



Patrícia Guimarães Monteiro De Freitas

**Estimativa do comportamento mecânico e
da vida útil de reparos de juntas coladas
de sobreposição dupla quando
submetidos ao efeito da variação da
temperatura em ambiente de névoa salina.**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro

Abril de 2023



Patrícia Guimarães Monteiro De Freitas

**Estimativa do comportamento mecânico e
da vida útil de reparos de juntas coladas
de sobreposição dupla quando
submetidos ao efeito da variação da
temperatura em ambiente de névoa salina.**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Marcos Henrique de Pinho Maurício

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Daniel Carlos Taissum Cardoso

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – PUC-Rio

Prof. Eduardo Atem de Carvalho

Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais – UENF

Prof. Hector Guillermo Kotik

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFRJ

Rio de Janeiro, 17 abril de 2023

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador

Patrícia Guimarães Monteiro de Freitas

Graduou-se em Engenharia Mecânica (Universidade Federal Fluminense) em 2017. Mestre em Engenharia Metalúrgica (Universidade Federal Fluminense) em 2018.

Ficha Catalográfica

Freitas, Patrícia Guimarães Monteiro de

Estimativa do comportamento mecânico e da vida útil de reparos de juntas coladas de sobreposição dupla quando submetidos ao efeito da variação da temperatura em ambiente de névoa salina / Patrícia Guimarães Monteiro de Freitas; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida. – 2023.

191 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2023.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Double-Lap Shear. 3. DLS. 4. Reparos. 5. Envelhecimento. 6. Compósitos. I. Almeida, José Roberto Moraes d'. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Aos meus pais, Neli e Sanir, meu esposo Diego,
pela confiança e apoio.

Agradecimentos

A Deus por me dar a força e a coragem para enfrentar os desafios e obstáculos que surgiram ao longo do caminho. Sua graça e misericórdia foram a minha sustentação, e sem Ele, nada disso seria possível.

Ao meu orientador Professor José Roberto, pelas importantes contribuições, pelo incentivo e encorajamento em momentos de dificuldade e incerteza, pela confiança e parceria para a realização deste trabalho.

Ao professor Daniel Cardoso por todo apoio e confiança dedicada a mim e por abrir a possibilidade na minha participação no projeto por ele coordenado.

Ao meu esposo Diego, minha mãe Neli, meu pai Sanir, minha irmã Camila, meu cunhado Filipe e meus sobrinhos Daniel e Gabriel que sempre depositaram grande confiança em mim e sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando em cada etapa do meu desenvolvimento. Vocês são a minha inspiração e motivação para seguir em frente.

Ao meu amigo Ronaldo por toda parceria, apoio e encorajamento em cada momento. Não poderia ter chegado tão longe sem o seu suporte constante.

Aos colegas de trabalho Filipe, Jessé, Cíntia, Priscilla, Geovane, Bruno, Marcello e Victor por toda contribuição.

A todos os amigos e familiares que estiveram ao meu lado durante todo o processo. Aos que me ajudaram com o estudo, aos que me proporcionaram momentos de descontração e lazer, aos que me deram conselhos e encorajamentos, e aos que oraram por mim. Sua amizade e companhia tornaram esse processo muito mais leve e agradável.

Aos meus colegas da PUC-Rio.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.”

Resumo

Freitas, Patrícia Guimarães Monteiro; D’Almeida, José Roberto Moraes (Orientador); **Estimativa do comportamento mecânico e da vida útil de reparos de juntas coladas de sobreposição dupla quando submetidos ao efeito da variação da temperatura em ambiente de névoa salina.** Rio de Janeiro, 2023. 191p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os materiais compósitos foram desenvolvidos para substituir o uso de ligas metálicas em aplicações de alto desempenho, se tornando materiais muito utilizados devido a uma ampla combinação de propriedades mecânicas. O setor de oleodutos, com o passar dos anos, tem enfrentado problemas nas tubulações devido ao envelhecimento e deterioração causados, principalmente, pela corrosão. Para solucionar esses problemas, normalmente, são utilizados reparos convencionais feitos com materiais metálicos tendo a finalidade de substituir a parte danificada. Porém, esse processo é muito trabalhoso e o setor de oleodutos tem visto como alternativa o uso de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibra como reparo. As principais vantagens em relação aos reparos convencionais são a alta relação resistência-peso, a baixa concentração de tensão e a fácil aplicação. Entretanto, muitos estudos já mostraram que quando expostos a ambientes agressivos como temperatura, umidade e radiação ultravioleta, os materiais compósitos podem se deteriorar, ou seja, perdem suas propriedades mecânicas. Com isso, é importante analisar o efeito desses ambientes com o intuito de prever o comportamento mecânico, a vida útil e as possíveis falhas do reparo de juntas coladas. Com a finalidade de entender o comportamento mecânico, a adesão e a vida útil da junta adesiva, o objetivo desse trabalho foi analisar o envelhecimento de reparos em uma atmosfera salina. Foram utilizadas juntas *Double-Lap Shear* – DLS de compósito polimérico reforçado com fibra de vidro sobre um substrato de aço. As juntas foram fabricadas com quatro tipos tratamentos superficiais diferentes: I) Sem Silano / lixamento manual; II) Sem Silano / máquina Monti; III) Com Silano / lixamento manual; IV) Com Silano / máquina Monti. Os reparos de juntas coladas foram analisados em relação aos efeitos de temperatura (35°C, 55°C

e 70°C) e da exposição a ambientes de névoa salina por um tempo de envelhecimento de até 6830h. O efeito do envelhecimento e a variação das propriedades mecânicas foram avaliados pelo ensaio destrutivo DLS e foi utilizado o ensaio não destrutivo de ultrassom para detectar o tamanho e localização dos defeitos. Como resultado, observou-se que quanto maior a temperatura de envelhecimento mais rápida foi a degradação das propriedades mecânicas e que as amostras que possuem silano, mantiveram maior resistência ao longo do tempo de envelhecimento. Também foi observado que o modo de falha de junta mudou com o passar do tempo e da temperatura tornando a falha adesiva a mais comum. Em relação ao ensaio de ultrassom, foi observado que a técnica de ultrassom foi eficiente para localizar e dimensionar o tamanho dos defeitos. Porém, não foi possível fazer uma comparação do aumento da área de defeitos com a variação das propriedades mecânicas.

Palavras-chaves

Double-Lap Shear; DLS; Reparos; Envelhecimento; Compósitos.

Abstract

Freitas, Patrícia Guimarães Monteiro; D'Almeida, José Roberto Moraes (Advisor); **Estimate of the mechanical behavior and service life of double overlap bonded joints repairs when subjected to the effect of temperature variation in the salt spray environment.** Rio de Janeiro, 2023. 191p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Composite materials have been developed to replace the use of metal alloys in high-performance applications, becoming widely used materials due to their broad combination of mechanical properties. Over the years, the pipeline sector has faced problems in pipelines due to aging and deterioration caused mainly by corrosion. To solve these problems, conventional repairs made with metallic materials are usually used to replace the damaged part. However, this process is very laborious, and the pipeline sector has seen the use of fiber-reinforced polymer composite materials as an alternative for repair. The main advantages compared to conventional repairs are high strength-to-weight ratio, low stress concentration, and easy application. However, many studies have shown that when exposed to aggressive environments such as temperature, humidity, and ultraviolet radiation, composite materials may deteriorate, meaning they lose their mechanical properties. Therefore, it is important to analyze the effect of these environments to predict the mechanical behavior, service life, and possible failures of adhesive joint repairs. In order to understand the mechanical behavior, adhesion, and service life of the adhesive joint, the aim of this work was to analyze the aging of repairs in a saline atmosphere. Double-Lap Shear (DLS) joints made of fiberglass-reinforced polymer composite on a steel substrate were used. The joints were made with four different surface treatments: I) Without Silane / manual sanding; II) Without Silane / Monti machine; III) With Silane / manual sanding; IV) With Silane / Monti machine. The bonded joint repairs were analyzed for the effects of temperature (35°C, 55°C, and 70°C) and exposure to salt spray environments for an aging time of up to 6830h. The effect of aging and variation of mechanical properties were

evaluated by destructive DLS testing, and non-destructive ultrasonic testing was used to detect the size and location of defects. As a result, it was observed that the higher the aging temperature, the faster the degradation of mechanical properties, and that samples with silane maintained greater resistance over the aging time. It was also observed that the joint failure mode changed over time and temperature, making adhesive failure more common. Regarding ultrasonic testing, it was observed that the technique was effective in locating and sizing defects. However, it was not possible to compare the increase in defect area with the change of the mechanical properties.

Keywords:

Double-Lap Shear; DLS; Repairs; Aging; Composites.

Sumário

1. Introdução	22
1.1. Objetivo	24
1.2. Objetivos Específicos	24
2. Revisão Bibliográfica	25
2.1. Materiais Compósitos	25
2.1.1. Matriz Polimérica	27
2.1.1.1. Resina Epóxi	29
2.1.2. Fibras de Vidro	32
2.2. Degradação dos Compósitos (Envelhecimento)	34
2.2.1. Degradação por Absorção de Umidade	35
2.2.2. Degradação Térmica	41
2.2.3. Degradação por Radiação Ultravioleta (UV)	44
2.3. Dutos de Aço	46
2.3.1. Reparo de Dutos com Materiais Compósitos	47
2.3.1.1. Sistema em Camadas Pré-curadas	47
2.3.1.2. Sistema de Lay-up Úmido Flexível	49
2.4. Juntas Coladas	51
2.4.1. Adesão e Adesivos	55
2.4.1.1. Adesivo	55
2.4.1.2. Adesão	57
2.4.2. Molhabilidade e Energia Superficial Livre	58
2.4.3. Tratamento Superficial	63
2.4.4. Promotor de Adesão Silano	64
2.4.5. Tipos de Juntas Coladas	69
2.4.5.1. Falhas em Juntas Coladas	71
2.4.5.2. Carregamento em Juntas Adesivas	74
2.4.5.3. Exposição Ambiental	75
2.5. Ensaio Double-Lap Shear (dls)	80
2.6. Ensaio Não Destrutivo – Ultrassom	85

3. Metodologia Experimental	89
3.1. Materiais	89
3.2. Métodos	90
3.2.1. Fabricação	90
3.2.1.1. Processo de Laminação	90
3.2.1.2. Fabricação da Junta DLS	90
3.2.2. Descrição geral dos ensaios	94
3.2.2.1. Envelhecimento	95
3.2.2.2. Ensaio não-destrutivo de Ultrassom	97
3.2.2.3. Ensaio Destrutivo DLS	99
3.2.2.4. Especificação das amostras	100
4. Resultados e Discussão	102
4.1. Ensaio DLS – Propriedades Mecânicas	102
4.1.1. Análise dos tratamentos superficiais em função do tempo	114
4.1.2. Análise entre os tratamentos superficiais para cada tempo	117
4.1.3. Modelo de previsão de vida	122
4.1.4 Tipos de modo de falha	129
4.2. Análises NDT – Ultrassom	136
5. Conclusões	142
5.1. Sugestões para trabalhos futuros	143
6. Referências Bibliográficas	145
Apêndice A – Teste de normalidade por câmara	168
Apêndice B – Teste de normalidade por tempo	170
Apêndice C – Modelo de previsão de resistência	172
Apêndice D – Previsão de vida	184

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação de materiais compósitos poliméricos convencionais [17].	26
Figura 2 - Representação da matriz, reforço e interface [19].	26
Figura 3 - Estrutura molecular da resina epóxi [33].	29
Figura 4 - Propriedades mecânicas: Resinas Poliéster, Vinil éster e epóxi (adaptado) [26].	31
Figura 5 - Gráfico de absorção de água das resinas epóxi, vinil éster e poliéster devido a imersão em água à temperatura ambiente [43].	32
Figura 6 - Representação esquemática da difusão de um líquido em um polímero (envelhecimento físico) [61].	36
Figura 7 - Gráfico típico da absorção Fickiana [69].	39
Figura 8 - Curva de absorção em dois estágios [69].	40
Figura 9 - Curva de absorção em dois sigmoidal [69].	40
Figura 10 - Efeito do resfriamento da matriz em torno da fibra, representando as tensões de tração e compressão [73].	42
Figura 11 - Curvas TGA para amostras de resina isoftálica e resina fenólica [77].	43
Figura 12 - Sistema Clock Spring® de reparo de compósito [95].	48
Figura 13 - Passo a passo da instalação do sistema flexível de lay-up úmido [95].	50
Figura 14 - Comparação da distribuição de tensão de juntas rebitadas em relação às juntas coladas [107].	52
Figura 15 – Pressão de falha medida do teste hidrostático das amostras com defeito do tipo B com tamanho dos orifícios de 10 mm, 15 mm e 25 m [109].	54
Figura 16 - Processo de colagem adesiva [112].	55
Figura 17 - Ângulo de contato em uma superfície sólida [119].	59
Figura 18 - Representação da gota de líquido na superfície sólida [120].	61
Figura 19 - Ilustração da força adesiva e coesiva na camada adesiva [121].	62

Figura 20 - Molhabilidade do adesivo epóxi em diferentes superfícies [116].	62
Figura 21 - Tipos de Juntas [130].	70
Figura 22 - Possíveis modos de falha em juntas coladas entre aderentes de FRP [150].	71
Figura 23 - Superfícies de fratura do substrato após o teste. (a) amostra não envelhecida (b) amostra envelhecida 30 dias névoa salina (c) amostra envelhecida 90 dias névoa salina [151].	73
Figura 24 - Tipos de esforços existentes em juntas adesivas [152].	74
Figura 25 - Mudanças no módulo de elasticidade do adesivo versus teor de umidade [155].	76
Figura 26 - Configuração das amostras DLS e gráfico de carga vs. tempo de exposição a 45 ° C DW [155].	77
Figura 27 – Configurações de teste de cisalhamento: Single lap shear - SLS (ASTM D1002) [163]. Double lap shear – DLS (ASTM D3528) [164].	80
Figura 28 - (a) Junta colada simples por sobreposição e cisalhamento com dimensões em de acordo com ASTM D1002. (b) Uso opcional de abas coladas para melhorar o alinhamento. (c) Distorção típica devido à carga de tração [166].	81
Figura 29 - Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas do CFRP: (a) módulo E, (b) resistência à tração [170].	83
Figura 30 - Princípio básico do método por ultrassom [174].	86
Figura 31 - Painel sanduiche de alumínio com insertos de teflon [175].	88
Figura 32 - Imagem da inspeção do painel [175].	88
Figura 33 - Chapa de aço unida com material compósito.	91
Figura 34 - Lixamento (a) (manual), (b) e (c) máquina Monti.	91
Figura 35 - Junta com extremidades do reparo sem proteção por pintura. **Em verde, esquema de pintura inicial aplicado à tubulação.	92
Figura 36 - Etapas do processo de fabricação. (a) EVA para manter o espaçamento entre as placas metálicas, (b) primer aplicado e (c) processo de laminação.	92
Figura 37 - Placa após o processo de fabricação e prontas para serem cortadas.	93

Figura 38 - Amostra DLS.	93
Figura 39 - Amostras DLS fabricadas.	94
Figura 40 - Fluxograma esquemático da caracterização das juntas DLS antes do envelhecimento.	94
Figura 41 - Fluxograma esquemático da caracterização das juntas DLS após o envelhecimento.	95
Figura 42 - Amostras DLS na câmara de envelhecimento.	96
Figura 43 - Aparato experimental construído pelo LNDC utilizado na realização do ensaio.	98
Figura 44 - (a) C-Scan gerado no Matlab através da importação dos dados do Ominiscan, (b) imagem binarizada e (c) imagem tratada.	99
Figura 45 - Atuador, modelo MTS 311, utilizado para a execução dos ensaios.	100
Figura 46 - Gráfico tensão x deslocamento das amostras sem silano e com lixamento manual (L0).	102
Figura 47. Gráfico tensão x deslocamento sem silano e com lixamento usando a máquina Monti (M0).	104
Figura 48. Gráfico tensão x deslocamento com silano e com lixamento manual (LS).	105
Figura 49. Gráfico tensão x deslocamento com silano e com lixamento usando a máquina Monti (MS).	107
Figura 50. Variação da resistência média na câmara A (35°C) em função do tempo de envelhecimento.	111
Figura 51. Variação da resistência média na câmara B (55°C) em função do tempo de envelhecimento.	111
Figura 52. Variação da resistência média na câmara C (70°C) em função do tempo de envelhecimento.	112
Figura 53. Junta DLS rompida na garra com tempo de condicionamento 6830h e tratamento superficial M0 (lixamento máquina Monti sem silano).	114
Figura 54. Curvas de retenção de resistência	119
Figura 55 - Degradação máxima da resistência medida na câmara A (35°C). Os tratamentos com silano promovem maior retenção da resistência.	121

Figura 56. Degradação máxima da resistência medida na câmara B (55°C).	121
Figura 57 - Degradação máxima da resistência medida na câmara C (70°C).	122
Figura 58 - Previsão de retenção de resistência utilizando a curva de tendência exponencial para o tratamento superficial L0. (a) Temperatura de condicionamento de 35°C, (b) Temperatura de condicionamento de 55°C e (c) Temperatura de condicionamento de 70°C	123
Figura 59 - Modos de falha observados nas amostras não-envelhecidas.	129
Figura 60 - Modo de falha das amostras não-envelhecidas com lixamento manual e sem silano (L0). (a) Vista frontal, (b) Vista do aço descolado, (c) Vista posterior do aço descolado.	130
Figura 61 - Modo de falha das amostras não-envelhecidas com lixamento máquina Monti e sem silano (M0). (a) Vista frontal, (b) Placas descoladas e vista do aço descolado, (c) Vista posterior do aço descolado.	130
Figura 62 - Modo de falha das amostras não-envelhecidas com lixamento manual e com silano (LS). (a) Vista frontal, (b) Placas descoladas e vista do aço descolado, (c) Vista posterior do aço descolado.	131
Figura 63 - Modo de falha das amostras não-envelhecidas com lixamento máquina Monti e com silano (MS). (a) Vista frontal, (b) Vista do aço descolado, (c) Vista posterior do aço descolado.	131
Figura 64 - Modos de falha característicos das juntas após a primeira retirada t1: (a) adesiva, (b) coesiva com retenção de adesivo no substrato e (c) coesiva com retenção de fibras e adesivo no substrato.	132
Figura 65 - Modos de falha característicos das juntas após a terceira retirada t3: (a) adesiva, (b) coesiva com retenção de adesivo no substrato e (c) coesiva com retenção de fibras e adesivo no substrato.	133
Figura 66. Avanço da frente corrosiva (a) t0, (b) t1, (c) t3, (d) t4.	134
Figura 67 - Média de tratamentos gerais em função da área danificada.	136

Figura 68 - Média de tratamentos gerais em função da área danificada.

137

Figura 69 - Área média de danos no ensaio de Ultrassom por temperatura.

138

Lista de Tabela

Tabela 1 - Comparação das resinas Poliéster, Vinil Ester e Epóxi (adaptado) [26].	28
Tabela 2 - Propriedades das fibras de vidro [51].	34
Tabela 3 - Relação do ângulo de contato com a molhabilidade [105].	60
Tabela 4 - Preparação da superfície do substrato de aço.	89
Tabela 5 - Quantidade de amostras.	96
Tabela 6 - Resistência média das amostras sem silano e com lixamento manual (L0).	103
Tabela 7 - Resistência média sem silano e com lixamento usando a máquina Monti (M0).	105
Tabela 8 - Resistência média com silano e com lixamento manual (LS).	106
Tabela 9 - Resistência média com silano e com lixamento usando a máquina Monti (MS).	107
Tabela 10. Estudos de juntas coladas submetidas à exposição ambiental.	109
Tabela 11 - Quantidade de amostras que romperam na garra em t4.	113
Tabela 12 - Quantidade de amostras que romperam na garra em t5.	113
Tabela 13 - Análise estatística na câmara A (35°C) ao longo do tempo.	115
Tabela 14 - Análise estatística na câmara B (55°C) ao longo do tempo.	116
Tabela 15 - Análise estatística na câmara C (70°C) ao longo do tempo.	117
Tabela 16 - Análise estatística na câmara A (35°C) por tratamento.	117
Tabela 17 - Análise estatística na câmara B (55°C) por tratamento.	118
Tabela 18 - Análise estatística na câmara C (70°C) por tratamento.	119
Tabela 19 - Coeficientes de ajuste (R^2).	124
Tabela 20 - Previsão de vida L0 com temperatura de condicionamento 35°C.	126
Tabela 21 - Previsão de vida L0 com temperatura de condicionamento 55°C.	126

Tabela 22 - Previsão de vida L0 com temperatura de condicionamento 70°C.	127
Tabela 23. Previsão de vida M0.	127
Tabela 24. Previsão de vida LS.	128
Tabela 25. Previsão de vida MS.	128
Tabela 26 - Desvios padrões das áreas danificadas por tratamento superficial.	137
Tabela 27 - Desvios padrão das áreas danificadas por câmara.	138

Siglas e Abreviaturas

PRF: Polímero reforçado com fibra

END: Ensaio não destrutivo

DLS: *Double Lap-Shear*; cisalhamento de sobreposição dupla

TG: Transição vítrea

PMC: Compósito de matriz polimérica

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

UV: Radiação ultravioleta

ELS: Energia livre de superfície

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

SLJ: Juntas de sobreposição simples

DLS: Juntas de sobreposição dupla

CFRP: Polímero reforçado com fibra de carbono

DW: Água deionizada

SW: Água salgada

UR: Umidade relativa

GFRP: Polímero reforçado com fibra de vidro

L0: Lixamento manual sem silano

M0: Lixamento máquina Monti sem silano

LS: Lixamento manual com silano

MS: Lixamento máquina com sem silano

EVA: Etileno Acetato de Vinila

1. Introdução

Frequentemente, as propriedades das ligas metálicas, cerâmicas e poliméricas não são adequadas para aplicações de alto desempenho, o que torna necessário desenvolver novos materiais para substituir os materiais de engenharia convencionais. Os materiais compósitos são uma solução promissora para essa demanda [1].

De fato, os materiais compósitos passaram por uma grande evolução e desenvolvimento nos últimos anos e se tornaram um material amplamente utilizado em diversos campos de aplicação. Propriedades gerais como alta resistência mecânica, baixo peso e custo, tornaram a introdução desses materiais possível em muitas aplicações onde materiais historicamente mais tradicionais como metais, plásticos ou cerâmicas têm sido usados [2].

Diversas estruturas de aço estão envelhecendo e deteriorando com o passar dos anos. O método convencional de reparar ou reforçar estruturas de aço envelhecidas é remover a estrutura inteiramente ou apenas a seção danificada e, em seguida, substituí-la por uma nova ou repará-la. Porém, esse processo requer grande volume de material e é trabalhoso. Diversas estruturas são difíceis de consertar e podem ficar sujeitas à corrosão. O uso de compósitos poliméricos reforçados com fibra (PRF) para reabilitar estruturas de aço em deterioração tem recebido atenção considerável devido às excelentes propriedades do PRF, como a alta relação resistência-peso e flexibilidade na adaptação às configurações de campo [3].

Assim, reparos com materiais compósitos poliméricos estão sendo utilizados com frequência em diversas áreas industriais e, nos últimos anos, se observou que há um rápido crescimento no desenvolvimento e aplicação de compósitos poliméricos com comprovada eficiência no reparo de estruturas de aço [4]. Por exemplo, um dos usos dos materiais compósitos reforçados com fibra de vidro é no reparo de dutos, onde os principais objetivos dos reparos poliméricos são estender a vida útil do componente e propiciar uma operação segura [5].

Atualmente, diversas pesquisas têm se concentrado em investigar a degradação dos compósitos poliméricos utilizados em tubulações *onshore* e *offshore*. Esse processo de degradação ocorre devido à exposição dos compósitos poliméricos a diversos fatores ambientais, tais como variações de temperatura,

ataques químicos e corrosão, ocasionando a alteração das propriedades mecânicas [6][7].

Mecanismos de reparo foram desenvolvidos para restaurar a capacidade de carga de dutos e, assim, existem diversas técnicas de reabilitação e métodos de reparo para tubulações *onshore* e *offshore*. Dentre essas técnicas pode-se citar o emprego de juntas coladas, que são utilizadas para realizar o reparo nas tubulações [4].

Apesar das melhorias no desempenho oferecido pelos compósitos poliméricos reforçados por fibras, estes materiais são altamente susceptíveis a danos, tais como a delaminação, fraturas na matriz, fratura interlaminar e perda de aderência fibra/matriz. Todos estes danos podem provocar falha estrutural. Além disso, vários fatores podem ainda ser responsáveis por danos nestes materiais, tais como carregamento excessivo, impacto, fadiga, condições ambientais, teor de vazios e, além desses fatores, o processo de fabricação pode não ser o adequado [8].

O processo de fabricação de materiais compósitos é um processo complexo e que pode gerar variações entre os componentes fabricados. Defeitos na estrutura do compósito, quer oriundos do processo de fabricação ou gerados durante o ciclo de vida, podem causar grave redução de suas propriedades. Isso leva à necessidade de inspeções de rotina de muitos elementos [2][9].

Portanto, é crucial inspecionar as estruturas de materiais compósitos, a fim de avaliar sua integridade estrutural. Com essa finalidade são utilizadas técnicas de ensaios não destrutivos (END) e de ensaios destrutivos, que permitem monitorar danos mecânicos nos materiais compósitos em condições de serviço [10].

De modo geral, os ensaios mecânicos destrutivos e não destrutivos, realizados em juntas adesivas fabricadas com materiais compósitos são fundamentais para garantir a confiabilidade de qualquer sistema ou componente colado. Esses testes são realizados para diversos fins, incluindo seleção de materiais, aquisição de dados para projeto, validação, avaliação de durabilidade ambiental e controle de qualidade. Com a realização desses ensaios, é possível compreender o comportamento mecânico das juntas coladas fabricadas com materiais compósitos e avaliar os efeitos quando as juntas são expostas a umidade em diferentes ambientes e temperaturas, sendo possível precaver e evitar falhas catastróficas [11].

1.1. Objetivo

O objetivo principal deste estudo consiste em analisar o desempenho mecânico das juntas adesivas compósito/metal com matriz de resina e reforço de fibra de vidro do tipo *Double Lap-Shear* (DLS), quando expostas a ambientes úmidos com névoa salina e submetidas a três diferentes condições de temperatura (35°C, 55°C e 70°C). A análise será feita para quatro grupos de amostras com diferentes tratamentos superficiais: sem silano e com lixamento manual; sem silano e com lixamento com máquina Monti; com silano e com lixamento manual; com silano e com lixamento com máquina Monti.

1.2. Objetivos Específicos

- Determinar a resistência mecânica das juntas pelo ensaio destrutivo DLS e avaliar o efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento sobre as propriedades mecânicas das juntas;
- Determinar a presença de defeitos de fabricação nas juntas pelo ensaio não destrutivo de ultrassom e verificar a correlação dos defeitos com a resistência mecânica das juntas em função do tempo e da temperatura de envelhecimento;
- Avaliar o efeito dos tratamentos superficiais no desempenho mecânico das juntas;
- Estimar a vida útil das juntas empregando os dados experimentais com modelos matemáticos para a extrapolação da vida;

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais Compósitos

Materiais compósitos são formados através da combinação de dois ou mais materiais com características distintas, dando origem a um novo material. Essa combinação resulta em uma melhora das propriedades, como por exemplo: condutividade, resistência mecânica, tenacidade, dureza, densidade, resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas, que não seriam encontradas nos materiais individualmente [12][13].

Usualmente, os materiais compósitos são formados por duas fases distintas: matriz e reforço. A fase descontínua é denominada reforço e a fase contínua é denominada matriz [14].

A fase matriz no material compósito, normalmente, está em maior quantidade e é a região que envolve e promove a coesão do reforço. Além disso, a matriz apresenta menores propriedades mecânicas quando comparadas ao reforço [15].

A matriz dos materiais compósitos pode ser de natureza metálica, polimérica ou cerâmica. Os materiais metálicos são excelentes condutores térmicos e elétricos e possuem boa ductilidade. Já os materiais cerâmicos são resistentes ao calor e são materiais frágeis. E, os materiais poliméricos apresentam resistividade elétrica, baixa densidade e fácil conformação [15].

A fase reforço do material compósito, normalmente, está em menor quantidade. O reforço apresenta melhores propriedades mecânicas comparadas com a matriz e é a fase que atribuirá alta resistência mecânicas ao material compósito. O reforço pode ser utilizado em diferentes formas geométricas: fibras unidirecionais, tecidos ou partículas [15].

Os reforços que são adicionados aos materiais compósitos concedem a esses materiais algumas vantagens: boa resistência à abrasão, boa resistência térmica e mecânica, boa resistência superficial, boa condutividade térmica [16].

A Figura 1 apresenta como os materiais compósitos poliméricos são subdivididos [17].

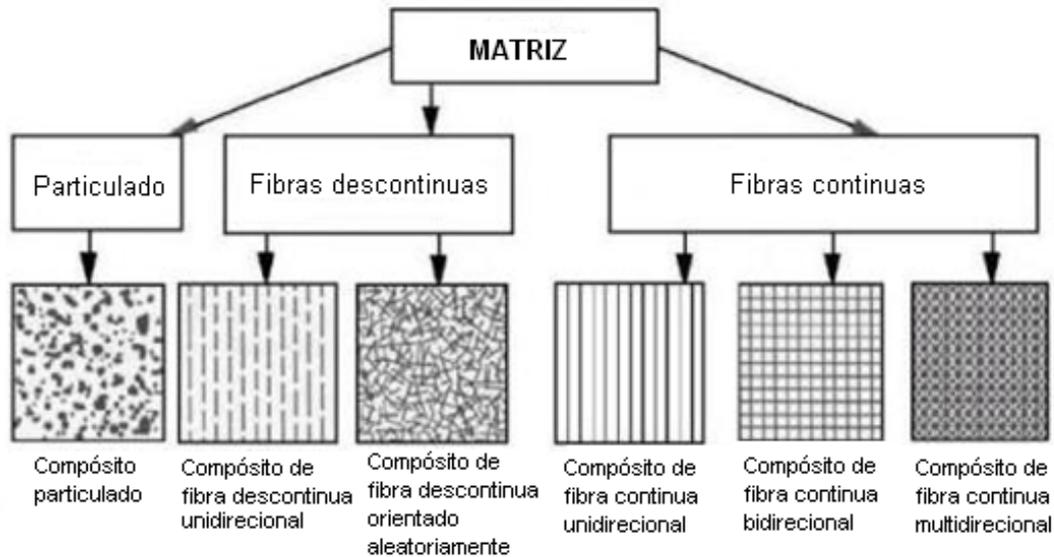


Figura 1 - Classificação de materiais compósitos poliméricos convencionais [17].

As propriedades dos materiais compósitos irão depender de alguns fatores como: quantidade de teor do reforço, geometria, orientação, tamanho das partículas, disposição das camadas, grau de dispersão e a adesão da interface fibra/matriz [18].

As falhas nos materiais compósitos podem ser provocadas pela adesão inadequada entre a matriz e a fibra, ou seja, na interface. A interface pode ser definida como a região limite entre a fibra e a matriz, sendo uma região de espessura finita, representada na Figura 2 [16][19].

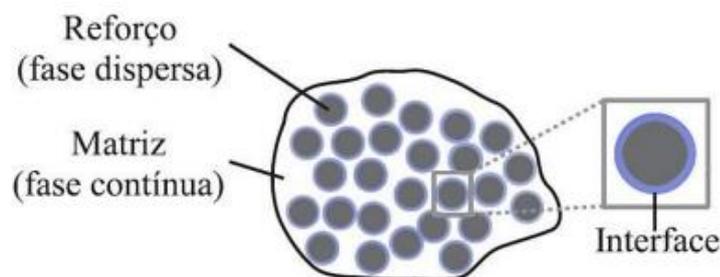


Figura 2 - Representação da matriz, reforço e interface [19].

A região da interface é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. Ela terá influência na rigidez, tenacidade e comportamento de falha dos materiais compósitos. Portanto, além das propriedades individuais de cada componente do compósito, a interface deve ser a mais adequada possível para aperfeiçoar a combinação das propriedades envolvidas [20].

O material compósito deve ser projetado de maneira que o reforço suporte as cargas mecânicas que o material sofrerá quando em serviço. As propriedades finais do material compósito irão depender da matriz, reforço e interface. Com isso, para projetar um compósito é necessário saber: o tipo da matriz, tipo do reforço e sua geometria, a proporção da matriz e a proporção do reforço [21].

Devido à alta flexibilidade de propriedades que podem ser obtidas, os compósitos são materiais de ampla utilização, pois possuem uma vasta combinação de propriedades resultantes da interação entre o reforço e a matriz. Porém, os materiais compósitos também possuem limitações, como por exemplo: degradação provocada pela absorção de fluido, temperatura e a radiação ultravioleta. Esses fatores irão afetar as propriedades mecânicas em materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibra [21].

O material utilizado neste trabalho será composto por uma matriz polimérica epóxi reforçado com fibra de vidro. Sendo assim, a revisão dos próximos tópicos será focada nesse material.

2.1.1. Matriz Polimérica

O termo polímero é constituído de poli + mero, onde "poli" significa muitos e "mero" significa partes, ou seja, muitas partes. Os polímeros são materiais constituídos por macromoléculas. As macromoléculas são longas cadeias poliméricas formadas pela repetição dos meros que estão unidos por ligações covalentes [22].

Os polímeros são materiais constituídos de macromoléculas orgânicas, naturais ou sintéticas. A seda, borracha natural, couro e lã são alguns exemplos de macromoléculas orgânicas naturais. Os plásticos e borracha são exemplos de polímeros sintéticos [23].

Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos ou termofixos. Sendo a principal diferença entre eles o seu comportamento quando são aquecidos. Os polímeros termoplásticos, com o aumento da temperatura, podem ser moldados diversas vezes, pois, se tornam fluidos/viscosos e com o decréscimo da temperatura enrijecem. Já nos polímeros termofixos, também conhecidos como termorrígidos, com o aumento da temperatura não se tornam fluidos. Isso ocorre devido à formação de ligações covalentes cruzadas entre as cadeias moleculares [15][23].

O material compósito com matriz polimérica reforçada com fibra é chamado de compósito polimérico. A matriz é constituída de uma resina polimérica. Essa matriz tem como função unir as fibras umas às outras, recobrando o reforço e fazendo que o reforço tenha sua orientação e posicionamentos adequados. Quando submetida a uma tensão, a matriz deve deformar o suficiente a fim de distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço. A matriz também possui como função proteger o reforço contra ataques físicos e químicos, corrosão, abrasão e danos [24][25].

Os materiais poliméricos, em sua grande maioria são materiais de baixa densidade, isolantes elétricos e térmicos, flexíveis e possuem boa resistência à corrosão e baixa resistência ao calor [23].

As resinas poliméricas mais utilizadas são as resinas poliéster, vinil éster e epóxi. Elas possuem diversas vantagens e desvantagens como pode ser observado na Tabela 1 [26].

Tabela 1 - Comparação das resinas Poliéster, Vinil Ester e Epóxi (adaptado) [26].

Epóxi	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Altas propriedades térmicas e mecânicas - Alta resistência à água - Disponibilidade de trabalho por tempos mais longos - Baixa contração durante a cura - Boa adesão 	<ul style="list-style-type: none"> - Custo superior ao da resina vinil éster - Mistura crítica
Poliéster	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Fácil de usar - Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> - Propriedades mecânicas moderadas - Alta contração durante a cura - Temperaturas de trabalho limitadas - Apresenta compatibilidade apenas com fibras de vidro
Vinil Éster	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Alta resistência química - Propriedades mecânicas superiores as da resina poliéster - Boa adesão as fibras de vidro 	<ul style="list-style-type: none"> - Geralmente é requerida pós-cura para que altos valores de propriedades sejam alcançados - Alta concentração de estireno - Custo superior ao da resina poliéster - Alta contração durante a cura - Fraca adesão a fibra de carbono e Kevlar

Para utilizar resinas em materiais poliméricos é necessário realizar uma seleção dessas resinas de acordo com os seguintes fatores: aplicação, temperatura de serviço, ambiente no qual será utilizado e propriedades desejadas [28].

Neste trabalho, será utilizado um compósito com matriz epóxi. Portanto, os outros tipos de resinas poliméricas não serão discutidos.

2.1.1.1. Resina Epóxi

A resina epóxi apresenta excelentes propriedades e suas principais características são: alta resistência química e mecânica, boa adesão, boa resistência à corrosão, baixo custo, baixa absorção de umidade e menor contração na reação de polimerização. Suas propriedades mecânicas, térmicas e estabilidade química justificam sua empregabilidade [29][30].

De fato, dentre os polímeros termofixos, as resinas epóxi são consideradas as mais importantes. Os termofixos possuem uma quantidade significativa de ligações covalentes cruzadas em suas cadeias, o que acarreta para as resinas epóxi boa resistência a altas temperaturas, pois as ligações covalentes necessitam de uma alta energia para serem rompidas [31] [32].

As resinas epóxi são líquidos orgânicos de baixo peso molecular, caracterizada por anéis epoxídicos (Figura 3, [33]), que são grupos constituídos por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono [33].

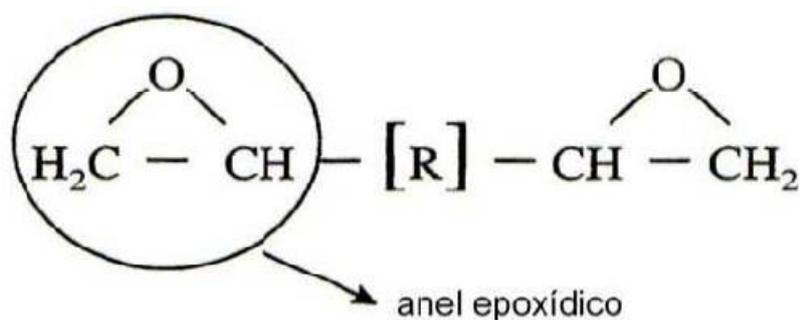


Figura 3 - Estrutura molecular da resina epóxi [33].

A reação de cura, também conhecida como polimerização, é a reação que transforma a resina em estado líquido para o estado sólido. Após o processo da cura, os polímeros termofixos formam uma estrutura tridimensional e, com um aumento na temperatura não será desfeita a rede tridimensional formada. Isso explica o fato

dos termofixos não serem moldáveis após o processo de cura. Devido as reticulações formadas entre as cadeias poliméricas, as ligações vão ancorar uma cadeia em relação a outra, impedindo os movimentos de rotação e vibração em altas temperaturas [34].

O processo de cura consiste na adição do agente de cura reativo (endurecedor), em pequenas quantidades, antes de incorporar fibras na mistura líquida. Esses agentes de cura irão reagir com os anéis epoxídicos. O tipo de agente de cura irá influenciar as propriedades, o ciclo da cura e o desempenho final. Geralmente, os endurecedores utilizados para resina epóxi são: aminas aromáticas, aminas alifáticas e anidridos [35][36].

A escolha do agente de cura irá determinar se é preciso realizar a cura em temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas. Quando calor é adicionado, o processo da cura é acelerado. As propriedades de uma resina epóxi curada irão depender da composição química do pré-polímero de epóxi e da molécula do agente de cura [37].

A elevada resistência mecânica dos sistemas epóxi é obtida durante a cura. Pois, durante o processo de cura ocorre a transformação da resina epóxi em sistemas tridimensionais insolúveis e infusíveis devido à formação de ligações cruzadas [37].

No período de cura, a resina polimérica sofre redução de volume devido ao rearranjo e reorientação das moléculas. A resina epóxi irá ter uma redução de, aproximadamente, 2% do seu volume, pois possui pouca reorganização de suas moléculas. Nas resinas epóxi o processo de cura irá ocorrer preferencialmente nas extremidades reativas da cadeia polimérica [38].

O processo de cura pode ser dividido nas seguintes etapas: reação química (líquido viscoso), gelificação e vitrificação (sólido vítreo) [39].

Inicialmente irá ocorrer uma reação entre grupos reativos epóxi e grupos reativos dos endurecedores formando moléculas um pouco maiores. Conforme o processo de cura for ocorrendo, serão formadas moléculas de comprimentos maiores. De acordo com o crescimento dessas moléculas, regiões ramificadas serão formadas [40].

Na etapa de gelificação ocorre a transição do estado líquido viscoso para o estado em gel elástico (borrachoso). Na gelificação estão presentes moléculas pequenas e ramificadas. Após a etapa de gelificação, o processo de cura ocorrerá de maneira mais lenta devido ao aumento das ligações cruzadas restringirem a

mobilidade do sistema. O aumento do número das ligações cruzadas, provocará um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) e nas propriedades mecânicas. Na etapa de vitrificação ocorrerá a transformação do estado de gel para um sólido vítreo [41].

As resinas epóxis podem ser aplicadas em: adesivos, componentes para os setores automotivo e aeroespacial, revestimentos de proteção e como matriz para compósitos reforçados com fibras [42].

Nas Figuras 4 e 5 [26][43] estão representadas comparações das propriedades mecânicas das resinas epóxis, poliéster e vinil éster. A escolha de uma resina depende de algumas propriedades como: adesivas, mecânicas, resistência à micro trincas e a degradação pelo ingresso de água [43].

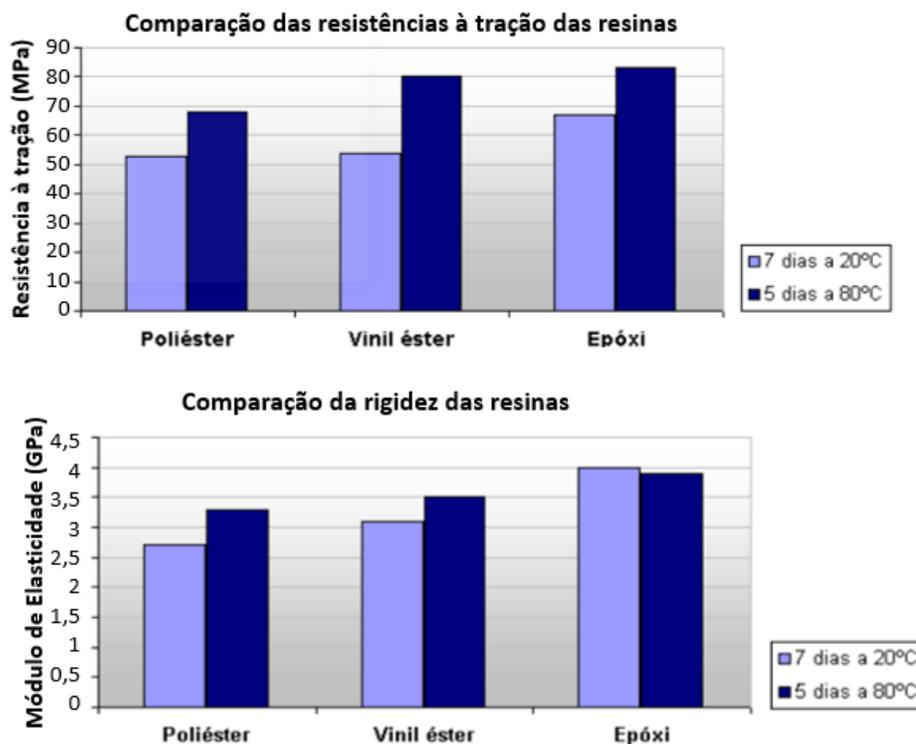


Figura 4 - Propriedades mecânicas: Resinas Poliéster, Vinil éster e epóxi (adaptado) [26].

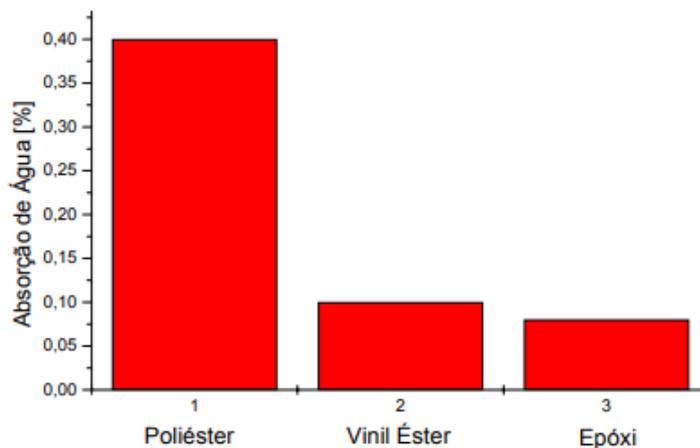


Figura 5 - Gráfico de absorção de água das resinas epóxi, vinil éster e poliéster devido a imersão em água à temperatura ambiente [43].

A propriedade adesiva é de suma importância, pois para garantir uma boa transferência de carga da matriz para a fibra é necessário que a adesão entre a fibra e a matriz seja adequada; pois, o desempenho final do compósito é fortemente influenciado pela interface. Geralmente, são realizados tratamentos superficiais nas fibras para melhorar a adesão. Dentre as três resinas apresentadas (poliéster, vinil éster e epóxi), a resina epóxi apresenta melhores propriedades adesivas [43].

Em relação às propriedades mecânicas, é importante conhecer a resistência à tração e o módulo de elasticidade. A resina epóxi possui melhores propriedades mecânicas que a vinil éster e poliéster. Essa vantagem nas propriedades mecânicas pode ser atribuída ao fato da resina epóxi, durante a cura, ter uma redução menor de volume (cerca de 2%) [43].

Já em relação à absorção de umidade, vale salientar que todas as resinas absorvem uma quantidade relativa de água e que a água absorvida afetará a matriz e a ligação na interface fibra/matriz, ocasionando perda nas propriedades mecânicas do material compósito [43].

2.1.2. Fibras de Vidro

As fibras de vidro são as mais comuns de todas as fibras de reforço para compósitos de matriz polimérica (PMC). As principais vantagens das fibras de vidro são: baixo custo, alta resistência mecânica e química, excelentes propriedades de isolamento, alto ponto de fusão, não absorvem umidade e possuem baixo coeficiente de dilatação térmica. As desvantagens são: baixo módulo de

elasticidade, sensibilidade à abrasão durante o manuseio, baixa resistência à fadiga e alta dureza [36].

As fibras são os principais elementos que suportam carga em um compósito. Elas são filamentos contínuos e quanto mais fina for a fibra, maior será a resistência do compósito, pois haverá uma maior área de contato entre a fibra e a matriz [44][45].

As fibras de vidro são materiais frágeis, pois, não apresentam deformação plástica, ou seja, apresentam um comportamento elástico até a ruptura [45].

Algumas características das fibras, irão interferir nas propriedades mecânicas do compósito, tal como: orientação, comprimento e forma. A orientação da fibra, por exemplo, é o que irá determinar onde o material terá a maior resistência mecânica [46].

Existem diversas maneiras de orientação das fibras no interior da matriz. Quando as fibras estão orientadas na direção de aplicação da carga (sentido longitudinal), o material compósito será mais resistente. Se a carga for aplicada perpendicularmente as fibras (sentido transversal) o compósito será menos resistente [47].

Se as fibras estiverem orientadas de forma aleatória (compósito isotrópico), as propriedades do compósito serão as mesmas em todas as direções. Porém, as propriedades mecânicas serão menores quando comparadas com as fibras estiverem alinhadas (compósito ortotrópico) e as cargas forem aplicadas na direção das fibras [48].

A composição da fibra de vidro consiste em minerais que tem como base areia (sílica), com adição de boro, calcário, óxido de alumínio e óxido de magnésio, dentre outros. Estas fibras são produzidas com diferentes composições químicas e, conseqüentemente, possuem diferentes propriedades mecânicas e químicas [49].

As propriedades mecânicas das fibras de vidro vão depender do tipo de vidro utilizado. Elas podem ser classificadas de acordo com a composição química e, dentre elas, pode-se citar as fibras dos tipos A, C, E, ECR, R e S [50].

Na Tabela 2 [51] estão apresentadas algumas propriedades das fibras de vidro do tipo E, S e R.

Tabela 2 - Propriedades das fibras de vidro [51].

Fibras			
Propriedade	Vidro E	Vidro S	Vidro R
Densidade (g.cm ⁻³)	2,50	2,49	2,55
Módulo de Young (GPa)	73,0	85,5	86,0
Tensão de ruptura (MPa)	3400	4580	4400
Deformação na ruptura (%)	4,40	5,30	5,20
Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ /°C)	5,00	2,90	4,00

A classificação da fibra de vidro E se deve ao fato do vidro do tipo E ser um bom isolante elétrico e possuir boa resistência à tração e flexão. A classificação C deve-se ao fato do vidro do tipo C apresentar boa resistência à corrosão química; a classificação S deve-se ao alto índice de sílica, que permite ao vidro do tipo S suportar temperaturas superiores a outros tipos de vidros e a fibra de vidro do tipo ECR apresenta propriedades elétrica e mecânica semelhantes a fibra de vidro do tipo E, aliada à boa resistência a ácidos [52].

