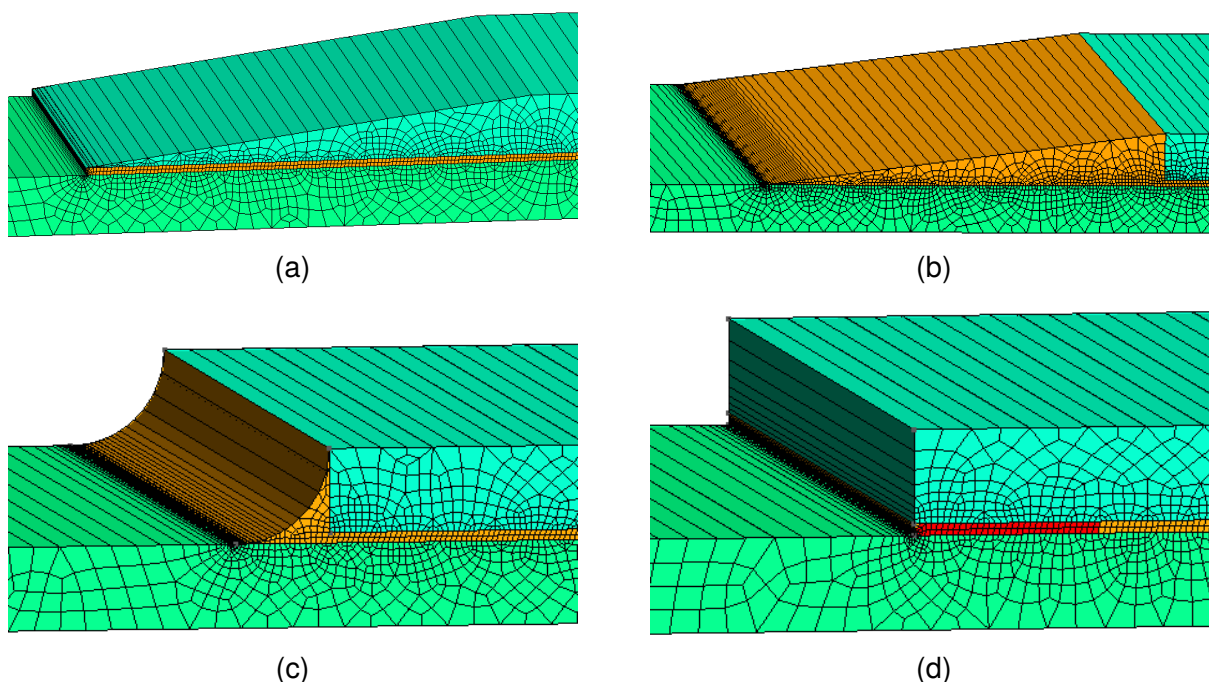
1. Uso combinado de adesivos rígidos e flexíveis;
2. Conformação do filete do adesivo;
3. Criação de chanfros nos aderentes;

No uso combinado de adesivos rígidos e flexíveis, o adesivo rígido aplicado no centro da junta aumenta a rigidez da estrutura enquanto o adesivo flexível aplicado nas extremidades reduz o pico de tensões normais (AKHAVAN-SAFAR et al., 2022). A criação de chanfros nos aderentes e a conformação do excesso de adesivo, também chamado de *spew-fillet*, promovem uma transição gradual entre as partes e materiais da junta, eliminando a singularidade e reduzindo os picos de tensão (VALENTE et al., 2020). A Figura 6 mostra algumas possibilidades de modificações.

É importante ressaltar que modificações nos aderentes tendem a ser mais custosas, uma vez que podem pressupor alterações em duas etapas do processo: fabricação dos substratos e montagem das juntas. Modificações na camada do adesivo tendem a ser mais convenientes, pois geralmente envolvem apenas uma alteração no processo de mistura, aplicação e/ou cura do adesivo.

4.1.3 Aprimoramento das propriedades mecânicas por meio de cargas e aditivos

Figura 6 – Modificações localizadas: (a) Chanfro no aderente, (b) Filete no no adesivo, (c) Filete radial no adesivo, (d) adesivos combinados



Fonte: O autor

Além das múltiplas possibilidades de combinação entre as resinas epóxi e os agentes de cura, as propriedades do adesivo também podem ser moduladas por meio de cargas e aditivos, formando assim, materiais compósitos.

De acordo com Callister e Rethwisch (2009), as cargas geralmente são adicionadas aos polímeros visando a melhoria da estabilidade dimensional e térmica do material, bem como da resistência à tração, compressão, abrasão e/ou tenacidade. Elas podem ser macro ou nanoscópicas e com frequência são materiais mais baratos, que substituem parte do volume do polímero.

As cargas utilizadas em matrizes epóxi podem ser em pó ou na forma de fibras. Cargas em pó são adicionadas, por exemplo, para aumentar a viscosidade, melhorar a resistência a abrasão, propriedades elétricas, mecânicas e para o preenchimento de lacunas. Cargas fibrosas podem ser adicionadas para transmitir propriedades reológicas específicas ou para reforçar o sistema, geralmente aumentando a resistência à tração e ao impacto. Os aditivos por sua vez, são produtos adicionados em níveis de 0,1 a 0,5% para modificar propriedades específicas do material. Os aditivos mais comumente usados em resinas epóxi são agentes plastificantes, estabilizantes, corantes, anti-

espumantes, anti-sedimentação, tixotrópicos, umectantes, retardantes de chamas e promotores de adesão. Elastômeros também podem ser incluídos para melhorar a flexibilidade (GOULDING, 2003; CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Quando o material de reforço possui uma ou mais dimensões em escala nanométrica, tem-se um material nanocompósito. Nestes materiais a razão interface-volume é significativamente mais alta que nos compósitos convencionais o que tende a aumentar a transferência de carga da matriz para a fase de reforço (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009).

Para que a transferência de carga ocorra da forma satisfatória, as nanocargas precisam estar bem dispersas e bem aderidas à matriz. No caso de materiais grafênicos, as fortes forças de Van der Waals das interações $\pi - \pi$ e a alta razão de aspecto das folhas levam à formação de emaranhados que dificultam o processo de dispersão dos nanomateriais e geram pontos concentradores de tensão (CHATTERJEE; CHU, 2016). Além disso, mesmo com uma dispersão satisfatória, o desempenho mecânico pode ser afetado negativamente caso não haja uma boa compatibilidade entre as fases, o que leva a uma baixa adesão entre reforço e matriz. Neste caso ocorre o fenômeno de cavitação, no qual as nanopartículas atuam como vazios que iniciam o escoamento e aumentam a deformação (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009).

De acordo com Chatterjee e Chu (2016), os métodos frequentemente empregados para a dispersão e produção de nanocompósitos são: mistura em solução, mistura fundida, polimerização *in situ* e enxerto. De acordo com Mylvaganam e Zhang (2016), estas duas últimas técnicas promovem a formação de ligações covalentes entre carga e matriz ao invés de simples forças de Van der Waals. A polimerização *in situ* apresenta uma dispersão de alto nível sem a necessidade de esfoliação prévia e pode ser feitas com cargas funcionalizadas (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017). Neste método a carga é adicionada diretamente em uma das partes do sistema (no pré-polímero por exemplo) e misturada fisicamente ou por meio de ultrassom. Em seguida é feita a reação de polimerização (CHATTERJEE; CHU, 2016).

4.2 Óxido de Grafeno

O grafeno é um material considerado bidimensional e possui grande área superficial e excelentes propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. O seu módulo de

elasticidade pode ultrapassar 1TPa e sua resistência à tração, 130GPa. Embora este material apresente características únicas, sua produção é limitada em termos de escala, principalmente devido ao alto custo (MYLVAGANAM; ZHANG, 2016).

O óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) surgem como alternativas ao grafeno “ideal”, uma vez que podem ser produzidos em maior escala e menor custo (LERF, 2017). O rGO pode ser obtido a partir da redução química ou térmica do GO (Fonseca Camargos; SEMMER; Da Silva, 2017) ou ainda parcialmente durante o processo intercalação/esfoliação (BETANCUR et al., 2018).

Devido à grande presença de grupos oxigenados, o GO possui propriedades distintas do grafeno e do rGO. Ele é um material hidrofílico e portanto com boa afinidade em meios polares, como é o caso das resinas epóxi, o que tende a facilitar a dispersão e reduzir o fenômeno de cavitação (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009). De acordo com Chatterjee e Chu (2016), apesar de não imprimir na matriz propriedades mecânicas tão excepcionais quanto as do grafeno “ideal”, o GO possui as seguintes vantagens:

- Possui excelentes propriedades mecânicas: uma lâmina de GO possui módulo de elasticidade de aproximadamente 207GPa;
- É facilmente produzido em grandes quantidades;
- É fácil de dispersar e esfoliar em matriz polimérica;
- Possui grupos funcionais que promovem uma interface forte com a matriz polar.

4.2.1 Síntese do GO

O GO é produzido a partir da oxidação do grafite por oxidantes fortes, em meio ácido concentrado (DIMIEV, 2017). Inicialmente o pó do grafite reage quimicamente com o meio ácido (HCl , H_2SO_4 ou HNO_3 por exemplo) e em seguida é feita a intercalação de metais alcalinos entre as camadas de grafeno, por meio da adição de compostos de metais alcalinos ($KClO_3$, $KMnO_4$, $NaNO_3$ por exemplo) (SINGH; KUMAR; SINGH, 2016). Dependendo da escolha do oxidante e do meio ácido, pode-se diferenciar quatro principais protocolos de preparação do GO, os quais são listados a seguir.

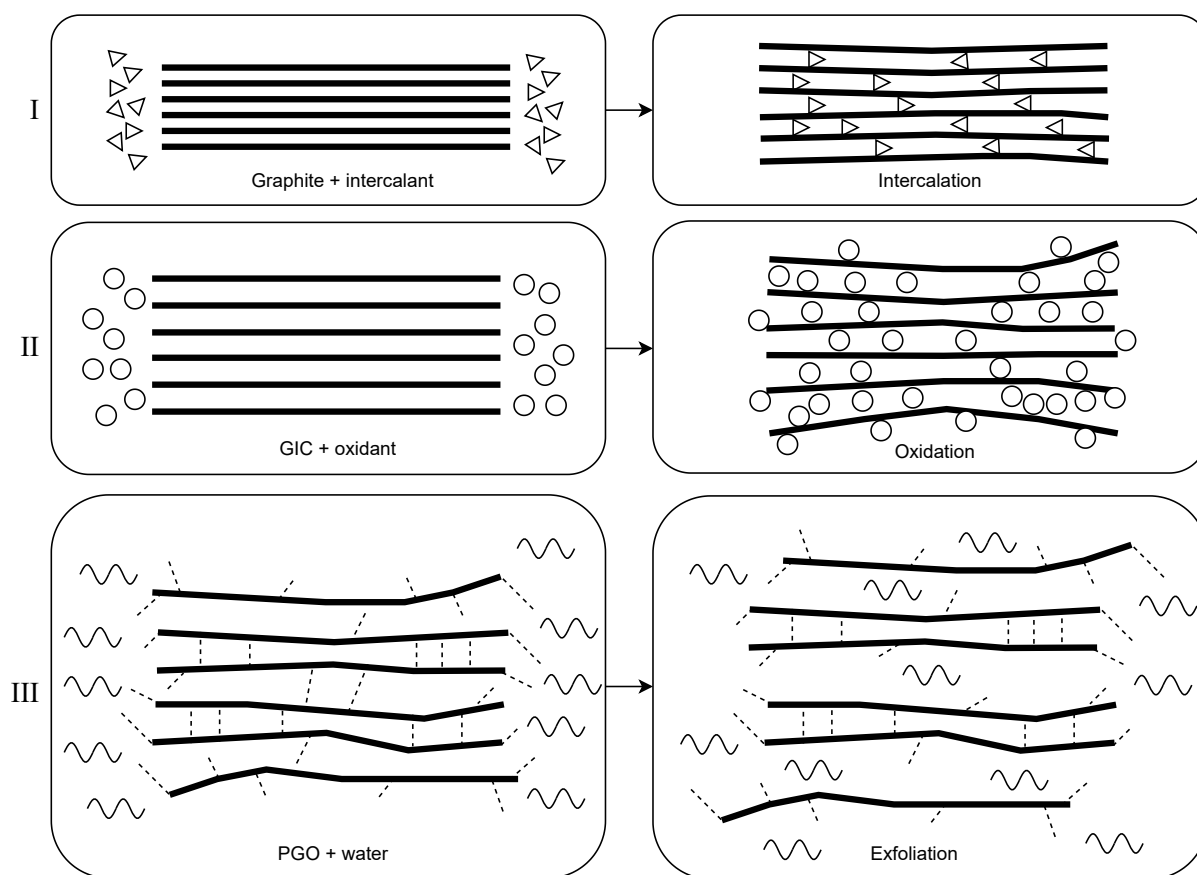
- Brodie (1859): HNO_3 fumegante e $KClO_3$;
- Staudenmaier (1898): HNO_3 fumegante + H_2SO_4 concentrado e $KClO_3$;
- Hofmann (1937): HNO_3 concentrado + H_2SO_4 concentrado e $KClO_3$;
- Charpy-Hummers (1958): H_2SO_4 concentrado e $KMnO_4$ + $NaNO_3$. Uma modifica-

ção muito utilizada foi desenvolvida por Marcano et al. (2010) e não utiliza NaNO_3 (TRIKKALITIS et al., 2021).

O processo de conversão do grafite em GO pode ser descrito em três etapas principais (DIMIEV, 2017), as quais são apresentadas a seguir e ilustradas na Figura 7.

1. Conversão do grafite para um Composto Intercalado de Grafite (GIC), por meio de um ácido intercalante (H_2SO_4 ou HNO_3 por exemplo);
2. Oxidação do GIC para obtenção do Óxido de Grafite Puro (PGO), que é o grafite oxidado;
3. Obtenção do GO por meio da reação do PGO com água (esfoliação).

Figura 7 – Fases de produção do GO. As linhas tracejadas representam grupos funcionais



Fonte: O autor

Etapa 1 - Formação de GIC

A primeira etapa começa imediatamente após a exposição do grafite ao meio oxidante ácido e é concluída em poucos minutos, com cada camada de grafeno se

alternando com uma camada de intercalante. O produto formado (GIC), possui uma estrutura anisotrópica, ordenada em camadas e possibilita a obtenção de materiais distintos, dependendo da composição da camada intercalada (DIMIEV, 2017).

A capacidade do meio oxidante ácido “A” de intercalar grafite com a formação de ácido-GIC (ou A-GIC) é a primeira condição necessária para a oxidação bem-sucedida do grafite. A intercalação aumenta a distância entre as camadas de grafeno no grafite, tornando as galerias entre camadas acessíveis para o agente oxidante (DIMIEV, 2017). Além da oxidação em meios ácidos, o GIC também pode ser obtido por meio de processos eletroquímicos (SOROKINA; SHORNIKOVA; AVDEEV, 2007), como a oxidação anódica (SOROKINA; MAKSIMOVA; AVDEEV, 2001).

Etapa 2 - Formação de PGO

A segunda etapa é significativamente mais lenta. Leva várias horas ou até dias, dependendo da fonte de grafite. Esta etapa é controlada por difusão e envolve a inserção do agente oxidante nas galerias de grafite ocupadas pelo intercalante. Para se difundir entre as camadas de grafeno, o agente oxidante precisa substituir as moléculas intercalantes existentes ou se inserir entre elas. Assim, um grafite com partículas menores reage mais rápido que um grafite com partículas maiores, pois o caminho de difusão é mais curto (DIMIEV, 2017).

Para que o oxidante tenha acesso ao espaço intercamadas e assim, ao final da rota, chegar ao resultado de um GO bem esfoliado no estado coloidal, deve-se garantir que o GIC tenha sido adequadamente formado na etapa anterior, para só então fazer a adição dos oxidantes. No entanto, é difícil reconhecer o ponto final ideal da reação de intercalação (LERF, 2017). Além disso, um outro ponto deve ser observado. Quando a abertura das galerias entre as camadas de grafeno (etapa 1) e a oxidação (etapa 2) iniciam-se simultaneamente pode acontecer o que se chama de super-oxidação (LERF, 2017), ou oxidação excessiva, a qual resulta na amorfização da rede de carbono e, eventualmente, na quebra parcial ou completa da estrutura do grafite, com a formação de produtos solúveis e gasosos (SOROKINA; MAKSIMOVA; AVDEEV, 2001), como o CO_2 . O teor de carbono abaixo de 55% corresponde a uma relação C/O abaixo de 2,5, o que é um indicativo de super-oxidação do grafite (TRIKKALLOTIS et al., 2021). Dimiev (2017) sugerem que uma relação C/O para um GO suficientemente oxidado é

aproximadamente 2:1.

Busca-se portanto obter um grau de oxidação que leve a uma estrutura (PGO) com um nível aceitável de “defeitos”, e que diante de uma futura desfuncionalização por meio de redução, forneça um material próximo ao grafeno, o rGO (FEICHT et al., 2019). O PGO formado nesta etapa é relativamente estável e pode existir por vários meses sem alteração visível se não for exposto a grandes quantidades de água (DIMIEV, 2017).

Embora se fale em oxidante nesta segunda etapa, é importante diferenciar o oxidante, que é o composto químico usado para a reação, e o agente oxidante, que é a espécie química real que interage com o GIC para convertê-lo em PGO. Na maioria dos casos os agentes oxidantes ainda são desconhecidos. No caso do método de Hummers, por exemplo, que utiliza $KMnO_4$, acredita-se que o agente oxidante seja o heptóxido de di-manganês (Mn_2O_7) e/ou o cátion permanganil (MnO_3^+) (DIMIEV, 2017).

Etapa 3 - Formação de GO

A terceira etapa consiste na conversão do PGO em GO, a qual é feita pela exposição do PGO à água. De acordo com Dimiev (2017), muitos protocolos especificam que a sonicação é necessária para dispersar o PGO preparado em soluções aquosas. No entanto, a sonicação só é necessária para amostras que não foram completamente oxidadas, preparadas a partir de grafite com partículas grandes. Em muitos casos, o tempo fornecido para a etapa de oxidação não é suficiente para o agente oxidante se difundir entre as camadas do GIC, o que dará origem a um GO parcialmente oxidado. Quando o GO preparado é suficientemente oxidado, ele se esfolia espontaneamente em lâminas de camada única apenas por meio da agitação em água.

A água, assim como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), também atua para extinguir a reação de oxidação. Ela reage com o Mn_2O_7 formando $HMnO_4$ e o H_2O_2 reage com os óxidos de manganês, reduzindo-os, formando assim íons de manganês, que são eliminados durante a lavagem (LOWE; ZHONG, 2017).

Além da esfoliação e purificação, nesta etapa ocorre uma mudança severa na composição química do produto por meio da reação com a água. Observa-se que a cor da solução muda gradualmente para tons de amarelo ou marrom e que o pH da água adicionada aumenta a cada ciclo de lavagem (DIMIEV, 2017).

Em relação ao custo de produção, o processo de oxidação em si não é a etapa

mais crítica. O gargalo são as etapas de purificação que seguem a oxidação. A purificação do GO é realizada por longos procedimentos de lavagem com água (DIMIEV, 2017). Após cada ciclo de lavagem, o GO e a água de lavagem são separados por centrifugação ou decantação. Ao lavar e remover os ácidos, o GO é esfoliado e forma uma solução coloidal estável e volumosa, ou mesmo um gel, quando há concentrações mais altas. Esta maior viscosidade introduz dificuldades nos protocolos de purificação. Alternativamente, pode-se utilizar diálise, no entanto, esse método pode levar ainda mais tempo do que vários ciclos de lavagem e pode ser usado apenas para pequenas quantidades de GO (DIMIEV, 2017).

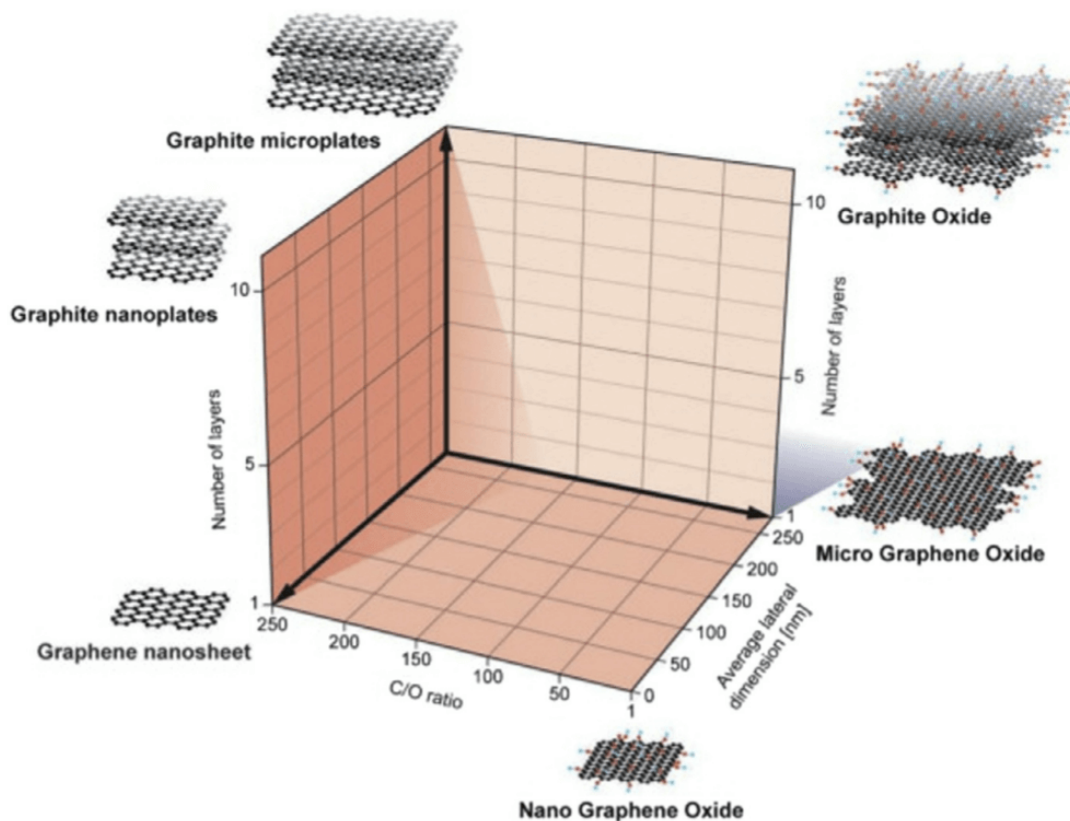
Uma vez obtido o GO, este pode ser seco ou ainda disperso em água ou outro solvente para uso posterior (LOWE; ZHONG, 2017). Cuidados devem ser tomados durante a secagem do GO, pois se houver a presença de íons de potássio há maior possibilidade de ignição. A liofilização a vácuo tende a ser a técnica mais adequada para a remoção da água do solvente, porém, pode facilitar o re-empilhamento parcial do GO. Para contornar isso, a secagem por aspersão é uma alternativa, no entanto, inevitavelmente todas as amostras de GO sólido/pó irão conter alguma quantidade de água intercalada (TRIKKALITIS et al., 2021). De acordo com Lerf (2017), o teor mínimo de água, 10 a 5%, pode ser alcançado à vácuo em temperatura ambiente na presença de P_2O_5 ou por liofilização, que é a secagem por congelamento.

4.2.2 Estrutura e composição química do GO

De acordo com Papageorgiou, Kinloch e Young (2017), os três principais atributos utilizados na classificação dos materiais bidimensionais de carbono são: Número de camadas, razão C/O e a dimensão lateral. Conforme pode ser visto na Figura 8, os materiais classificados como GO são aqueles que estão na parte inferior à direita, ou seja, aqueles que apresentam um baixo número de camadas e uma baixa razão C/O. Dependendo do processamento pode-se obter materiais com diferentes extensões laterais variando de dezenas de nanômetros até dezenas ou centenas de micrômetros (DIMIEV, 2017). De acordo com Gudarzi M. M. Aboutalebi e F. (2017), a extensão lateral do nanomaterial tem maior impacto nas propriedades do compósito, e não o seu número de camadas. Assim, a preocupação primária deve estar voltada a preservar a extensão lateral, evitando quebras durante o processamento, mesmo ao custo de se

obter uma esfoliação parcial.

Figura 8 – Classificação dos materiais bidimensionais de carbono de acordo com o número de camadas, grau de oxidação e dimensão lateral



Fonte: Papageorgiou, Kinloch e Young (2017)

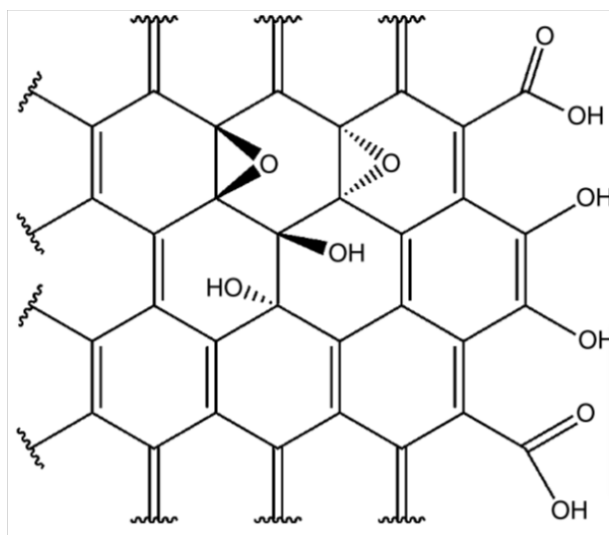
Durante a oxidação os átomos de oxigênio fazem ligações covalentes com os átomos de carbono das camadas de grafeno, o que os leva de uma hibridização sp^2 para uma sp^3 e assim à formação de diferentes grupos funcionais. No entanto, nem todos os carbonos do plano basal são oxidados, o que faz com que uma lâmina de GO apresente dois domínios: um denominado grafênico (ou grafítico) e outro oxidado. Nos domínios grafênicos as lâminas de GO têm apenas uma camada atômica de espessura e nos domínios oxidados a espessura é tri-atômica, com um átomo de oxigênio abaixo e outro acima do plano basal (DIMIEV, 2017).

Esta organização contendo dois tipos de domínio foi apresentada por Lerf – Klinowski (LK) em 1998 e tem se mostrado muito próximo da realidade (DIMIEV, 2017). O modelo LK propõe um arranjo caótico e irregular dos grupos funcionais e a formação e distribuição aleatória dos domínios oxidados e grafênicos, sendo que os domínios oxidados formam uma rede contínua, enquanto os domínios grafênicos formam regiões

isoladas (ilhas). De acordo com Trikkaliotis et al. (2021), o tamanho dos domínios grafênicos aumenta com o tempo, mas o domínio oxidado em um GO típico corresponde a mais de 70% da lâmina (variações no grau de oxidação podem ocorrer nas lâminas do mesmo lote).

A partir do modelo LK, quando se fala em “estrutura química do GO”, refere-se à estrutura química dos domínios oxidados, os quais contêm uma predominância de grupos epóxi e hidroxila e as extremidades das lâminas de GO, de grupos carboxila e hidroxila (DIMIEV, 2017), como está representado na Figura 9. De acordo com Trikkaliotis et al. (2021), a proporção típica entre os grupos hidroxila e epóxi do plano basal é de 2:1 e apesar da grande área dos domínios oxidados, a interação química da lâmina tende a ser dominada pelos grupos carboxila e carbonila localizados nas bordas da lâmina e nos defeitos do plano basal. Os autores observam ainda que outros grupos funcionais, como carbonila e fenol, também podem ser encontrados nas terminações das lâminas.

Figura 9 – Uma versão simplificada do modelo estrutural Lerf–Klinowski. As lâminas de GO contêm epóxidos e álcoois terciários nos planos basais e grupos carboxila e hidroxila nas terminações



Fonte: Dimiev (2017)

Uma propriedade importante do GO é a acidez de suas soluções aquosas. Dependendo da concentração, o pH da solução de GO vai de 2.0 a 4.0 e observa-se que quando o GO é separado da água em que foi disperso, esta não possui nenhum caráter ácido, o que indica que os cátions hidrônio estão fortemente ligados às lâminas de GO e não podem se difundir para a água (TRIKKALITIS et al., 2021). Como esta

característica se apresenta independentemente do método de preparação, acredita-se que a principal contribuição para a acidez se deve aos grupos oxigenados que existem em maior escala, ou seja, aqueles localizados nos planos basais e não apenas os grupos carboxílicos das extremidades das lâminas, segundo o modelo LK (DIMIEV, 2017). Outros modelos como de Dimiev-Tour (DT) e o de Szabó–Dékány (SD) ajudam a compreender o fenômeno da acidez no GO.

4.2.3 Uso do ácido nítrico como intercalante

As rotas baseadas no método de Hummers ($H_2SO_4 + KMnO_4$) são atualmente os mais adotados para a produção de óxido de grafeno, pois elimina a evolução de gás explosivo e reduz o tempo de reação para algumas horas (LOWE; ZHONG, 2017). No entanto, uma desvantagem destas rotas é a difícil remoção do enxofre, mesmo com extensas lavagens, sugerindo que as impurezas contendo enxofre estão covalentemente ligadas ou fortemente fisiabsorvidas no GO (DIMIEV, 2017).

De acordo com Lerf (2017) o ácido nítrico é capaz de abrir o interior do grafite para facilitar o acesso de oxidantes, sem provocar uma oxidação prévia no GO. Neste processo, a intercalação ocorre espontaneamente no grafite pelos cátions de nitrônio (NO_2^+) (SOROKINA; MAKSIMOVA; AVDEEV, 2001). Segundo (FORSMAN et al., 1978), o nitrônio captura um elétron da rede de grafite e então é desorvido como NO_2 . À medida que o grafite se torna positivo, ele atrai íons de nitrato (NO_3^-) para manter a neutralidade elétrica. Assim, nenhuma ligação covalente é criada entre as camadas de grafeno e o agente intercalante GIC (SAVOSKIN et al., 2006). Quando o oxidante é adicionado, a oxidação pode ocorrer de forma eficiente dentro das galerias GIC recém-abertas. Estudos mostram que no caso do grafite exposto a uma mistura de HNO_3 concentrado e oxidantes fortes, como o $KMnO_4$, uma distância de 7,84 Å foi obtida entre as camadas de carbono do HNO_3 -GIC (SOROKINA; SHORNIKOVA; AVDEEV, 2007).

4.3 Modelagem computacional de materiais e simulação mecânica

A pesquisa em juntas adesivas produziu ao longo dos anos um conjunto de modelos para descrever a distribuição das tensões no adesivo de uma SLJ quando

os aderentes desta são tracionados. Cada modelo parte de algumas premissas em relação a uma junta real, a fim de simplificar o problema e assim possibilitar a solução algébrica. O Anexo A apresenta os principais modelos teóricos propostas entre os anos de 1938 e 2000 bem como as características e limitações de cada um.

No entanto, à medida em que a complexidade do problema aumenta, em termos de geometria, materiais e condições de contorno, por exemplo, torna-se necessário recorrer à modelos numéricos/computacionais para avaliar a distribuição de tensões e assim o comportamento da estrutura (ASHCROFT, 2018).

No projeto de juntas adesivas, embora os materiais possam deformar plasticamente dependendo das condições de carregamento, espera-se que se mantenham em regime elástico, com deslocamento e deformações infinitesimais durante a vida útil da estrutura. Dependendo do material do adesivo, pode ser adotado um modelo hiperelástico (adesivos mais dúcteis como o silicone) ou linear-elástico (adesivos mais frágeis como o epóxi). Embora o material do adesivo geralmente seja isotrópico, o material do aderente pode ser representado por modelos lineares isotrópicos (metais), ortotrópicos (madeira) ou transversalmente isotrópicos (laminados). Assim, nas subseções a seguir são apresentados os modelos matemáticos utilizados para se definir o comportamento dos materiais e da estrutura da junta sujeita a tração.

4.3.1 Material linear elástico

Uma relação constitutiva é utilizada para se definir o comportamento do material. No caso de um material sujeito a pequenas deformações, uma relação linear pode ser utilizada. A Lei de Hooke generalizada define o comportamento linear-elástico do material e é apresentada na Equação 4.1. Na equação, σ é o tensor de tensões de (ou tensor de Cauchy), $\mathbb{C}$ é o tensor constitutivo de 4ª ordem e ε é o tensor de deformações (SCHON, 2010).

$$\sigma_{ij} = \mathbb{C}_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (4.1)$$

O tensor ε , como pode ser visto na Equação 4.2, é o gradiente simétrico do deslocamento $\mathbf{u}$.

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (4.2)$$

O tensor $\mathbb{C}$ define o comportamento mecânico do material em regime elástico. Se o material apresenta o mesmo comportamento em todas as direções, ele é denominado isotrópico, caso contrário ele é anisotrópico. Um material anisotrópico é ortotrópico se possuir três planos de simetria que sejam mutuamente ortogonais e é transversalmente isotrópico se apresentar simetria de rotação em relação a um eixo, ou seja, quando o comportamento em um plano é independente da direção (ALTENBACH; ALTENBACH; KISSING, 2004).

Materiais isotrópicos

Ao se considerar materiais isotrópicos, o tensor de elasticidade $\mathbb{C}$ pode ser escrito em termos de 2 constantes, as constantes de Lamé λ e μ e do delta de Dirac δ , como mostra a Equação 4.3. Estas constantes, apresentadas nas equações 4.4 e 4.5, para um problema tridimensional ou em estado plano de deformação, dependem apenas do módulo de Young E e do coeficiente de Poisson ν (SCHON, 2010).

$$\mathbb{C}_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (4.3)$$

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (4.4)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (4.5)$$

Materiais ortotrópicos

Um material ortotrópico, como a madeira por exemplo, possui 9 constantes independentes que podem ser definidas à partir do módulo de elasticidade E , constante de Poisson ν e módulo de cisalhamento G . O tensor de elasticidade $\mathbb{C}$ pode ser obtido à partir do tensor de compliância $\mathbb{S}$, por meio da relação $\mathbb{C} = \mathbb{S}^{-1}$ (ALTENBACH; ALTENBACH; KISSING, 2004). A Equação 4.6 mostra a matriz de compliância na notação de Voigt e a Equação 4.7 mostra os valores das constantes de $\mathbb{S}$.

$$\mathbb{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{1}{E_1} & S_{12} = \frac{-\nu_{21}}{E_2} & S_{13} = \frac{-\nu_{31}}{E_3} \\ S_{21} = \frac{-\nu_{12}}{E_1} & S_{22} = \frac{1}{E_2} & S_{23} = \frac{-\nu_{32}}{E_3} \\ S_{31} = \frac{-\nu_{23}}{E_1} & S_{32} = \frac{-\nu_{23}}{E_2} & S_{33} = \frac{1}{E_3} \\ S_{44} = \frac{1}{G_{23}} \\ S_{55} = \frac{1}{G_{31}} \\ S_{66} = \frac{1}{G_{12}} \end{cases} \quad (4.7)$$

Materiais transversalmente isotrópicos

De acordo com Altenbach, Altenbach e Kissing (2004), este tipo de material situa-se entre o isotrópico e o ortotrópico e é de especial importância na modelagem de materiais compósitos reforçados com fibras. Para compósitos de fibras unidireccionais, se x_1 é a direção da fibra, x_2 e x_3 apresentam as mesmas propriedades, as quais são distintas das de x_1 . A estrutura da matriz de compliância é dada na Equação 4.8 e neste caso existem apenas 5 parâmetros independentes.

$$\mathbb{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(S_{22} - S_{23}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

4.3.2 Problema de Valor de Contorno

Em regime elástico, o deslocamento u_i é descrito por um campo vetorial com d graus de liberdade para cada ponto do domínio, sendo d o número de dimensões

do problema (RAPPAZ; BELLET; DEVILLE, 2003). Uma vez determinado o vetor de deslocamentos $\mathbf{u}$, é possível se obter os campos de deformação e tensão, representados por ε_{kl} e σ_{ij} , respectivamente, nas equações 4.1.

O Problema de Valor de Contorno (PVC) para elasticidade linear pode então ser definido da seguinte forma: Considerando um deslocamento inicial u_i^0 , uma tração t_i e uma força f_i , tal que $\mathbf{u}, \mathbf{t}, \mathbf{f} \in \mathbb{R}^d$, deseja-se encontrar o deslocamento u_i que obedeça à equação de equilíbrio e às condições de contorno apresentadas na Equação 4.9, na qual $\mathbf{n}$ é o vetor normal de uma face, Ω é o domínio de análise e $\partial\Omega$ é o contorno.

$$\begin{cases} \sigma_{ij,j} + f_i = 0 & \text{em } \Omega \\ u_i = u_i^0 & \text{em } \partial\Omega_u \\ \sigma_{ij}n_j = t_i & \text{em } \partial\Omega_{t_i} \end{cases} \quad (4.9)$$

Problemas postos por equações diferenciais parciais (EDPs) são de difícil solução, pois exigem que os resultados sejam encontrados pontualmente em todo o domínio. Assim, considera-se uma solução aproximada, obtida a partir da formulação fraca da equação original. Por meio do Método dos Elementos Finitos (*Finite Element Method – FEM*), a ordem de derivação da EDP é reduzida, o domínio de análise Ω é subdividido em domínios menores Ω_e e uma aproximação da solução é feita dentro de cada sub-domínio (RAPPAZ; BELLET; DEVILLE, 2003). O domínio Ω após a discretização em e sub-domínios passa a ser denominado “malha” e cada sub-domínio “elemento finito”. A aproximação da solução em cada elemento geralmente é feita por meio de interpolação polinomial.

4.3.3 PVC – Resistência ao cisalhamento aparente

Os ensaios para a determinação da resistência mecânica de uma junta adesiva podem ser classificados de acordo com o estado de tensão dominante na junta durante a aplicação da carga. Assim sendo, tem-se ensaios de tração, compressão e cisalhamento, por exemplo (PETRIE, 2007).

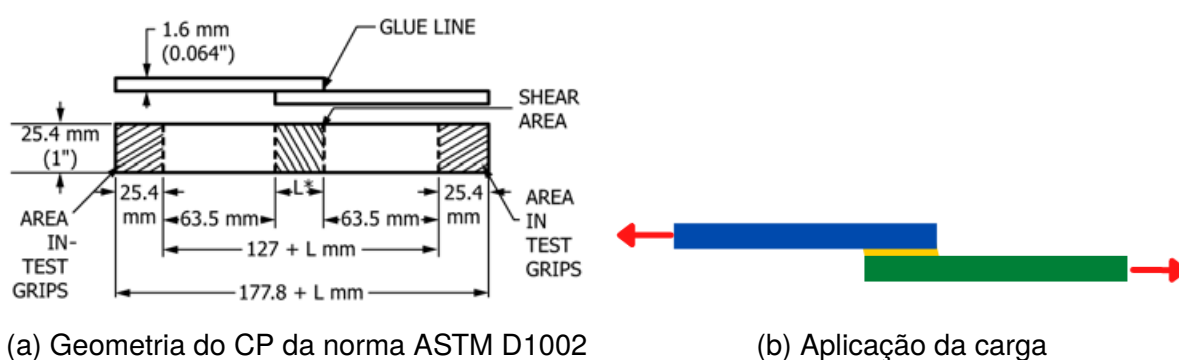
A resistência mecânica do adesivo na junta pode ser dada pela razão entre a carga de falha e a área colada, ou seja, é utilizado um valor médio, também chamado de “aparente”. Como a distribuição de tensões sobre o adesivo não é uniforme, este resultado é apenas qualitativo. Ele possibilita a comparação com outras amostras

submetidas ao mesmo tipo de ensaio, mas não informa a resistência real da junta (Da Silva, 2018).

O ensaio para medição do cisalhamento aparente em SLJs é denominado *lap shear* e é o mais comum devido principalmente ao seu baixo custo, facilidade de fabricação dos corpos de prova (CPs) e simplicidade de execução (PETRIE, 2007). Apesar disso, há uma distribuição complexa de tensões e deformações no adesivo, com uma mistura de cisalhamento, delaminação e hidrostática (DUNCAN; BROUGHTON, 2004).

A ASTM D1002-10 (2019) e a ASTM D5868-01 (2005) são as normas padrão para o ensaio de cisalhamento em juntas adesivas. A Figura 10a mostra a geometria e as dimensões do corpo de prova utilizado pela norma ASTM D1002. Neste ensaio, os aderentes são tracionados, como mostra a Figura 10b, levando ao aparecimento de tensões cisalhantes no adesivo. Neste ensaio é crucial que os aderentes não escoem antes da falha, caso contrário, a tensão de escoamento será medida e não a resistência do adesivo (Da Silva, 2018).

Figura 10 – Configuração do PVC



Fontes: (a) ASTM D1002-10 (2019) (b) O autor

É importante observar que no ensaio de juntas adesivas a resistência depende completamente do preparo da superfície antes da aplicação do adesivo bem como dos defeitos no material (vazios e inclusões por exemplo) e condições ambientais (Da Silva, 2018). Como a simulação computacional abstrai estas variáveis, ela ajuda a identificar pontos de melhoria no processo afim de aproximar o resultado experimental do teórico.

4.3.4 Pipeline do desenvolvimento da simulação

O processo de FEA pode ser organizado em 3 etapas: pré-processamento, processamento e pós-processamento. No pré-processamento são definidos os aspectos geométricos do problema, a saber a malha e a geometria. A malha consiste na representação discretizada do domínio em análise. É composta por um conjunto de células (triângulos e quadriláteros em $2D$, tetraedros e cubos em $3D$) interligadas entre si pelas arestas e vértices (também chamados de nós). Nesta etapa também é feita a definição dos graus de liberdade e das condições de contorno de Dirichlet e Neumann (GEUZAIN; REMACLE, 2009).

O processamento consiste em resolver o sistema linear $\mathbf{Kd} = \mathbf{f}$ gerado na etapa de pré-processamento, em que $\mathbf{K}$ é a matriz de rigidez para problemas lineares ou matriz tangente para os não lineares, $\mathbf{d}$ é o vetor de deslocamentos e $\mathbf{f}$ é o vetor de carga aplicada (RAPPAZ; BELLET; DEVILLE, 2003). Dependendo das características do sistema, podem ser utilizados métodos diretos, como por exemplo os implementados pela biblioteca UMFPACK Davis (2004) ou métodos iterativos, como por exemplo os da família dos Gradientes Conjugados. Métodos diretos encontram a solução exata, mas tendem a propagar mais erros de truncamento e são válidos apenas para sistemas relativamente pequenos, uma vez que consomem grande quantidade de memória. Métodos iterativos por sua vez encontram uma solução aproximada, tão próxima da solução exata quanto o desejado. Estes métodos demandam menos memória, mas são sensíveis ao número de condicionamento da matriz $\mathbf{K}$ e ao fato de ela ser ou não positiva definida.

Uma vez encontrada a solução $\mathbf{d}$, que é o deslocamento em todos os nós, é feito o pós-processamento para a análise das informações de interesse. Estas informações podem ser referentes a dados derivados, como por exemplo as tensões e deformações.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são relacionados os materiais utilizados e métodos adotados na execução do trabalho. Na Seção 5.1 é apresentado o processo de síntese do GO e na Seção 5.2 sua caracterização físico-química. As Seções 5.3 e 5.4 apresentam respectivamente o processo de dispersão do GO na matriz epóxi para a fabricação dos corpos de prova e os ensaios mecânicos de tração e microdureza Vickers. Na Seção 5.5 é apresentado o processo de modelagem computacional.

5.1 Síntese do GO

O GO sintetizado neste trabalho é um material que está em desenvolvimento no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) e no Departamento de Metalurgia e Química do CEFET-MG, campus Timóteo (DMQ-TM). A rota original foi proposta no projeto de iniciação científica denominado “Desenvolvimento de rota alternativa para a produção de óxido de grafeno” (Fonseca Camargos; SEMMER; Da Silva, 2017) e utiliza HNO_3 como agente intercalante ao invés do H_2SO_4 da rota mais comumente utilizada (Método de Hummers). Os reagentes da rota são:

- 2g de pó de grafite (C);
- 25ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado a 65%;
- 6g de permanganato de potássio ($KMnO_4$);
- 25ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 20 volumes;
- 600ml de água destilada para autoclave ou deionizada (H_2O).

O procedimento experimental original é dado pelos seguintes passos:

1. Com o agitador magnético e capela ligados, adicionar os reagentes em um béquer na seguinte ordem:
 - a) Ácido nítrico;
 - b) Grafite;
 - c) Permanganato de potássio (aos poucos, após 10 minutos).
2. Mexer com bastão de vidro (de 30 em 30 minutos).
3. Após 5 horas em agitação, adicionar o peróxido de hidrogênio;

4. Deixar reagir por 1 hora e desligar agitador;
5. Adicionar 600 ml de água destilada e deixar em decantação de um dia para o outro;
6. Uma vez decantado, renovar a água. Repetir esta etapa até que o pH esteja em torno de 5,0.

5.1.1 Execução da rota

Foi utilizado grafite da Graphcoa, água destilada para autoclave da ASFER, ácido nítrico (65%, P.M. 63,01) da VETEC, permanganato de potássio (P.M. 158,03) da Êxodo Científica, peróxido de hidrogênio da Go Tratch (20vol.) e Êxodo Científica (100vol.). Em um período de 10 meses foram realizadas 7 execuções da rota, e destas, foram selecionados 3 produtos distintos para serem avaliados neste trabalho. Na Tabela 3 são apresentados os produtos A, B e C, e os parâmetros que os diferenciam.