2.2. Degradação dos Compósitos (Envelhecimento)

Os compósitos de matriz polimérica estão sendo cada vez mais utilizados em diversos setores industriais. Porém, em muitas aplicações, o material compósito está exposto a ambientes que podem comprometer sua durabilidade. Por isso, um ponto importante na observação do comportamento de um material compósito polimérico é a sua degradação. Prever eventuais alterações nas propriedades dos materiais compósitos, estimar o tempo de vida e prevenir que o envelhecimento ocorra é de suma importância [53].

Os materiais compósitos poliméricos podem se deteriorar conforme seu uso, processamento ou estocagem. As interações ambientais com o material compósito, provocam alterações macroscópicas e microscópicas e quando não são desejáveis causam a degradação do material [53].

Degradação é qualquer reação destrutiva que pode ocorrer de maneira química, física e mecânica que modifique as características e propriedades de um material polimérico de forma irreversível. A degradação polimérica irá causar mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas, devido, principalmente, a cisão da cadeia principal da macromolécula, limitando a vida útil do material. As

reações de degradação podem ser intramoleculares ou intermoleculares podendo ocorrer por diversos processos [54][55].

Em materiais compósitos poliméricos, a degradação ocorre na matriz, no reforço, na interface ou no conjunto como um todo. Para analisar a degradação em materiais compósitos é necessário realizar ensaios de envelhecimento, que podem ser tanto de maneira natural quanto acelerado [56].

No envelhecimento natural, os materiais compósitos são expostos as mesmas condições de uso, ou seja, em condições "reais". Porém, como estão sendo ensaiados em condições reais, esse tipo de envelhecimento é considerado lento por requerer longos períodos de exposição [56].

No envelhecimento acelerado, as condições ambientais e de serviço são simuladas, de forma intensa, a fim de analisar a degradação e o comportamento do material ao longo da sua vida útil de forma mais rápida. Porém, o resultado obtido pode não ser tão preciso quando comparado com o envelhecimento natural [56].

A degradação polimérica é subdividida em alguns campos de acordo com a forma de sua iniciação. As subdivisões consistem em degradação térmica, mecânica, fotoquímica, por radiação eletromagnética, biológica e química [57].

O início da degradação é pertinente ao rompimento da ligação química covalente, gerando espécies reativas, responsáveis pela propagação do processo. Para que isto ocorra, é necessário que o material seja submetido a uma fonte de energia que favoreça a quebra das ligações químicas, tais como calor, luz, radiação, tensão mecânica, ataque químico ou biológico. Alguns fatores como morfologia, grau de cristalinidade, tensões mecânicas, presença de contaminantes, dentre outros, podem ser responsáveis pela redução da energia de ligação na cadeia polimérica, facilitando a quebra de suas ligações [54].

Fatores como absorção de umidade, temperatura e radiação ultravioleta estão diretamente ligados ao processo de envelhecimento. Sendo que a combinação desses agentes de degradação irá atuar como acelerador para que a degradação ocorra.

2.2.1. Degradação por Absorção de Umidade

A degradação dos compósitos por absorção de fluidos ocorre através da exposição da matriz do compósito a uma atmosfera úmida ou meio aquoso,

ocasionando a degradação pela penetração de água ou outros fluidos para o interior do material. A absorção irá causar alterações no material como dilatação, plastificação da matriz, danos na interface fibra/matriz e trincas, reduzindo suas propriedades mecânicas e sua durabilidade [58].

A degradação da fibra de vidro ocorre quando a umidade entra em contato com sua superfície, devido a adsorção das moléculas de água. Na matriz do material compósito, o ingresso da água ocorre através da difusão da água nos vazios existentes entre as cadeias poliméricas, do transporte de moléculas de água para falhas que existem entre a interface fibra/matriz e através de trincas e vazios que existem na matriz decorrentes do processo de fabricação [59].

A difusão é um processo termicamente ativado, onde as moléculas do fluido se movimentam de uma região de maior concentração para a de menor concentração, através do transporte de matéria por movimento molecular. Nos polímeros, é comum que ocorra a difusão, já que eles são permeáveis, ou seja, existem volumes livres dentro da parte amorfa do material [60].

A difusão ocorre quando as moléculas dos fluidos penetram as macromoléculas dos polímeros, conforme esquematizado na Figura 6 [61]. Na difusão o fluido irá penetrar a partir da superfície para o interior do compósito até que o equilíbrio seja atingido [43] [44].

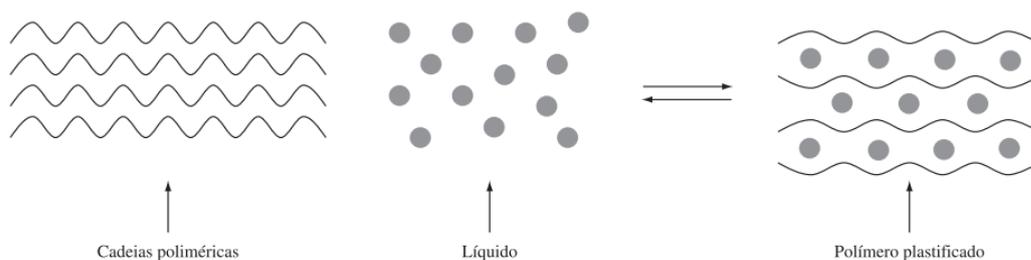


Figura 6 - Representação esquemática da difusão de um líquido em um polímero (envelhecimento físico) [61].

O processo de plastificação é resultante da difusão de fluidos no material polimérico e ocorre quando moléculas, que possuem baixa massa molecular, ocupam os volumes livres das cadeias principais do polímero, permitindo uma maior mobilidade das cadeias do polímero [62].

Inicialmente a absorção do fluido irá ocorrer na matriz do polímero, através dos vazios e poros já existentes, ocasionado dilatações e expansão da matriz, introduzindo tensões internas. O aumento gradual dessas tensões pode, ao exceder a força de ligação da matriz, gerar trincas, reduzindo as propriedades. A matriz com trincas terá a absorção do fluido mais fácil do que uma matriz não trincada [63][64].

Após o início da absorção do fluido, a difusão irá ocorrer na interface fibra/matriz, essa difusão irá acontecer relativamente rápida. O ataque do fluido na região da interface, poderá causar o descolamento da fibra com a matriz. Em decorrência desse processo, acontecerá o rompimento de ligações químicas na interface fibra/matriz ocasionando seu enfraquecimento, reduzindo a resistência mecânica, aumentando a ductilidade, levando à perda da eficiência de transferência de carga entre as fases [64][65].

Outro fator que deve ser destacado é a alteração do peso. O peso dos compósitos poliméricos reforçado com fibras será afetado devido absorção de água e ocorrerá a dissolução da resina da matriz se o material compósito ficar exposto em ambientes aquosos por longos períodos de tempo [66].

A difusão nos materiais compósitos poliméricos, em sua grande maioria, obedece às leis de Fick. Quando a absorção de fluido não leva em consideração a influência do tempo, o processo de difusão é regido pela primeira lei de Fick, Equação 1. O sinal negativo da equação 1 é referente ao fluxo ocorrer na direção oposta a direção do gradiente de concentração [15]:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

sendo:

J – fluxo;

D – Coeficiente de difusão (cm²/s);

dc/dx - Gradiente de concentração.

Na prática, geralmente, o processo de difusão obedece à segunda lei de Fick, isto é, ocorre no regime não estacionário. A segunda lei de Fick estabelece que o tempo irá influenciar na concentração de fluido absorvido [15]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (2)$$

Um dos principais modelos utilizados para calcular a difusão em compósitos é o modelo proposto por Shen e Springer [67]:

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_{\infty}} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (3)$$

Sendo:

M_{∞} - valor na saturação;

h – espessura da amostra;

M_1 e M_2 são o percentual de peso ganho no tempo t_1 e t_2 .

Como já dito anteriormente, a difusão é um processo termicamente ativado. Com isso, a velocidade em que ocorrerá o processo de difusão dependerá diretamente da variação de temperatura, sabendo-se que quanto maior a temperatura, maior será a velocidade de absorção de umidade. A correlação entre a temperatura e o coeficiente de difusão, velocidade com que ocorrerá o processo de difusão, pode ser descrita pela equação (4), conhecida como equação de Arrhenius [68]:

$$D(T) = D_0 \exp \left(- \frac{E_A}{RT} \right) \quad (4)$$

E_A - Energia de ativação para a difusão (kJ/mol);

D_0 - Constante do material associada ao tipo de líquido usado no envelhecimento;

T – Temperatura (K);

R - Constante dos gases ideais (J/mol K).

A Figura 7 apresenta um gráfico típico de absorção Fickiana. A curva apresenta as seguintes características: inicialmente o gráfico apresenta uma região linear de $M\%$ (percentual de ganho de peso) em função da raiz do tempo. Com o aumento do tempo a curva alcança, suavemente, o nível de saturação M_{∞} , que se mantém constante no decorrer do tempo [69].

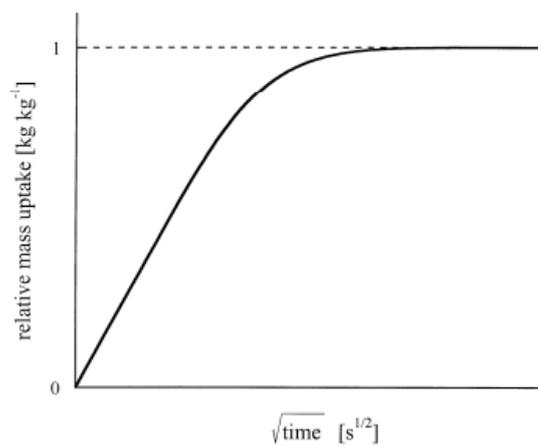


Figura 7 - Gráfico típico da absorção Fickiana [69].

A condição para se obedecer ao comportamento da lei de Fick só é válida quando são mantidos constantes os valores obtidos na saturação durante todo o experimento, ou seja, que seja mantido o equilíbrio local da absorção na superfície do material com o líquido penetrante [43].

Alguns materiais compósitos não vão obedecer ao comportamento de absorção de umidade utilizando o modelo de absorção Fickiana. Os autores Adan e Van der Wel [69] descreveram que a absorção que não segue o modelo de Fick (não Fickiana – Anômala) é observado em materiais que não correspondem as características clássicas de absorção. Os perfis de absorção não-Fickiano podem ser classificados de acordo com a aparência dos gráficos e podem ser divididos em: absorção em dois estágios e absorção sigmoideal [69].

A curva de absorção em dois estágios é um tipo de difusão anômala frequentemente encontrada e a curva típica está representada na Figura 8. A curva inicia tendo um comportamento de difusão Fickiana até que seja atingido o nível de saturação típico de absorção Fickiana. Porém, nesse ponto ainda não se atingiu a saturação real e a curva será estendida para uma região não Fickiana.

O nome absorção em dois estágios é escolhido uma vez que a curva parece ser composta de duas partes diferentes: (1) absorção Fickiana rápida; (2) absorção lenta não Fickiana. Por fim, a saturação será alcançada.

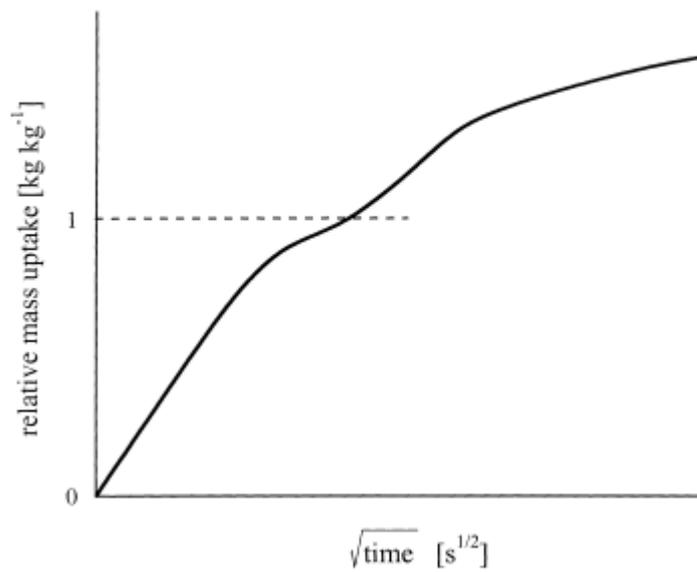


Figura 8 - Curva de absorção em dois estágios [69].

A curva de absorção sigmoidal é outro tipo de difusão anômala encontrada e a curva típica está representada na Figura 9. A curva possui em formato de “S”, possuindo um ponto de inflexão. Esse modelo envolve a penetração da umidade para interior do polímero ocorrendo de forma Fickiana, porém, em certo momento torna-se não Fickiana devido ao estabelecimento lento de equilíbrio na superfície [69].

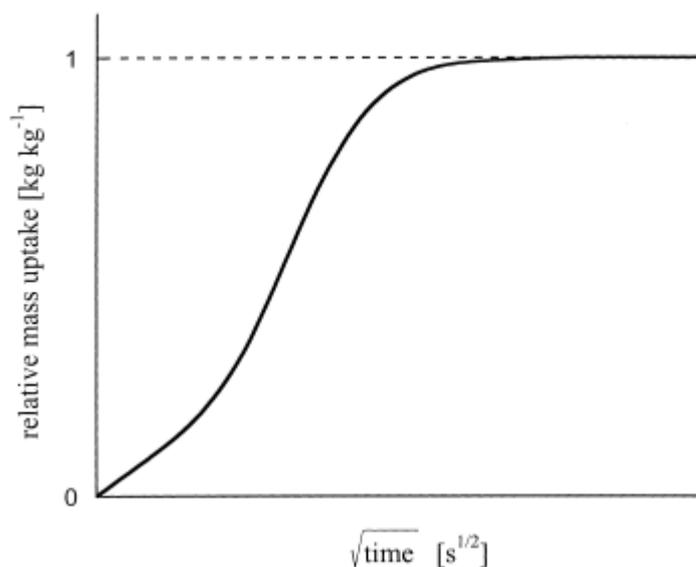


Figura 9 - Curva de absorção em dois sigmoidal [69].

O estudo realizado por Rahmaan *et al.* [70], teve como objetivo estudar a durabilidade, o comportamento do compósito através da absorção de umidade, os mecanismos de degradação e as propriedades mecânicas de materiais compósitos poliméricos (vidro/poliéster), de oito camadas dispostas em orientações simétricas [0/90/90/0] e anti-simétricas [0/90/0/90]. Estudando o impacto da exposição à alta umidade, 98% de umidade relativa, simulando as condições externas da região do Golfo [70].

As amostras foram colocadas em uma sala com alta umidade por um tempo de 2000 h. As amostras envelhecidas foram analisadas através do teste de flexão de três pontos, a fim de avaliar o impacto da exposição à umidade no módulo de flexão e na resistência dos laminados. Através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi possível analisar a microestrutura das amostras fraturadas [70].

Os resultados mostraram que o ambiente úmido afetou o módulo e a resistência à flexão das amostras expostas a umidade. Os laminados simétricos perderam, aproximadamente, 54% da rigidez à flexão e 19% da resistência à flexão, enquanto as amostras anti-simétricas perderam 27% da rigidez à flexão e 7% da resistência à flexão. Através da análise do MEV, foi possível observar que o principal contribuinte da perda de rigidez foi a perda de adesão entre as fibras e o polímero [70].

2.2.2. Degradação Térmica

A degradação térmica de um polímero acontece quando o polímero é exposto a variações de temperaturas ocasionando uma mudança química sem que haja a necessidade de agentes químicos para que isso aconteça [71].

Em temperaturas elevadas, a absorção de umidade pela matriz será favorecida, pois, a temperatura irá interferir na cinética de absorção da água. Com isso, a matriz será degradada mais rapidamente [64].

Outro impacto a ser considerado do efeito da temperatura, é a dilatação térmica. Se a matriz e as fibras apresentarem coeficientes de expansão térmica diferentes, as fases dilatarão em proporções desiguais, causando tensões térmicas na região da interface fibra/matriz. Com essa diferença na dilatação, haverá o aparecimento e propagação de trincas [64].

Por exemplo, nas aplicações na indústria aeronáutica, os compósitos são submetidos a variação de temperatura e, com isso, são geradas tensões interlaminares entre as fases devido a diferença do coeficiente da expansão térmica de cada fase [72]. Na Figura 10 [73], está demonstrado como um compósito irá se comportar quando está submetido a baixas temperaturas.

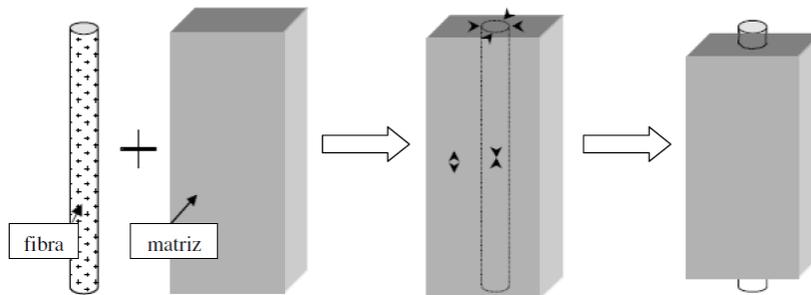


Figura 10 - Efeito do resfriamento da matriz em torno da fibra, representando as tensões de tração e compressão [73].

Como pode ser observado na Figura 10, a matriz e a fibra possuem coeficientes de expansão térmica diferentes. A contração volumétrica que a matriz apresenta, irá gerar forças compressivas na fibra. Com isso, tensões cisalhantes serão formadas na interface fibra/matriz e haverá o surgimento de micro trincas e delaminação. A delaminação, irá colaborar para criação de uma região de maior concentração de tensão, ocasionando à formação de novas trincas [74].

Devido ao fato das fibras de vidro possuírem temperatura de fusão mais elevada que a matriz, deve-se considerar como temperatura de trabalho do material compósito a temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz, pois ela irá comandar o processo de degradação térmica [64][65].

Os materiais poliméricos em sua grande maioria não são quimicamente puros, contendo impurezas e aditivos. Com o aumento elevado da temperatura esses elementos presentes no polímero reagem com a matriz fazendo com que não seja possível saber se o material sofreu degradação termoquímica ou degradação térmica [61].

O principal fator que mostra se o material sofreu degradação térmica é a sua perda de massa. Além disso, é observado mudanças na coloração do material [71].

Cineticamente a degradação térmica é perceptível a partir do momento em que a temperatura elevada induz reações, rompendo a cadeia principal. Enquanto

não há ruptura da cadeia principal o polímero ainda não sofreu degradação pelo excesso de temperatura [71].

A fim de descobrir o quanto um polímero resiste a altas temperaturas faz-se necessário conhecer sua estabilidade térmica. A estabilidade térmica de um polímero é a capacidade que o material tem de resistir a altas temperaturas sem sofrer degradação, sendo assim a temperatura mais alta no qual o polímero suporta sem degradar, ou seja, sem perder suas propriedades mecânicas [71].

Um dos métodos utilizados para a análise térmica de um polímero é a análise termogravimétrica (TGA), que é uma técnica que permite a análise da variação da massa em função da temperatura controlada. Seu resultado irá fornecer dados sobre a transição térmica e estabilidade do material conforme a variação controlada da temperatura. A degradação do material se inicia quando ele começa a perder massa em relação ao seu peso inicial [75].

O resultado da TGA é dado através de uma curva onde é registrada a variação de tempo ou temperatura por variação de massa, em termos de porcentagem como pode ser observado através da Figura 11 [75][76][77].

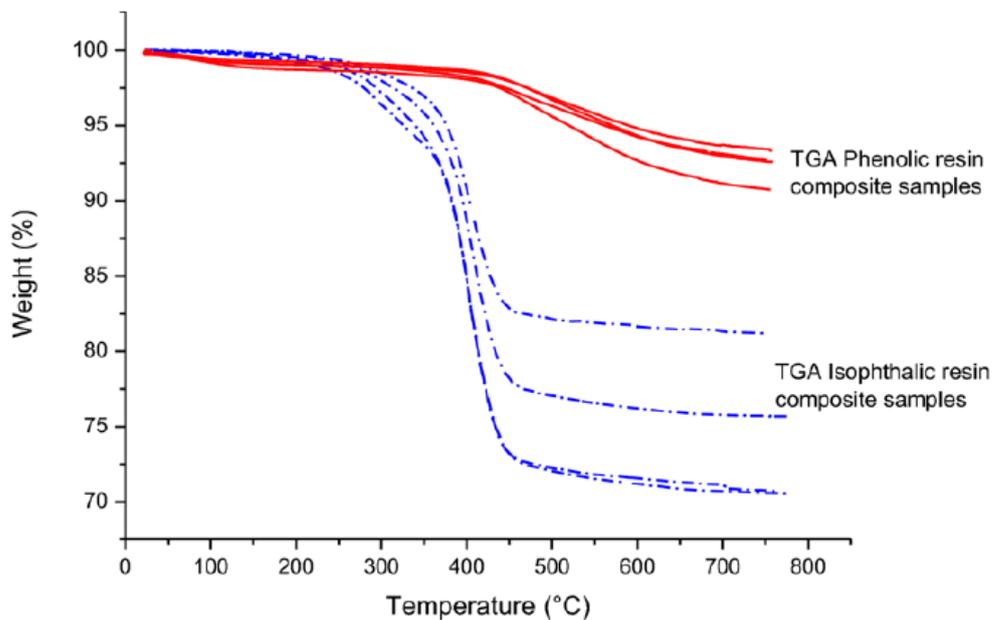


Figura 11 - Curvas TGA para amostras de resina isoftálica e resina fenólica [77].

Os autores Schmidt e d'Almeida [77] estudaram o comportamento mecânico de dois materiais compósitos após serem submetidos a um aumento de temperatura.

Um compósito possui uma resina de poliéster isoftálico como matriz e o outro utiliza uma resina fenólica. Antes da caracterização mecânica, análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar as temperaturas de início da degradação térmica. A partir dos resultados da análise térmica, foi escolhida uma temperatura de 250°C como a temperatura máxima a ser utilizada, como pode ser observado na Figura 11. As propriedades mecânicas dos dois compósitos foram analisadas através do teste de flexão de três pontos com 25 amostras de cada compósito. Os resultados mostram que o compósito com matriz de resina isoftálica perdeu sua integridade mecânica com o tempo de exposição à temperatura, enquanto o compósito com matriz fenólica manteve suas propriedades devido a sua estabilidade térmica [77].

Também foi observado que o comportamento da resina isoftálica, quando exposta a uma temperatura de 250 °C, foi resultado da degradação da matriz e à falha da matriz em transferir a carga para as fibras. Com isso, o compósito perdeu sua resistência mecânica mesmo no menor tempo de exposição de 30 min, mas não apresentou perda de rigidez, porque essa propriedade é principalmente governada pelas fibras [77].

Como pode ser observado, a análise da TGA é de extrema importância para o estudo de degradação térmica polimérica, a fim de determinar qual temperatura o material começa a degradar podendo assim escolher onde o mesmo se encaixa para cada aplicação [77].

Conclui-se que as variações térmicas produzem o aparecimento de tensões entre camadas, propiciando a formação de trincas, causando danos no material compósito polimérico.

2.2.3. Degradação por Radiação Ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta (UV) é outro fator importante que influencia o envelhecimento de compósitos. A radiação UV representa cerca de 5% do espectro solar e possui o comprimento de onda que varia entre 280 nm a 400 nm, e ela é responsável pela fotodegradação polimérica. A fotodegradação consiste na oxidação da cadeia macromolecular nos sítios mais suscetíveis ao ataque pelas radiações eletromagnéticas. Ou seja, vai ocorrer a ativação das macromoléculas pela absorção dos fótons emitidos pela radiação, que irá gerar radicais livres na

presença do oxigênio, induzindo a quebra das ligações da superfície e no interior do material [78][79].

A absorção da radiação ultravioleta, leva ao mecanismo da fotooxidação. A fotooxidação é decorrente da quebra das ligações covalentes dos polímeros, alterando sua estrutura química e, dependendo das condições ambientais, pode levar a cisão ou a reticulação de cadeias (formação de ligações cruzadas) com a formação de produtos de oxidação [80][81].

A cisão ocorre quando as ligações das cadeias moleculares do polímero são rompidas. Então, a massa molar do polímero será reduzida decorrente da separação dos segmentos da cadeia polimérica. Se a radiação UV estiver mais próxima a superfície do compósito, pode beneficiar a formação de ligações cruzadas na superfície do material polimérico, causando fragilidade e surgimento de microtrincas na superfície do material [81].

A fotooxidação irá começar na superfície dos materiais poliméricos e irá depender dos fatores intrínsecos e extrínsecos ao material, tais como sua morfologia, estrutura molecular, umidade, temperatura, comprimento de onda, local de exposição e a intensidade da radiação ultravioleta [79].

Quando os materiais poliméricos são expostos a radiação UV por um curto período de tempo, podem ser observadas alterações na morfologia da superfície. Se o tempo de exposição for maior vão ocorrer mudanças generalizadas no polímero. Portanto, a radiação UV irá influenciar na região superficial do material e devido a sua baixa energia, terá uma penetração muito pequena [82][83].

Shokrieh e Bayat *et. al* [84], investigaram o efeito da radiação ultravioleta nas propriedades da resina do compósito poliéster/vidro-E. A fotodegradação é um mecanismo de superfície e é restrito à degradação das propriedades mecânicas da resina, pois a fibra não é degradada por este efeito.

As amostras de resina poliéster utilizadas para o ensaio foram preparadas e ficou exposta a radiação UV em uma câmara de envelhecimento acelerado. Foram fabricados três conjuntos de amostras. Para obter propriedades mecânicas dependentes do tempo da resina poliéster sob radiação UV, as amostras foram irradiadas em três intervalos de tempo diferentes, equivalente a 3, 6 e 12 meses, usando uma câmara de exposição UV artificial [84].

As amostras foram testadas em tração e os resultados mostraram uma diminuição de até 15%, em média, na deformação, uma diminuição de até 30% na

resistência à tração e 18% de diminuição do módulo de tração após 100 h de exposição. Além disso, foram notadas mudanças significativas no módulo de cisalhamento e resistência do poliéster [84].

No geral, os efeitos da radiação ultravioleta nos materiais poliméricos podem resultar na quebra das ligações covalentes, levando ao desbotamento da cor, amarelecimento, perda de peso, rugosidade da superfície e deterioração das propriedades mecânicas [75].

2.3. Dutos de Aço

As tubulações metálicas são os meios mais eficientes e seguros para o transporte de petróleo, gás e recursos naturais a longa distância, transportando das fontes de produção para as plantas de processamento [85][86].

Os dutos usados são, normalmente, tubos de aço devido à sua alta resistência e baixo custo. Porém, os dutos de aço sofrem deterioração quando são colocados em ambientes severos. A deterioração pode ser na forma de corrosão interna e externa, rachaduras, desgastes, ruptura, fragmentação e amassamento que poderá ocasionar vazamentos dos fluidos. Os problemas mais comuns dos dutos de aço são corrosão e perda de metal [87][88].

A corrosão é um dos principais mecanismos de danos das tubulações metálicas, ocorrendo devido ao fluido e à atmosfera em contato com a tubulação, causando falhas nos oleodutos e sua reabilitação é um dos principais interesses dos pesquisadores em todo o mundo [89].

Os defeitos causados pela deterioração nos dutos, podem comprometer sua integridade estrutural. Com isso, é necessário realizar a recuperação e reforço nos dutos. Existem algumas maneiras de executar a reabilitação do duto: corte ou substituição da parte danificada, dupla calha soldada e dupla calha com enchimento. Porém, essas técnicas apresentam desvantagens como: parada operacional, risco de acidente e demora na preparação do reforço [90].

Como forma de reparo de dutos de aço, os materiais compósitos têm mostrado vantagens sobre outras técnicas, devido à simplicidade de aplicação, baixo custo, redução de tempo, resistência abrasiva, resistência mecânica, isolamento térmico e elétrico [90].

Além dos materiais compósitos serem utilizados como forma de reparo em dutos, eles também podem ser utilizados como forma de reforço, aumentando a vida útil dos oleodutos.

2.3.1. Reparo de Dutos com Materiais Compósitos

A melhor maneira para realizar o reparo de dutos de aço, é substituir a parte que foi danificada ou o duto por inteiro. No entanto, realizar a soldagem ou a fixação de dutos é uma atividade complexa. Por isso, ultimamente, os compósitos tem ganhado destaque em reparos de dutos metálicos, devido a maior simplicidade na realização do reparo sem comprometer as propriedades do duto [91].

Nos últimos anos, diversos estudos e análises experimentais foram realizados para analisar sistemas de reparos e para melhorar seu desempenho na aplicação em dutos [92].

O reparo de tubulações com material compósito tem como principais vantagens eliminação do uso da solda, continuidade na operação, fácil moldagem e ser realizada *in-loco* [93].

Geralmente, são utilizados dois tipos de sistemas de reparos: sistema flexível de *lay-up* úmido e sistema em camadas pré-curadas. Ambos os métodos de reparo envolvem o tubo, de forma flexível ou através de conexões coladas [94].

Os reparos realizados com materiais compostos são fabricados por diferentes empresas e institutos de pesquisa ao redor do mundo e possuem desempenho diferentes uns dos outros. O sistema de reparo de materiais compósitos é composto por três partes: (i) reforço de fibra de alta resistência; (ii) materiais adesivos com alta velocidade de cura e alta performance; e (iii) material de alta resistência à compressão para preenchimento de defeitos na tubulação como meio de transferência de carga [95].

2.3.1.1. Sistema em Camadas Pré-curadas

O sistema de reparo em camadas pré-curadas consiste em uma bobina pré-fabricada de material compósito reforçado com fibra, que pode ser envolvido firmemente em volta dos tubos. As camadas do envoltório são unidas por um adesivo entre camadas [86]. A área do defeito é, antes da aplicação da camada de compósito, preenchida com material de enchimento de alta resistência à compressão

para ajudar na transferência de carga. Este é um método apropriado para formas simples, como a seção reta de um duto, com superfícies regulares. O invólucro do compósito é pré-fabricado sob ambiente controlado, o que, geralmente, permite melhor controle de qualidade [95].

A colagem das camadas e a instalação são as principais desvantagens deste sistema de reparo. Também é limitado por sua utilização ser para seções retas do tubo e necessitar um espaço grande para realizar a aplicação das camadas no tubo defeituoso [91].

Alguns dos sistemas de camadas pré-curadas para realizar reparo em dutos que estão disponíveis comercialmente são: *Clock Spring*®, os sistemas *PermaWrap*™ e *WeldWrap*™. A Figura 12 representa os componentes do sistema de camada pré-curada comercialmente disponível, *Clock Spring*®. Este sistema consiste em: (1) estrutura composta de fibras de vidro e base polimérica, dispositivo unidirecional de alta resistência, (2) adesivo interlaminar (entre as lâminas de fibra) e (3) material de preenchimento com uma alta resistência à compressão, responsável pela transferência de carga para o compósito. Todos os três sistemas em camadas são feitos com fibra de vidro como reforço e alegam que podem reparar defeitos de até 80% de perda de metal [95]. A seguir é feita uma apresentação resumida das características de cada sistema:

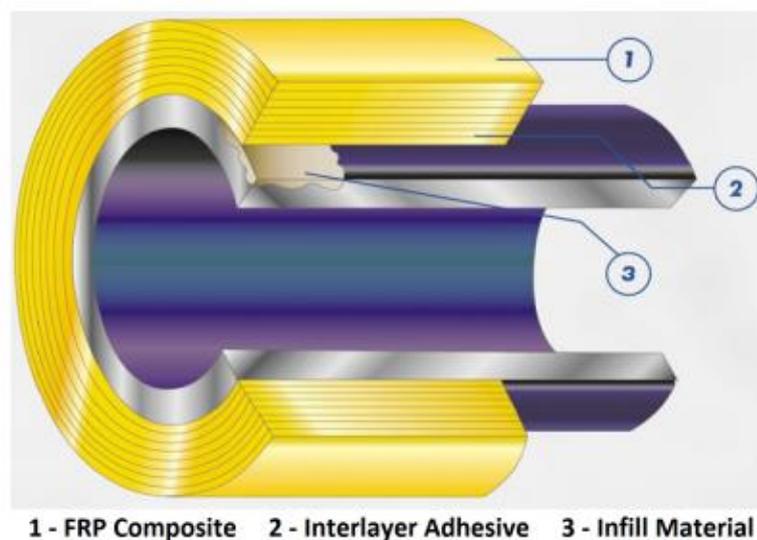


Figura 12 - Sistema *Clock Spring*® de reparo de compósito [95].

- *Clock Spring*® - O sistema *Clock Spring* foi projetado exclusivamente para tubulações de transmissão de alta pressão. É composto por uma bobina compósita de vidro unidirecional, material de enchimento e adesivo. Cada bobina é composta por 8 camadas, proporcionando um reparo com uma pressão de falha mais alta do que o tubo original. É projetado para reforçar estruturalmente e restaurar permanentemente as anomalias externas, podendo restaurar a resistência total de uma tubulação com até 80% de perda de parede. Esse sistema possui como algumas vantagens: instalação sem interromper as operações, melhora a segurança a curto e a longo prazo, sem riscos ambientais e sem trabalho pesado [96].

- *PermaWrap*™ - O sistema *PermaWrap* consiste em uma bobina rígida circular usada em conjunto com um adesivo, para restaurar a resistência circunferencial do tubo de aço. A chapa de compósito é impregnada com um polímero de alta resistência química, incorporado para garantir uma vedação mecânica no sistema. É considerado um reforço estrutural permanente de danos ou defeitos externos nos tubos com até 80% de perda de parede. É utilizado um selador para preencher todas as cavidades e vazios para garantir uma "transferência de carga" da superfície do tubo para sistema de reparo *PermaWrap*™ [97].

- *WeldWrap*™ - O sistema *WeldWrap* é o único sistema rígido de reparo de tubo composto de uma única unidade, projetado para reforçar defeitos na solda de circunferência, o que pode reduzir o tempo de reparo em quase 60% e economizar em custos de material [98].

2.3.1.2. Sistema de Lay-up Úmido Flexível

O reparo através do sistema flexível de *lay-up* úmido é utilizado em reparo em dutos de aço. Consiste na aplicação de bandagem flexível e é muito utilizada pela indústria de reparo de tubos tanto para casos de reparo *onshore* quanto para reparos *offshore* e pode ser utilizado em dutos com ângulos ou curvaturas [90].

A aplicação consiste em uma matriz de resina que, geralmente, não é curada durante a aplicação e, após a cura, desenvolve uma casca dura. Este sistema, é adequado para realizar reparos internos e externos, restabelecendo a resistência do tubo que foi perdida pela corrosão. Em condições subterrâneas é utilizado para

tubos sob pressão relativamente baixa e quando o reparo for subaquático, é utilizado para áreas rasas ou para baixas aplicações de pressão [91][99].

A instalação do sistema flexível de *lay-up* úmido, consiste: (1) limpar a seção danificada; (2) aplicar material de enchimento na seção danificada; (3) aplicar resina na superfície do tubo; (4) preparar bandagem compósita; e (5 e 6) envolver a seção a ser reparada com a bandagem compósita. A Figura 13 [95] ilustra as etapas de instalação [95].

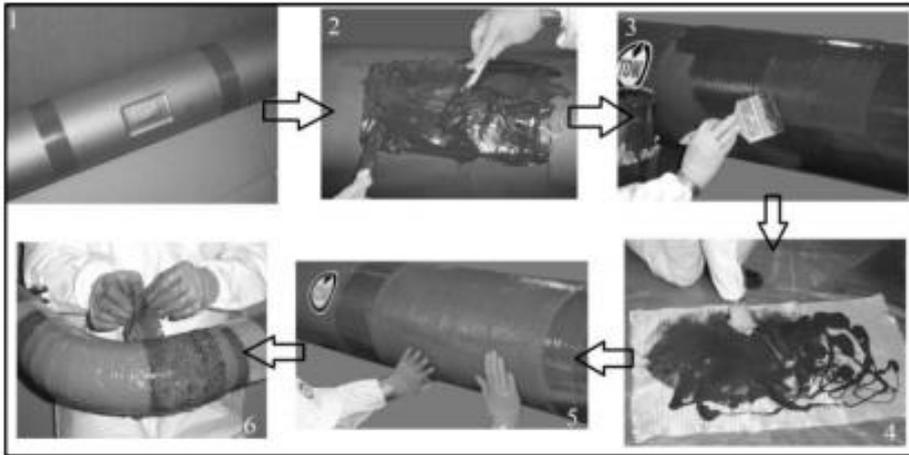


Figura 13 - Passo a passo da instalação do sistema flexível de *lay-up* úmido [95].

A cura *in-situ* da resina dificulta a instalação deste sistema especialmente em áreas com lençol freático elevado, levando assim à possibilidade de sub-cura e cura não uniforme. Isso pode causar redução na capacidade do adesivo para transferência de carga e, portanto, a resistência geral do reparo é comprometida. Além disso, a aplicação desse sistema em um espaço confinado, como o subterrâneo, é muito difícil. A contenção de pressão é outra falha deste sistema [95].

Alguns dos sistemas de *lay-up* úmido flexível para realizar reparo em dutos, que estão disponíveis comercialmente, são: *Aquawrap*®, Envoltório composto RES-Q, *Armor Plate*® e *StrongBack* [95].

- *Aquawrap*® - O sistema *Aquawrap*® é um sistema de reparo compósito de baixo custo usado para reparar e reforçar estruturas e tubulações. Este sistema está pronto para aplicação e a cura é realizada por meio de uma reação química com água aplicada em campo. Quando curado, se torna um material durável e de alta resistência. Algumas das vantagens são: baixo custo, simples e fácil de usar, curas em condições úmidas e subaquáticas, disponível em muitas larguras e

comprimentos diferentes, tempo de trabalho de 30 minutos e bom para instalações longas [100].

- **Envoltório composto RES-Q®** - O sistema RES-Q® pode ser utilizado para reparar tubulações danificadas, que podem ser internas ou externas. O invólucro é feito de um tecido de fibra de carbono de alta resistência combinado com uma resina epóxi que, quando aplicado ao tubo em serviço, fornece suporte estrutural nas direções circunferencial e axial. Ele pode ser aplicado na vertical ou na horizontal e é compatível com seções retas ou curvas, tornando-o eficaz para reparos complexos de defeitos de forma. Suas principais características são: capacidade de restauração do oleoduto mantendo a pressão de projeto sem desligamento ou desvio, projetado para ser facilmente instalado, não contém solventes voláteis [101].

- **Armor Plate®** - O sistema *Armor Plate* é um sistema de reparo compósito utilizado para reparar tubulações corroídas. Este sistema acomoda qualquer configuração de tamanho de tubo. É um sistema de disposição úmida que tem a vantagem de ser aplicado a uma variedade de configurações de tubos, como: dobras, conexões, tubos retos, cotovelos, *risers*, flanges, goivas, defeitos mecânicos, corrosão, e tubos de diâmetros pequenos a grandes. O sistema possui algumas vantagens como: reparar tubulações enquanto estiverem em serviço, adaptar-se a todas as configurações de tubulação, excelente uso em reparos em espaços confinados [102].

- **StrongBack** - O sistema *StrongBack* utiliza reforços de fibra de vidro impregnadas de resina epóxi e é ativado pela água. Este sistema pode ser aplicado debaixo d'água, pois têm a capacidade de deslocar a água das superfícies úmidas para fazer um envoltório permanente. A característica mais importante deste sistema de reparo é que ele usa um tecido de vidro biaxial, que funciona para fornecer reforço tanto na direção circunferencial quanto na transversal [103].

2.4. Juntas Coladas

A união de compósitos foi, inicialmente, realizada através do uso de parafusos ou rebites. Porém, com o passar dos anos diversos estudos começaram a mostrar diversas vantagens na utilização de juntas coladas. As principais vantagens

analisadas das juntas coladas é o fato delas possuírem poucos concentradores de tensões quando comparadas com as juntas ligadas por parafusos ou rebites. Além disso, destaca-se que os concentradores de tensões nas juntas coladas serão nas bordas do adesivo, porém com severidade muito menor [104].

As juntas coladas vêm sendo cada vez mais utilizadas em diversas aplicações industriais. Podem ser utilizadas no setor aeroespacial, ferroviário e de transporte *onshore* e *offshore*, sendo adequadas para unir diversos tipos de materiais, distribuindo a carga aplicada por toda área colada [105][106].

As principais características que tornam a utilização da junta colada atraente incluem: boa vedação, alta relação resistência-peso, baixa concentração de tensão, baixo custo, resistência à corrosão para casos de juntas de substratos incompatíveis e resistência à fadiga [106].

Devido a flexibilidade de diversos adesivos, materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica podem ser unidos, pois, o adesivo pode compensar a diferença [107].

A Figura 14 demonstra a distribuição de tensões em juntas de cisalhamento simples, comparando com o caso de utilização de fixadores mecânicos (rebites) [107].

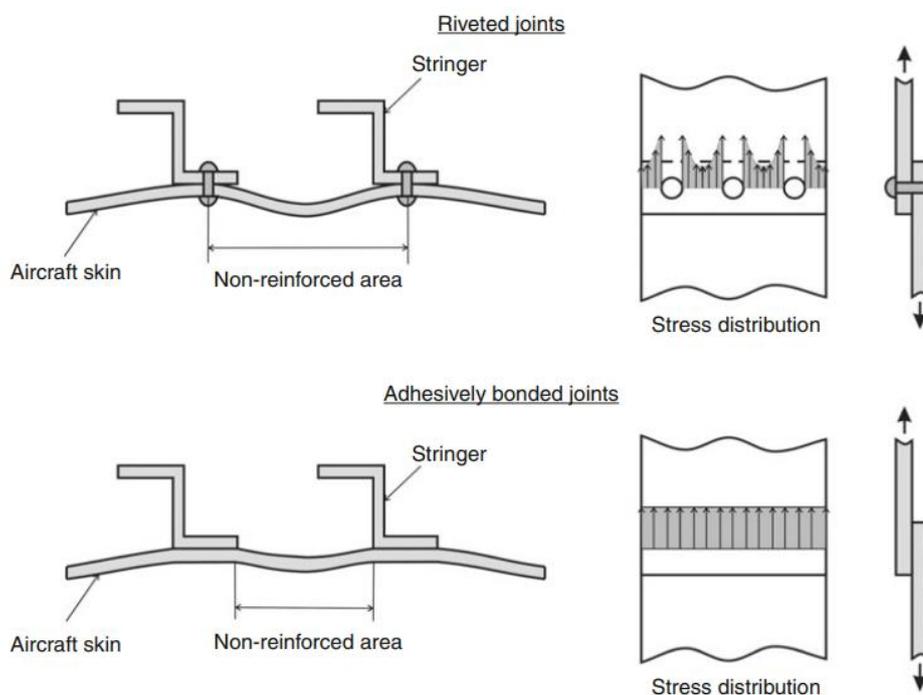


Figura 14 - Comparação da distribuição de tensão de juntas rebitadas em relação às juntas coladas [107].

Outros fatores a serem destacados em relação a utilização das juntas coladas em comparação com as juntas mecânicas são: o processo de fabricação necessitar de uma quantidade menor de etapas, as juntas coladas serem mais leves, terem maior resistência à penetração de umidade e maior resistência à tração, dentre outros fatores [108].

A utilização das juntas adesivas possui algumas desvantagens como: alguns adesivos precisam realizar a cura (endurecimento) e, para isso, é necessário a utilização da temperatura o que gera aumento no custo; geralmente a colagem não é instantânea, então, é preciso a utilização de ferramentas para manter os substratos em posição correta; é necessário realizar a preparação da superfície para que haja uma boa resistência interfacial obtendo uma junta durável [107].

Para que haja uma colagem adesiva bem-sucedida utilizando materiais compósitos poliméricos é necessário que as propriedades da superfície tenham alta energia livre de superfície (ELS). Se a energia livre de superfície do adesivo for menor que do aderente, haverá uma colagem bem sucedida. Porém, geralmente, a ELS dos adesivos é maior que a dos aderentes, sendo necessário realizar tratamentos (químico, térmico e mecânico) para modificar as superfícies [105].

A formação da junta colada é constituída por três estágios: No primeiro estágio, o adesivo se encontra no estado líquido podendo ser espalhado de maneira adequada sobre a superfície dos aderentes a serem colados, criando um contato molecular entre a superfície e o adesivo. No segundo estágio, o adesivo passa pelo processo de cura e endurece. No terceiro estágio, após a junta colada já estar rígida, deve-se entender que a capacidade das juntas de suportar cargas será afetada por alguns fatores, como geometria das juntas, ambiente no qual a junta está sendo aplicada e como as cargas estão sendo aplicadas [107].

No estudo de Rohem *et al.* [109] foi investigada a eficácia de um reparo de material compósito (epóxi-fibra de vidro) em dutos de aço. Dois tipos de defeitos foram fabricados no corpo de prova tubular original, sendo eles: defeito do Tipo A, no qual o substrato não está vazando e não se espera que vaze durante a vida útil do sistema de reparo, necessitando apenas de reforço estrutural e o defeito do Tipo B, no qual o substrato requer reforço estrutural e vedação de defeitos nas paredes (vazamentos). A avaliação do desempenho do tubo reparado foi realizada por meio de testes hidrostáticos [109].

No defeito do Tipo A as amostras do tubo foram preparadas pela usinagem do defeito no tubo para simular uma perda de espessura da parede externa de 80%. Para reparar o duto, foi aplicado a adesivo na área do defeito e em seguida o laminado compósito envolveu o duto. Após o teste de pressão hidrostática os autores relataram que os resultados mostraram que o sistema de reparo sustentou a pressão do projeto original [109].

No defeito Tipo B, as amostras foram preparadas para representar um orifício circular no duto. Para isso, o duto foi perfurado na espessura da parede com diferentes tamanhos de orifícios: 10 mm, 15 mm e 20 mm. Foi aplicado um reparo laminado para recuperar a integridade estrutural do tubo. A Figura 15, mostra resultados do teste de pressão hidrostática das amostras com defeitos de diferentes tamanhos de orifícios [109].

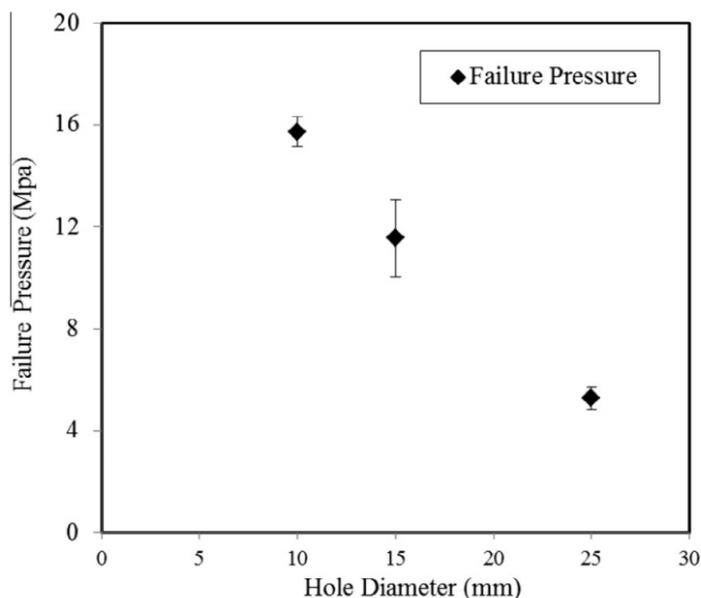


Figura 15 – Pressão de falha medida do teste hidrostático das amostras com defeito do tipo B com tamanho dos orifícios de 10 mm, 15 mm e 25 m [109].

Na Figura 15, cada ponto representa um valor médio de pressão de falha e os autores relataram que a pressão de falha mais alta foi sustentada pela amostra com defeito de menor tamanho [109].

Como conclusão, os autores relataram que o desempenho do tubo reparado usando o compósito foi satisfatório em ambos os tipos de defeito e que os materiais compósitos são uma ferramenta viável para reparar o tubo de aço danificado e podem sustentar a pressão máxima possível sem falhar [109].

2.4.1. Adesão e Adesivos

A adesão é definida segundo a norma ASTM D907 como "o estado em que duas superfícies são mantidas juntas por forças interfaciais que consistem em forças de valência ou ações de intertravamento ou ambas", ou seja, é a atração entre duas substâncias resultantes das forças que se estabelecem entre elas. Adesivo é a “substância capaz de reter materiais juntos pela superfície de contato” [110].

O substrato ou aderente é o material a ser ligado, unido [107][111].

Interfase é uma fina região entre o adesivo e o aderente. A interfase tem características químicas e físicas diferentes daquelas do adesivo ou aderente [107][111].

Interface é a região de contato entre as superfícies dos materiais. A interface está contida na interfase. A interface também é denominada por camada limite [107][111].

A junta é toda a parte formada pelos aderentes, o adesivo, as interfases e interfaces a ela associadas [107][111].