Tabela 3 – Reagentes utilizados na síntese dos 3 produtos analisados

	GO-A	GO-B	GO-C
H₂O₂	Go Tratch (20vol.)	Go Tratch (10vol.)	Êxodo (60vol.)
Peneira	200mesh	270mesh	270mesh
Mistura mecânica	7.000rpm	Não	10.000rpm

Fonte: O autor

A rota A foi executada seguindo o processo original, apenas acrescentando ao final, uma etapa de mistura mecânica. Com base na inspeção visual e comparação dos resultados da caracterização com os de Silva (2021), foram realizados ajustes nos parâmetros. Na rota B a mistura mecânica foi suprimida e a concentração de H₂O₂ reduzida, a fim de se avaliar o impacto destas simplificações. Na rota C foi avaliado um ambiente de purificação mais agressivo, com aumento na concentração de H₂O₂ e na velocidade da mistura, a fim de eliminar o excesso de óxido de manganês (MnO₂) identificado nas rotas A e B.

As vidrarias e equipamentos utilizados na execução da rota no Laboratório de química inorgânica do DMQ-TM foram:

- 1 Béquer de 1000ml, 1 Béquer de 500ml e 1 Béquer de 50ml;
- 1 Pipeta volumétrica de 25ml;
- 1 Vidro de relógio;

- 1 Espátula (canaleta) de inox;
- Peneiras granulométrica Contenco de $75\mu\text{m}$ / 200mesh e $53\mu\text{m}$ / 270mesh;
- Balança analítica Bioscale modelo FA-2204B-BI;
- Agitador magnético Tecnal, modelo TE-0854 e barra magnética (peixinho);
- Capela de exaustão de gases Buzattos, modelo BZ100;
- Phmetro Satra, modelo PHS-3E-BI;
- Estufa DeLeo DL-SE 1211;
- Misturador de alto cisalhamento Ultra Turrax T25 da IKA Werke;
- Centrífuga Excelsa Baby I-206 da FANEM.

Inicialmente foi feito o peneiramento do grafite e em seguida pesado 2g do material peneirado. Na Figura 11 é possível observar a diferença na granulometria entre o material passante e o não-passante.

Figura 11 – Grafite passante (direita) e não passante (esquerda) em uma peneira de 270mesh ($53\mu\text{m}$)



Fonte: O autor

Aproximadamente 30ml de ácido foi colocado no béquer de 50ml e deste béquer, 25ml foram transferidos para um béquer de 500ml com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Após isso, a barra magnética foi inserida no béquer de 500ml e o mesmo foi colocado sobre o agitador magnético. A potência utilizada foi de 50% da velocidade máxima de rotação, a qual vai de 100 a 2000rpm, tendo como referência a viscosidade da água. O grafite pesado foi então adicionado ao ácido em agitação.

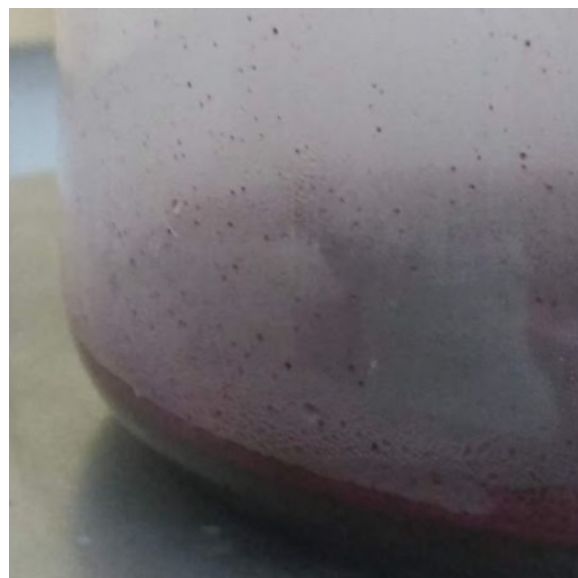
Após o tempo de intercalação (10 minutos) foi feita a adição de 6g de permanganato de potássio, de 20 em 20 segundos, em aproximadamente 10 partes. Observou-se

a liberação de gases pelo surgimento de bolhas e por meio da projeção da mistura na parede do béquer, como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 – Liberação de gases durante a adição de $KMnO_4$



(a) Formação de bolhas



(b) Aspecto da projeção da mistura na parede do béquer

Fonte: O autor

Após o período de oxidação, o material passou a apresentar uma coloração preta, como antes da adição do $KMnO_4$. Aproximadamente 30ml de peróxido de hidrogênio foram adicionados ao béquer de 50ml e dali, 25ml foram adicionados ao material em agitação por meio de uma pipeta volumétrica. A adição foi feita lentamente, em um fluxo contínuo e a mistura foi deixada em agitação por 1 hora.

Após o arrefecimento da reação de oxidação, o material obtido (PGO) foi então transferido para um béquer de 1000ml para a purificação e esfoliação por meio da adição de água. Cada ciclo de lavagem consiste nas seguintes etapas:

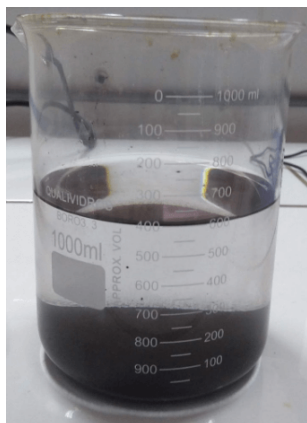
1. adição da água;
2. decantação das partículas;
3. medição do pH;
4. descarte do sobrenadante ácido para tratamento posterior.

A Tabela 4 mostra os ciclos de lavagem para o GO-A, os quais foram similares para o GO-B e GO-C.

Tabela 4 – Descrição dos ciclos de lavagem da síntese 1

Nº	Decant.(h)	pH	Observação
1	16	0,71	Após a decantação por 16 horas, observou-se a presença de duas fases bem definidas: O ácido transparente acima do pó de PGO preto (Figura 13).
2	11,5	2,08	Após 10 minutos, foi possível perceber a decantação por meio do gradiente na coloração da mistura. Após 11 horas e 30 minutos, o material particulado estava completamente decantado (Figura 14).
3	15	3,48	Após 10 minutos, foi possível perceber a decantação por meio do gradiente na coloração da mistura, um pouco mais sutil que na lavagem anterior. Após 15 horas o material particulado estava completamente decantado.
4	21	4,08	Nesta lavagem observou-se maior lentidão na decantação. Após duas análises, uma feita 4 horas depois da adição da água e outra 6 horas, observou-se que o gradiente na coloração estava similar ao da lavagem anterior, (após 10 minutos da adição da água). O ácido descartado não estava cristalino como nas primeiras lavagens, mas com uma coloração turva, devido à decantação incompleta (Figura 15).
5	23	4,59	Após 12 horas a mistura apresentou um gradiente de decantação muito sutil. A fase ácida descartada novamente apresentou um certo grau de turbidez.
6	57	4,76	Por se acreditar que este seria o último ciclo, um tempo maior de decantação foi permitido. No entanto, o pH mínimo desejado (5,0) não foi alcançado. A fase ácida apresentou um aspecto cristalino de coloração amarronzada. Após o descarte do ácido observou-se que o material decantado apresentou um aspecto similar a uma argila (Figura 16).
7	44	5,13	A fase ácida apresentou um aspecto cristalino. Após o descarte do ácido observou-se que o material decantado apresentou um aspecto similar a uma argila (Figura 17).

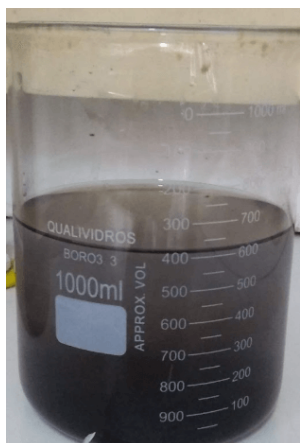
Fonte: O autor

Figura 13 – Ciclo 1: **(a)** Separação de fases após a decantação **(b)** pH da fase ácida.

(a) Fonte: O autor



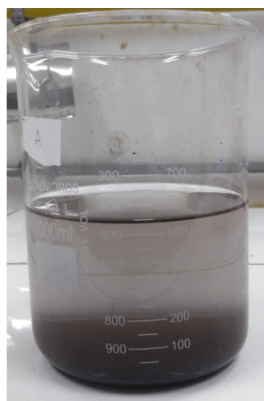
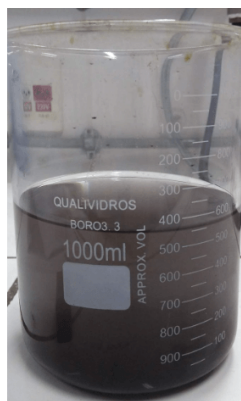
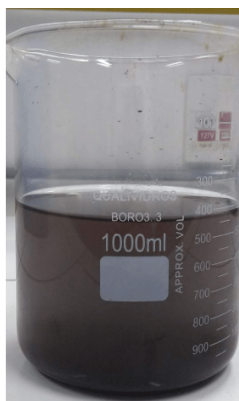
(b) Fonte: O autor

Figura 14 – Ciclo 2: **(a)** Início da decantação após 10 minutos da adição da água **(b)** pH da fase ácida.

(a) Fonte: O autor



(b) Fonte: O autor

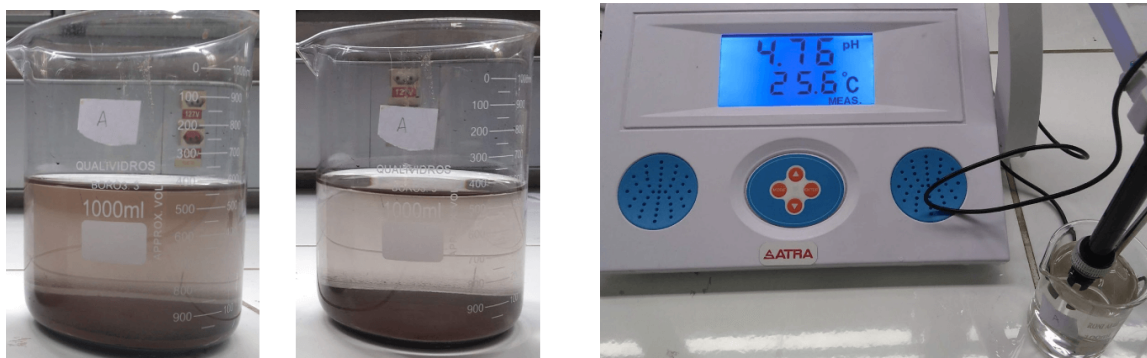
Figura 15 – Ciclo 4: **(a)** Decantação após 4, 6 e 21 horas **(b)** pH da fase ácida

(a) Fonte: O autor



(b) Fonte: O autor

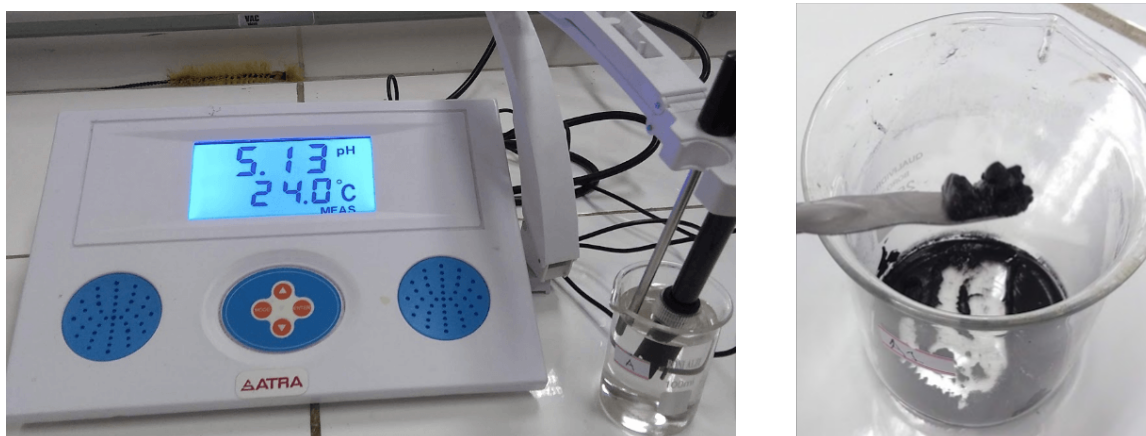
Figura 16 – Ciclo 6 - **(a)** Separação das fases após 27 e 57 horas de decantação **(b)** pH da fase ácida



(a) Fonte: O autor

(b) Fonte: O autor

Figura 17 – Ciclo 7: **(a)** pH final **(b)** Aspecto do material decantado



(a) Fonte: O autor

(b) Fonte: O autor

5.1.2 Esfoliação mecânica

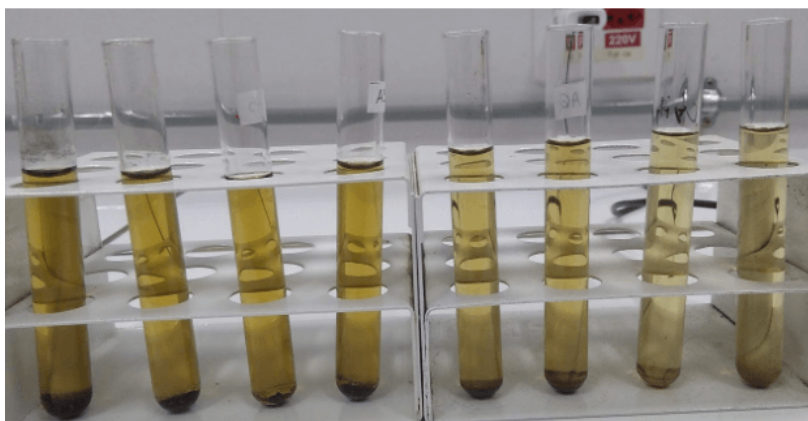
Após síntese, foi feita a esfoliação mecânica das amostras, com o objetivo de reduzir o número de camadas do GO por meio da esfoliação dos flocos de grafite que porventura não tenham sido devidamente oxidados (LOWE; ZHONG, 2017). Foi utilizado o misturador de alto cisalhamento e o procedimento foi executado conforme o especificado em (CHONG et al., 2018). As amostras foram misturadas por 1 hora com as velocidades de 7.000rpm (GO-A) e 10.000rpm (GO-C) e a temperatura da mistura foi monitorada ao longo do procedimento, variando entre 40°C e 50°C (Figura 18a). Após a esfoliação, as amostras foram centrifugadas a 3600rpm por 1 hora. A Figura 18a

mostra a solução centrifugada, o qual é uma suspensão estável com pouco material precipitado.

Figura 18 – Ciclo 7: **(a)** Misturador de alto cisalhamento **(b)** Material após centrifugação



(a) Fonte: O autor



(b) Fonte: O autor

5.1.3 Secagem

A secagem do material decantado foi feita na estufa DeLeo DL-SE 1211 do Laboratório de tratamento térmico do DMQ-TM, a 70°C durante 24 horas (PANICKER; DAS; SAHU, 2019). A produção total variou de 3,5 a 5,5 gramas de material seco.

5.2 Caracterização físico-química do GO

A caracterização físico-química para a análise da morfologia, estrutura cristalina e composição química das amostras secas foi feita por meio de:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Espectroscopia por Energia Dispersiva (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS);
- Difração de Raios X (DRX) ;
- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR).

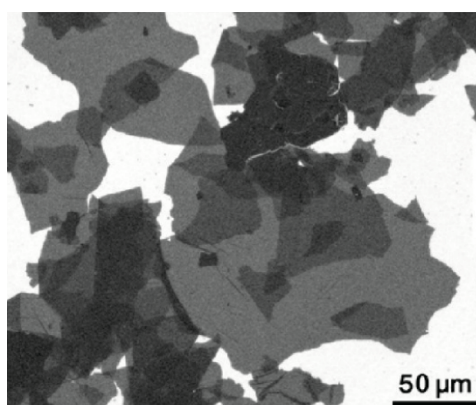
O MEV e EDS foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LABCM) do DEMAT no equipamento SuperScan SSX-550 da Shimadzu, com EDS integrado. O DRX foi realizado no LABCM e no Laboratório de caracterização micro-estrutural de materiais (NanoLab) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de

Materiais (DEMET) da Universidade federal de Ouro Preto (UFOP). No LABCM foi utilizado o difratrômetro Shimadzu MAXima XRD 7000 e no NanoLab o Bruker D2 PHASER - 2ndGen. O FTIR foi realizado no espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum TwoTM do Laboratório de Química de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade Federal de Juiz de Fora, campus de Governador Valadares(UFJF/GV).

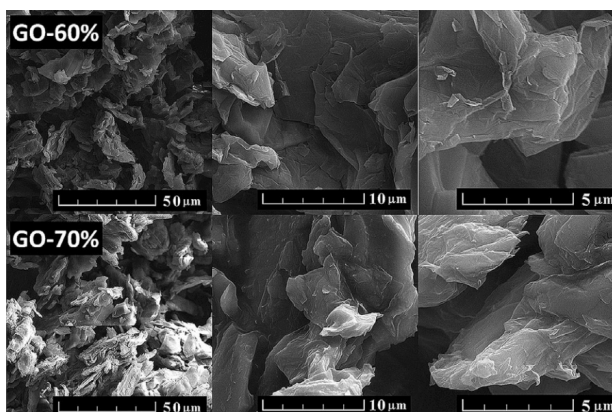
5.2.1 MEV e EDS

De acordo com Eigler S. Dimiev (2017), o MEV é provavelmente o método de microscopia mais robusto para analisar amostras de GO, pois permite a varredura rápida de grandes áreas e assim uma análise mais abrangente da morfologia do material. Para isso, as amostras preparadas a partir da deposição de uma fina camada de nanomaterial sobre uma fita de carbono condutora e em seguida submetidas à metalização com ouro. Uma outra possibilidade de análise mais fina, a qual não foi implementada neste trabalho, é a deposição dos flocos em substrato (*wafers*) de silício revestidos com SiO_2 , a qual possibilita o estudo do tamanho dos flocos, sua distribuição, número de camadas, morfologia, e detecção de áreas dobradas devido ao contraste e diferença de opacidade (OLIVEIRA; LIMA; PINHEIRO, 2020; Fonseca Camargos; SEMMER; Da Silva, 2017). A Figura 19 mostra a diferença das duas técnicas.

Figura 19 – MEV de GO em (a) fita de carbono (b) *wafer* de silício



(a) Fonte: Marcano et al. (2010)



(b) Fonte: Jankovský et al. (2017)

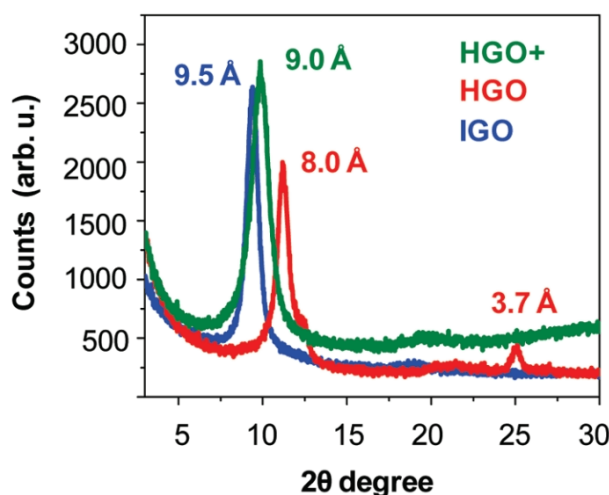
Quando o MEV é acoplado a um dispositivo de EDS é possível obter informações sobre a composição química do material (TRIKKALITIS et al., 2021). No caso do GO busca-se identificar o grau de oxidação, ou seja, a razão C/O e a presença de impurezas decorrentes de uma lavagem ineficiente ou de contaminação. A região de

análise pode ser selecionada conforme o interesse, ou seja, pode ser de toda a imagem exibida/ampliada pelo MEV, de uma área (ou janela) específica da imagem ou ainda de um ponto específico.

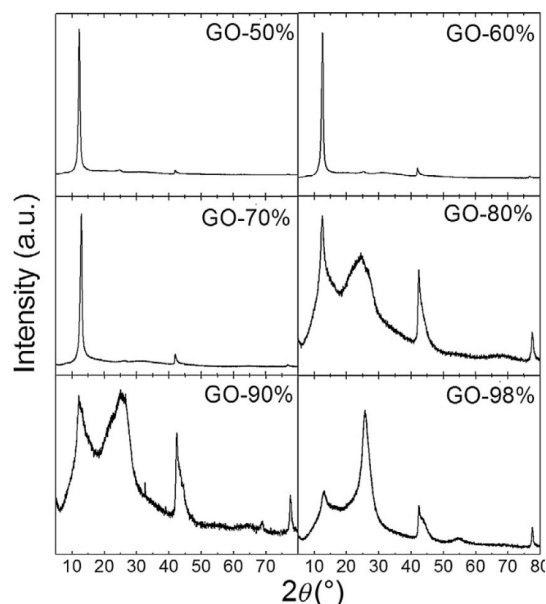
5.2.2 DRX

O DRX permite estimar a eficiência da oxidação por meio da análise da distância interplanar e do tamanho do cristalito. O pico dominante para o grafite é localizado em $2\theta \approx 26^\circ$ e para o GO sintetizado em H_2SO_4 é em $2\theta \approx 10^\circ$, podendo haver um pico secundário em $2\theta \approx 43^\circ$ (TRIKKALITIS et al., 2021). A análise foi realizada com a velocidade do goniômetro igual a $2^\circ/min$, tempo por passo de 0,6 segundos e ângulo de varredura de $0,02^\circ$. A Figura 20 mostra difratogramas obtidos para rotas baseadas no método de Hummers (H_2SO_4) e Staudenmaier/Hofmann (HNO_3).

Figura 20 – Difratogramas de diferentes amostras de GO obtido pela intercalação do grafite por (a) H_2SO_4 (b) $H_2SO_4 + HNO_3$



(a) Fonte: Marcano et al. (2010)



(b) Fonte: Jankovský et al. (2017)

A distância interplanar (d) é obtida por meio da Lei de Bragg (Equação 5.1). O valor de λ é o comprimento de onda utilizado no equipamento de DRX, que no caso é a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). O ângulo θ é o ângulo de difração em radianos e n é um número natural. A equação de Scherrer (Equação 5.2) nos permite inferir o tamanho (ou diâmetro) D do cristalito. A constante K é o fator de forma, cujo valor típico

para estruturas lamelares é 0,89 e β é a largura a meia altura do pico principal, também chamado de FWHM (*Full Width at Half Maximum*) (MADUREIRA, 2019).

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{seno}(\theta)} \quad (5.1)$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad (5.2)$$

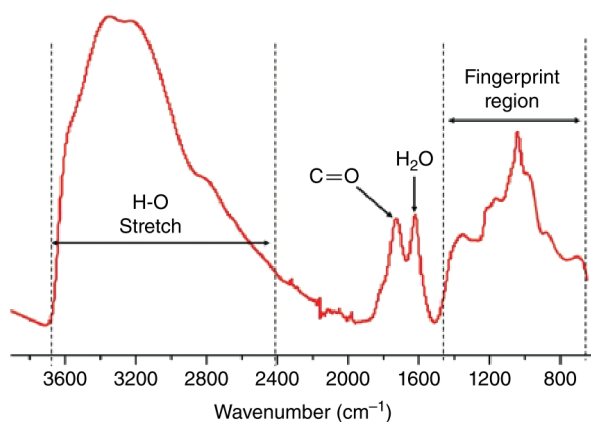
5.2.3 FTIR

O FTIR é um método qualitativo muito útil para indicar a qualidade da oxidação por meio da identificação dos grupos funcionais ligados ao GO. De acordo com Eigler S. Dimiev (2017), o espectro típico do GO pode ser dividido em três regiões características (Figura 21a):

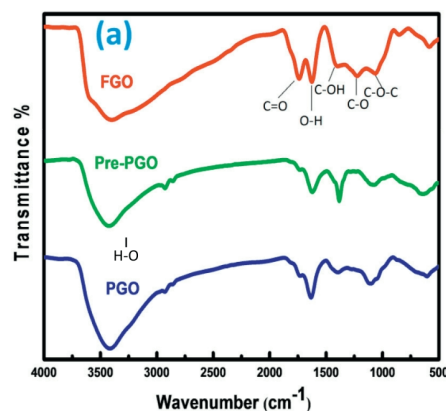
- Banda de absorção intensa e larga entre 3600 e 2400cm^{-1} : refere-se ao estiramento das ligações O-H de álcoois terciários e principalmente de água;
- Região de “assinatura”, com duas bandas de absorção mais proeminentes, uma entre 1719 e 1734cm^{-1} e outra entre 1615 e 1626cm^{-1} , no centro do espectro: O primeiro pico refere-se ao estiramento de ligações C=O de carbonilas ou carboxilas e o segundo à flexão das moléculas de água;
- Região de “impressão digital”, na qual há a sobreposição (ou interferência) de sinais, característicos do material.

A análise FTIR foi feita em modo de transmitância e as amostras foram preparadas por meio do pastilhamento de uma pequena quantidade de GO seco em brometo de potássio (KBr). A Figura 21b mostra o espectro de infravermelho em termos de transmitância e faz a identificação de alguns picos na região de “impressão digital” e “assinatura”.

Figura 21 – Espectrogramas FTIR de GO: **(a)** Identificação das regiões características (Indicação da absorbância) **(b)** Inferência de alguns grupos/vibrações na região de “impressão digital” (Indicação da transmitância)



(a) Fonte: Eigler S. Dimiev (2017)



(b) Fonte: Abdel-Motagaly et al. (2018)

5.3 Fabricação dos Corpos de Prova (CP)

A fabricação dos corpos de prova para ensaio de tração foi feita no Laboratório de Química Inorgânica do DMQ-TM. Foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos :

- Adesivo epóxi Sikadur[®] 32 Gel;
- Molde de silicone;
- Copo de café de poliestireno (isopor) ou pote liso, sem nervura ou relevo;
- Palitos de madeira (tipo de picolé);
- Colher descartável;
- Bomba de vácuo New Pump, modelo NOF-650;
- Balança analítica Bioscale modelo FA-2204B-BI;
- Dessecador;
- Gelo e pote para banho de gelo.

5.3.1 Adesivo Sikadur[®] 32 Gel

O Sikadur[®] 32 Gel é um adesivo estrutural bi-componente, de alta fluidez, à base de resina epóxi, cujas informações são apresentadas na Tabela 5 e no anexo B.

Tabela 5 – Informações gerais do sistema Sikadur® 32 Gel

Base química	Resina epóxi
Proporção da mistura	A:B = 2:1 (em peso)
Aspecto após mistura	Líquido, cinza claro
Densidade	~ 1,55kg/L (A+B)
Pot life (1kg)	45 minutos (23°C)
Resistência à compressão (ASTM D695)	60MPa (cura de 1 dia) 80MPa (cura de 7 dias)
Resistência à flexão (ASTM C580)	50MPa (cura de 7 dias)

Fonte: O autor

De acordo com a fabricante, o produto apresenta as seguintes vantagens:

- Fácil aplicação como pintura, por meio de pincel ou trincha;
- Fluido, permitindo utilização em locais de difícil acesso;
- Grande rendimento de serviço com baixo consumo;
- Excelente aderência a superfícies de concreto, argamassa, madeira, cimentoamianto, pedras, cerâmicas, diversos tipos de metais e outros materiais de construção;
- Impermeável;
- Elevadas resistências mecânicas à tração e compressão.

A Figura 22a mostra a embalagem do adesivo e a Figura 22b o aspecto superficial (coloração) das duas partes. Após a mistura da resina epóxi (parte A, rosa claro) e do endurecedor a base de amina (parte B, preta), obtém-se o adesivo mostrado na Figura 22c.

Conforme recomendado na ficha de segurança do adesivo, os Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) utilizados para o seu manuseio foram:

- Luvas de proteção (luvas nitrílicas);
- Óculos de segurança;
- Roupas de proteção (jaleco);
- Respirador com filtro para vapores orgânicos/amônia (Alltec 1/4 Facial Mastt 2001 com filtro químico VO/GA – Vapores orgânicos e gases ácidos).

Figura 22 – Adesivo Sikadur® 32 Gel **(a)** embalagem do sistema epóxi **(b)** Aspecto superficial das partes A e B.



(a) Fonte: O autor

(b) Fonte: O autor

(c) Fonte: O autor

5.3.2 Preparo dos moldes

Os moldes de silicone foram fabricados a partir da reação de poliadição entre as partes A e B da borracha líquida de silicone PlatSil Gel-10. O molde utilizado (Figura 23) produz dois tipos de CPs descritos pela norma (D638-22, 2022), sendo um para polímeros mais rígidos (CP mais largo) e outro para polímeros mais dúcteis (CP mais estreito).

Figura 23 – Fabricação dos moldes **(a)** Modelo **(b)** Moldagem do silicone



(a) Fonte: O autor

(b) Fonte: O autor

Uma vez fabricados os moldes, antes de cada uso, deve ser feita a limpeza a seco, com pano descartável tipo *perfex*, para remover partículas de poeira e resíduos de adesivo epóxi que possam ter ficado aderidos.

5.3.3 Preparo do adesivo sem reforço

A Figura 24a mostra os itens descartáveis utilizados no preparo do adesivo: copo de café, colher descartável e palito de madeira. O adesivo sem reforço para 1 CP é preparado de acordo com os passos a seguir.

1. Homogenizar, com um palito de madeira, a parte B do adesivo epóxi, visto que esta é composta de uma fase líquida (óleo) e outra sólida (arenosa);
2. No copo de café, com o auxílio de uma colher descartável, pesar 6,5g da parte B homogenizada;
3. Tarar a balança e com outro palito de madeira, adicionar 13g da parte A no copo de café (o dobro da parte B);
4. Com outro palito de madeira, misturar lentamente as partes pesadas (aprox. 4 voltas a cada 10 segundos). A baixa velocidade é importante para reduzir a quantidade de ar introduzido no material;
5. Após 5 minutos de mistura deve se obter um material homogêneo na cor cinza (Figura 22c), pronto para ser aplicado nos moldes;
6. Uma etapa adicional de desgaseificação pode ser feita, colocando o pote do adesivo em banho de gelo no dessecador, com a bomba de vácuo ligada, por 10 minutos (Figura 24b).

Figura 24 – Preparo do adesivo sem reforço (a) Itens descartáveis (b) Desgaseificação



(a) Fonte: O autor



(b) Fonte: O autor

5.3.4 Preparo do adesivo com reforço

A fabricação do adesivo com reforço foi feita por uma sequência de passos ligeiramente diferente da apresentada na subseção anterior. A primeira diferença está na massa total do adesivo para 1 CP. Enquanto no adesivo sem reforço a massa é de 19,5 gramas, no adesivo reforçado a massa passa a ser 18g, devido ao aumento de volume do nanocompósito. Esta menor densidade ocorre devido à grande energia de superfície das nanopartículas, que favorece a adsorção de umidade e ar (AHMADI, 2019).

A dispersão foi feita por polimerização *in situ*, por meio da mistura das nanocargas no endurecedor (Parte B), por este ser menos viscoso. Foram avaliadas concentrações de 0,3% p/p e de 0,5% p/p (EQRA; MOGHIM; EQRA, 2021) e a quantidade de cada reagente é apresentada na tabela 6. Inicialmente seriam avaliados apenas os adesivos reforçados 0,5%p/p de nanocargas GO-B, GO-C e grafeno HP50 Powder da Hexo Graphene. Após uma avaliação dos resultados, optou-se por reduzir as concentrações do GO-B e GO-C para 0,3%p/p. Neste momento resolveu-se incluir o GO-A na análise. O GO-A é o material da primeira síntese realizada no DMQ e data de Setembro de 2022. A folha de dados do grafeno está disponível no Anexo C.

Tabela 6 – Quantidade dos reagentes para a síntese do nanocompósito

	0,3% p/p	0,5% p/p
Parte A	11,964g	11,94g
Parte B	5,982g	5,97g
Nanocarga	0,054g	0,09g
Total	18,0g	18,0g

Fonte: O autor

Estabelecida a quantidade dos reagentes e a rota de base da Subseção 5.3.3, a síntese do adesivo reforçado é feita pelos seguintes passos:

1. Homogenizar a parte B do adesivo;
2. No copo de café, adicionar a parte B homogenizada, conforme a quantidade especificada na Tabela 6;
3. Adicionar as nanocargas conforme a Tabela 6;
4. Misturar lentamente (aprox. 4 voltas a cada 10 segundos) por 5 minutos;

5. Adicionar a parte A conforme a Tabela 6;
6. Misturar lentamente por 5 minutos;
7. Fazer a desgaseificação adicional por 10 minutos.

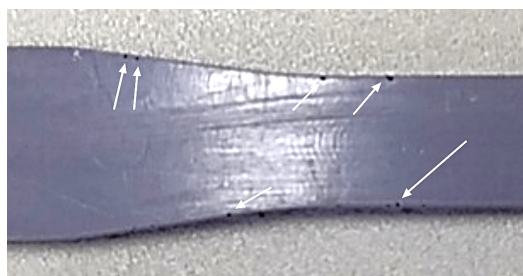
5.3.5 Moldagem dos CPs

Foram avaliadas 3 formas de preenchimento dos moldes com o adesivo:

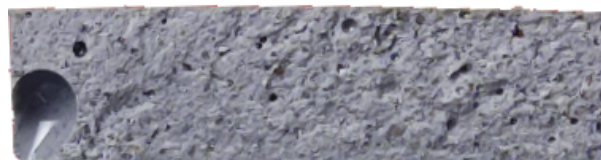
1. Espalhamento de volume: consiste em dispor um volume de adesivo no molde e espalhá-lo, com o auxílio de uma espátula;
2. Espalhamento em camadas: consiste em formar uma fina camada de adesivo em todo o molde, cobrindo especialmente os contornos. Depois espalha-se o restante de adesivo;
3. Vertimento: consiste em despejar gradualmente uma quantidade de adesivo sobre o molde e deixar que ele se acomode.

A investigação dessas 3 técnicas se motivou devido a uma persistente presença de macrobolhas nas arestas da região útil dos corpos de prova, como pode ser visto na Figura 25. A fim de tentar eliminar estas bolhas foi feita a manipulação do molde de silicone de modo a possibilitar o deslocamento de possíveis bolhas para a superfície. O molde com o adesivo foi estirado, flexionado, submetido a pequenos impactos e vibrações (Figura 26a). Outra estratégia foi fazer uma desgaseificação diretamente no molde com o adesivo por 10 minutos, como mostra a Figura 26b.

Figura 25 – Presença de macrobolhas no adesivo curado **(a)** Bolhas superficiais **(b)** Bolhas superficiais e internas

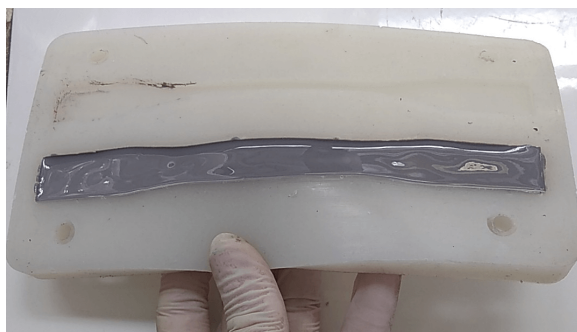


(a) Fonte: O autor



(b) Fonte: O autor

Figura 26 – Técnicas para remoção de bolhas **(a)** Inclinação do molde com impacto para deslocamento do material **(b)** Desgaseificação do adesivo no molde



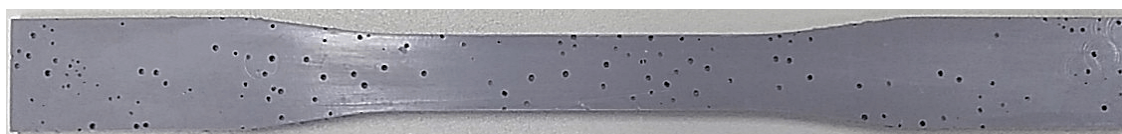
(a) Fonte: O autor



(b) Fonte: O autor

As bolhas que aparecem na Figura 26b e a projeção do material para fora do molde acontecem por causa do vácuo. Uma vez removido o vácuo as bolhas se desfazem e o material se acomoda. Apesar de parecer promissor, o uso da desgaseificação diretamente no molde provocou um efeito adverso, que é o coalescimento das micro e macrobolhas, levando a um material com muitos defeitos aparentes, como pode ser visto na Figura 27

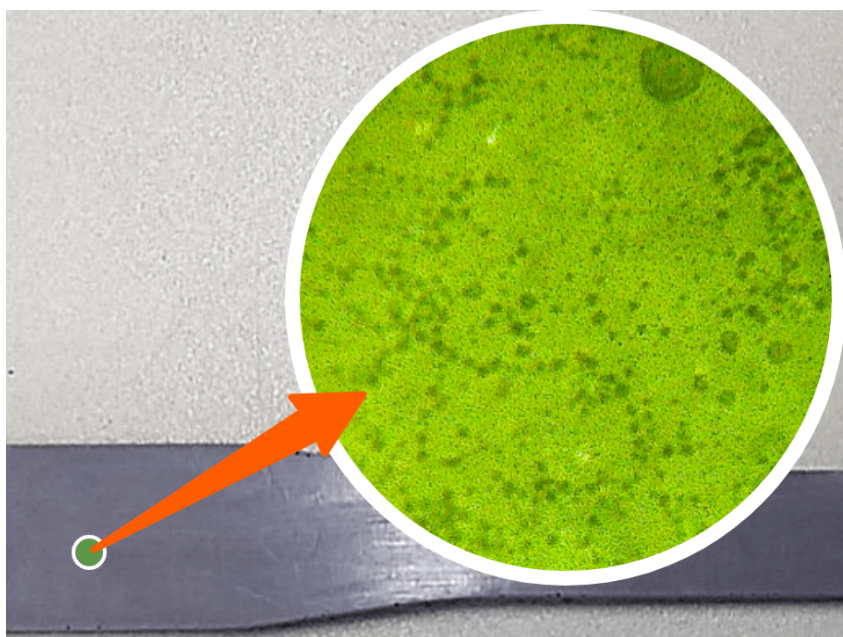
Figura 27 – CP curado após desgaseificação em molde



Fonte: O autor

Com base nos resultados dos testes preliminares, foi adotado como padrão a técnica de vertimento, a qual se mostrou de simples execução e possibilitou a fabricação de CPs com menor quantidade de macrobolhas superficiais. Por ser mais rápido, evita-se também problemas de *pot life* (tempo de manuseio), que é de no máximo 45 minutos. Após o vertimento gradual do adesivo, o molde foi submetido a de pequenos impactos para a compactação e acomodação do material. A desgaseificação apresentada na Subseção 5.3.3 foi suprimida, uma vez que não apresentou diferenças significativas na resistência do material, já que durante a cura nas condições adotadas o material se torna naturalmente poroso, devido a liberação de gases, como pode ser visto na microscopia óptica da Figura 28.

Figura 28 – Microscopia óptica da superfície do adesivo mostrando a formação de microbolhas. Ampliação de 400 vezes.



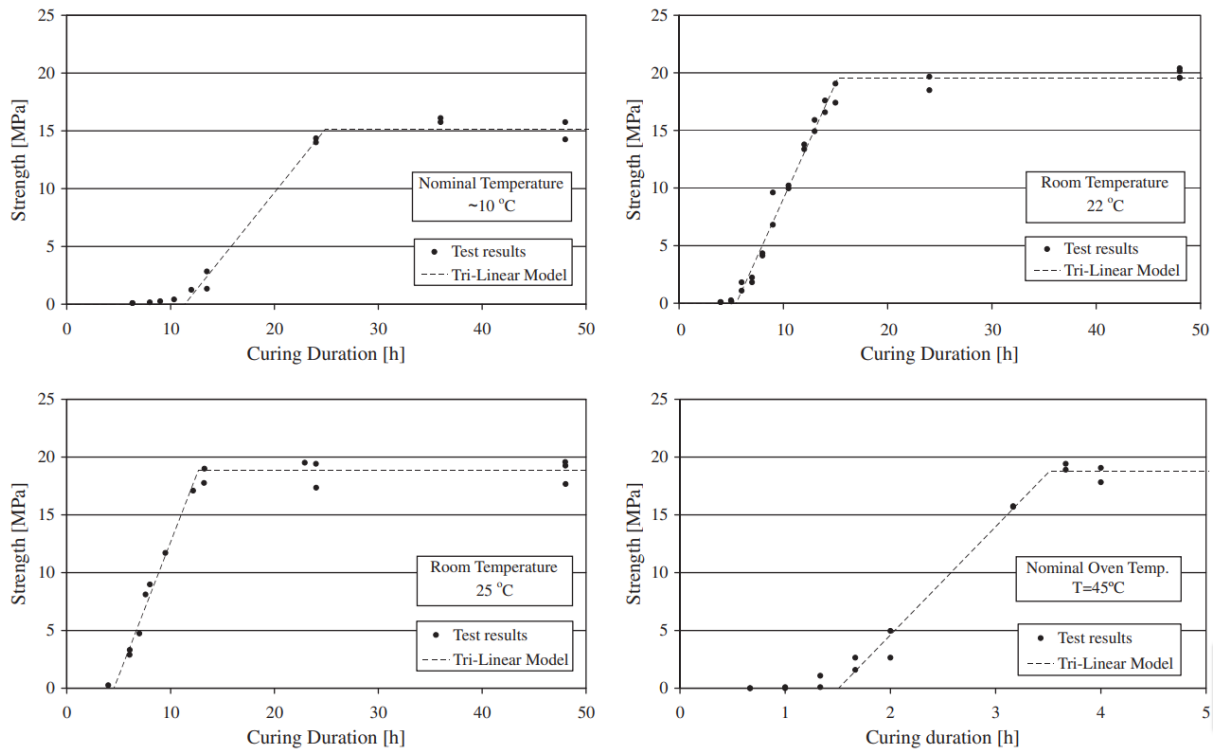
Fonte: O autor

5.3.6 Cura dos CPs

O Sikadur® 32 Gel pode ser considerado curado a partir de 24 horas, mas este é um processo contínuo que se estabiliza após um determinado tempo, que no caso é 7 dias, conforme a ficha técnica do Anexo B. De acordo com Czaderski et al. (2012), as propriedades do material estão associadas à esta cinética de cura, e no caso da resistência à tração $f(t)$, existe uma relação trilinear. Nesta relação, após um determinado tempo de ativação t_a , as propriedades mecânicas desenvolvem-se com taxas que dependem da temperatura de cura, até um valor assintótico máximo, isto é, a resistência final. A Figura 29 mostra a correlação entre modelo teórico e resultados experimentais obtidos por Czaderski et al. (2012).

Como os corpos de prova i foram ensaiados com tempos de cura (T_{cura_i}) muito distintos, alguns com 2 dias e outros com 18 dias após a moldagem, foi adotada uma relação trilinear para converter o valor experimental da resistência à tração R_{trac_i} para o valor equivalente a uma cura de 24 horas (R_{trac24_i}). Para que seja feita essa normalização, foram utilizados os dados de resistência à compressão ($\sigma_{comp}(t)$) fornecidos pelo fabricante (Tabela 5 e Anexo B) para se calcular a taxa de variação da resistência com o tempo de cura ($\Delta\sigma$), como mostra a Equação 5.3.

Figura 29 – Evolução da resistência à tração de uma resina epóxi de acordo com o tempo e temperatura de cura



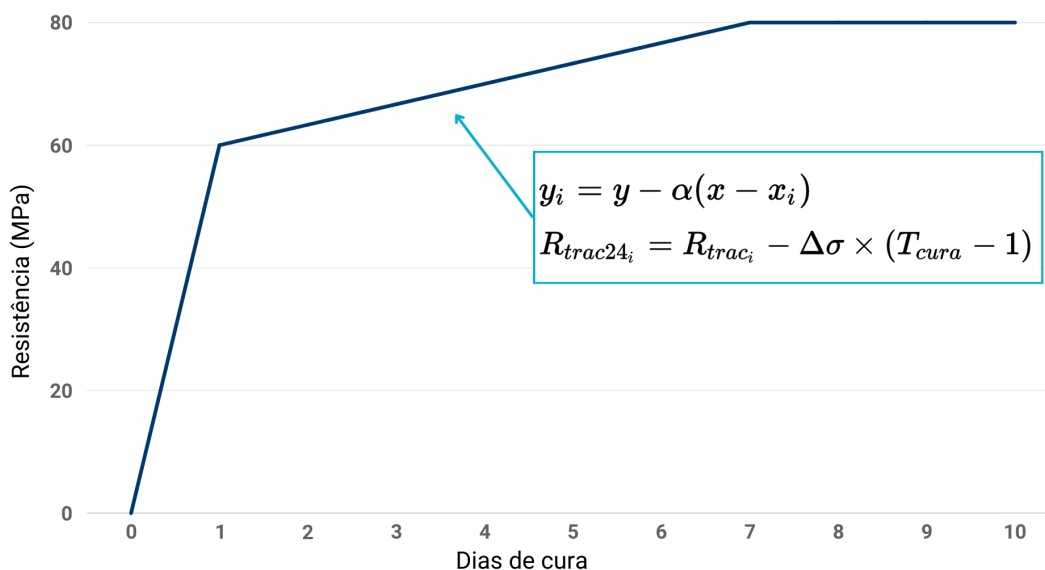
Fonte: Czaderski et al. (2012)

A Equação 5.4 possibilita a conversão para valores de T_{cura_i} superiores a 1 dia. Se T_{cura_i} for superior a 7 dias, deve ser considerado $T_{cura_i} = 7$. A Figura 30 mostra a função trilinear para o Sikadur[®] 32 Gel e a dedução da fórmula 5.4.

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{comp}(7) - \sigma_{comp}(1)}{7 - 1} = \frac{10}{3} \quad (5.3)$$

$$R_{trac24_i} = R_{trac_i} - \Delta\sigma \times (T_{cura} - 1) \quad (5.4)$$

Figura 30 – Variação da resistência à compressão do Sikadur® 32 Gel



Fonte: O autor

5.4 Ensaio de resistência à tração e microdureza

O ensaio de resistência à tração foi realizado na Máquina Universal de Ensaios (MUE) EMIC DL 300kN, do Laboratório de Ensaios Mecânicos do DMQ-TM. Os objetivos deste ensaio foram:

1. Comparar as diferentes nanocargas em termos de sua efetividade no aumento da resistência à tração;
2. Verificar a qualidade do processo de moldagem dos CPs.

O ensaio foi realizado com base na norma D638-22 (2022), com uma taxa de deslocamento de $5,0\text{mm/min}$, célula de carga de 2ton ($\approx 20\text{kN}$), sem extensômetro. Foi montada uma garra auto travante por efeito alavanca na parte inferior do travessão, para que pudesse ser feito o acoplamento da célula de carga. A Figura 31 mostra a montagem do corpo de prova na MUE. O ensaio foi controlado a partir do software Tesc.

Após o ensaio de tração foi feita a correção de força e deslocamento nos gráficos com o auxílio do software ImageJ (SCHNEIDER et al., 2012), como pode ser visto na Figura 32a. Também com o ImageJ, foi medida a área fraturada para o cálculo da tensão em carga máxima, descontando-se os vazios com diâmetro superior a $0,15\text{mm}$ (Figura 32b).

Figura 31 – Máquina Universal de ensaios: **(a)** Vista geral do equipamento **(b)** Detalhe da montagem da célula de carga, garras e corpo de prova

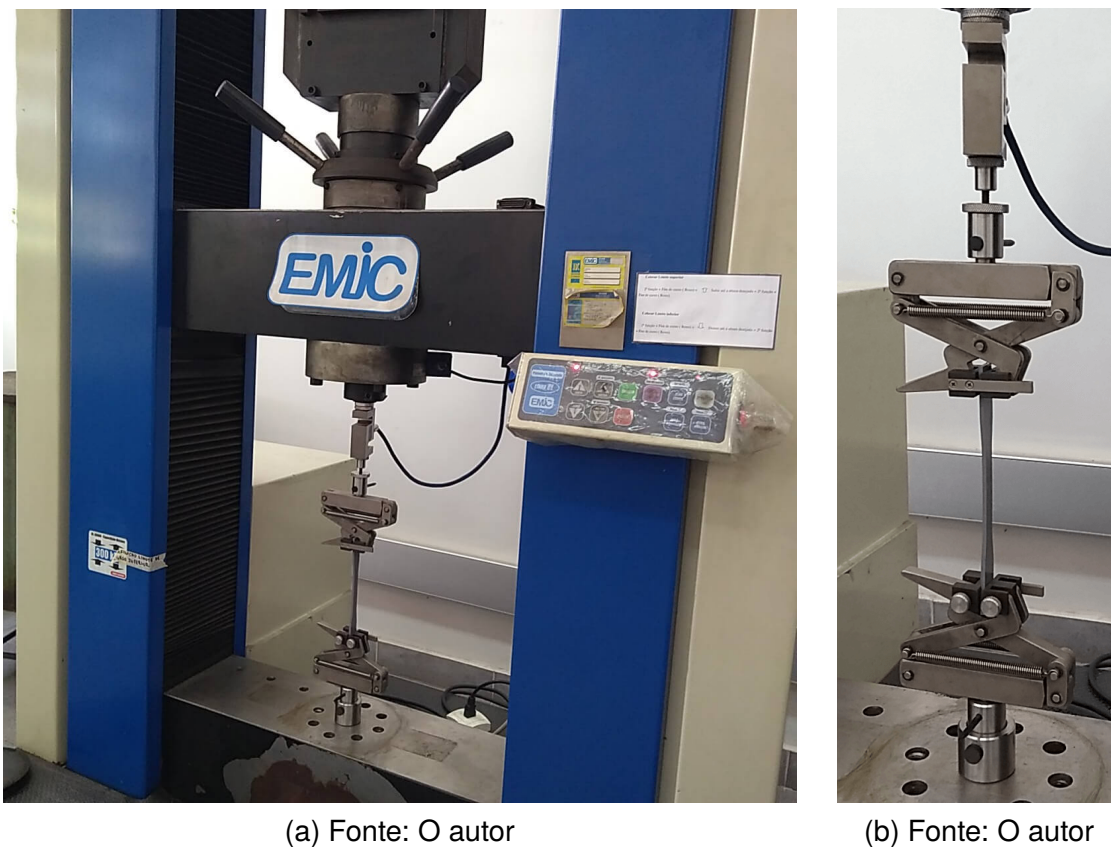
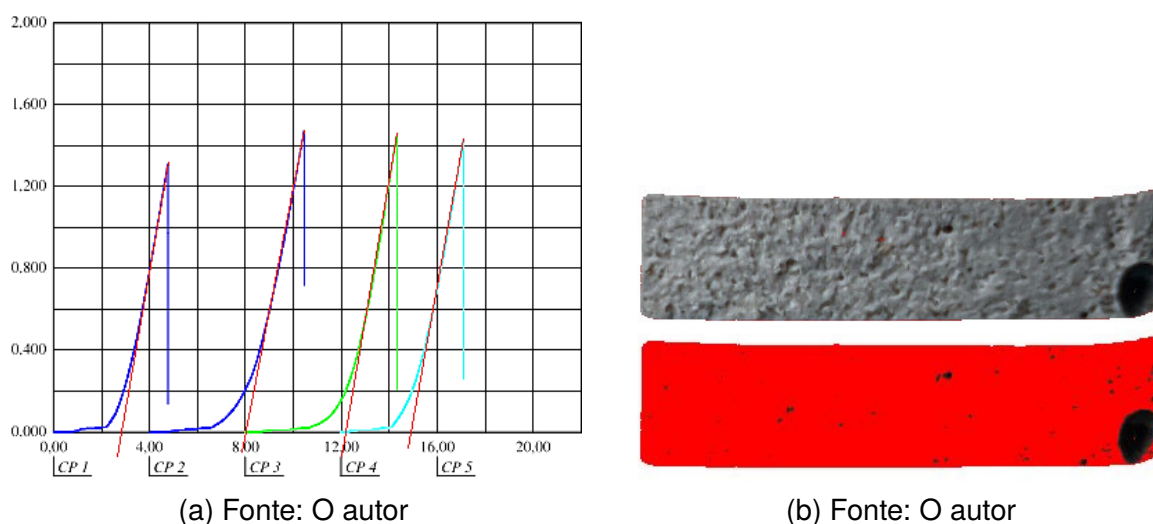


Figura 32 – Correções feitas no ImageJ: **(a)** Valores de força e deslocamento **(b)** medição da área fraturada sem os vazios



O ensaio de microdureza Vickers foi realizado no microdurômetro INSTRUTEMP com microscópio óptico embutido do Laboratório de Microscopia do DMQ-TM. Este ensaio teve como objetivo confrontar os resultados do ensaio de tração, visto que há

uma correspondência entre resistência à tração e dureza (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). O ensaio foi realizado com uma carga de 1,96N com tempo de permanência de 15s. Estes valores foram obtidos empiricamente, com base na qualidade visual da impressão deixada pelo penetrador de diamante.

5.5 Modelagem computacional

O desenvolvimento da aplicação *web* para a simulação de juntas adesivas, foi realizado em 4 etapas:

1. Definição dos casos de teste;
2. Implementação dos modelos de elementos finitos utilizando as bibliotecas deal.II e Gmsh;
3. Implementação dos modelos de elementos finitos utilizando o componente py-MAPDL;
4. Implementação da aplicação *web*.

5.5.1 Definição dos casos de teste

A análise da distribuição de tensões foi feita nos seguintes modelos de junta (Figura 6):

- SLJ convencional (SLJ);
- SLJ com chanfro de 7,5° no aderente;
- SLJ com filete de 7,5° no adesivo;
- SLJ com filete radial no adesivo;
- SLJ bi-adesiva.

O valor do ângulo de 7,5° foi extraído do trabalho de Valente et al. (2020) e a geometria foi baseada na norma ASTM D1002-10 (2019) (Figura 10a). A largura utilizada para a sobreposição L foi de 30mm e a espessura do adesivo de 0,2mm.

Para cada um dos modelos, foram comparadas todas as possibilidades de combinação de materiais do aderente e do adesivo. O estudo foi desenvolvido em 3 etapas:

1. Avaliação das tensões de cisalhamento (τ_{xy}) e delaminação (σ_y) máximas para cada combinação de materiais em um dado modelo;

2. Identificação das combinações que levaram aos maiores e menores valores de τ_{xy} e σ_y em cada modelo;
3. Comparação dos resultados dos maiores e menores valores de τ_{xy} e σ_y de diferentes modelos.

As Tabelas 7 e 8 contêm o módulo de elasticidade E , o coeficiente de Poisson ν e o módulo de cisalhamento G dos adesivos e dos aderentes considerados neste trabalho, extraídos de Broughton e Hinopoulos (1999), Rodríguez et al. (2010), Valente et al. (2020) e Tao et al. (2020). O adesivo AV138 é um adesivo epóxi rígido e o DP8005 um adesivo dúctil. O XNR6852-E2 e o AF163-2K possuem rigidez intermediária e diferentes valores de compressibilidade. A liga de alumínio AL-2024-T4 e o aço DIN-55-Si-7 são isotrópicos, logo os valores de E e ν são os mesmos em todas as direções. O laminado GRP Tufnol-10G40 e o CFRP Hexply-T700M21 são transversalmente isotrópicos.

Tabela 7 – Propriedades mecânicas dos adesivos

Material	E (MPa)	ν
AV138	4890	0,35
DP8005	590	0,35
XNR6852-E2	1742	0,4
AF163-2K	1110	0,34

Fonte: O autor

Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos aderentes

Material	E_x (GPa)	E_y (GPa)	E_z (GPa)	ν_{xy}	ν_{yz}	ν_{xz}	G_{xy} (MPa)	G_{yz} (MPa)	G_{xz} (MPa)
Alumínio	73,1	-	-	0,33	-	-	-	-	-
Aço	210	-	-	0,35	-	-	-	-	-
GRP	25,2	10,7	25,2	0,4	0,4	0,14	3250	3250	4410
CFRP	127,5	11,3	11,3	0,3	0,4	0,3	6000	3600	6000

Fonte: O autor

5.5.2 Modelagem com deal.II e Gmsh

O núcleo do *software* de simulação computacional foi implementado na linguagem C++ com o auxílio da biblioteca de programação científica deal.II (ARNDT et al., 2021). Esta biblioteca, cujo nome é uma sigla para *Differential Equations Analysis Library*, é desenvolvida desde 1992, possui uma extensa documentação, comunidade ativa e

integração com diferentes tecnologias para programação científica de alto desempenho. A *deal.II* é uma biblioteca flexível e possibilita a modelagem de diferentes problemas regidos por equações diferenciais parciais (EDPs), multi-escala e multi-físicos, mas demanda um conhecimento ao menos intermediário de EDPs, métodos numéricos e da física do problema modelado.

Os elementos finitos utilizados foram de 1ª ordem e a integração numérica foi feita por quadratura de Gauss com 2 pontos. A solução do sistema linear gerado, foi feita de forma direta por fatoração LU. O solver utilizado é oriundo do pacote UMFPACK e se mostrou robusto o suficiente para os problemas analisados, sem apresentar estouro de memória.

As malhas utilizadas para a definição dos elementos finitos foram geradas dinamicamente pela biblioteca Gmsh (GEUZAIN; REMACLE, 2009) para linguagem C++. A Gmsh é uma biblioteca de código aberto, assim como a *deal.II*, e possibilita a geração de geometrias CAD (*Computer Aided Design*) e malhas de elementos finitos de forma eficiente. Ela possibilita a definição de diversos parâmetros de malha (algoritmo de remalhamento, grau de refino, ordem dos elementos, por exemplo) e a leitura e exportação em diferentes formatos de arquivos. As malhas utilizadas foram de hexaedros, não estruturadas, geradas pelo algoritmo *Frontal Delaunay* para quadriláteros.

5.5.3 Modelagem com pyMAPDL

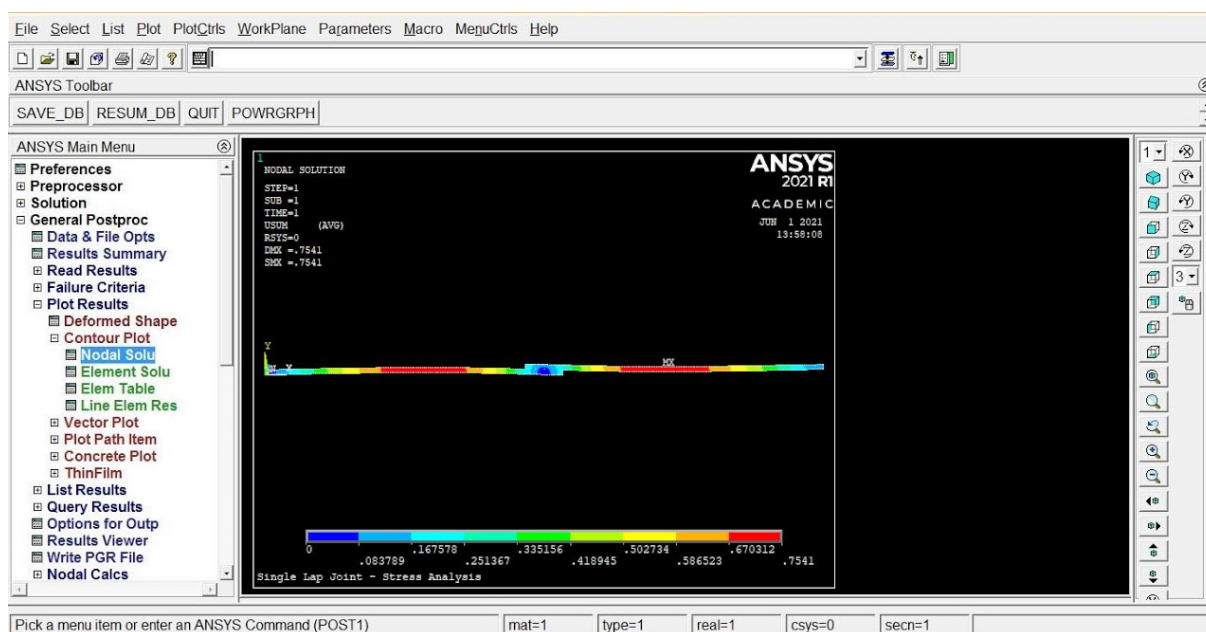
A APDL é a linguagem de script para a criação de projetos parametrizáveis da Ansys (*Ansys Parametric Design Language* - APDL) e é utilizada para a realização de FEA no software Mechanical da mesma empresa (Mechanical APDL, 2023). A partir da interface gráfica do Mechanical, ou por meio de programação com APDL é possível realizar, por exemplo, a análise de tensões, vibração, acústica, vida em fadiga, fraturamento e contato. Além disso, a ferramenta possibilita a modelagem de materiais avançados, refinamento adaptativo de malha, processamento paralelo e otimização estrutural (Mechanical APDL, 2023). Todas essas recursos estão presentes na *deal.II*, no entanto, no Mechanical tem-se um ambiente de trabalho muito mais simples de se utilizar, onde as funcionalidades já foram implementadas, bastando aplicá-las no modelo que se deseja analisar.

A utilização de bibliotecas como a *deal.II*, no entanto, tem como vantagem

a criação de programas especializados, que modelam um problema específico de forma parametrizada. Por exemplo, considere dois algoritmos que façam a simulação e otimização de juntas adesivas, um implementado em APDL e outro com a *deal.II*:

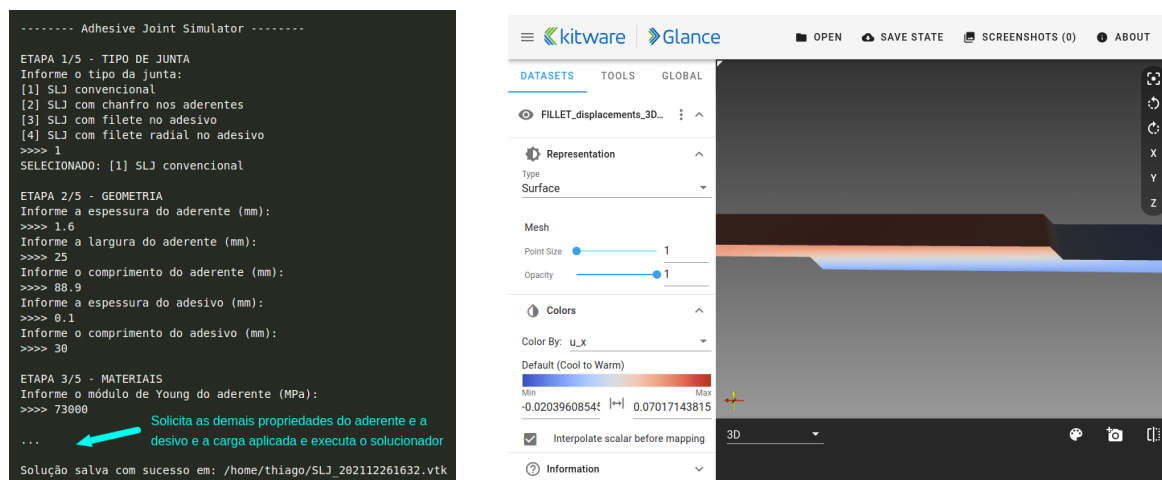
- *APDL*: É necessário ter o software instalado (cerca de 25 *gigabytes*) e uma licença para usá-lo (a licença para estudantes é gratuita, mas possui limitações). O script *APDL* é carregado e executado no Mechanical e o usuário interage com a solução para visualizar os resultados desejados. Caso seja necessário fazer alguma parametrização (alterar a espessura do adesivo, por exemplo), o usuário deve editar o script e executar novamente. A Figura 33 mostra a interface do Mechanical e solução do PVC.
- *deal.II*: Gera um programa de linha de comando específico para o modelo em questão e os parâmetros podem ser informados um a um (Figura 34a) ou lidos de um arquivo de configuração (.txt). A solução é salva no formato .vtk ou mesmo em .pdf. No caso de arquivos .vtk, programas de pós-processamento como VisIt (CHILDS et al., 2012), Paraview/Glance (AHRENS; GEVECI; LAW, 2005), podem ser utilizados para a análise e manipulação dos resultados. A Figura 34b mostra o pós-processamento no Glance.

Figura 33 – Interface gráfica do Mechanical e pós-processamento de uma SLJ



Fonte: O autor

Figura 34 – Aplicação customizada para a simulação de SLJ **(a)** Parametrização via prompt **(b)** Visualização dos deslocamentos no Glance



(a) Fonte: O autor

(b) Fonte: O autor

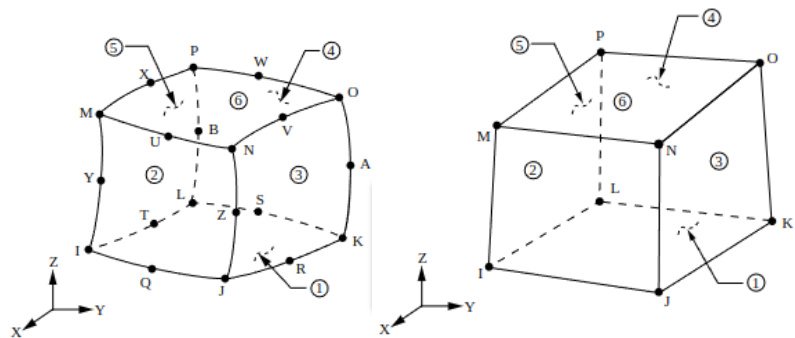
Tendo em vista suprir esta necessidade, a Ansys anunciou em 08 de Outubro de 2021 o lançamento do pacote de software é pyAnsys, que utiliza a linguagem python, largamente utilizada na computação de propósito geral e ciência de dados, para executar comandos APDL. Por meio do módulo python `ansys-mapdl-core` é feita uma chamada de procedimento remoto para uma instância do Mechanical, dispensando o seu uso direto (Mechanical APDL, 2023).

A configuração da implementação é consideravelmente mais simples com py-MAPDL que a implementação feita com a biblioteca deal.II, isto porque o Ansys provê todas os recursos necessários para a modelagem, sendo necessária apenas alguma dezenas de linhas de código. Devido a esta facilidade, na implementação com o ansys foram utilizados elementos cúbicos de 2^a, ao invés dos elementos de 1^a ordem, os quais são menos precisos. Os elementos de 2^a ordem são do tipo SOLID186 e possuem 20 nós, como mostra a Figura 35, enquanto o elemento de 1^a ordem SOLID185 possui 8 nós.

5.5.4 Implementação da aplicação web

Para atingir o objetivo exposto acima, é necessário que a aplicação desenvolvida seja acessada facilmente e por isso optou-se pela disponibilização no formato de aplicação web. Foi implementada uma arquitetura simplificada de 2 camadas, mostrada na Figura 36. por meio da qual ocorre a execução do ciclo de vida de FEA:

Figura 35 – Elementos SOLID186 e SOLID185

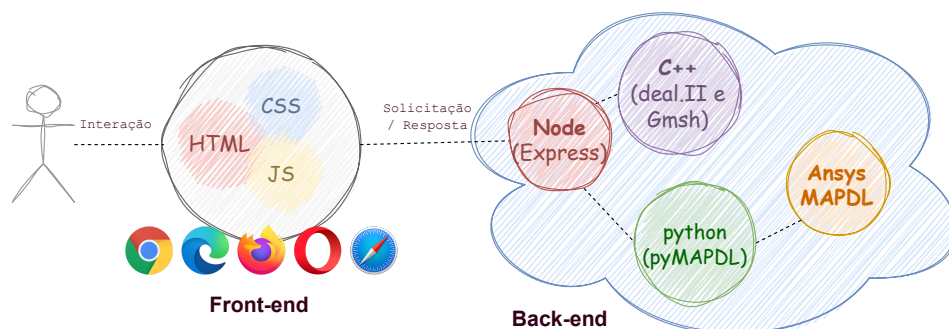


Fonte: Ansys (2023)

- Pré-processamento: O usuário interage com o navegador (*frontend*), realiza a parametrização do modelo e submete uma requisição de solução para o serviço hospedado na internet (*backend*);
- Processamento: O serviço de *backend* hospedado na nuvem ou em um servidor do CEFET-MG, resolve o modelo e retorna os dados pertinentes para o usuário;
- Pós-processamento: O usuário interage com o modelo 3D solucionado e seleciona quais tipos de resultado deseja visualizar.

O *frontend* foi implementado na linguagem javascript com o auxílio da biblioteca React (2022) para gestão do comportamento e aparência (HTML e CSS) e o *backend* no ambiente de execução NodeJS (2022) com a biblioteca *Express*. A comunicação entre os processos do C++, *frontend* e *backend* foi feita por meio de escrita em arquivos. Foi utilizada a biblioteca Paraview/Glance (AHRENS; GEVECI; LAW, 2005) para a visualização e interação com os resultados salvos em .vtk.

Figura 36 – Arquitetura em 2 camadas com as principais tecnologias utilizadas



Fonte: O autor

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das caracterizações físico-químicas são apresentadas na Seção 6.1. Os resultados do ensaio de resistência à tração e microdureza Vickers são apresentados na Seção 6.2. Os resultados da modelagem computacional e da implementação da aplicação web são apresentados na Seção 6.3.

6.1 Caracterizações físico-químicas

Primeiramente são apresentadas as caracterizações do grafite precursor e do grafeno HP50 Powder da Hexo Graphene. Em seguida são agrupados por tipo de caracteriação os resultados do GO-A, GO-B e GO-C. As microscopias eletrônicas foram agrupadas de acordo com a ampliação: 400, 1500 e 3000 vezes.

6.1.1 Grafite precursor

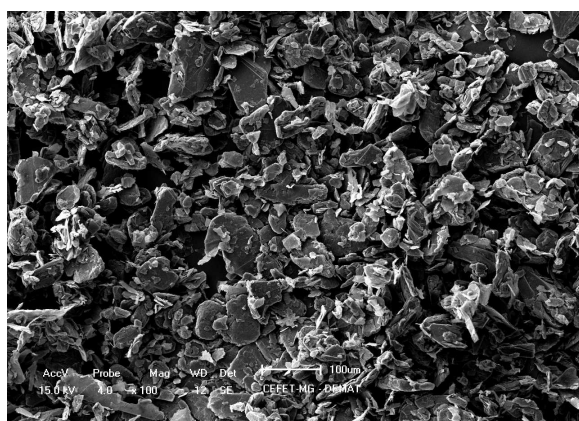
A Figura 37 mostra as imagens de MEV e o difratograma do grafite precursor. Na Figura 37a é possível observar a distribuição de tamanho dos flocos de grafite, os quais vão de poucas dezenas de micrômetros (mais claros, à frente) até placas maiores que $100\mu m$ (mais escuras ao fundo). Na síntese o peneiramento foi feito a fim de se reduzir essa diferença. A Figura 37b mostra um floco com seção de pouco mais de $60\mu m$, com destaque (setas vermelhas) para as regiões com empilhamento de camadas ou nanoplacas de grafeno. Esta região é mostrada em maior ampliação na Figura 37c. A Figura 37d mostra o difratograma típico do grafite, com picos mais relevantes em 2θ igual a $26,46^\circ$ e $54,62^\circ$, referentes respectivamente aos planos (0 0 2), com espaçamento interplanar $d_{002} = 3,36\text{\AA}$ e (0 0 4) com $d_{004} = 1,67\text{\AA}$. O EDS mostrou a seguinte composição média para a região mostrada na Figura 37c:

- Carbono: 96,728% p/p;
- Fósforo: 3,272 % p/p.

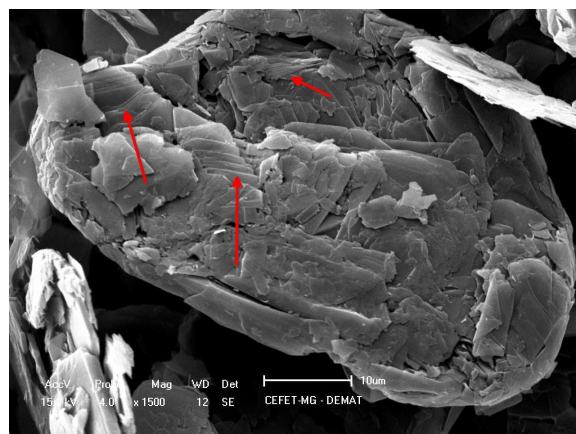
6.1.2 Grafeno HP50 Powder

Na Figura 38a observa-se um material muito bem esfoliado com uma região de dispersão total (indicada por A) e uma região de aglomeração (B), devido a forças de

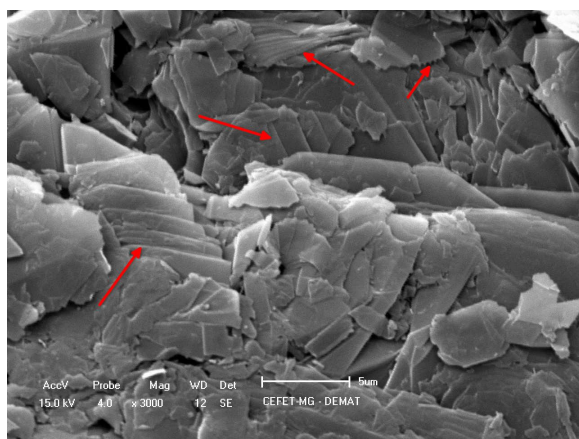
Figura 37 – Imagens de MEV e DRX do grafite precursor



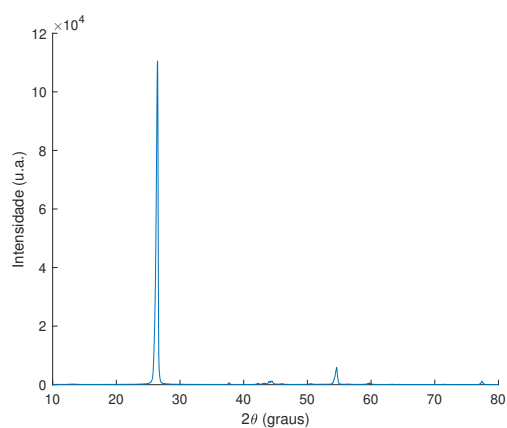
(a) Partículas com diferentes tamanhos e razão de aspecto



(b) partícula de grafite com destaque para as camadas de grafeno



(c) Empilhamento de camadas de grafeno



(d) DRX com picos em 26,46° e 54,62°

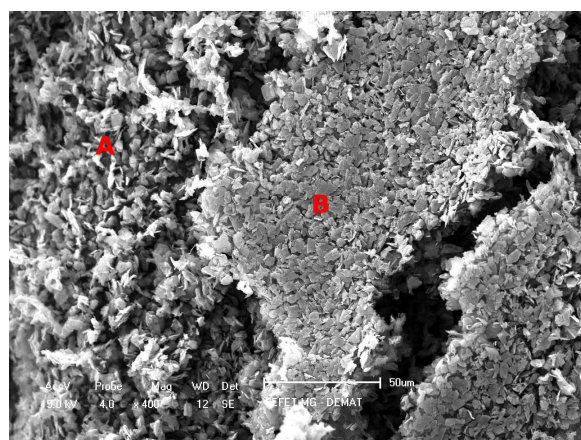
Fonte: O autor

interação entre as superfícies das placas. A Figura 38b mostra uma ampliação da região mais dispersa e a Figura 38c da região aglomerada. Nesta última observa-se placas com até $5,0\mu\text{m}$ de extensão, como a indicada pelo retângulo C, na qual é possível identificar a descamação/sobreposição de folhas de grafeno. O retângulo D indica uma placa em que se pode contar 6 camadas em degrau. Na Figura 38d observa-se os mesmos picos de difração do grafite, com uma acentuação dos picos em torno de $44,5^\circ$. Outras caracterizações podem ser encontradas no Anexo C. O EDS mostrou a seguinte composição média para a região da Figura 38c:

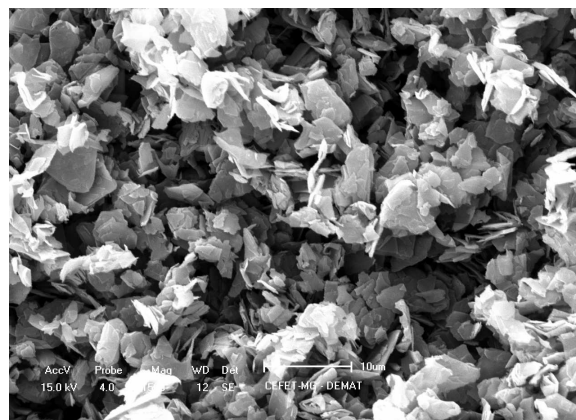
- Carbono: 92,802% p/p;
- Oxigênio: 5,631% p/p;
- Sódio: 0,735% p/p;

- Fósforo: 0,832 % p/p

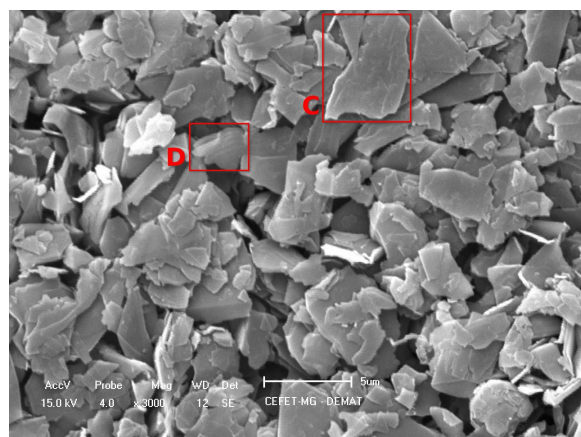
Figura 38 – Imagens de MEV e DRX do grafeno comercial



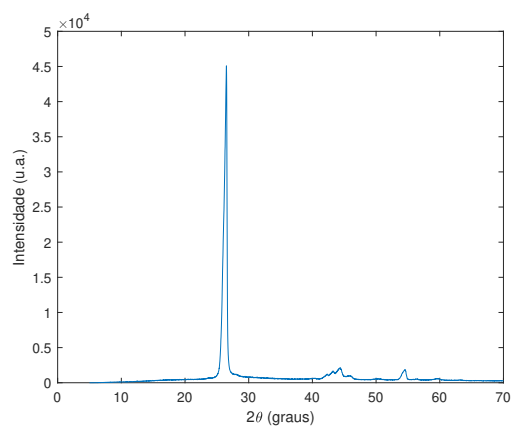
(a) Regiões com material disperso (A) e aglomerado(B)



(b) Aspecto do material disperso



(c) Aspecto do material aglomerado



(d) DRX

Fonte: O autor

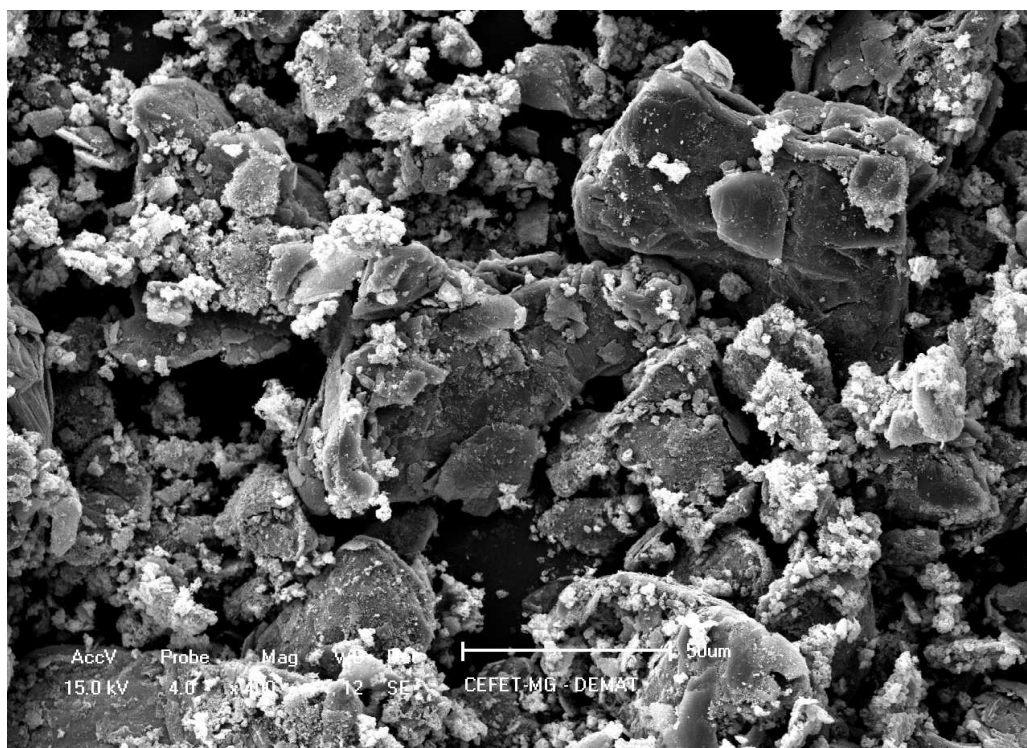
6.1.3 Óxido de Grafeno

Diferentes do grafite e do grafeno, a análise dos óxidos de grafeno (GO-A, GO-B e GO-C) será feita de forma comparativa, de acordo com o tipo de caracterização. É importante ressaltar que as caracterizações foram feitas em janelas de tempo diferentes para os três materiais. O GO-A foi caracterizado em um intervalo de 10 meses após a sua síntese e o GO-B e GO-C em um intervalo de 2 meses.

6.1.3.1 MEV: Ampliação de 400 vezes

No GO-A e GO-B (Figuras 39 e 40) observa-se o recobrimento das placas de óxido de grafeno (nanomaterial lamelar, mais escuro, ao fundo) por um nanomaterial, mais claro de formato esférico. Este mesmo padrão foi observado nos trabalhos de Madureira (2019) e Silva (2021) os quais utilizaram o GO sintetizado pela rota original.

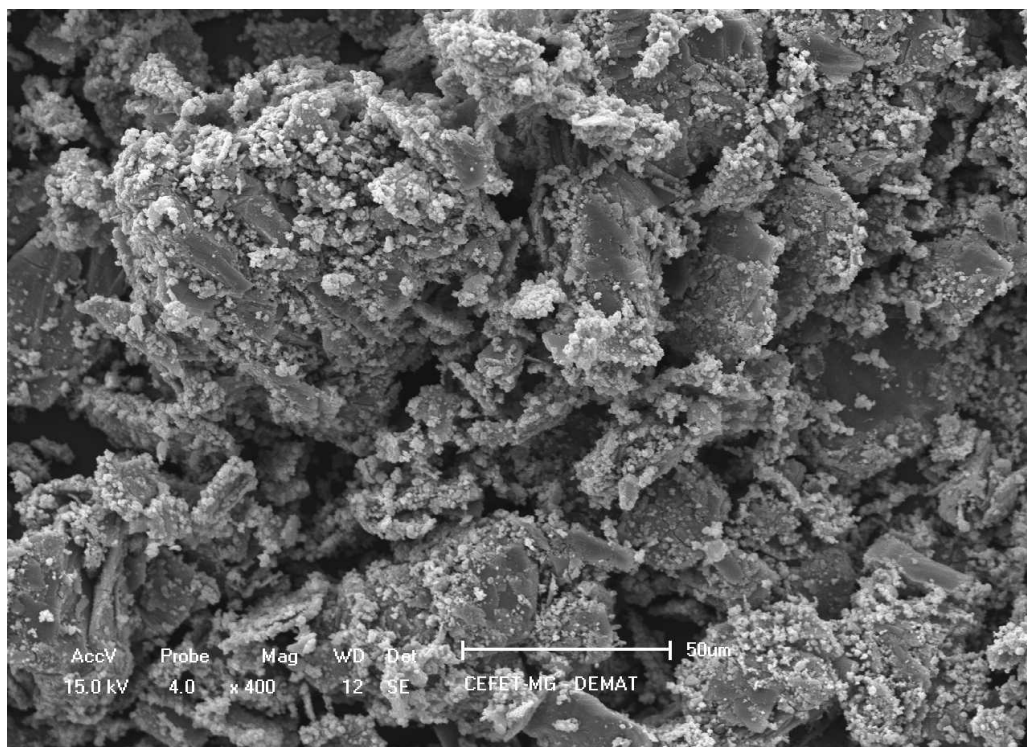
Figura 39 – GO-A (400x): Placas recobertas com clusters de nanoflores de MnO_2



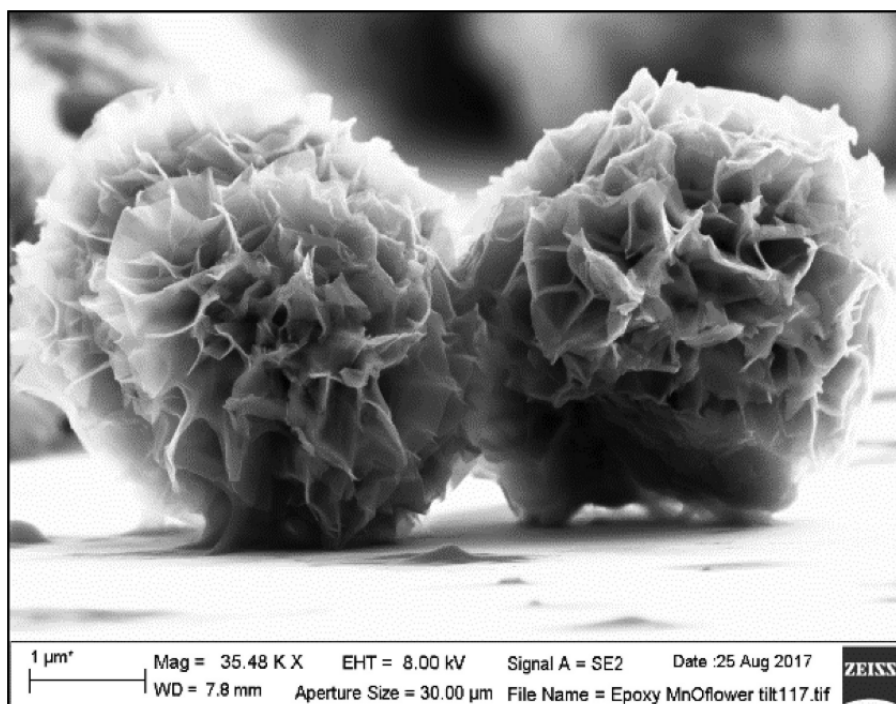
Fonte: O autor

Essas partículas esféricas são nanoesferas de MnO_2 , também denominadas nanoflores de MnO_2 , cujo diâmetro vai de centenas de nanômetros até poucos micrômetros (BALGURI et al., 2022; SHEN et al., 2022). Essas estruturas, mostradas em detalhes na Figura 41, ficam ancoradas nas placas de GO por meio de interações eletrostáticas e/ou químicas com os grupos funcionais da superfície (FENG et al., 2014). Assim, a presença destas estruturas faz com o que material sintetizado seja na verdade um nanocompósito de GO e MnO_2 , visto que as nanoflores dominam as propriedades de superfície e portanto a interação com a matriz (BALGURI et al., 2022).

Embora não seja prejudicial e sim benéfico para a resistência à tração do adesivo epóxi (BALGURI et al., 2022), a rota para a fabricação do GO-C foi modificada a fim de se obter o óxido de grafeno sem a formação de clusters de MnO_2 . Primeiramente,

Figura 40 – GO-B (400x): Placas recobertas com clusters de nanoflores de MnO_2 

Fonte: O autor

Figura 41 – Imagem duas nanoflores de MnO_2 obtida por microscopia eletrônica de transmissão

Fonte: Balguri et al. (2022)

foi identificado por Fluorescência de Raios X (FRX) em caracterizações prévias, que a velocidade da mistura mecânica altera a concentração de *Mn* na solução, como mostra a tabela 9. Nota-se que as amostras submetidas à mistura com velocidade de 10.000rpm tiveram a quantidade de *Mn* reduzida pela metade.

Tabela 9 – Impacto da velocidade de mistura na concentração elementar de *Mn*

	Sem mistura	7.000 rpm	10.000 rpm
Síntese A	Mn (3.549%)	Mn (1.852%)	Mn (1.489%)
	K (0.033%)	K (0.015%)	K (0.024%)
Síntese B	Mn (4.130%)	Mn (2.446%)	Mn (2.017%)
		K (0.023%)	K (0.017%)

Fonte: O autor

Além da mistura mecânica, sabe-se que o MnO_2 atua como catalisador da decomposição do H_2O_2 provocando uma forte efervescência devido à liberação de O_2 (BROUGHTON; WENTWORTH; LAING, 1947). Esta agitação a nível molecular tende perturbar a estabilidade das interações eletrostáticas entre as nanoflores e o GO.

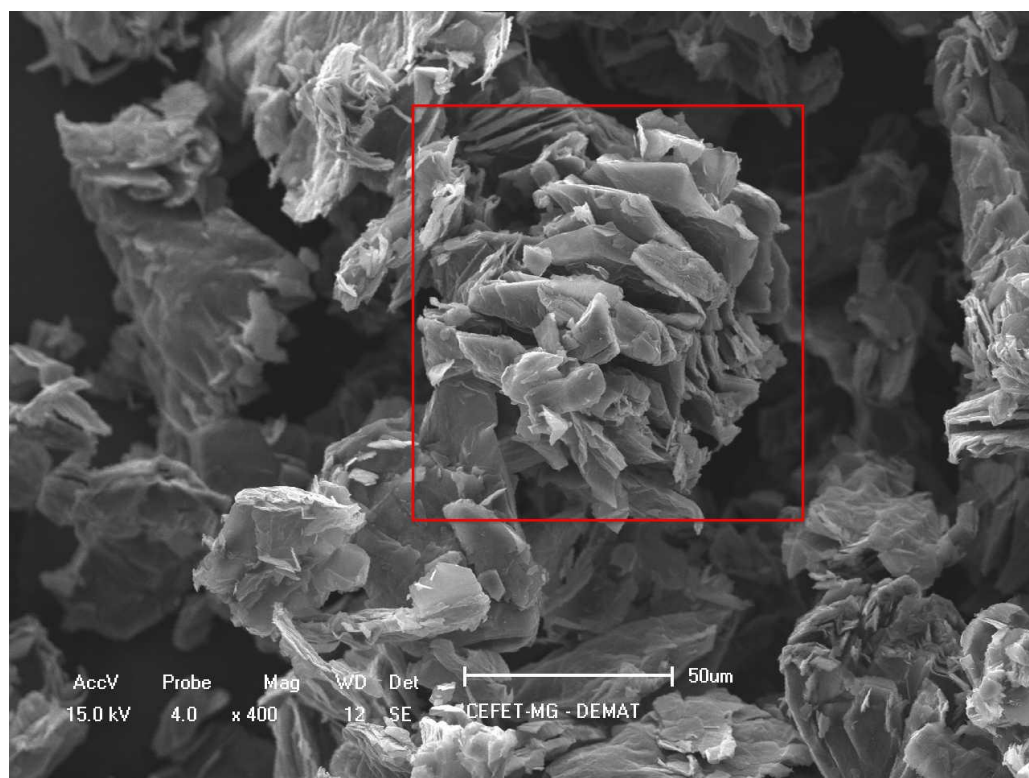
Assim, tanto a agitação mecânica no misturador de alto cisalhamento quanto o uso de H_2O_2 em maior concentração levaram à redução de MnO_2 , e pelo seu uso conjunto obteve-se o nanomaterial apresentado na Figura 42, livre de aglomerados de MnO_2 . O retângulo destaca a abertura de galerias em um floco de GO parcialmente esfoliado ou re-empilhado. Uma outra característica deste material é o seu aspecto “amarrotado” (do Inglês *wrinkled*, Panicker, Das e Sahu (2019), Jankovsky2017)), com placas onduladas e curvas.