2.4.1.1. Adesivo

Adesivo é uma mistura em um estado líquido ou semilíquido aplicado às superfícies de materiais com a finalidade de uni-los de forma permanente ou temporária. O processo de ligação adesiva equilibra as duas forças: a força adesiva e a força coesiva, pela qual o adesivo se liga a ambos os substratos a serem unidos. Na Figura 16 é possível observar de maneira simples o mecanismo básico de um processo de colagem por adesivo. Os adesivos podem ser usados para unir metais, plásticos, cerâmica, cortiça, borracha e combinações de materiais [105][112].

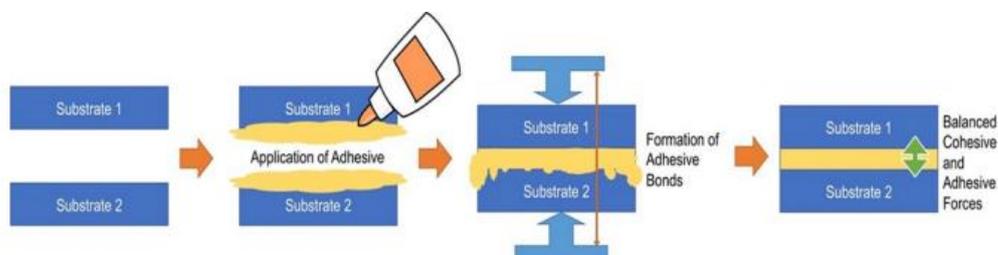


Figura 16 - Processo de colagem adesiva [112].

O processo de cura dos adesivos ocorre pela evaporação do solvente ou por reações químicas que ocorrem entre dois ou mais constituintes. Os adesivos podem ser classificados em termoplásticos e termofixos [105].

Os adesivos termofixos não se fundem quando o material é aquecido, mas se tornam emborrachados e perdem sua resistência. Os adesivos termofixos mais conhecidos são os epóxis [105].

As características mais importantes de um bom adesivo para ligação de metal podem ser apresentadas sinteticamente como segue [113]:

- Baixa viscosidade para facilitar o umedecimento da superfície;
- Energia de superfície livre relativamente baixa;
- Presença de vários grupos funcionais na estrutura química do adesivo, ampliando a aplicabilidade do adesivo e permitindo a formação de ligações químicas;
- Baixa contração na cura.

Um bom adesivo para ligação metálica deve conter diversos grupos funcionais. Sua estrutura química deve conferir alta resistência coesiva, bem como elasticidade para garantir boas propriedades de amortecimento e capacidade de “absorver” cargas. Grupos funcionais exercem um papel altamente significativo na estrutura química dos adesivos. Eles permitem a formação de ligações químicas entre o adesivo e o substrato e determinam alta resistência da junta [113].

Quando deseja-se unir materiais compósitos em aplicações de alta confiabilidade, usam-se os chamados adesivos estruturais. Esses adesivos recebem esse nome, pois possuem uma excelente capacidade de suportar cargas elevadas. Os materiais poliméricos são muito utilizados como adesivos estruturais, sendo os mais comuns os epóxis, fenólicos, poliuretano e silicones [114].

Os principais fatores que se deve levar em consideração na escolha de um adesivo em um compósito é o tipo de compósito no qual pretende-se realizar a colagem, pois o compósito deve ser quimicamente compatível como o adesivo. Além disso, deve-se considerar onde o compósito será aplicado, pois o ambiente pode prejudicar na resistência do adesivo devido a diversos fatores como temperatura, umidade, exposição à radiação, dentre outros fatores [104].

Após a escolha do adesivo correto, deve-se levar em considerações alguns fatores na hora de aplicá-lo, como a limpeza da superfície no qual pretende-se

realizar a colagem, boa concepção da junta e a escolha correta do processo de colagem que será utilizado [104].

Os adesivos devem possuir boa resistência ao cisalhamento e boa resistência à compressão. Em geral, entretanto, possuem como principal desvantagem a baixa resistência ao arrancamento. Com isso, a geometria da junta é um fator extremamente importante, pois quanto maior for a complexidade da geometria da junta, menor será a resistência em relação as tensões normais aplicadas e, conseqüentemente, menor será a resistência da junta [105].

2.4.1.2. Adesão

A adesão entre o adesivo líquido e o substrato sólido pode ser explicada por quatro mecanismos principais [112][113]:

- Teoria de intertravamento mecânico, na qual o adesivo atua em pequenos poros do substrato;
- Teoria de adsorção, na qual atuam as forças de van der Waals que se desenvolvem entre as moléculas;
- Teoria da difusão, a adesão ocorre pela interdifusão na interface de dois materiais;
- Teoria eletrônica (eletrostática), as duas superfícies, adesivo e substrato, são unidas através de forças de atração, onde uma superfície encontra-se com carga positiva e a outra superfície encontra-se com carga negativa.

A teoria do intertravamento mecânico propõe que a adesão mecânica ocorre nas irregularidades da superfície do substrato, ou seja, quando o adesivo líquido penetra nas irregularidades, poros, orifícios da superfície do substrato. Os métodos de pré-tratamento aplicados em uma superfície aumentam a adesão, pois resultam em uma superfície rugosa, podendo melhorar a força de adesão no intertravamento mecânico. A rugosidade e a porosidade dos substratos são, geralmente, fatores pertinentes somente quando a molhabilidade do adesivo é suficiente. Caso contrário, pode impedir a formação de ligações adesivas adequadas. Então, para se obter uma forte adesão, não basta o adesivo apenas umedecer o substrato, também é preciso que o adesivo possua características reológicas adequadas para penetrar nos poros em um tempo adequado. A baixa viscosidade do adesivo promove maior resistência interfacial devido à sua penetração mais rápida e completa nos microvazios e poros. O intertravamento mecânico pode ser efetivamente aplicado

quando os substratos são impermeáveis ao adesivo e a superfície do substrato é suficientemente áspera [105][113].

A teoria de adsorção propõe que a adesão ocorre devido ao contato íntimo das superfícies do adesivo com a do substrato, fazendo com que ocorram interações das forças interatômicas e intermoleculares entre os átomos e as moléculas. Essas forças incluem as forças de Van der Waals, as ligações de hidrogênio, as interações covalentes, iônicas, metálicas e doador-aceitador [105][113].

A teoria da difusão propõe que a adesão ocorre através da difusão mútua das macromoléculas através da interface, gerando a interfase. Se a difusão ocorrer em dois polímeros idênticos, é considerado autoadesão. Se a difusão ocorrer na interface entre as macromoléculas de dois materiais poliméricos, é considerado interdifusão. De acordo com a teoria da difusão, tanto o adesivo quanto o substrato devem ser polímeros, que são mutuamente miscíveis e compatíveis [105][113].

A teoria da atração eletrostática propõe que a adesão ocorre quando ocorrem forças de atração entre duas superfícies carregadas, uma com carga positiva e a outra superfície uma carga negativa. Ou seja, ocorre transferência de elétrons entre o adesivo e o substrato, resultando na criação de uma camada elétrica dupla na interface. Essas forças eletrostáticas na interface são responsáveis pela resistência à separação do adesivo e do substrato [105][113].

Os principais critérios para obter uma boa ligação adesiva são a molhabilidade da superfície e a cura do adesivo. As variáveis importantes para a aplicação e distribuição do adesivo no substrato são o ângulo de contato, a viscosidade do adesivo e a resistência química do substrato ao adesivo [112].

2.4.2. Molhabilidade e Energia Superficial Livre

As interações interfaciais são um fator importante na adesão. Durante a adesão líquido-sólido, geralmente, há três interfaces envolvidas: a interface sólido-gás, a interface líquido-gás e a interface sólido-líquido. A capacidade de um líquido molhar uma superfície pode ser descrita em função da energia livre de superfície, existente nas interfaces [115].

Qualquer superfície aderente tem energia livre de superfície, ou seja, excesso de energia na superfície que aparece como resultado do desequilíbrio entre as forças moleculares. Este efeito também pode ser definido como a energia

necessária para formar uma unidade de área de uma nova superfície. A energia livre de superfície é expressa por unidade de área [113].

Quando se adiciona um líquido em uma superfície sólida, podem ocorrer dois fenômenos: o líquido pode se contrair, formando uma gota esférica ou se espalhar pela superfície com uma boa molhabilidade. Líquidos com fortes ligações coesivas e forças de adesão mais fracas tendem a formar gotas em contato com outro material. Líquidos com ligações coesivas fracas e forte atração por outro material tendem a se espalhar pelo material [115][116].

O ângulo de contato formado entre a superfície sólida e o líquido indica o grau de interação entre essas duas substâncias, sendo que a magnitude do ângulo depende do tipo de superfície sólida e do tipo de líquido. Uma forma de quantificar a característica da molhabilidade da superfície de um líquido é medir o ângulo de contato de uma gota de líquido colocada na superfície de um substrato [116][117].

A formação de uma gota de líquido na superfície sólida pode ser descrita pelo ângulo de equilíbrio θ , que interpreta o equilíbrio de forças no contato entre as três fases do material. A relação entre as energias livres da superfície é representada pela equação de Young [118] e pela Figura 17:

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

Onde:

γ_{SV} é a energia livre de superfície de um substrato sólido e o vapor (J/m^2)

γ_{LS} é a energia livre de superfície entre líquido e o sólido (J/m^2)

γ_{LV} é a energia livre interfacial entre o vapor e o líquido (J/m^2)

θ é o ângulo de contato entre a interface sólido-líquido, Figura 17 [104].

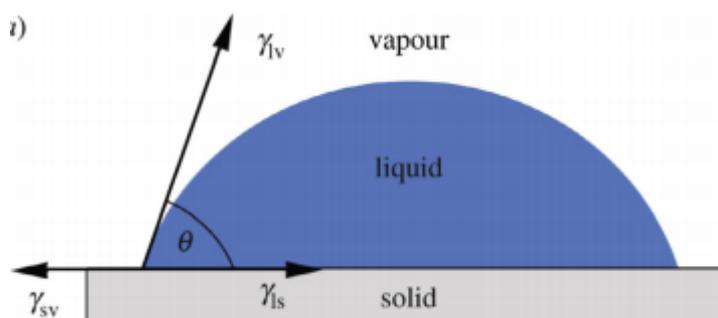


Figura 17 - Ângulo de contato em uma superfície sólida [119].

Como já dito anteriormente, a força de adesão é influenciada pela capacidade do líquido se espalhar na superfície sólida. Então, para que a molhabilidade ocorra espontaneamente, a próxima condição deve ser aplicada [113]:

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (6)$$

As superfícies são sempre regiões de maior energia. A natureza tende a buscar um estado mínimo de energia. Um exemplo claro, é uma gota de água que tende a ficar na forma esférica, pois será a forma geométrica com menor área superficial e, conseqüentemente, menor energia. A condição da Equação 6 deve ser obedecida, pois para se ter molhabilidade perfeita o ângulo de contato deve tender a zero. Com isso, a energia da interface sólido-vapor (γ_{SV}), precisa ser maior que a somas das energias livre de superfície da interface sólido-líquido (γ_{SL}) e da energia livre interfacial líquido-vapor (γ_{LV}) [113].

Se o valor de γ_{SL} não for significativo, este critério pode ser simplificado:

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{LV} \quad (7)$$

Uma molhabilidade ruim, diminui a área de contato entre o substrato e o adesivo e, conseqüentemente, a resistência da junta adesiva diminui [113].

A molhabilidade de forma espontânea é um caso ideal, mas não é possível que ocorra com todos os polímeros. A tendência de uma gota se espalhar sobre uma superfície sólida plana é maior à medida que o ângulo de contato diminui. Assim, o ângulo de contato fornece uma medida inversa de molhabilidade, conforme mostrado na Tabela 3 [105].

Tabela 3 - Relação do ângulo de contato com a molhabilidade [105].

Ângulo de contato	Grau de molhamento	Força de Interação sólido-líquido	Força de Interação líquido-líquido
$\theta = 0^\circ$	Umedecimento perfeito	Forte	Fraco
$0 < \theta < 90^\circ$	Alta molhabilidade	Forte	Forte
		Fraco	Fraco
$90^\circ \leq \theta < 180^\circ$	Baixa molhabilidade	Fraco	Forte
$\theta = 180^\circ$	Perfeito para não molhar	Fraco	Forte

O valor de θ pode variar de 0° a 180° , então o $\cos \theta$ varia de 1 a -1. Quando o ângulo de contato se aproxima de 0° , considera-se que o líquido tem um

espalhamento perfeito (molhabilidade completa). Sendo assim, a superfície do substrato sólido tem uma energia de superfície muito maior do que o líquido e $\cos \theta \approx 1$. Quando o ângulo de contato se aproxima de 180° , considera-se que o líquido não consegue se espalhar na superfície (molhabilidade incompleta). Sendo assim, o sólido tem uma energia de superfície muito mais baixa do que o líquido, e $\cos \theta \approx -1$. Quando o ângulo de contato se aproxima de 90° , considera-se que o líquido não se espalha de maneira adequada na superfície (molhabilidade ruim) [113].

Na Figura 18 é possível observar a espalhamento do líquido na superfície conforme o ângulo de contato [120].

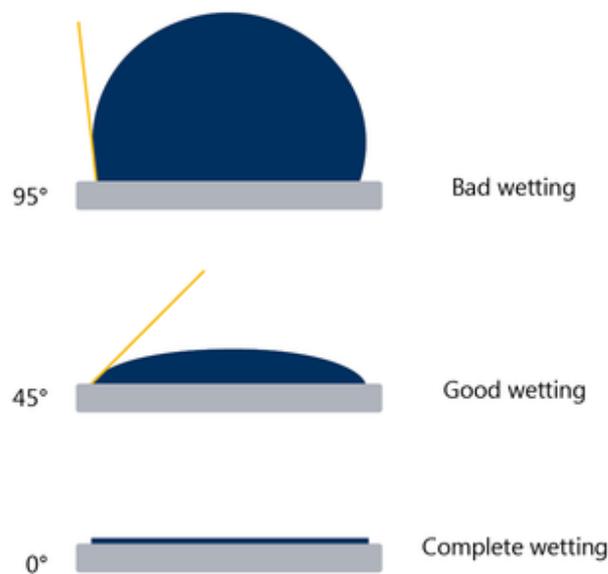


Figura 18 - Representação da gota de líquido na superfície sólida [120].

Para compreender o trabalho de adesão, é fundamental o entendimento sobre as energias de superfície, pois as falhas da ligação adesiva também estão associadas as energias livres da superfície. O termo de energia livre de superfície pode ser o trabalho de adesão (W_a) ou o trabalho de coesão (W_c), dependendo se a falha é adesiva ou coesiva. Eles são definidos da seguinte forma [105][113][118]:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (9)$$

$$W_c = 2\gamma_{SV} \quad (10)$$

Através da Equação de Young (equação 5) e realizando as operações matemáticas necessárias, obtém-se a seguinte equação:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (11)$$

W_a é o trabalho de adesão sólido-líquido, sendo utilizado para expressar a força da interação entre as fases líquida e sólida. W_c é o trabalho de coesão, que expressa a medida da força das interações moleculares dentro do líquido.

A ilustração das forças adesivas e coesivas é demonstrada na Figura 19 [121].

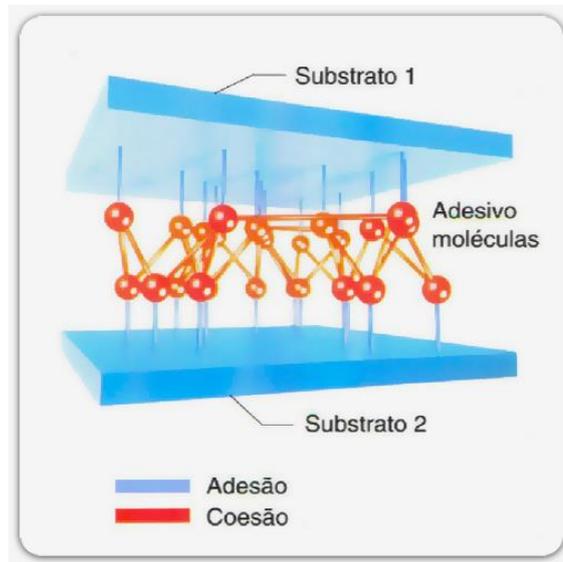


Figura 19 - Ilustração da força adesiva e coesiva na camada adesiva [121].

Como já visto, se a tensão superficial do líquido for baixa e a energia superficial do substrato for alta, será favorecida a molhabilidade. Por exemplo, os polímeros que possuem uma baixa energia superficial e os substratos metálicos que possuem alta energia superficial possuem uma excelente molhabilidade, como pode ser observado na Figura 20 [116].

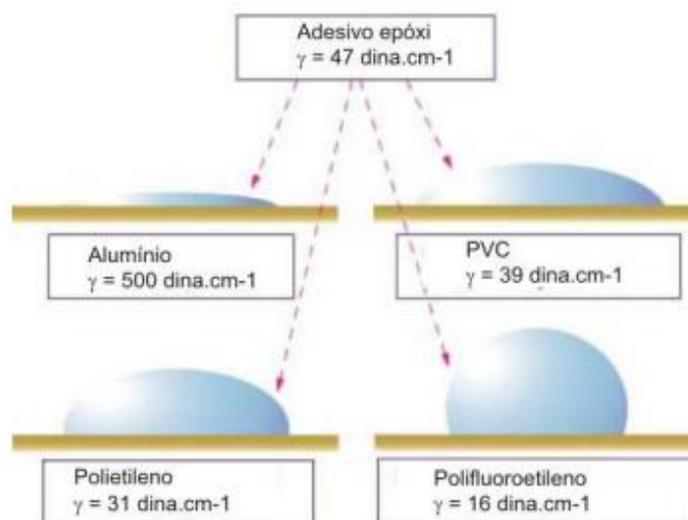


Figura 20 - Molhabilidade do adesivo epóxi em diferentes superfícies [116].

2.4.3. Tratamento Superficial

As ligações adesivas dependem da química da interface e, portanto, o controle da química da superfície é fundamental para a qualidade da ligação. Assim, a etapa mais importante na ligação adesiva é a modificação da superfície, que não apenas previne ou remove contaminantes que podem afetar adversamente a ligação, mas também ajuda na criação de locais quimicamente ativos na superfície aumentando a resistência da ligação [122][123].

O tratamento superficial é realizado em juntas adesivas para que a junção do adesivo com o substrato ocorra de maneira adequada, obtendo a molhabilidade máxima da superfície do adesivo, gerando uma junta estável. Na maioria das vezes a união do metal com o adesivo líquido polimérico sem o tratamento superficial não é viável devido as diferenças nas estruturas químicas, o que levaria a uma fraca adesão [124].

A molhabilidade da superfície dependerá da energia livre da superfície e da rugosidade da superfície. Quanto mais a superfície colada participa do processo adesivo, maior é a resistência da junta colada [113].

A cobertura da superfície aderente pelo adesivo dependerá da viscosidade, da limpeza da superfície e da rugosidade da superfície. A aplicação do adesivo deve ser lenta para permitir o preenchimento adequado das rugosidades da superfície [9].

Em suma, para que se obtenha um tratamento superficial adequado da superfície dos metais as seguintes etapas devem ser realizadas [125][126]:

- Remover contaminantes da superfície;
- Ter uma superfície quimicamente ativa para permitir a formação de ligações químicas entre o adesivo e os aderentes;
- Modificar a superfície por um processo químico para produzir uma interface resistente à hidratação [125][126]:

Realizando essas etapas deve-se produzir uma superfície áspera, livre de contaminantes na superfície e estável, que tenha uma composição química favorável.

Vários métodos convencionais têm sido usados para modificar superfícies. Os diferentes métodos de tratamento são [105][127]: tratamento químico, tratamento térmico e tratamento mecânico.

O tratamento químico tem como objetivo alterar a superfície do material, como por exemplo, a rugosidade. Através do tratamento químico altamente oxidativo a superfície polimérica pode ser alterada. Essa modificação altera as características de molhabilidade [105].

O tratamento térmico desempenha um papel importante na modificação da natureza e concentração dos grupos funcionais de superfície nos polímeros. Ele oxida a superfície dos polímeros pela introdução de grupos polares, como carbonila, carboxila ou amida, e também utiliza um mecanismo de radical livre acompanhado por cisão da cadeia e algumas ligações cruzadas, o que ajuda a melhorar a molhabilidade da superfície [105][128].

O tratamento de abrasão mecânica gera uma melhoria na adesão de superfícies. Ele consiste no impacto de partículas abrasivas na superfície, aumentando a rugosidade da superfície e, conseqüentemente, aumentando a capacidade de intertravamento [105][129][130].

2.4.4. Promotor de Adesão Silano

Os promotores de adesão, também conhecidos como agentes de acoplamento, são produtos químicos cuja função é aumentar a adesão entre um polímero orgânico e uma superfície inorgânica, atuando na interface entre esses materiais distintos. Como materiais orgânicos e inorgânicos apresentam diferenças significativas em termos de compatibilidade, reatividade química, propriedades de superfície e coeficiente de expansão térmica, estabelecer uma ligação adesiva forte entre eles é um desafio complexo. Um promotor de adesão ideal atua na região interfacial orgânica/inorgânica, promovendo a união química e física desses materiais, resultando em uma estrutura de ligação coesa e robusta [131][132][133][134].

Um dos métodos frequentemente empregados para reforçar a adesão interfacial é a utilização de agentes de acoplamento silano. Esses agentes promovem ligações químicas e aumentam a força de adesão. O agente de acoplamento age como uma ponte molecular entre o substrato e a matriz, podendo criar ligações covalentes ou interações físicas com ambos os lados, aumentando, assim, a força de adesão. O tratamento com agente de acoplamento silano é

amplamente empregado devido ao seu desempenho eficaz na promoção da força de adesão [132][133][134].

Esses agentes de acoplamento não só afetam as propriedades físicas e químicas na interface, mas também protegem a interface/junta contra fatores externos, como calor e umidade. O agente de acoplamento à base de silano, tem uma estrutura geral de quatro substituintes ligados a um único átomo de silício em seu estado mais estável, agindo como uma ponte molecular para fortalecer a adesão [132].

A molécula de silano, com sua reatividade orgânica e inorgânica, é essencial para a eficácia dos agentes de acoplamento. Atuando na interface entre substratos inorgânicos e orgânicos, esses agentes criam uma conexão molecular que melhora a aderência. Isso é crucial, já que a interação entre polímeros e substratos inorgânicos envolve fatores complexos, incluindo adesão e resistência. A migração de água pode prejudicar as ligações adesivas, mas os agentes de acoplamento impedem isso e reforçam a ligação, resistindo inclusive a ambientes hostis [132][135].

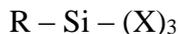
Quando o agente de acoplamento à base de silano se liga a uma superfície inorgânica, essa superfície assume características da química e reatividade do agente. Esse processo ocorre rapidamente e é influenciado pela estrutura química do grupo orgânico no agente. No contexto de um polímero termofixo, a reatividade do agente de acoplamento deve coincidir com a do polímero para obter uma ligação forte [132].

Os agentes de acoplamento à base de silano são especialmente bem avaliados pela sua capacidade de resistir à umidade e manter a adesão. A "resistência úmida", medida da ligação entre substrato inorgânico e polímero em condições úmidas, é um critério chave para sua eficácia. Em suma, esses agentes funcionam como pontes moleculares, estabelecendo ligações químicas primárias e protegendo as interfaces, mesmo em ambientes desafiadores [132].

Os organossilanos, como já dito, desempenham o papel de "conectores moleculares" utilizados como iniciadores e facilitadores de união para revestimentos e adesivos. A introdução de um composto silano na interface resulta em uma ligação forte e resistente, pois estabelece uma ligação primária entre a superfície inorgânica e o polímero orgânico, resultando em aderência superior tanto

em ambientes úmidos quanto secos; o que leva à criação de uma barreira que impede a infiltração de umidade através da interface [134].

Os compostos organossilanos apresentam tipicamente a seguinte estrutura [134]:



O elemento central da molécula de organossilano é o silício (Si). Além disso, a estrutura do organossilano inclui um grupo organofuncional (R) e um segundo grupo funcional (X).

X é um grupo hidrolisável, frequentemente representado por alcoxi, como metoxi ou etoxi. Quando entra em contato com a água, este grupo reage, gerando grupos silanol (Si-OH). Os silanóis formados têm a capacidade de reagir entre si, resultando em variações oligoméricas. Essas distintas formas de silanol são capazes de interagir com superfícies ativas contendo grupos hidroxila. Isso culmina na formação de ligações oxânicas com o substrato inorgânico (Si-O-Metal) [134].

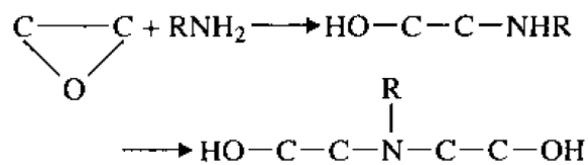
R é um grupo organofuncional não hidrolisável, podendo ser exemplificado por vinil, amino, cloro, epóxi, mercapto, entre outros. Esses grupos proporcionam a compatibilidade orgânica essencial para a co-reação do organossilano com os grupos funcionais presentes no polímero do revestimento ou adesivo. Essa interação resulta na formação de ligações que, ao menos em teoria, apresentam excelente resistência à água [134].

Geralmente, a deposição úmida dos silanos passa por três etapas do processo. A primeira etapa é a hidrólise do silano em solução aquosa, gerando grupos silanol ativos (Si-OH). Esses grupos silanol são, então, aplicados na superfície do aço, onde reagem com os grupos hidroxila do metal. Isso resulta na formação de ligações por meio de pontes de hidrogênio, conectando o silano ao substrato [131][133].

A etapa seguinte envolve a silanização do substrato. Nessa fase, ocorre a formação de ligações covalentes metal-siloxano (Si-OM) na interface. Essas ligações contribuem para fortalecer a ligação entre o silano e o metal. Simultaneamente, uma rede de siloxano (Si-O-Si) começa a se desenvolver dentro do filme, proporcionando maior estabilidade e coesão ao revestimento [131][133].

A etapa final desse processo é a cura térmica do substrato silanizado. Durante essa etapa, ocorre uma reação de acoplamento que passa por várias etapas. Inicialmente, inicia-se a fisissorção, seguindo para a formação de ligações de

(e) Reação com o polímero:



Em síntese, os promotores de adesão silano desempenham um papel fundamental na união entre materiais orgânicos e inorgânicos. Eles não apenas melhoram a adesão, mas também protegem as interfaces contra fatores adversos, contribuindo para a durabilidade e desempenho dos produtos finais em uma variedade de aplicações industriais.

Dawood [136] verificou que o uso do agente de acoplamento silano para o pré-tratamento da superfície do aço melhorou a durabilidade da ligação. Os resultados da pesquisa indicaram que as amostras que não possuíam silano, apresentaram 60% de degradação da resistência e que o uso do silano aumentou a durabilidade da zona interfacial entre o aço e o adesivo, não tendo degradação com 6 meses de envelhecimento. Estudos semelhantes foram descritos por Heshmati [137].

Del Real [138] também verificou que o uso do tratamento com silano proporcionou uma ligeira melhora no comportamento dos compostos CFRP/epóxi jateados com granalha. Os tratamentos de silano aumentaram a energia de fratura e melhoram a durabilidade das juntas.

Yu *et al.* [139] realizaram um estudo experimental sobre o comportamento interfacial de juntas duplas de aço/CFRP submetidas a névoa salina a temperatura de 35°C e concluíram que o tratamento com silano ajudou a melhorar tanto a resistência de ligação quanto a rigidez das juntas de aço/CFRP.

Petrie *et al.* [140] descreveram que a adição de silano na interface resulta na melhora da resistência de ligação e várias teorias foram abordadas para explicar os mecanismos pelos quais os silanos melhoram a força e a resistência à umidade. Também foi relatado que o uso do silano melhora a força de ligação inicial e estabiliza a superfície para aumentar a durabilidade e permanência de juntas coladas em ambiente úmido.

Bera *et al.* [141] estudaram a adesão dos revestimentos híbridos de epóxi-silano com aço galvanizado. O agente acoplante silano foi utilizado em três

concentrações diferentes no polímero epóxi para avaliar o efeito da concentração na adesão. Foi relatado que houve uma melhoria significativa na força de adesão quando a concentração de silano aumentou de 1% em peso para 3% em peso. Porém, quando teve um aumento da concentração de silano para 5%, houve queda da força de adesão.

Ramezanzadeh *et al.* [142] estudaram a força de adesão do revestimento à base de epóxi em aço de baixo carbono, que foi tratado por várias misturas de silanos de 3-aminopropiltrióxissilano (APS) e tetraetilortossilicato (TEOS). Ensaios de *pull-off* e névoa salina (300h) foram realizados nessas amostras para investigar os efeitos do tratamento de superfície nas propriedades de adesão e proteção contra corrosão do revestimento epóxi. A mistura de silanos melhorou as propriedades de adesão do revestimento epóxi no substrato de aço.

Ghosh *et al.* [143] estudaram a força de adesão em aço inoxidável/epóxi com várias condições de deposição química úmida de silano γ -aminopropiltrióxissilano (APS). Foi utilizado o teste de *pull-off*, para determinar a resistência interfacial de placas de aço com tratamento superficial em contato com a resina epóxi. Foi relatado que a resistência adesiva aumentou de 30 MPa para 60 MPa à medida que o tempo de imersão aumentou de 1s para 30s.

Bajat *et al.* [144], avaliaram uma superfície de alumínio pré-tratada com uma solução alcalina e verificaram que houve um aumento na força de aderência úmida do revestimento epóxi, quando a superfície foi tratada com viniltrióxissilano (VTES) em uma solução de NaCl a 3%. Os resultados dos testes demonstraram que a força de aderência atingiu 1,46 MPa, representando um aumento de 30% em comparação com a superfície de alumínio sem tratamento ao revestimento epóxi. Através de análises de XPS, foi confirmada a presença de ligações Si–O–Si e Si–O–Al no revestimento VTES.

2.4.5. Tipos de Juntas Coladas

As juntas coladas podem ser classificadas de diversas maneiras, devido a sua capacidade de suportar diferentes tipos de carga. As principais juntas coladas são as juntas sobrepostas simples (*Single Lap Joint*), juntas sobrepostas duplas (*Double Lap*), juntas sobrepostas em rampa e juntas sobrepostas em escada, como pode ser observado na Figura 21 [145].

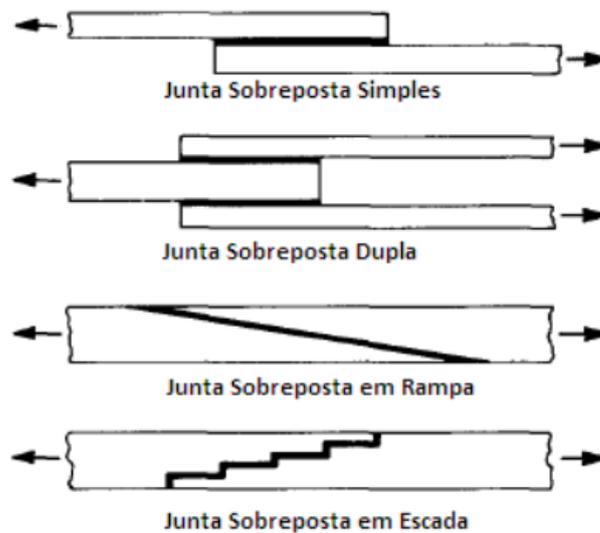


Figura 21 - Tipos de Juntas [130].

As juntas de sobreposição dupla possuem maior resistência quando comparadas com as juntas de sobreposição simples. Porém, destaca-se que sua fabricação é complexa comparadas com as juntas de sobreposição simples [146].

Santos [147] realizou um trabalho onde teve como objetivo analisar a resistência das juntas sobrepostas duplas. O autor utilizou três tipos de adesivos variando algumas propriedades, como ductilidade e comportamento mecânico, utilizando um adesivo frágil (*Araldite® AV138*), um adesivo com alta ductilidade (*Sikaforce® 7888*) e um adesivo com ductilidade moderada (*Araldite® 2015*) [147].

O autor concluiu que o aumento da força máxima varia com o comprimento de sobreposição e o tipo de adesivo utilizado. Foi verificado que a maior variação entre força máxima e o comprimento de sobreposição ocorreu nas juntas que possuíam adesivos mais dúcteis devido a sua maior capacidade de suportar grandes deformações. Já para o adesivo frágil, o aumento da força máxima é diminuído, devido a sua fragilidade [147].

Destaca-se que no estudo de Santos foi notado que para valores de comprimento de sobreposição pequenos, a distribuição de tensões se torna praticamente constante em toda a camada adesiva, fazendo com que os adesivos frágil e dúctil apresentassem resistência parecida [147].

2.4.5.1. Falhas em Juntas Coladas

A finalidade de se obter uma ligação de adesão eficiente é a transmissão de carga entre os dois componentes ligados para manter sua integridade estrutural em solicitações estáticas e dinâmicas, além de condições ambientais adversas (umidade e temperatura) [148].

Os modos de falha são determinados pela qualidade da ligação em cada interface, geometria da amostra e carregamento. Em juntas adesivas compostas de FRP (polímero reforçado com fibra) de acordo com a norma ASTM D5573, existem sete modos de falha típicos. São eles [149]:

- (a) falha adesiva, ruptura da união adesiva na qual a separação ocorre na interface entre o adesivo e o aderente;
- (b) falha coesiva, ruptura da união adesiva na qual a separação ocorre no adesivo;
- (c) falha coesiva de camada fina, ruptura da união adesiva na qual a separação ocorre no adesivo, porém muito próximo a interface adesivo/aderente;
- (d) falha de rompimento da fibra, ruptura no aderente com ruptura de camada de fibra;
- (e) falha rompimento leve da fibra, ruptura exclusivamente da matriz na primeira camada do aderente;
- (f) falha por rompimento no substrato, ruptura do aderente no corpo de prova fora da região colada;
- (g) falha mista, combinação de mais de um tipo de falha.

Esses modos são ilustrados na Figura 22 [150]:



Figura 22 - Possíveis modos de falha em juntas coladas entre aderentes de FRP [150].

A falha de uma junta adesiva depende do local de início da trinca e do caminho de sua propagação. De um modo geral, serão abordados os dois principais modos de falhas em juntas coladas: falha coesiva no interior do adesivo e falha adesiva na interface entre o substrato e o adesivo [113].

A falha coesiva ocorre dentro do adesivo, ou seja, quando a iniciação e propagação de trincas estão contidas dentro da camada adesiva. Esse tipo de falha ocorre quando a ligação entre o adesivo e o substrato são mais resistentes do que a resistência do próprio adesivo. Uma junta deve ser projetada de modo a que a falha nunca ocorra pelo adesivo. Portanto, uma junta corretamente projetada será aquela onde ocorra falha do substrato. A condição para o projeto de uma junta estrutural deve ser [106][113][148]:

$$F_a \geq F_c \quad (12)$$

onde,

F_a = Falha adesiva;

F_c = Falha coesiva.

A falha adesiva ocorre entre o adesivo e o aderente, onde a trinca inicia e se propaga ao longo da interface. Então, quando a força coesiva é maior do que o adesivo, a falha adesiva ocorre. Neste caso, a fratura seria entre o aderente e a camada adesiva [106][113]:

$$F_a < F_c \quad (13)$$

A falha adesiva pode evidenciar a presença de uma camada limite fraca na junta colada, ou seja, há uma má preparação das superfícies. Se a falha for coesiva, pode-se assumir que o tratamento superficial é adequado. É importante salientar que o envelhecimento da junta contribui para que ocorra falha na interface, mesmo se a adesão inicial for satisfatória [113][148].

Os autores Teixeira de Freitas *et al.* [151] realizaram um estudo experimental para avaliar a qualidade de adesão das juntas do material compósito com metal sob condições de envelhecimento. O envelhecimento foi realizado com *spray* de sal. Foi realizado um teste de descolamento (*peel tests*) para determinar a força da ligação adesiva entre os materiais. Para avaliar a adesão da interface entre

as partes ligadas, amostras foram fabricadas com substratos de aço e compósito (polímero reforçado com fibra de carbono). As amostras foram mantidas dentro da cabine de *spray* salino (NaCl 5%) por 30 dias e 90 dias. Três amostras foram testadas em cada condição [151].

Foi relatado que dois tipos de mecanismo de falha foram observados: falha coesiva (CF) dentro do adesivo e falha adesiva (AF) e que após 30 dias de exposição à névoa salina, a força diminuiu em média 11% e após 90 dias, a força diminuiu, em média cerca de 23%, em comparação com as amostras não envelhecidas [151].

Na Figura 23 é possível observar a superfície da fratura do substrato de aço após o teste.

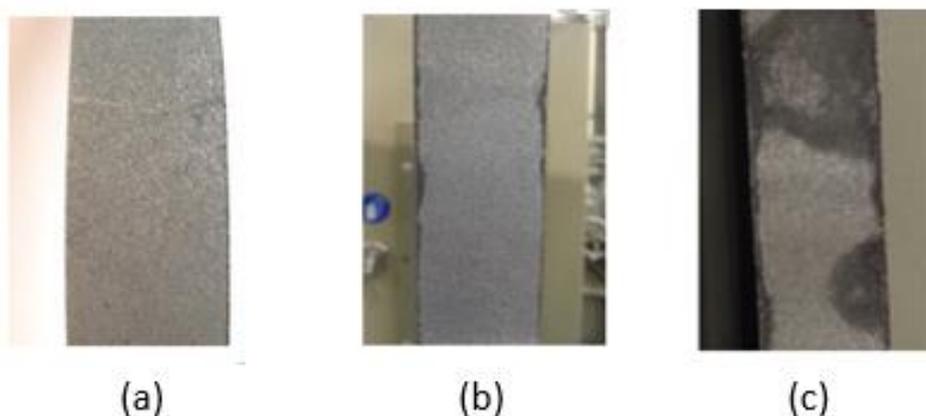


Figura 23 - Superfícies de fratura do substrato após o teste. (a) amostra não envelhecida (b) amostra envelhecida 30 dias névoa salina (c) amostra envelhecida 90 dias névoa salina [151].

Na Figura 23(a), foi observado que a falha coesiva foi o modo de falha dominante para a condição sem envelhecimento. Isso indica uma boa qualidade de adesão das juntas coladas. Também foi observado na Figura 23(b) o modo de falha coesiva, mas também foi observado que existe uma pequena parcela de falha adesiva nas amostras. Isso indica que após 30 dias de envelhecimento a interface foi afetada pela entrada de umidade. Já, na Figura 23(c) foi observado que a falha adesiva aumentou significativamente, após 90 dias de envelhecimento. A Figura 23 mostra que a entrada de umidade ocorre, inicialmente, através das bordas para o centro das amostras e que aumentando o tempo de exposição aumenta a entrada de umidade e, conseqüentemente, diminui a resistência das juntas [151].

Os autores concluíram que a adesão das juntas diminui progressivamente com o aumento do tempo de envelhecimento. As superfícies de fratura de amostras

não envelhecidas exibem uma falha coesiva dentro da camada adesiva, o que indica uma boa adesão entre as interfaces do aço-CFRP. A degradação da interface é indicada por uma queda na carga de descolamento e na falha do adesivo, que aumenta com o tempo de envelhecimento. O teste de descolamento avaliou com sucesso a adesão da interface em condições envelhecidas e não envelhecidas, e pode ser usado como um método rápido, fácil e confiável para estudar a durabilidade de longo prazo no caso de juntas de metal-compósito [151].

2.4.5.2. Carregamento em Juntas Adesivas

As ligações adesivas podem estar sujeitas a vários tipos de esforços, entre os quais o esforço de tração, compressão, clivagem, arrancamento e o esforço de corte (cisalhamento). Na Figura 24 [152] encontram-se esquematizados os tipos de esforços que podem existir numa junta adesiva.

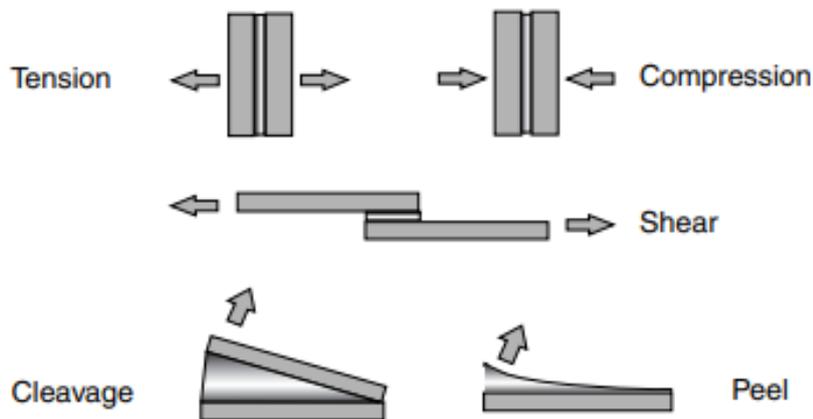


Figura 24 - Tipos de esforços existentes em juntas adesivas [152].

As tensões de tração são desenvolvidas quando forças que atuam perpendicularmente à superfície da junta são distribuídas de maneira uniforme ao longo da área colada [148].

As tensões de compressão, são semelhantes às de tração. A diferença é que a tensão de tração alonga e de compressão comprime a junta [30].

As tensões de cisalhamento aparecem quando forças atuantes no plano do adesivo tendem a separar os substratos. As juntas são geralmente mais resistentes a solicitações de cisalhamento [148].

A tensão de clivagem é a tensão que ocorre quando as forças que atuam na extremidade da junta tendem a separar os substratos [148].

A tensão de arrancamento age de modo semelhante, mas ocorre no caso de pelo menos um dos substratos ser flexível [148].

2.4.5.3. Exposição ambiental

As juntas adesivas podem ser expostas a várias condições ambientais durante sua vida útil. Os principais fatores ambientais na exposição climática são temperatura e umidade. O desempenho mecânico das juntas adesivas pode ser consideravelmente deteriorado quando expostos a ambientes agressivos. Esses fatores ambientais devem ser considerados como fatores críticos na determinação da durabilidade de longo prazo das juntas. O tratamento de superfície adequado é essencial para garantir a durabilidade ambiental de longo prazo da junta adesiva [92][150].

A exposição a temperaturas elevadas, geralmente, irá gerar alterações químicas e físicas irreversíveis nos adesivos. À medida que a temperatura aumenta, a resistência da união diminui. Em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), a redução da propriedade do polímero é reversível, enquanto acima T_g , as propriedades da matriz são permanentemente degradadas [150].

A presença de umidade, nas juntas adesivas pode não apenas reduzir as propriedades físicas e químicas do próprio adesivo, mas também reduzir as propriedades da interface entre o adesivo e o substrato. Essas propriedades são prejudicadas devido a presença de umidade, que pode romper as forças intermoleculares presentes no adesivo ou entre o adesivo e o substrato, podendo levar o descolamento entre os dois materiais [124][150][153].

Uma vez que a umidade penetra na junta, a degradação pode ocorrer devido a dois mecanismos: degradação da interface adesivo/aderente ou degradação das propriedades do próprio adesivo. Na interface, a degradação ocorre devido ao deslocamento das forças adesivas intermoleculares ou devido à instabilidade das camadas de óxido na superfície de aderentes metálicos. A presença de umidade pode afetar as propriedades do adesivo de maneira reversível, como por plastificação, ou de forma irreversível, como por degradação química ou física do adesivo [125].

Ashcroft *et al.* [154] estudaram o efeito que o ambiente de teste e o pré-condicionamento tiveram no comportamento à fadiga de juntas de CFRP/epóxi sobrepostas. Foi demonstrado que a resistência à fadiga das juntas sobreposta não variou significativamente até próximo a temperatura de transição vítrea (T_g), que foi o ponto em que foi observado uma redução na carga de fadiga. Os autores também notaram que a umidade absorvida gerou redução significativa na T_g do adesivo. Foi observado que o local de falha das juntas foi altamente dependente da temperatura. Também foi visto que à medida que a trinca se propagava ao longo da junta sobreposta, as forças na ponta da trinca tendem a conduzi-la para o aderente, o que poderia resultar em superfícies de fratura de modo misto complexo [154].

Os autores Heshmati *et al.* [155] realizaram uma investigação experimental para prever o comportamento mecânico de juntas FRP/aço após envelhecimento higrotérmico. O estudo experimental realizou testes de tração para obter propriedades mecânicas do adesivo com a penetração da umidade, e juntas de cisalhamento de sobreposição dupla para avaliar os efeitos do envelhecimento higrotérmico. As amostras foram confeccionadas utilizando adesivo epóxi, laminado CFRP e aço S355 [155].

Cinco condições ambientais de envelhecimento foram selecionadas para realizar os ensaios: 20°C em água deionizada (DW), 20°C em água salgada com 5% NaCl (SW), 45°C com condição de 95% de umidade relativa (UR), 45°C em água deionizada e 45°C em água salgada. O envelhecimento foi realizado no adesivo e em amostras de CFRP por até um ano [155].

A Figura 25 representa as mudanças no módulo de elasticidade do adesivo das amostras de tração nos cinco ambientes de exposição.

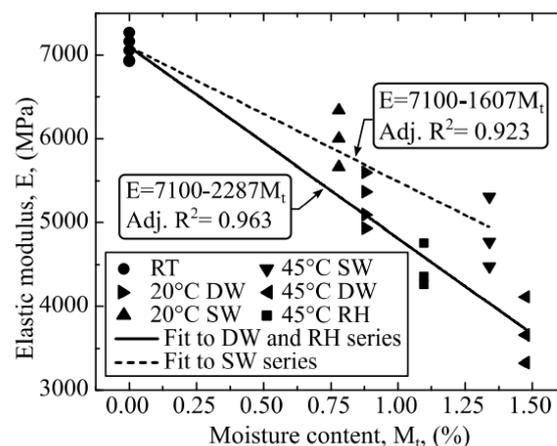


Figura 25 - Mudanças no módulo de elasticidade do adesivo versus teor de umidade [155].

Como mostrado na Figura 25, o módulo de elasticidade diminuiu consideravelmente com o aumento do teor de umidade. A taxa de redução é, no entanto, ligeiramente menor para a solução com sal em comparação com a água destilada ou umidade relativa [155].

Foram fabricadas seis amostras de juntas de cisalhamento de sobreposição dupla que foram expostas à condição de envelhecimento 45DW por até um ano. Três amostras foram testadas após oito meses de exposição, enquanto as outras amostras foram testadas após um ano de exposição. A relação entre o tempo de exposição e a resistência residual, bem como o modo de falha está representada na Figura 26 [155].

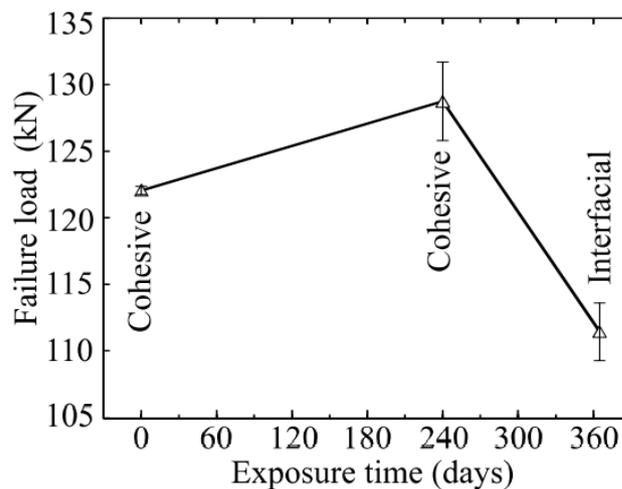


Figura 26 - Configuração das amostras DLS e gráfico de carga vs. tempo de exposição a 45 °C DW [155].

Os autores relataram que a resistência da junta aumentou 5,5%, em média, após oito meses de exposição em comparação com amostras secas, enquanto, após 12 meses, a carga de ruptura cai 8,7%. Essa condição foi justificada pela mudança do modo de falha após 12 meses de exposição, pois o adesivo não estava plastificado. Com isso, foi concluído que a presença de umidade a uma exposição prolongada degrada a capacidade de carga da junta [155].

Sousa *et al.* [156] realizaram um estudo experimental sobre os efeitos do envelhecimento higrotérmico e ao ar livre no desempenho de juntas de sobreposição simples (SLJs) entre aderentes de pultrudados de polímero reforçado com fibra de vidro (GFRP), colados com adesivos epóxi ou de poliuretano. As amostras foram

expostas às seguintes condições de envelhecimentos: imersão em (i) água e (ii) água salgada a 20°C e 40°C; (iii) envelhecimento ao ar livre.

As amostras foram retiradas em tempos pré-determinados para avaliar o comportamento mecânico das juntas SLJs. O comportamento mecânico foi avaliado pelo ensaio de cisalhamento de junta. Os autores relataram que os resultados obtidos mostraram que o envelhecimento higrotérmico afetou negativamente a carga final de falha, tendo reduções de 35% para o adesivo epóxi e 28% para o adesivo de poliuretano na temperatura de 40°C. Houve redução de rigidez das juntas em 26% para o adesivo epóxi e 11% para o adesivo de poliuretano na temperatura de 40°C e foi observado que o aumento da temperatura aumentou a degradação das juntas. O envelhecimento ao ar livre não causou mudanças significativas em termos de rigidez para ambos os adesivos e, também, para ambos os adesivos, a falha sempre foi iniciada nos aderentes de GFRP, independentemente do processo do envelhecimento [156].