6.1.3.2 MEV: Ampliação de 1500 vezes

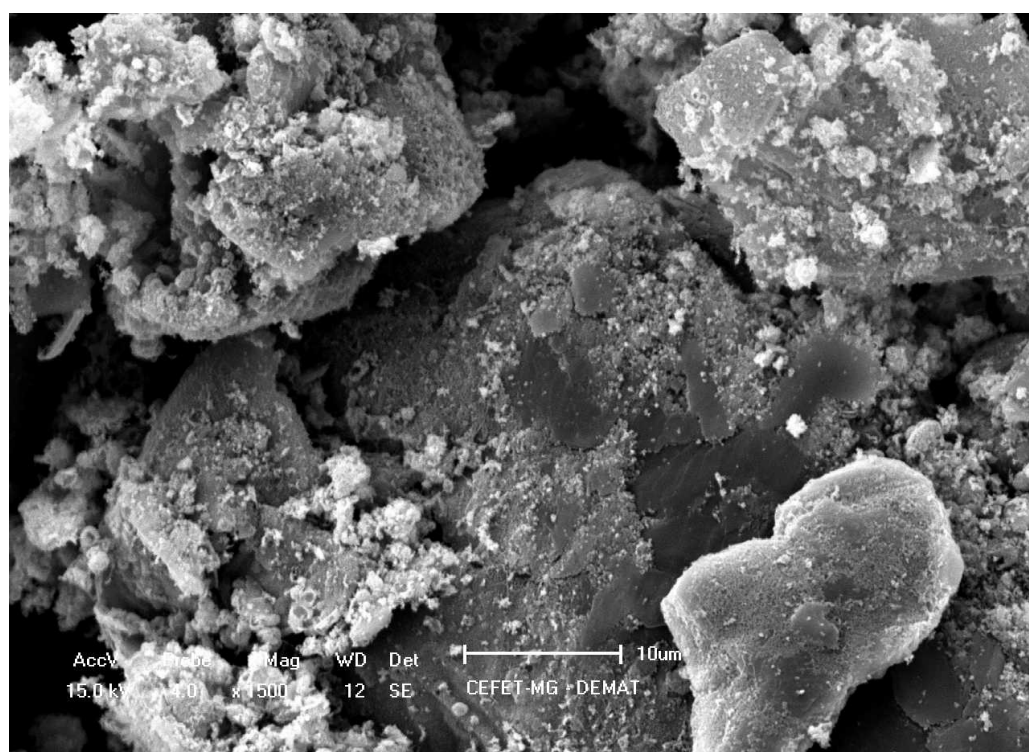
O GO-A (Figura 43) possui um aspecto empoeirado, resultado provavelmente do esfacelamento das nanoflores durante a mistura mecânica ou ainda devido à oxidação ou formação de outros compostos de manganês pela reação com os grupos funcionais do GO, ao longo dos meses em que ficou armazenado.

Na Figura 44, referente ao GO-B, observa-se a presença de nanoflores de MnO_2 por toda a superfície do GO, como uma predominância maior nas nanoplacas menores (SILVA, 2021), como pode indicado pelos retângulos vermelhos. Sobre as trincas na superfície, indicadas pelas setas, o entendimento que se tem é que são provenientes

Figura 42 – GO-C (400x): Galerias entre placas



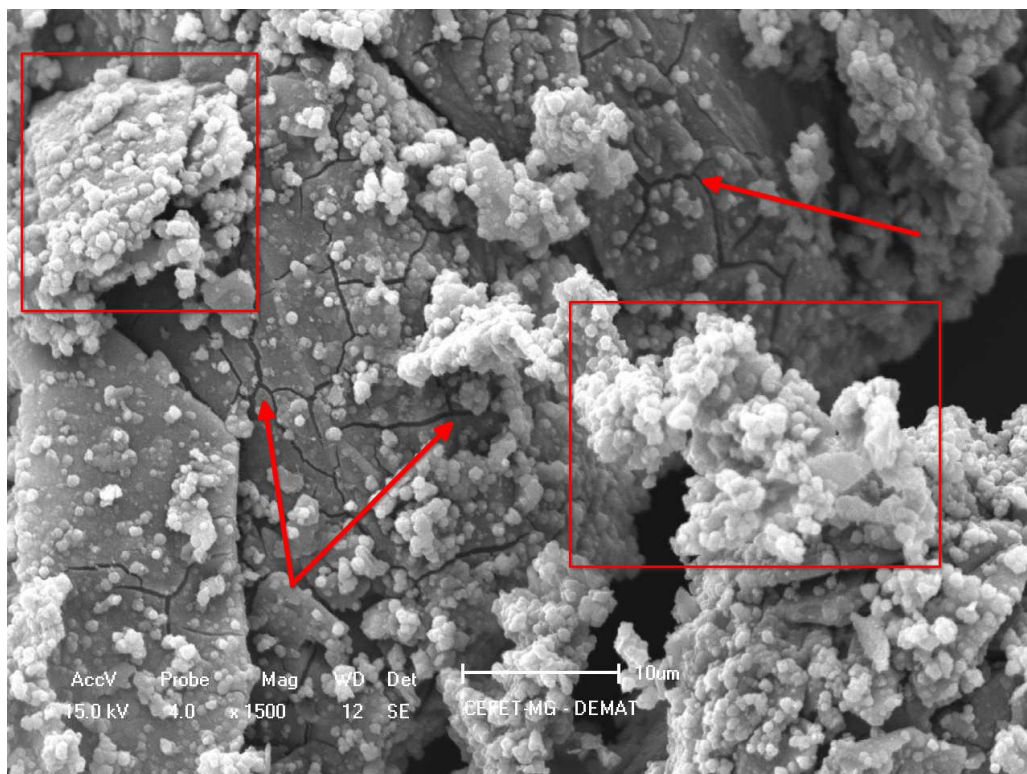
Fonte: O autor

Figura 43 – GO-A (1500x): Aspecto empoeirado desorganização dos clusters de MnO_2 

Fonte: O autor

da expansão do material pela absorção de umidade e seu encolhimento durante a secagem. No entanto, Silva (2021) faz uma análise de EDS pontual e considera duas hipóteses para a detecção de altos teores de manganês mesmo no interior da trinca. A primeira é que o feixe de elétrons do EDS pontual é mais largo que a trinca e a segunda é a existência de átomos substitucionais na cadeia carbônica (heteroátomos).

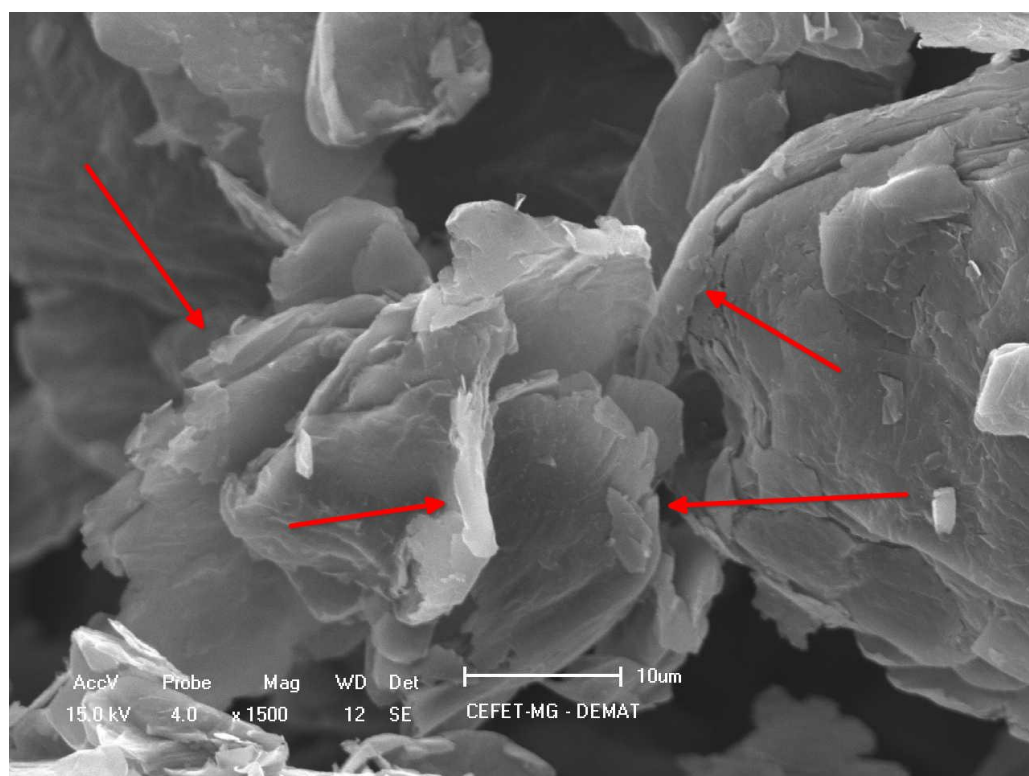
Figura 44 – GO-B (1500x): Cobertura compostos de *Mn* e trincas



Fonte: O autor

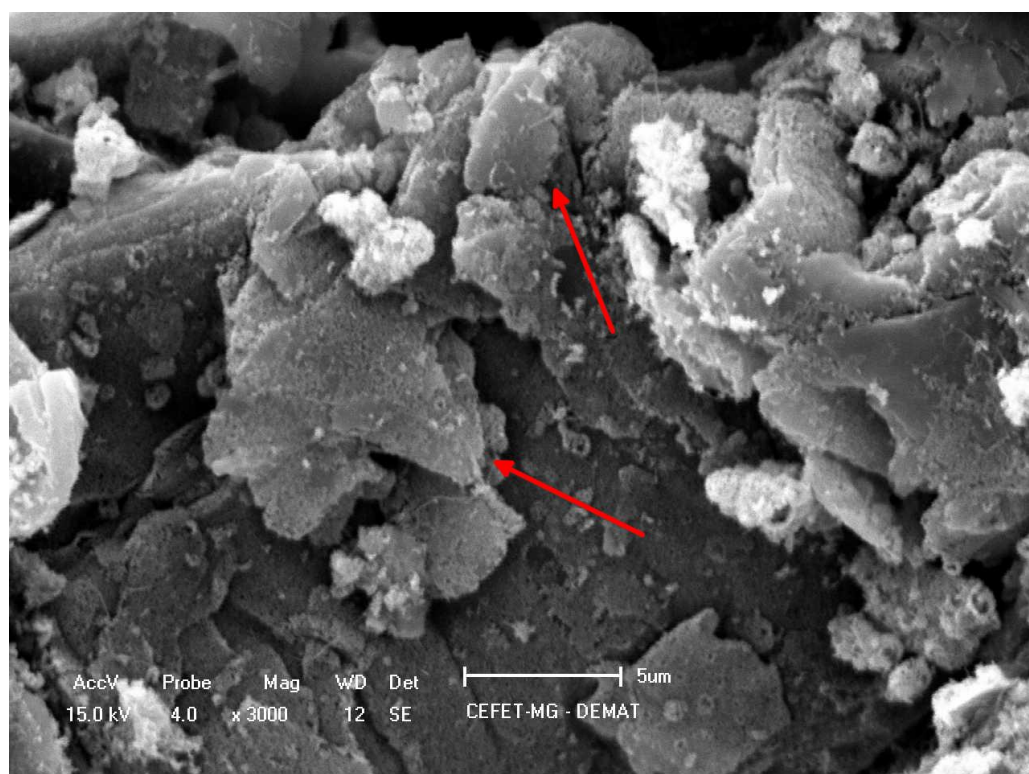
O GO-C, como dito anteriormente, possui um aspecto “amarrotado”, que na ampliação de 1500 vezes (Figura 45) se assemelha à pétalas de rosa, com as extremidades curvadas, com indicado pelas setas.

Figura 45 – GO-C (1500x): Placas de GO esfoliadas e curvadas, com o aspecto de pétalas de rosa



Fonte: O autor

Figura 46 – GO-A (3000x): Nanoplacas isoladas

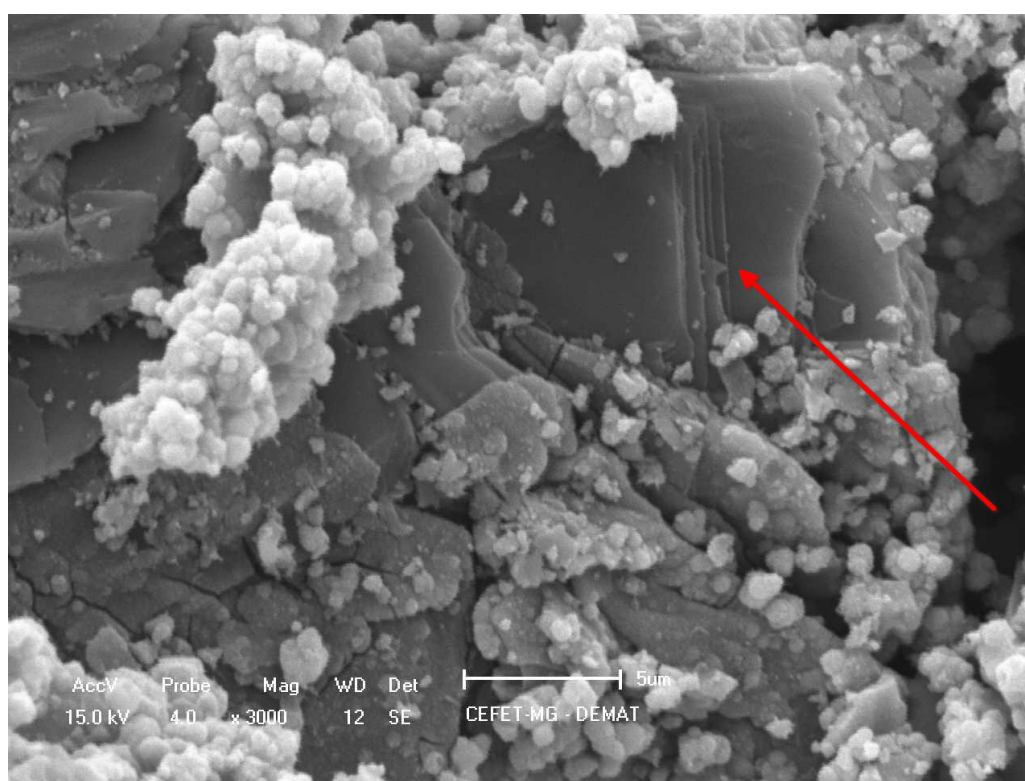


Fonte: O autor

6.1.3.3 MEV: Ampliação de 3000 vezes

A Figura 46 mostra algumas placas de GO-A isoladas e a Figura 47 mostra a seção transversal de um bloco não esfoliado, no qual pode-se contar 7 camadas. No GO-C (Figura 48) é possível identificar o afastamento das camadas de GO, como indicado pela seta “A”, bem como a rugosidade superficial e curvatura típica deste material (setas “B”). O retângulo “C” destaca a esfoliação do GO em uma ou algumas poucas camadas, o que é evidenciado pelo grau de transparência.

Figura 47 – GO-B (3000x): Camadas não esfoliadas



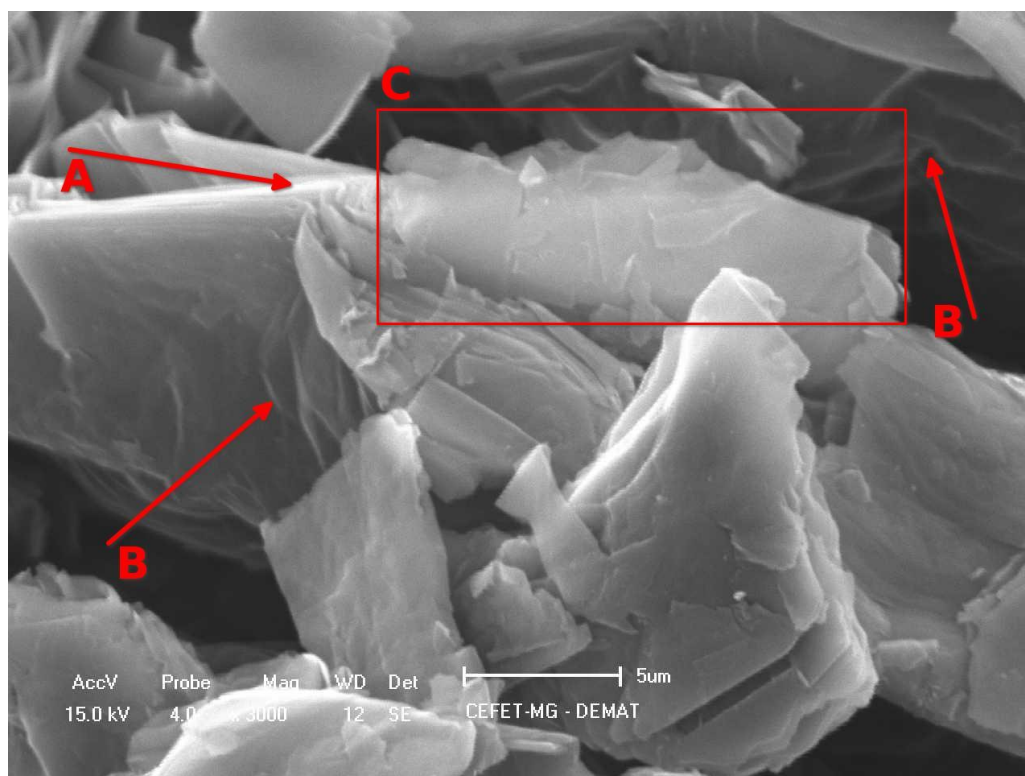
Fonte: O autor

6.1.3.4 EDS

A composição química dos óxidos de grafeno é apresentada na tabela 10. A caracterização se refere à concentração em toda a área mostrada nas figuras com ampliação de 3000 vezes. No caso do GO-C a composição também é avaliada em duas outras janelas, mostradas na Figura 49.

Para o GO-A e GO-B poderia se deduzir que houve uma superoxidação, uma vez que a razão C/O é inferior a 2,5. Contudo, como nestes materiais a presença de

Figura 48 – GO-C (3000x): Camadas expandidas e exfoliadas



Fonte: O autor

Tabela 10 – Composição percentual em massa (% p/p) dos óxidos de grafeno

	GO-A, Fig.46	GO-B, Fig.47	GO-C, Fig.48	GO-C, Fig.49a	GO-C, Fig.49b
C	19,392	24,289	60,385	57,174	44,394
O	15,642	39,487	22,227	22,668	12,774
P	2,598	1,163	0,249	0,804	2,537
Mn	62,368	35,061	17,139	19,354	40,295
C/O	1,2397	0,6151	2,7167	2,5222	3,4753

Fonte: O autor

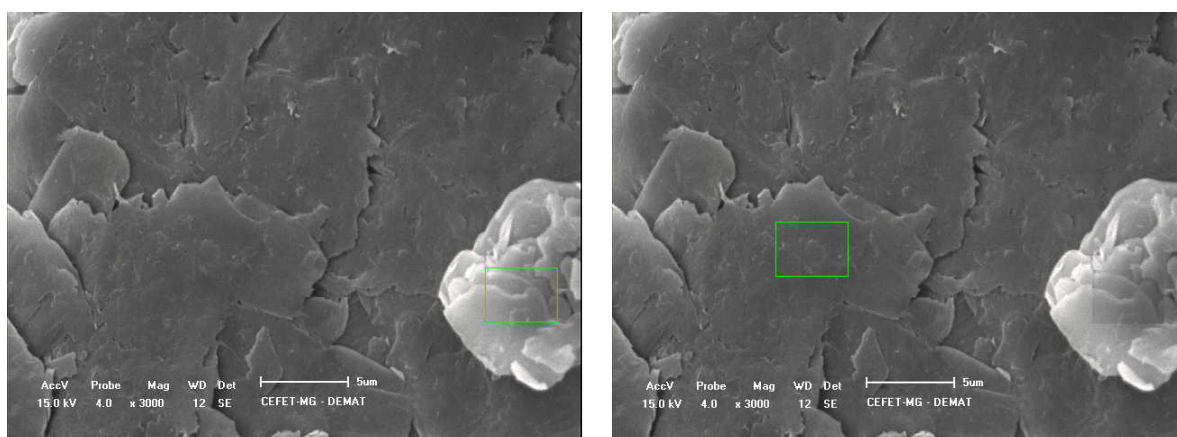
óxido de manganês é grande, é esperado obter uma maior concentração de oxigênio nas proximidades da superfície do material. No caso do GO-A, o maior percentual de manganês corrobora com a hipótese de que as partículas com aspecto de “poeira” são decorrentes do esfacelamento das nanoflores de MnO_2 .

No caso do GO-C a razão C/O está realmente relacionada ao grau de oxidação visto que neste material não há a presença de MnO_2 como nos anteriores. Assim, o grau de oxidação obtido foi satisfatório, indo de 2,52% a 3,48%. Os retângulos na Figura 49 indicam duas outras regiões com composição química distintas, uma com folhas

aglomeradas e outras com placas sobrepostas. Embora não haja formação de MnO_2 , íons e/ou outros compostos de manganês continuam adsorvidos no material.

Em todas as amostras foi detectado algum teor de fósforo, advindo do grafite precursor.

Figura 49 – Composição química de duas regiões do GO-3 com aspectos distintos



(a) Região de camadas aglomeradas

(b) Região de camadas sobrepostas

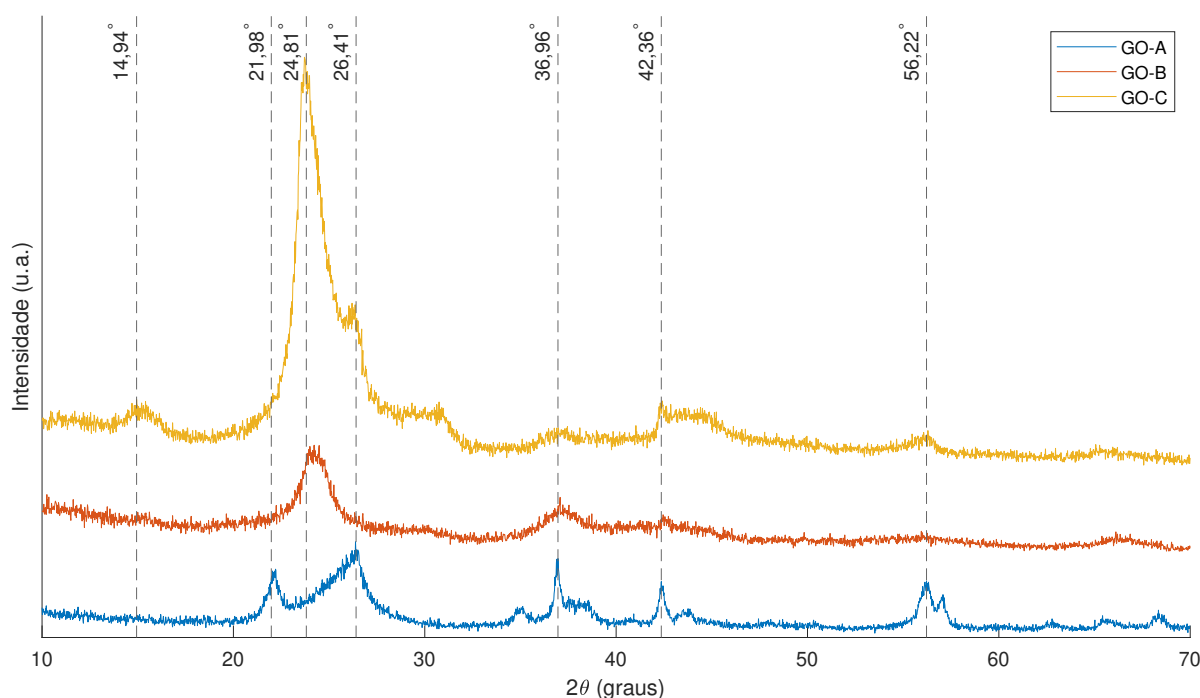
Fonte: O autor

6.1.3.5 DRX

A Figura 50 mostra a comparação dos difratogramas dos óxidos de grafeno, com a indicação de alguns picos de difração principais. O GO sintetizado a partir de HNO_3 possui menor espaçamento interplanar, conforme mostrado na Figura 20, cujos picos característicos estão em torno de 25° e $42,5^\circ$ (LEE; MAHAJAN, 2021). Os picos relatados por Balguri et al. (2022) para as nanoflores de MnO_2 e que também estão presentes na Figura 50 são $24,80^\circ$, $36,5^\circ$, $37,30^\circ$ e $42,2^\circ$. Como em todas as amostras foram detectados por EDS apenas os elementos carbono, oxigênio, potássio e fósforo, acredita-se que os picos em $14,94^\circ$, $31,5^\circ$, $21,98^\circ$ e $56,22^\circ$ de outros óxidos ou compostos de manganês.

Com base nos picos principais de cada nanomaterial foram calculados por meio da lei de Bragg (Equação 5.1) e da equação de Scherrer (Equação 5.2), as distâncias interplanares, o tamanho do cristalito e estimado o número de camadas, conforme mostra a Tabela 11. Uma consideração no entanto deve ser feita em relação ao GO-B. Não é possível estimar corretamente o número de camadas deste material com base

Figura 50 – Comparação dos difratogramas as amostras de GO



Fonte: O autor

na equação de Scherrer visto que o pico principal ocorre em 25° , ângulo de difração tanto do GO como do MnO_2 . O mesmo não acontece por exemplo com GO-C, que não possui quantidade observável de nanoflores de MnO_2 .

Tabela 11 – Parâmetros Identificados a partir do DRX. O * indica um *outlier*

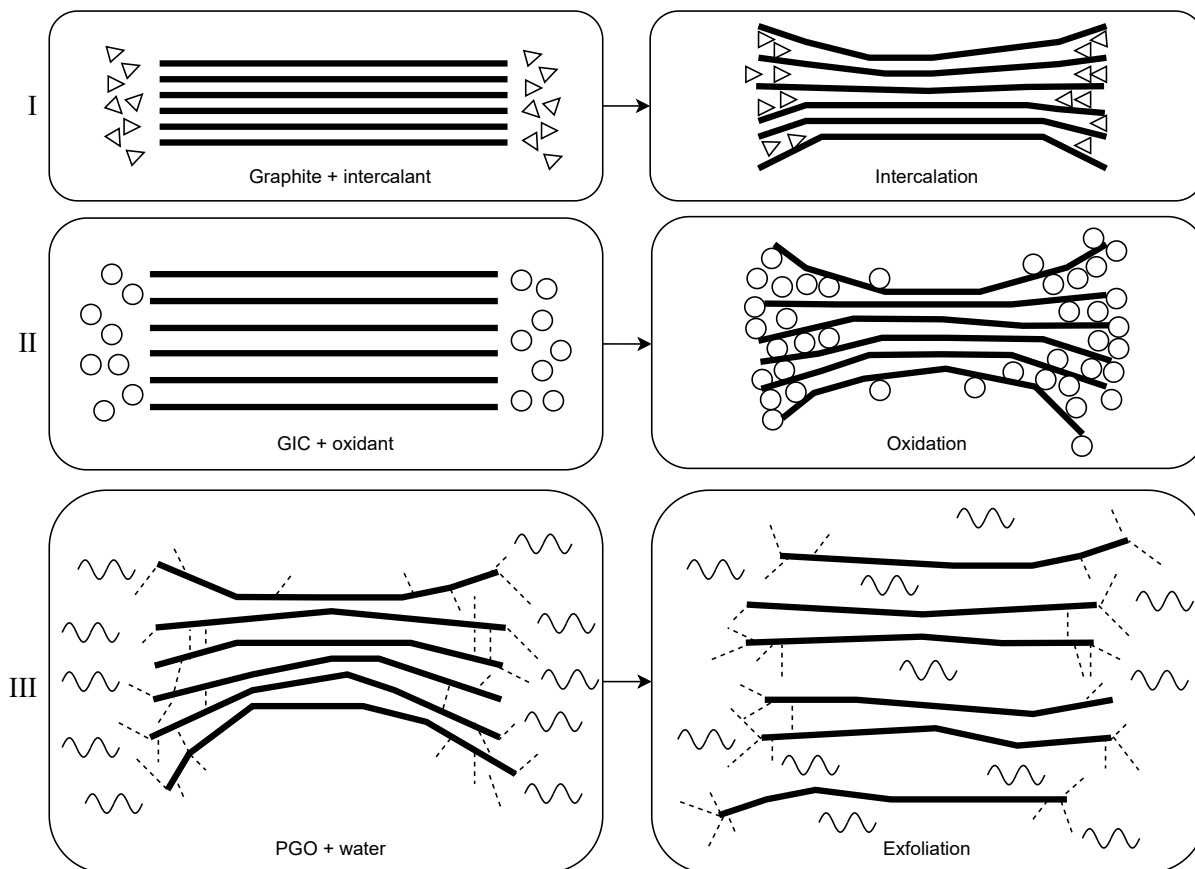
	Distância Interplanar $d(\text{\AA})$	Espessura do Cristalito $D(\text{\AA})$	Número estimado de camadas D/d	FWMH (rad)
GO-A	3,3699	84,6415	25,1167	0,0202
GO-B*	3,6741	41,8542	11,3917	0,0367
GO-C	3,7450	97,6895	26,0853	0,0183

Fonte: O autor

De acordo com (LEE; MAHAJAN, 2021), o menor espaçamento entre as camadas em relação ao método de Hummers (8 a $10 \text{\AA}$) (MARCANO et al., 2010) sugere que a oxidação promovida em HNO_3 tem pouco efeito na direção de D , de forma que os grupos oxigenados são enxertados majoritariamente nas bordas das folhas de grafeno e não nos planos basais, o que tende a gerar um material também com poucos defeitos. Assim, o processo de síntese ilustrado na Figura 7 seria mais adequadamente representado

pela Figura 51 a seguir.

Figura 51 – Representação das fases de produção do GO em HNO_3 . As linhas tracejadas representam grupos funcionais



Fonte: O autor

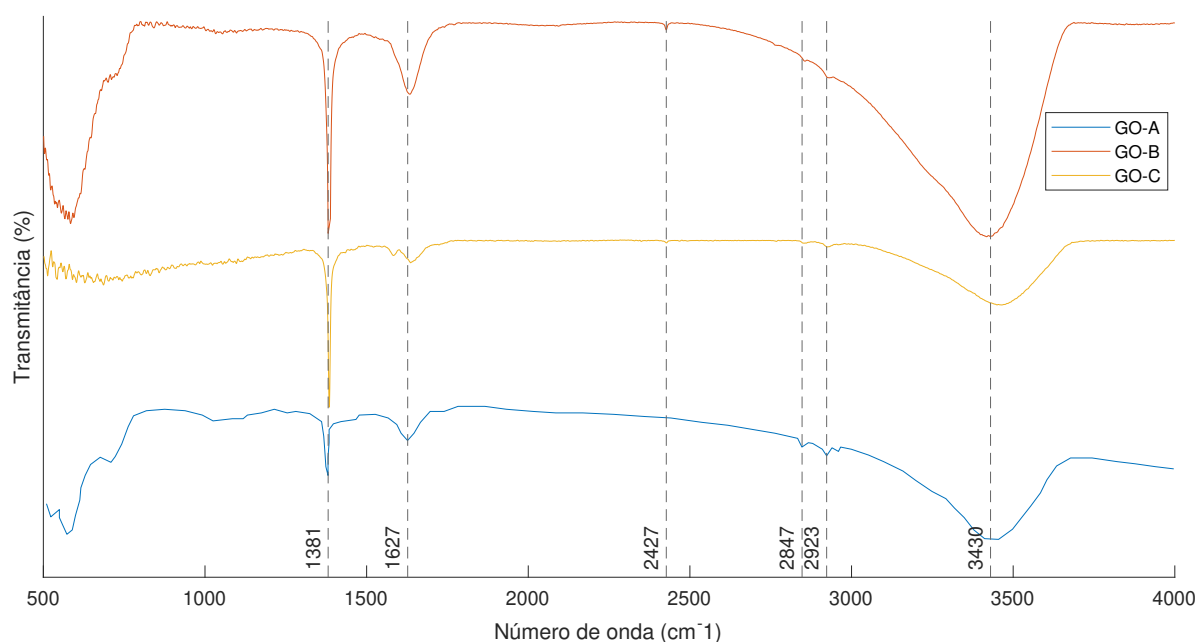
6.1.3.6 FTIR

Na Figura 52 é possível identificar as três regiões características (Figura 21a), que em resumo são formadas pelas seguintes bandas de absorção:

- $3600 - 2400\text{cm}^{-1}$: Estiramento de O-H de álcoois terciários e água;
- $1719 - 1734\text{cm}^{-1}$ e $1615 - 1626\text{cm}^{-1}$: Estiramento de C=O (carbonilas ou carboxilas) e flexão das moléculas de água;
- Inferior a 1500cm^{-1} : Região de “impressão digital” característica do material.

Começando a partir da região de “impressão digital”, observa-se que o GO-A e GO-B possuem uma maior semelhança em termos da presença de grupos funcionais, assim como foi observado em sua morfologia por meio das imagens de MEV. A banda de absorção em 1381cm^{-1} pode estar relacionada às vibrações de estiramento dos

Figura 52 – Comparação dos espectros infravermelhos das amostras de GO



Fonte: O autor

grupos carboxila (ABDEL-MOTAGALY et al., 2018) presentes nas bordas do GO ou à presença de íons NO_3^- (SOROKINA; MAKSIMOVA; AVDEEV, 2001).

O GO-C apresenta uma banda em torno de 1580cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento das ligações C=C dos domínios não oxidados (ARAÚJO et al., 2017). A banda de absorção em 1627cm^{-1} pode ser atribuída à flexão das moléculas de água, como dito anteriormente, mas também é frequentemente atribuída às ligações C=C do domínio não oxidado (CHONG et al., 2018). Não foi observada nenhuma banda de absorção significativa entre 1719 e 1734cm^{-1} e não foi possível identificar o grupo funcional e modo de vibração associado à banda de absorção em 2427cm^{-1} .

As bandas em 2847cm^{-1} e 2923cm^{-1} estão associadas respectivamente às vibrações de estiramento e flexão de grupos C-H associados à existência de defeitos nos domínios hibridizados sp^2 (ARAÚJO et al., 2017). A banda de absorção larga em 3430cm^{-1} ao estiramento das moléculas de água e portanto à umidade presente no material, o que reforça a relação de causa e efeito entre umidade e o surgimento de trincas na superfícies das placas GO-B (Figura 44).

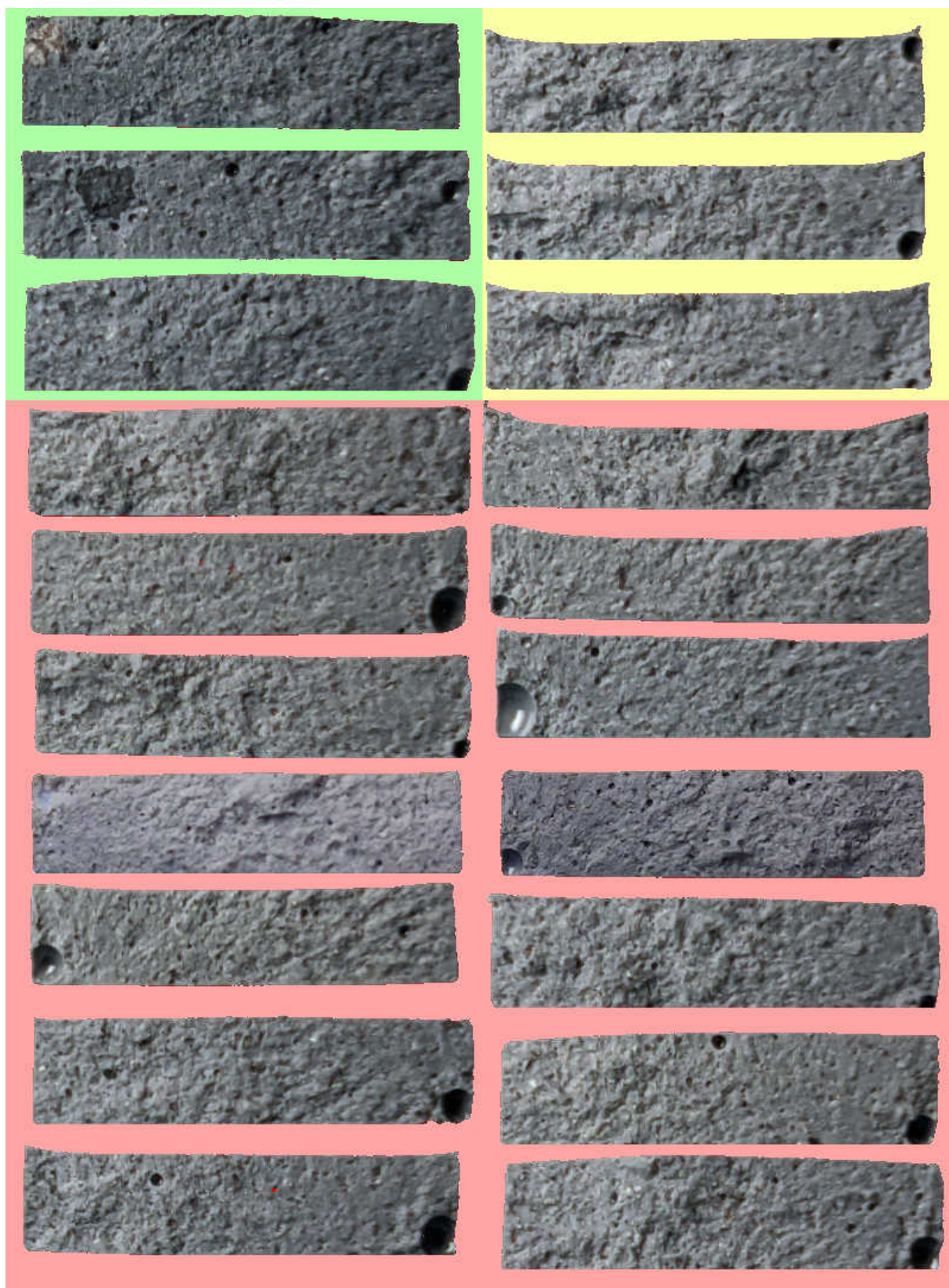
6.2 Ensaio de resistência à tração e microdureza Vickers

Foram analisadas 8 configurações de CPs em triplicatas. Primeiramente os ensaios foram feitos com os corpos de prova sem reforço. Identificou-se a presença de bolhas nas bordas de alguns CPs, e de outros não. Dessa forma, os CPs sem reforço foram avaliados em 2 grupos: com e sem defeitos (bolhas) na região útil. Os grupos de adesivo epóxi analisados foram:

1. Puro com defeito (EP-CD);
2. Puro sem defeito (EP-SD);
3. Reforço de 0,3% de GO-A (EP-GO-A-03);
4. Reforço de 0,3% de GO-B (EP-GO-B-03);
5. Reforço de 0,3% de GO-C (EP-GO-C-03);
6. Reforço de 0,5% de GO-B (EP-GO-B-05);
7. Reforço de 0,5% de GO-C (EP-GO-C-05);
8. Reforço de 0,5% de grafeno (EP-G-05);

A Figura 53 mostra a seção transversal (área fraturada) dos corpos de prova. Observa-se uma grande variação nas dimensões e morfologia bem como a presença de macrobolhas nas bordas. As três primeiras amostras do canto superior esquerdo (fundo verde) foram reforçadas com grafeno (EP-G-05) e não apresentaram bolhas nas extremidades. Além disso, observou-se uma aparente redução na viscosidade do adesivo, possivelmente devido ao escorregamento das micro e nanoplaquetas, umas sobre as outras, visto que o grafeno foi muito bem esfoliado (Figura 38). É notável também o aumento da espessura destes corpos de prova em relação aos adesivos sem reforço (canto superior direito, fundo amarelo). Apesar de ter sido utilizada a mesma massa total, as nanocargas tendem a adsorver e arrastar umidade e ar durante a mistura, devido à sua grande energia de superfície. A alta porosidade é observada em todas as amostras, como já havia sido apresentado na Figura 28. Nas duas primeiras imagens do EP-G-05, observa-se a presença de inclusões, as quais são partículas não dissolvidas do endurecedor. Os resultados destes dois CPs não foram considerados.

Figura 53 – Áreas fraturadas. Fundo verde: reforço de grafeno. Fundo amarelo: Adesivo puro. Fundo vermelho: diferentes reforços e processos de fabricação



Fonte: O autor

As amostras da parte inferior (fundo vermelho) mostram a diversidade na estrutura do material. Algumas foram submetidas à desgaseificação em pote, outras em molde, mas não houve modificação significativa na estrutura nem nos resultados de resistência à tração. Embora estejam sendo analisadas 24 amostras, fabricadas por vertimento sem nenhuma etapa de desgaseificação, ao longo do trabalho foram fabricados e ensaiados em diferentes condições, cerca 60 CPs.

A Tabela 12 traz a compilação dos resultados do ensaio de tração para os grupos de adesivo analisados. A área da seção transversal foi calculada pelo imageJ (SCHNEIDER et al., 2012) descontando-se os vazios com diâmetro superior a 0,15mm. Foram feitas duas análises sobre a resistência à tração, uma sem considerar a correção referente à cinética de cura e outra com a correção.

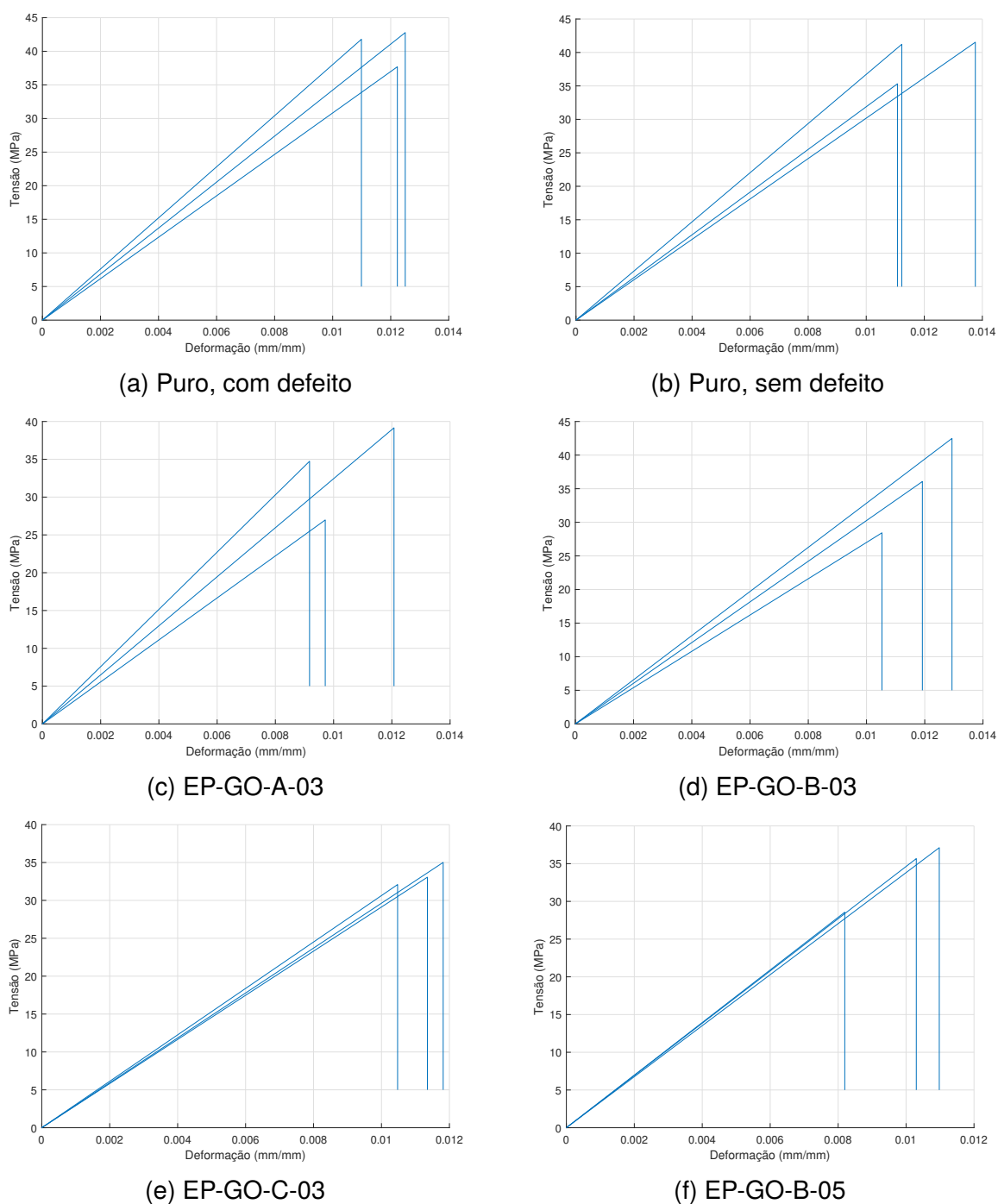
Tabela 12 – Compilação dos resultados do ensaio de tração

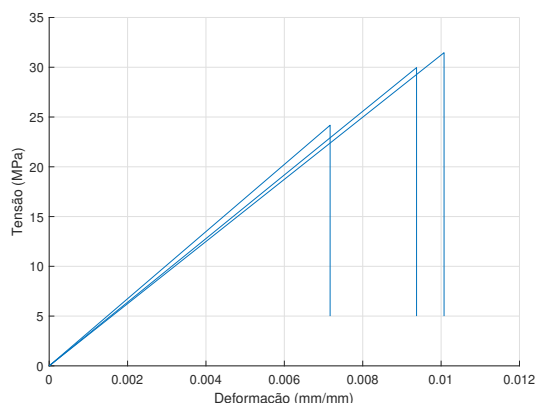
Tipo	Dias de cura	Força (N)	Desloc. (mm)	Deform.	Area (mm ²)	Resist. c. máx. (MPa)	Resist. com cor. cura (MPa)
Puro c/ def.	18 → 7	1539	2,3751	0,0125	35,9720	42,7833	32,0875
Puro c/ def.	18 → 7	1390	2,0882	0,0110	33,2657	41,7848	31,3386
Puro c/ def.	18 → 7	1326	2,3235	0,0122	35,1779	37,6941	28,2706
Puro s/ def.	18 → 7	1596	2,6143	0,0138	38,4326	41,5273	31,1454
Puro s/ def.	18 → 7	1263	2,1329	0,0112	30,6383	41,2229	30,9172
Puro s/ def.	18 → 7	1218	2,1045	0,0111	34,4872	35,3175	26,4881
EP-G-05	12 → 7	1338	2,0000	0,0105	39,0059	34,3025	25,7269
EP-G-05	12 → 7	1186	2,0292	0,0107	39,0796	30,3483	22,7612
EP-G-05	12 → 7	1154	1,7843	0,0094	43,8300	26,3290	19,7468
EP-GO-A-03	2	1395	2,2941	0,0121	35,6203	39,1630	37,1018
EP-GO-A-03	2	1213	1,7431	0,0092	34,9184	34,7382	32,9098
EP-GO-A-03	2	1012	1,8455	0,0097	37,5144	26,9763	25,5565
EP-GO-B-03	3	1559	2,4578	0,0129	36,6942	42,4863	38,2376
EP-GO-B-03	3	1438	2,2645	0,0119	39,8735	36,0640	32,4576
EP-GO-B-03	3	1220	2,0008	0,0105	42,9059	28,4344	25,5909
EP-GO-C-03	3	1430	2,2451	0,0118	40,8433	35,0119	31,5107
EP-GO-C-03	3	1358	2,1569	0,0114	41,0727	33,0633	29,7570
EP-GO-C-03	3	1309	1,9902	0,0105	41,0791	32,0904	28,8814
EP-GO-B-05	3	1446	2,0857	0,0110	38,9576	37,1173	33,4055
EP-GO-B-05	3	1457	1,9571	0,0103	40,8476	35,6692	32,1023
EP-GO-B-05	3	1055	1,5571	0,0082	36,9342	28,5643	25,7079
EP-GO-C-05	4	1182	1,9143	0,0101	37,5674	31,4635	26,9687
EP-GO-C-05	4	1090	1,7810	0,0094	36,3775	29,9636	25,6831
EP-GO-C-05	4	989	1,3619	0,0072	40,9091	24,1756	20,7219

Fonte: O autor

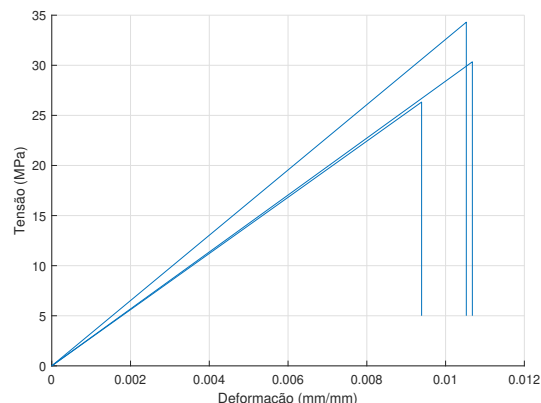
A Figura 54 mostra as curvas de tensão x deformação. O módulo de rigidez médio pode ser definido com confiança para os nanocompósitos EP-GO-C-03, EP-GO-B-05 e EP-GO-C-05, os quais são respectivamente 2979, 3443 e 3231 N/m. Observa-se também que a presença ou não de defeito não teve impacto na tensão máxima suportada pelos CPs sem reforço.

Figura 54 – Curvas de Tensão x Deformação dos adesivos, sem considerar o fator de correção associado ao tempo de cura





(g) EP-GO-C-05



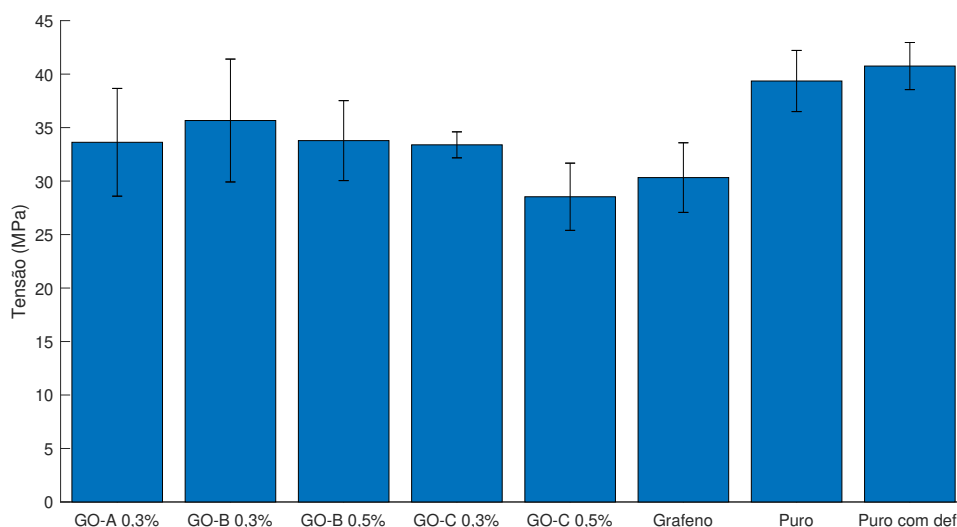
(h) Grafeno

Vale ressaltar que as correções de área, como mostrado na Figura 32b, não são precisas e eliminam apenas as bolhas perceptíveis. Por ser um tratamento fotográfico, está sujeito às condições de iluminação. Deve-se ter em mente também que apesar do ajuste de área, não pode se eliminar o fato de que a presença de bolhas causam uma descontinuidade na geometria, a qual propicia a concentração de tensões. Outro fator que deve ser levado em consideração é o tempo de cura, o qual é apresentado na Tabela 12. Os CPs sem reforço e com reforço de grafeno foram ensaiados cerca de duas ou três semanas após a data de moldagem, enquanto os demais foram ensaiados entre dois e quatro dias após.

A Figura 55 mostra a tendência central (média) da resistência à tração de cada grupo de adesivo. Observa-se que os adesivos nanocompósitos não apresentaram melhora no desempenho em relação aos adesivos sem reforço e ainda maior dispersão nos resultados. O maior prejuízo foi experimentado pelo EP-GO-C-05 com uma redução de 27,52% na resistência à tração.

Existem três possibilidades para este comportamento. A primeira é devido a uma possível dispersão ineficiente das nanocargas, as quais podem não ter aderido de forma eficiente na matriz, formando aglomerados que favorecem a concentração de tensões e a nucleação de trincas. A segunda possibilidade se deve à uma redução na densidade do material devido à incorporação de partículas de ar e umidade adsorvidas na superfície das nanocargas antes e durante o processo de mistura. A terceira possibilidade se deve ao tempo de cura incompatível entre as amostras, como pode ser observado na tabela 12. Enquanto os adesivo puro e reforçado com grafeno ultrapassaram os 7 dias de cura, os adesivos reforçados com GO tiveram um tempo consideravelmente menor. Assim, para o EP-G-05 esta terceira possibilidade está descartada, mas deve ser considerada

Figura 55 – Média das tensões e desvio padrão



Fonte: O autor

para os demais nanocompósitos.

Para levar em consideração o fator tempo de cura, os valores de resistência à carga máxima foram convertidos para os valores equivalentes a 1 dia (24 horas) de cura, conforme o modelo de cinética de cura apresentado na Figura 30. É importante ressaltar que a curva apresentada é uma propriedade do adesivo sem reforço e pode ser ligeiramente diferente para os nanocompósitos.

A partir dos valores de resistência com a correção do fator tempo de cura, pode ser feita uma segunda análise comparativa. A Figura 56 mostra o valor da média das tensões e o desvio padrão, os quais são apresentados na Tabela 13. Observou-se um aumento de resistência nos adesivos reforçados com GO, mais especificamente um aumento médio de 56,45% no EP-GO-A-03, resina com 0,3% de GO-A.

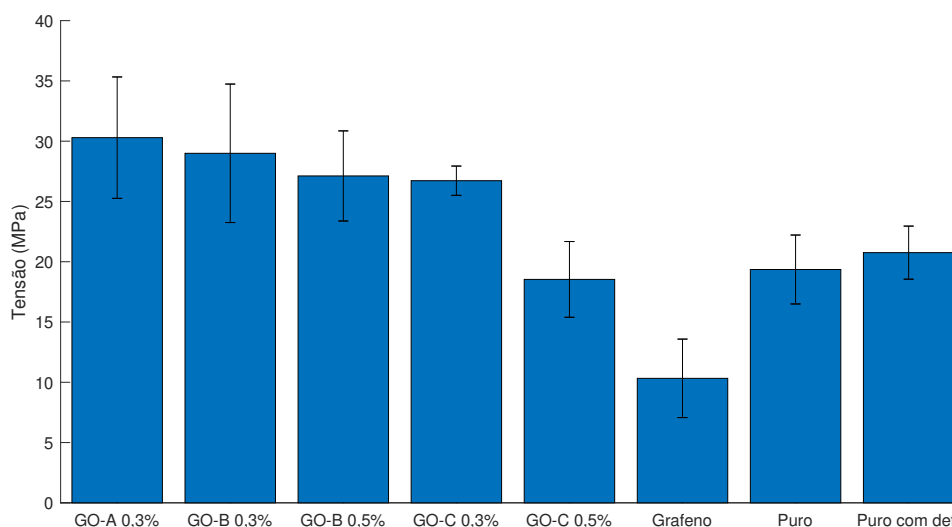
Tabela 13 – Média e desvio padrão de cada grupo (população) de CPs

	EP-CD	EP-SD	EP-G-05	EP-GO-				
				A-03	B-03	C-03	B-05	C-05
Média	20,75	19,36	10,33	30,29	28,99	26,72	27,12	18,53
D.P.	2,2	2,85	3,25	5,03	5,74	1,21	3,73	3,14

Fonte: O autor

A resistência mais baixa dos CPs EP-G-05 deve à baixa afinidade desses nanomateriais com a resina polimérica. O grafeno não possui nenhum tipo de funcionalização a fim de possibilitar a formação de ligações covalentes com a matriz. Assim, as tensões

Figura 56 – Média das tensões com a correção devido ao tempo de cura



Fonte: O autor

não são efetivamente transferidas da matriz para o reforço. Associado a este fenômeno está o fato de que as partículas não enxertadas tendem a se aglomerar, formando regiões de vazios e pontos concentradores de tensão na microestrutura. No EP-GO-B-05 e EP-GO-C-05 observa-se um caso de saturação, visto que na concentração de 0,3% não houve prejuízo na resistência do adesivo.

O menor desempenho observado nos compósitos EP-GO-C em relação aos EP-GO-B pode estar relacionado a 2 fatores principais:

- Ao fato de que há uma forte interação entre os grupos hidroxila do adesivo epóxi e a superfície das nanoflores de MnO_2 (BALGURI et al., 2022);
- À presença de flocos de grafite não reagido no GO-C, conforme indica o pico em $26,41^\circ$ da Figura 50;

A fim de comparar as médias dos adesivos EP-GO-A-03 e EP-SD, foram utilizadas funções da toolbox de estatística e aprendizado de máquina do MATLAB® para testes de hipótese (MATLAB, 2023). Foi utilizado o método T de Student para a comparação de amostras independentes. Primeiro aplicou-se o teste F (função `vartest2`) para comparar as variâncias dos dois grupos. O valor zero retornado indica que as variâncias são supostamente iguais. Esta informação é importante para parametrizar adequadamente o teste T para variáveis independentes (função `ttest2`). O valor retornado foi um, o que significa que a hipótese nula foi rejeitada para um nível de significância de 0,05 (isto é, um risco de 5,0%), o que indica que existe uma diferença estatística entre a média de

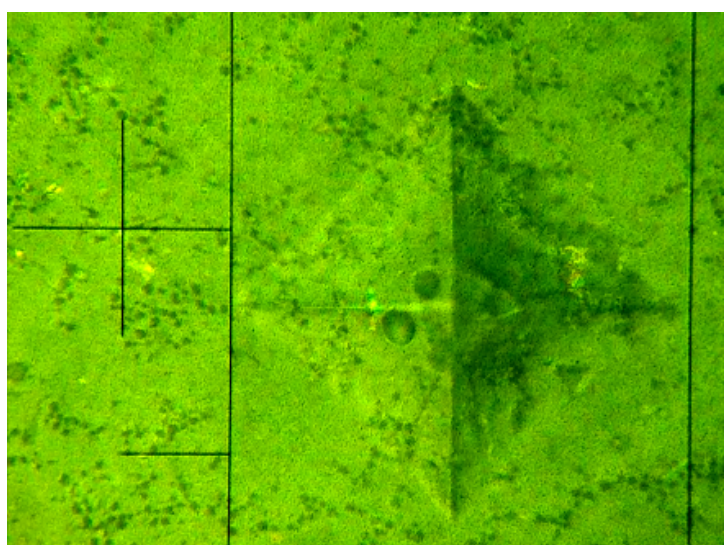
EP-GO-A-03 e EP-SD.

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado nos CPS EP-GO-A-03 e EP-SD para confrontar os resultados do ensaio de tração. A Figura 57 mostra a impressão do penetrador piramidal de diamante no adesivo. Foram feitas 4 medições de dureza no mesmo CP de cada grupo. Os valores medidos foram:

- **EP-SD:** 25,33, 22,12, 22,80 e 25,10 HV;
- **EP-GO-A-03:** 23,39, 23,35, 24,10 e 24,3 HV;

A partir da comparação estatística das médias das microdurezas pelo método T, identificou-se que não há uma diferença significativa entre as médias. Esperava-se obter valores maiores para o EP-SD, visto que seu tempo de cura foi 6 vezes maior, mas em contrapartida, as nanocargas do EP-GO-A-03 interferem no reticulado, modificando as propriedades microestruturais.

Figura 57 – Impressão do penetrador do microdurômetro. Ampliação de 400 vezes



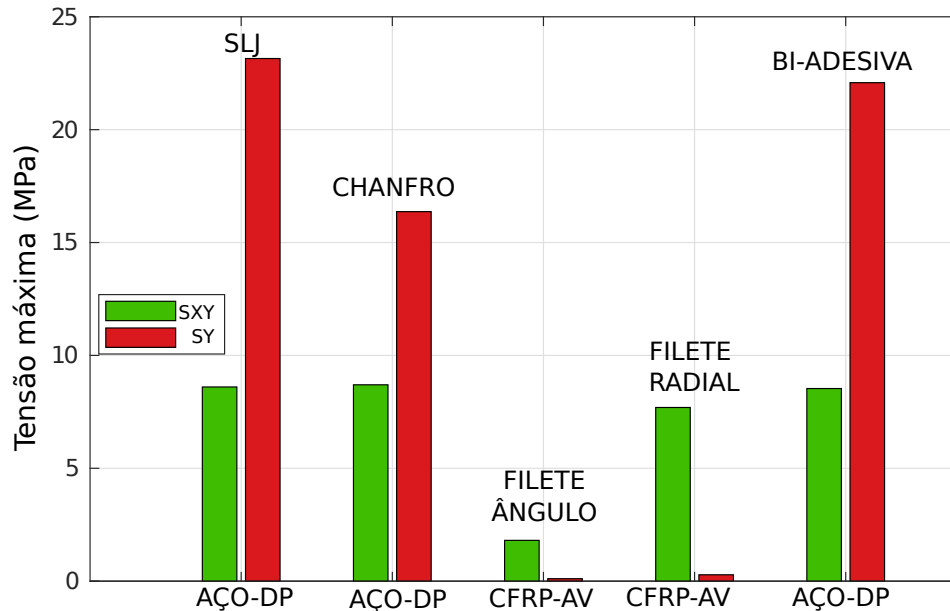
Fonte: O autor

6.3 Simulação computacional

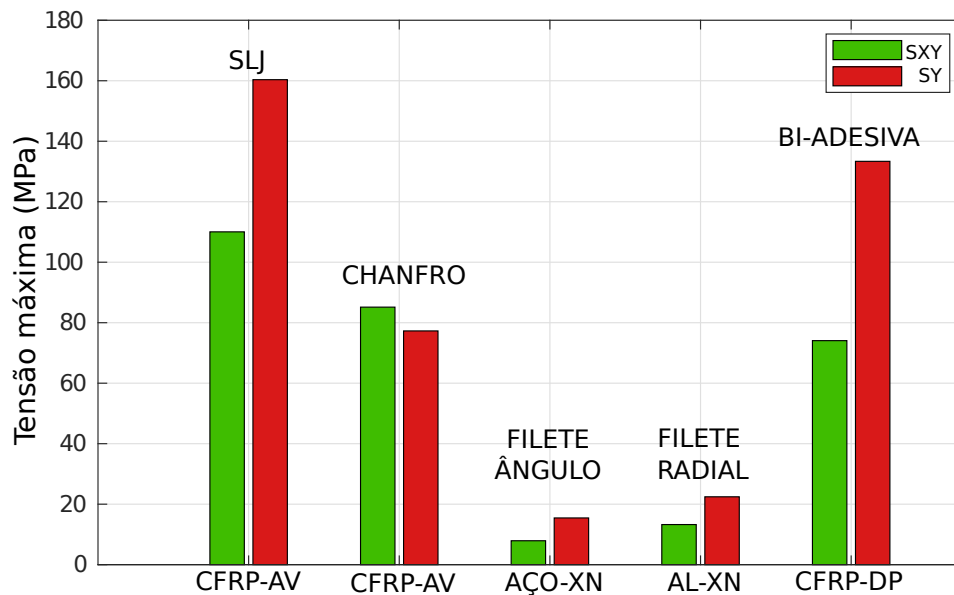
Os gráficos com os menores e maiores valores de τ_{xy} e σ_y para cada modelo de junta são apresentados na Figura 58. Foi utilizado apenas as duas letras iniciais do nome do adesivo (Tabela 7) para identificá-lo. Observa-se que aderentes de CFRP estão repetidamente entre os resultados com maiores e menores σ_y , o que indica que este aderente é bastante sensível tanto à geometria quanto ao adesivo utilizado. Os aderentes de aço estão presentes mais vezes nos melhores resultados devido à sua

alta rigidez. Este resultado na prática não é relevante, visto que não foi levado em consideração nas simulações o peso do material, o que é um fator crítico para o projeto de juntas.

Figura 58 – Comparação dos menores e maiores valores de σ_y



(a) Configurações com os menores σ_y



(b) Configurações com os maiores σ_y

Fonte: O autor

A partir da análise da Figura 58, observa-se ao adicionar o filete com ângulo de $7,5^\circ$ na junta de CFRP e adesivo AV138, a mesma passa dos mais altos níveis de

tensão para os mais baixos, inclusive com os valores de τ_{xy} (1,8MPa) superando os de σ_y (110kPa). Observa-se também que as menores tensões foram obtidas em todos os modelos empregando o adesivo mais flexível (DP8005) com o aderente mais rígido (Aço) e o adesivo mais rígido (AV138) com o aderente mais flexível (CFRP), a fim de obter um balanceamento nestas propriedades.

A Tabela 14 exibe um compilado das configurações que apresentam as menores tensões σ_y , para cada tipo de aderente. Os melhores casos estão sublinhados. Observa-se, assim como no trabalho de Valente et al. (2020), que a utilização de um filete de adesivo com baixo ângulo levou à menores tensões. No caso do aderente de aço, as juntas com filete e filete radial tiveram valores de tensões máximas muito próximas, mas foram menores no caso do filete radial.

Tabela 14 – Configurações com as menores tensões σ_y

	SLJ	Chamfro	Filete	Filete radial	SLJ Bi-adesiva
Alumínio	DP8005	DP8005	<u>AV138</u>	DP8005	DP8005
Aço	DP8005	DP8005	AV138	<u>DP8005</u>	DP8005
CFRP	DP8005	DP8005	<u>AV138</u>	AV138	DP8005
GRP	DP8005	DP8005	<u>AV138</u>	AV138	DP8005

Fonte: O autor

Os resultados e discussões mais detalhados da comparação de todas as combinações possíveis entre materiais e geometrias estão publicados em Goveia, Silva e Silva Neto (2023), e uma cópia está disponível no Anexo D.

A Figura 59 mostra a tela de parametrização de uma junta com *spew fillet* e a Figura 60 mostra a execução simultânea de dois modelos distintos, um com *spew fillet*, modelado e solucionado com a *deal.II* e outro com chanfro no aderente, modelado e solucionado com o *pyMAPDL*.

Embora a simulação computacional seja uma grande aliada nas decisões de projeto, o desempenho real de uma junta adesiva depende fundamentalmente de outros parâmetros, como por exemplo, detalhes da geometria, tipo e qualidade das interações entre adesivo e aderente, tipo de carregamento, taxa de deformação e condições ambientais (PETRIE, 2007). Assim, é apresentado no Anexo E, um levantamento feito, com referências de 2016 a 2022 sobre diferentes modificações aplicadas na fabricação de juntas por meio de adaptações no processamento dos materiais, adaptações na

Figura 59 – Tela de parametrização do modelo

Shear Test 1 Remove

Joint type Adhesive Fillet

1 - Geometry

Adherent:

- * Thickness (mm) 1.6
- * Width (mm) 25
- * Length (mm) 88.9

Adhesive:

- * Thickness (mm) 0.1
- * Length (mm) 30
- * Adhesive angle (°) 45

2 - Material

Adherent:

- * Young's Mod. (MPa) 73000
- * Poisson Coef. (MPa) 0.33

Adhesive:

- * Elasticity Mod. (MPa) 4899
- * Young's Coef. (MPa) 0.33

3 - Boundary Conditions



* Load (N) 1000

4 - Mesh

Refine bondline ☐

Refine adhesive end ☐

5 - Solver

Deal.II ☒

Ansys ☐

Solve!



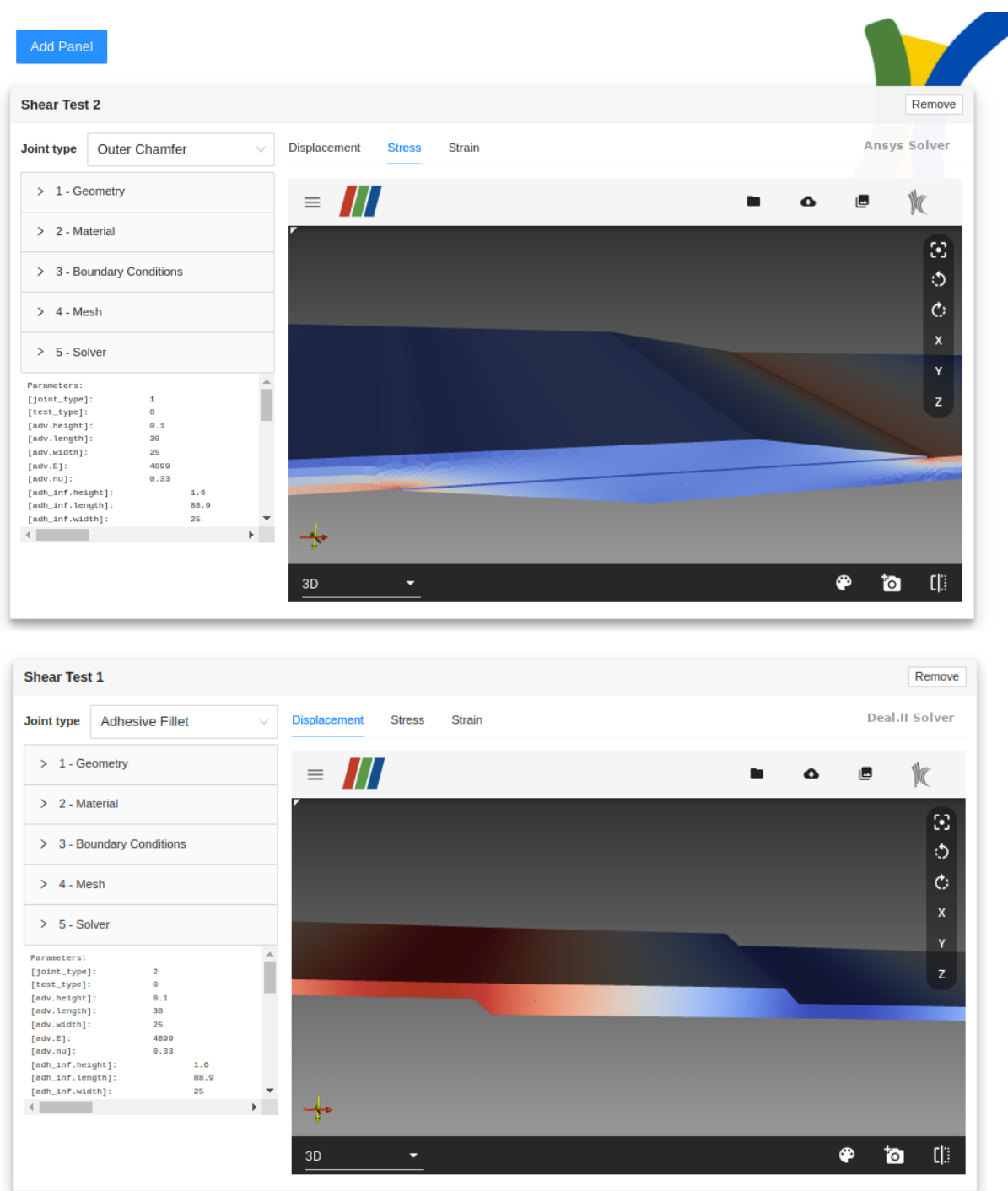
Waiting for execution...

Check the model parameters and press the Solve button!

Fonte: O autor

geometria ou utilização de dispositivos de reforço, a fim de se melhorar a resistência e/ou tenacidade à fratura da junta sob diferentes tipos de carregamento (quase-estático, impacto e fadiga).

Figura 60 – Execução simultânea de um modelo com *spew fillet* e outro com chanfro no aderente



Fonte: O autor

7 CONCLUSÃO

O óxido de grafeno foi processado a partir de modificações na rota original, que consistem indução de um estado de intensa agitação/efervescência por meio do uso de H_2O_2 a 60vol. e na inclusão de uma etapa de mistura mecânica a 10.000rpm. A estrutura do nanomaterial revelou-se livre de nanoflores de MnO_2 , abundantes no material original, e uma excelente razão C/O de 2,5, mantendo-se o mesmo número dominante de camadas (26) e a qualidade da oxidação.

A fabricação dos nanocompósitos de epóxi foi responsável por indicar a propriedade esperada nos nanomateriais sintetizados, a solubilidade em meios polares, por meio da qual se obtém uma dispersão facilitada durante a fabricação e a transferência eficiente de carga pela matriz. A partir do desempenho avaliado no ensaio de resistência à tração, a conclusão que se tem é que o material da rota original é mais solúvel, justamente pela grande presença de MnO_2 , capaz de se emaranhar nos grupos hidroxila do sistema epóxi.

O GO-A, sintetizado pela rota original, com mistura mecânica e com H_2O_2 de 20vol. levou à formação do nanocompósito com melhor desempenho, um aumento médio de 56% na resistência à tração em relação ao adesivo puro.

Retomando-se os objetivos específicos, a partir deste trabalho tem-se uma documentação para a rota de síntese do GO em HNO_3 , bem como a comparação com os resultados anteriores, apresentados por Silva (2021) e Madureira (2019). Foi avaliado o desempenho do nanocompósito de epóxi e grafeno, no entanto, observou-se uma redução na resistência à tração, devido à baixa solubilidade do grafeno na matriz.

A aplicação web para a modelagem de juntas adesivas complementa os resultados obtidos, fornecendo um mecanismo para a seleção de materiais para diferentes projetos de juntas adesivas, possibilitando uma forma prática para a análise de viabilidade técnica. Por meio das simulações foi verificado que o desempenho da estrutura não é dado em função das propriedades dos materiais constituintes, mas sim da sinergia entre eles e os demais parâmetros de projeto, como a geometria, por exemplo. No caso de juntas adesivas, esta consideração é ainda mais crítica, visto que os adesivos mais resistentes, tendem a ser menos eficientes na distribuição de tensões nas extremidades

da sobreposição e a falharem de forma frágil.

Resguardadas as simplificações da implementação atual, observou-se que a inclusão de um filete com ângulo de $7,5^\circ$ no adesivo de uma junta com aderentes de CFRP levou a uma redução das tensões de delaminação de $160MPa$ para $110kPa$.

Por fim, os objetivos associados ao incentivo do uso de modelagem computacional pelo POSMAT e no campus de Timóteo já estão sendo alcançados, uma vez que a pesquisa iniciada por este trabalho já encontra-se em continuidade no DMQ-TM, por meio do Projeto de Iniciação Científica intitulado “Fabricação e avaliação da resistência de juntas coladas com adesivo modificado com óxido de grafeno” e por meio de Trabalhos de Conclusão de Curso de alunos do curso de Engenharia de Computação.

8 RELEVÂNCIA E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O Projeto de Iniciação Científica intitulado “Fabricação e avaliação da resistência de juntas coladas com adesivo modificado com óxido de grafeno” prevê a pesquisa dos seguintes tópicos deixados em aberto:

- Ajustes na rota do GO-C para melhorar a esfoliação;
- Métodos mais eficientes para a dispersão de nanocargas;
- Métodos para remoção de bolhas;
- Fabricação das juntas adesivas e comparação com os resultados de simulação.

Nos Trabalhos de Conclusão de Curso da Engenharia de Computação (DCC-TM) estão sendo desenvolvidas as seguintes funcionalidades:

- Otimização de forma para a definição do ângulo ótimo do chanfro e *spew fillet*;
- Modelos de Zona Coesiva (CZM) para a simulação do descolamento e fratura.

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se:

- A caracterização mais aprofundada dos materiais, por meio de espectroscopia Raman para mensurar o grau de defeitos e número de camadas, Microscopia de Força Atômica para avaliar a razão de aspecto das lâminas e Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) para uma análise de composição química mais aprofundada;
- A avaliação da tenacidade à fratura de Modo I e II dos nanocompósitos, aos quais os adesivos em serviço são mais suscetíveis;
- A investigação da produção de grafeno por meio de Esfoliação em Fase Líquida (*Liquid Phase Exfoliation* – EPS), a qual tem potencial de gerar um material de alta qualidade sem a necessidade de esfoliação química;
- A fabricação e ensaio dos diferentes modelos de juntas adesivas avaliados na simulação computacional;
- A comparação dos produtos das rotas do CEFET-MG com o produto do método de Hummers (modificado) (MARCANO et al., 2010);

REFERÊNCIAS

- ABAQUS. *DISCOVER SIMULIA*. 2021. Disponível em: <https://www.3ds.com/products-services/simulia/>. Citado na página 20.
- ABDEL-MOTAGALY, A. T. et al. Fast technique for the purification of as-prepared graphene oxide suspension. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, v. 86, n. January, p. 20–28, 2018. ISSN 09259635. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.04.006>. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 91.
- ADAMS, R. D.; WAKE, W. C. *Structural Adhesive Joint in Engeneering*. [S.l.: s.n.], 1986. 317 p. ISBN 9783540773405. Citado na página 20.
- AHMADI, Z. Nanostructured epoxy adhesives: A review. *Progress in Organic Coatings*, v. 135, n. June, p. 449–453, 2019. ISSN 03009440. Citado na página 64.
- AHRENS, J.; GEVECI, B.; LAW, C. ParaView: An end-user tool for large data visualization. In: *Visualization Handbook*. [S.l.]: Elsevier, 2005. ISBN 978-0123875822. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 76.
- AKHAVAN-SAFAR, A. et al. A review on bi-adhesive joints: Benefits and challenges. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 99, n. March, p. 102596, 2022. ISSN 0143-7496. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102596>. Citado na página 32.
- ALTENBACH, H.; ALTENBACH, J.; KISSING, W. *Mechanics of composite structural elements*. [S.l.: s.n.], 2004. ISBN 9783642074110. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 45.
- ANSYS. *Ansys Mechanical Finite Element Analysis (FEA) Software for Structural Engineering*. 2021. Disponível em: <https://www.ansys.com/products/structures/ansys-mechanical>. Citado na página 20.
- ANSYS. *3-D 20-Node Structural Solid*. 2023. Disponível em: https://www.mm.bme.hu/~gyebro/files/ans_help_v182/ans_elem/Hlp_E_SOLID186.html. Citado na página 76.
- ARAÚJO, M. P. et al. Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation. *RSC Advances*, v. 7, n. 23, p. 14290–14301, 2017. ISSN 20462069. Citado na página 91.
- ARNDT, D. et al. The deal.II library, version 9.3. *Journal of Numerical Mathematics*, v. 29, n. 3, p. 171–186, 2021. Disponível em: <https://dealii.org/deal93-preprint.pdf>. Citado na página 72.
- ASHBY, M. F.; FERREIRA, P. J.; SCHODEK, D. L. *Nanomaterials, nanotechnologies and design: An introduction for engineers and architects*. [S.l.: s.n.], 2009. 1–540 p. ISSN 0009-4978. ISBN 9780750681490. Citado 3 vezes nas páginas 19, 34 e 35.
- ASHCROFT, A. M. I. A. Numerical Approach: Finite Element Analysis. In: Da Silva, L. F. M.; OCHSNER, A.; ADAMS, R. D. A. (Ed.). *Handbook of Adhesion Technology, Second Edition*. [S.l.: s.n.], 2018. ISBN 9783319554112. Citado na página 43.

ASTM D1002-10. *Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*. [S.l.], 2019. v. 01, n. Reapproved, 1–5 p. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 71.

ASTM D5868-01. *Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP)*. [S.l.], 2005. v. 01, n. Reapproved 2014, 4–5 p. Citado na página 47.

AutoDesk. *FINITE ELEMENT ANALYSIS SOFTWARE*. 2021. Disponível em: <https://www.autodesk.com/solutions/finite-element-analysis>. Citado na página 20.

BALGURI, P. K. et al. Manganese dioxide nanostructures reinforced epoxy nanocomposites: a study of mechanical properties. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, v. 61, n. 4, p. 441–460, 2022. ISSN 2574089X. Citado 4 vezes nas páginas 80, 81, 88 e 98.

BALI, G.; TOPKAYA, T. Effect of graphene nano-particle reinforcement on the fatigue behavior of adhesively bonded single lap joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Elsevier Ltd, n. xxxx, p. 103279, 2022. ISSN 01437496. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103279>. Citado na página 22.

BAUER, R. S.; CORLEY, L. S. Reference book for composites technology. In: LEE, S. (Ed.). Technomic, 1989. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=ECU6vQEACAAJ>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 28 e 29.

BETANCUR, A. F. et al. A general strategy for direct synthesis of reduced graphene oxide by chemical exfoliation of graphite. *Materials Chemistry and Physics*, v. 218, n. July, p. 51–61, 2018. ISSN 02540584. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 35.

BROUGHTON, D. B.; WENTWORTH, R. L.; LAING, M. E. Mechanism of Decomposition of Hydrogen Peroxide Solutions with Manganese Dioxide. II. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, n. 4, p. 744–747, 1947. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01196a004>. Citado na página 82.

BROUGHTON, W. R.; HINOPOULOS, G. Evaluation of the Single-Lap Joint Using Finite Element Analysis. n. 15, p. 1–29, 1999. Disponível em: <http://www.npl.co.uk/publications/evaluation-of-the-single-lap-joint-using-finite-element-analysis>. Citado na página 72.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition*. Wiley, 2009. ISBN 9780470941669. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=OalbAAAAQBAJ>. Citado 8 vezes nas páginas 13, 18, 26, 27, 28, 33, 34 e 71.

CHATTERJEE, S.; CHU, B. T. T. Graphene science handbook: Applications and industrialization. In: ALIOFKHAZRAEI, M. et al. (Ed.). *Graphene Science Handbook: Applications and Industrialization*. [S.l.: s.n.], 2016. p. 1–474. ISBN 9781466591349. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.

CHAVES, C. E.; FERNANDEZ, F. F. A review on aircraft joints design. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, v. 88, n. 3, p. 411–419, 2016. ISSN 0002-2667. Citado na página 29.

- CHILDS, H. et al. Visit: An end-user tool for visualizing and analyzing very large data. In: *High Performance Visualization—Enabling Extreme-Scale Scientific Insight*. [S.l.: s.n.], 2012. p. 357–372. Citado na página 74.
- CHONG, K. Y. et al. Simplified production of graphene oxide assisted by high shear exfoliation of graphite with controlled oxidation. *New Journal of Chemistry*, v. 42, n. 6, p. 4507–4512, 2018. ISSN 13699261. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 91.
- COMSOL. *Simule projetos, dispositivos e processos do mundo real com o software multifísico da COMSOL*. 2021. Disponível em: <https://br.comsol.com/>. Citado na página 20.
- COMSOL Compiler. *COMSOL Compiler*. 2023. Disponível em: <https://www.comsol.com/comsol-compiler>. Citado na página 20.
- CZADERSKI, C. et al. Effect of curing conditions on strength development in an epoxy resin for structural strengthening. *Composites Part B: Engineering*, v. 43, n. 2, p. 398–410, 2012. ISSN 13598368. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 68.
- D638-22, A. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. [S.l.], 2022. Disponível em: <http://www.ansi.org>. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 69.
- Da Silva, L. F. M. Failure Strength Tests. In: Da Silva, L. F. M.; OCHSNER, A.; ADAMS, R. D. A. (Ed.). *Handbook of Adhesion Technology, Second Edition*. [S.l.: s.n.], 2018. p. 442–471. ISBN 9783319554112. Citado 3 vezes nas páginas 18, 29 e 47.
- DAVIS, T. A. Algorithm 832: UMFPACK V4.3—an unsymmetric-pattern multifrontal method. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, v. 30, n. 2, p. 196–199, 2004. Disponível em: <http://dl.acm.org/authorize?68713>. Citado na página 48.
- deal.II. *deal.II — an open source finite element library*. 2021. Disponível em: <https://www.dealii.org/>. Citado na página 20.
- DELZENDEHROOY, F. et al. A comprehensive review on structural joining techniques in the marine industry. *Composite Structures*, v. 289, n. July 2021, p. 115490, 2022. ISSN 02638223. Citado na página 29.
- DIMIEV, A. M. Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide. In: DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. (Ed.). *Graphene Oxide - Fundamentals and applications*. [S.l.: s.n.], 2017. ISBN 9788578110796. Citado 9 vezes nas páginas 19, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41 e 42.
- DJEBBAR, N. et al. Effect of spew adhesive and beveling substrate geometrical shape on stresses in a bonded single lap joint. *Engineering Structures*, Elsevier Ltd, v. 256, n. June 2021, p. 114049, 2022. ISSN 18737323. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2022.114049>. Citado na página 25.
- DRZAL, L. T. Interphase in Epoxy Composites. *Advances in Polymer Science*, v. 75, p. 1–32, 1986. ISSN 00653195. Citado na página 26.
- DUNCAN, B.; BROUGHTON, B. Characterising Strength of Adhesion. *Measurement Good Practice Guide*, n. 72, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 47.

- EIGLER S. DIMIEV, A. M. Characterization Techniques. In: DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. (Ed.). *Graphene Oxide - Fundamentals and applications*. [S.l.: s.n.], 2017. ISBN 9788578110796. Citado 3 vezes nas páginas 57, 59 e 60.
- EJAZ, H. et al. Topology optimisation of adhesive joints using non-parametric methods. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Elsevier Ltd, v. 81, p. 1–10, mar 2018. ISSN 01437496. Citado na página 25.
- Elmer. *Elmer FEM open source multiphysical simulation software*. 2021. Disponível em: <http://www.elmerfem.org/blog/>. Citado na página 20.
- EQRA, R.; MOGHIM, M. H.; EQRA, N. A study on the mechanical properties of graphene oxide/epoxy nanocomposites. *Polymers and Polymer Composites*, v. 29, n. 9^{suppl}, p. S556 – S564, 2021. ISSN 14782391. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 64.
- FEICHT, P. et al. Brodie's or Hummers' Method: Oxidation Conditions Determine the Structure of Graphene Oxide. *Chemistry - A European Journal*, v. 25, n. 38, p. 8955–8959, 2019. ISSN 15213765. Citado na página 38.
- FENG, X. et al. The self-assembly of shape controlled functionalized graphene-MnO₂ composites for application as supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 24, p. 9178–9184, 2014. ISSN 20507496. Citado na página 80.
- FEniCS. *The FEniCS computing platform*. 2021. Disponível em: <https://fenicsproject.org/>. Citado na página 20.
- Fonseca Camargos, J. S.; SEMMER, A. D. O.; Da Silva, S. N. Características E Aplicações Do Grafeno E Do Óxido De Grafeno E As Principais Rotas Para Síntese. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, p. 1118–1130, 2017. ISSN 2527-1075. Citado 3 vezes nas páginas 35, 49 e 57.
- FORSMAN, W. C. et al. Chemistry of graphite intercalation by nitric acid. *Carbon*, v. 16, p. 269–271, 1978. ISSN 00086223. Citado na página 42.
- FreeFEM. *A high level multiphysics finite element software*. 2021. Disponível em: <https://freefem.org/>. Citado na página 20.
- GEUZAIN, C.; REMACLE, J. F. Gmsh: A 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 79, n. 11, p. 1309–1331, 2009. ISSN 00295981. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 73.
- GLEICH, D. Stress Analysis of Structural Bonded Joints. 2002. Citado na página 117.
- GOULDING, T. M. Handbook of adhesive technology. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Ed.). *Handbook of Adhesive Technology, Third Edition*. [S.l.: s.n.], 2003. p. 223–262. ISBN 9781498736473. Citado 4 vezes nas páginas 13, 28, 29 e 34.
- GOVEIA, T. d. S.; SILVA, S. N. da; Silva Neto, A. Investigation of the synergistic effect of materials and geometry on stress distribution in brittle adhesive joints submitted to lap-shear test. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, v. 45, n. 5, may 2023. ISSN 18063691. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 101.