Bai *et al.* [157] realizaram uma revisão sobre degradação ambiental na ligação entre aço e material compósito (CFRP). Foi realizada uma análise do desempenho mecânico das juntas de sobreposição dupla de aço/CFRP expostas a vários ambientes diferentes como: temperaturas elevadas, água do mar, temperatura e umidade cíclicas e radiação ultravioleta (UV) [157].

Os autores verificaram que a rigidez e a resistência da junta diminuíram em até 80% quando foram testados em temperaturas elevadas, próximas ou superiores a T_g do adesivo. Também foi verificado que as propriedades mecânicas foram reduzidas em cerca de 20% quando expostas à água do mar por até 1 ano. As juntas que foram expostas à umidade com temperatura entre 20°C e 50°C, falharam catastróficamente durante a exposição. Além disso, a exposição aos raios ultravioleta também levou a uma diminuição da resistência, mas a um aumento da rigidez para as juntas não carregadas, causado pela pós-cura com o calor fornecido pelos raios ultravioleta [157].

Os autores também destacaram que o desempenho de um sistema de junta adesiva de aço/CFRP varia consideravelmente dependendo das condições ambientais específicas, do tipo de adesivo e dos procedimentos de preparação [157].

Nguyen *et al.* [158] realizaram uma pesquisa na qual foi examinado o desempenho mecânico em temperaturas elevadas, próximas a temperatura de transição vítrea do adesivo, de juntas coladas de sobreposição dupla de aço/CFRP.

Os autores destacam que a temperatura de transição vítrea (T_g) do adesivo é 42°C. As juntas foram testadas em temperaturas entre 20°C e 60°C [158].

Os autores relatam que dois modos de falha foram observados. Em uma temperatura mais baixa, as juntas falharam por meio de delaminação. Quando a temperatura aumentou para próximo ou maior que T_g , as juntas falharam por falha coesiva. Essa diferença de falha ocorreu devido a diferença na dependência da temperatura da camada adesiva e aderência de CFRP, já que o adesivo se degrada muito mais rápido [158].

Foi concluído que a rigidez da junta diminuiu significativamente em temperaturas próximas e superiores à T_g do adesivo. Houve uma redução de 20% da rigidez quando a temperatura testada foi igual a temperatura de transição vítrea do adesivo. Ocorreu uma redução de 50% da rigidez quando a temperatura testada se encontrava 10°C acima da T_g e 80% de redução da rigidez quando a temperatura estava a 20°C acima da T_g [158].

Machalická, *et al.* [159] realizaram um estudo onde foram analisadas experimentalmente juntas adesivas estruturais. O estudo experimental fez uma comparação do comportamento estrutural de dois adesivos diferentes: polímero com acoplamento de silano (*SikaFlex 552*) e adesivo de acrilato (*SikaFast 5215 NT*), em juntas com substratos de alumínio e aço galvanizado com zinco [159].

O objetivo principal do estudo foi a comparação das propriedades mecânicas de juntas expostas e não expostas a condições de envelhecimento: imersão em água desmineralizada morna (45° C) durante 21 dias de acordo com ETAG 002 (*European Organization for Technical Approval*), em laboratório. Destaca-se que a água na camada adesiva pode alterar significativamente as propriedades mecânicas da junta, pois prejudicará a adesão da cola ao substrato [159].

Os autores relatam que a resistência ao envelhecimento da junta pode ser melhorada aumentando a durabilidade do substrato. Por esta razão, dois materiais de substrato diferentes foram testados [159].

A partir dos resultados e das análises os autores chegaram as seguintes conclusões: a penetração de água na estrutura do polímero diminuiu a força ao cisalhamento em até 37% para polímero com acoplamento de silano e 73% para juntas adesivas de acrilato. Foi verificado que os substratos de alumínio apresentaram geralmente a menor resistência ao cisalhamento após o

envelhecimento em laboratório (para ambos os adesivos). Além disso, os autores relatam que o substrato de aço galvanizado mostrou adesão problemática no caso do adesivo de acrilato [159].

2.5. Ensaio *Double-Lap Shear* (DLS)

O ensaio de cisalhamento é utilizado para avaliar as propriedades mecânicas de juntas adesivas. Uma das principais dificuldades para a medição das propriedades mecânicas é a geração de um estado de tensão puro seja de tração, compressão ou cisalhamento no corpo de prova. A geometria do corpo de prova deve fornecer um estado de tensão distribuído uniformemente pela superfície de contato e através da linha de ligação (camada adesiva), livre de concentrações de tensão [160].

É o método de teste mais comumente utilizado para observar a degradação de juntas devido à sua facilidade de montagem. Existem duas configurações comuns para amostras de cisalhamento de sobreposição: cisalhamento de sobreposição única (*Single-Lap Shear* - SLS) e o cisalhamento de sobreposição dupla (*Double-Lap Shear* - DLS) [161][162], conforme pode ser observado na Figura 27.

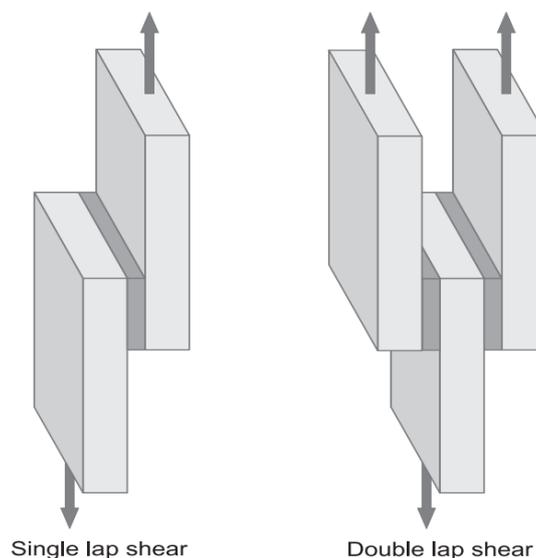


Figura 27 – Configurações de teste de cisalhamento: *Single lap shear* - SLS (ASTM D1002) [163].
Double lap shear – DLS (ASTM D3528) [164].

Os adesivos tendem a ser mais resistentes quando carregados em cisalhamento, já que todas as áreas coladas em contato com o adesivo contribuem para a resistência da junta [160].

O teste de cisalhamento é realizado usando equipamento de teste mecânico padrão de tração/compressão e as extremidades da amostra são fixadas e carregadas em tração [160][162].

O ensaio de cisalhamento de uma sobreposição única consiste em duas peças retangulares unidas pelo adesivo e submetidas a forças de tração nas extremidades opostas. Quando a amostra é tracionada, ocorrerá um desalinhamento dos eixos neutros (Figura 28) nos aderentes e a parte da junta na qual os aderentes se sobrepõem girará, causando uma tensão normal de arrancamento na camada adesiva [161][162][165].

Portanto, os resultados do teste de amostras de cisalhamento de uma junta de sobreposição única não indicam a força de cisalhamento pura do adesivo, mas sim a resistência sob um estado de tensão combinada de cisalhamento e de arrancamento na camada adesiva [159].

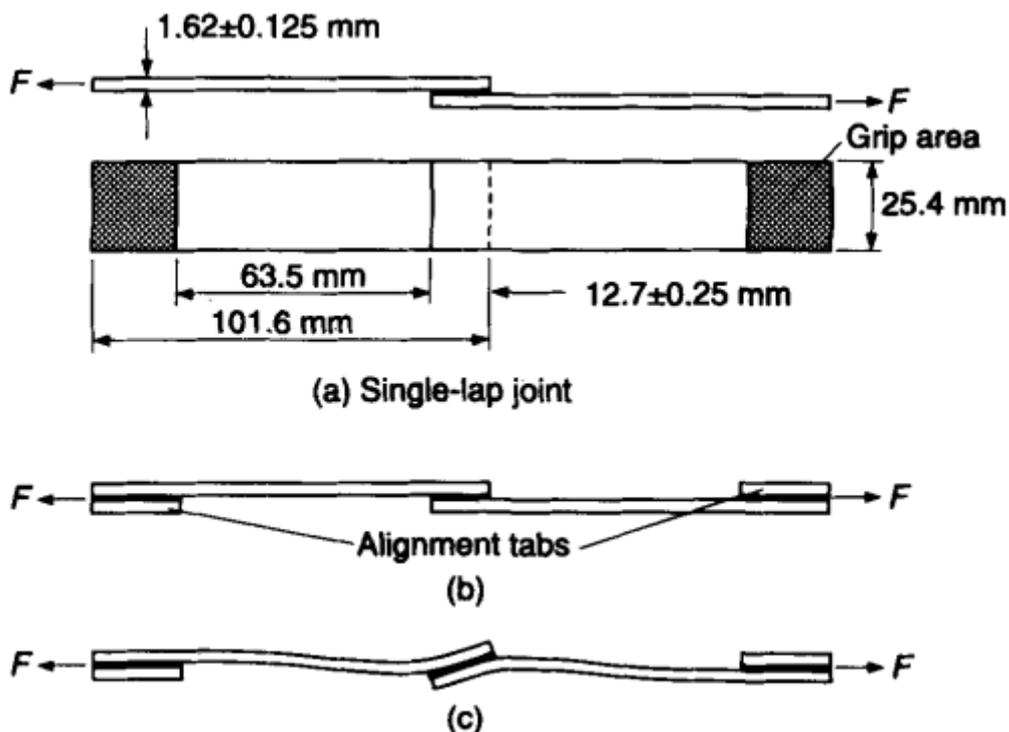


Figura 28 - (a) Junta colada simples por sobreposição e cisalhamento com dimensões em de acordo com ASTM D1002. (b) Uso opcional de abas coladas para melhorar o alinhamento. (c) Distorção típica devido à carga de tração [166].

As tentativas de eliminar o carregamento excêntrico das SLS, resultaram no ensaio de cisalhamento de sobreposição dupla DLS. O teste DLS é preferido, uma vez que a excentricidade da carga é eliminada e, portanto, a tensão de arrancamento no adesivo é reduzida em comparação com o teste de cisalhamento de sobreposição única. As juntas de sobreposição dupla são duas vezes mais resistentes do que as juntas de volta única [11][160][167].

A junta adesiva de sobreposição dupla é uma configuração simples com tensões de arrancamento relativamente baixas, pelo fato de não ter o desalinhamento do eixo neutro. Por isso, é frequentemente usada na determinação das propriedades adesivas [168].

Kim *et al.* [169] estudaram o comportamento de uma junta adesiva de sobreposição dupla (adesivo epóxi colado a um substrato de aço) que foi submetido a ambiente frio. Foram testadas 43 amostras usando juntas de cisalhamento de sobreposição dupla em condições úmido-seco e congelamento-degelo para examinar o desempenho de durabilidade da junta, incluindo capacidade de carga, deterioração da interface e modo de falha [169].

As tiras de aço foram cortadas no comprimento (100 mm de comprimento 37 mm de largura 3 mm de espessura) e tornadas ásperas usando um esmeril mecânico para melhorar o desempenho da ligação. Todas as amostras foram curadas por pelo menos sete dias em temperatura ambiente [169].

O ciclo úmido-seco compreendeu 8h de imersão em banho-maria e 16 h de secagem à temperatura ambiente. O ciclo de congelamento-descongelamento consistiu em 8h de congelamento a uma temperatura de -20°C e 16h de descongelamento à temperatura ambiente. Após a conclusão dos ciclos ambientais planejados, todas as amostras foram carregadas usando uma máquina de teste de tração em temperatura ambiente [169].

A carga de falha média das amostras sem quaisquer efeitos ambientais foi de 15,7kN. Através do teste DLS, os autores observaram que a capacidade de carga das amostras submetidas aos efeitos ambientais tendeu a aumentar com os ciclos de úmido-seco e congelamento-degelo, quando comparados com a carga de falha média. Os autores concluíram que esse aumento pode ser atribuído à cura adicional do adesivo epóxi, ou seja, a presença de umidade resultou em características de coesão melhoradas. Foi relatado também que o efeito da temperatura fria também aumentou a resistência da junta [169].

No estudo de Heshmati *et al.* [170] foram investigados os efeitos do envelhecimento ambiental na resposta mecânica de juntas de cisalhamento de sobreposição dupla coladas com adesivo e aderentes de CFRP (polímero reforçado com fibra de carbono) ou GFRP (polímero reforçado com fibra de vidro). As amostras foram envelhecidas por até três anos nas seguintes condições ambientais: (i) 45RH: exposição a 45°C a 95% de umidade relativa, (ii) 45DW: imersão em água destilada a 45°C, (iii) 45SW: imersão em água salgada a 45°C, (iv) 20DW: imersão em água destilada a 20°C, (v) 20SW: imersão em água salgada a 20°C [170].

Pelos resultados obtidos apresentados nos gráficos da Figura 29, os autores analisaram o módulo de elasticidade e a resistência à tração dos compósitos de fibra de carbono nos vários cenários de envelhecimento. Os testes foram realizados após a exposição por 210 e 840 dias. Foi relatado que o módulo de elasticidade quase não foi afetado por qualquer uma das condições de envelhecimento. Esse comportamento foi justificado pelo fato de o módulo de elasticidade ser dependente das fibras dos compósitos unidirecionais e a estabilidade das fibras de carbono na presença de umidade [170].

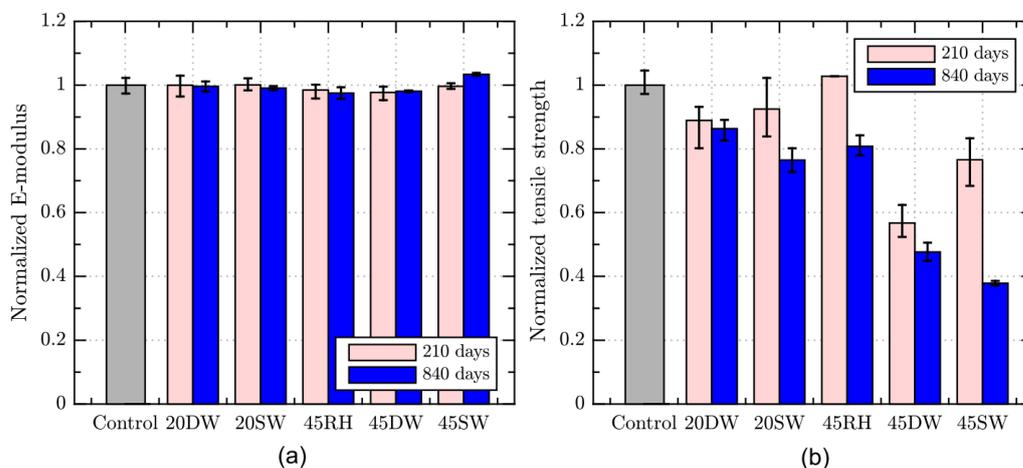


Figura 29 - Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas do CFRP: (a) módulo E, (b) resistência à tração [170].

Em relação a resistência à tração, houve significativa degradação com o aumento da duração da exposição e da gravidade da condição de envelhecimento. Os autores justificaram essa diminuição da resistência pela mudança no modo de falha observada durante os testes. Com o aumento da exposição, a falha mudou para falha interlaminar de CFRP nas garras. A resistência ao cisalhamento interlaminar

é uma propriedade dominada pela resina que é altamente suscetível à degradação ambiental. A uma dada temperatura, a imersão de curto prazo em água destilada é considerada mais prejudicial do que em água salgada. Foi justificado que isso ocorre devido às características de difusão que resultariam em uma maior concentração de umidade próxima à superfície das amostras imersas em água destilada em comparação com água salgada na mesma temperatura. Conseqüentemente, a taxa de acúmulo de moléculas de água salgada na interface resina/fibra perto das superfícies das amostras de CFRP torna-se menor do que a da água destilada. Assim, como a evolução do dano na interface resina/fibra depende do tempo de exposição e da concentração da solução, justifica-se a menor degradação da resistência ao cisalhamento interlaminar após a exposição por 210 dias em água salgada em comparação com a água destilada. No entanto, com uma exposição mais longa e concentrações mais altas de solução, a água salgada causou mais degradação em comparação com a água destilada. A difusão de umidade é altamente dependente de sua concentração e temperatura, tendo a maior degradação sido encontrada em condições de imersão a 45°C [170].

Comparados ao CFRP, o GFRP é mais permeável, com as taxas de difusão mais rápidas. Com isso, todas as amostras de GFRP atingiram a saturação de umidade menos de um mês após a exposição. O envelhecimento afetou significativamente a resistência, enquanto a degradação do módulo de elasticidade foi menor que 10%. Os autores concluíram que a resistência à tração é governada por uma combinação de falha de fibra e resina e que além da suscetibilidade comum das resinas ao envelhecimento, as fibras de vidro (ao contrário das fibras de carbono) também podem se degradar na presença de umidade com exposição prolongada [170].

Nguyen *et al.* [3] relataram o desempenho mecânico de juntas coladas de aço/CFRP em temperaturas elevadas. Verificou-se que o modo de falha da junta mudou de falha aderente para falha coesiva quando a temperatura se aproximou da T_g , ou seja, em temperaturas mais baixas, as juntas falharam por delaminação e quando a temperatura aumentou para próximo ou maior que T_g , as juntas falharam por falha coesiva. A mudança dos modos de falha foi devido à diferença na dependência da temperatura da camada adesiva e do aderente CFRP, pois a camada adesiva se degrada muito mais rápido do que o aderente. Foi observado também que a carga final e a rigidez da junta diminuíram significativamente com

temperaturas próximas e superiores a T_g , enquanto o comprimento efetivo de adesão aumentou com a temperatura [3].

Com o objetivo de compreender o comportamento mecânico, adesão e durabilidade das juntas adesivas, serão produzidos quatro tipos de amostras com tratamentos superficiais diferentes: I) lixamento manual sem silano, II) máquina Monti sem silano, III) lixamento manual com silano, e IV) máquina Monti com silano. Os reparos de juntas coladas serão avaliados quanto à variação de suas propriedades mecânicas em resposta a efeitos de temperatura e exposição a ambientes de névoa salina. Este estudo é importante para preencher lacunas de conhecimento sobre o comportamento mecânico e durabilidade dos reparos de juntas coladas em ambientes úmidos, que simulam as condições reais de uso em tubulações.

2.6. Ensaio Não Destrutivo – Ultrassom

O ensaio de ultrassom é uma técnica de ensaios não-destrutivos capaz de detectar discontinuidades no interior dos materiais pela captação de ondas acústicas. As suas aplicações são muito vastas, podendo ser aplicado em praticamente todos os materiais, fazendo com que o ensaio de ultrassom seja o mais utilizado dentre os ensaios não-destrutivos [171][172].

O ensaio de ultrassom é baseado na emissão de uma onda sônica com elevada frequência, acima de 20.000 Hz, não sendo perceptível aos ouvidos dos seres humanos. A onda atravessará o material analisado e será refletida ao encontrar uma interface. A onda refletida detectada é interpretada para avaliação de possíveis discontinuidades e defeitos [173][174].

O aparelho do ensaio de ultrassom realiza a detecção das discontinuidades pela análise e monitoramento das reflexões. O aparelho possui um transdutor, que é um cristal piezoelétrico, que transforma a tensão de voltagem em pulso ultrassônico. A emissão do sinal do ensaio de ultrassom pode ser realizada pelo método de transmissão ou pelo método pulso-eco. Independentemente do método utilizado a vibração causada pela onda refletida será convertida em um sinal elétrico no transdutor e será analisada na tela do aparelho pelos picos indicando a presença de discontinuidades, como pode-se observar na Figura 30 [173][174][175].

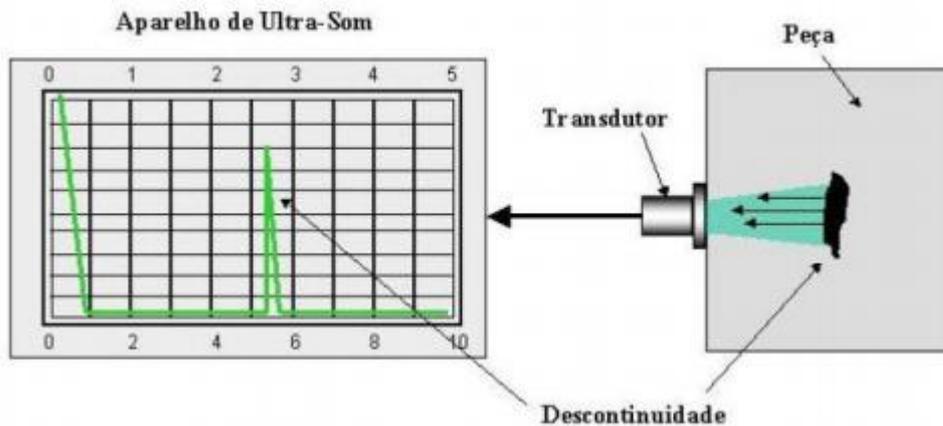


Figura 30 - Princípio básico do método por ultrassom [174].

A técnica de transmissão total utiliza dois transdutores separados, onde o primeiro transmite as ondas ultrassônicas e o segundo recebe. Além disso, é necessário acoplar os transdutores nos dois lados das peças de maneira que eles estejam alinhados. Destaca-se que nesse tipo de técnica não é possível obter a profundidade da descontinuidade. Já a técnica de pulso-eco a análise é realizada pela parte refletida do sinal de entrada e, diferentemente, da técnica de transmissão total, na técnica de pulso-eco é possível identificar a profundidade das descontinuidades [175].

A principal vantagem da técnica é sua boa capacidade de detectar pequenas descontinuidades como trincas e outras descontinuidades que seriam de difícil detecção, se empregados outros ensaios, como radiografia. Além disso, o ensaio de ultrassom é considerado um ensaio rápido e sem a necessidade de grandes operações, como plano de segurança e acessórios, para sua aplicação. Tem também como vantagem o fato do resultado ser encontrado diretamente na tela do equipamento [171][172].

Apesar de grande utilização e grandes vantagens, o ensaio de ultrassom possui como uma de suas principais desvantagens o fato de ser um ensaio que exige um alto investimento. Além disso, o fato do resultado aparecer diretamente na tela do seu equipamento é considerado uma vantagem e ao mesmo tempo uma desvantagem, pois exige um excelente treinamento para análise de seus resultados. Por fim, destaca-se como desvantagem a necessidade de preparação da superfície para sua aplicação [171][172][176].

Gholizadeh [177], realizou uma revisão bibliográfica sobre ensaios não destrutivos para avaliação de materiais compósitos. O autor utilizou os ensaios de ultrassom, termografia, radiografia, teste eletromagnético, emissão acústica e teste de Shearografia.

O autor destaca que a técnica de ultrassom é, geralmente, a mais utilizada em inspeção de juntas de compósitos. A técnica possui como vantagem a boa resolução, excelente capacidade de detecção de falhas e ótima possibilidade de uso no campo. O autor destaca como principais desvantagens a dificuldade de configuração do equipamento de ultrassom e a necessidade de uma amostra de teste (gabarito) para garantir um teste preciso [177].

Taheri *et al.* [178], realizaram um estudo em materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro e fibras de carbono. Os autores destacam que apesar do ensaio de ultrassom convencional ser muito utilizado para a detecção de falhas e descontinuidades, ele possui algumas desvantagens como alta atenuação e baixa relação sinal-ruído. Além disso, os autores relatam que na técnica de ultrassom de *phased array* (PAUT), os sinais podem ser gerados nas distâncias e ângulos desejados, fazendo com que esse teste forneça resultados promissores para compósitos onde a estrutura anisotrópica torna a avaliação do sinal um desafio [178].

Os autores compararam o método tradicional com o método *phased array*. Os resultados mostraram que o ensaio *phased array* detectou falhas com profundidade de penetração variando de 0,8 mm até 0,25 mm. Além disso, os autores destacaram que os sinais resultantes têm melhores características do que a técnica ultrassônica convencional [178].

Rezende *et al.* [175], apresentam a análise de descontinuidades internas utilizando a de técnica de ultrassom em materiais ferrosos e não ferrosos. O painel de alumínio utilizado possuía as seguintes dimensões: 300 x 300 x 20 mm de comprimento, largura e espessura, respectivamente, como pode ser observado na Figura 31.



Figura 31 - Painel sanduiche de alumínio com insertos de teflon [175].

Com a finalidade de simular as discontinuidades foram colocados no interior das duas placas de alumínio insertos de teflon simulando bolhas de ar. Além disso, foram utilizadas duas técnicas de ultrassom: as técnicas de transmissão total e Pulso-Eco [175].

As imagens obtidas pela técnica de transmissão total, podem ser analisadas na tela do aparelho, como pode-se observar na Figura 32.

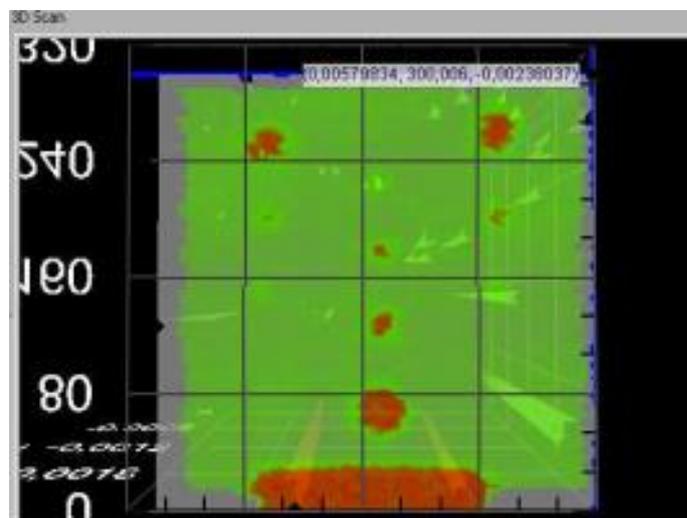


Figura 32 - Imagem da inspeção do painel [175].

As áreas em vermelho representam as discontinuidades, geradas pelas bolhas de ar simuladas. Os autores destacam que a peça também foi ensaiada pela técnica de pulso-eco. Porém, devido a espessura da peça o resultado apresentado não foi satisfatório. Por fim, os autores relatam que a técnica de pulso-eco deve ser utilizada em peças finas, pois as ondas ultrassônicas irão percorrer um menor caminho, ou seja, menor caminho antes de retornar ao transdutor [175].

3. Metodologia Experimental

A metodologia do estudo consistiu na exposição de corpos de prova de juntas coladas DLS ao ambiente salino, para avaliação periódica de suas características físicas e mecânicas utilizando técnicas destrutivas e não-destrutivas.

As etapas adotadas estão listadas a seguir:

- 1) Fabricação das amostras
- 2) Caracterização das amostras não envelhecidas
- 3) Condicionamento dos corpos de prova
- 4) Caracterização das amostras ao longo do envelhecimento

3.1. Materiais

O material utilizado nas juntas coladas DLS consiste em um substrato metálico de aço ASTM A516 Gr. 70 e placas de compósito (epóxi + fibra de vidro), fabricado por empresa especializada na área de reparos compósitos.

O material compósito de matriz polimérica é constituído por tecido bidirecional de fibra de vidro com trama de 2:1 (66% fibras longitudinais e 33% fibras transversais) e gramatura de 365g/m² impregnado com a resina de laminação PIPEFIX 50/90. A matriz epóxi utilizada consiste de uma resina DGEBA bicomponente endurecida por um endurecedor à base de poliamina. O compósito foi fabricado utilizando o processo de laminação manual.

No presente trabalho foi estudado o comportamento mecânico de juntas DLS em quatro condições de preparação superficial do substrato (química e mecânica), conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Preparação da superfície do substrato de aço.

Grupo	Lixamento	Agente Acoplante	Sigla
1	Manual	Sem Silano	L0
2	Máquina <i>Monti</i>	Sem Silano	M0
3	Manual	Com Silano	LS
4	Máquina <i>Monti</i>	Com Silano	MS

Para as amostras com silano, foi adotado o silano *Dynasylan Glymo* hidrolisado a 1% para realizar o tratamento químico.

3.2. Métodos

3.2.1. Fabricação

O processo de laminação do compósito e o processo de fabricação das juntas DLS serão detalhados a seguir.

3.2.1.1. Processo de Laminação

Para a confecção do laminado compósito foram utilizadas 20 camadas de tecido de fibra de vidro. O processo de laminação foi realizado conforme descrito a seguir:

1. Pesagem dos componentes A e B da resina de laminação PIPEFIX 50/90. Para cada batelada de resina foram utilizados 1000g de Componente A e 176g do componente B (Componente A: Resina epóxi modificada e aditivos; Componente B: Poliamina e aditivos).

2. Mistura da resina até obter uma mistura homogênea;

3. Aplicação de uma camada de resina com auxílio de rolinho de lã;

4. Aplicação de uma camada de fibra de vidro;

5. Compactação com rolinho metálico;

6. Processo 3 a 5 foi repetido até a vigésima camada;

9. Aplicação de uma camada de resina;

10. Aplicação de uma camada de *Peel-Ply*, tecido antiaderente destinado a dar acabamento e deixar a superfície apta ao processo de pintura (quando necessário).

3.2.1.2. Fabricação da Junta DLS

A fabricação foi feita usando duas chapas de aço com dimensões de 0,19 m x 0,30 m x 3/8" (largura x comprimento x espessura) que foram unidas com material compósito em ambas as faces, conforme Figura 33.

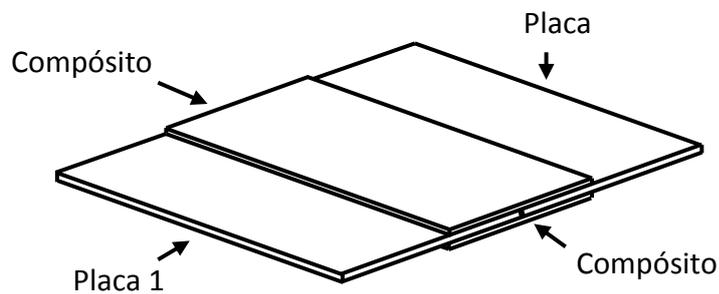


Figura 33 - Chapa de aço unida com material compósito.

Inicialmente, os substratos metálicos das juntas DLS foram completamente revestidos, usando a tinta de fundo Akzo-Nobel/International – Interbond 998 (Petrobras N-2680) e tinta de acabamento: Akzo-Nobel/International – Interthane 582 (Petrobras N-2677), segundo o procedimento descrito pela norma N442 da Petrobras “Revestimento Externo de Tubulação em Instalações Terrestres – Rev. Q – Condição 1”, de forma a simular um equipamento de campo.

Após pintura, as regiões de reparo/colagem foram tratadas considerando os quatro diferentes tipos de preparação superficial mencionados anteriormente: lixamento manual sem silano, lixamento com máquina Monti sem silano, lixamento manual com silano e lixamento com máquina Monti com silano. A área tratada mecanicamente (Figura 34) para gerar uma superfície rugosa e retirar a tinta deve corresponder às áreas onde o reparo será aplicado, adicionando-se 25 mm em cada extremidade da área de colagem/reparo que, ficarão sem esquema de pintura e sem reparo/colagem por compósito, como mostra a Figura 35.

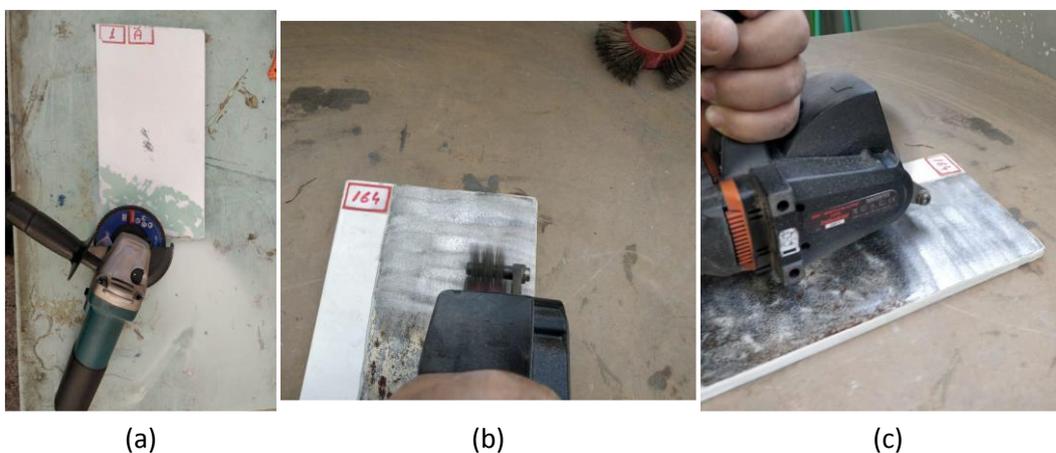


Figura 34 - Lixamento (a) (manual), (b) e (c) máquina Monti.

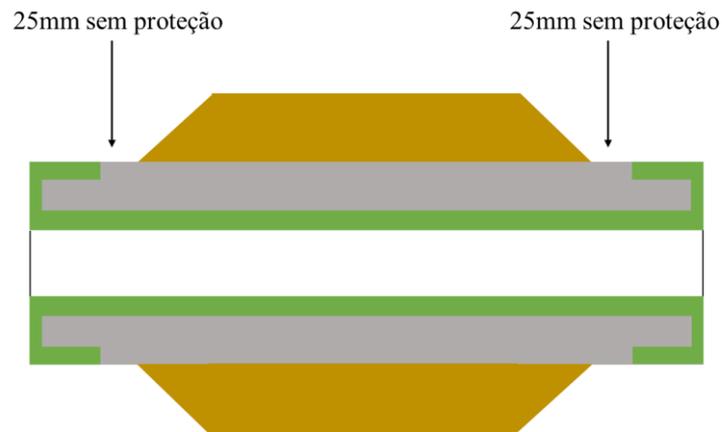


Figura 35 - Junta com extremidades do reparo sem proteção por pintura. **Em verde, esquema de pintura inicial aplicado à tubulação.

Após o tratamento da superfície, as placas foram limpas com acetona para remover qualquer resíduo e foi feita a aplicação do silano utilizando *spray* (quando necessário).

As placas foram unidas por dois laminados de compósito, um na parte superior e um na parte inferior, com 6 mm de espessura cada, deixando um espaçamento entre as placas de 2,4 mm. Para manter o espaçamento, foi utilizado fita de EVA, Figura 36 (a), que é um material de baixa aderência, evitando que o adesivo penetre por entre as chapas de aço.

Feito o tratamento superficial adequado, foi aplicado o primer (uma camada do adesivo epóxi bi-componente NVT201E) na região a ser coberta pelo tecido, Figura 36 (b). As amostras onde foi aplicado o silano tiveram aplicação do primer após a secagem do silano.

Durante o processo de laminação, foram aplicadas 20 camadas de tecido, conforme descrito no item 2.2.1. Após a cura, por um período de 24h, foi executada a laminação do lado oposto da chapa, Figura 36 (c).

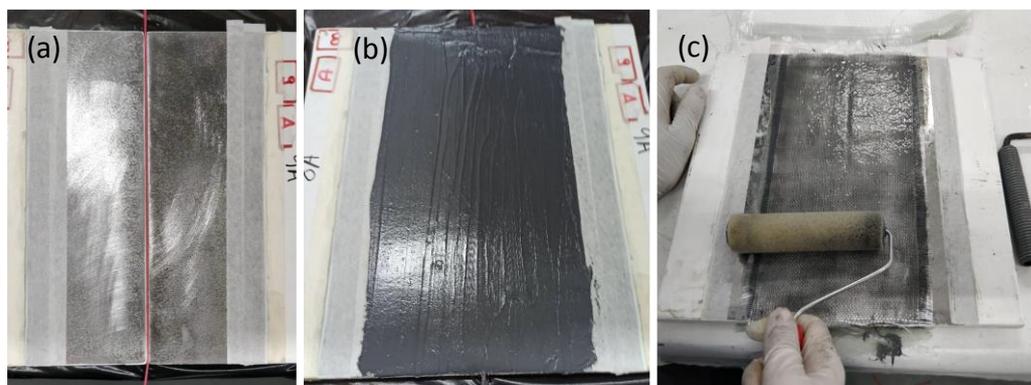


Figura 36 - Etapas do processo de fabricação. (a) EVA para manter o espaçamento entre as placas metálicas, (b) primer aplicado e (c) processo de laminação.

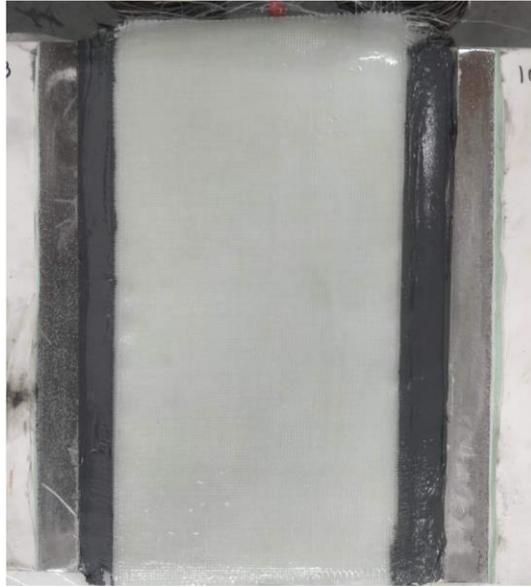


Figura 37 - Placa após o processo de fabricação e prontas para serem cortadas.

Posteriormente, as chapas unidas (Figura 37) foram cortadas, na PUC-Rio, para a fabricação dos corpos de prova (Figura 38), obtendo-se 10 tiras com 25 mm de largura, em média, por placa.

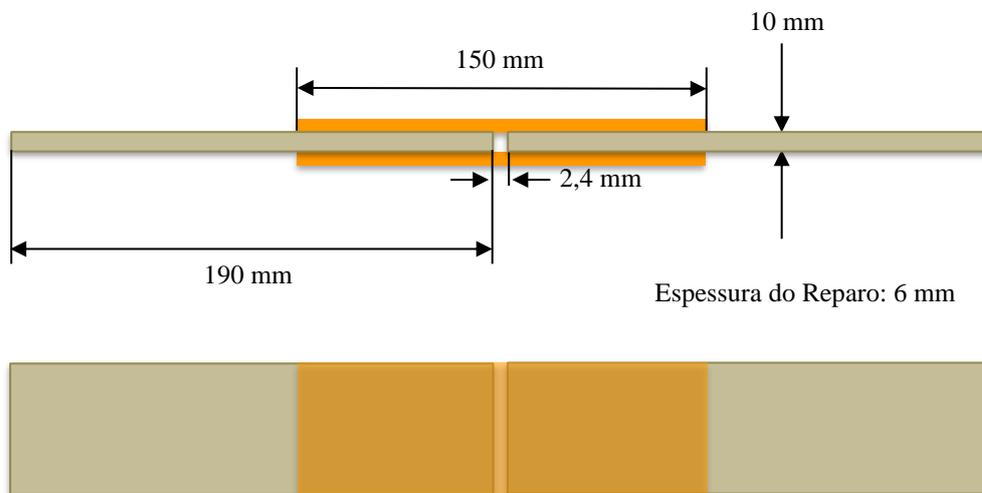


Figura 38 - Amostra DLS.

Após o corte, foi realizada inspeção visual das laterais das juntas com o objetivo de verificar se houve delaminação do material compósito. As juntas tiveram suas laterais protegidas por resina epóxi e, posteriormente, foi feita aplicação do verniz Colorgin de uso geral para assegurar condição de difusão unidirecional durante o envelhecimento e maximizar a proteção da seção lateral contra corrosão. A Figura 39 mostra a visão geral das amostras fabricadas e prontas para os ensaios.

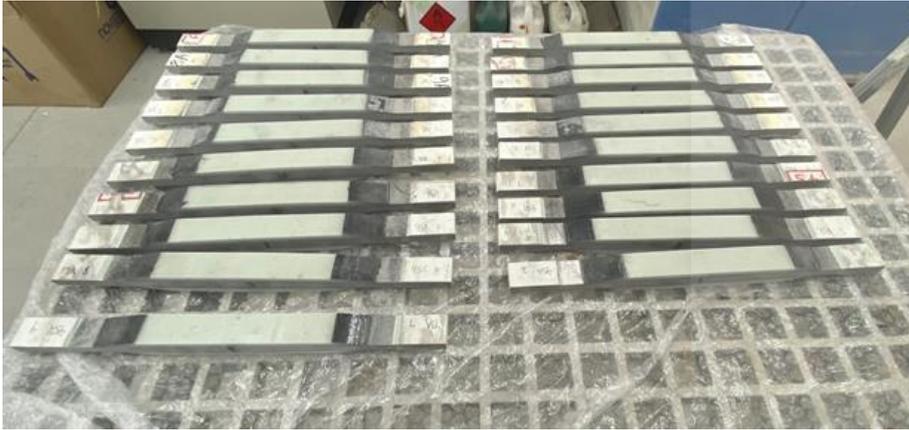


Figura 39 - Amostras DLS fabricadas.

3.2.2. Descrição Geral dos ensaios

Os ensaios realizados e o envelhecimento ao qual foram submetidas as amostras de DLS estão apresentados nos fluxogramas das Figuras 40 e Figura 41.

O fluxograma da Figura 40 mostra a fabricação do material compósito e da junta adesiva DLS. Foram fabricadas 10 amostras para cada condição de preparação superficial (1, 2, 3 e 4). Logo após, as juntas DLS foram analisadas pelo ensaio não-destrutivo de ultrassom. Em seguida, foi realizado o ensaio destrutivo das juntas. Para essa etapa (antes do envelhecimento), 40 amostras foram testadas, sendo 10 amostras para cada condição.

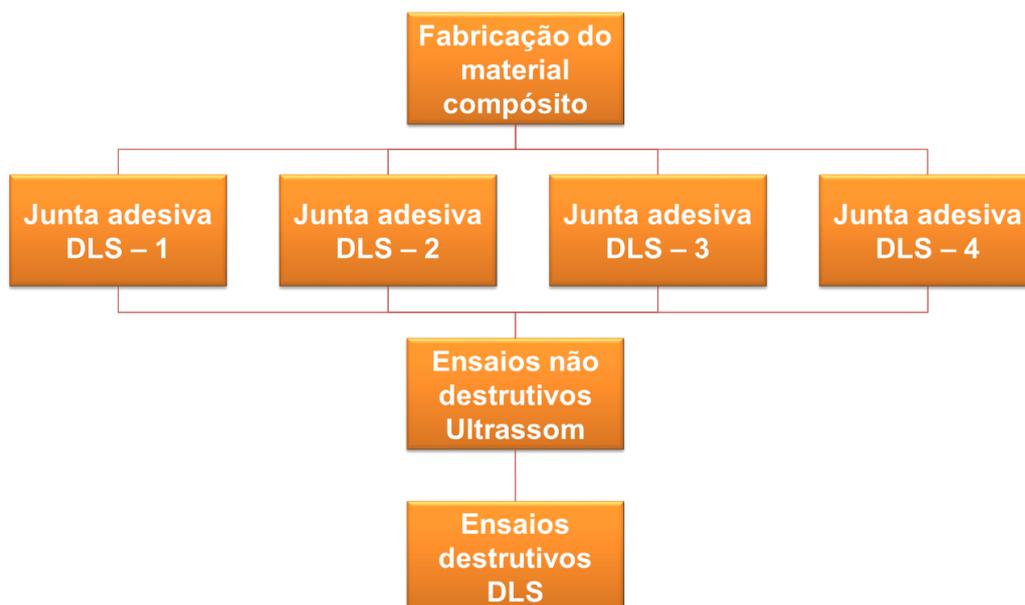


Figura 40 - Fluxograma esquemático da caracterização das juntas DLS antes do envelhecimento.

O fluxograma da Figura 41 mostra, primeiramente, os ensaios de envelhecimento aos quais as juntas DLS foram submetidas. Após o envelhecimento, as juntas DLS foram analisadas por ensaio não-destrutivo de ultrassom. Por fim, foi realizado o ensaio destrutivo DLS.

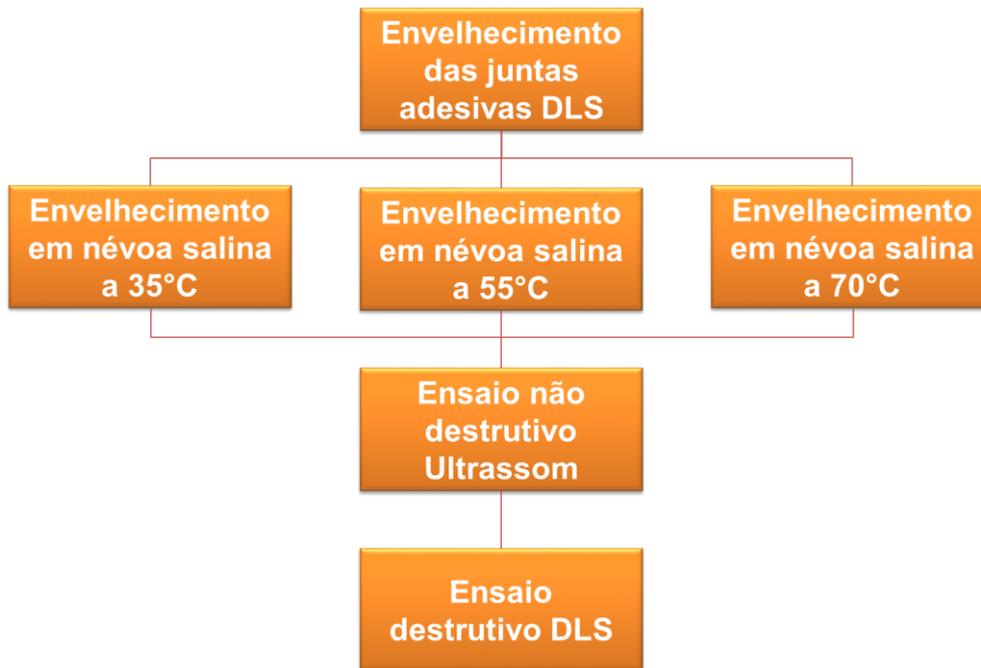


Figura 41 - Fluxograma esquemático da caracterização das juntas DLS após o envelhecimento.

Para essa etapa (depois do envelhecimento) 120 amostras foram testadas por retirada, sendo 10 amostras para cada tipo de tratamento superficial e para cada condição de envelhecimento.

3.2.2.1. Envelhecimento

No ensaio de envelhecimento, as juntas DLS (compósitos com matriz epóxi reforçada com fibras de vidro/substrato de aço) foram expostas a ambientes úmidos (câmaras climáticas), contendo névoa salina para simular a maresia. As amostras foram envelhecidas em três temperaturas diferentes: 35°C, 55°C e 70°C, visando a avaliação da aceleração dos mecanismos de degradação por aumento da temperatura de teste.

As câmaras foram operadas seguindo as recomendações da ASTM B117-19, fazendo uso de solução salina artificial na concentração de 5,0% de NaCl e pH entre 6,5 e 7,2. Porém, a norma trabalha somente com temperatura de 35°C. Então,

o ensaio na temperatura de 35°C foi realizado seguindo a norma e os ensaios com as outras duas temperaturas foram executados fora da norma, para avaliar o efeito da temperatura.

Os corpos de prova foram acomodados em racks (Figura 42) para evitar acúmulo de água e organizados para facilitar as retiradas das amostras com mínimo de interferência.



Figura 42 - Amostras DLS na câmara de envelhecimento.

A realização do ensaio não destrutivo de ultrassom e do ensaio destrutivo DLS, foi feita de acordo com os seguintes intervalos de tempo: 0h (amostra como fabricada), 570h, 1820h, 3460h, 5160h e 6830h.

Para realizar os ensaios das amostras envelhecidas e não envelhecidas foram necessárias 640 amostras, sendo 40 amostras não envelhecidas e 600 amostras envelhecidas, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Quantidade de amostras.

Espécimes	Quantidade de espécimes
DLS não-envelhecidas	40
DLS na câmara 35°C	40
DLS na câmara 55°C	40
DLS na câmara 70°C	40
Idades de envelhecimento	5
Total	640

3.2.2.2. Ensaio Não-Destrutivo de Ultrassom

Foi realizado o ensaio não destrutivo de ultrassom com a finalidade de detectar o tamanho e a localização dos defeitos e avaliar falhas/defeitos, induzidos pela umidade no interior do material, que podem atuar como pontos de concentração de tensão, promovendo a propagação de trincas e delaminação, reduzindo a resistência efetiva, rigidez e tempo de serviço das juntas. Os resultados foram analisados ao longo do tempo, para gerar uma base de dados sobre a evolução de defeitos em juntas sobrepostas duplas.

Como já reportado, os ensaios não destrutivos foram realizados posteriormente à fabricação das juntas e durante o envelhecimento.

O ensaio de ultrassom foi realizado nas duas faces das amostras com intuito de detectar defeitos do tipo descolamento na interface compósito-metal.

Os ensaios foram realizados e executados pela equipe do Laboratório de Ensaaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

Os ensaios foram realizados com o auxílio de um equipamento de ultrassom, modelo OMINISCAN MX2, da Olympus. Outros acessórios também foram utilizados, a saber:

- Mesa de varredura para a movimentação do transdutor de forma automatizada sobre cada junta inspecionada, nos 3 eixos (x, y e z);
- Transdutor de incidência normal e onda longitudinal C539-SM da Olympus, de frequência 1 MHz;
- Sapata e uma bomba d'água compacta para a manutenção do fluxo de água em seu interior.

Os parâmetros de ensaio foram determinados a partir do procedimento e recomendações estabelecidas pelo LNDC – COPPE UFRJ e estão descritos abaixo.

A resolução empregada nas inspeções foi de 1 passo por 1,5 mm, ou seja, o equipamento coletou um sinal de A-Scan a cada 1,5 mm de deslocamento do transdutor durante a varredura sendo realizada. O ganho de referência utilizado foi de 9-11 dBs. Vale salientar que a confecção da imagem de C-Scan é feita em tempo real durante a varredura da junta através da coleta de cada sinal A-Scan.

A fim de conhecer o comportamento do sinal ultrassônico na região de reparo, primeiramente foi analisado o padrão de reflexão característico de uma peça

sem defeitos. Em seguida, analisando a região de falhas, observam-se as alterações no A-Scan que indicam possíveis defeitos. Adotou-se como critério para a classificação de regiões com defeitos do tipo de descolamento na interface compósito-metal a inversão (polaridade) de fase no sinal ultrassônico.

Previamente à realização dos testes preliminares, o LNDC construiu um aparato experimental para a viabilização das inspeções nas juntas DLS, como pode-se observar na Figura 43.

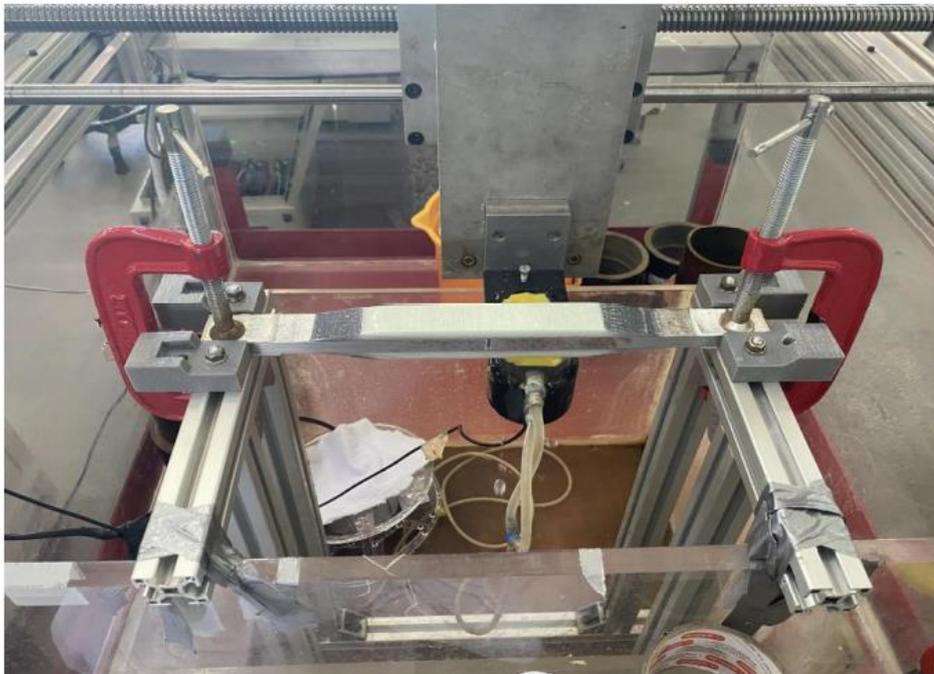


Figura 43 - Aparato experimental construído pelo LNDC utilizado na realização do ensaio.

Neste aparato, o acoplante utilizado foi a água. O setup foi construído de forma que não ocorram problemas com a absorção na amostra, portanto a água é bombeada de baixo para cima, só ficando em contato com o material enquanto o transdutor está fazendo a varredura. A mesa de varredura e a sua programação foram desenvolvidas pela equipe do LNDC, permitindo o controle e movimentação do transdutor nos 3 eixos (x, y e z).

Para a rotina de análise, faz-se necessária a entrada dos dados através da imagem do C-Scan proveniente do Omniscan, e a partir da leitura inicial no Matlab, prossegue-se com a escolha dos sinais de interesse, binarização e identificação das regiões com características associadas a descontinuidades, Figura 44.

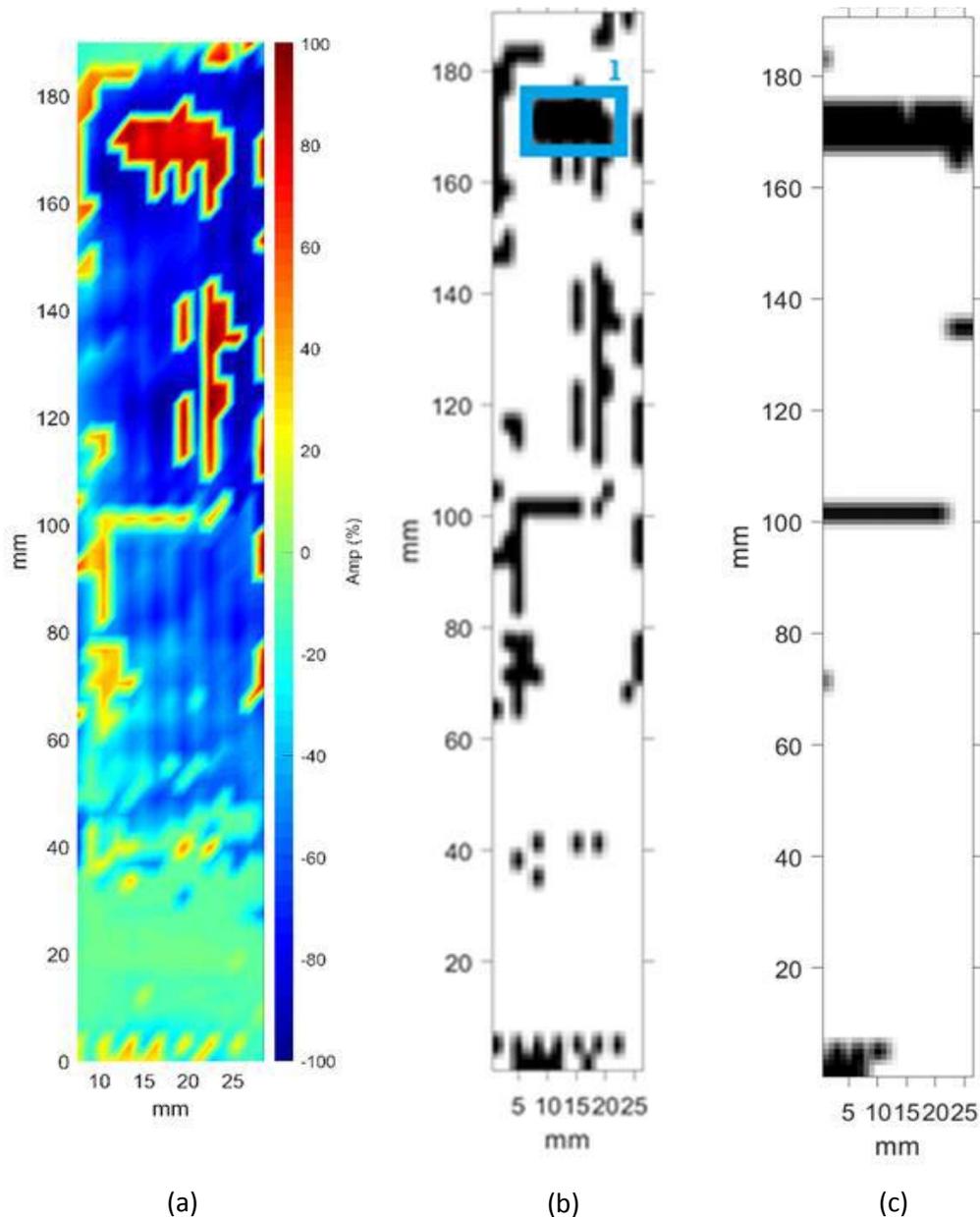


Figura 44 - (a) C-Scan gerado no Matlab através da importação dos dados do Ominiscan, (b) imagem binarizada e (c) imagem tratada.

3.2.2.3. Ensaio Destrutivo DLS

O ensaio de cisalhamento duplo (*double lap shear*) em juntas de chapas metálicas coladas por placas de compósito foi realizado com a finalidade de determinar as resistências ao cisalhamento de uma junta adesiva antes e após a sua degradação e determinar a força de adesão do reparo para diferentes condições de envelhecimento e preparo superficial.

Este método de ensaio abrange a determinação da resistência da ligação entre compósitos poliméricos e placas metálicas. Estes ensaios foram realizados

conforme a norma ASTM D3528 (*Standard Test Method for Strength Properties of Double Lap Shear Adhesive Joints by Tension Loading*) no Laboratório de Estruturas e Materiais do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da PUC-Rio.

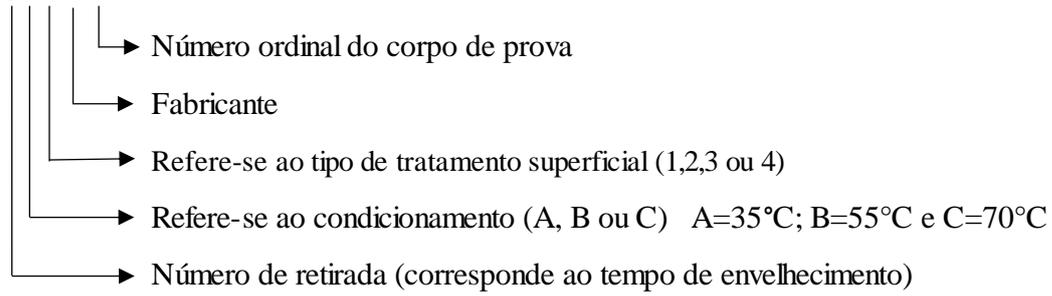
Os ensaios de DLS foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos MTS 311, conforme Figura 45, utilizando uma taxa de deslocamento de 1,3 mm/min. A máquina de testes possui capacidade máxima de 1000kN e pressão de aperto nas garras de 2000–3000psi.



Figura 45 - Atuador, modelo MTS 311, utilizado para a execução dos ensaios.

3.2.2.4 Especificação das amostras

Com o intuito de mapear os corpos de prova que foram submetidos aos ensaios, foi estabelecida uma especificação padrão de cinco caracteres, levando em conta o tempo e temperatura de condicionamento, o tipo de tratamento superficial adotado, o fabricante do material e o numeral ordinário da amostra. Os caracteres estão especificados a seguir:

3XzMx

Os tipos de tratamento superficial usados são:

- 1 – sem silano e com lixamento manual (L0);
- 2 – sem silano e com lixamento usando a máquina Monti (M0);
- 3 – com silano e com lixamento manual (LS);
- 4 – com silano e com lixamento usando a máquina Monti (MS);

Desta forma, por exemplo, o sétimo corpo de prova, cujo tratamento superficial adotado não levou silano e teve o lixamento realizado pela máquina Monti, ensaiado após a primeira retirada, submetido à uma temperatura de 55°C, do fabricante M será identificado como 1B2M7.

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaio DLS – Propriedades Mecânicas

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos no ensaio de cisalhamento duplo (*Double Lap Shear – DLS*).

Na Figura 46 estão representadas as curvas tensão x deslocamento de referência das amostras L0 (sem silano e com lixamento manual). No gráfico está representada a curva de referência da amostra não envelhecida e das amostras ao longo de tempo de condicionamento e em relação as temperaturas das câmaras (A = 35°C, B = 55°C, C = 70°C). Na Figura 46 estão mostrados, para comparação, os resultados apenas até o 3° tempo de retirada (3490h), para não saturar o gráfico.

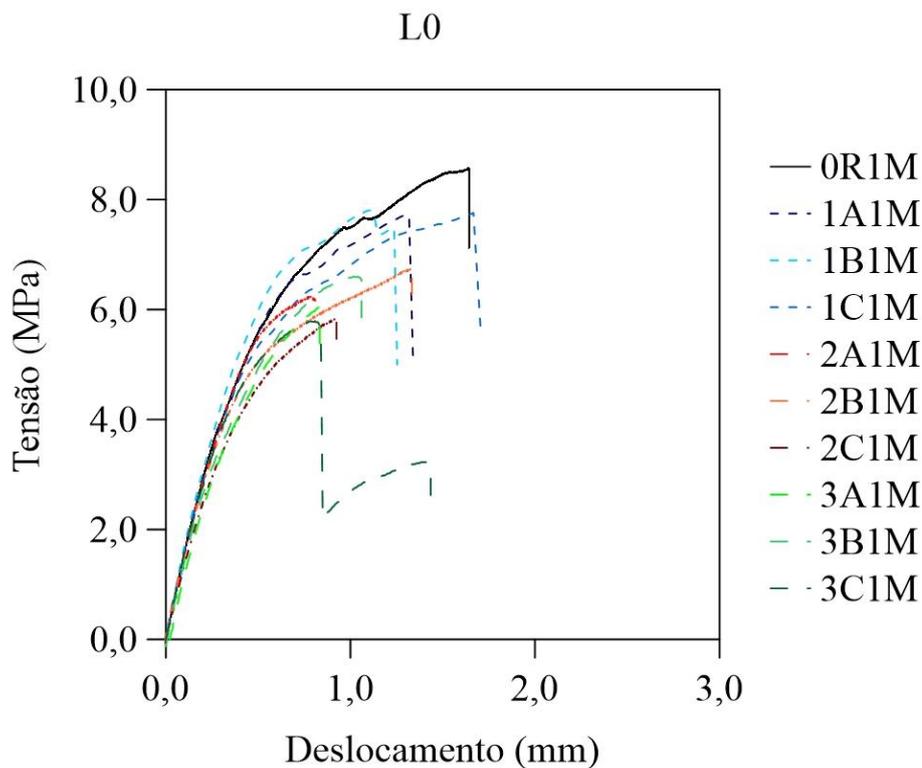


Figura 46 - Gráfico tensão x deslocamento das amostras sem silano e com lixamento manual (L0).

Na Tabela 6, pode-se observar os dados das amostras L0 ao longo do tempo de condicionamento à atmosfera salina. Encontram-se listados os valores das resistências médias, desvios padrões (σ), coeficiente de variação (CV) e a perda percentual de resistência (Retenção %).

Tabela 6 - Resistência média das amostras sem silano e com lixamento manual (L0).

Temperatura	Tempo de condicionamento (h)	Resistência Média (MPa)	σ (MPa)	CV (%)	Retenção (%)
Referência	0	8,2	0,7	9	100,0
	570	7,5	1,0	13	91,5
	1820	6,4	1,0	16	78,1
	3490	5,8	1,7	29	71,0
	5160	5,2	1,9	36	62,8
	6830	3,9	1,4	37	47,7
35°C	570	7,4	0,9	12	89,8
	1820	6,9	1,1	16	84,6
	3490	6,4	1,3	21	78,1
	5160	5,4	0,7	13	66,1
	6830	4,5	1,3	29	55,0
55°C	570	7,2	0,4	6	88,0
	1820	5,9	0,6	10	72,2
	3490	6,0	0,6	10	72,6
	5160	4,9	1,9	39	60,1
	6830	1,3	0,7	56	15,5

Analisando a Tabela 6, nas colunas de resistência média e de perda percentual de resistência (retenção), pode-se notar a tendência da queda dos valores ao longo do tempo de condicionamento.

Na Figura 47, estão representadas as curvas tensão x deslocamento das amostras M0 (sem silano e com lixamento usando a máquina Monti). Novamente, no gráfico, está representada a curva de referência da amostra como fabricada e das amostras ao longo de tempo de condicionamento e em relação às temperaturas das câmaras. O mesmo procedimento de representar as curvas até o tempo da terceira retirada foi usado.

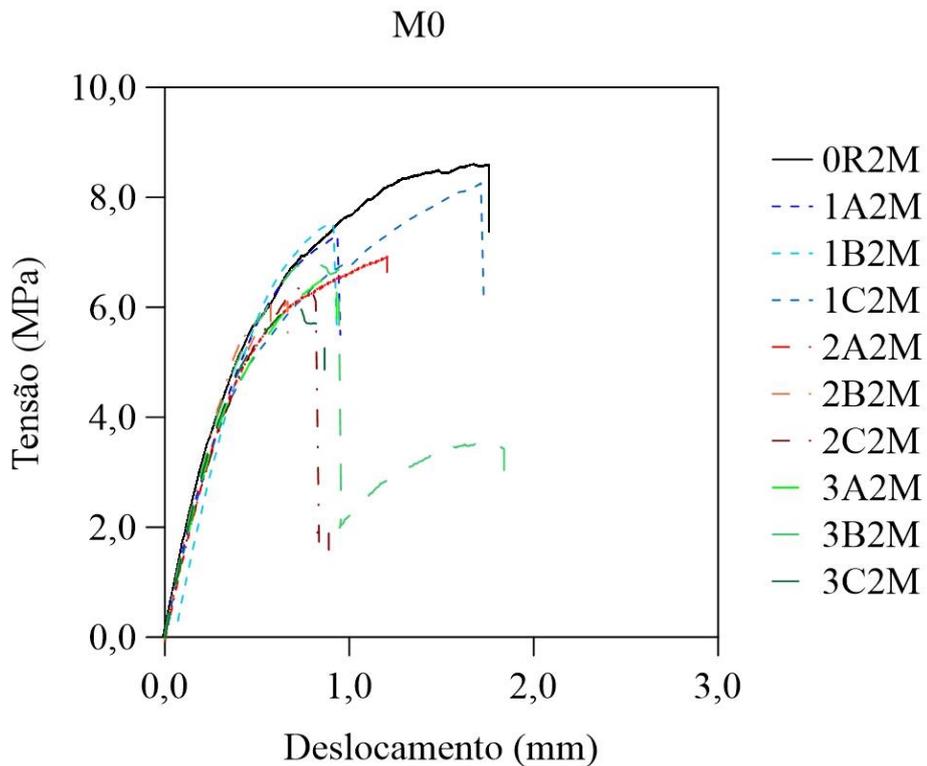


Figura 47. Gráfico tensão x deslocamento sem silano e com lixamento usando a máquina Monti (M0).

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 7. Analisando a Tabela 7, pode-se observar a mesma tendência de queda já relatado em L0. Porém, vale fazer uma observação no tempo de condicionamento 3490h na câmara B (55°C), que teve um pequeno aumento na resistência comparado com o tempo de condicionamento de 1820h. Porém, esse aumento não é significativo considerando o desvio padrão.

Na Figura 48, está representada a curva de referência da amostra como fabricada e das amostras ao longo de tempo de condicionamento e em relação as temperaturas das câmaras das amostras LS (com silano e com lixamento manual). No gráfico estão representados os resultados até a terceira retirada. Os resultados compilados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 7 - Resistência média sem silano e com lixamento usando a máquina Monti (M0).

Temperatura	Tempo de condicionamento (h)	Resistência Média (MPa)	σ (MPa)	CV (%)	Retenção (%)
Referência	0	8,6	0,5	5	100,0
	570	7,2	0,9	13	84,4
	1820	6,8	1,0	15	79,4
	3490	6,5	1,8	27	76,1
	5160	5,4	0,9	25	63,1
	6830	3,0	1,1	47	34,5
35°C	570	7,2	0,8	11	84,5
	1820	6,1	1,6	27	71,4
	3490	6,9	1,8	25	81,0
	5160	5,4	1,5	28	62,7
	6830	4,6	1,5	33	54,1
	55°C	570	8,0	0,7	9
1820		6,2	0,6	10	72,3
3490		6,0	0,5	8	70,3
5160		1,7	0,5	27	20,2
6830		0,0	0,0	0	0,0

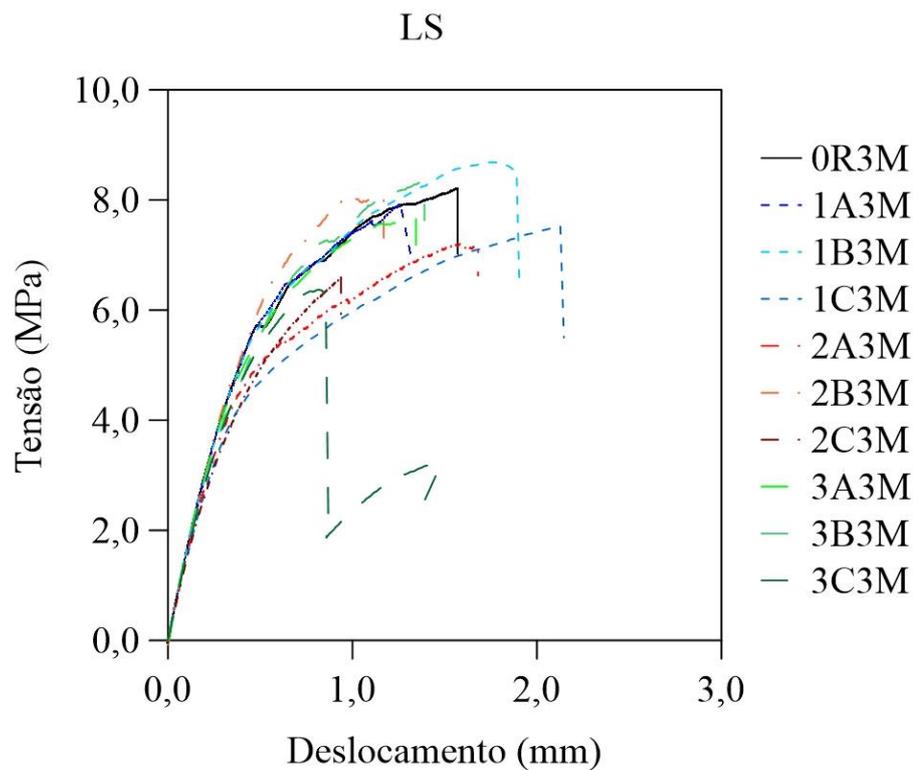


Figura 48. Gráfico tensão x deslocamento com silano e com lixamento manual (LS).

Tabela 8 - Resistência média com silano e com lixamento manual (LS).

Temperatura	Tempo de condicionamento (h)	Resistência Média (MPa)	σ (MPa)	CV (%)	Retenção (%)
Referência	0	8,0	0,7	9	100,0
	570	7,8	0,7	9	97,3
	1820	6,7	1,2	16	83,3
	3490	7,8	0,5	6	96,9
	5160	6,1	1,9	32	75,4
	6830	5,7	1,6	27	71,6
35°C	570	8,6	0,4	4	106,9
	1820	8,0	0,8	10	99,7
	3490	8,3	0,6	7	103,6
	5160	7,0	0,9	13	87,6
	6830	6,2	1,3	22	77,5
55°C	570	7,1	0,8	12	88,9
	1820	6,8	0,8	12	84,2
	3490	6,4	0,7	11	79,1
	5160	3,4	1,4	40	42,9
	6830	2,2	0,2	10	26,9

Analisando a Tabela 8, pode-se observar a mesma tendência de queda já relatada anteriormente. Porém, vale fazer uma observação no tempo de condicionamento 3490h nas câmaras A (35°C) e B (55°C), que tiveram um pequeno aumento na resistência comparado com o tempo de condicionamento de 1820h. Porém, esse aumento na resistência está dentro do desvio padrão e, então, não é significativo.

Na Figura 49, estão representadas as curvas tensão x deslocamento das amostras MS (com silano e com lixamento usando a máquina Monti). No gráfico está representada a curva de referência da amostra como fabricada e das amostras ao longo de tempo de condicionamento (até a terceira retirada) e em relação as temperaturas das câmaras. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 9, na qual se observa uma tendência de queda da resistência em função do tempo de envelhecimento.

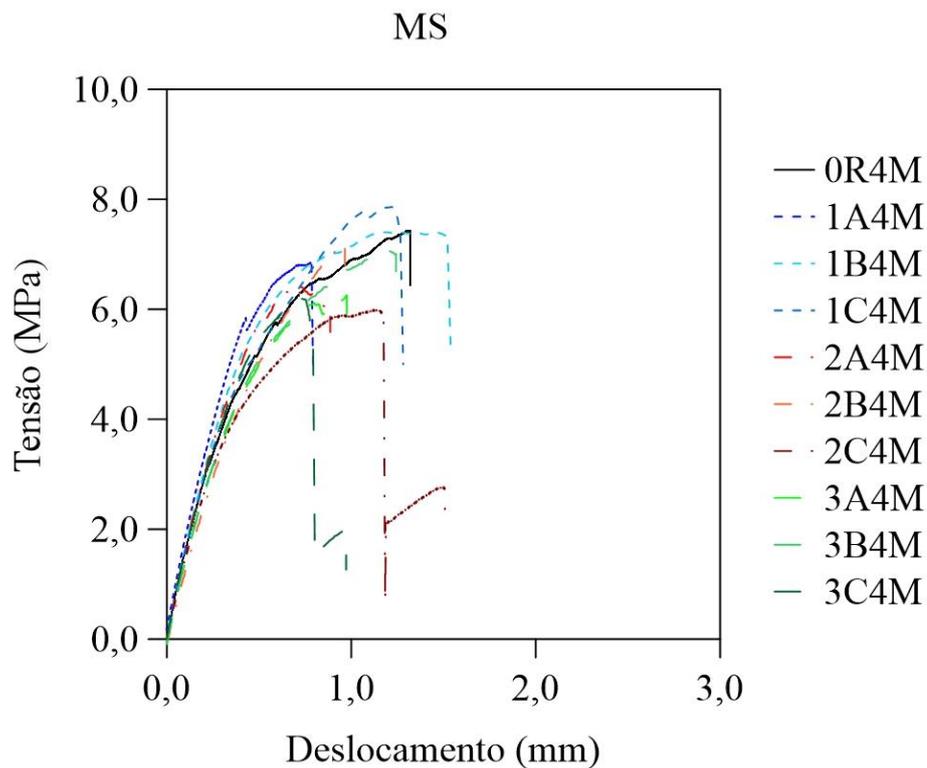


Figura 49. Gráfico tensão x deslocamento com silano e com lixamento usando a máquina Monti (MS).

Tabela 9 - Resistência média com silano e com lixamento usando a máquina Monti (MS).

Temperatura	Tempo de condicionamento (h)	Resistência		CV (%)	Retenção (%)
		Média (MPa)	σ (MPa)		
35°C	Referência	7,3	0,2	3	100,0
	570	7,0	0,7	10	95,0
	1820	6,7	0,7	11	91,5
	3490	6,1	1,1	17	83,2
	5160	5,7	1,3	36	77,1
	6830	5,3	1,0	19	72,5
55°C	570	7,3	0,7	10	99,9
	1820	6,8	0,9	14	93,4
	3490	6,7	1,2	18	91,5
	5160	5,6	1,2	21	76,7
	6830	3,6	1,6	46	48,9
70°C	570	7,6	0,7	9	103,7
	1820	6,0	0,6	10	81,8
	3490	6,2	0,4	6	85,1
	5160	3,9	2,3	59	52,9
	6830	1,4	0,8	56	19,7

Com os resultados listados nas Tabelas 6 a 9, nota-se, de um modo geral, uma tendência de queda da resistência média com o tempo e a temperatura de envelhecimento. A câmara C (70°C) foi a que apresentou a maior queda na resistência e, de fato, foi a condição de envelhecimento mais agressiva.

Esses resultados também foram observados Nguyen *et al.* [179] que realizaram um estudo de junta DLS em água do mar com temperaturas, 20°C e 50°C e observaram que reduções significativas na resistência das juntas foram encontradas para os espécimes expostos à água do mar simulada após 1 ano de exposição, enquanto os espécimes expostos em condições ambientais mostraram pouca diminuição na resistência e rigidez das juntas após 1000 h de exposição. Observaram também que a taxa de redução da resistência dos espécimes foi maior em 50°C em comparação com os espécimes expostos a 20°C. A perda de carga de tração final (resistência) foi de aproximadamente 15% do valor inicial na temperatura de 20°C. Na temperatura de 50°C, a perda da resistência foi de 26%.

Dawood [136] também realizou testes DLS com exposição ambiental acelerada (38°C). Foi relatado, que com o passar do tempo de envelhecimento e com o aumento da temperatura, houve queda na resistência dos espécimes. Os resultados do teste indicaram uma redução de 60% da resistência à tração medida após 6 meses de condicionamento ambiental para as amostras usando apenas uma camada relativamente fina de adesivo. Já as amostras com silano não apresentaram degradação significativa da resistência. Para as amostras com uma camada de fibra de vidro unidirecional incorporada no adesivo entre o aço e o CFRP a redução de resistência foi de 55% e para amostras com silano e o uso de uma camada de fibra de vidro a redução de resistência foi de 16%. Outras tendências gerais de diminuição da resistência DLS com o tempo de exposição e temperatura foram observadas por Agarwal *et al.* [180].

A Tabela 10 resume alguns dos estudos sobre o desempenho de juntas sujeitas a exposição ambiental [158][170][181-186].

Tabela 10. Estudos de juntas coladas submetidas à exposição ambiental.

Estudos de juntas coladas submetidas à exposição ambiental.			
Ref.	Espécime	Exposição ambiental	Perda de carga
[181]	DLS CFRP/aço	Água destilada 45°C por até um ano	A resistência cai cerca de 9% após 12 meses
[182]	DLS GFRP/aço	Câmara climática com temperaturas de 35°C/40°C e 60°C. As amostras foram colocadas na câmara 90 minutos antes do carregamento mecânico	A resistência da junta não foi afetada pelas temperaturas de 35°C/40°C. Para a temperatura de 60°C a resistência diminuiu
[158]	DLS CFRP/aço	Câmara climática com temperaturas de 20°C, 40°C, 50°C e 60°C. As amostras foram imersas termicamente por 90 minutos	A resistência da junta caiu cerca de 15%, 50% e 80% quando as juntas atingiram as temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C, respectivamente, quando comparadas com a temperatura inicial 20°C
[170]	DLS GFRP/aço e DLS CFRP/aço	As amostras foram envelhecidas por até três anos em três ambientes: (i) imersão em água destilada a 20°C e 45°C, (ii) imersão em solução salina de degelo a 20°C e 45°C e (iii) exposição a 95% de umidade relativa a 45°C	A imersão a 45°C resultou em reduções de resistência maiores. Enquanto a resistência e a rigidez das juntas feitas de material GFRP sofreram reduções significativas, as juntas CFRP/aço foram afetadas em um grau consideravelmente menor
[183]	DLS epóxi/aço	Duas condições: água deionizada (temperaturas de envelhecimento: 20°C e 60°C) e água do mar natural em laboratório (temperatura de envelhecimento: 20°C) envelhecidas por períodos de até 1 ano	Para envelhecimento em água deionizada, a diminuição da resistência foi mais rápida a 60°C do que em 20°C, e a diminuição da resistência foi mais lenta na água do mar do que na água deionizada
[184]	DLS CFRP/aço	Condição ambiental de envelhecimento: 45°C água deionizada por um ano	A resistência aumentou 5,5% após oito meses de exposição e após 12 meses, a resistência caiu 8,7%

[185]	DLS GFRP/epóxi e SLJ GFRP/aço	Três condições de envelhecimento em forno com temperatura controlada: i) temperaturas de 75°C, 100°C e 150°C com um tempo constante de 4 h; ii) temperatura constante de 150°C por 2, 4, 6 e 8 h; iii) temperatura ambiente (não envelhecidas)	A resistência das juntas DLS e SLJ aumentaram em função do tempo da temperatura de envelhecimento até 100°C e depois começou a diminuir. Em função do tempo de envelhecimento térmico, a resistência das juntas DLS e SLJ aumentaram até 2h de condicionamento e depois a resistência começou a cair
[186]	DLS CFRP/aço	Temperaturas: 10°C, 30°C, 50°C, 70°C e 90°C*	A resistência da junta foi avaliada comparando com os valores a 30°C. Em comparação com a resistência à tração a 30°C, a resistência das amostras a 50°C, 70°C e 90°C diminuíram 52,1%, 71% e 88%, respectivamente

*tempo de condicionamento não informado pelo autor

É interessante notar que a resistência medida dos espécimes LS a 55°C (Tabela 8) e MS a 70°C (Tabela 9) aumentou ligeiramente após o condicionamento. Esse aumento medido da resistência pode representar apenas uma variação estatística inerente da resistência da ligação. Mas também pode ser devido à pós-cura do adesivo devido à temperatura elevada associada ao condicionamento [136][181].

Para analisar se, efetivamente, esse comportamento ocorreu, os resultados foram analisados por meio de gráficos do tipo *box-plot*, que permitem uma visualização estatística dos resultados e permitem avaliar a variabilidade dos resultados em função tanto dos preparos superficiais, quanto das temperaturas de condicionamento e do tempo de ensaio.

As Figuras 50, 51 e 52, mostram o gráfico *box-plot* das resistências nas câmaras de 35°C, 55°C e 70°C em relação ao tempo de condicionamento (t0 a t5).

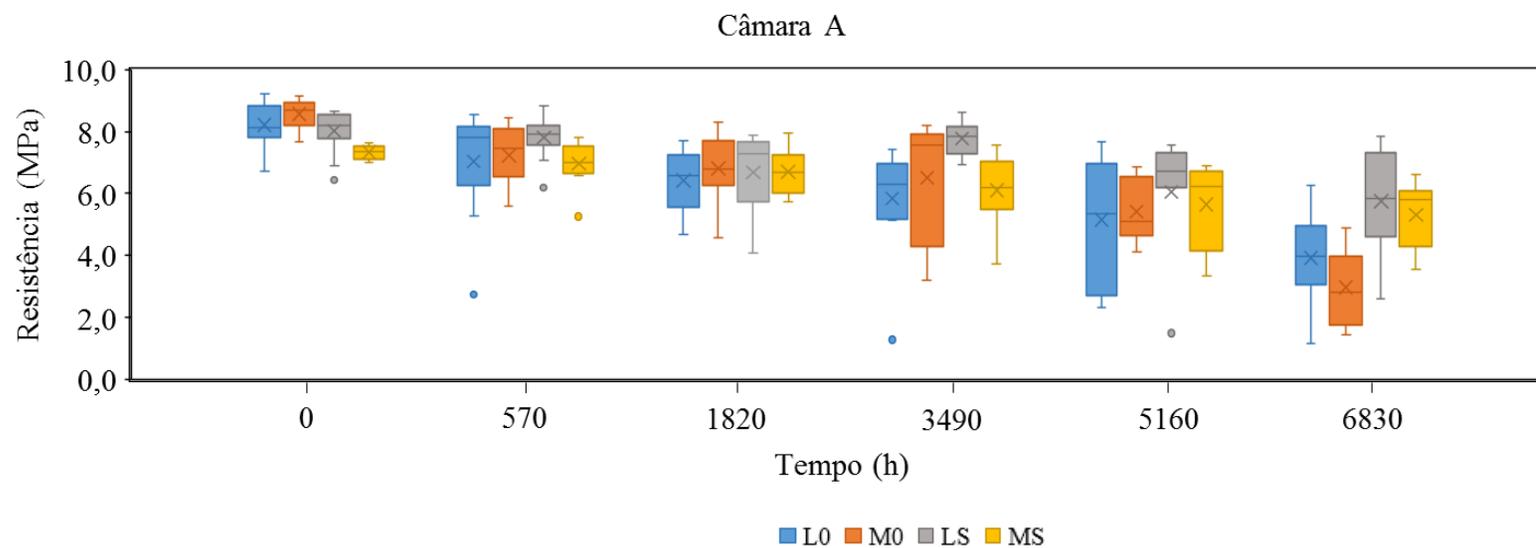


Figura 50. Variação da resistência média na câmara A (35°C) em função do tempo de envelhecimento.

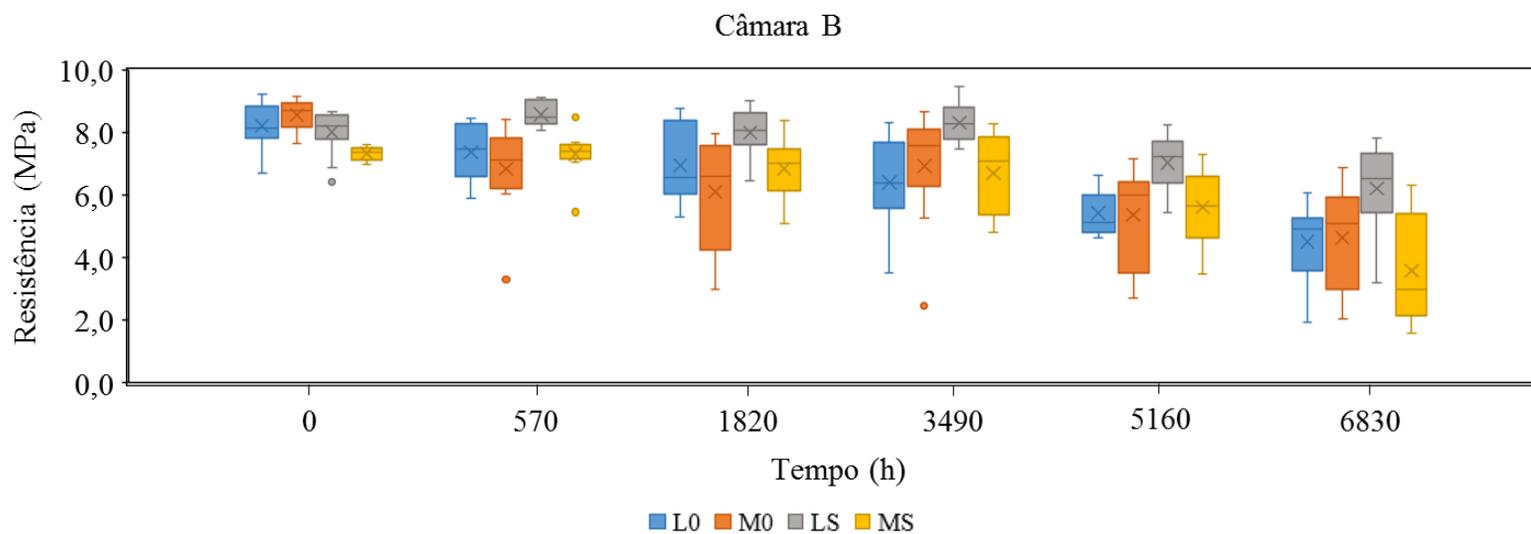


Figura 51. Variação da resistência média na câmara B (55°C) em função do tempo de envelhecimento.

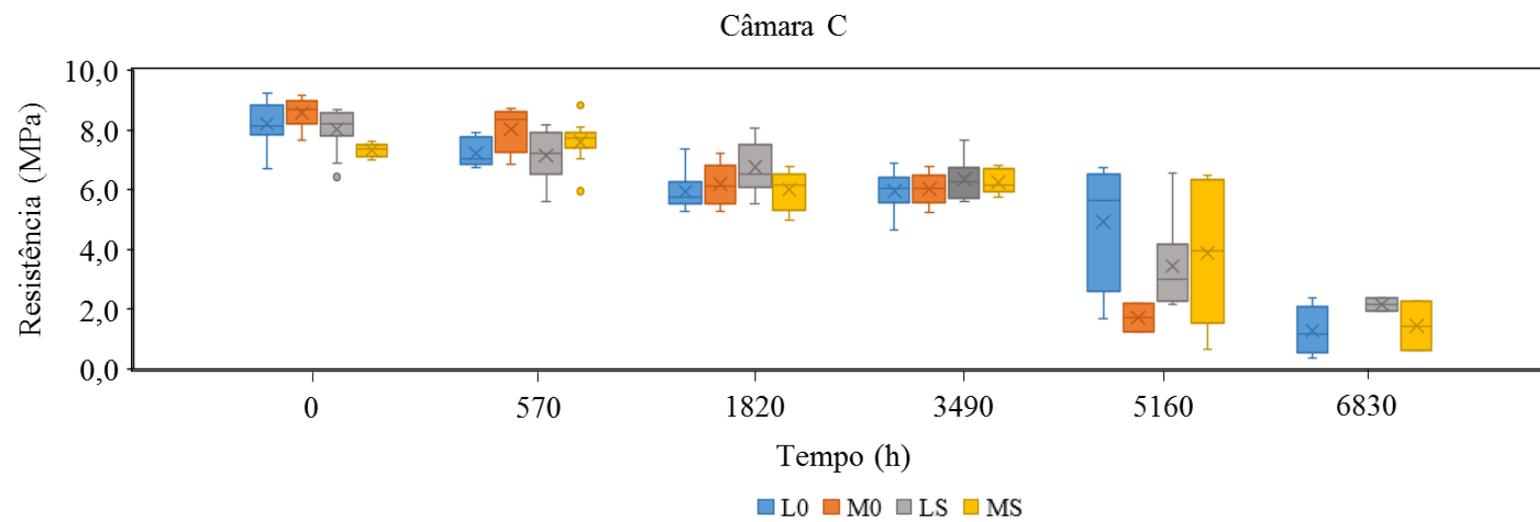


Figura 52. Variação da resistência média na câmara C (70°C) em função do tempo de envelhecimento.

Analisando de forma geral as três câmaras, nota-se a diminuição das propriedades como um todo dos espécimes, principalmente os espécimes colocados na câmara C (70°C) ao longo do envelhecimento, o que já era esperado em conformidade com os trabalhos anteriores [158][170][179-186].

Nos tempos de condicionamento 1820h a 6830h (t2 a t5), nas câmaras A e B, a dispersão dos dados foi bem maior comparado com a câmara C. Isso pode ser um indicativo de que na câmara C a degradação já está mais intensa e o material está degradando de maneira homogênea, ou seja, a degradação está mais acentuada e as amostras estão rompendo próximo das mesmas resistências, o que pode ser observado pela dispersão menor dos dados (Figura 52).

Para os maiores tempos de envelhecimento (t4 e t5), é possível notar que realmente houve grande degradação, visto que várias amostras não conseguiram ser ensaiadas pois tiveram seu rompimento na garra, ou seja, romperam antes mesmo de serem ensaiadas, conforme listado nas Tabelas 11 e 12 e mostrado, como exemplo, na Figura 53.

Tabela 11 - Quantidade de amostras que romperam na garra em t4.

Preparo Superficial	Câmara A	Câmara B	Câmara C
L0	3	0	6
M0	4	3	8
LS	3	0	2
MS	3	0	1

Tabela 12 - Quantidade de amostras que romperam na garra em t5.

Preparo Superficial	Câmara A	Câmara B	Câmara C
L0	2	1	6
M0	2	0	10
LS	0	1	8
MS	1	2	8



Figura 53. Junta DLS rompida na garra com tempo de condicionamento 6830h e tratamento superficial M0 (lixamento máquina Monti sem silano).

Além da análise dos gráficos *box-plot*, foi realizada análise estatística para os valores das resistências em função do tempo para saber se, em cada câmara, o decaimento da resistência foi estaticamente significativo ou se as resistências estão no mesmo patamar. Essas análises foram realizadas para os tempos t_0 a t_3 , onde não ocorreram falhas nas juntas sem serem ensaiadas. Os resultados estão mostrados nos tópicos 4.1.1 e 4.1.2.

Antes da análise estatística, foi realizado o teste de normalidade nas amostras. Para as amostras que possuíam distribuição normal foi considerado o teste paramétrico ANOVA e, para as amostras que não possuíam a distribuição normal, foi considerado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis.

4.1.1. Análise dos tratamentos superficiais em função do tempo

Feito o teste de normalidade (Apêndice A), os resultados da câmara A (35°C) estão apresentados na Tabela 13. As células que estão marcadas mostraram mudança significativa nos valores da resistência média.

Tabela 13 - Análise estatística na câmara A (35°C) ao longo do tempo.

L0 - 35°C					M0 - 35°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
t0		0,6239	0,00601	0,00084	t0		0,01604	0,00155	0,00259
t1	0,6239		0,5766	0,1753	t1	0,01604		1	1
t2	0,00601	0,5766		1	t2	0,00155	1		1
t3	0,00084	0,1753	1		t3	0,00259	1	1	

LS - 35°C					MS - 35°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
t0		1	0,00426	1	t0		0,7222	0,2902	0,00589
t1	1		0,1177	1	t1	1,483		0,8757	0,07801
t2	0,00426	0,1177		0,2225	t2	2,545	1,062		0,3173
t3	1	1	0,2225		t3	5,01	3,526	2,465	

Observando a junta fabricada sem silano e com lixamento manual, L0, houve queda significativa de resistência em t2 e t3 comparados com t0. Já a junta sem silano e com tratamento com a máquina Monti, M0, houve queda significativa de resistência a partir de t1, comparados com t0. Para as juntas fabricadas com silano, aquela com lixamento manual, LS, apresentou queda estatisticamente significativa em t2 comparado com t0 e para aquela com lixamento usando a máquina Monti, MS, houve queda significativa em t3.

Analisando os quatro tipos de tratamento superficial (L0, M0, LS e MS) na câmara 1, a 35°C, nota-se que as amostras que não possuem silano, tiveram maior mudança significativa na resistência em menor tempo de condicionamento. E as amostras com silano, inicialmente, não tiveram quedas significativas em suas resistências e, com o passar do tempo de envelhecimento, as mudanças na queda das resistências começaram a aparecer.

Analisando as Tabelas 11 e 12, nota-se que a amostra M0 foi a que apresentou maior número de amostras rompidas na garra e comparando com a Tabela 13, M0 apresentou queda significativa na resistência desde t1. Ou seja, o tratamento sem silano e com lixamento com a máquina Monti parece ser aquele mais afetado pelo envelhecimento.

Os resultados da câmara B (55°C) estão listados na Tabela 14.

Tabela 14 - Análise estatística na câmara B (55°C) ao longo do tempo.

L0 - 55°C					M0 - 55°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
t0		0,3473	0,06992	0,00465	t0		0,00841	0,00045	0,04981
t1	2,38		0,8248	0,2276	t1	0,0084		1	1
t2	3,597	1,218		0,701	t2	0,0004	1		1
t3	5,131	2,751	1,534		t3	0,0498	1	1	

LS - 55°C					MS - 55°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
t0		0,554	1	1	t0		1	1	1
t1	0,554		0,3203	1	t1	1		1	1
t2	1	0,3203		1	t2	1	1		1
t3	1	1	1		t3	1	1	1	

As amostras L0 tiveram mudança significativa nas resistências a partir de t3 comparado com t0. Já em M0, a mudança na queda de resistência ocorreu a partir de t1 o que não era esperado, pois a preparação da superfície com o lixamento manual deveria, ser menos eficiente. Em LS e MS, amostras que possuem silano, não houve mudança significativa na resistência até o tempo de condicionamento de 3490h. Nota-se que as superfícies tratadas com silano (LS e MS) tiveram o comportamento superior àquelas sem silano (L0 e M0). Esse resultado era o esperado, pois a preparação da superfície com aplicação de silano, deveria, teoricamente, ser mais eficiente.

Assim, como na câmara A (Tabela 13), as amostras que não possuem silano, tiveram mudança significativa na resistência comparadas com as amostras com silano. Ou seja, inicialmente nas câmaras A e B, as amostras que possuíam silano apresentaram menor queda das resistências.

Os resultados da câmara C (70°C) estão apresentados na Tabela 15. Pode-se observar que a temperatura de 70°C teve um efeito marcante no comportamento e houve redução estatisticamente significativa na resistência das juntas superior às outras condições analisadas.

Tabela 15 - Análise estatística na câmara C (70°C) ao longo do tempo.

L0 - 70°C					M0 - 70°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
t0		0,00593	5,88E-09	8,00E-09	t0		1	0,00027	5,97E-05
t1	5,006		0,00025	0,00034	t1	1		0,00959	0,00278
t2	11,57	6,563		0,9996	t2	0,0002	0,00959		1
t3	11,42	6,413	0,1502		t3	5,97E-05	0,00278	1	

LS - 70°C					MS - 70°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
t0		0,2331	0,01244	0,00062	t0		0,6828	1,76E-05	0,00036
t1	0,2331		1	0,4152	t1	1,577		5,83E-07	1,24E-05
t2	0,0124	1		1	t2	7,807	9,383		0,7503
t3	0,0006	0,4152	1		t3	6,392	7,969	1,414	

Também foi realizada análise estatística, tópico 4.1.2, para os valores das resistências por câmara em função do tempo, comparando os tipos de tratamentos superficiais, a fim de analisar se ao longo do tempo de exposição e com o aumento da temperatura houve mudança significativa nas resistências.

4.1.2. Análise entre os tratamentos superficiais para cada tempo

O teste de normalidade foi realizado e está apresentado no Apêndice B. Os resultados da câmara A estão apresentados na Tabela 16. As células que estão marcadas apresentam variação significativa nos valores das resistências.