- GUDARZI M. M. ABOUTALEBI, S.; F., S. Graphene Oxide-Based Composite Materials. In: DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. (Ed.). *Graphene Oxide - Fundamentals and applications*. [S.l.: s.n.], 2017. ISBN 9788578110796. Citado na página 39.
- GURZĘDA, B.; KRAWCZYK, P. Electrochemical formation of graphite oxide from the mixture composed of sulfuric and nitric acids. *Electrochimica Acta*, v. 310, p. 96–103, 2019. ISSN 00134686. Citado na página 24.
- HACISALIHOGU, ; AKPINAR, S. The effect of stepped notches and recesses on joint strength in adhesive bonded joints: Experimental and numerical analysis. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, v. 119, n. April, 2022. ISSN 01678442. Citado na página 20.
- HUNTER-ALARCON, R. A. et al. Influence of dissimilar composite adherends on the mechanical adhesion of bonded joints for small blade wind turbine applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 83, n. March, p. 178–183, 2018. ISSN 01437496. Citado na página 30.
- JANKOVSKÝ, O. et al. Concentration of Nitric Acid Strongly Influences Chemical Composition of Graphite Oxide. *Chemistry - A European Journal*, v. 23, n. 26, p. 6432–6440, 2017. ISSN 15213765. Citado 3 vezes nas páginas 23, 57 e 58.
- KAMON, T.; FURUKAWA, H. Curing mechanisms and mechanical properties of cured epoxy resins. p. 173–202, 1986. Citado na página 26.
- KUPSKI, J. et al. On the influence of overlap topology on the tensile strength of composite bonded joints: Single overlap versus overlap stacking. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Elsevier Ltd, v. 103, dec 2020. ISSN 01437496. Citado na página 31.
- LEE, S. Y.; MAHAJAN, R. L. A facile method for coal to graphene oxide and its application to a biosensor. *Carbon*, v. 181, p. 408–420, 2021. ISSN 00086223. Citado 3 vezes nas páginas 23, 88 e 89.
- LERF, A. Graphite Oxide Story – From the Beginning Till the Graphene Hype. In: DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. (Ed.). *Graphene Oxide - Fundamentals and applications*. [S.l.: s.n.], 2017. ISBN 9788578110796. Citado 5 vezes nas páginas 19, 35, 37, 39 e 42.
- LIU, Y. et al. Enhancing interlaminar fracture toughness of CFRP laminates with hybrid carbon nanotube/graphene oxide fillers. *Diamond and Related Materials*, Elsevier B.V., v. 128, n. July, p. 109285, 2022. ISSN 09259635. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109285>. Citado na página 22.
- LÖBEL, T. et al. A hybrid bondline concept for bonded composite joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 68, p. 229–238, 2016. ISSN 01437496. Citado 3 vezes nas páginas 18, 20 e 26.
- LOWE, S. E.; ZHONG, Y. L. Challenges of Industrial-Scale Graphene Oxide Production. In: DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. (Ed.). *Graphene Oxide - Fundamentals and applications*. [S.l.: s.n.], 2017. ISBN 9788578110796. Citado 4 vezes nas páginas 38, 39, 42 e 55.

- MACHADO, J. J. et al. Numerical study of impact behaviour of mixed adhesive single lap joints for the automotive industry. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 84, p. 92–100, 2018. ISSN 01437496. Citado na página 30.
- MADUREIRA, M. A. B. Processamento e caracterização de um cimento ósseo de fosfato de cálcio com reforço de óxido de grafeno. *Paper Knowledge . Toward a Media History of Documents*, 2019. Citado 5 vezes nas páginas 18, 21, 59, 80 e 104.
- MALONEY, K.; FLECK, N. Toughening strategies in adhesive joints. *International Journal of Solids and Structures*, v. 158, p. 66–75, 2019. ISSN 0020-7683. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2018.08.028>. Citado na página 19.
- MALUCELLI, G.; MARIANI, A. Graphene science handbook: Applications and industrialization. In: ALIOFKHAZRAEI, M. et al. (Ed.). *Graphene Science Handbook: Applications and Industrialization*. [S.l.: s.n.], 2016. p. 1–474. ISBN 9781466591349. Citado na página 19.
- MARAMI, G. et al. Improving the mechanical behavior of the adhesively bonded joints using RGO additive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Elsevier, v. 70, p. 277–286, 2016. ISSN 01437496. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.07.014>. Citado na página 22.
- MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010. ISSN 1936086X. Citado 6 vezes nas páginas 23, 36, 57, 58, 89 e 106.
- MATLAB. *Hypothesis Tests*. 2023. Disponível em: <https://www.mathworks.com/help/stats/hypothesis-tests-1.html>? Citado na página 98.
- Mechanical APDL. *Ansys Mechanical - Finite Element Analysis (FEA) Software for Structural Engineering*. 2023. Disponível em: <https://www.ansys.com/products/structures/ansys-mechanical>. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 75.
- MORGAN, R. J. Structure-property relations of epoxies used as composite matrices. p. 1–43, 1985. Citado na página 26.
- MYLVAGANAM, K.; ZHANG, L. Graphene science handbook: Mechanical and chemical properties. In: ALIOFKHAZRAEI, M. et al. (Ed.). *Graphene Science Handbook: Mechanical and Chemical Properties*. [S.l.: s.n.], 2016. p. 1–515. ISBN 9781466591240. Citado 3 vezes nas páginas 19, 34 e 35.
- NODEJS. 2022. <https://nodejs.org>. Acesso em: 24/03/2022. Citado na página 76.
- OLIVEIRA, A. G. B. A. M. de; LIMA, A. M.; PINHEIRO, W. A. Comparação De Óxido De Grafeno E Óxido De Grafeno Reduzido Por Drx, Mev E Espectroscopia Raman. p. 3117–3123, 2020. Citado na página 57.
- OneLAB. *Open Numerical Engineering LABoratory*. 2021. Disponível em: <https://onelab.info/>. Citado na página 20.
- PANICKER, N. J.; DAS, J.; SAHU, P. P. Synthesis of highly oxidized graphene (HOG) by using HNO₃ and KMnO₄ as oxidizing agents. *Materials Today: Proceedings*, v. 46, n. March 2022, p. 6270–6274, 2019. ISSN 22147853. Citado 3 vezes nas páginas 24, 56 e 82.

PANWAR, V.; CHATTREE, A.; PAL, K. A new facile route for synthesizing of graphene oxide using mixture of sulfuric-nitric-phosphoric acids as intercalating agent. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 73, n. June 2016, p. 235–241, 2015. ISSN 13869477. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2015.06.006>. Citado na página 23.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, The Authors, v. 90, p. 75–127, 2017. ISSN 00796425. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>. Citado 3 vezes nas páginas 34, 39 e 40.

PETRIE, E. M. An Introduction to Adhesive and Sealants. *Handbook of Adhesives and Sealants*, p. 896, 2007. Disponível em: www.digitalengineeringlibrary.com. Citado 8 vezes nas páginas 13, 27, 28, 30, 31, 46, 47 e 101.

PyAnsys. *PyAnsys*. 2023. Disponível em: <https://docs.pyansys.com/version/stable/index.html>. Citado na página 20.

RAMASWAMY, K. et al. Influence of adhesive spew geometry and load eccentricity angle on metal-composite bonded joints tested at quasi-static and dynamic loading rates. *Composite Structures*, v. 279, n. August 2021, 2022. ISSN 02638223. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 25.

RAO, Q.; OUYANG, Z.; PENG, X. Enhancing mode I fracture toughness of adhesively bonded unidirectional composite joints using surfactant-stabilized multi-walled carbon nanotube and graphene nanoplate. *Polymer Testing*, v. 96, 2021. ISSN 01429418. Citado na página 23.

RAPPAZ, M.; BELLET, M.; DEVILLE, M. *Numerical Modeling in Materials Science and Engineering*. [S.l.: s.n.], 2003. v. 6. 53 p. ISSN 13697021. ISBN 9783540426769. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 48.

REACT. 2022. <https://reactjs.org>. Acesso em: 24/03/2022. Citado na página 76.

RODRÍGUEZ, R. Q. et al. Analytical and Numerical Tools for Bonded Joint Analysis. *Mecánica Computacional*, v. 29, n. 76, p. 7557–7569, 2010. Disponível em: <http://venus.ceride.gov.ar/ojs/index.php/mc/article/view/3546>. Citado na página 72.

RODRÍGUEZ, R. Q.; SOLLERO, P.; RODRIGUES, M. B. Stress analysis and failure criteria of adhesive bonded single lap joints. *21st International Congress of Mechanical Engineering*, n. February 2018, p. 1–9, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 20, 30 e 32.

ROSILLO-LOPEZ, M.; SALZMANN, C. G. A simple and mild chemical oxidation route to high-purity nano-graphene oxide. *Carbon*, v. 106, p. 56–63, 2016. ISSN 00086223. Citado na página 23.

SAVOSKIN, M. V. et al. New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 1127–1131, 2006. ISSN 00223697. Citado na página 42.

- SCARSELLI, G. et al. Adhesive joints with improved mechanical properties for aerospace applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 75, n. March, p. 174–180, 2017. ISSN 01437496. Citado na página 22.
- SCHNEIDER, C. A. et al. Nih image to imagej: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, p. 671–675, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 94.
- SCHON, C. G. Mecânica dos Materiais. 2010. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.
- SHEN, L. et al. Synthesis of flower-like MnO₂ nanostructure with freshly prepared Cu particles and electrochemical performance in supercapacitors. *PLoS ONE*, v. 17, n. 6 June, p. 1–16, 2022. ISSN 19326203. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0269086>. Citado na página 80.
- Silva Neto, A. *Estudo de tensões e modos de falha no desenvolvimento de adesivos nanomodificados e juntas coladas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2016. Citado na página 31.
- Silva Neto, A.; DIAS, R. A.; ÁVILA, A. F. *A novel bonded joint design with improved load capacity: the spew-fillet with attachments approach*. [S.l.], 2015. Citado 3 vezes nas páginas 18, 24 e 26.
- SILVA, P. F. B. Confecção de componentes ativos de célula à combustível PEM a partir de compósito de óxido de grafeno e platina pelo processo de fotodeposição. p. 15–84, 2021. Citado 6 vezes nas páginas 21, 50, 80, 82, 84 e 104.
- Silvio Luiz Francisco Osório. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO, ELÉTRICO E TÉRMICO DA RESINA EPÓXI REFORÇADA COM NANOTUBOS DE CARBONO E GRAFENO PARA USO AERONÁUTICO. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2018. ISSN 1098-6596. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 22.
- SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 69, p. 64993–65011, 2016. ISSN 20462069. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA07626B>. Citado na página 35.
- SOROKINA, N. E.; MAKSIMOVA, N. V.; AVDEEV, V. V. Anodic oxidation of graphite in 10 to 98% HNO₃. *Inorganic Materials*, v. 37, n. 4, p. 360–365, 2001. ISSN 00201685. Citado 3 vezes nas páginas 37, 42 e 91.
- SOROKINA, N. E.; SHORNIKOVA, O. N.; AVDEEV, V. V. Stability limits of graphite intercalation compounds in the systems graphite-HNO₃(H₂SO₄)-H₂O-KMnO₄. *Inorganic Materials*, v. 43, n. 8, p. 822–826, 2007. ISSN 00201685. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 42.
- TAO, R. et al. Laser-based interfacial patterning enables toughening of CFRP/epoxy joints through bridging of adhesive ligaments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 139, n. August, 2020. ISSN 1359835X. Citado na página 72.
- TRIKKALITIS, D. G. et al. Graphene oxide synthesis, properties and characterization techniques: A comprehensive review. *ChemEngineering*, v. 5, n. 3, 2021. ISSN 23057084. Citado 7 vezes nas páginas 19, 36, 37, 39, 41, 57 e 58.

VALENTE, J. P. et al. Geometrical optimization of adhesive joints under tensile impact loads using cohesive zone modelling. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Elsevier Ltd, v. 97, mar 2020. ISSN 01437496. Citado 6 vezes nas páginas 20, 24, 32, 71, 72 e 101.

Anexos

ANEXO A – MODELOS TEÓRICOS

Figura 61 – Principais características e premissas dos modelos de juntas coladas propostos entre 1938 e 2000.

	Plasticity	Peel	Orthotropic adherends	Adherend shear	Free edge condition*	Thermal effects	Stress variation over bondline	Closed form solution	Dissimilar adherends
Volkersen (1938)								✓	✓
Goland and Reissner (1944)		✓						✓	
Hart-Smith (1973a)	✓	✓	✓					✓	✓
Allman (1977)		✓	✓	✓	✓		✓	✓	
Renton and Vissen (1977)		✓	✓			✓		✓	
Ojalvo and Eidinoff (1978)		✓					✓	✓	
Yuceoglu and Updike (1981)		✓	✓	✓					✓
Delale <i>et al.</i> (1981)		✓	✓	✓				✓	
Chen and Cheng (1983)		✓		✓	✓		✓	✓	
Bigwood and Crocombe (1989)		✓						✓	✓
Bigwood and Crocombe (1990)	✓	✓						✓	✓
Cheng <i>et al.</i> (1991)		✓		✓	✓		✓	✓	✓
Adams and Mallick (1992)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
Tsia and Morton (1994)		✓	✓	✓				✓	✓
Yang and Pang (1996)		✓	✓	✓				✓	✓
Tsai <i>et al.</i> (1998)				✓				✓	
Sawa <i>et al.</i> (2000)		✓		✓			✓		✓

Fonte: Gleich (2002)

ANEXO B – FICHA TÉCNICA DO SIKADUR® 32 GEL

Conteúdo anexado na página seguinte.

FICHA TÉCNICA DE PRODUTO

Sikadur®-32 Gel

Adesivo estrutural à base de resina epóxi, de alta fluidez.

DESCRIÇÃO DO PRODUTO

Sikadur® 32 Gel é um adesivo estrutural à base de resina epóxi, de baixa viscosidade, bi-componente e de pega normal, especialmente formulado para ancoragens em geral e colagens de concreto velho com concreto novo.

USOS

Sikadur®-32 Gel deve ser usado apenas por profissionais experientes.

- Juntas de concretagem (juntas frias);
- Colagem de elementos pré-moldados;
- Colagem de concreto velho e concreto novo;
- Colagem e reparos em concreto;
- Ancoragens na posição horizontal (piso);
- Chumbamento na posição horizontal (piso);
- Fixação de equipamentos pesados;
- Ideal como formação de barreira contra cloretos, em reparo ou reforço estrutural.

CARACTERÍSTICAS / VANTAGENS

- Fácil aplicação como pintura (pincel ou trincha);
- Fluido, permitindo utilização em locais de difícil acesso;
- Grande rendimento de serviço com baixo consumo;
- Excelente aderência a superfícies de concreto, argamassa, madeira, cimentoamianto, pedras, cerâmicas, diversos tipos de metais e outros materiais de construção;
- Impermeável;
- Elevadas resistências mecânicas à tração e compressão.

DADOS DO PRODUTO

Base química	Resina epóxi.		
Embalagem	Caixa com 6 latas com 1kg cada (A+B).		
Cor	Líquido. Cinza claro.		
Prazo de validade	24 meses a partir da data de produção.		
Condições de estocagem	Estocados apropriadamente nas embalagens originais e intactas, em temperaturas entre +5°C e +30°C. Protegido da luz direta do sol e do gelo.		
Densidade	~1,55 kg/l (A+B).		
Resistência à Compressão	1 Dia	60 MPa	(ASTM D 695)
	7 Dias	80 MPa	
Resistência à flexão	7 Dias	50 MPa	(ASTM C580)

Resistência adesiva à tração	Concreto: > 13 MPa (14 dias)	ASTM C 882
	Concreto: 3,80 MPa (7 dias) – falha no concreto	Pull Off Test
	Aço: ~ 12 MPa	Pull Off Test
Proporção da mistura	A : B = 2 : 1 (em peso)	
Consumo	Sikadur® 32 Gel (A+B): 0,8 kg/m ² por 0,5 mm de espessura.	
Pot life	Pot Life (1 kg) : 45 minutos (23°C)	

PREPARAÇÃO DA BASE

A superfície deve estar limpa, livre de impurezas, pinturas, poeira, óleo, graxa, desmoldantes, nata de cimento, ferrugem, etc. Tratando-se de substratos cimentícios pode haver umidade, porém sem saturação.

MISTURA

Recomenda-se iniciar a mistura após o preparo das superfícies a serem tratadas. Sikadur® 32 Gel já vem pré-dosado, devendo inicialmente efetuar a homogeneização dos componentes A e B em separado. Fazer, em seguida, a mistura de ambos, misturando-os na sua totalidade. A mistura pode ser feita com hélice mecânica de baixa rotação (400 a 500 rpm) por 3 minutos ou manualmente por 5 minutos até obter uma cor uniforme, tendo cuidado para não elevar excessivamente a temperatura da mistura. O material misturado deve apresentar-se homogêneo e sem grumos.

MÉTODO DE APLICAÇÃO/ FERRAMENTAS

O Sikadur® 32 Gel deve ser aplicado utilizando-se trincha, rolo, pistola de ar comprimido ou simplesmente derramando a favor da gravidade em utilização para ancoragens, chumbamentos e fixações, tendo o cuidado de preencher todas as cavidades. Sikadur® 32 Gel se manterá pegajoso ao tato por um período de 1h até 2h depois de aplicado, dependendo da temperatura ambiente (com maior calor, secará mais rápido). Uma camada entre 0,5 e 1,0 mm de espessura é suficiente para promover a aderência ao concreto.

LIMPEZA DE FERRAMENTAS

Limpe todas as ferramentas e equipamentos de aplicação com solvente apropriado imediatamente depois de usá-las. O material endurecido/curado só pode ser removido mecanicamente.

VALOR BASE DO PRODUTO

Todos os dados técnicos aqui contidos são baseados em testes de laboratórios. Medidas de valores em condições reais podem variar devido a condições fora de nosso controle.

Sika S.A.

Av. Doutor Alberto Jackson Bygton,
1525
Vila Menck, CEP-06276-000 - Osasco - SP
Fone: 0800 703 7340
bra.sika.com



Ficha Técnica de Produto

Sikadur®-32 Gel
Fevereiro 2017, Versão 01.01
020204030010000135

RESTRIÇÕES LOCAIS

Para maiores informações sobre manuseio, estocagem e disposição dos resíduos consulte a versão mais recente de nossa Ficha de Segurança do Material que contém os dados disponíveis, das propriedades físicas, de ecologia, de toxicidade, e outros dados de segurança pertinentes.

ECOLOGIA, SAÚDE E SEGURANÇA

Para información y consejo sobre seguridad en la manipulación, almacenamiento y disposición de productos químicos, los usuarios deben referirse a la ficha de datos de seguridad vigente, la cual contiene datos físicos, ecológicos, toxicológicos y otros datos relativos a la seguridad. En caso de emergencia llamar al CITUC a los siguientes fonos: 26353800 por intoxicaciones ó 22473600 por emergencias químicas.

NOTA LEGAL

As informações e, em particular, as recomendações relacionadas à aplicação e à utilização final dos produtos Sika® são fornecidas de boa-fé e baseadas no conhecimento e na experiência de uso desses produtos, desde que devidamente armazenados, manuseados e aplicados em condições normais. Na prática, as variações no estado do material, nas superfícies e nas condições de aplicação em campo são de tal forma imprevisíveis que nenhuma garantia a respeito da comercialização ou aptidão de um determinado produto para um determinado fim, nem quaisquer responsabilidades decorrentes de qualquer relacionamento legal entre as partes poderão ser inferidas dessas informações ou de quaisquer recomendações dadas por escrito ou por qualquer outro meio. Os direitos de propriedade de terceiros deverão ser observados. Todas as encomendas aceitas estão sujeitas às condições de venda e de entrega vigentes. Os usuários deverão sempre consultar as versões mais recentes das fichas técnicas de cada produto (disponíveis mediante solicitação).

Sikadur-32Gel-pt-BR-(02-2017)-1-1.1.pdf

ANEXO C – FICHA DE DADOS DO GRAFENO HP50 POWDER

Conteúdo anexado na página seguinte.



HP50 Powder

FICHA DE DADOS



HP50 Powder

Grafeno (pó), Grafite esfoliado, Nanoplaças de grafeno (GNP)

Espectroscopia RAMAN

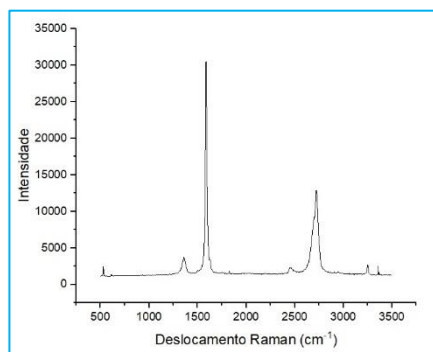


Figura 1 - Espectro Raman característico do HP50 Powder. Medida realizada com laser de comprimento de onda de 532 nm no IPT SP.

Difração de raio-X (XRD)

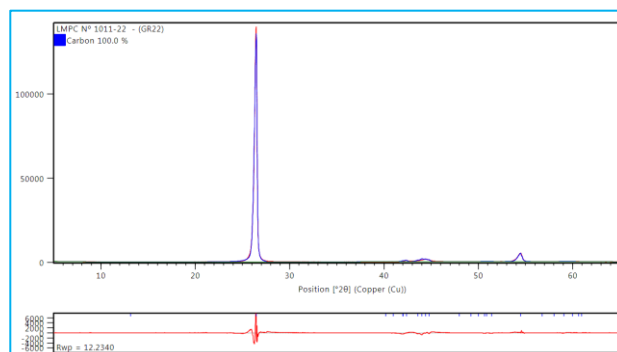


Figura 2 - Medidas de XRD realizadas no IPT SP.

Análise Termogravimétrica (TG) e Diferencial da Termogravimétrica (DTA)

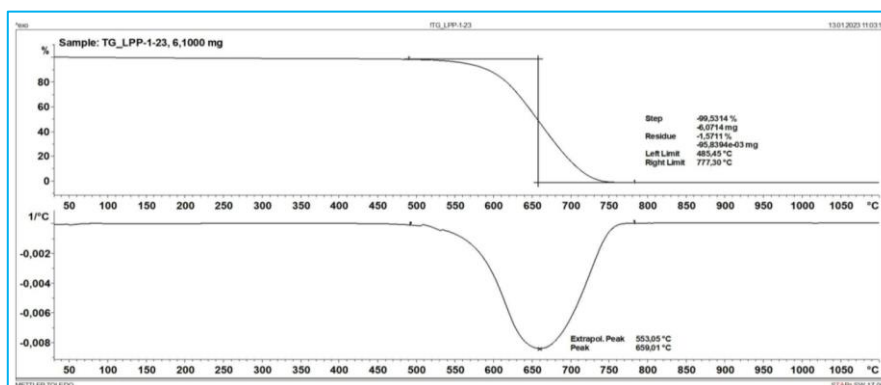


Figura 3 - Curva termogravimétrica (TG) e derivada da curva termogravimétrica (DTG) do HP50 Powder. O pico DTG centrado em 660°C é a sua temperatura de combustão. Análise realizada em atmosfera de ar sintético com taxa de 10 °C.min⁻¹ no IPT SP.

Características do HP50 Powder

Tabela 1 – Propriedade físico-químicas do HP50 Powder obtidos através das técnicas de caracterização apresentadas acima.

Técnica	Parâmetros	Resultados
Espectroscopia Raman	Razão (I_{2D}/I_G)	0,42
	L_a (nm)	41,5
Análise Termogravimétrica	C (%m/m)	99,53
	Resíduo (%m/m)	0,47
	Temperatura de Combustão (°C)	659,01
Análise Elementar	% C	98,56
	% H	0,05
	% N	0,04
Aparência (cor)		Preto
Densidade (g/cm ³)		0,5



Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

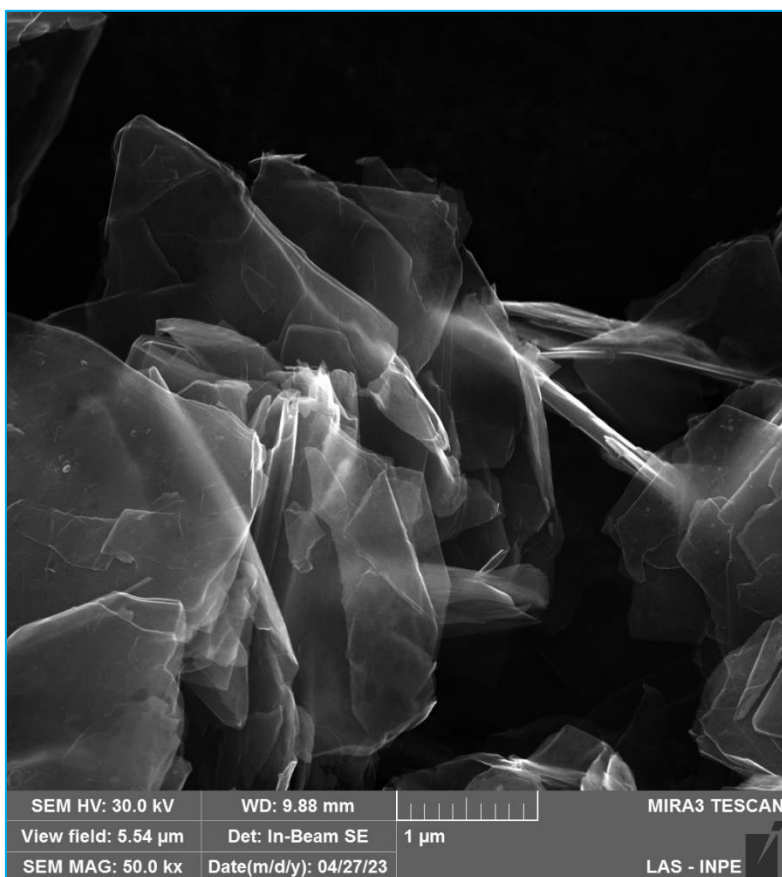
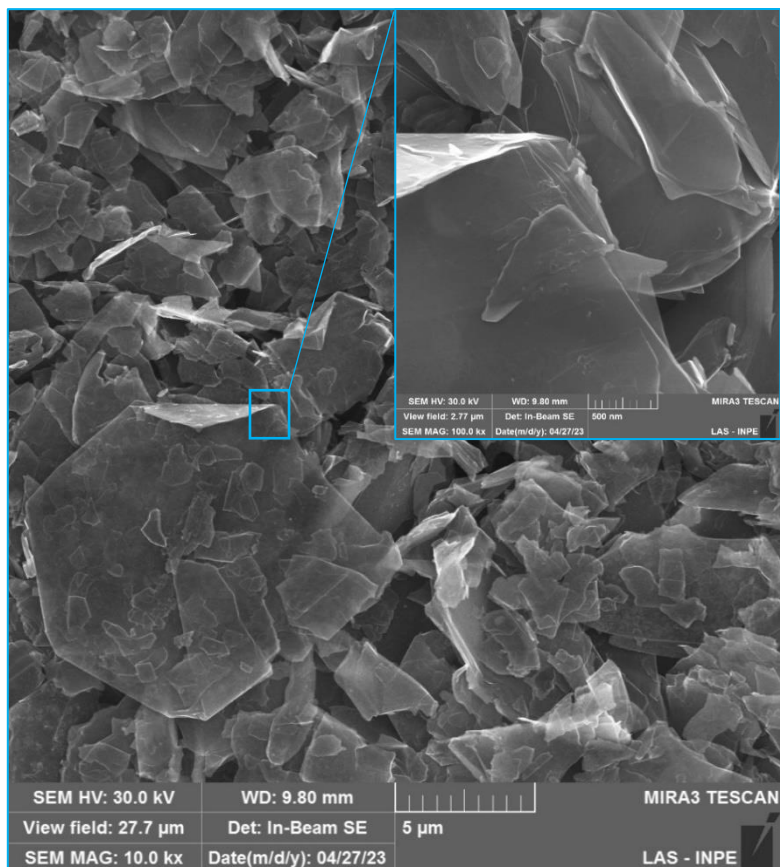


Figura 4 - Imagens de MEV representativas das partículas do HP50 Powder, medidas realizadas no INPE SP



Microscopia de Transmissão (MET)

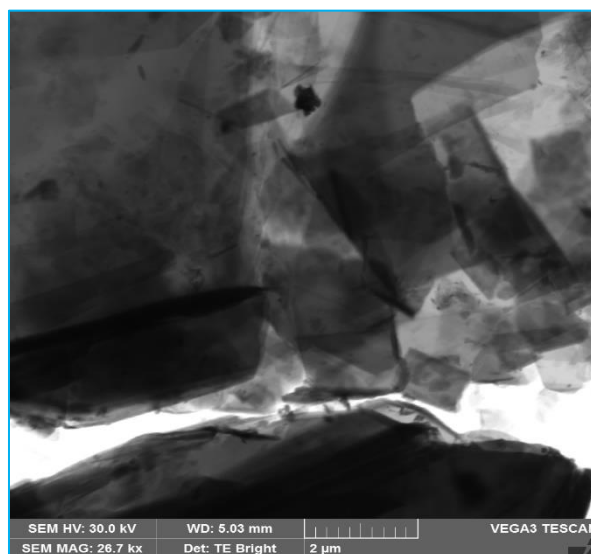
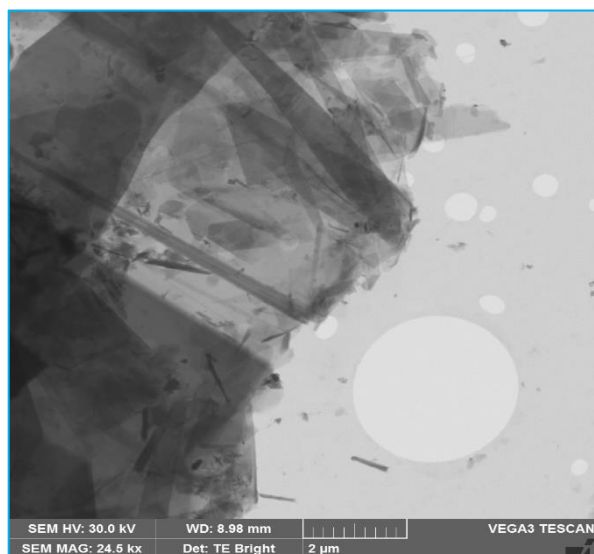


Figura 5 - Imagens de MET representativas das partículas do HP50 Powder. Medidas realizadas no equipamento Tescan Vega3.

**ANEXO D – ARTIGO: INVESTIGATION OF THE SYNERGISTIC EFFECT OF
MATERIALS AND GEOMETRY ON STRESS DISTRIBUTION IN BRITTLE ADHESIVE
JOINTS SUBMITTED TO LAP-SHEAR TEST**

Conteúdo anexado na página
seguinte.



Investigation of the synergistic effect of materials and geometry on stress distribution in brittle adhesive joints submitted to lap-shear test

Thiago de Sousa Goveia¹ · Sidney Nicodemos da Silva¹ · Almir Silva Neto²

Received: 1 February 2023 / Accepted: 28 March 2023 / Published online: 26 April 2023
© The Author(s), under exclusive licence to The Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering 2023

Abstract

The choice of structural adhesives can be paradoxical since stiffer adhesives increase strength but tend to favor stress concentration and more flexible ones distribute the stresses more evenly but are less strong. Joint geometry also plays a fundamental role in stress distribution, and its analysis is also crucial. Computer simulations are useful in adhesive joint design allowing the results of different joint projects to be compared before testing, saving time and resources. In order to develop a flexible, extensible, portable, and open-source solution, the application for joint simulations was developed in C++ with deal.II and Gmsh libraries. Therefore, this work compares the stress distribution and the axial stiffness in different joint configurations, combining adherend material, adhesive material, and the joint feature's geometry. Among the materials and geometries analyzed, the GRP joint with AV138 adhesive and spew fillet with a 7.5° angle presented the best balance between the maximum stress and the axial stiffness, reducing the maximum delamination stress from 142 MPa to 1.457 kPa with an axial stiffness 78.5% larger than the second place.

Keywords Single lap joint · Design features · Finite element method · Deal.II · Gmsh

1 Introduction

Structural adhesives have different applications, ranging from joining aircraft fuselage to fixing components of orthodontic prostheses [1]. This wide range of possibilities is justified by the advantages presented by this type of joint

in relation to other fastening mechanisms, such as bolts, rivets, and welding. Can be mentioned: a larger area for stress distribution, reduction in the structure's total weight, greater impact absorption efficiency, and longer fatigue life [2]. In the case of joints with fiber-reinforced plastic (FRP) adherends, like glass-reinforced plastic (GRP) and carbon fiber-reinforced plastic (CFRP), widely used in the aeronautical [3], marine [4], automotive [5] and wind industries [6], the adhesive union is the most appropriate, as in these materials, the inclusion of holes and tears promotes the breakage and detachment of the fibers, which favors the nucleation and propagation of cracks [7].

Despite the great potential, the application of adhesives is still limited due to their lower reliability compared to mechanical fasteners [8], since environmental factors such as temperature, humidity, UV exposure, and salt spray, can degrade polymeric materials, leading to unexpected failures [9]. One way around this problem is to increase the adhesive bond strength, which can be done by reducing the appearance of delamination or cleavage stresses in the overlap since adhesives have excellent shear strength but do not withstand normal stresses well. To solve this, it is necessary to increase

Technical Editor: João Marciano Laredo dos Reis.

✉ Almir Silva Neto
almir.sneto@cefetmg.br

Thiago de Sousa Goveia
goveiat@gmail.com

Sidney Nicodemos da Silva
sidney@cefetmg.br

¹ Department of Materials Engineering – DEMAT, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG, Amazonas Avenue, 5253, Nova Suíça, Belo Horizonte, Minas Gerais 30.421-169, Brazil

² Department of Metallurgy and Chemistry – DMQTM, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG, Dezenove de Novembro Street, 121 - Centro Norte, Timóteo, Minas Gerais 35.180-008, Brazil

the overlap stiffness, thus avoiding the appearance of a bending moment and, consequently, normal stresses.

A possible strategy to improve stress distribution is to promote joint symmetry, through the formation of double lap (DLJ), double lap strap (DLSJ), or scarfed joints (SJ) [1], for example. Although these types of joints reduce the normal stress peaks due to the apparent collinearity in the load application, they are less practical in terms of manufacturing and often do not lead to a significant improvement in relation to single lap joints (SLJ) [10]. Another strategy is to use thicker adherends and/or more stiff adhesives in order to difficult the rotation in the overlap [11]. However, it is known that thicker adherends lead to an increase in the structure weight and that more rigid adhesives, despite providing greater strength, tend to promote an imbalance in the stress distribution and to fail by brittle fracture [8]. Since flexible adhesives are less strength but promote a more uniform stress distribution, the combined use of rigid and flexible adhesives in the overlapping region can be adopted to increase the joint strength, although it leads to greater complexity in the manufacturing process [12]. As delamination stresses are concentrated at the overlap ends due to the corner singularities, localized strategies can be applied in order to burden the fabrication minimally. The creation of chamfers in the adherends and the conformation of excess adhesive [13], also called spew fillet, promote a gradual transition between the joint structures and materials, thus avoiding singularity and stress peaks. The following works use chamfers in the adherend, spew fillets, or combined adhesives to reduce normal stresses.

[14] study through computer simulation and geometric optimization the synergistic effect between the type of adhesive (stiff, flexible, or high toughness), the adherend outer (α) and inner (β) chamfer angle, and the spew fillet angle (Θ), as shown in Fig. 1. It was concluded that the best

geometry is a function of the applied adhesive. The best results were found for an external chamfer of 7.5° and stiff adhesive, which increased the failure load at 54%.

In the work by [15], in addition to the adherend's topological optimization, the spew fillet angle was also optimized. In this case, the spew fillet contributed in a matched way with the adherend external chamfers to increase the joint strength. The optimal angle found was 35° , as shown in Fig. 2. [16] evaluate by means of finite element simulation the combination of different spew fillet angles and adherend chamfers, as shown in Fig. 3, with a view to improving the stress distribution in the bondline. The authors conclude that the external chamfer significantly reduces delamination stresses in SLJs and should not be neglected at the design stage. For a joint with internal chamfer and triangular spew fillet with an angle of 70° , a reduction of 92.54% in delamination stresses was observed.

By using a hybrid bondline, it is possible to take advantage of stiff and flexible adhesives at the same time. Focusing on the automotive industry, the work by [17] compares the combination of 4 adhesives applied to steel joints. The combined use of epoxy adhesives, with a stiffer one in the center and a flexible one at the bondline ends, led to an increase in mechanical strength and energy absorption, in relation to the stiffer adhesive alone. The bi-adhesive joint

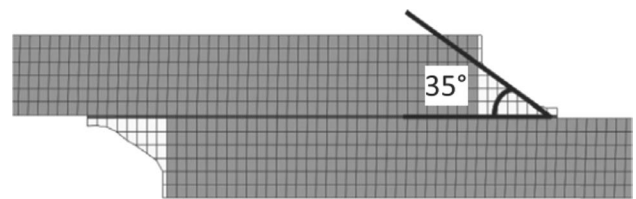


Fig. 2 Optimized spew fillet shape for SLJ. [15]

Fig. 1 SLJ dimensions and optimization parameters: chamfers and spew fillet. [14]

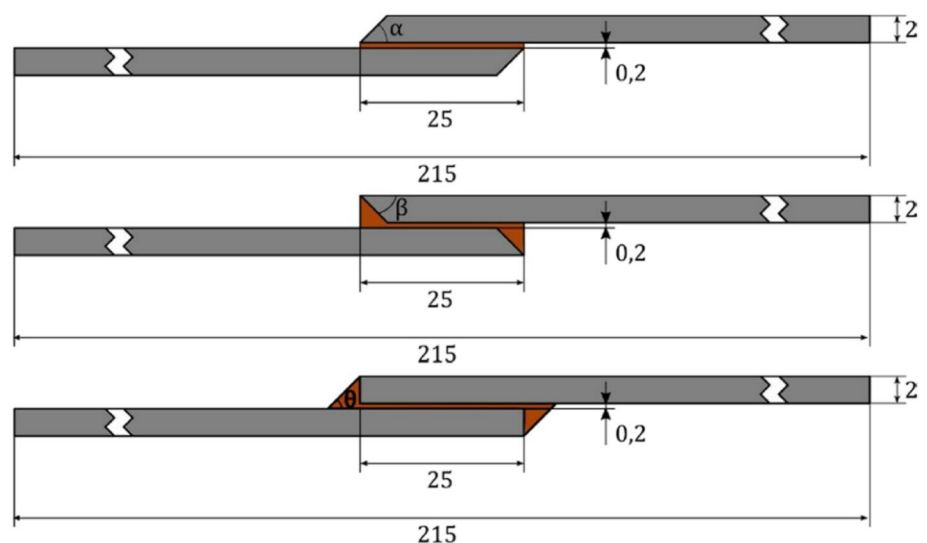


Fig. 3 Variations in the adhesive and chamfer of the analyzed SLJs **a** Conventional SLJ **b** Adherend chamfer **c** Spew fillet **d** Internal chamfer and flat spew fillet **e** Internal chamfer and spew fillet. [16]

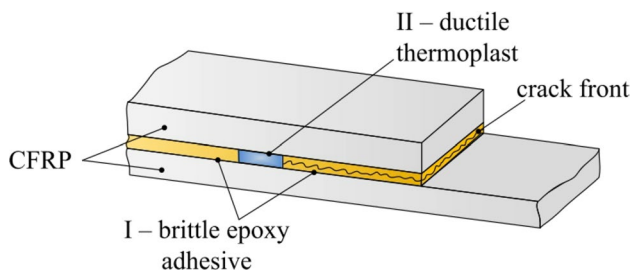
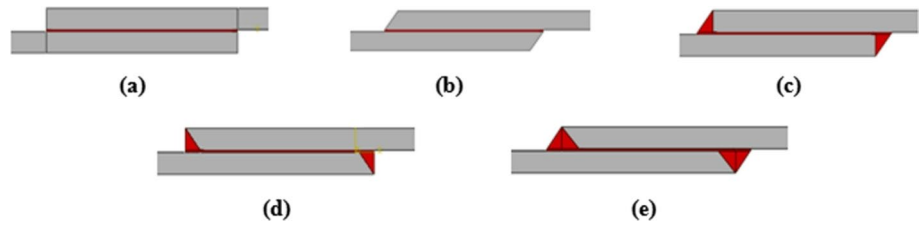


Fig. 4 Hybrid joint model formed by epoxy and thermoplastic weld (PVDF). [19]

showed a 40% increase in failure load and 100% in energy absorption under impact load, in relation to the joint with stiff adhesive only. [18] use two combined adhesives to increase the static strength of a joint with dissimilar adherends: aluminum alloy and CFRP. It was observed that the strength increases with the stiff adhesive area reduction from 40 to 20% of the bondline. [19] weld a ductile-thermoplastic phase to the overlap region of a CFRP joint in order to obtain

a hybrid bondline, as shown in Fig. 4. The constructed joints were tested in a quasi-static regime and an increase of 69% in Mode I fracture toughness was obtained but there was no significant increase in shear strength.

The scope of this work encompasses the adherend chamfers, spew fillet conformation, and bi-adhesive joints. However, more complex modifications can be cited as those presented in the works by [7, 20, 21]. [20] study the effect of the spew fillet geometry in joints with nonzero eccentricity angles, resulting from adherends misalignment. Two types of fillets were evaluated to overcome the harmful effects of eccentricity: one flat and other semi-rounded, as shown in Fig. 5. The use of asymmetric fillets significantly minimized the detrimental eccentricity effects at all loading rates and the flat fillet SLJs led to a 120% increase in energy absorption under dynamic load compared to round fillet joints. Outdoor adhesive joints are subjected to the incidence of Ultraviolet radiation (UV), which degrades the polymeric resin and harms the joint performance, being necessary to modify the joint design [22], for example, improving the interfacial roughness [23]. [7] propose the use of a radial

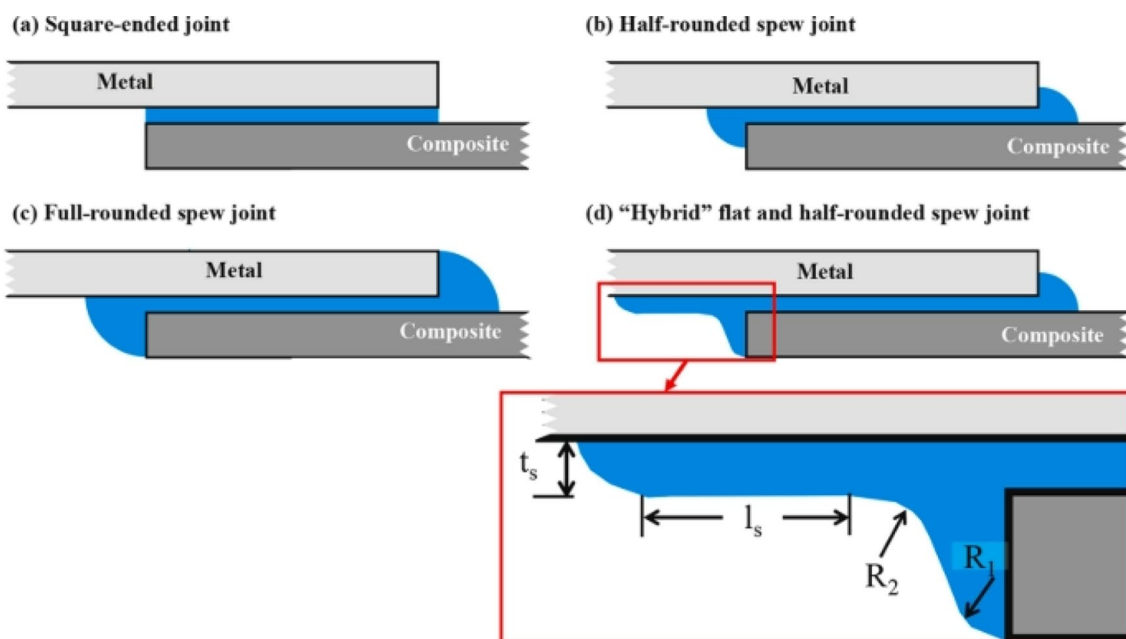


Fig. 5 Different fillet configurations evaluated [20]

spew fillet covered by a thin composite layer, as shown in Fig. 6. Besides protecting the adhesive against UV radiation, this layer increases the joint stiffness and creates a failure-safe mechanism.

The work by [21] studies the inclusion of recessed and notched steps in aluminum joints as shown in Fig. 7. From the tests and simulations, it was observed that the adherends gradual indentation increases the joint failure load, depending on the adequate steps parameterization for length and thickness. The recessed steps reduce the bending moment in the joint and the notched steps promote the stress redistribution, causing the maximum delamination values to pass from the ends to the center of the bondline. The results showed that the inclusion of steps increased the joint apparent shear strength in 54%.

For single-lap joints, analytical models such as Goland and Reissner model [24] can help to define some design variables, such as the thickness of the adhesive and adherends. However, as the complexity of the model increases, for example, when considering non-trivial geometries (with chamfers or spew fillet for example) or even nonlinearities (such as plasticity, rotation, and fracture), the numerical simulation becomes fundamental to support design decisions [25].

Although different commercial and free simulation software are available for installation, there is a difficulty related to the extension or integration of these programs with other applications, such as custom optimization or artificial intelligence algorithms. With a view to developing a more flexible and extensible solution, which can be executed via internet without requiring a simulation environment installed, an adhesive joint simulation application was developed, using the C++ programming language, deal.II scientific programming library [26] and Gmsh mesh generator [27]. Through

the developed application, it was possible to compare the synergistic effects between different materials and joint design modifications, namely adherend chamfers, spew fillet conformation, and combined adhesives.

2 Methods

In order to evaluate the synergy between the joint materials and their geometry, 5 different geometries were considered in the simulations: conventional, chamfered adherends, angled spew fillet, radial spew fillet, and bi-adhesive SLJs. The analysis for each geometry was performed in 3 steps:

1. Collection of normal ($\sigma_{\max,y}$) and shear ($\tau_{\max,xy}$) maximum stresses for all combinations between adhesive and adherend materials. As 4 adhesives and 4 types of adherends were analyzed, 16 joint configurations were obtained for each of the 5 geometries;
2. Selection of the two configurations that presented the highest and lowest values of maximum stresses ($\sigma_{\max,y}$ or $\tau_{\max,xy}$) among the 16 possible configurations;
3. Analysis of the τ_{xy} and σ_y stresses distribution at the interface between the adhesive and the lower adherend for the two selected joints.