Tabela 16 - Análise estatística na câmara A (35°C) por tratamento.

t0					t1 - 35°C				
	L0	M0	LS	MS		L0	M0	LS	MS
L0		1	1	0,0374	L0		1	1	0,9417
M0	1		0,5766	0,00042	M0	1		0,8762	1
LS	1	0,5766		0,1239	LS	1	0,8762		0,0908
MS	0,0374	0,00042	0,1239		MS	0,9417	1	0,0908	

t2 - 35°C					t3 - 35°C				
	L0	M0	LS	MS		L0	M0	LS	MS
L0		0,8421	0,9398	0,9257	L0		0,6743	0,00562	1
M0	1,167		0,9942	0,9968	M0	0,6743		0,511	0,7846
LS	0,8088	0,3585		1	LS	0,00562	0,511		0,00736
MS	0,8739	0,2934	0,06509		MS	1	0,7846	0,00736	

Observando t0, nota-se que as amostras com tratamento superficial MS, apresentaram mudanças nos valores das resistências comparadas com L0 e M0. Já em t1 e t2, não houveram mudanças significativas nas resistências entre os tratamentos superficiais. Em t3, a mudança significativa nos valores das resistências está em LS comparado com L0 e MS.

Analisando de forma geral a Tabela 16, observa-se que a maioria das amostras que tiveram mudanças significativas foi entre as amostras que possuíam silano e as que não possuíam. O que era esperado visto que, teoricamente, as amostras com silano possuem maior resistência interfacial.

Na Tabela 17, estão listados os resultados da câmara B. Em t1, LS se diferencia de L0, M0 e MS. Já em t2, a diferença existente está entre LS e M0. Em t3, existe diferença entre LS comparado com L0 e MS. Nota-se o mesmo comportamento analisado na câmara A (Tabela 16), que as principais mudanças foram entre as amostras com silano e sem silano.

Tabela 17 - Análise estatística na câmara B (55°C) por tratamento.

t0					t1 - 55°C				
	L0	M0	LS	MS		L0	M0	LS	MS
L0		1	1	0,0374	L0		1	0,02623	1
M0	1		0,5766	0,00042	M0	1		0,00371	1
LS	1	0,5766		0,1239	LS	0,02623	0,00371		0,01326
MS	0,0374	0,00042	0,1239		M S	1	1	0,01326	

t2 - 55°C					t3 - 55°C				
	L0	M0	LS	MS		L0	M0	LS	MS
L0		0,4464	0,2399	0,9977	L0		1	0,00736	1
M0	2,125		0,00823	0,558	M0	1		0,193	1
LS	2,708	4,834		0,1724	LS	0,00736	0,193		0,02325
MS	0,2618	1,863	2,97		M S	1	1	0,02325	

A Tabela 18 representa os resultados obtidos na câmara C. Diferente do que ocorreu nas câmaras A e B, na câmara C não houve diferença entre os tratamentos superficiais nos tempos de condicionamento de t1 a t3. Ou seja, ao longo do tempo e com a temperatura de exposição maior (70°C) os tratamentos superficiais foram menos relevantes, indicando o forte efeito da temperatura na resistência das juntas.

Tabela 18 - Análise estatística na câmara C (70°C) por tratamento.

t0					t1 - 70°C				
	L0	M0	LS	MS		L0	M0	LS	MS
L0		1	1	0,0374	L0		0,09077	1	1
M0	1		0,5766	0,00042	M0	0,09077		0,1177	1
LS	1	0,5766		0,1239	LS	1	0,1177		1
MS	0,0374	0,00042	0,1239		MS	1	1	1	

t2 - 70°C					t3 - 70°C				
	L0	M0	LS	MS		L0	M0	LS	MS
L0		0,8402	0,05747	0,9964	L0		0,9955	0,4442	0,703
M0	1,173		0,2888	0,9268	M0	0,328		0,5845	0,8305
LS	3,722	2,549		0,09182	LS	2,131	1,803		0,9738
MS	0,3038	0,8692	3,418		MS	1,529	1,201	0,6016	

A Figura 54 representa as curvas de retenção médias da resistência em função do preparo superficial e da temperatura de condicionamento.

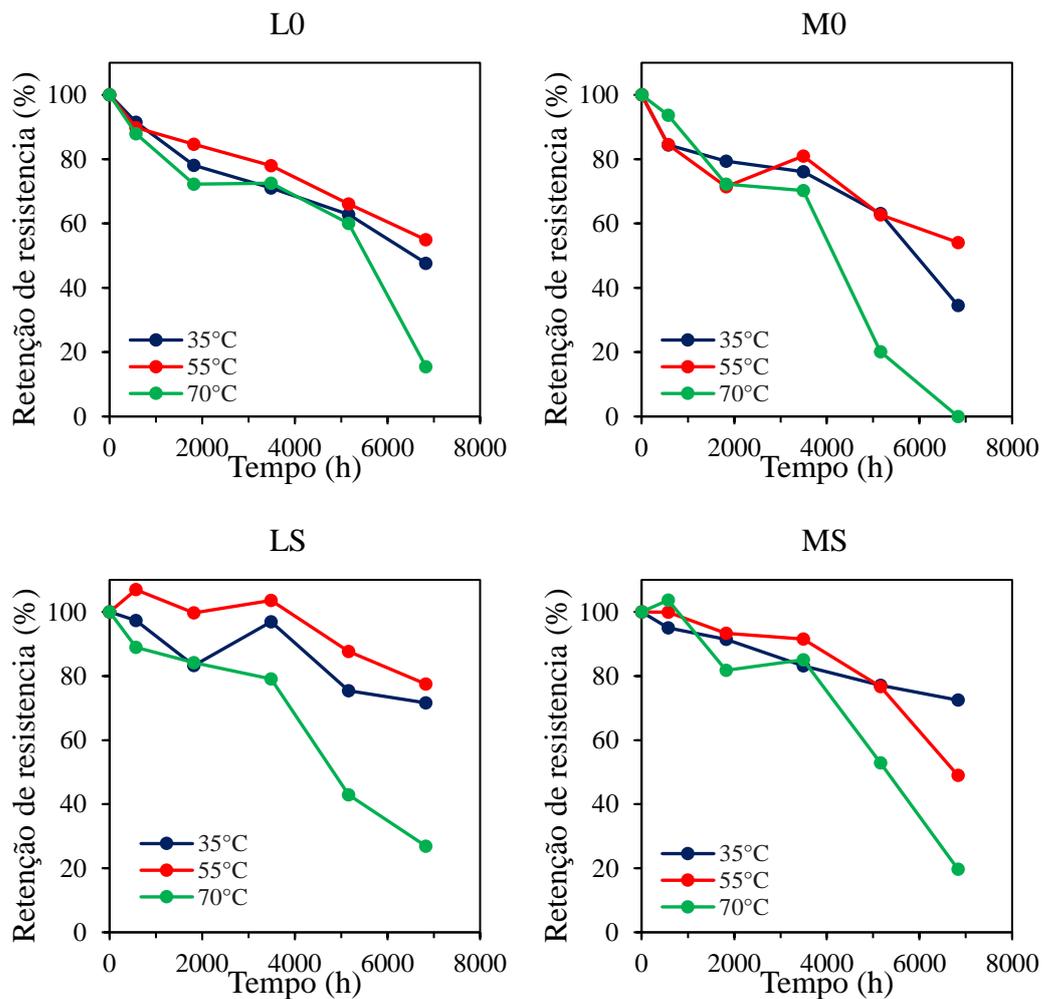


Figura 54. Curvas de retenção de resistência.

As curvas de retenção de resistência mostram que, em geral, quanto maior o tempo de envelhecimento e a temperatura, mais forte e rápida é a degradação da propriedade e que as superfícies tratadas com silano (LS e MS) apresentam maior desempenho, ou seja, menor queda na resistência, mesmo em maiores temperaturas, para os mesmos tempos de envelhecimento, exceto em MS na câmara B.

Esse padrão de comportamento também foi mencionado previamente na seção 2.4.4, onde foi reportado que diversos autores ao usarem agente de acoplamento silano obtiveram melhor desempenho da junta. Por exemplo, Dawood [136] usou agente de acoplamento silano para melhorar ligação em aço; sem silano, houve 60% de degradação da resistência e, com silano a durabilidade interfacial aço/adeseivo aumentou, sendo estável após 6 meses. Enquanto Yu *et al.* [139] testaram juntas aço/CFRP em névoa salina e o tratamento com silano melhorou resistência e rigidez. Já Petrie *et al.* [140] adicionaram silano na interface, o que melhorou a resistência e a durabilidade de juntas coladas em ambiente úmido e Ramezanzadeh *et al.* [142] usaram misturas de silanos em revestimento epóxi/aço, o que melhorou a adesão e a proteção contra corrosão.

Vale salientar que, a partir de 3490 horas (t4) de envelhecimento, alguns corpos de prova apresentaram falha antes dos ensaios serem realizados, ou seja, romperam pelo enfraquecimento da interface com a penetração da água e outros romperam só de colocar na garra, conforme listado nas Tabelas 11 e 12.

As Figuras 55 a 57, complementam de forma quantitativa a tendência mostrada na Figura 54 e mostram a degradação da resistência em função do preparo superficial, do tempo e da temperatura de condicionamento.

Na Figura 55, para o envelhecimento a 35°C, observa-se que os tratamentos com silano promovem uma maior retenção da resistência das juntas, mesmo para os tempos de envelhecimento t4 e t5, onde houve ruptura de amostras antes do ensaio.

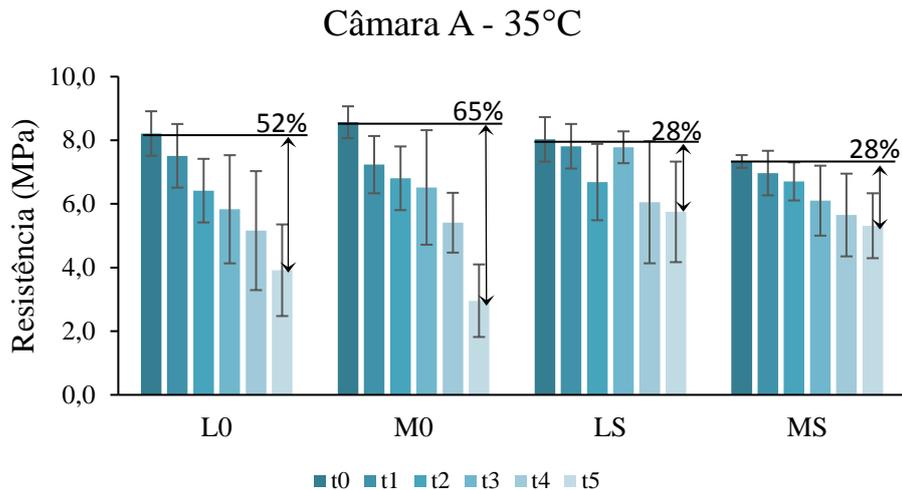


Figura 55 - Degradação máxima da resistência medida na câmara A (35°C). Os tratamentos com silano promovem maior retenção da resistência.

Já na câmara B (Figura 56), as amostras com lixamento manual e com silano (LS) tiveram 23% de perda de resistência, enquanto os outros tratamentos superficiais apresentaram perdas de resistência acima de 45%. Na câmara C (Figura 57), o nível de degradação nos quatro tipos de tratamentos superficiais (L0, M0, LS e MS) foi bem avançado tendo queda da resistência acima de 73%. Esse comportamento mostrou que, nesse caso, a temperatura foi a variável dominante e os tratamentos superficiais tiveram pouco impacto para tempos de envelhecimento superiores a t1 (570 horas).

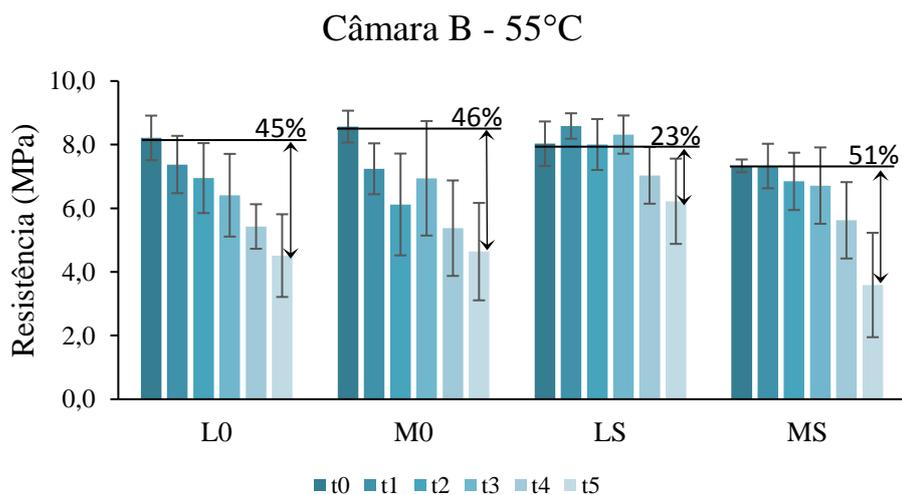


Figura 56. Degradação máxima da resistência medida na câmara B (55°C).

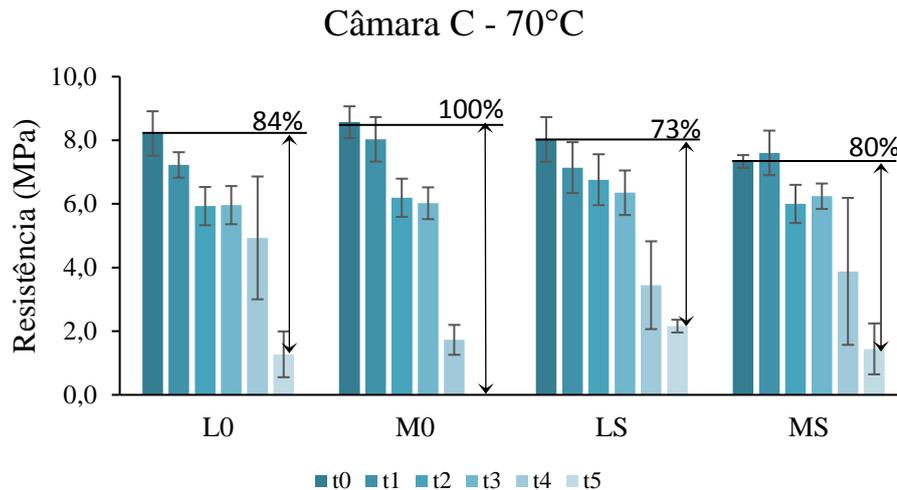


Figura 57 - Degradação máxima da resistência medida na câmara C (70°C).

Assim como já discutido na Figura 54, demonstra-se também nas Figuras 55, 56 e 57 que, quanto maior a temperatura de condicionamento, maior o nível de degradação atingido. Esses resultados concordam com Nguyen *et al.* [179], conforme já descrito. Além disso, observa-se que as amostras que possuem silano, apresentam maior desempenho, ou seja, apresentaram menor degradação (exceto as amostras MS nas câmaras B e C), concordando com os diversos resultados reportados na literatura e apresentados anteriormente [136][138-143].

4.1.3. Modelo de previsão de vida

Com o intuito de prever e modelar a resistência das juntas em função do tempo de envelhecimento de modo a poder extrapolar o comportamento das juntas para tempos maiores do que os dos ensaios laboratoriais, foram usados três modelos matemáticos para ajustar os dados experimentais. Foram utilizadas as linhas de tendência exponencial, linear e polinomial para prever o comportamento em cada temperatura de condicionamento e em cada tratamento superficial. Na Figura 58 está mostrado, como exemplo, os ajustes obtidos quando foi usado o modelo exponencial em relação as 3 temperaturas de condicionamento.

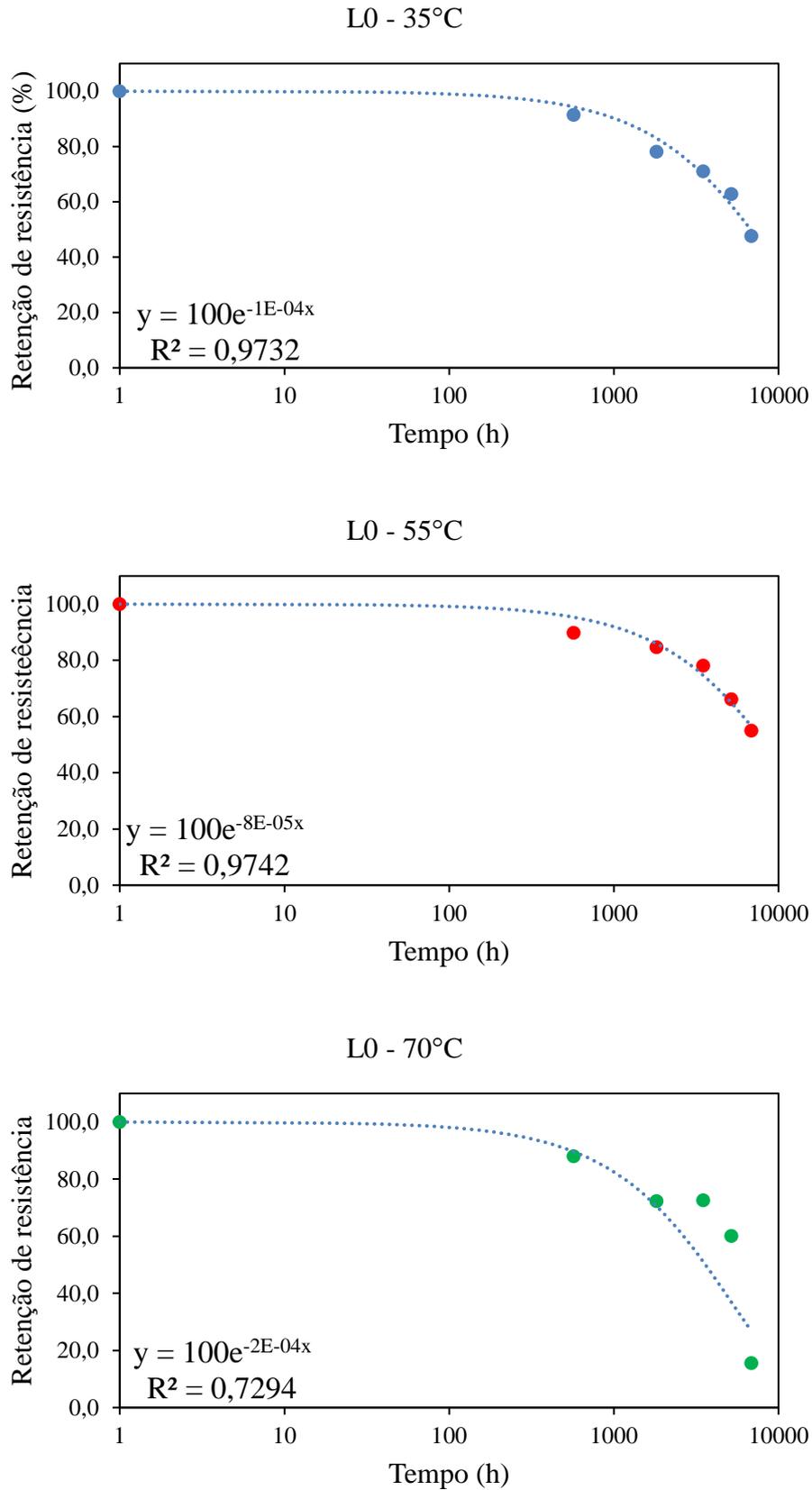


Figura 58 - Previsão de retenção de resistência utilizando a curva de tendência exponencial para o tratamento superficial L0. (a) Temperatura de condicionamento de 35°C, (b) Temperatura de condicionamento de 55°C e (c) Temperatura de condicionamento de 70°C.

No apêndice C estão apresentadas todas as curvas de ajuste juntamente com as respectivas equações. Os valores dos coeficientes de correlação R^2 estão listados na Tabela 19 e as células que estão marcadas apresentaram os valores de R^2 acima de 90%.

Tabela 19 - Coeficientes de ajuste (R^2).

L0	Exponencial	Linear	Polinomial
35°C	0,973	0,971	0,969
55°C	0,974	0,977	0,965
70°C	0,729	0,870	0,890
M0			
35°C	0,836	0,901	0,895
55°C	0,833	0,805	0,750
70°C	*	0,948	0,960
LS			
35°C	0,723	0,709	0,706
55°C	0,746	0,740	0,895
70°C	0,891	0,933	0,954
MS			
35°C	0,993	0,987	0,993
55°C	0,802	0,860	0,978
70°C	0,803	0,901	0,960

* Não foi possível utilizar o modelo

Analisando os valores de R^2 listados na Tabela 19, pode-se dizer que L0 em 35°C e 55°C e MS em 35°C tiveram os valores de coeficiente de ajustes acima de 90% para os três tipos de modelos traçados (exponencial, linear e polinomial). De um modo geral o modelo linear parece ser o mais satisfatório para descrever o comportamento das juntas em função dos tratamentos superficiais e das temperaturas de envelhecimento, por apresentar o maior número de valores de R^2 acima de 90%, o que indica bom ajuste dos dados experimentais. Porém, o ajuste por uma equação polinomial também foi elevado para muitas das condições experimentais analisadas. Também pode-se observar que em M0 a 70°C, no tempo de condicionamento de 6830h, o valor de resistência foi zero, como já visto anteriormente. Com isso, não se pôde usar a função exponencial ($y = a^x$), que é válida para $a > 0$ e $a \neq 1$, pois nesse caso $a=0$.

Para tentar avaliar qual dos modelos poderia ser usado para extrapolar com maior confiabilidade os resultados, foi feita uma análise da previsão da vida usando as equações ajustadas (para tempos maiores do que 6.830 horas) e foi calculado o erro entre os pontos experimentais e os pontos previstos pelas equações até o tempo de 6.830 horas. A análise feita para a condição L0 a 35°C está mostrada na Tabela 20, onde estão listados os valores de retenção de resistência (%) obtidos experimentalmente, os valores extrapolados usando as equações de ajuste de cada modelo (exponencial, linear e polinomial) e os desvios entre esses valores.

Os valores extrapolados foram calculados entre 9.000 h e 30.000 h para se ver o comportamento em um tempo longo de aplicação das juntas. Como pode ser observado, a equação polinomial apresenta um coeficiente de correlação elevado na faixa de tempo experimental (até 6.830 horas), mas não é capaz de prever o comportamento da junta para tempos longos. Houve previsão de aumento da resistência residual, pois como é um polinômio ele mudou de concavidade (comportamento) e os valores previstos começaram a crescer, o que não ocorre na realidade. Com isso, esse modelo foi eliminado da análise, pois não poderá ser empregado nas extrapolações de vida.

Por outro lado, a partir de 15000 h, o modelo linear já prevê uma resistência negativa. Considerou-se, assim, o valor de resistência como zero, conforme mostrado na tabela. Comparando-se os dados extrapolados para os modelos linear e exponencial, observa-se que o modelo linear seria mais conservativo, pois determina um tempo de vida máximo, baseado na resistência residual, menor do que o previsto pelo modelo exponencial (15.000 hs vs. > 30.000 hs). Por outro lado, se for considerada uma queda de resistência de 40% como a máximo valor de redução admissível, ambos os modelos poderiam ser empregados, pois preveem resultados de vida semelhantes (~5.160 hs).

Tabela 20 - Previsão de vida L0 com temperatura de condicionamento 35°C.

L0 - 35°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.	Polinomial	Desvio Pol.
0	100,0	100	0	100	0	100	0
570	91,5	94,5	0,03	95,6	0,04	94,3	0,03
1820	78,1	83,4	0,07	85,8	0,10	82,8	0,06
3490	71,0	70,5	-0,01	72,8	0,02	69,3	-0,02
5160	62,8	59,7	-0,05	59,8	-0,05	58,0	-0,08
6830	47,7	50,5	0,06	46,7	-0,02	49,0	0,03
9000		40,7		29,8		40,6	
12000		30,1		6,4		35,2	
15000		22,3		0,0		37,0	
20000		13,5		0,0		56,0	
30000		5,0		0,0		154,0	

Pela análise de R^2 já realizada anteriormente e pelos valores listados na Tabela 21, pode-se observar que, assim como ocorreu em L0 a 35°C, os modelos linear e exponencial podem ser usados para a previsão de vida para L0 a 55°C. As mesmas características em relação ao modelo mais conservador (linear) e em relação ao tempo para que a resistência residual decaia de 40% (~5.160 h) foram observadas.

Tabela 21 - Previsão de vida L0 com temperatura de condicionamento 55°C.

L0 - 55°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	89,8	95,5	0,06	96,2	0,07
1820	84,6	86,5	0,02	87,8	0,04
3490	78,1	75,6	-0,03	76,6	-0,02
5160	66,1	66,2	0,00	65,4	-0,01
6830	55,0	57,9	0,05	54,2	-0,01
9000		48,7		39,7	
12000		38,3		19,6	
15000		30,1		0,0	
20000		20,2		0,0	
30000		9,1		0,0	

A análise dos dados para L0 a 70°C está mostrada na Tabela 22. Embora os coeficientes de correlação tenham sido menores do que 0,90 (Tabela 19) e que o ajuste pela equação linear tenha sido melhor (maior valor de R^2) do que o

exponencial, decidiu-se fazer a mesma análise para se observar a variação da resistência residual.

Com base na Tabela 22, pode-se observar que o modelo linear foi mais conservador, já que houve um decréscimo de 40% na resistência em cerca de 3490h, enquanto que para o modelo exponencial, a mesma redução de 40% na resistência ocorreu entre 1820 e 3490 horas.

Tabela 22 - Previsão de vida L0 com temperatura de condicionamento 70°C.

L0 - 70°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	88,0	89,2	0,01	94,0	0,07
1820	72,2	69,5	-0,04	80,9	0,12
3490	72,6	49,8	-0,31	63,4	-0,13
5160	60,1	35,6	-0,41	45,8	-0,24
6830	15,5	25,5	0,64	28,3	0,82
9000		16,5		5,5	
12000		9,1		0,0	
15000		5,0		0,0	
20000		1,8		0,0	
30000		0,2		0,0	

Os dados na Tabela 23 exibem a previsão de vida para M0 nas três temperaturas de condicionamento, indicando qual o modelo mais conservador e qual o tempo estimado para que a resistência residual diminua em 40%. Os dados mostram que o modelo linear foi o mais conservador e que o tempo estimado para uma queda de 40% na resistência foi de 5160 horas nas temperaturas de 35°C e 55°C.

A Tabela completa de previsão de vida, para os modelos exponencial e linear, para o tratamento M0, assim como para os tratamentos LS e MS que serão comentados a seguir, se encontra no apêndice D.

Tabela 23. Previsão de vida M0.

M0		
Temperatura (°C)	Modelo mais conservador	Tempo (h) para queda de 40% do valor da resistência
35	Linear	5.160
55*	Linear	5.160
70	Linear	entre 1.820 e 3.490

* Coeficiente de correlação < 0,90

As informações referentes a LS são apresentadas na Tabela 24. Observa-se que, assim como ocorreu em M0, o modelo linear foi o mais conservador. Além disso, é possível notar que na temperatura de 70°C foi necessário um tempo de exposição menor para que a resistência diminuísse em 40%.

Tabela 24. Previsão de vida LS.

LS		
Temperatura (°C)	Modelo mais conservador	Tempo (h) para queda de 40% do valor da resistência
35*	Linear	9.000
55*	Linear	15.000
70	Linear	3.490

* Coeficiente de correlação < 0,90

A Tabela 25 apresenta os dados de MS. De maneira semelhante aos outros modelos, o modelo linear foi o mais conservador. É importante destacar que, quanto maior a temperatura de exposição, menor foi o tempo necessário para que a resistência caísse em 40%.

Tabela 25. Previsão de vida MS.

MS		
Temperatura (°C)	Modelo mais conservativo	Tempo (h) para queda de 40% do valor da resistência
35	Linear	9.000
55*	Linear	6.830
70	Linear	3.490

* Coeficiente de correlação < 0,90

Como descrito acima, para algumas condições experimentais, não foi possível obter um modelo preciso para prever a vida com um coeficiente de determinação (R^2) superior a 90%. Isso significa que os modelos linear e exponencial não conseguiram representar o que aconteceu, de fato, experimentalmente. No entanto, mesmo assim, optou-se por realizar a análise.

Um ponto importante a ser destacado é que, de forma geral, os resultados indicam que os modelos exponencial e linear foram adequados para prever a vida útil a 35°C, sendo o modelo linear mais conservador. No entanto, para a temperatura de 55°C, não foi possível determinar um modelo ideal, pois os valores de R^2 ficaram abaixo de 86%, exceto para L0. Em relação a 70°C, o modelo linear se mostrou

mais adequado, exceto para L0, que não apresentou nenhum modelo com um R^2 acima de 90%.

Considerando que o modelo linear será utilizado para a temperatura de 70°C e que um modelo satisfatório não pôde ser obtido para a temperatura de 55°C, também será adotado o modelo linear para os espécimes a 35°C, a fim de estabelecer um modelo padrão.

Outra observação relevante é que os espécimes sem tratamento de silano (M0 e L0) levaram menos tempo para que a resistência caísse em 40% quando comparados com os espécimes que receberam tratamento de silano (LS e MS). Além disso, na temperatura de 70°C, todos os tratamentos superficiais necessitaram de 3490 horas para que houvesse um decréscimo de 40% na resistência residual.

4.1.4 Tipos de modo de falha

As falhas na juntas DLS podem ser adesivas (arrancamento total do adesivo do substrato), coesivas (falha do adesivo com retenção do adesivo no substrato metálico e substrato com retenção de fibra/adesivo) e mista (adesivas/coesiva). Nas amostras não envelhecidas, as falhas ocorreram na interface substrato/compósito, ou seja, teve o descolamento do material compósito da chapa de aço. Esse modo de falha está exemplificado na Figura 59.



Figura 59 - Modos de falha observados nas amostras não-envelhecidas.

Nas figuras 60 a 63, pode-se verificar o modo de falha na interface do aço/compósito para os diferentes tipos de tratamento superficial (L0, M0, LS e MS) para as amostras não envelhecidas.

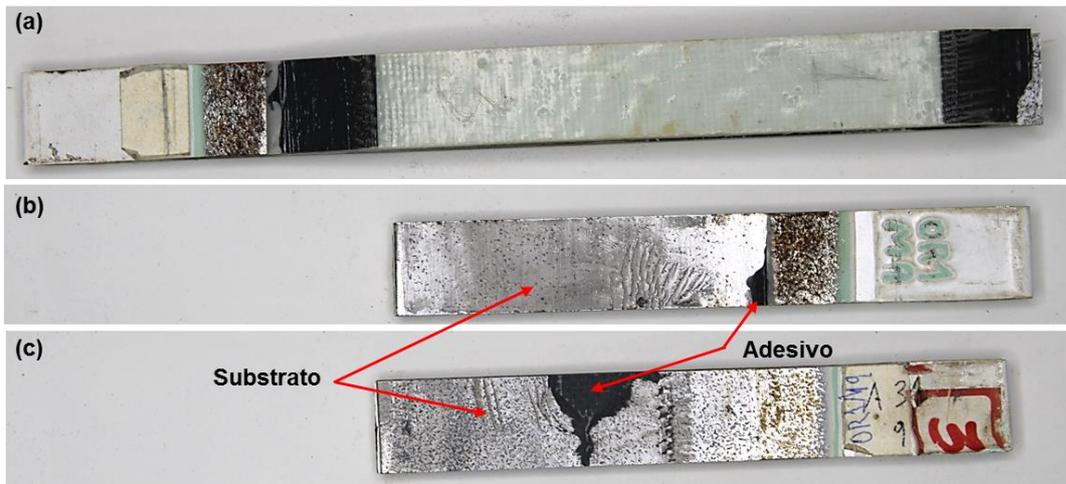


Figura 60 - Modo de falha das amostras não-envelhecidas com lixamento manual e sem silano (L0). (a) Vista frontal, (b) Vista do aço descolado, (c) Vista posterior do aço descolado.

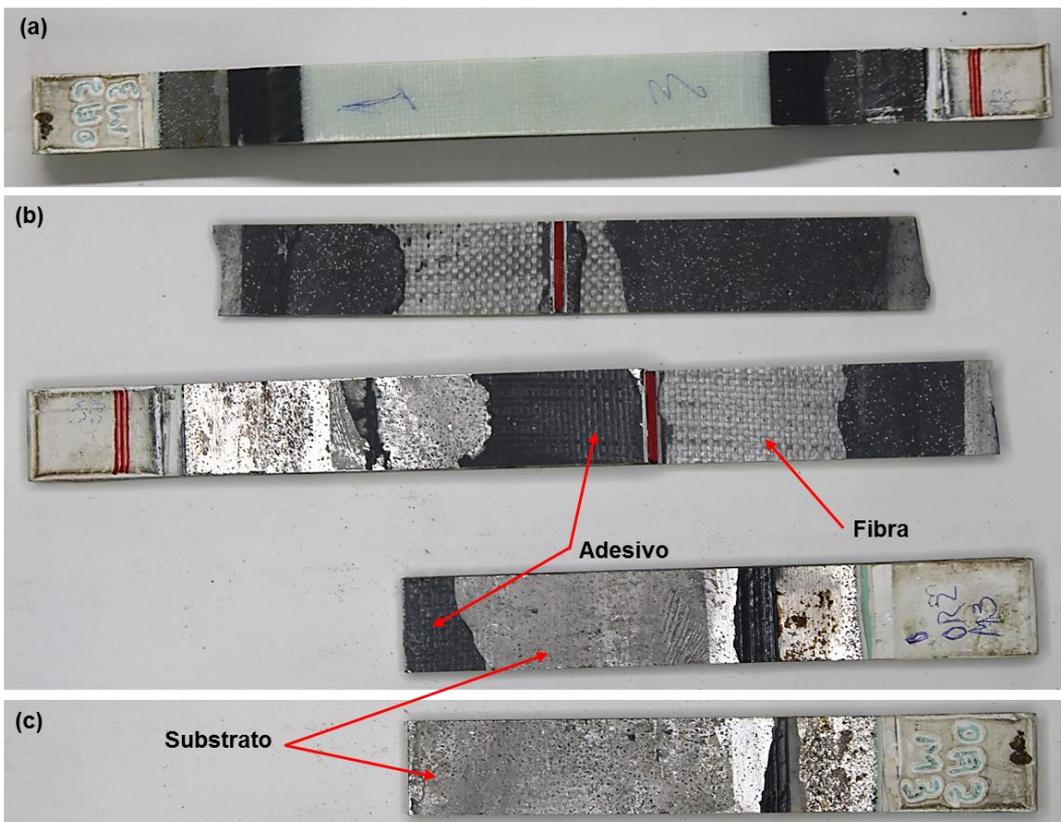


Figura 61 - Modo de falha das amostras não-envelhecidas com lixamento máquina Monti e sem silano (M0). (a) Vista frontal, (b) Placas descoladas e vista do aço descolado, (c) Vista posterior do aço descolado.

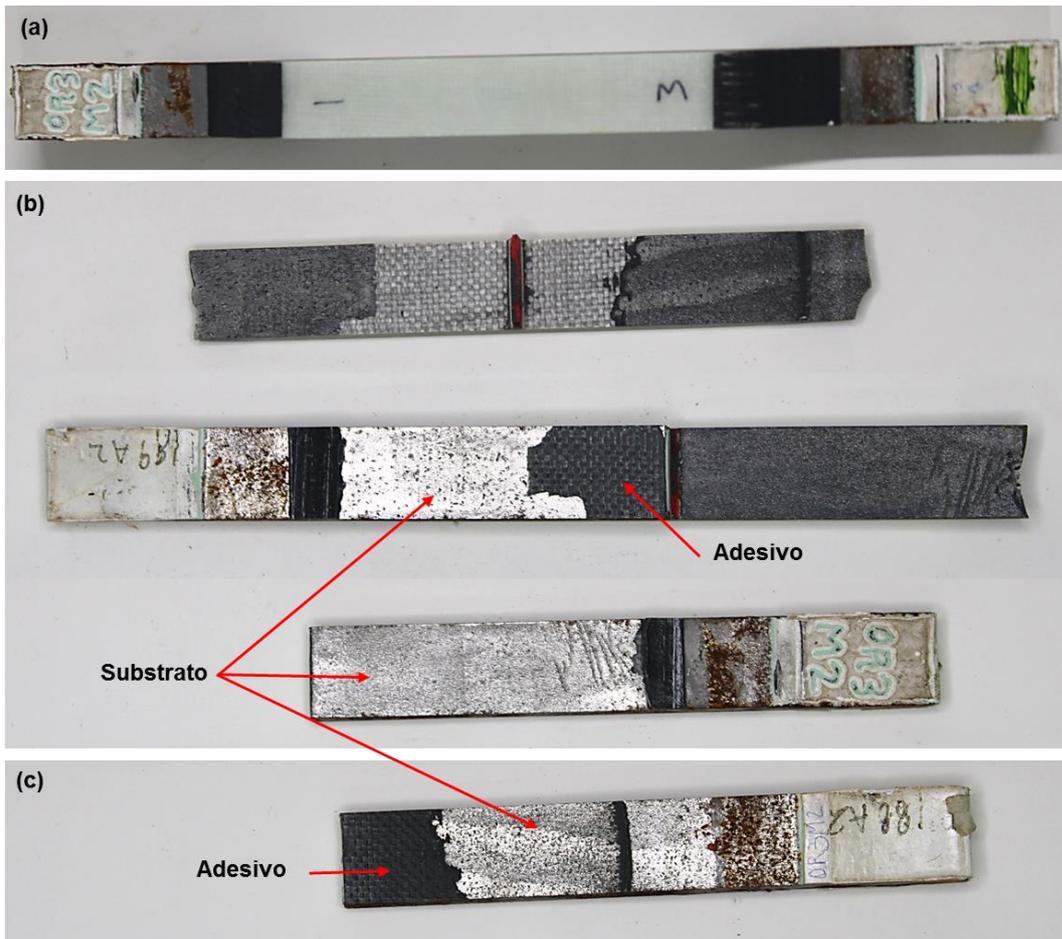


Figura 62 - Modo de falha das amostras não-envelhecidas com lixamento manual e com silano (LS). (a) Vista frontal, (b) Placas descoladas e vista do aço descolado, (c) Vista posterior do aço descolado.

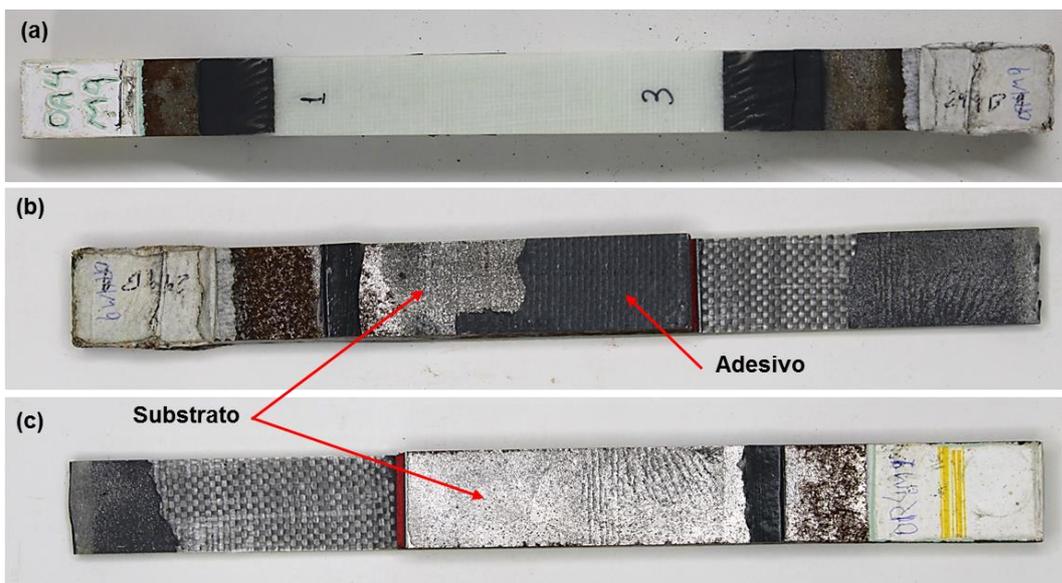


Figura 63 - Modo de falha das amostras não-envelhecidas com lixamento máquina Monti e com silano (MS). (a) Vista frontal, (b) Vista do aço descolado, (c) Vista posterior do aço descolado.

Observando os modos de falha nas figuras, nota-se que as falhas se misturam entre falhas coesivas e falhas adesivas (falha mista), ou seja, houve descolagem parcial do adesivo e resíduo do adesivo colado no substrato de aço.

As amostras envelhecidas apresentaram uma mistura de falha coesiva e adesiva e falha adesiva. As Figura 64 e 65 mostram um exemplo de falha adesiva com arrancamento total do adesivo do substrato metálico (64a e 65a), falha coesiva com retenção de adesivo no substrato (64b e 65b) e coesiva com retenção de adesivo mais fibras no substrato (64c e 65c) nos tempos de condicionamento t_1 e t_3 , respectivamente.

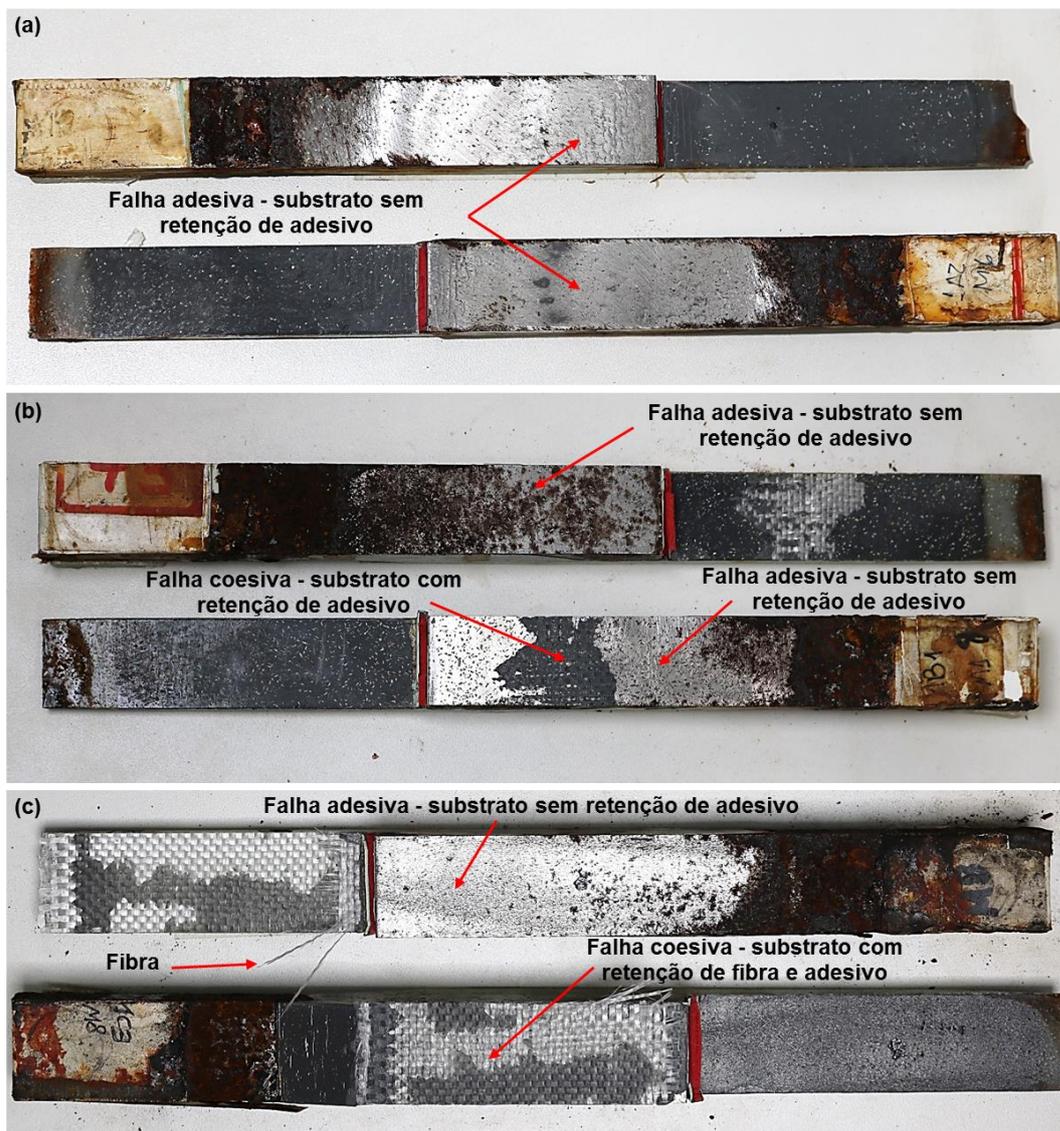


Figura 64 - Modos de falha característicos das juntas após a primeira retirada t_1 : (a) adesiva, (b) coesiva com retenção de adesivo no substrato e (c) coesiva com retenção de fibras e adesivo no substrato.



Figura 65 - Modos de falha característicos das juntas após a terceira retirada t_3 : (a) adesiva, (b) coesiva com retenção de adesivo no substrato e (c) coesiva com retenção de fibras e adesivo no substrato.

Vale destacar, que com o passar do tempo de envelhecimento o modo de falha foi se modificando e a falha adesiva tornou-se mais comum. Essa mudança de falha também pode ser analisada pela queda da resistência apresentada anteriormente. Conforme o modo de falha foi modificando de falha coesiva/adesiva para falha adesiva, a resistência também se modificou, diminuindo, pois, a interface entre o aço e compósito foi ficando fragilizada com o tempo e a temperatura de envelhecimento. Além disso, também pode-se observar na Figura 66 que a penetração da frente corrosiva pelas bordas tornou-se mais significativa com a temperatura e tempo de envelhecimento.

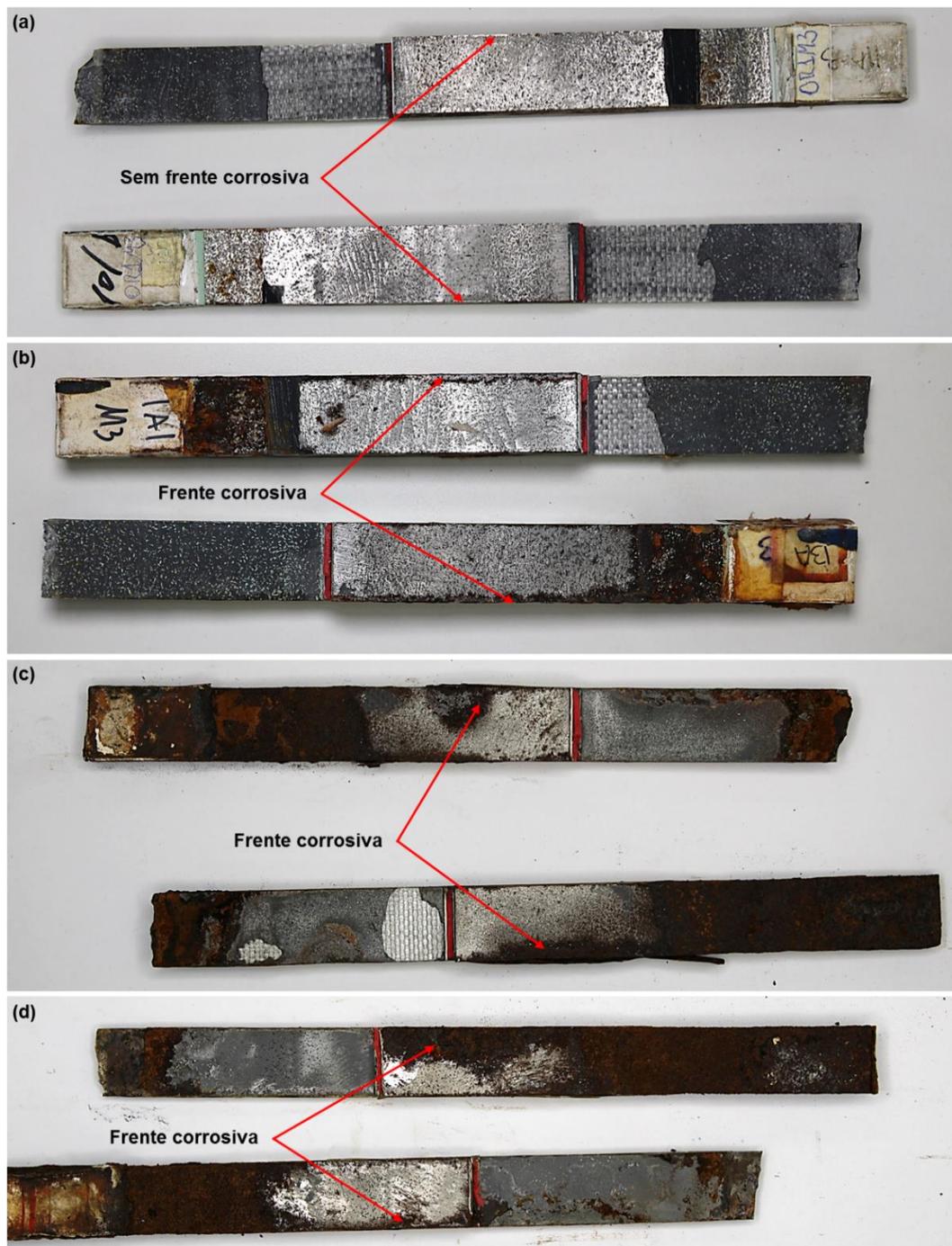


Figura 66. Avanço da frente corrosiva (a) t0, (b) t1, (c) t3, (d) t4.

Al-Shawaf *et al.* [187] realizaram um estudo comparativo de amostras DLS CFRP/aço com três tipos diferentes de adesivos epóxi submetidos a temperaturas de 20°C, 40°C e 60°C. Foi relatado que o modo de falha predominante para as amostras condicionadas a 20 e 40°C é a ruptura do CFRP na junta (falha coesiva) ou a falha mista. Para amostras condicionadas a 60°C, o modo de falha foi alterado para falha mista (adesiva/coesiva) ou falha adesiva, o que refletiu na queda

considerável nas propriedades mecânicas do adesivo interfacial à medida que a temperatura aumenta. Os resultados obtidos nessa tese foram semelhantes aos descritos por Al-Shawaf *et al.* [187].

Vários outros estudos também identificaram uma mudança no modo de falha antes e depois do condicionamento para juntas adesivas. A falha de espécimes não expostos geralmente é coesiva, ou seja, a fratura ocorre dentro da camada adesiva ou falha mista. Após o envelhecimento, a falha tende a se deslocar para uma posição muito próxima ou na interface entre o adesivo e o aderente metálico [181][184][188][189]. Tal fenômeno também ocorreu quando juntas foram submetidos a temperaturas elevadas (35°C e 60°C), onde o modo de falha mudou de falha coesiva para falha de ligação da interface (falha adesiva) [182].

Lye *et al.* [190] estudaram a aderência de juntas DLS de aço reforçadas com CFRP expostas a temperatura de 25°C, 45°C e 70°C. Os resultados mostram que o modo de falha dominante em 25°C foi falha de adesão entre aço e interfaces adesivas e falha coesiva, ou seja, falha mista e foi transformado para falha de adesão entre CFRP e interfaces adesivas conforme a temperatura de serviço aumenta.

Li *et al.* [186] investigaram o desempenho mecânico de juntas DLS de CFRP/aço em diversas temperaturas (10°C, 30°C, 50°C, 70°C e 90°C). Foi relatado que o modo de falha da junta mudou de falha aderente para falha de descolamento conforme a temperatura aumentava. Ou seja, em 10°C, o aderente de CFRP foi totalmente separado da placa de aço tendo uma pequena quantidade de fibras de carbono aderidas à superfície do aço. Quando a temperatura aumentou para 30°C, a falha das juntas modificou para delaminação do CFRP. Quando a temperatura aumentou para 50°C, o modo de falha modificou para falha coesiva com parte do adesivo aderido à placa de aço e parte do adesivo aderido à placa de CFRP. Para as juntas a 70°C e 90°C, todas as amostras falharam devido à descolagem entre o CFRP e o adesivo (falha adesiva)

Zhu *et al.* [191] estudaram o comportamento termomecânico de juntas de cisalhamento de sobreposição simples de CFRP/Aço (temperatura de -25°C, 0°C, 50°C, 100°C) e descobriram que os modos de falha das amostras são diferentes em diferentes temperaturas. Nas baixas temperaturas (-25°C e 0°C), o modo de falha das juntas é falha na interface adesivo/aço. A 50°C, o modo de falha mudou para falha mista. Quando a temperatura atinge 100°C, o modo de falha mudou para falha de interface adesiva/CFRP.

Heshmati *et al.* [170] estudaram o comportamento das juntas adesivas em 20°C e 45°C em água destilada e em água salgada e verificou que a falha das amostras não envelhecidas foi falha coesiva. Nas amostras envelhecidas em 20°C a falha permaneceu coesiva. Porém, o modo de falha coesiva mudou para outros modos de falha ao envelhecer a 45°C. O envelhecimento em 45°C em água do mar causou a mudança mais rápida no modo de falha para falha CFRP interfacial/interlaminar combinada após apenas 120 dias de exposição. Após 240 dias de exposição, esse modo de falha mudou para falha interlaminar do CFRP na interface com o adesivo. Comparando com o modo de falha das amostras envelhecidas por 540 dias em 45°C em água destilada, o modo de falha permaneceu como interfacial/coesivo.

4.2. Análises NDT – Ultrassom

As análises apresentadas a seguir, estão relacionadas ao ensaio de ultrassom realizados nas juntas DLS. Vale salientar que as amostras não eram as mesmas usadas na condição de como fabricado e, portanto, servem apenas para avaliar se o envelhecimento aumenta as áreas danificadas, mas não servem para se fazer uma quantificação direta de aumento das áreas danificadas em função do tempo de envelhecimento. Ou seja, em cada ensaio e em cada tempo de envelhecimento, as amostras são diferentes.

Na Figura 67 estão representadas as médias por tratamento das áreas danificadas em função do tempo de envelhecimento. Os valores das médias foram calculados considerando as câmaras A, B e C para cada tratamento.

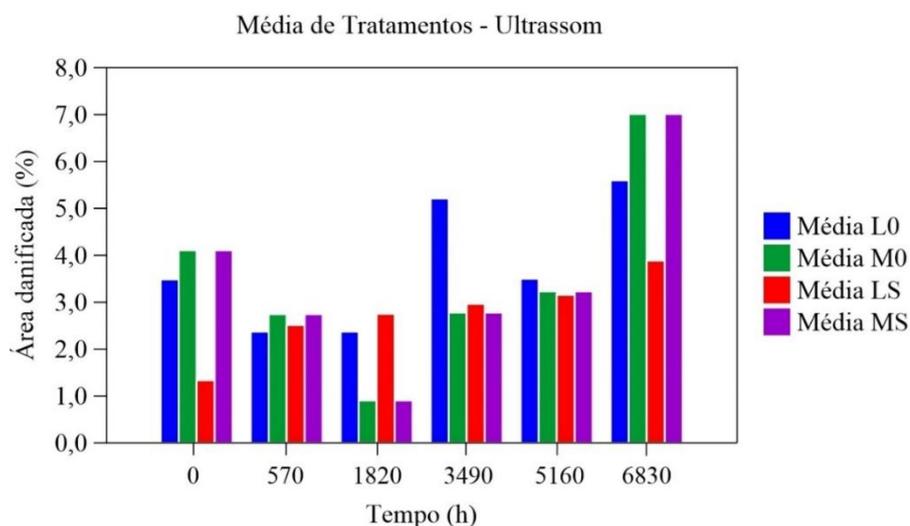


Figura 67 - Média de tratamentos gerais em função da área danificada.

Nota-se, que com o passar do tempo, não houve mudança em relação a essas áreas até 5160h (t4), exceto para L0 em 3490. Mesmo que as amostras sejam diferentes, essa mudança, até 5160h, não foi significativa. Em 6830 horas (t5), a área danificada teve aumento significativo para os tratamentos L0, M0 e MS, enquanto para o tratamento LS o aumento foi pequeno.

Na Tabela 26 estão representados os valores médios das áreas danificadas por tratamento e os desvios padrões (σ) das áreas danificadas apresentadas na Figura 60.

Tabela 26 - Desvios padrões das áreas danificadas por tratamento superficial.

Tempo de condicionamento (h)	Média área danificada L0	σ L0	Média área danificada M0	σ M0	Média área danificada LS	σ LS	Média área danificada MS	σ LS
0	3,49	3,85	4,11	6,16	1,34	0,36	2,22	0,9
570	2,37	2,1	2,74	2,65	2,51	1,82	2,23	1,61
1820	2,37	1,82	0,91	0,6	2,75	2,46	1,59	1,01
3490	5,21	5,23	2,78	3,22	2,96	2,53	1,94	0,51
5160	3,50	2,33	3,23	1,72	3,15	2,06	1,24	0,57
6830	5,60	3,5	7,01	4,62	3,89	1,61	2,82	2,81

Na Figura 68, estão representadas as médias por câmara das áreas danificadas em relação ao tempo de envelhecimento. Os valores das médias foram calculados considerando todos os tratamentos para cada câmara.

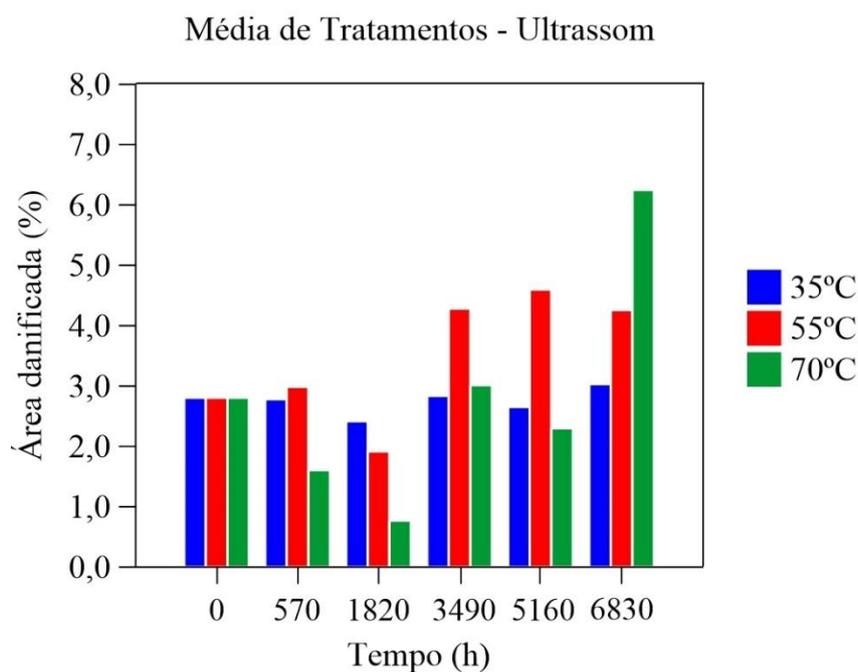


Figura 68 - Média de tratamentos gerais em função da área danificada.

Em média por câmara, nota-se que, com o passar do tempo, não houve mudança em relação as áreas danificadas, com exceção do valor em 6830h, a 70°C, onde houve um aumento expressivo na área danificada dos espécimes. Entretanto, conforme mostrado na Figura 69, onde está mostrada a área danificada média detectada pelo teste de ultrassom por câmara, observa-se que ao longo do tempo, não existe, considerando o desvio padrão, tendência ao aumento da área danificada.

Na Tabela 27 estão representados os valores médios das áreas danificadas por câmara e os desvios padrões das áreas danificadas apresentadas na Figura 68.

Tabela 27 - Desvios padrão das áreas danificadas por câmara.

Tempo de condicionamento (h)	Média área danificada 35°C	σ 35°C	Média área danificada 55°C	σ 35°C	Média área danificada 70°C	σ 70°C
0	2,81	3,81	2,81	3,81	2,81	3,81
570	2,78	1,85	2,99	2,63	1,61	1,36
1820	2,42	1,27	1,92	2,21	0,77	1,46
3490	2,84	3,23	4,29	4,57	3,02	0,66
5160	2,65	1,88	4,60	1,69	2,30	1,85
6830	3,03	2,17	4,26	2,07	6,25	4,44

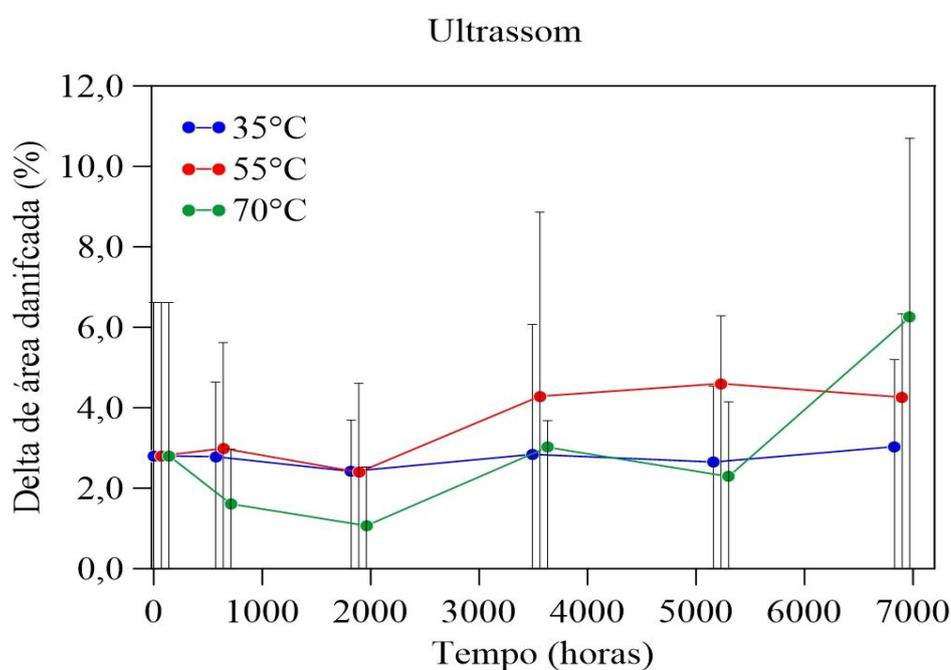


Figura 69 - Área média de danos no ensaio de Ultrassom por temperatura.

Analisando a Figura 69, nota-se que o envelhecimento não está produzindo defeitos macroscópicos no material, ou seja, os resultados mostram que estatisticamente o percentual de área danificada são iguais (não se alteram) pois estão na mesma ordem de grandeza. Porém, pode-se fazer uma observação que, em t5 na câmara C, os defeitos aumentam de forma considerável, embora com alto desvio padrão.

Como quantidade de área danificada não aumentou estatisticamente com o tempo de envelhecimento, pode-se dizer, que neste estudo, a resistência não está tendo relação direta com a quantidade de área danificada. O que está acontecendo é que a interface está sendo degradada e ficando enfraquecida durante o tempo e temperatura de envelhecimento. A queda de resistência, portanto, foi independentemente da quantidade de defeitos, dependendo do material como um todo. Ou seja, o que influenciou a resistência da junta foram o tratamento de superfície, o tempo e a temperatura de envelhecimento como um todo e não a quantidade de defeito.

Os gráficos área danificada x tensão máxima de cada tempo de envelhecimento e em cada câmara estão apresentados no Apêndice E.

Estudos relatam que a técnica de ultrassom, é uma boa técnica a ser utilizada para a identificação de defeitos em juntas adesivas [192-197]. Tamborrino *et al.* [192], caracterizaram juntas adesivas de sobreposição simples GFRP por meio de imagens ultrassônicas (UT) e análise termográfica *lock-in* (TT) para avaliar a qualidade da adesão antes de serem submetidas a ensaios mecânicos de tração e após os espécimes serem submetidos a ciclos de envelhecimento acelerado em câmeras climáticas (-6°C, 5°C e 15°C). Foram utilizados jatos d'água como agente acoplante no ensaio de ultrassom para evitar problemas de absorção na amostra.

As amostras foram envelhecidas por quatro meses e a retirada foi realizada mensalmente para a realização dos ensaios não destrutivos e destrutivos. Os autores verificaram que o uso da técnica de ultrassom mostrou imagens com defeitos de união significativos como adesão inadequada, vazios, inclusões e falta de homogeneidade dentro das juntas adesivas. Feita a comparação das imagens, antes e depois do envelhecimento da mesma amostra, foi relatado que parece não haver variação na colagem, ou seja, a presença de defeitos foi encontrada sem alteração apreciável de tamanho e forma. Com isso, a comparação das imagens sugere que os adesivos mantiveram a mesma qualidade na adesão [192].

Tamborrino *et al.* [193], usaram métodos de termografia *lock-in* e ultrassom para detectar a dimensão de defeitos de juntas adesivas de volta única (GFRP) antes dos testes de tração com o objetivo de verificar o efeito dos defeitos de adesão nas propriedades mecânicas de juntas coladas em termos de resistência e rigidez. Foi relatado que tanto a resistência quanto a rigidez das juntas são influenciadas pelo percentual de área descolada, ou seja, o comportamento mecânico da junta adesiva é piorado diminuindo a área colada (aumentando a área defeito).

Berketis *et al.* [194], determinaram o comportamento de compósitos GFRP danificados por impacto de baixa energia após envelhecimento por imersão em água por longo prazo e expostos em ambiente de alta temperatura usando testes ultrassônicos e ensaios de compressão residual. As placas laminadas foram impactadas com três níveis de carga de impacto de baixa energia (2,5J, 5J e 10J) e imersas em água destilada a 65°C por períodos de até 24 meses. Em determinados intervalos de tempo, o dano de delaminação foi monitorado utilizando os testes ultrassônicos com duas formas diferentes de acoplamento (água e ar), enquanto a resistência à compressão residual foi obtida por testes de compressão para determinar a tolerância ao dano [194].

Durante os testes ultrassônicos usando água como acoplante, foi observado um efeito significativo de penetração de água no interior dos corpos de prova, que atuou como meio de acoplamento e reduziu a perda de sinal que seria associada ao material danificado. Como resultado, a eficácia da análise foi reduzida e as áreas de delaminação foram praticamente indistinguíveis. Em outras palavras, como o meio de acoplamento para o aparelho ultrassônico foi água e houve penetração de água no interior dos corpos de prova, o contraste entre as áreas danificadas e o restante do material não foi suficiente para distinguir o dano [194].

Por outro lado, a eficácia do ultrassom usando ar como acoplante foi demonstrada para a detecção de danos em compósitos úmidos. O contraste entre áreas danificadas por impacto e áreas difusas de água foi restaurado com o C-scan acoplado a ar. Sendo assim, o teste ultrassônico acoplado a ar pode ser utilizado em estruturas de compósitos que trabalhem em ambiente úmido por longos períodos. As imagens de C-scan usando ar como acoplante revelaram que o tempo de condicionamento não teve nenhum efeito sobre o tamanho do dano macroscópico. A compressão após o impacto dos espécimes condicionados, portanto, dependeu apenas do nível de energia de impacto inicial, juntamente com a degradação do

material pela exposição hidrotérmica, ou seja, a resistência à compressão residual dependeu do tempo de imersão e do tamanho do dano de impacto pré-existente [194].

Estudos semelhantes utilizando técnicas de ultrassom também foram descritos em outros trabalhos e demonstraram que a técnica de ultrassom foi efetiva para identificação de defeitos [195][196][197].

5. Conclusões

Os resultados do ensaio destrutivo DLS em juntas de GFRP de matriz epóxi com diferentes tratamentos superficiais indicaram que ao longo do tempo de envelhecimento houve perda da resistência e que, em geral, quanto maior a temperatura de exposição, maior foi a perda percentual. Pela análise dos gráficos *box-plot* se pode concluir que a câmara C (70°C) foi a que mais degradou a resistência das juntas e que essa degradação foi mais homogênea, dada a menor dispersão dos dados.

As mesmas conclusões foram confirmadas pela curva de retenção de resistência, indicando que a degradação da propriedade, de modo geral, é maior e mais rápida em temperaturas e tempos de envelhecimento mais elevados.

Além disso, os resultados também indicaram que as amostras que não possuem silano tiveram maior queda na resistência em menor tempo de condicionamento, ou seja, as amostras com silano apresentaram melhor desempenho, com menor queda na resistência.

Porém, na câmara C (70°C) não houve diferença da resistência entre os tratamentos superficiais. Isso indicou que os tratamentos superficiais foram menos relevantes na resistência das juntas em alta temperatura.

Os resultados de DLS mostraram, para a câmara de 35°C, que quando as amostras não envelhecidas são comparadas com as amostras envelhecidas no tempo máximo de 6830h, há queda de resistência de 52% nas amostras com tratamento manual e sem silano (L0), 65% para amostras com lixamento com a máquina Monti e sem silano (M0), 28% para as amostras com tratamento manual e com silano (LS) e 28% para amostras com lixamento na máquina Monti e com silano (MS). Já para a câmara de 55°C, as quedas foram de 45%, 46%, 23% e 51% para L0, M0, LS e MS, respectivamente. E, na câmara de 70°C, a queda foi consideravelmente maior sendo para L0, M0, LS e MS, 84%, 100%, 73% e 80%, respectivamente.

Foi possível encontrar um modelo matemático para prever e extrapolar a resistência das juntas DLS em função do tempo de envelhecimento para cada temperatura de condicionamento. Foi estabelecido o modelo linear como modelo padrão para as três temperaturas de condicionamento por ser o modelo mais conservativo. A partir do modelo utilizado, foi possível concluir que os espécimes que não receberam tratamento com silano apresentaram uma queda de 40% na

resistência (nas câmaras de 35°C e 55°C) em um período menor de tempo (5160h) em comparação aos espécimes que foram tratados com silano (o tempo variou entre 9000h e 15000h). Já para a câmara de 70°C, para os quatro tipos de tratamento superficial, observou-se o mesmo tempo (3490h) para a resistência cair 40%.

Resultados do modo de falha indicaram que nas amostras não envelhecidas a falha predominante foi a falha mista (coesiva/adesiva). Já as amostras envelhecidas apresentaram uma mistura de falha mista e falha adesiva. Mas, conforme o tempo de envelhecimento foi aumentando, o modo de falha se alterou e a falha adesiva foi a mais comum. Além disso, também houve aumento significativo da frente corrosiva pela borda da junta DLS com o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento.

Os resultados do ensaio de ultrassom mostraram que a técnica de ultrassom foi eficiente para determinar a área de defeitos nas juntas adesivas. Porém, com o passar do tempo, não houve mudança significativa na quantidade média de defeitos tanto em relação ao tipo de tratamento superficial quanto em relação a média das câmaras de condicionamento. Com isso, concluiu-se que como a área média de defeitos não teve aumento estatisticamente significativo ao longo do envelhecimento, a queda da resistência em si, não teve relação direta com a quantidade de área danificada e sim com a degradação da interface ao longo do tempo. Não se pôde, entretanto, fazer uma análise quantitativa visto que as amostras ensaiadas como recebidas não foram as mesmas ensaiadas como envelhecidas.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Para trabalhos futuros se recomenda aumentar o tempo de envelhecimento para as três temperaturas de condicionamento de modo a se avaliar se o modelo de previsão de vida é confirmado experimentalmente.
- Recomenda-se ampliar o estudo do modo de falha fazendo uma análise quantitativa e não apenas qualitativa, como foi feito nesse trabalho. Isso poderá auxiliar na compreensão mais detalhada do efeito dos tratamentos superficiais realizados sobre o comportamento a longo prazo das juntas.

- Recomenda-se também, fazer a análise da técnica de ultrassom utilizando a mesma amostra como recebida e como envelhecida, de modo a poder quantificar a variação do tamanho e número de defeitos ao longo do tempo de envelhecimento e avaliar se os tratamentos superficiais e a temperatura influenciam de modo significativo sobre a evolução dos defeitos.
- Recomenda-se realizar a avaliação da rugosidade para saber a diferença entre lixamento manual e máquina Monti e correlacionar esse parâmetro com a evolução da resistência da junta em função do tempo e da temperatura de envelhecimento.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Cunha R. A. D., Santos J. K. D., Cunha R. D. E Mendes J. U. L. Influência do Envelhecimento Acelerado nas Propriedades Mecânicas do Prfv quando Imerso em Petróleo, Hollos, 2017.
- [2] Amenabar, I., Lopez, F., & Mendikute, A. (2012). In Introductory Review to THz Non-Destructive Testing of Composite Mater. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 34(2), 152–169.
- [3] Nguyen, T.-C., Bai, Y., Zhao, X.-L., & Al-Mahaidi, R. (2011). Mechanical characterization of steel/CFRP double strap joints at elevated temperatures. *Composite Structures*, 93(6), 1604–1612.
- [4] A.Y.L. Leong, K.H. Leong, Y.C. Tan, P.F.M. Liew, C.D. Wood, W. Tian, K.A. Kozielski, Overwrap composite repairs of offshore risers at topside and splash zone, *Proceedings of 18th International Committee on Composite Materials (ICCM-18)*. 21st – 26th August 2011. Jeju Island, Korea, 2011. Artigo Behaviour of steel pipelines approaches.
- [5] Amorim, F. C. Influência da Temperatura no Comportamento Mecânico do Polímero DGEBA (Diglicidil Éter Bisfenol A) Dissertação de M.Sc, UFF, Nterói, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- [6] Osawa Z, Kurisu N, Nagashima K, Nakano K. Effect of transition metal stearates on the photodegradation of polyethylene. *J Appl Polym Sci* 1979;23:3583–90.
- [7] Weon Jong-II. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polym Degrad Stabil* 2010;95:14–20.
- [8] Todo, M., Nakamura, T., Mada, T. & Takahashi, K. (2000). Effects of

moisture absorption on the dynamic interlaminar fracture toughness of carbon/epoxy composites. *Journal of Composite Materials*. 34 (8), 630 - 648.

[9] Palka, N., & Miedzinska, D. (2013). Detailed non-destructive evaluation of UHMWPE composites in the terahertz range. *Optical and Quantum Electronics*, 46(4), 515–525.

[10] Duchene, P., Chaki, S., Ayadi, A., & Krawczak, P. (2018). A review of non-destructive techniques used for mechanical damage assessment in polymer composites. *Journal of Materials Science*.

[11] Duncan, B. (2010). Developments in testing adhesive joints. *Advances in Structural Adhesive Bonding*, 389–436.

[12] Smith, W.F. *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*, McGraw-Hill. Alfragide - Portugal. p. 8-9, 767-768, 1998.

[13] Marinucci, G. *Materiais Compósitos Poliméricos*. São Paulo, Artliber Editora, 2011, p. 22 – 75.

[14] Mendonça, P. T. R. (2005). *Materiais compostos & estruturas-sanduíches*. Ed: Manoele.

[15] Callister Jr, W.D.; Rethwisch, D.G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

[16] Mitchell, Brian S. *An Introduction to Materials Engineering and Science*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. USA, 2004.

[17] Paula G. P. - *Formulação e Caracterização de Compósitos com Fibras Vegetais e Matriz Termoplástica*, Dissertação, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos Dos Goytacazes, RJ, Brasil, 2011.

- [18] Shackelford, J. F. Materials Science for Engineers. 6.ed. Pearson Prentice Hall. New Jersey – USA, 2005.
- [19] J. Santos, “Compósitos laminados têxteis de vidro e carbono em matriz epóxi reforçada com micro e nano sílica”, Tese de Mestrado, UFSJ, 2013.
- [20] Rezende, M. C.; Costa, M. L.; Botelho, E. C. Compósitos estruturais: Tecnologia e prática. São Paulo: Artliber Editora, 2011, p. 22 – 75.
- [21] Gibson R. F., 1994, Principles of Composite Material Mechanics. 1 ed. New York, Mc Graw Hill
- [22] Canevarolo Jr, S. V. Ciência dos polímeros : Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2a ed. São Paulo: Artlieber, 2006.
- [23] Padilha, N. F. (2000) Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedade. Curitiba: Hemuns livraria, distribuidora e editora S.A.
- [24] Cheremisinoff, Nicholas P., Advanced Polymer Processing Operations. Noyes Publications. New Jersey. USA, 1998.
- [25] Goodman, S. H. Handbook of Thermoset Plastics. Noyes Publications. New Jersey. USA, 1998.
- [26] Costa L. B. - Avaliação do Envelhecimento de Reparos Estruturais Constituídos de Materiais Compostos, Dissertação M.Sc, PUC RIO, Rio de Janeiro, 2010.
- [27] Vieira, J. D. (2008). Estudo do Comportamento Estrutural de Perfis Pultrudados sob Efeito de Alta Temperatura. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 196 p.
- [28] Clarke, J., L., Structural Design of Polymer Composites, Eurocomp DesignCode and Handbook, 1 ed. London, E FN SPON, 1996.

- [29] Chikhi, N., Fellahi, S., Bakar, M., 2002, "Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber", *European Polymer Journal*, v.38, pp. 251-264.
- [30] Abad, M. J., Barral, L., Cano, J. L., Nogueira, P., Ramírez, C., Torres, A., 2001, "Thermal decomposition behavior and the mechanical properties of na epoxi/cycloaliphatic amine resin with ABS", *European Polymer Journal*, v. 37, pp. 1613- 1623.
- [31] Van Vlack, L. H. *Princípio de Ciência dos materiais*. 13ª edição. São Paulo: Edgard Blücher LTDA., 2000.
- [32] Zhou, J., Lucas, J. P., "Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy", *Polymer*, v.40, 1999.
- [33] Rios, A. S. *Estudo do envelhecimento acelerado de materiais compósitos revestidos com poliuretano aplicados em aerogeradores* Dissertação de M.Sc, UFC, Ceará, 2012.
- [34] Odian, G. G. *Principles of Polymerization*. 3ed. John Willey. New York, USA, 1991.
- [35] Herter F.F, *Desempenho de Compósitos Tri-componente Epóxi/Fibra de Vidro/Hidróxidos Duplos Lamelares*, UFRGS, 2010.
- [36] Malick, P.K.. *Fiber reinforced composites, Materials, Manufacturing, and Design* by Taylor & Francis Group.; LLC, 2007.
- [37] Agarwal, B. D. *Analysis and performance of fiber composites*. 3.ed., 2006 by John Wiley & Sons, Inc. 2006.
- [38] Lionetto, F., Rizzo, R., Luprano, V. A. M. et al, *Phase Transformation during the Cure of Unsaturated Polyester Resins*. *Materials Science & Engineering A*, v.370, pp. 284-287, 2004.

[39] Dutra G. B., Zargiski R. T., Fiorentin T. A., Junor R. B., Zanneti P. F. - Avaliação da utilização da pós cura nas propriedades térmicas e mecânicas de um sistema epóxi de cura à temperatura ambiente, Matéria (Rio J.) vol.24 no.3 Rio de Janeiro 2019 Epub Sep 16, 2019.

[40] Coelho, P. Resina Epóxi – História, Processo de Produção, Propriedades e Usos. EngQuimicaSantosSP, 27 Ago. 2018. Disponível em: <<https://www.engquimicasantosp.com.br/2018/08/resina-epoxi-historia-processo-producao-usos.html#:~:text=Processo%20de%20cura%20da%20Resina%20Ep%C3%B3xi&text=A%20cura%20%C3%A9%20um%20processo,um%20pouco%20maiores%20sejam%20formadas.>> Acesso em: 23 de março de 2023.

[41] Costa M. L., Rezende M. C., Pardini L. C. - Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi, Polímeros: Ciência e Tecnologia - Abr/Jun – 99.

[42] Askeland, D.R.; Phulé, P.P. Ciência e Engenharia dos Materiais, CENGAGE Learning, 2008.

[43] Sobrinho L. L. - Desenvolvimento de matriz polimérica para material compósito visando o reforço de dutos de aço, Dissertação M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil – 2005.

[44] Pierin, I. Estudo de Estabilidade de Perfis Pultrudados de Materiais PRFV. Dissertação de M.Sc, UFSC, Santa Catarina, 2005.

[45] Kaw; A.A., Mechanics of Composite Materials, CRC Press LLC, USA, 1997.

[46] Kim, D.; H., Composite structures for civil and architectural engineering. Published by E & FN Spon, an imprint of Chapman & Hall. London. 1995.

[47] Ochola, R. O., Marcus, K., Nurick, G. N., Franz, T., 2004, “Mechanical

behavior of glass and carbon fibre reinforced composites at varying strain rates”, *Composite Structures*, v.63, pp. 455-467.

[48] Santos, D. G Estudo termo-hídrico e caracterização mecânica de Compósitos de matriz polimérica reforçados com Fibra vegetal: simulação 3d e experimentação. Tese de Doutorado, UFCG, Campina Grande, 2017.

[49] Junior, A. O, A Fibra de Vidro em Matrizes Poliméricas e Cimentícias e seu uso Estrutural em Construção Civil - O Estado da Arte. Dissertação de M.Sc, UFSCar, São Carlos, 2007.

[50] Khan, R A., Khan, M. A., Zaman, H. U., Pervin, Khan, S. N., Sultara, S., Saha, M., Mustafa, A. I. Comparative Studies of Mechanical and Interfacial Properties Between Jute and E-glass Fiber-reinforced Polypropylene Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.29, n.7, 2010.

[51] Silva H. P., Comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro/epoxy nano-reforçados, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2014.

[52] Chawla, K. K., *Composite Materials, Science and Engineering*, 2 ed. New York, Springer-Verlag, 1998.

[53] Carvalho, R., R., M., B., Degradação mecânica em compósitos de vidro/epóxido sujeitos a soluções cimentícias, Dissertação Msc., FCTUC, Coimbra, 2015.

[54] Miranda, D. M. V., Degradação Térmica e Catalítica dos Polímeros Poli (Acrilonitrila-Co-Butadieno-Co-Estireno) (Abs) e Poliestireno de Alto Impacto (Hips) Oriundos de Resíduos Eletroeletrônicos, Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.

[55] Miguez, C. Q., Influência da Exposição as Radiações no Desempenho

de um Compósito de Poli (Cloroeto De Vinila) (Pvc) – Aplicação em Estabelecimentos de Saúde, Tese, IME, Rio de Janeiro, 2013.

[56] Mota, M. K. F., Obtenção e caracterização de um composito de matiz polimerica com carga de bucha vegetal, Tese de doutorado, UFRN, Natal, 2016.

[57] Zakariaa N.S., Mericana Z.M.A, Hamzaa M.F., Performance and Critical Issues of Polymer Liners in Pipeline Industry: A review, *Materials Today: Proceedings* 16 (2019) 2389–2397.

[58] Merdas, I., Thominette, F., Tharkhtchi, A., Verdu, J., 2002, “Factores governing water absorption by composite matrices”, *Composites Science and Technology*, v. 62, pp. 487-492.

[59] Zhou, J., Lucas, J. P., “Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy”, *Polymer*, v.40, pp. 5505-5512, 1999.

[60] J. Graham-Jones e J. (Eds.). *Summerscales, Marine applications of advanced fibre-reinforced composites*. Woodhead Publishing. Woodhead Publishing, 2015.

[61] Torres, A. A. U., d’ Almeida, J. R. M., & Habas, J.-P. (2011). Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade. *Polímeros*, 20(5), 331–338.

[62] Souza, L. R., Efeitos do envelhecimento em água e óleo lubrificante sobre o comportamento à fluência de material compósito de matriz polimérica reforçada por fibra de vidro, *Dissertacao Msc.*, PUC, Rio de Janeiro, 2015.

[63] Zhou J.; Lucas J. P. (1995) The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, v.53, P.57-64.

[64] Ray, B. C. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 298, nº 1, pp. 111-117, 2006.

[65] Ellyin, F.; Maser, R. Environmental effects on the mechanical properties of glass-fiber epoxy composite tubular specimens. *Composites Science and Technology*, vol. 64, nº 12, pp. 1863- 1874, 2004.

[66] Albuquerque, R. J., Desenvolvimento de Material Compósito para Reforço de Dutos de Aço, Tese, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

[67] Shen, C.-H., & Springer, G. S. (1976). Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *Journal of Composite Materials*, 10(1), 2–20.

[68] Pérez, C., Collazo, A., Izquierdo, M., Merino, P., Nóvoa, X. R., 1999, “Characterisation of the barrier properties of different paint systems Part II. Non-ideal diffusion and water uptake kinetics”, *Progress in Organic Coatings*, v. 37, pp. 169-177.

[69] Van der Wel, G. K., & Adan, O. C. G. (1999). Moisture in organic coatings — a review. *Progress in Organic Coatings*, 37(1-2), 1–14. doi:10.1016/s0300-9440(99)00058-2

[70] Alawsi, G., Aldajah, S., & Rahmaan, S. A. (2009). Impact of humidity on the durability of E-glass/polymer composites. *Materials & Design*, 30(7), 2506–2512.

[71] Schnabel, W., *Polymer degradation: principles and practical applications*, Carl Hanser Verlag München Wien, 1981.

[72] Kondo, K.; Taki, T. Moisture diffusivity of unidirectional composites. In: SPRINGER, 134 S.(Ed.) *Environmental effects on composite materials*. Lancaster: Technomic, v. 2, cap. 24, 1984.

[73] Favre J. P.; Residual thermal stresses in fibre reinforced composite materials – a review. *Journal Mechanical Behavior Materials*, 1(1–4):37–53. 1988.

[74] Kim, J.K; Mai, Y.W.; Residual stresses. In: *Engineeres interfaces in fiber reinforced composites*. Oxfrd: Elsevier Science Ltd.; p. 308-320. 1998.

[75] Canevarolo JR, S .V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1 ed. São Paulo, Artliber Editora, 2004.

[76] Denari, G. B., Cavalheiro, E. T .G., *Princípios e Aplicações de Análise Térmica*, São Paulo, USP, 2012.

[77] Schmidt, D. G, & d’Almeida, J. R. M., *Effect of Temperature Exposure on the Flexural Mechanical Behavior of Two Pultruded Composites*, *Fire Technology*, 2018.

[78] Woo RSC, Chen YH, Zhu HG, Li J, Kim JK, Leung CKY., 2007. *Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure and moisture attack. part I. Photodegradation. Compos Sci Technol.*

[79] Miguez C. Q., Weber R. P. E Suarez J. C. M., *Influência da exposição à radiação ultravioleta no desempenho mecânico de um compósito de PVC*, *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, RMCT VOL.34 N°2 2017.

[80] Seguchi, T.; Yagi, T.; Ishikawa, S.; Sano, Y. *New material synthesis by radiation processing at high temperature - polymer modification with improved irradiation technology. Radiation Phys. Chem., 2002, V. 63, p. 35.*

[81] Kumar, B. G.; Singh R.P.; Nakamura, T.; *Degradation of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation*, *Journal of Composite Materials*, vol.36, n° 24, 2002.

[82] A. Campos, “Estudo dos Efeitos Ambientais no Comportamento Mecânico de Materiais Compósitos”, Tese de Mestrado, UBI, 2012.

[83] De Paoli, M . A. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2009.

[84] Shokrieh, M. M., & Bayat, A. (2007). Effects of Ultraviolet Radiation on Mechanical Properties of Glass/Polyester Composites. *Journal of Composite Materials*, 41(20), 2443–2455.

[85] Hollaway, L.C., A review of the present and future utilisation of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in-service properties. *Construction and Building Materials*, 2010. 24(12): p. 2419-2445.

[86] Zakariaa N.S., Mericana Z.M.A, Hamzaa M.F. Performance and Critical Issues of Polymer Liners in Pipeline Industry: A review, *Materials Today: Proceedings* 16 (2019) 2389–2397.

[87] Kennedy JL. Oil and gas pipeline fundamentals. 2nd ed. Tulsa, Oklahoma: PennWell Publishing Company; 1993.

[88] Frankel GS. Pitting corrosion of metals a review of the critical factors. *J Electrochem Soc* 1998;145:2186–98.

[89] Junior M.M. Watanabe, Reis J.M.L., Mattos H.S. da Costa, Polymer-based composite repair system for severely corroded circumferential welds in steel pipes, *Engineering Failure Analysis* 81 (2017) 135 - 144.

[90] Shamsuddoha Md, Islam Md M., Aravinthan T., Manalo A., Lau K. Fibre Composites for High Pressure Pipeline Repairs, in-air and subsea – An Overview, Hokkaido University, Japan, 2012.

[91] Shamsuddoha Md, Islam Md M., Aravinthan T., Manalo A., Lau K,

Effectiveness of using fibre-reinforced polymer composites for underwater steel pipeline repairs, *Composite Structures*, 100 (2013) 40–54, 2013.

[92] Baldan, A. (2004). Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *Journal of Materials Science*, 39(1), 1–49.

[93] Queiroz, M., S., M., Modelagem numérica de reforço de dutos com emprego de materiais compósitos, *Dissertação Msc.*, PUC, Rio de Janeiro, 2006.

[94] Sen R. & Mullins G., Application of FRP composites for underwater piles repair, Elsevier, *Comp: Part B*, vol. 38, pp. 751–758, 2007.

[95] Lim K. S., S. Azraai N. A., Noor N. M., Yahaya N., An Overview of Corroded Pipe Repair Techniques Using Composite Materials, *Engineering and Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering Vol:10, No:1*, 2016.

[96] The Clock Spring Company, Clock Spring® product brochure.

[97] Wrapmaster, PermaWrap™ product brochure.

[98] Wrapmaster, WeldWrap™ product brochure.

[99] PileMedic™ cited in M. Ehsani, FRP super laminates present unparalleled solutions to old problems, *Reinforced Plastics*, Elsevier, vol. 53, iss. 6, pp. 40-45, 2009.

[100] Air Logistics Corporation, Aquawrap® product brochure.

[101] T. D. Williamson, Inc., RES-Q Composite Wrap product brochure.

[102] Armor Plate, Inc., Armor Plate® Pipe Wrap products.

[103] Integ Pipeline Services. StrongBack system overview.

[104] Campbell, F.C., Structural Composite Materials. ASM International, 2010. ALMEIDA, S, A, C. Análise Computacional de Juntas Adesivas Simples e Duplas em Materiais Compósitos. Instituto superior de engenharia de Lisboa. 2012.

[105] Nitu Bhatnagar. 21 Dec 2017, Plasma Surface Treatment to Enhance Adhesive Bonding from: Handbook of Adhesive Technology CRC Press – Third Edition Accessed on: 14 Oct 2020

[106] Vaidya, U. K., Gautam, A. R. S., Hosur, M., & Dutta, P. (2006). Experimental–numerical studies of transverse impact response of adhesively bonded lap joints in composite structures. International Journal of Adhesion and Adhesives, 26(3), 184–198.

[107] Da Silva, L. F. M., Öchsner, A., & Adams, R. D. (2011). Introduction to Adhesive Bonding Technology. Handbook of Adhesion Technology, 1–7.

[108] Beckwith, A.B.S.a.S.W., Joining Composite Materials - Mechanical or Adhesive?

[109] Rohem, N. R. F., Pacheco, L. J., Budhe, S., Banea, M. D., Sampaio, E. M., & de Barros, S. (2016). Development and qualification of a new polymeric matrix laminated composite for pipe repair. Composite Structures, 152, 737–745.

[110] ASTM D907. Definições padrão de termos relacionados a adesivos, Livro Anual de Padrões ASTM Vol. 15, 06 (1984).

[111] Alves J. S.; Determinação da Resistência a Fratura em Modo II de Juntas Coladas com Adesivo Estrutural. Dissertação de Mestrado, CEFET/RJ, 2018.

[112] Mapari, S., Mestry, S., & Mhaske, S. T. (2020). Developments in pressure-sensitive adhesives: a review. *Polymer Bulletin*. doi:10.1007/s00289-020-03305-1

[113] Ferreira S. N. M; Influência de Tratamento Mecânico Superficial em Vida de Fadiga de Juntas Coladas Submetidas ao Cisalhamento. Dissertação de Mestrado, CEFET/RJ, 2016.

[114] Petrie, E.M., *Handbook of Adhesives and Sealants*. 1st Edition ed1999: McGraw-Hill Professional. Beckwith, A.B.S.a.S.W., *Joining Composite Materials - Mechanical or Adhesive?*

[115] Hart-Smith, L. J., 1985. "Designing to minimize peel stresses in adhesive-bonded joints. In: *Delamination and Debonding of Materials*". Pittsburgh, Pennsylvania, USA, pp. 238-266.

[116] Prudente I. F. M.; *Comparação de Adesivos Epoxidícos Tenacificados*. Dissertação de Mestrado, COPPE/RJ, 2014.

[117] S. J. Park and M. K. Seo (Eds.). *Interface Science and Composites*, p. 852, Elsevier, New York (2011).

[118] A. Pizzi; K. L. Mittal; *Handbook of Adhesion Technology*, Second Edition, Revised and Expanded. New York, 2003.

[119] Edalatpour, M., Liu, L., Jacobi, A. M., Eid, K. F., & Sommers, A. D. (2018). Managing water on heat transfer surfaces: A critical review of techniques to modify surface wettability for applications with condensation or evaporation. *Applied Energy*, 222, 967–992. doi:10.1016/j.apenergy.2018.03.178

[120] Surface Energy and Surface Tension <https://www.toppr.com/ask/en-in/content/concept/interaction-of-molecules-in-bulk-of-liquid-and-on-surface-and-relate-with-surface-tension-and-surface-energy-208970/>

Acessado em: 23 de março de 2023.

[121] <http://blogadhesivoindustrial.com/index.php/montagens/em-busca-da-adesao-perdida-parte-1-entendendo-os-principios-da-cura-e-adesao/?lang=pb>

[122] A. J. Kinloch. Adhesion and Adhesives: Science & Technology, Chapman and Hall, New York (1987).

[123] L. J. Hart-Smith, D. Brown and S. Wong. Surface preparations for ensuring that the glue will stick in bonded composite structures. Paper MDC 93K0126. In: Proceedings of 10th DoD/NASA/FAA Conference on Fibrous Composites in Structural Design (1993).

[124] A. Monden, M.G.R. Sause, S. Horn, Surface modified steel/epoxy-based CFRP hybrid laminates under mode I, mode II and mixed-mode load conditions, ECCM 2016 - Proceeding 17th Eur. Conf. Compos. Mater. (2016).

[125] Dawood, M., & Rizkalla, S. (2010). Environmental durability of a CFRP system for strengthening steel structures. Construction and Building Materials, 24(9), 1682–1689.

[126] Davis, M., & Bond, D. (1999). Principles and practices of adhesive bonded structural joints and repairs. International Journal of Adhesion and Adhesives, 19(2-3), 91–105.

[127] Y. Di Boon, S.C. Joshi, L.S. Ong, Interfacial bonding between CFRP and mechanically-treated aluminum liner surfaces for risers, Compos. Struct. 188 (2018) 374–386.

[128] Shen, W., Li, Z., & Liu, Y. (2008). Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. Recent Patents on Chemical Engineering, 1(1), 27–40.

- [129] Niem, P. I. F., Lau, T. L., & Kwan, K. M. (1996). The effect of surface characteristics of polymeric materials on the strength of bonded joints. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 10(4), 361–372.
- [130] V.A. Perrut, L.C. de M. Meniconi, E.M. Sampaio, N.R.F. Rohem, M.F. da Costa, Fatigue and quasi-static analysis of a new type of surface preparation used for the CFRP repair of steel offshore structures, *J. Adhes.* 95 (2019) 849–873.
- [131] G. Dillingham, Priming to improve adhesion, Brighton Technologies Group, Cincinnati, OR, USA. Chapter 10, 433-462.
- [132] Pape, P. G. (2011). Adhesion Promoters. *Applied Plastics Engineering Handbook*, 503–517. doi:10.1016/b978-1-4377-3514-7.10029-7
- [133] Wei, H., Xia, J., Zhou, W., Zhou, L., Hussain, G., Li, Q., & Ostrikov, K. (Ken). (2020). Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings. *Composites Part B: Engineering*, 108035. doi:10.1016/j.compositesb.2020.108035
- [134] Petrie, E. M. (2007). Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates. *Metal Finishing*, 105(7-8), 85–93. doi:10.1016/s0026-0576(07)80186-3
- [135] A. Pizzi, K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology*, Second Edition, Revised and Expanded. New York, 2003.
- [136] Dawood M, Rizkalla S. Environmental durability of a CFRP system for strengthening steel structures. *Constr Build Mater* 2010;24:1682–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.023>.
- [137] Heshmati, M., Haghani, R., & Al-Emrani, M. (2015). Environmental durability of adhesively bonded FRP/steel joints in civil engineering applications: State of the art. *Composites Part B: Engineering*, 81, 259–275.

doi: 10.1016/j.compositesb.2015.07.014

[138] Del Real JC, Ballesteros Y, Chamochin R, Abenojar J, Molisani L. Influence of surface preparation on the fracture behavior of acrylic adhesive/CFRP composite joints. *J Adhes* 2011; 87:366–81. <https://doi.org/10.1080/00218464.2011.562114>.

[139] Yu QQ, Gao RX, Gu XL, Zhao XL, Chen T. Bond behavior of CFRP-steel double-lap joints exposed to marine atmosphere and fatigue loading. *Eng Struct* 2018;175:76–85. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2018.08.012>.

[140] E. M. Petrie. Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates. *Metal Finishing* 2007.

[141] Bera S, Rout TK, Udayabhanu G, Narayan R. Water-based & eco-friendly epoxy silane hybrid coating for enhanced corrosion protection & adhesion on galvanized steel. *Prog Org Coating* 2016. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.07.010>.

[142] Ramezanzadeh B, Raeisi E, Mahdavian M. Studying various mixtures of 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) silanes on the corrosion resistance of mild steel and adhesion properties of epoxy coating. *Int J Adhesion Adhes* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.09.007>.