As the analytical theory behind the conventional SLJs was largely explored since 1938 with the work by Volkersen [28], before carrying out the simulations, a preliminary validation was performed by comparing the Goland-Reissner well-known analytical solution [24] with the implemented numerical model.

The lap-shear is the most commonly used qualitative test to estimate the joint apparent shear strength since it is easy to perform and the specimens are simple and cheap [8]. The ASTM D1002 [29] and ASTM D5568 [30] are the standards for lap-shear tests. Although ASTM D1002 [29] is intended for metallic joints, the geometry specified in it was also adopted in the simulation of composite joints, for comparison purposes. The specimen model, presented in Fig. 8, has a 30mm overlap length L and a 0.2mm adhesive thickness. When testing metallic adherends it is important to guarantee that they do not yield prior to joint failure, causing

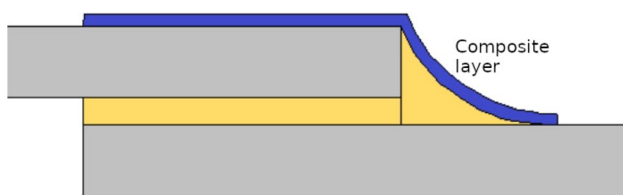


Fig. 6 Joint with radial spew fillet covered by a thin composite layer [7]

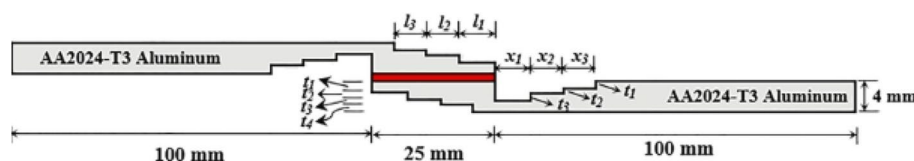


Fig. 7 Geometric parameters of the joints, **a** SLJ **b** 2-step recess **c** 3-step recess **d** 2-step notches **e** 3-step notches **f** 2-step recess and notches **g** 3-steps recess and notches [21].

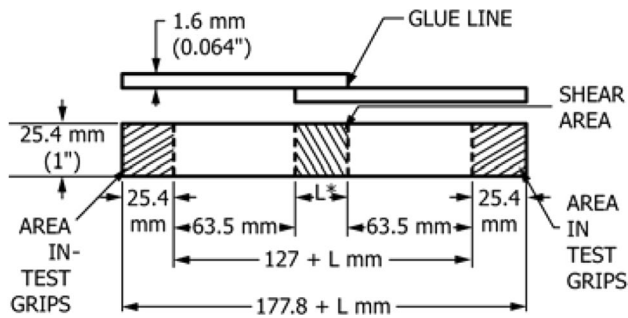


Fig. 8 ASTM D1002 specimen [29]

Table 1 Mechanical properties of adhesive materials

Material	E (MPa)	ν
AV138	4890	0.35
DP8005	590	0.35
XNR6852-E2	1742	0.4
AF163-2K	1110	0.34

the yielding of the adherend to be measured and not the actual apparent shear strength of the adhesive [31].

Tables 1 and 2 contain the elastic modulus E , the Poisson coefficient ν , and the shear modulus G of adhesives and adherends, which were taken from [14, 32–34]. AV138 is a rigid epoxy adhesive and DP8005 is a flexible adhesive. XNR6852-E2 and AF163-2K have intermediate stiffness and different compressibility values. Aluminum alloy AL-2024-T4 and steel DIN-55-Si-7 are isotropic, while the Tufnol-10 G/40 GRP and Hexply-T700/M21 CFRP are transversely isotropic.

After analyzing all possible configurations, it was verified for each adherend material which adhesive and geometry led to a more uniform stress distribution and higher axial stiffness. In the following subsections, some development details of the simulation algorithm are presented.

2.1 Materials modeling

As we only want to evaluate the stress distribution, the analysis was carried out considering that the materials may be subject to large displacements/rotations but small strains. As the

Table 3 Anisotropic material S_{ij} values

$S_{11} = \frac{1}{E_1}$	$S_{12} = \frac{-\nu_{21}}{E_2}$	$S_{13} = \frac{-\nu_{31}}{E_3}$
$S_{21} = \frac{-\nu_{12}}{E_1}$	$S_{22} = \frac{1}{E_2}$	$S_{23} = \frac{-\nu_{32}}{E_3}$
$S_{31} = \frac{-\nu_{23}}{E_1}$	$S_{32} = \frac{-\nu_{23}}{E_2}$	$S_{33} = \frac{1}{E_3}$
$S_{44} = \frac{1}{G_{23}}$	$S_{55} = \frac{1}{G_{31}}$	$S_{66} = \frac{1}{G_{12}}$

lap-shear test doesn't admit the adherend plastic deformation and epoxy adhesives have mostly brittle behavior, a linear-elastic material model could be adopted. This type of analysis allows the material stress–strain relationship to be linear, taking into account only the geometric nonlinearities, caused by rigid body translations or rotations [35].

The stress and strain measurements were performed in relation to the undeformed joint geometry, which is called the total Lagrangian formulation. To model this scenario, the materials can be represented by the Saint Venant-Kirchhoff nonlinear model, used for compressible hyperelastic materials [36]. By this model, the strains are measured by the Green-Lagrange strain tensor $\mathbf{E}$ (Eq. 1) and stresses are measured by the 2nd Piola-Kirchhoff stress tensor $\mathbf{S}$ (Eq. 2). The Green-Lagrange strain tensor takes into account the nonlinearities in the displacement $\mathbf{U}$ and the 2nd Piola-Kirchhoff stress tensor establishes a linear elastic relationship between stress and strain.

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}[\text{Grad}^T \mathbf{U} + \text{Grad} \mathbf{U}] + \frac{1}{2}[\text{Grad}^T \mathbf{U}][\text{Grad} \mathbf{U}]. \quad (1)$$

$$\mathbf{S} = \mathbb{C} : \mathbf{E} \quad (2)$$

In Eq. (2), $\mathbb{C}$ is the fourth-order linear elastic tensor, which defines the material mechanical behavior in an elastic regime. If the material has the same behavior in all directions, it is called isotropic, otherwise, it is anisotropic. An anisotropic material is orthotropic if it has three mutually orthogonal planes of symmetry and it is transversely isotropic if it presents rotational symmetry with respect to an axis, that is when the behavior in a plane is independent of direction [37].

When considering isotropic materials, the elastic tensor $\mathbb{C}$ can be written in terms of the 2 Lamé constants λ and μ as shown in Eq. (3). As can be seen from Eqs. (4) and (5), these

Table 2 Mechanical properties of the adherend materials

Material	E_x (GPa)	E_y (GPa)	E_z (GPa)	ν_{xy}	ν_{yz}	ν_{xz}	G_{xy} (MPa)	G_{yz} (MPa)	G_{xz} (MPa)
Al.	73.1	—	—	0.33	—	—	—	—	—
Steel	210	—	—	0.35	—	—	—	—	—
GRP	25.2	10.7	25.2	0.4	0.4	0.14	3250	3250	4410
CFRP	127.5	11.3	11.3	0.3	0.4	0.3	6000	3600	6000

Fig. 9 Comparison between numerical and analytical solutions for an SLJ-A-AV with a coarse mesh

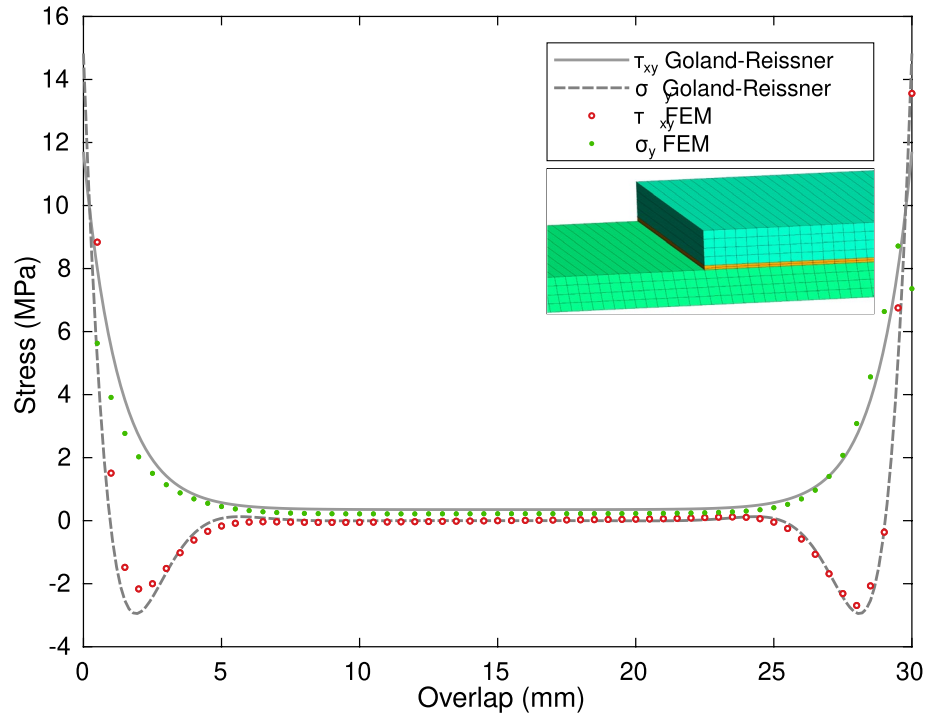
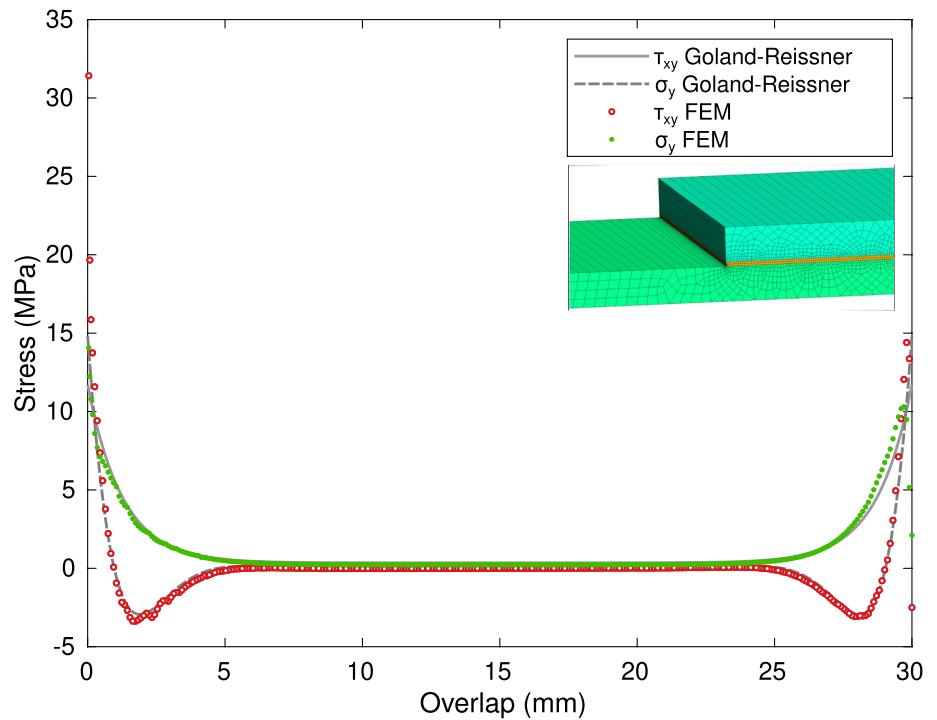


Fig. 10 Comparison between numerical and analytical solutions for an SLJ-A-AV with a refined mesh



constants only depend on Young's modulus E and the Poisson coefficient ν .

$$\mathbb{C}_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (4)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (5)$$

An orthotropic material, like wood, for example, has 9 independent constants that are defined from the values of E , ν , and the shear modulus G . The elastic tensor $\mathbb{C}$ can be obtained from the compliance tensor $\mathbb{S}$, through the relation $\mathbb{C} = \mathbb{S}^{-1}$ [37]. Equation (6) presents the compliance matrix in Voigt notation and Table 3 contains the constants of $\mathbb{S}$.

$$\mathbb{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \quad (6)$$

The transversely isotropic behavior lies between isotropic and orthotropic [37] and is of special importance in the modeling of fiber-reinforced composite materials. For unidirectional fiber composites, if x_1 is the fiber direction, x_2 and x_3 have the same properties, which are different from those of

x_1 . The compliance matrix has 5 independent parameters and is shown in Eq. (7).

$$\mathbb{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(S_{22} - S_{23}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} \end{bmatrix} \quad (7)$$

2.2 Finite element system

The finite element simulation software was implemented in the C++ programming language with deal.II (Differential Equations Analysis Library) [26], a scientific programming library. It enables the modeling of different problems governed by partial differential equations (PDEs) and has extensive documentation, active community, and

Fig. 11 Joint configurations and analyzed features

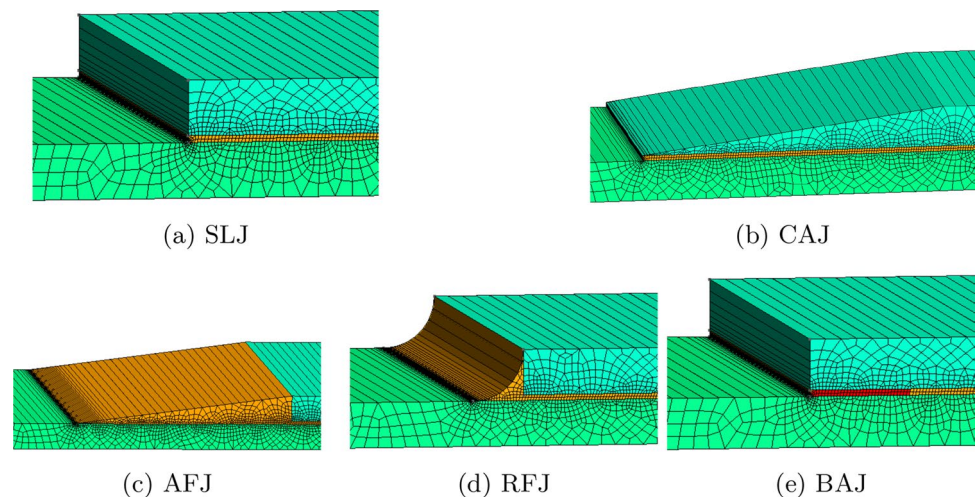


Fig. 12 Maximum stresses in SLJs

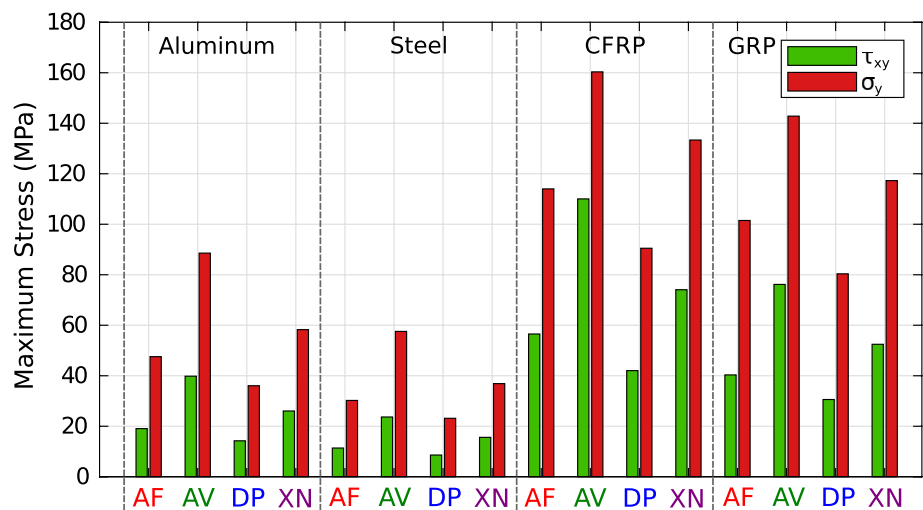
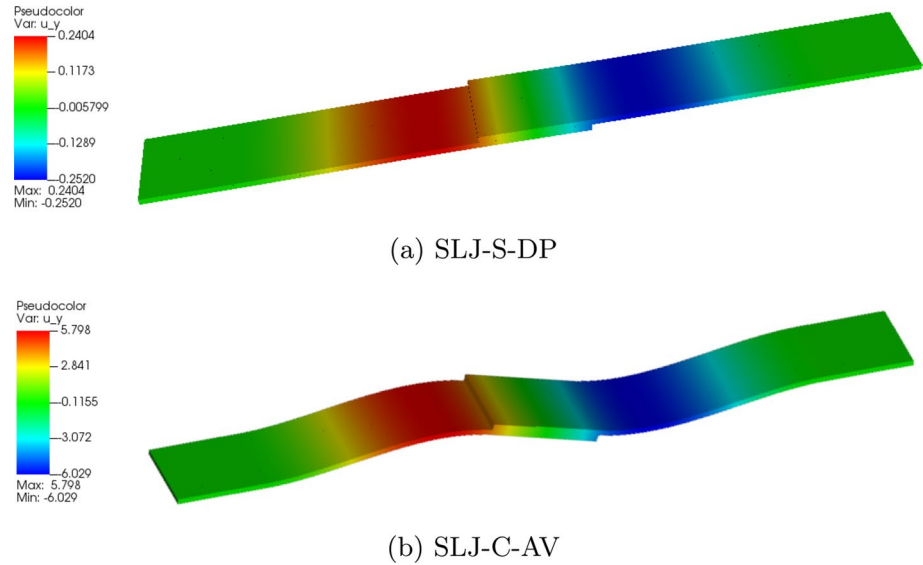
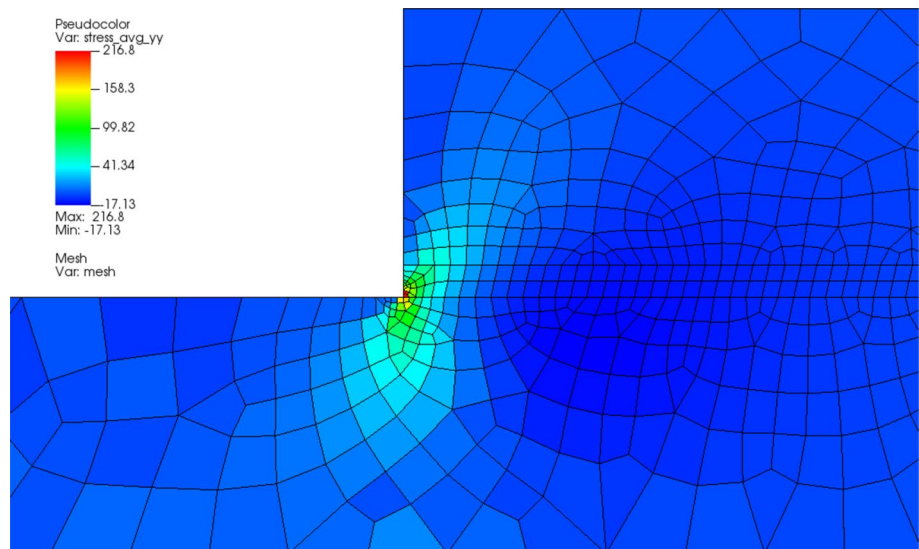


Fig. 13 Displacements in y direction**Fig. 14** Distribution of σ_y in the SLJ-C-AV bondline vicinity

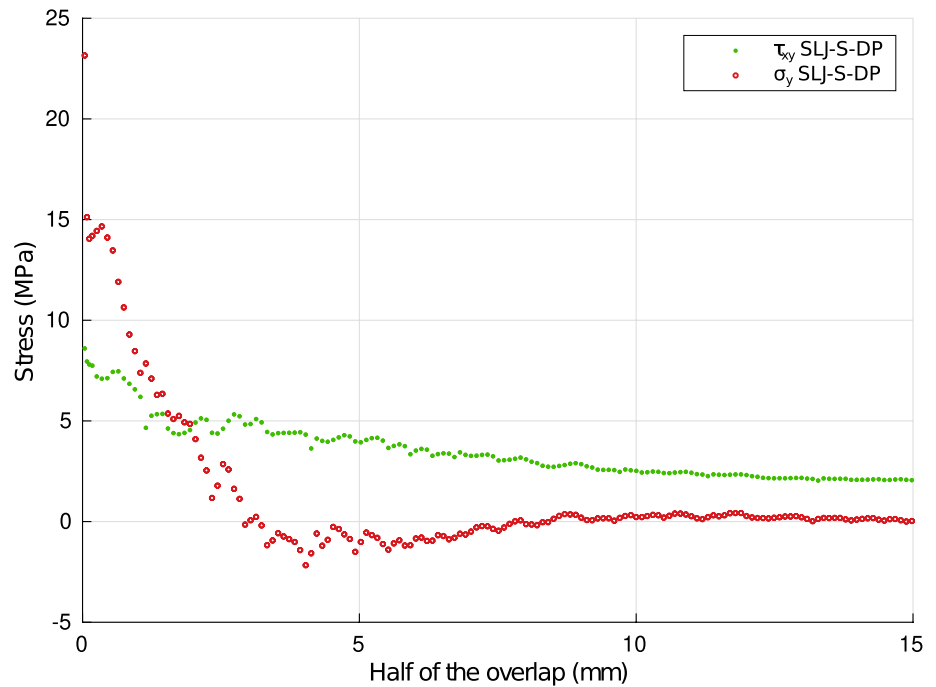
integration with different technologies for high-performance scientific programming. The meshes used to define the domain of the finite elements were dynamically generated by the Gmsh [27] library for C++. Gmsh is also an open-source library that enables the generation of CAD (computer-aided design) geometries and finite element meshes. It is a flexible library that allows the definition of different mesh parameters such as remeshing algorithm, refinement degree, interpolation order, for example, and the input/output of different file formats.

The meshes generated for the analyzed joints have between 11.000 and 19.000 nodes. It was decided to keep only one element (elongated) in the z -axis direction, since

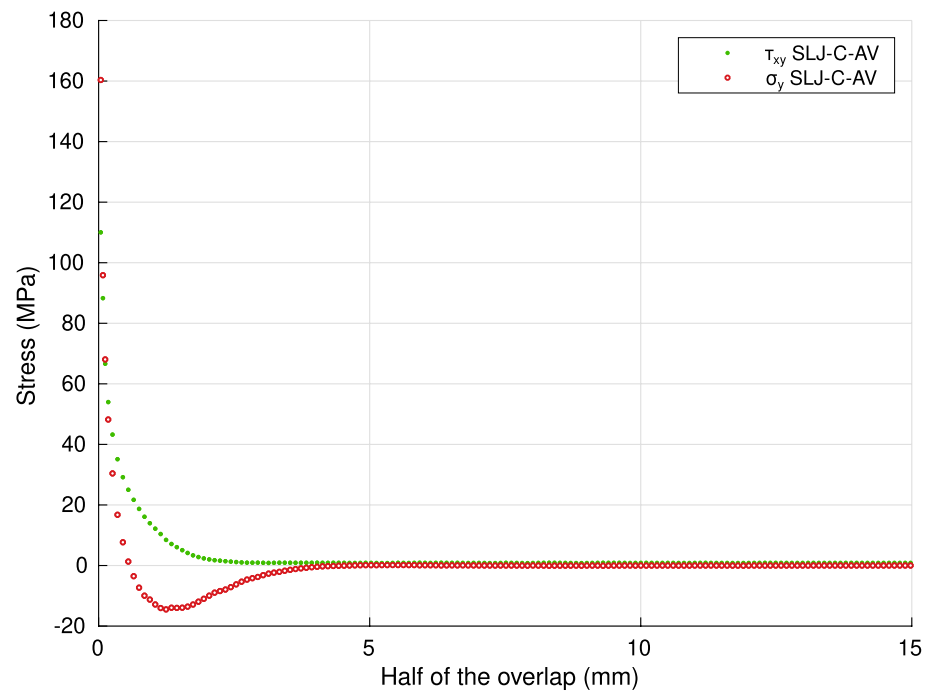
the deformation in this direction is minimal and does not significantly affect the result, despite the element's high aspect ratio. Refining along the z to correct the aspect ratio generates meshes with hundreds of thousands of elements, which considerably increases the computational cost.

The meshes were composed of unstructured hexahedrons, generated by the Frontal Delaunay algorithm for quadrilaterals. Finite elements of 1st order were used and numerical integration was performed by Gauss quadrature with 2 points.

Although the material models are linear, the joint geometric nonlinearity was considered and, therefore, the Newton–Raphson algorithm was implemented as solver.

Fig. 15 SLJs with the lowest and highest maximum stresses

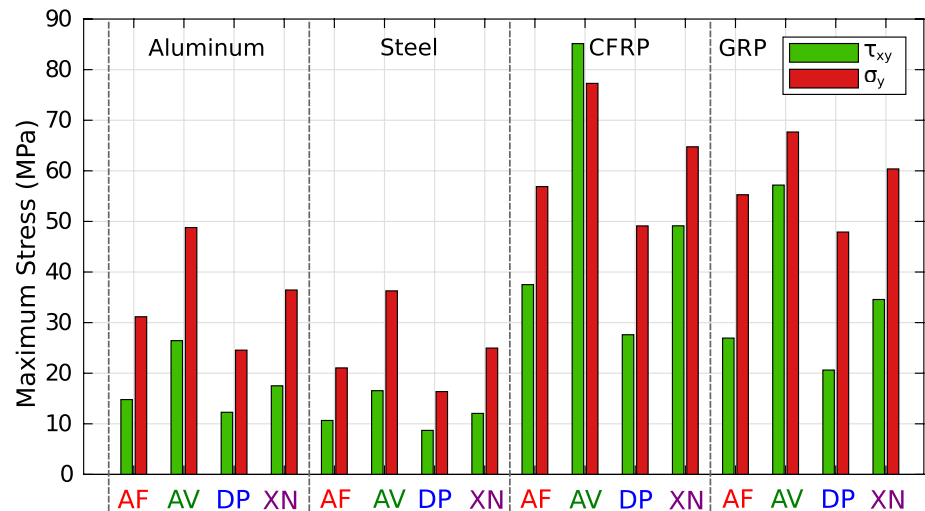
(a) SLJ-S-DP



(b) SLJ-C-AV

The linear system solution, whose matrix is called stiffness matrix for linear problems or tangent matrix for nonlinear ones, was done directly by LU factorization. The solver used comes from the UMFPACK package managed by deal.II and proved to be robust enough for the analyzed

problems, without presenting memory overflow and the need for iterative solvers like the Conjugate Gradient.

Fig. 16 Maximum stresses in CAJs

2.3 Numerical method validation

Goland and Reissner [24] were the first to develop an SLJ model that takes into account the appearance of a bending moment, and consequently normal stresses in the bond-line. Although this model has some limitations, such as considering that the stress distribution is uniform along the adhesive thickness, it has been used to pre-validate numerical models, mainly due to its greater simplicity and good representation, in relation to more comprehensive models. The model was implemented in C++ based on the equations in [24, 38].

3 Results

Before analyzing the different joint configurations, the numerical results of the simplest joint (conventional SLJ) were compared against the Goland-Reissner [24] solution. The stresses σ_y and τ_{xy} for an SLJ-A-AV are shown in Figs. 9 and 10. It can be seen that after mesh refinement, there was a good correlation between the analytical and numerical solutions, indicating that the numerical approximation represents the problem well.

3.1 Stress distribution by geometry

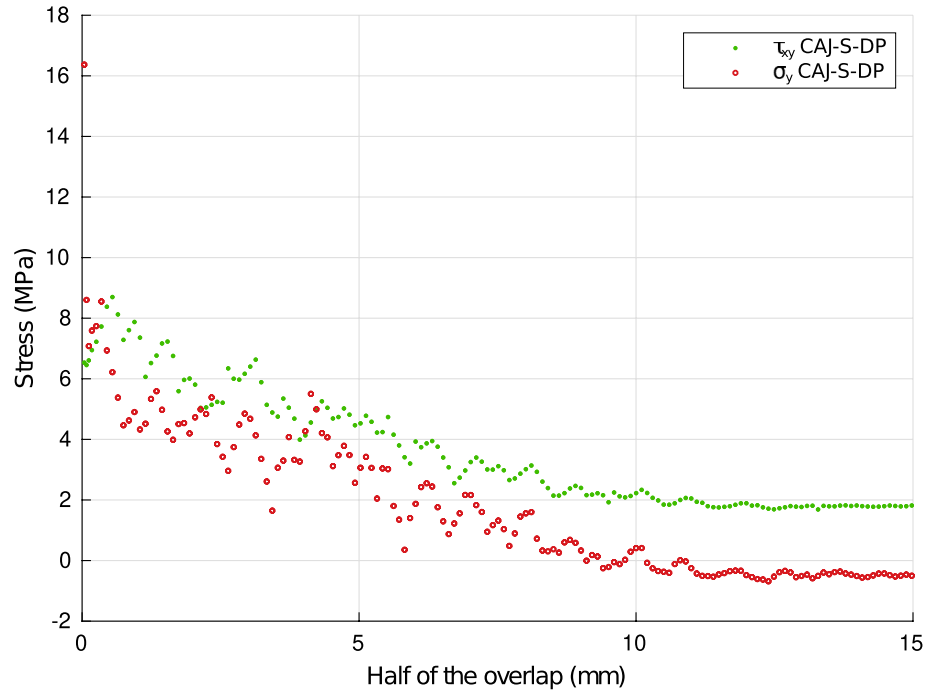
To facilitate the interpretation of the results, abbreviations were assigned to adhesives and adherends materials and also to the joint geometries. The adherend material is represented by one letter, being: aluminum (A), steel (S), GRP (G), and CFRP (C). The adhesive material is represented by two letters: AV138 (AV), DP8005 (DP), XNR6852-E2

(XN), and AF163-2K (AF). Finally, the joint geometry is represented by three letters: conventional single-lap joint (SLJ), chamfered adherend joint (CAJ), angled fillet joint (AFJ), radial fillet joint (RFJ), and bi-adhesive joint (BAJ). Thus, the RFJ-A-DP configuration refers to an aluminum joint with a DP8005 adhesive radial spew fillet. In the case of bi-adhesive joints, the adhesive located in the bondline center is always the AV138, so it does not appear in the joint acronym. Therefore, the BAJ-S-XN configuration is a bi-adhesive joint, with steel adherends and XNR6852-E2 adhesive at the overlap ends.

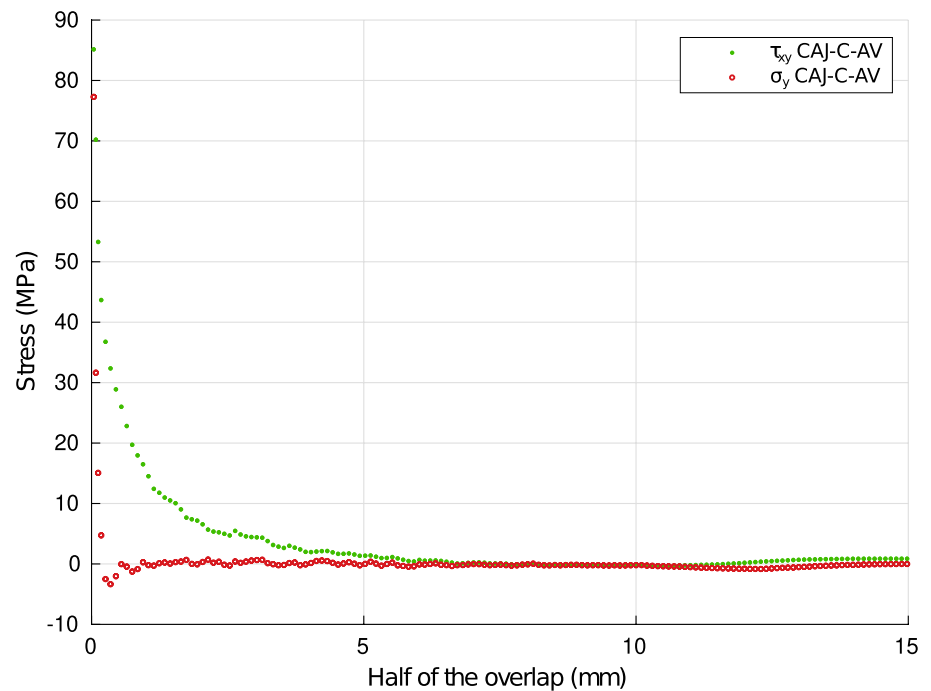
Figure 11 shows the overlap features for the different geometries. The choice of the 7.5° angle for CAJ and AFJ was based on the work of [14]. The fillet radius for the RFJ joint is 1.8 mm , equivalent to the sum of the adherend height and the adhesive height.

3.1.1 Conventional single-lap joints (SLJ)

The maximum stress values in the SLJs are shown in Fig. 12. As stated before, the 16 configurations result from the combination of the 4 adherend materials with the 4 adhesives materials. In the graph, from left to right, the results of the 4 adhesives applied to the aluminum adherend are shown, followed by the results for the steel, CFRP, and GRP adherends, respectively. It is observed that the lowest value of $\sigma_{\max_y}$ was those of the SLJ-S-DP joint, that is, steel adherends joined by the flexible adhesive. The stress $\tau_{\max_{xy}}$ in this configuration was 8.60 MPa and the $\sigma_{\max_y}$ was 23.15 MPa. The configuration with the highest maximum stress was the SLJ-C-AV, in which CFRP adherends are joined by the stiff adhesive. The value of $\tau_{\max_{xy}}$ was 110 MPa and $\sigma_{\max_y}$ was

Fig. 17 CAJs with the lowest and highest maximum stresses

(a) CAJ-S-DP

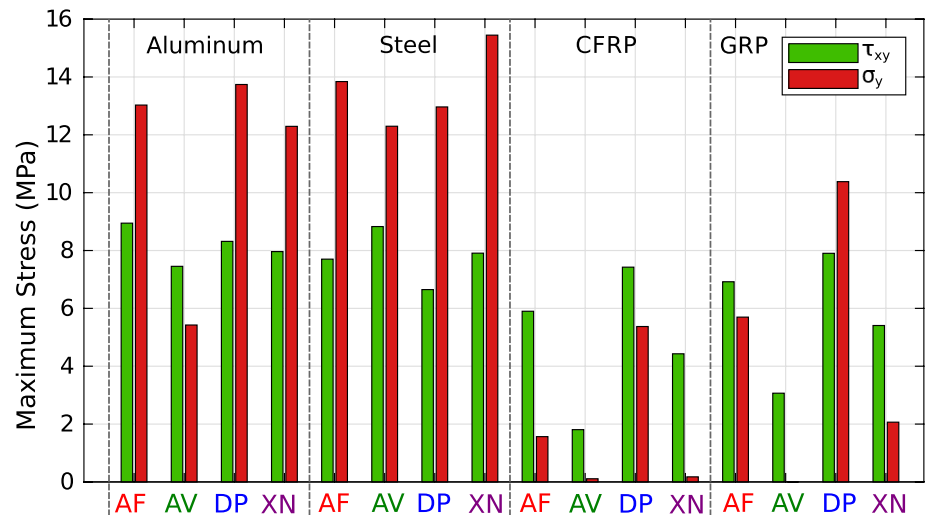
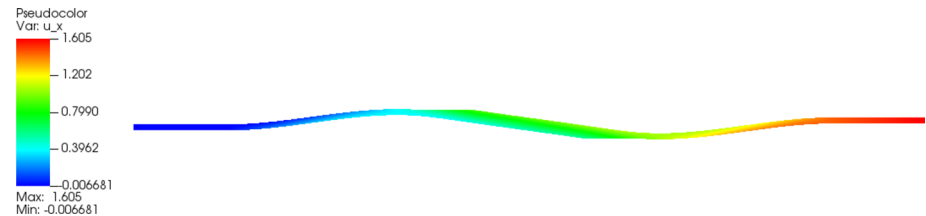


(b) CAJ-C-AV

160.35 MPa. Figure 13 shows the displacement along the y-axis and the deformation of both configurations.

The identified behavior is justified by the fact that stiff adherends, like steel, hinder the appearance of the bending

moment and consequently, of normal stresses. In addition, the flexible adhesive promotes more evenly stress distribution while the stiff adhesive, despite providing greater strength, favors stress concentration in the corners, as can

Fig. 18 Maximum stresses in AFJs**Fig. 19** Displacements at x direction for AFJ-C-AV

be seen in Fig. 14. From Fig. 12, It is also observed that, for all adherends, the lowest stresses were obtained with the flexible adhesive DP8005.

Figure 15 shows the stresses τ_{xy} and σ_y at the interface between the adhesive and the lower adherend of SLJ-S-DP and SLJ-C-AV. This type of visualization shows how the stress is distributed in the bondline, making it easier to identify, for example, regions where compressive stresses occur (i.e. negative σ_y stresses), which are beneficial for maintaining adhesion. It is observed that in SLJ-S-DP the stresses are more uniformly distributed compared to SLJ-C-AV. To simplify the analysis, only half of the overlap (15 cm) will be shown on the stress distribution plots.

3.1.2 Chamfered adherend joints (CAJ)

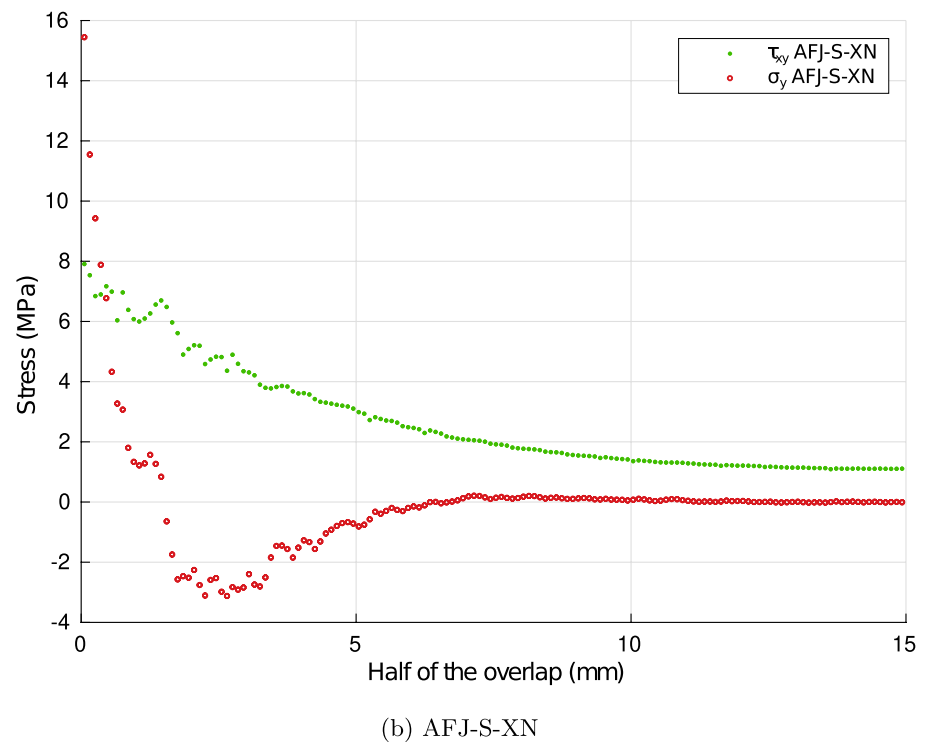
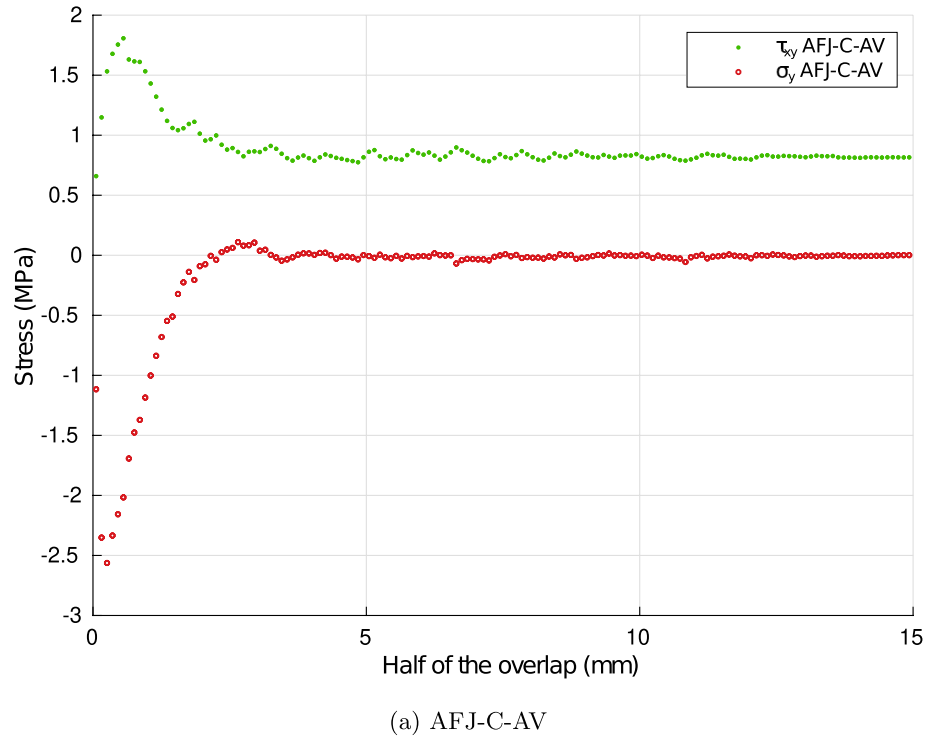
Figure 16 shows the maximum stresses for joints with a 7.5° chamfer. Compared to the joint without chamfer (Fig. 12), there was a generalized reduction of maximum stresses, although the relationship $\left| \frac{\sigma_{\max_y}}{\tau_{\max_{xy}}} \right| > 1$ is maintained, except for CAJ-C-AV in which the value of the shear component is greater than the normal ones. It is also observed that for all adherends, the lowest stresses were observed with the flexible adhesive DP8005. As in the previous case, the combination of materials that led to the lowest maximum stresses

was CAJ-S-DP and for the highest stresses was CAJ-C-AV. In the case of steel bonded joint, $\tau_{\max_{xy}}$ increased by 1.11% and $\sigma_{\max_y}$ decreased by 29.34% regarding the SLJ-S-DP. In the CFRP joint, the value of $\tau_{\max_{xy}}$ was reduced by 22.62% and $\sigma_{\max_y}$ by 51.8% compared to SLJ-C-AV.

Figure 17 shows that there was a change in the stress distribution at the adhesive lower interface, in relation to the SLJs (Fig. 15). For the CAJ-S-DP, a more uniform stress distribution is observed regarding the SLJ-S-DP joint and for the CAJ-C-AV, although $\sigma_{\max_y}$ has decreased with the inclusion of the chamfer in the adherend, there was also a reduction in compressive stresses compared to CAJ-S-DP and SLJ-C-AV.

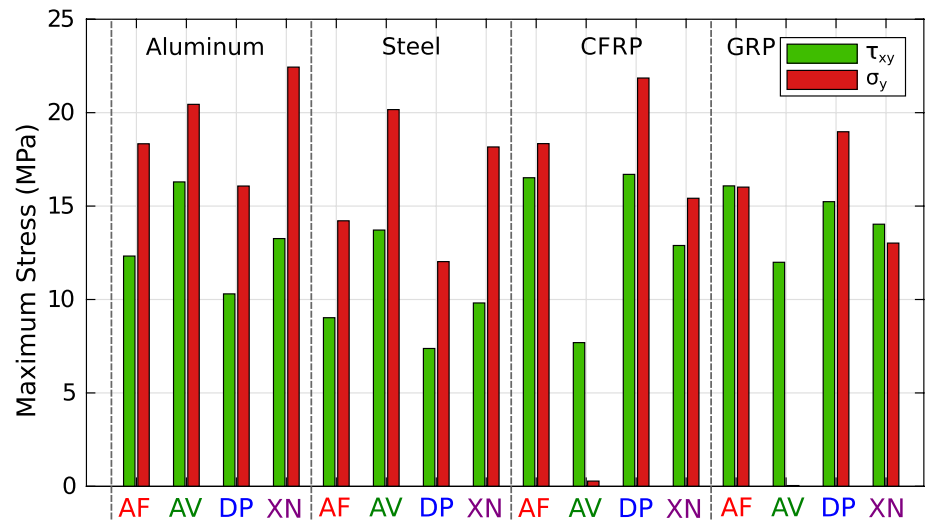
3.1.3 Angled fillet joints (AFJ)

Figure 18 shows the maximum stresses for AFJs which are much lower than those obtained with the SLJ and CAJ geometries. In this case, there is both a considerable reduction in stress levels and an inversion in metals and composites behaviors. The presence of the adhesive spew fillet with a 7.5° angle made the CFRP and GRP joints present lower stresses than the aluminum and steel joints. In addition, shear stresses have come to dominate in most cases with composite adherends. This change led the combination

Fig. 20 AFJs with the lowest and highest maximum stresses

of CFRP and AV138 to present the overall lowest maximum stress levels, contrary to what was observed for SLJ and CAJ. For all adherends analyzed, the lowest stresses were obtained with the stiff adhesive AV138.

Based on the analysis of Fig. 19, it can be seen that the accentuated adhesive angle improves the continuity between the adherends, and so the load distribution. In this sense, by gradually increasing its thickness, the AV138 gradually increases the overlap stiffness, avoiding rotation and the

Fig. 21 Maximum stresses in RFJ

appearance of σ_y stresses. As can be seen in Fig. 20a, the predominant stress at the bondline ends is no longer delamination, nor shear, but compression.

3.1.4 Radial fillet joints (RFJ)

According to Fig. 21, this geometry reduces stresses and approximates the values of maximum stresses for metallic and composite adherends. The lowest stress levels were achieved by DP8005 for metallic adherends and AV138 for composites. Both CFRP and GRP adherends brought the delamination stresses close to zero. Similar to the results of AFJs, in these joints practically no delamination stresses arise and there is a tendency for compression at the bondline ends, as can be seen in Fig. 22.

3.1.5 Bi-adhesive SLJ (BAJ)

Bi-adhesive joints generally use a stiff adhesive in the bondline center, where stresses are lower, and a flexible adhesive at the ends. The stiff one increases the stiffness in order to avoid the bending moment and, consequently, delamination stresses. The flexible adhesive is responsible for distributing stresses on the ends more evenly [39].

Figure 23 compares the stresses $\tau_{\max_{xy}}$ and $\sigma_{\max_y}$ in SLJs with AV138 only and combined with DP8005 and XNR6852 adhesives. It is observed that in all cases, the flexible adhesive at the ends promoted the reduction of maximum stresses. The DP8005 reduced stresses by around 50% and XNR6852 by around 30%, being less efficient than the adhesive fillets, for example. It is worth mentioning that high-toughness adhesive XNR6852 has excellent cohesive properties and excellent performance in disbonding prevention [5, 17]; however, here it is considered only as an intermediate modulus adhesive.

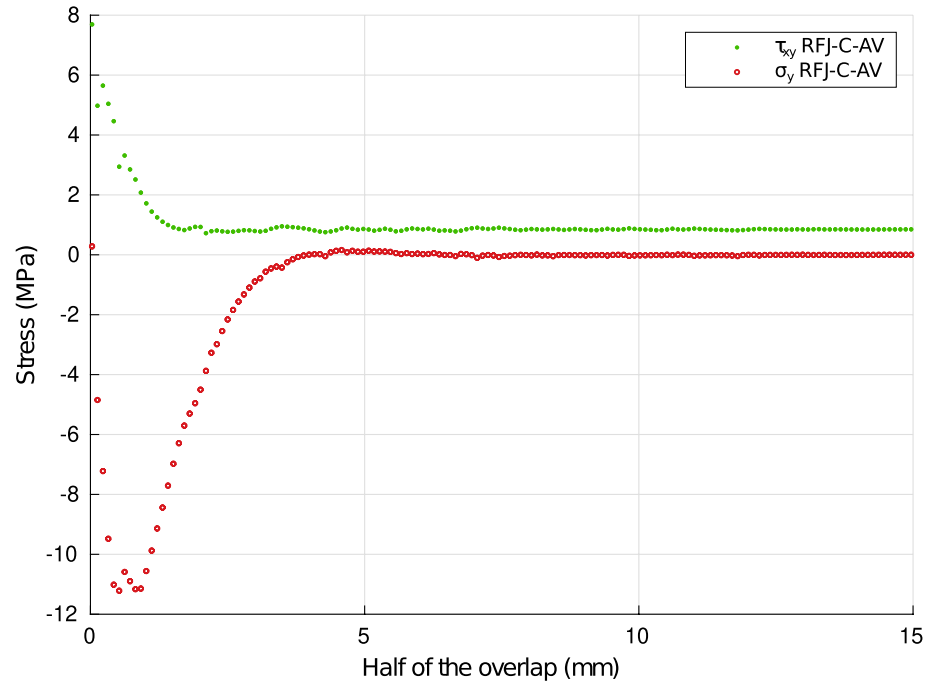
3.2 Overall stress analysis

Based on the results presented so far, a compilation of the configurations with the highest and lowest stress levels for each geometry was made. The comparative results are shown in Fig. 24. It is observed that CFRP joints have both low and high maximum stress levels, which indicates that it is sensitive to both, the geometry and the adhesive material, demanding greater attention in the joint design. Although the steel adherends showed lower maximum stress levels because of its high modulus, this result does not have much practical relevance, since the material weight was not taken into account in the simulations, which is a critical factor for the joint design.

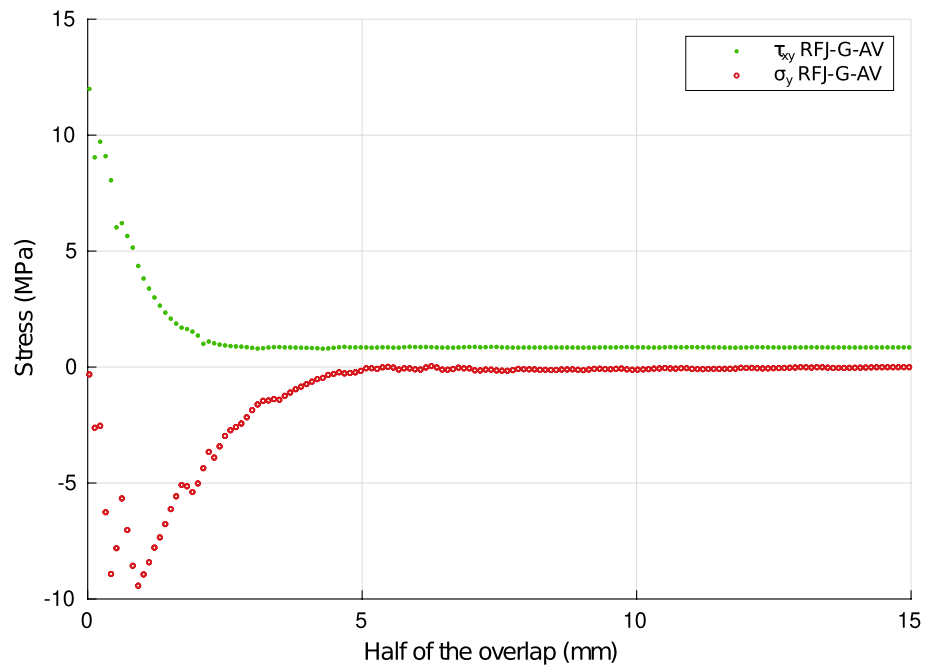
Table 4 indicates for each adherend geometry and material, the adhesive that led to the lowest maximum stress levels. The adhesives that led to the lowest overall stresses are underlined. It is observed, as in the work of [14], that the AFJ with a low angle leads to lower stresses for most adherends.

3.3 Axial stiffness analysis

Figure 25 presents the axial stiffness of the analyzed joints. It is possible to identify that the joint axial stiffness is dominated by the adherend material, thus forming bands of stiffness. Variation of values within each band is due to geometry and adhesive material combination. For each band, that is, for each adherend material X, the joint with angled spew fillet and AV138 (AFJ-X-AV) has the highest axial stiffness and the joint with adherend chamfer and DP8005

Fig. 22 RFJs with the lowest maximum stresses

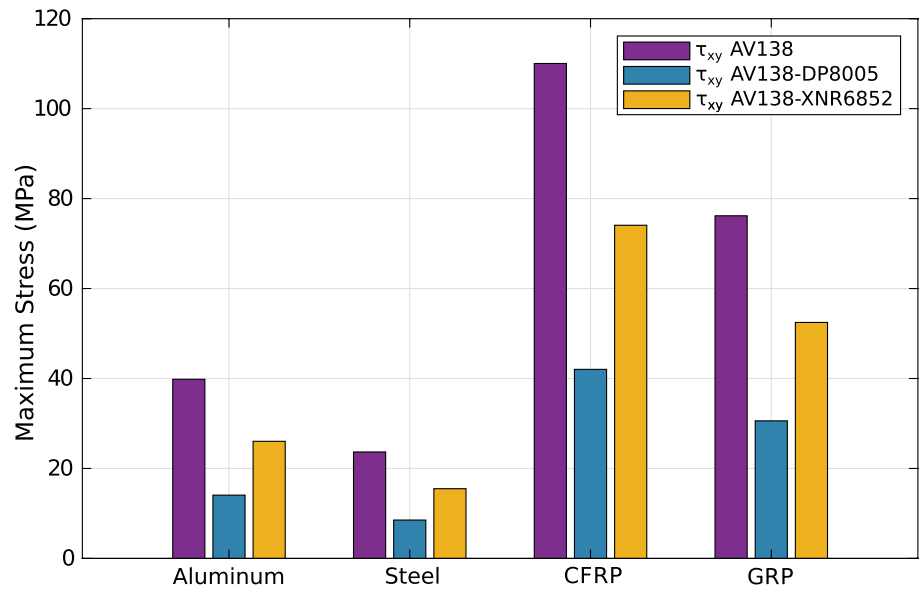
(a) RFJ-C-AV



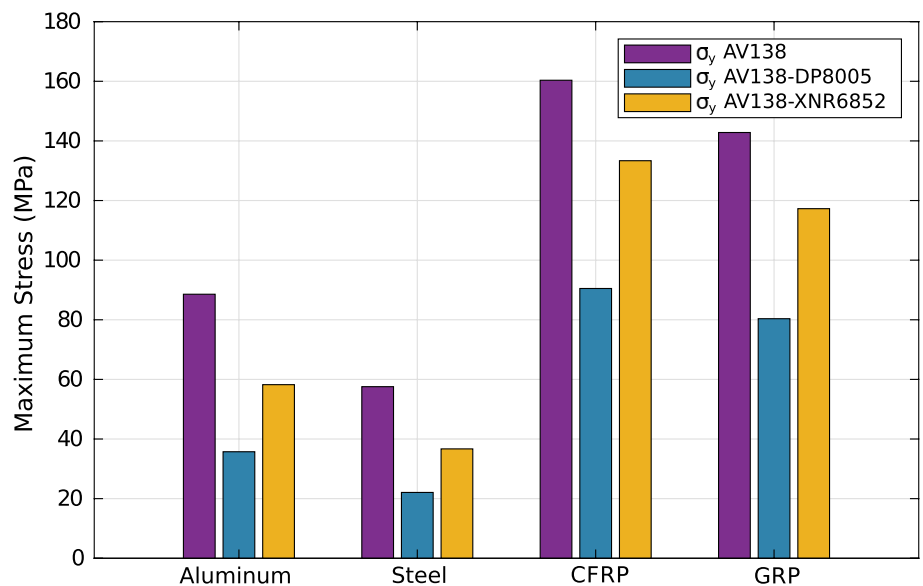
(b) RFJ-G-AV

(CAJ-X-DP) has the lowest axial stiffness. The axial stiffness for steel ranges from 4.075 to $3.532 \times 10^7 N/m$, for aluminum from 1.472 to $1.268 \times 10^7 N/m$, for GRP from 3.338 to $2.675 \times 10^6 N/m$ and for the CFRP from 1.870 to $1.482 \times 10^6 N/m$.

It is worth noting that the CFRP joint with AV138 fillet (AFJ-C-AV), considered the optimal configuration so far, has a stiffness 78.5% lower than the GRP joint with the same geometry and adhesive (AFJ-G-AV). Since the stress levels for both joints are equally low, the AFJ-G-AV configuration

Fig. 23 Maximum stresses in BAJ

(a) Shear stresses

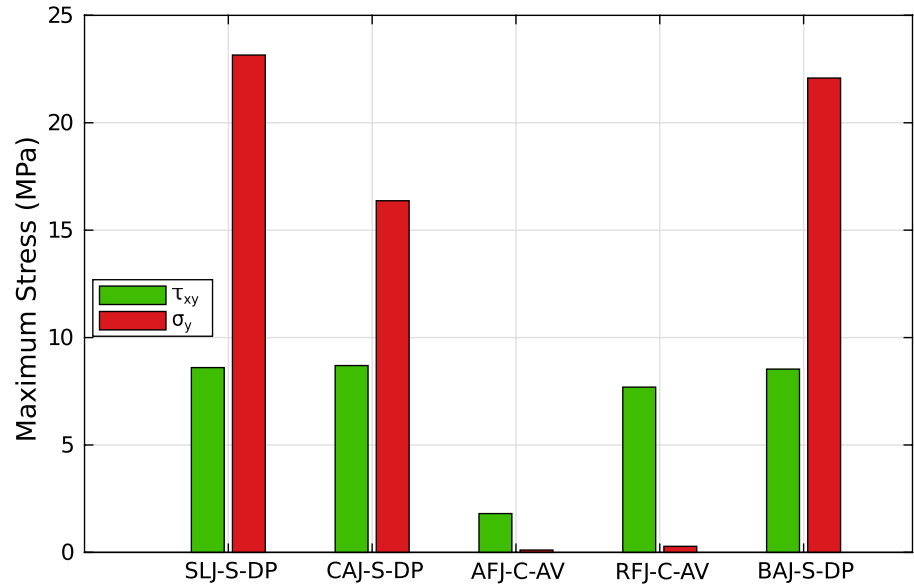


(b) Delamination stresses

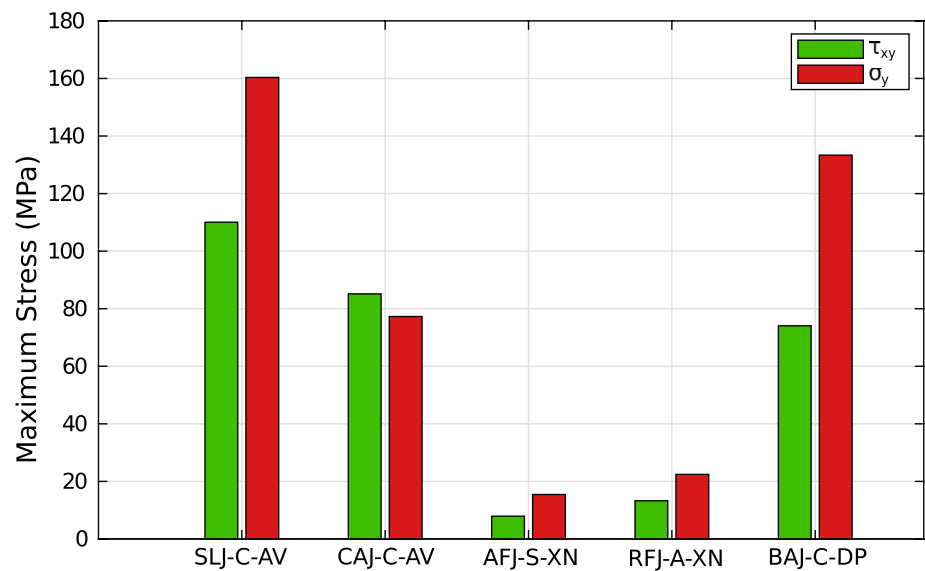
presents a better balance between axial stiffness and maximum stresses. It is important to emphasize that what is being evaluated is the ability of the different configurations to more evenly distribute stresses. As such, no value judgment is being made as to which material/geometry is “best”, as this depends on the application and other design variables.

3.4 Predictive framework for material selection

From the identification of the highest and lowest stress levels and the axial stiffness bands promoted by each adherend, a predictive stress levels estimate can be made for new materials. The SLJs and AFJs will be considered in the following

Fig. 24 Comparison of the highest and lowest maximum stresses in the analyzed geometries

(a) Lower maximum stresses



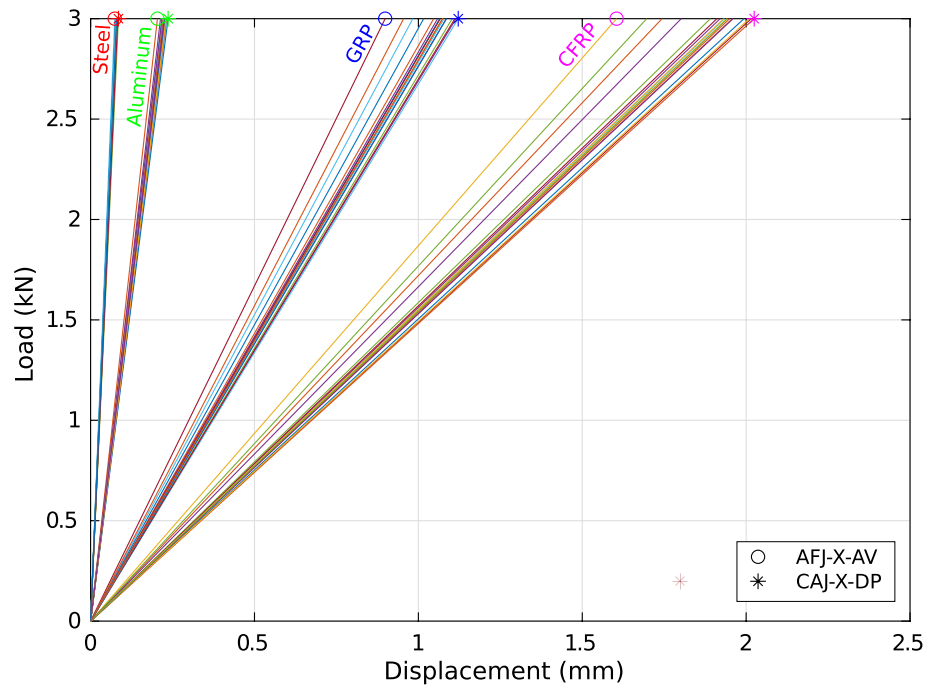
(b) Higher maximum stresses

Table 4 Configurations with the lowest maximum stresses

	SLJ	CAJ	AFJ	RFJ	BAJ
Aluminum	DP8005	DP8005	<u>AV138</u>	DP8005	DP8005
Steel	DP8005	DP8005	AV138	<u>DP8005</u>	DP8005
CFRP	DP8005	DP8005	<u>AV138</u>	AV138	DP8005
GRP	DP8005	DP8005	<u>AV138</u>	AV138	DP8005

For each adherend, the geometry and adhesive material combination that led to the lowest stress levels is bold/underlined

analysis, since they have antagonistic behaviors, with SLJs leading to the highest overall delamination stress levels (160 MPa) and SFJs to the lowest levels (1.5 kPa). Furthermore, in SLJs, the lowest stresses were obtained with flexible adhesives and metallic adherends (isotropic and stiffer) while in AFJs, the lowest stresses were obtained with stiff adhesives and composite adherends (anisotropic and more flexible). The turning point from one configuration to another is associated with the intermediate adhesive angle and was observed in the RFJs, which showed similar maximum stress levels between metallic and composite adherends. The graphs for

Fig. 25 Analyzed joints stiffnesses

comparing the maximum delamination stresses for these 3 geometries are shown in Figs. 26 and 27.

In Fig. 26, a comparison is made between the adhesives, varying the adherend materials. It is important to note when selecting the adhesive what role it should primarily play: Distributing stresses more evenly or increasing the overlap stiffness. In SLJs (Fig. 26a) a behavior of proportionality between the curves is observed, regardless of the adherend material, so that the stress is lower for the joints with more flexible adhesives, which better distribute the stresses on the adherend corners. In the case of AFJs (Fig. 26b), besides the reduction in global stress levels, it is observed that the stress is lower for stiffer adhesives, however without having a proportionality character. For adherends with a stiffness greater than that of aluminum, there is a trend of inversion in the curve's behaviors, so more flexible adhesives start to promote lower stress levels. This occurs because, with the use of increasingly stiff adherends, the delamination stresses naturally decrease, due to the lower rotation, requiring an adhesive no longer to increase the joint stiffness but to distribute stresses more evenly. In the case of RFJs (Fig. 26c) this inversion behavior is more evident for adherends that are more stiff than the GRP. Note that for this joint there is a greater sensitivity to the combination of materials since it is possible to observe a large variation in the direction of the curves, especially for adherends with stiffness between GRP and aluminum. In this case, the variation is proportional to the adhesive stiffness, thus, the stiffer adhesive AV138 presents a greater variation in stress levels while the more flexible adhesive DP8005 maintains stability in its behavior.

In Fig. 27, the adherend behavior analysis for each adhesive is carried out, with the dashed curves referring to the composites and the continuous ones to the metallic adherends. In the SLJs (Fig. 27a) it is observed that the curves referring to joints with metallic adherends present a more linear variation in the maximum stress than the composite curves, with an almost proportional separation between them. With the angled fillet addition (Fig. 27b), the behavior inversion and the composite curves convergence to values close to zero can be observed, as the adhesive stiffness increases. This behavior shows that, unlike SLJs, the AFJs are more dependent on adhesive stiffness, especially when more flexible adherends are used. In the RFJs (Fig. 27c) an antagonistic behavior is observed between composite and metallic adherends, with the former decreasing almost linearly with the increase in the adhesive modulus, evidencing the greater dependence of the adhesive stiffness. For metallic adherends, adhesive independence is noted for those with stiffness greater than XNR6852-E2.

4 Conclusion

This work evaluated the synergistic effect between the adhesive materials, adherend materials, and joint geometry. It was verified that the theoretical trade-off between stiff and flexible adhesives is incomplete since the joint geometry must also be considered. It was identified, for example, that an SLJ, with CFRP adherends and AV138 adhesive, presented the highest delamination stress among the 16 combinations analyzed. But, by allowing the spew-fillet in the

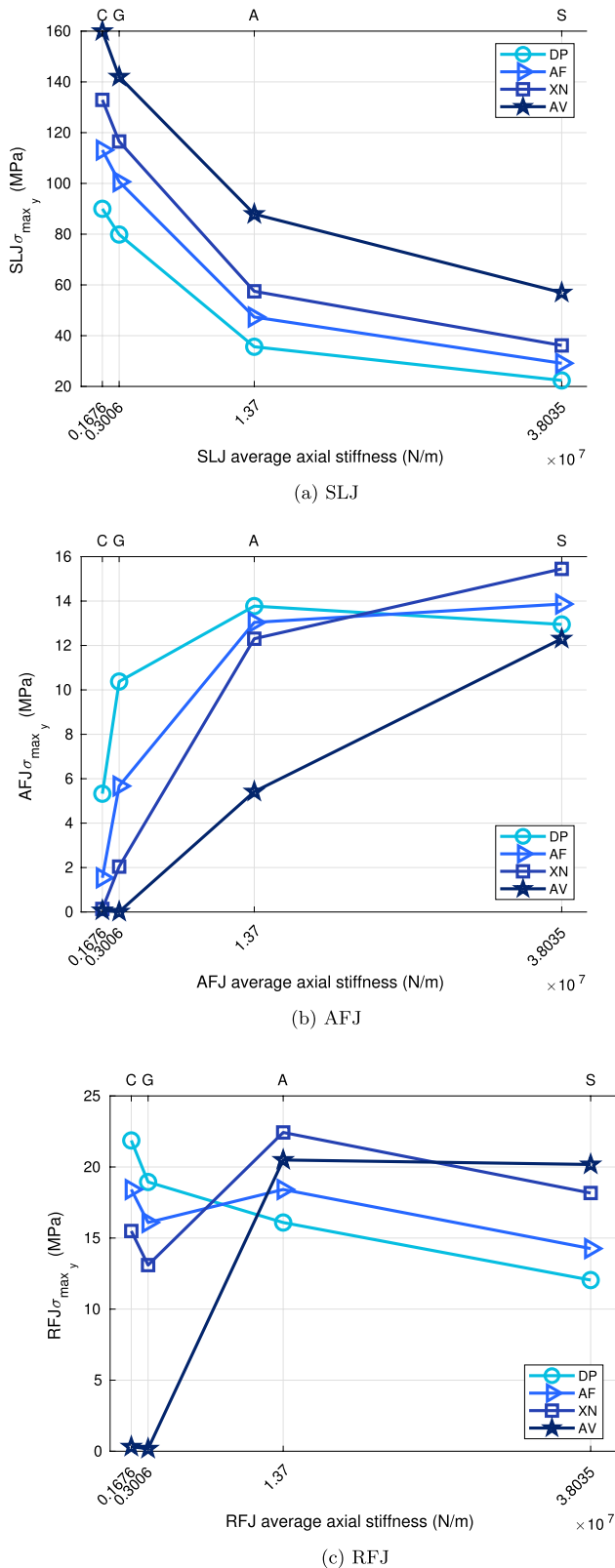


Fig. 26 Adhesives behaviors in different joint geometries. Adherend materials on the abscissa axes are organized according to the axial stiffness average values they impart to the joints. The lighter the curve color or the fewer vertices in the markers indicates a lower adhesive elastic modulus

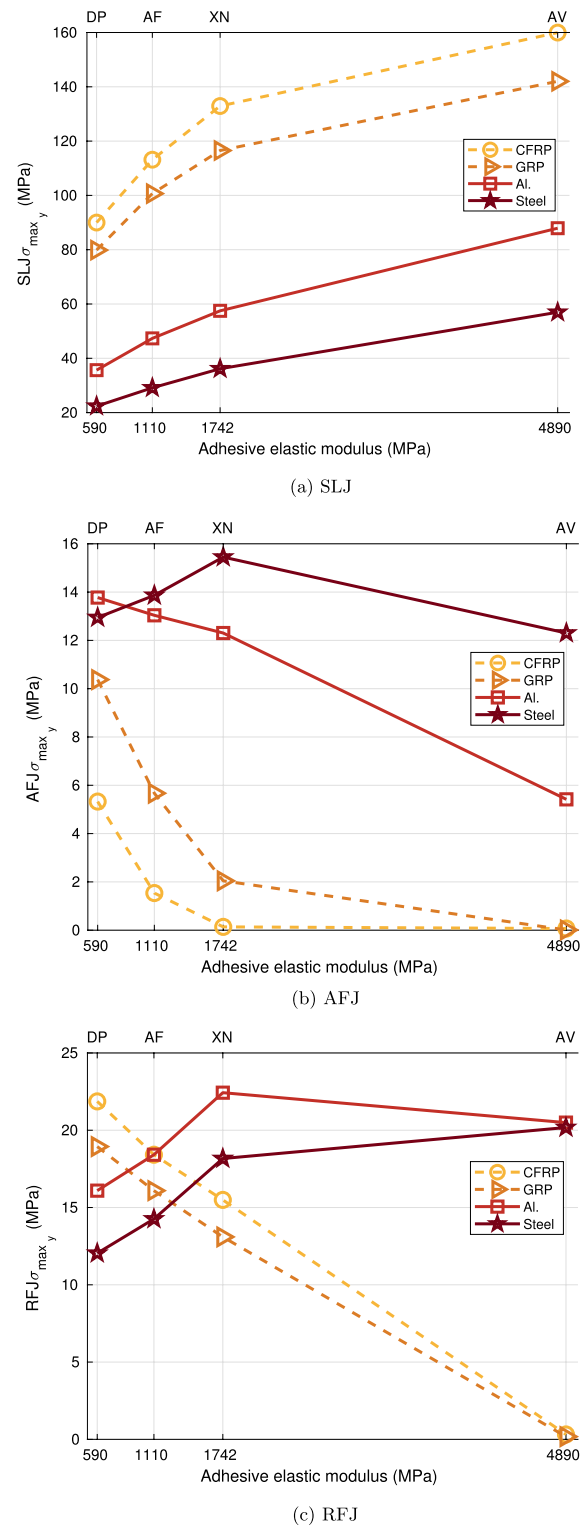


Fig. 27 Adherends behaviors in different joint geometries. Adhesive materials on the abscissa axes are organized according to their elastic modulus. The lighter the curve color or the fewer vertices in the markers indicates the lower axial stiffness promoted by the adherend. Dashed curves indicate composite materials

adhesive, the joint starts to present the lowest stress levels among all cases.

Taking into account the weight and the fact that steel adherends have no great appeal in the main industries that use adhesive joints, such as aeronautics and automotive, and that CFRP and GRP showed remarkably lower stresses, a good balance between axial stiffness and stress levels can be considered to be achieved by GRP joint with AV138 adhesive and spew fillet with 7.5° angle (AFJ-G-AV). This joint had an axial stiffness of $3.338 \times 10^6 \text{ N/m}$, maximum shear stress of 3.067 MPa, and maximum delamination stress of 1.457 kPa.

References

- He X (2011) A review of finite element analysis of adhesively bonded joints. *Int J Adhes Adhes* 31(4):248–264. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.01.006>
- Callister WD, Rethwisch DG (2009) *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8th Edition. Wiley, ??? <https://books.google.com.br/books?id=OaIbAAAAQBAJ>
- Markatos DN, Tserpes KI, Rau E, Markus S, Ehrhart B, Pantelakis S (2013) The effects of manufacturing-induced and in-service related bonding quality reduction on the mode-I fracture toughness of composite bonded joints for aeronautical use. *Compos B Eng* 45(1):556–564. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.052>
- Delzendehrooy F, Akhavan-Safar A, Barbosa AQ, Beygi R, Cardoso D, Carbas RJC, Marques EAS, da Silva LFM (2022) A comprehensive review on structural joining techniques in the marine industry. *Compos Struct* 289(July 2021):115490. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115490>
- Machado JJM, Gamarra PMR, Marques EAS, da Silva LFM (2018) Improvement in impact strength of composite joints for the automotive industry. *Compos Part B Eng* 138(November 2017):243–255. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.038>
- Hunter-Alarcon RA, Leyrer J, Leal E, Vizan A, Perez J, da Silva LFM (2018) Influence of dissimilar composite adherends on the mechanical adhesion of bonded joints for small blade wind turbine applications. *Int J Adhes Adhes* 83(March):178–183. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.02.018>
- Silva Neto A, Dias RA, Ávila AF (2015) A novel bonded joint design with improved load capacity: the spew-fillet with attachments approach
- Petrie EM (2007) An introduction to adhesive and sealants. *Handbook of Adhesives and Sealants* 896
- Gualberto H R, do Carmo Amorim F, Costa H R M (2021) A review of the relationship between design factors and environmental agents regarding adhesive bonded joints. *J Braz Soc Mech Sci Eng* 43(8):1–19. <https://doi.org/10.1007/s40430-021-03105-2>
- Kupski J, Teixeira de Freitas S, Zarouchas D, Benedictus R (2020) On the influence of overlap topology on the tensile strength of composite bonded joints: single overlap versus overlap stacking. *Int J Adhes Adhes*. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102696>
- Rodríguez RQ, Sollero P, Rodrigues MB (2011) Stress analysis and failure criteria of adhesive bonded single lap joints. In: 21st International congress of mechanical engineering (February 2018), 1–9
- Durodola JF (2017) Functionally graded adhesive joints-a review and prospects. *Int J Adhes Adhes* 76(February):83–89. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.02.008>
- Belingardi G, Goglio L, Tarditi A (2002) Investigating the effect of spew and chamfer size on the stresses in metal/plastics adhesive joints. *Int J Adhes Adhes* 22(4):273–282. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00004-0)
- Valente JPA, Campilho RDSG, Marques EAS, Machado JJM, da Silva LFM (2020) Geometrical optimization of adhesive joints under tensile impact loads using cohesive zone modelling. *Int J Adhes Adhes*. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102492>
- Ejaz H, Mubashar A, Ashcroft IA, Uddin E, Khan M (2018) Topology optimisation of adhesive joints using non-parametric methods. *Int J Adhes Adhes* 81:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.11.003>
- Djebbar N, Boutabout B, Hadj BR, Oudad W (2022) Effect of spew adhesive and beveling substrate geometrical shape on stresses in a bonded single lap joint. *Eng Struct* 256(June 2021):114049. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2022.114049>
- Silva MRG, Marques EAS, da Silva LFM (2016) Behaviour under impact of mixed adhesive joints for the automotive industry. *Latin Am J Solids Struct* 13(5):835–853. <https://doi.org/10.1590/1679-78252762>
- Jairaja R, Naik GN (2019) Single and dual adhesive bond strength analysis of single lap joint between dissimilar adherends. *Int J Adhes Adhes* 92(April):142–153. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.04.016>
- Löbel T, Holzhüter D, Sinapius M, Hühne C (2016) A hybrid bondline concept for bonded composite joints. *Int J Adhes Adhes* 68:229–238. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.03.025>
- Ramaswamy K, O'Higgins RM, McCarthy MA, McCarthy CT (2022) Influence of adhesive spew geometry and load eccentricity angle on metal-composite bonded joints tested at quasi-static and dynamic loading rates. *Compos Struct*. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114812>
- Hacsalihoglu I, Akpınar S (2022) The effect of stepped notches and recesses on joint strength in adhesive bonded joints: experimental and numerical analysis. *Theor Appl Fract Mech*. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2022.103364>
- Gualberto H R, Reis J M L D, de Andrade M C, Costa H R M, do Carmo Amorim F (2023) Influence of artificial uv degradation on the performance of steel/grfp single-lap joints during exposure time. *J Adhes* 0(0):1–20
- Amorim FC, Reis JML, Souza JFB, da Costa Mattos HS (2018) Investigation of UV exposure in adhesively bonded single lap joints. *Appl Adhes Sci* 6(1):1. <https://doi.org/10.1186/s40563-018-0103-6>
- Goland M, Reissner E (1944) The stresses in cemented joints. *J Appl Mech* 11(1):17–27. <https://doi.org/10.1115/1.4009336>
- Adams RD, Wake WC (1986) *Structural adhesive joint in engineering*, p. 317
- Arndt D, Bangerth W, Blais B, Fehling M, Gassmüller R, Heister T, Heltai L, Köcher U, Kronbichler M, Maier M, Munch P, Pelteret J -P, Proell S, Simon K, Turcksin B, Wells D, Zhang J (2021) The deal.II library, version 9.3. *J Numer Math* 29(3):171–186. <https://doi.org/10.1515/jnma-2021-0081>
- Geuzaine C, Remacle JF (2009) Gmsh: a 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. *Int J Numer Meth Eng* 79(11):1309–1331. <https://doi.org/10.1002/nme.2579>
- Volkersen O (1938) Nietkraftverteilung in zugbeanspruchten nietverbindungen mit konstanten laschenquerschnitten. *Luftfahrtforschung* 1:15–41
- ASTM D1002: standard test method for apparent shear strength of single-lap-joint adhesively bonded metal specimens by tension loading (metal-to-. technical report reapproved, American

- society for testing and materials (2019). <https://doi.org/10.1520/D1002-10R19.1.2>
30. ASTM D5868: standard test method for lap shear adhesion for fiber reinforced plastic (FRP). Technical report reapproved 2014, American society for testing and materials (2005). <https://doi.org/10.1520/D5868-01R14.2>
 31. Da Silva LFM (2018) Failure Strength Tests. In: Da Silva LFM, Ochsner A, Adams RDA (eds.) Handbook of adhesion technology, second edition, pp. 442–471. https://doi.org/10.1007/978-3-319-55411-2_8
 32. Broughton WR, Hinopoulos G (1999) Evaluation of the single-lap joint using finite element analysis. 15:1–29
 33. Rodríguez RQ, Paiva WP, Sollero P, Albuquerque EL, Rodrigues MB (2010) Anal Numer Tools Bonded Joint Anal. *Mecánica Comput* 29(76):7557–7569
 34. Tao R, Li X, Yudhanto A, Alfano M, Lubineau G (2020) Laser-based interfacial patterning enables toughening of CFRP/epoxy joints through bridging of adhesive ligaments. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106094>
 35. Bathe KJ (2006) Finite element procedures, p. 1037. <http://www.amazon.com/Finite-Element-Procedures-Part-1-2/dp/0133014584>
 36. Holzapfel GA (2000) Nonlinear solid mechanics A continuum approach for engineering
 37. Altenbach H, Altenbach J, Kissing W (2004) Mechanics of composite structural elements
 38. da Silva LFM, Costa M, Viana G, Campilho RDSG (2016) Strength prediction of adhesively-bonded joints. In: Campilho RDSG (ed.) Analytical modelling for the single-lap joint,
 39. Akhavan-Safar A, Ramezani F, Delzendehrooy F, Ayatollahi MR, da Silva LFM (2022) A review on bi-adhesive joints: benefits and challenges. *Int J Adhes Adhes* 99(March):102596

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

ANEXO E – MODIFICAÇÕES NO PROJETO DE JUNTAS ADESIVAS

Conteúdo anexado na página seguinte.

AL	Ano	Modificação	Estudo principal	Aderente	Ensaio	Carga
LopezCruz2017	2017	ADH - Dispositivo	Parafuso para contenção de descolamento	CFRP	SLJ	Estática
Mariam2018	2018	ADH - Dispositivo	Parafuso Huck para contenção de descolamento	AL + GFRP	SLJ	Fadiga
Morgado2019	2019	ADH - Dispositivo	Reforço das faces do laminado para formação de Composite Metal Laminates (CML)	CFRP	SLJ	Impacto DW
Li2020	2020	ADH - Dispositivo	Parafuso para contenção do descolamento	CF/BMI	SLJ	Estática
Komorek2021	2021	ADH - Dispositivo	Contenção de descolamento com rebite	AL	SLJ	Impacto
Sachse2021	2021	ADH - Dispositivo	Contenção de descolamento com porca	CFRP	CLS	Fadiga
Ding2022	2022	ADH - Dispositivo	Pré-clamp com chapas de aço	CFRP	SLJ	Estática
Gamdani2022	2022	ADH - Dispositivo	Parafuso nas extremidades para contenção de descolamento	CFRP	SLJ	Fadiga
Li2022	2022	ADH - Dispositivo	Thermo-Plastic Composite Fastener para contenção de descolamento	CF/BMI	SLJ	Estática
Ravindran2022	2022	ADH - Dispositivo	Z-pinning com arame de aço	CFRP	SLJ/FJ	Estática
Tserpes2016	2016	ADH - Geometria	Intertravamento mecânico por ondulação	CFRP	CLS	Fadiga
Ejaz2018	2018	ADH - Geometria	Simulação otimização topológica dos aderentes	AL	SLJ	Estática
Corbett2017	2019	ADH - Geometria	Simulação Intertravamento mecânico do tipo macho-fêmea entre os aderentes	AL	SLJ	Estática
O'Brien2019	2019	ADH - Geometria	Fabricação da junta otimizada por Corbett2017	AL	SLJ	Estática
Kupski2020	2020	ADH - Geometria	Finger joint	CFRP	SLJ/FJ	Estática
Valente2020	2020	ADH - Geometria	Simulação de chanfros em diferentes ângulos	Aço	SLJ	Impacto DW
Hacisalihoglu2022	2022	ADH - Geometria	Chanfros nos aderentes em formato de egraus embutidos e entalhados	AL	SLJ	Estática
Monteiro2022	2022	ADH - Geometria	Furos cônicos no aderente para formação de pilares pelo adesivo	AL	SLJ	Estática
Guo2018	2018	ADH - Processamento	Inclusão de crateras por Texturização a laser no aderente	AL	SLJ e DCB	Estática
HunterAlarcon2018	2018	ADH - Processamento	Layup manual e a vacuo do aderente	GFRP	SLJ	Estática
Kupski2019	2019	ADH - Processamento	Sequência de empilhamento e orientação das lâminas dos aderentes	CFRP	SLJ	Estática
Park2020	2020	ADH - Processamento	Tratamento: lixamento manual, jateamento de partículas e à exposição de fibras (peel-ply)	CFRP	SLJs	Fadiga
Pawlik2020	2020	ADH - Processamento	Tratamento de superfície: jateamento de partículas, ataque químico e anodização com ácido fosfórico (PAA).	AL	SLJ	Estática
Tao2020	2020	ADH - Processamento	Tratamento a laser (peel-ply) do aderente para formação de bridging pelo adesivo:	CFRP	DCB	Estática
Çakir2022	2022	ADH - Processamento	Tratamentos de superfície: lixamento, ataque químico e texturização a laser	Ti6Al4V	SLJ	Estática
Ozun2022	2022	ADH - Processamento	Tratamento: lixamento e ataque químico FPL	AL	SLJ	Estática
Sadeghi2022	2022	ADH - Processamento	Orientação das lâminas nas camadas adjacentes ao adesivo	GFRP	SLJ	Estática
Marami2016	2016	ADV - Carga	Reforço do adesivo com rGO	AL	SLJ, DCB, ENF	Estática
Scarselli2017	2017	ADV - Carga	Reforço do adesivo com Grafite expandido	CFRP	SLJ	Estática
Razavi2018	2018	ADV - Carga	Reforço do adesivo com MWCNTs+SNP	AL	SLJ	Estática
Sarac2021	2021	ADV - Carga	Reforço do adesivo com nano-Al2O3, nano-SiO2, nano-TiO2	Aço	SLJ	Fadiga
Bali2022	2022	ADV - Carga	Reforço do adesivo com GNP	CFRP	SLJ	Fadiga
Chandia2022	2022	ADV - Carga	Reforço do adesivo com CNF	CFRP	DCB, ENF, ADCB	Estática
Gultekin2022	2022	ADV - Carga	Reforço do adesivo com BN e B4C para ambientes ácidos	AL	SLJ	Estática
Li2022	2022	ADV - Carga	Reforço do adesivo com MWCNTs + GO	CFRP	DCB e ENF	Estática
Ozbek2022	2022	ADV - Carga	Reforço do adesivo com MWCNTs + SNPs	GFRP	ENF (3PBT); SLJ	Estática
Ozun2022	2022	ADV - Carga	Reforço do adesivo com ANP (nanopartículas de alumina), MWCNTs, e SNP (nanopartículas de sílica)	AL	SLJ	Estática
Wang2022	2022	ADV - Carga	Reforço do adesivo com GNP + MWCNTs	FML	DCB	Estática
Lobel2016	2016	ADV - Combinado	Soldagem de uma fase dúctil-termoplástica na região de sobreposição	CFRP	SLJ e DCB	Estática
Silva2016	2016	ADV - Combinado	Combinações de 4 adesivos	Aço	SLJ	Impacto DW
Carbas2017	2017	ADV - Combinado	Distribuição de nano-partículas de negro de fumo	Aço	SLJ	Estática
Machado2018	2018	ADV - Combinado	Combinação de 5 adesivos de dois a dois, sendo dois rígidos e três flexíveis	CFRP	SLJ	Impacto DW

AL	Ano	Modificação	Estudo principal	Aderente	Ensaio	Carga
Jatiraja2019	2019	ADV - Combinado	Combinação de dois adesivos	AL + CFRP	SLJ	Estática
DaSilva2021	2021	ADV - Combinado	Adesivo funcionalmente graduado pela adição de micropartículas de ferro	AL	SLJ	Estática
Kim2021	2021	ADV - Combinado	Adesivo funcionalmente graduado pela adição de micropartículas de ferro	Aço	SLJ	Estática
Bisagni2017	2017	ADV - Dispositivo	Simulação de adesivo com módulo de elasticidade gradual, indo de um rígido para um flexível	CFRP	SLJ; 4ENF	Fadiga
Bisagni2017	2017	ADV - Dispositivo	Fina folha de metal com pinos pontiagudos colocada na camada de adesivo antes da cura do laminado	CFRP	SLJ	Impacto DW
Minakuchi2017	2017	ADV - Dispositivo	Fina folha de metal com pinos pontiagudos colocada na camada de adesivo antes da cura do laminado	CFRP	CLS	Fadiga
Ekrem2018	2018	ADV - Dispositivo	Prepregs de CFRP empilhadas e intertravadas (nas direções 0° e 90°) na camada do adesivo	AL	SLJ; DCB	Estática
Maloney2019	2019	ADV - Dispositivo	Manta eletrofiada de nanofibras de álcool polivinílico (PVA) na camada do adesivo	AL	DCB	Estática
Razavi2020	2019	ADV - Dispositivo	Dois mecanismos para a contenção de trincas: Vazios e malha de cobre e PTFE	Aço	SLJ	Fadiga
Yudhanto2020	2020	ADV - Dispositivo	Incorporação de fibras de aço inoxidável na camada do adesivo	CFRP	DCB	Estática
Akbolat2022	2022	ADV - Dispositivo	Grade de nylon impressa em 3D, para a formação de pontes de termoplástico	CFRP	DCB e 4ENF	Estática
Quan2022	2022	ADV - Dispositivo	Adesivo com partículas de borracha de núcleo-casca (CSR) e mantos termoplásticos não tecidos de micro fibra	CFRP	SLJ	Fadiga
Boular2017	2017	ADV - Geometria	Adesivo com Filmes termoplásticos de poli-éter-éter-cetona (PEEK) e e polietilimina (PEI)	AL	DCB e ENF	Estática
Ejaz2018	2018	ADV - Geometria	Espessura do adesivo	AL	SLJ	Estática
HunterAlarcon2018	2018	ADV - Geometria	Simulação otimização de forma do spew fillet, por meio da variação do ângulo	GFRP	SLJ	Estática
Bautista2020	2020	ADV - Geometria	Espessura do adesivo	GFRP	SLJ	Estática
Carvajal2020	2020	ADV - Geometria	Espessura do adesivo	GFRP	SLJ	Impacto DW
Carvajal2020	2020	ADV - Geometria	Espessura do adesivo	GFRP	SLJ; DCB	Fadiga
Valente2020	2020	ADV - Geometria	Simulação otimização de forma do spew fillet, por meio da variação do ângulo	GFRP	DCB	Impacto DW
Andres2021	2021	ADV - Geometria	Simulação otimização de forma do spew fillet, por meio da variação do ângulo	Aço	SLJ	Impacto DW
Andres2021	2021	ADV - Geometria	Espessura do adesivo	CFRP	DCB	Impacto DW
Djebbar2022	2022	ADV - Geometria	Espessura do adesivo	GFRP		Fadiga
Ramaswamy2022	2022	ADV - Geometria	Combinação de diferentes ângulos de spew-fillet e chanfro	AL	SLJ	Estática
			Combinação de filete plano e outro semi-arredondado para juntas desalinhas	AL + CFRP	SLJ	Impacto