[143] Ghosh AK, Bertels E, Goderis B, Smet M, Van Hemelrijck D, Van Mele B. Optimisation of wet chemical silane deposition to improve the interfacial strength of stainless steel/epoxy. *Appl Surf Sci* 2015;324:134–42.

[144] Bajat, J. B., Milošev, I., Jovanović, Ž., & Mišković-Stanković, V. B. (2010). Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium. *Applied Surface Science*, 256(11), 3508–3517. doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.100

- [145] Matthews, F.L., P.F. Kilty, and E.W. Godwin, A review of the strength of joints in fibre-reinforced plastics; Part 2. Adhesively bonded joints. *Composites*, 1982
- [146] Moura, L. S. Colagem de estruturas metálicas. Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Mecânica. Projeto de graduação. 2016.
- [147] Santos, T. F. Aplicação do método de Elementos Finitos eXtendido (MEFX) para a previsão da resistência de juntas adesivas de sobreposição dupla. Instituto superior de engenharia do Porto. 2016.
- [148] Arouche M.M., Efeito da Umidade na Adesão de Juntas Coladas CFRP-Aço, Dissertação de Mestrado, CEFET/RJ, 2016.
- [149] ASTM D 5573-99. Prática padrão para classificação modos de falha em juntas de plástico reforçado com fibra (FRP). Livro Anual de Padrões ASTM, 15.03, 2002
- [150] Banea, M. D., & da Silva, L. F. M. (2009). Adhesively bonded joints in composite materials: An overview. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 223(1), 1–18.
- [151] Teixeira de Freitas, S., Banea, M. D., Budhe, S., & de Barros, S. (2017). Interface adhesion assessment of composite-to-metal bonded joints under salt spray conditions using peel tests. *Composite Structures*, 164, 68–75.
- [152] Täljsten, B. (2006). The Importance of Bonding — A Historic Overview and Future Possibilities. *Advances in Structural Engineering*, 9(6), 721–736.
- [153] Owens, D. K. (1970). Some thermodynamic aspects of polymer adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(7), 1725–1730.

[154] Ashcroft, I., Wahab, M. M. A., Crocombe, A. ., Hughes, D. ., & Shaw, S. . (2001). The effect of environment on the fatigue of bonded composite joints. Part 1: testing and fractography. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(1), 45–58.

[155] Heshmati, Mohsen & Haghani, Reza & Al-Emrani, Mohammad. (2015). Hygrothermal durability of adhesively bonded FRP/steel joints. 8th International Structural Engineering and Construction Conference: Implementing Innovative Ideas in Structural Engineering and Project Management, ISEC 2015; Sydney; Australia.

[156] Sousa, J. M., Correia, J. R., Gonilha, J., Cabral-Fonseca, S., Firmo, J. P., & Keller, T. (2018). Durability of adhesively bonded joints between pultruded GFRP adherends under hygrothermal and natural ageing. *Composites Part B: Engineering*.

[157] Bai, Y., Nguyen, T. C., Zhao, X. L., & Al-Mahaidi, R. (2014). Environment-Assisted Degradation of the Bond between Steel and Carbon-Fiber-Reinforced Polymer. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(9), 04014054.

[158] Nguyen, T.-C., Bai, Y., Zhao, X.-L., & Al-Mahaidi, R. (2011). Mechanical characterization of steel/CFRP double strap joints at elevated temperatures. *Composite Structures*, 93(6), 1604–1612.

[159] Machalická, K., Vokáč, M., Kostelecká, M., & Eliášová, M. (2018). Structural behavior of double-lap shear adhesive joints with metal substrates under humid conditions. *International Journal of Mechanics and Materials in Design*.

[160] Broughton, W. (2012). Testing the mechanical, thermal and chemical properties of adhesives for marine environments. *Adhesives in Marine Engineering*, 99–154

- [161] Bergström, J. (2015). Experimental Characterization Techniques. *Mechanics of Solid Polymers*, 19–114.
- [162] Y. Nandwani, Characterization of Structural Adhesives Using Lap Shear and Pin and Collar Tests, Tese de doutorado, Waterloo, Ontario, Canada, 2015.
- [163] ASTM D1002. (2010) Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal).
- [164] ASTM D3528. (2008) Standard Test Method for Strength Properties of Double Lap Shear Adhesive Joints by Tension Loading.
- [165] Nozaka, K., Shield, C. K., & Hajjar, J. F. (2005). Design of a Test Specimen to Assess the Effective Bond Length of Carbon Fiber-Reinforced Polymer Strips Bonded to Fatigued Steel Bridge Girders. *Journal of Composites for Construction*, 9(4), 304–312.
- [166] Lancaster, J. F. (1999). The use of adhesives for making structural joints. *Metallurgy of Welding*, 54–84.
- [167] Xiao, X. (Sharon), Foss, P. H., & Schroeder, J. A. (2004). Stiffness prediction of the double lap shear joint. Part1: Analytical solution. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(3), 229–237.
- [168] Tsai, M. Y., & Morton, J. (2010). An investigation into the stresses in double-lap adhesive joints with laminated composite adherends. *International Journal of Solids and Structures*, 47(24), 3317–3325.
- [169] Kim, Y. J., Hossain, M., & Yoshitake, I. (2012). Cold region durability of a two-part epoxy adhesive in double-lap shear joints: Experiment and model development. *Construction and Building Materials*, 36, 295–304.

[170] Heshmati, M., Haghani, R., & Al-Emrani, M. (2017). Durability of bonded FRP-to-steel joints: Effects of moisture, de-icing salt solution, temperature and FRP type. *Composites Part B: Engineering*, 119, 153–167.

[171] SGS. Ensaio não-destrutivo o que é preciso saber? Uma discussão inicial sobre os ensaios não destrutivos e suas aplicações diretas. Equipe técnica SGS. p.2-6. 2018.

[172] BCEND. Métodos de ensaios não destrutivos mais usuais. Equipamentos para ensaios não destrutivos. Disponível em: <https://bcend.com.br/metodos-de-ensaios-nao-destrutivos-mais-usuais/>. Acesso: 08 de janeiro de 2021.

[173] Santin, J. L. *Ultra-som Técnica e Aplicação*, 2ª edição, 2003. 255 p. Curitiba – PR, 2003.

[174] Oliveira, M. J. *Indicação de descontinuidades em materiais metálicos e compósitos: uma comparação entre métodos não destrutivos*. Tese de Doutorado Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2015.

[175] Rezende, E.J.O. *Ensaio não destrutivo por ultrassom*. XV INIC / XI EPG - UNIVAP 2011.

[176] Andreucci, R. *Ensaio não destrutivo por ultrassom*. Ed. Jan/2011.

[177] Gholizadeh, S. (2016). A review of non-destructive testing methods of composite materials. *Procedia Structural Integrity*, 1, 50–57. doi:10.1016/j.prostr.2016.02.008

[178] Taheri, H., & Hassen, A. A. (2019). Nondestructive Ultrasonic Inspection of Composite Materials: A Comparative Advantage of Phased Array Ultrasonic. *Applied Sciences*, 9(8), 1628. doi:10.3390/app9081628.

[179] Nguyen TC, Bai Y, Zhao XL, Al-Mahaidi R. (2012). Durability of

steel/CFRP double strap joints exposed to sea water, cyclic temperature and humidity. *Composite Structures*, 2012; 94:1834–45. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.01.004>.

[180] Agarwal A, Foster SJ, Hamed E, Ng TS. Influence of freeze-thaw cycling on the bond strength of steel-FRP lap joints. *Compos Part B Eng* 2014;60:178–85. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.12.024>.

[181] Heshmati M, Haghani R, Al-Emrani M. Effects of moisture on the long-term performance of adhesively bonded FRP/steel joints used in bridges. *Compos Part B Eng* 2016; 92:447–62. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.021>.

[182] Zhang, Y., Vassilopoulos, A. P., & Keller, T. (2010). Effects of low and high temperatures on tensile behavior of adhesively-bonded GFRP joints. *Composite Structures*, 92(7), 1631–1639. doi: 10.1016/j.compstruct.2009.11.

[183] Bordes, M., Davies, P., Cognard, J.-Y., Sohier, L., Sauvant-Moynot, V., & Galy, J. (2009). Prediction of long term strength of adhesively bonded steel/epoxy joints in sea water. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(6), 595–608. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2009.02.013

[184] Heshmati, M., Haghani, R., & Al-Emrani, M. (2015). Environmental durability of adhesively bonded FRP/steel joints in civil engineering applications: State of the art. *Composites Part B: Engineering*, 81, 259–275. doi: 10.1016/j.compositesb.2015.07.014

[185] Turan, K. (2019). Thermal aging effect on the failure loads of adhesively strap joints. *Journal of Composite Materials*, 002199831984655. doi:10.1177/0021998319846552

[186] Li, N.; Li, S.; Liu, C.; Zhu, T. Bond Behavior of CFRP/Steel Double Strap Joint at Elevated Temperatures. *Preprints 2018*, 2018080070 (doi:

10.20944/preprints201808.0070.v1).

[187] Al-Shawaf A, Al-Mahaidi R, Zhao XL. Effect of elevated temperature on bond behaviour of high modulus CFRP/steel double-strap joints. *Aust J Struct Eng* 2009;10:63–74. doi:10.1080/13287982.2009.11465033.

[188] Bowditch, M. R. (1996). The durability of adhesive joints in the presence of water. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16(2), 73–79. doi:10.1016/0143-7496(96)00001-2.

[189] Knox, E., & Cowling, M. (2000). Durability aspects of adhesively bonded thick adherend lap shear joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 20(4), 323–331. doi:10.1016/s0143-7496(99)00063-9.

[190] Lye HL, Mohammed BS, Wahab MMA, Liew MS. Bond Relationship of Carbon Fiber-Reinforced Polymer (CFRP) Strengthened Steel Plates Exposed to Service Temperature. *Materials (Basel)*. 2021 Jul 5;14(13):3761. doi: 10.3390/ma14133761.

[191] Zhu, Deju & Yao, M. & Zhang, H. & Huo, X.. (2016). Temperature effect on the mechanical properties of CFRP/Steel single-lap shear joints under dynamic tensile loading. 49. 28-35.

[192] Tamborrino, Rosanna & Aversa, Patrizia & Tati, A. & Luprano, V.A.M. & Galietti, Umberto & Palumbo, Davide. (2014). Ultrasonic and thermographic analysis of composite adhesive joints subjected to accelerated aging. 10.13140/2.1.2287.3609.

[193] Tamborrino R, Palumbo D, Galietti U, Aversa P, Chiozzi S, Luprano VAM. Assessment of the effect of defects on mechanical properties of adhesive bonded joints by using non destructive methods. *Compos Part B Eng* 2016;91:337–45. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.059>.

[194] Berketis K, Tzetzis D, Hogg PJ. Impact damage detection and

degradation monitoring of wet GFRP composites using noncontact ultrasonics. *Polym Compos* 2009;30:1043–9. <https://doi.org/10.1002/pc.20652>.

[195] Littles Jr. JW, Jacobs LJ, Zureick A-H. Ultrasonic techniques to characterize pultruded composite members. *J Compos Constr* 1998;2.

[196] Guillaud N, Froustey C, Dau F, Viot P. Impact response of thick composite plates under uniaxial tensile preloading. *Compos Struct* 2015;121:172–81. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.11.021>.

[197] Jasiūnienė, E.; Yilmaz, B.; Smagulova, D.; Bhat, GA; Cicenias, V.; Žukauskas, E.; Mažeika, L. Non-Destructive Evaluation of the Quality of Adhesive Joints Using Ultrasound, X-ray, and Feature-Based Data Fusion. *Appl. Sci.* 2022, 12, 12930. <https://doi.org/10.3390/app122412930>

Apêndice A – Teste de normalidade por câmara

Tabela A1. Teste de normalidade câmara A.

L0 - 35°C					M0 - 35°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
N	10	10	10	10	N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,94 4	0,79 6	0,91 8	0,76 2	Shapiro-Wilk W	0,93 6	0,92 7	0,95 6	0,80 1
p (normal)	0,60 2	0,01 3	0,34	0,00 5	p (normal)	0,50 5	0,42	0,73 8	0,01 5
Distribuição não é normal					Distribuição não é normal				

LS - 35°C					MS - 35°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
N	10	10	10	10	N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,76 5	0,89 2	0,85 8	0,95 3	Shapiro-Wilk W	0,93 8	0,89 5	0,94 8	0,93 9
p (normal)	0,00 5	0,18 1	0,07 1	0,70 6	p (normal)	0,53 1	0,19 3	0,64 8	0,53 8
Distribuição não é normal					Distribuição é normal				

Tabela A2. Teste de normalidade câmara B.

L0 - 55°C					M0 - 55°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
N	10	10	10	10	N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,95 7	0,88 9	0,91 3	0,95 3	Shapiro-Wilk W	0,93 6	0,85 8	0,89 2	0,81 8
p (normal)	0,75 6	0,16 6	0,3	0,70 5	p (normal)	0,50 5	0,07 3	0,17 6	0,02 4
Distribuição é normal					Distribuição não é normal				

LS - 55°C					MS - 55°C				
	t0	t1	t2	t3		t0	t1	t2	t3
N	10	10	10	10	N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,76 5	0,88	0,86 7	0,96 5	Shapiro-Wilk W	0,93 8	0,81 4	0,97 7	0,89 7
p (normal)	0,00 5	0,12 9	0,09 2	0,83 8	p (normal)	0,53 1	0,02 2	0,94 4	0,20 4
Distribuição não é normal					Distribuição não é normal				

Tabela A3. Teste de normalidade câmara C.

L0 - 70°C

	t0	t1	t2	t3
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,95 7	0,87 1	0,85 5	0,94
p (normal)	0,75 6	0,10 1	0,06 6	0,54 8

Distribuição é normal

M0 - 70°C

	t0	t1	t2	t3
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,93 6	0,84 1	0,92 8	0,97
p (normal)	0,50 5	0,04 5	0,43 1	0,88 8

Distribuição não é normal

LS - 70°C

	t0	t1	t2	t3
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,76 5	0,93 4	0,94 2	0,86 9
p (normal)	0,00 5	0,48 8	0,57 4	0,09 7

Distribuição não é normal

MS - 70°C

	t0	t1	t2	t3
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,93 8	0,9	0,90 6	0,90 4
p (normal)	0,53 1	0,22 1	0,25 4	0,24 4

Distribuição é normal

Apêndice B – Teste de normalidade por tempo

Tabela B1. Teste de normalidade no tempo de condicionamento t0.

t0

	L0	M0	LS	MS
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,957	0,936	0,765	0,938
p (normal)	0,756	0,505	0,005	0,531

Distribuição não é normal

Tabela B2. Teste de normalidade no tempo de condicionamento t1.

t1 - 35°C					t1 - 55°C				
	L0	M0	LS	MS		L0	M0	LS	MS
N	10	10	10	10	N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,796	0,927	0,892	0,895	Shapiro-Wilk W	0,889	0,858	0,88	0,814
p (normal)	0,013	0,42	0,181	0,193	p (normal)	0,166	0,073	0,129	0,022

Distribuição não é normal

Distribuição não é normal

t1 - 70°C

	L0	M0	LS	MS
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,871	0,841	0,934	0,9
p (normal)	0,101	0,045	0,488	0,221

Distribuição não é normal

Tabela B3. Teste de normalidade no tempo de condicionamento t2.

t2 - 35°C					t2 - 55°C				
	L0	M0	LS	MS		L0	M0	LS	MS
N	10	10	10	10	N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,918	0,956	0,858	0,948	Shapiro-Wilk W	0,913	0,892	0,867	0,977
p (normal)	0,34	0,738	0,071	0,648	p (normal)	0,3	0,176	0,092	0,944

Distribuição é normal

Distribuição é normal

t2 - 70°C

	L0	M0	LS	MS
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,855	0,928	0,942	0,906
p (normal)	0,066	0,431	0,574	0,254

Distribuição é normal

Tabela B4. Teste de normalidade no tempo de condicionamento t3.

t3 - 35°C

	L0	M0	LS	MS
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,762	0,801	0,953	0,939
p (normal)	0,005	0,015	0,706	0,538

Distribuição não é normal

t3 - 55°C

	L0	M0	LS	MS
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,953	0,818	0,965	0,897
p (normal)	0,705	0,024	0,838	0,204

Distribuição não é normal

t3 - 70°C

	L0	M0	LS	MS
N	10	10	10	10
Shapiro-Wilk W	0,94	0,97	0,869	0,904
p (normal)	0,548	0,888	0,097	0,244

Distribuição é normal

Apêndice C – Modelo de previsão de resistência

- Previsão de retenção de resistência utilizando a curva de tendencia exponencial

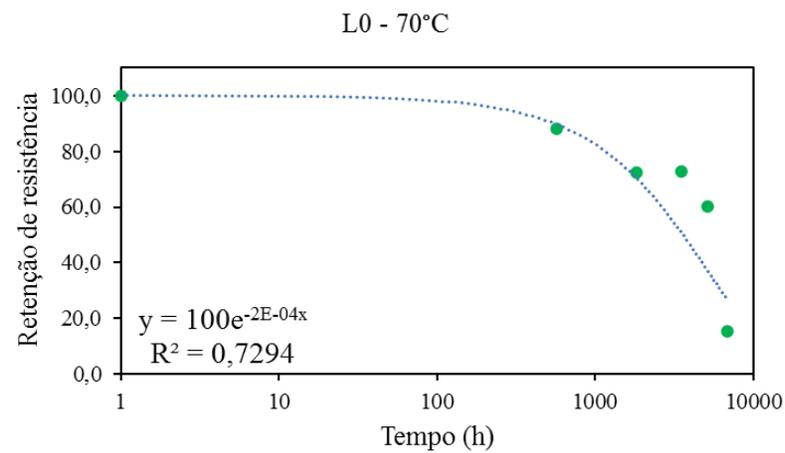
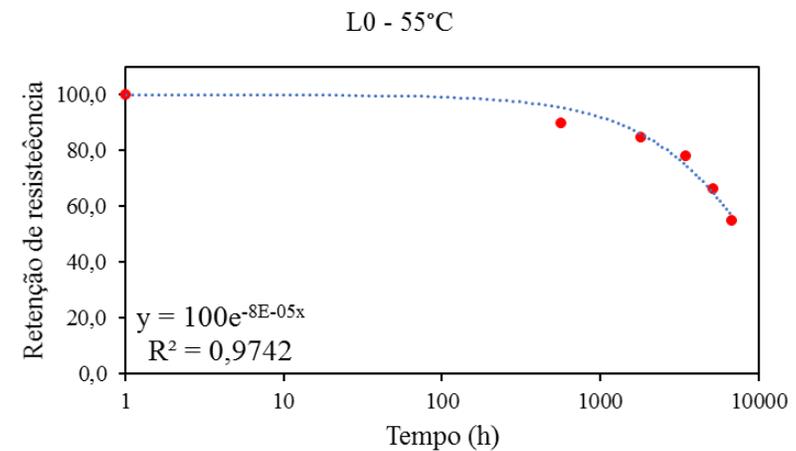
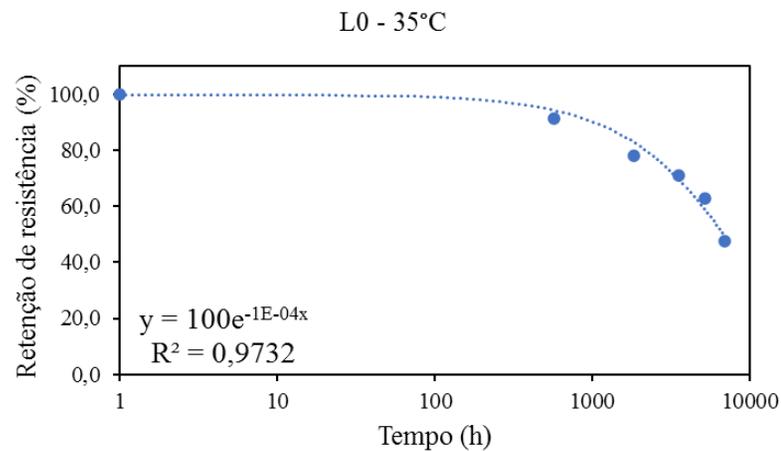


Figura C1. Curvas de ajuste exponencial L0.

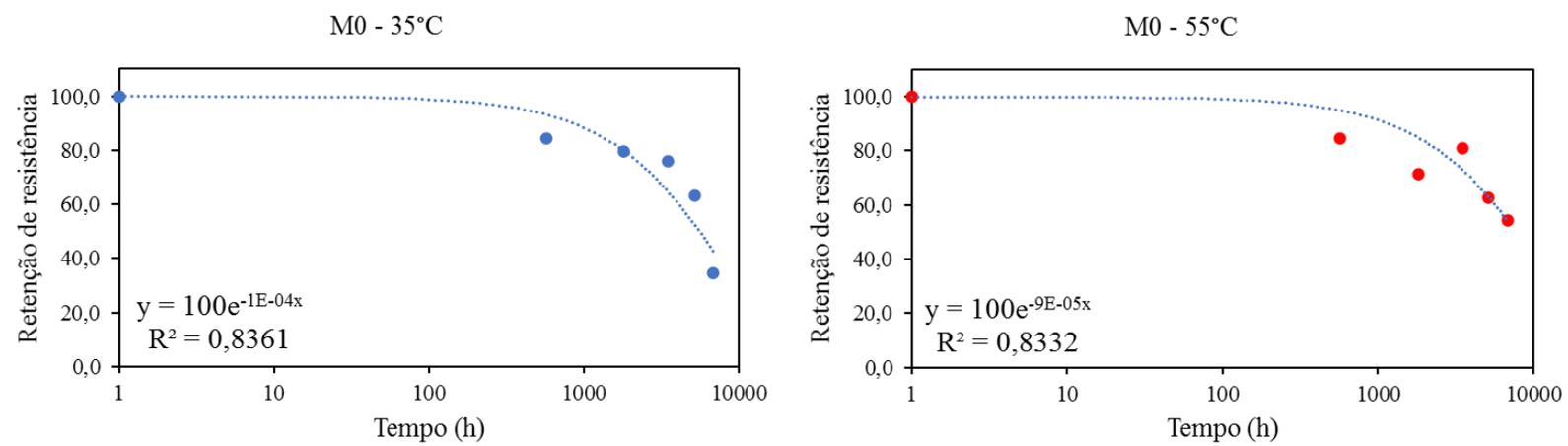


Figura C2. Curvas de ajuste exponencial M0.

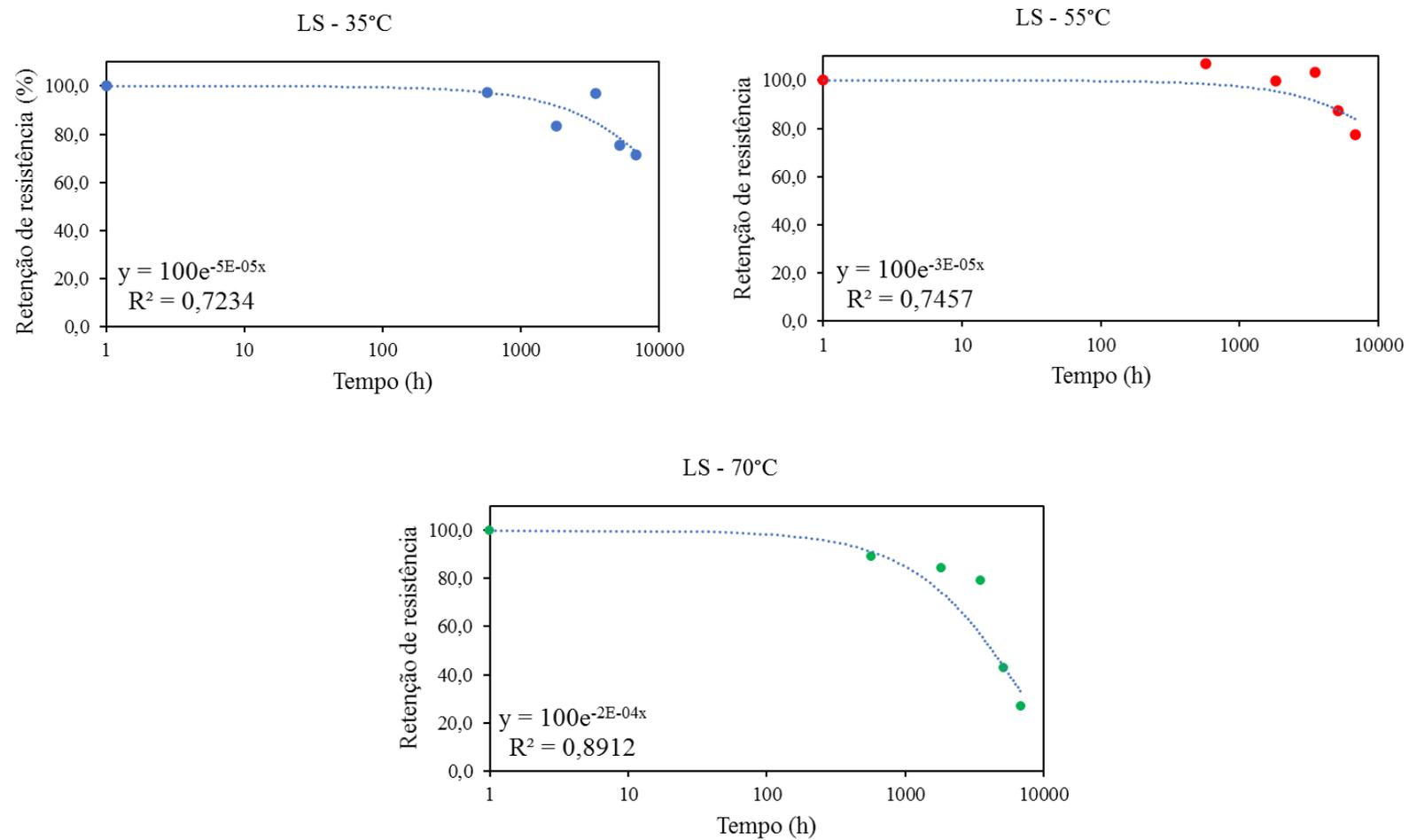


Figura C3. Curvas de ajuste exponencial LS.

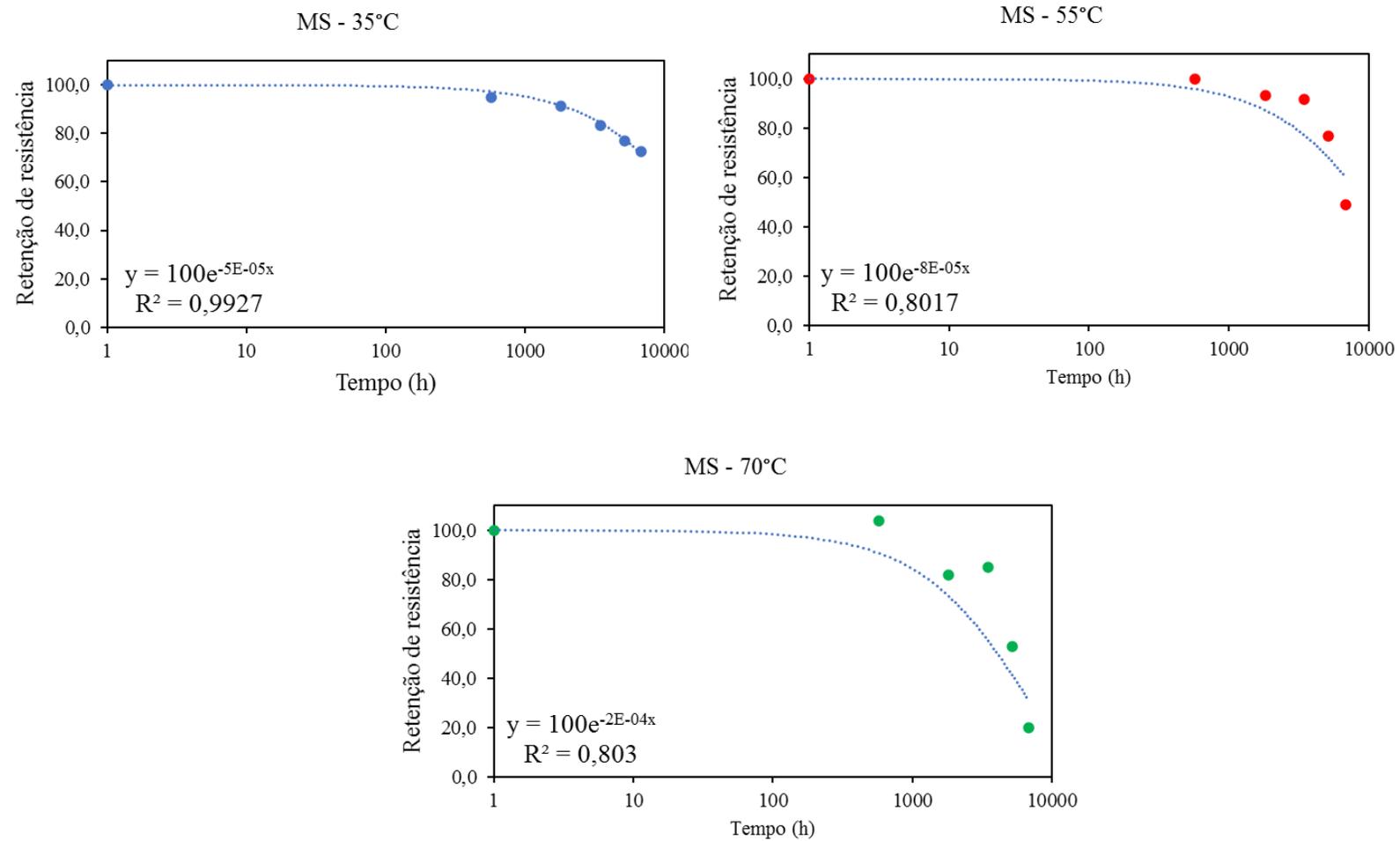


Figura C4. Curvas de ajuste exponencial MS.

- Previsão de retenção de resistência utilizando a curva de tendência linear

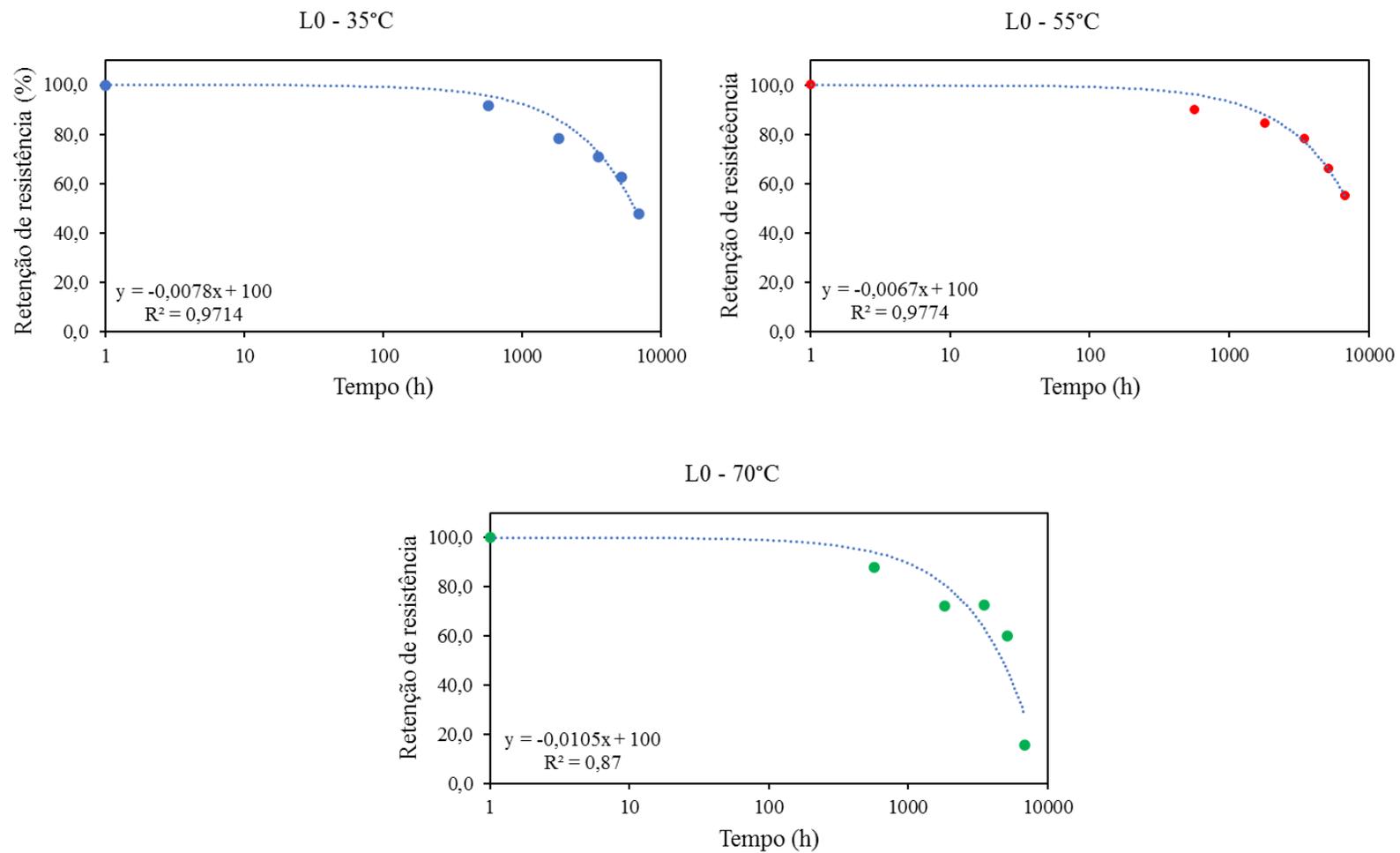


Figura C5. Curvas de ajuste linear L0.

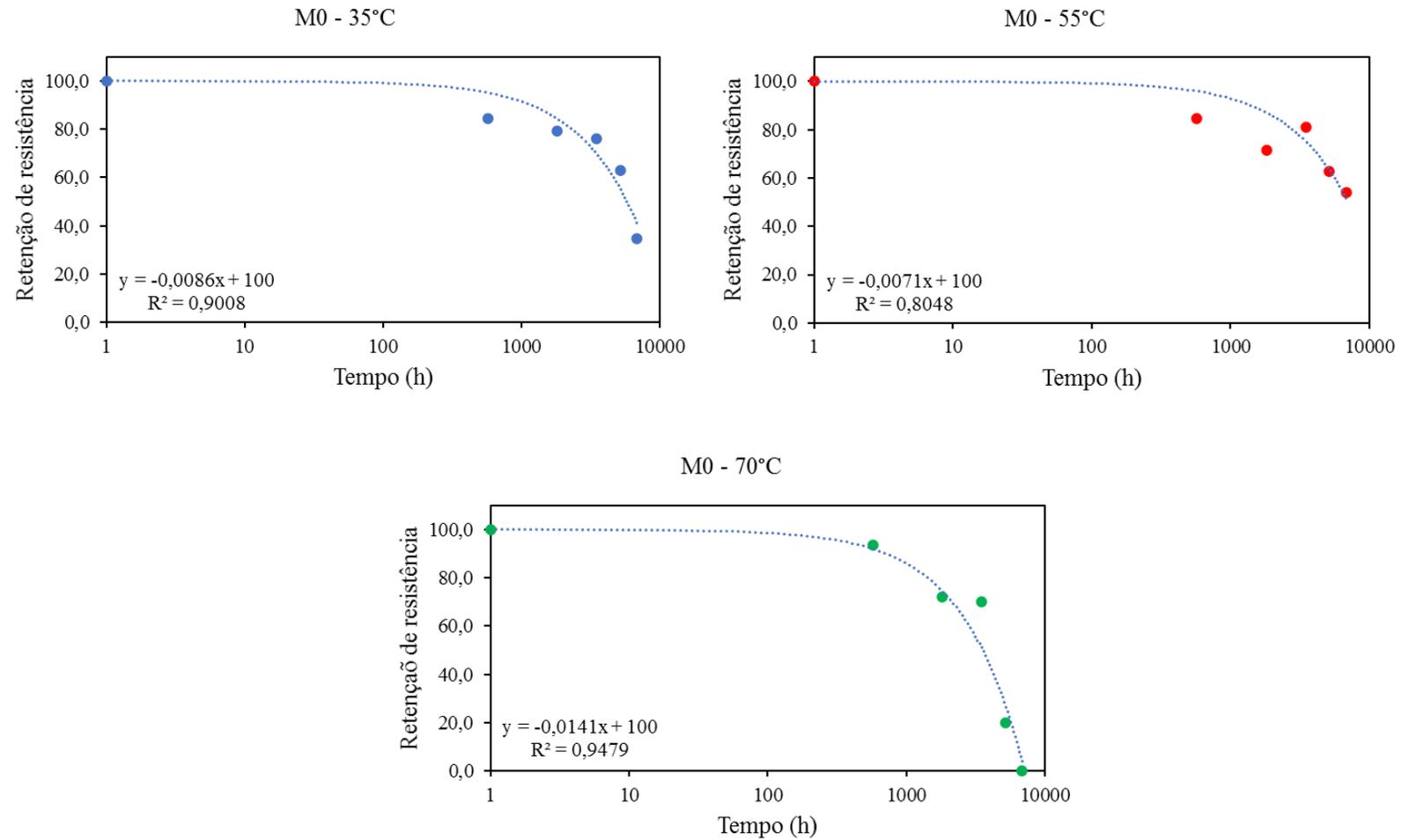


Figura C6. Curvas de ajuste linear M0.

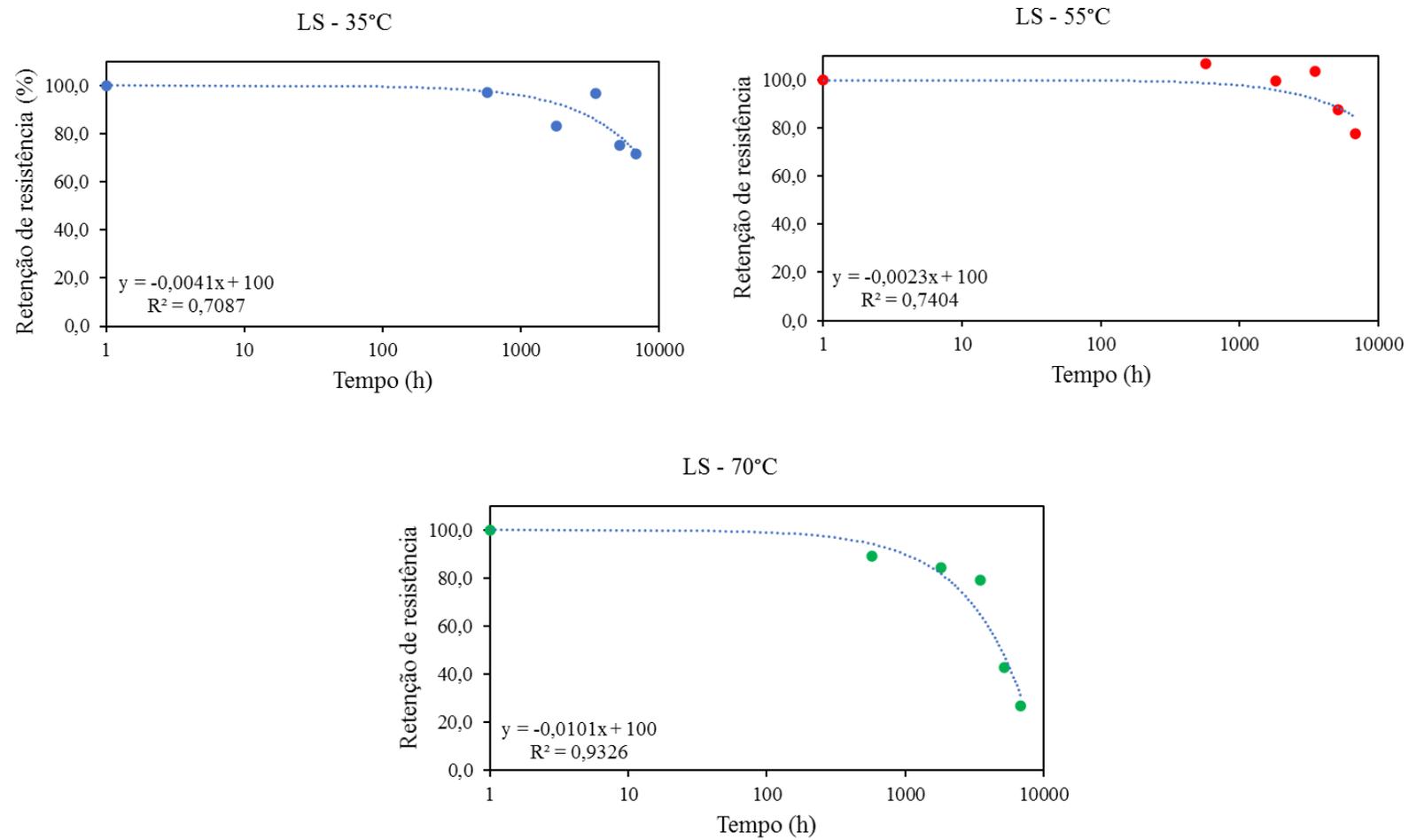


Figura C7. Curvas de ajuste linear LS.

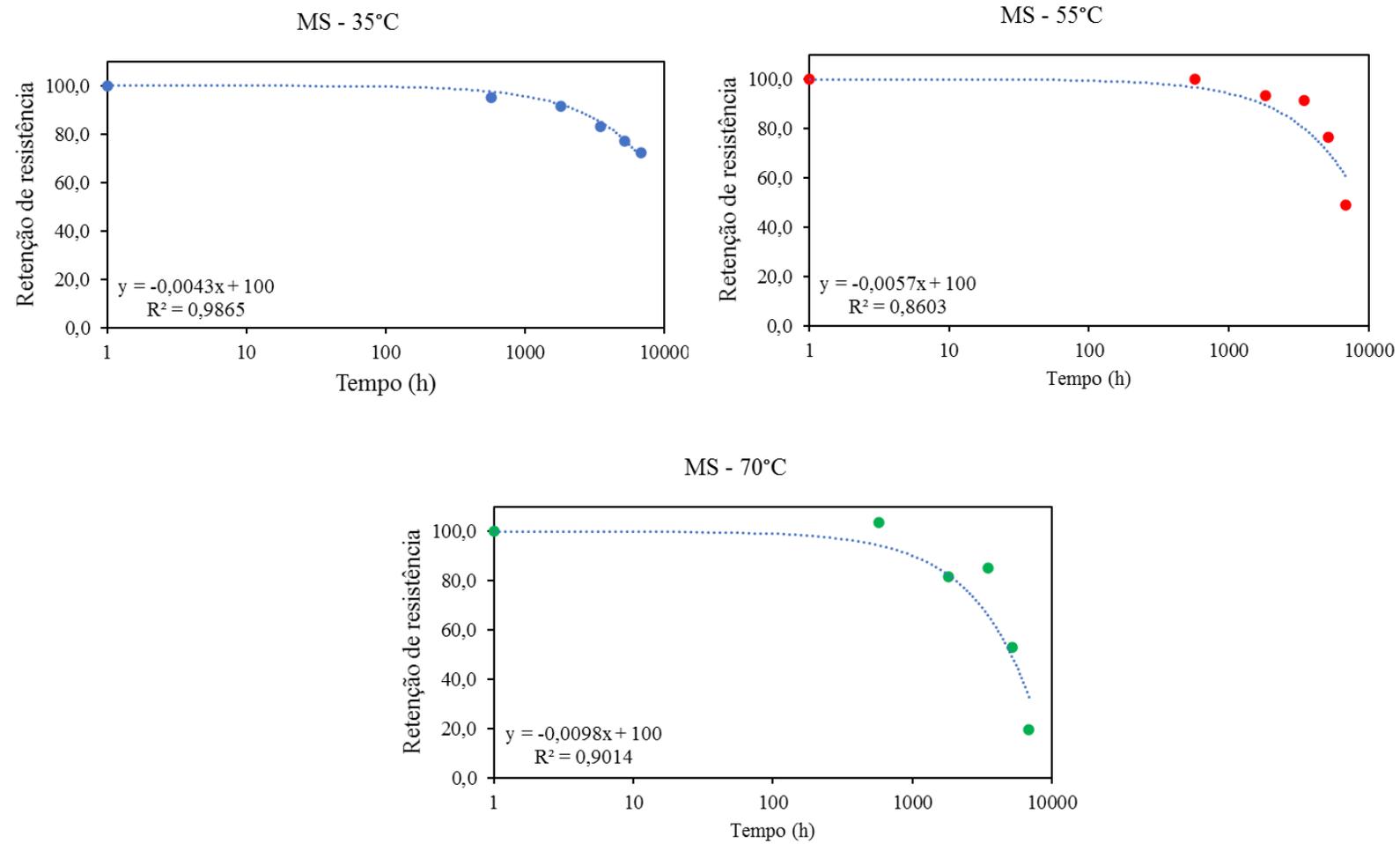


Figura C8. Curvas de ajuste linear MS.

- Previsão de retenção de resistência utilizando a curva de tendencia polinomial

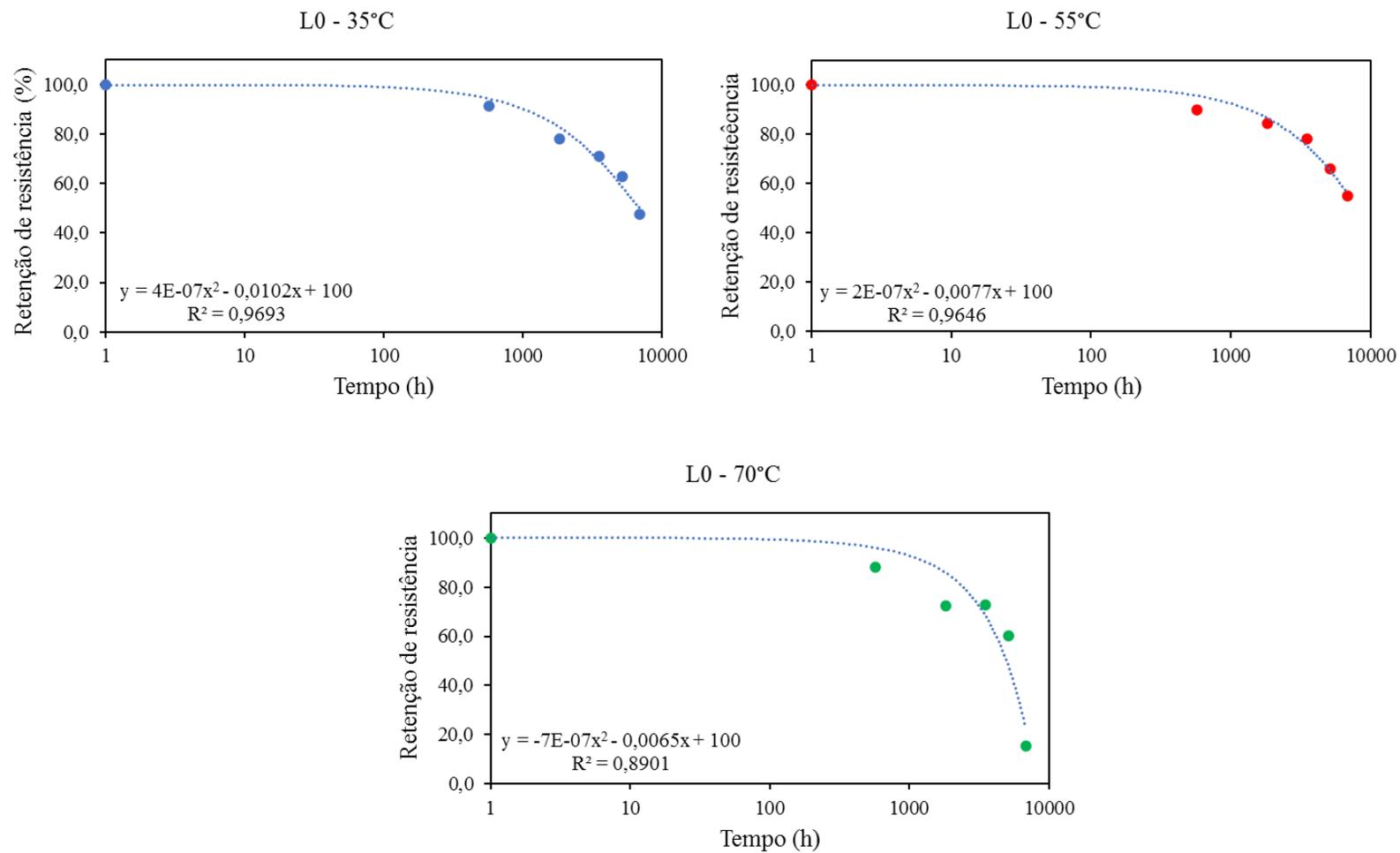


Figura C9. Curvas de ajuste polinomial L0.

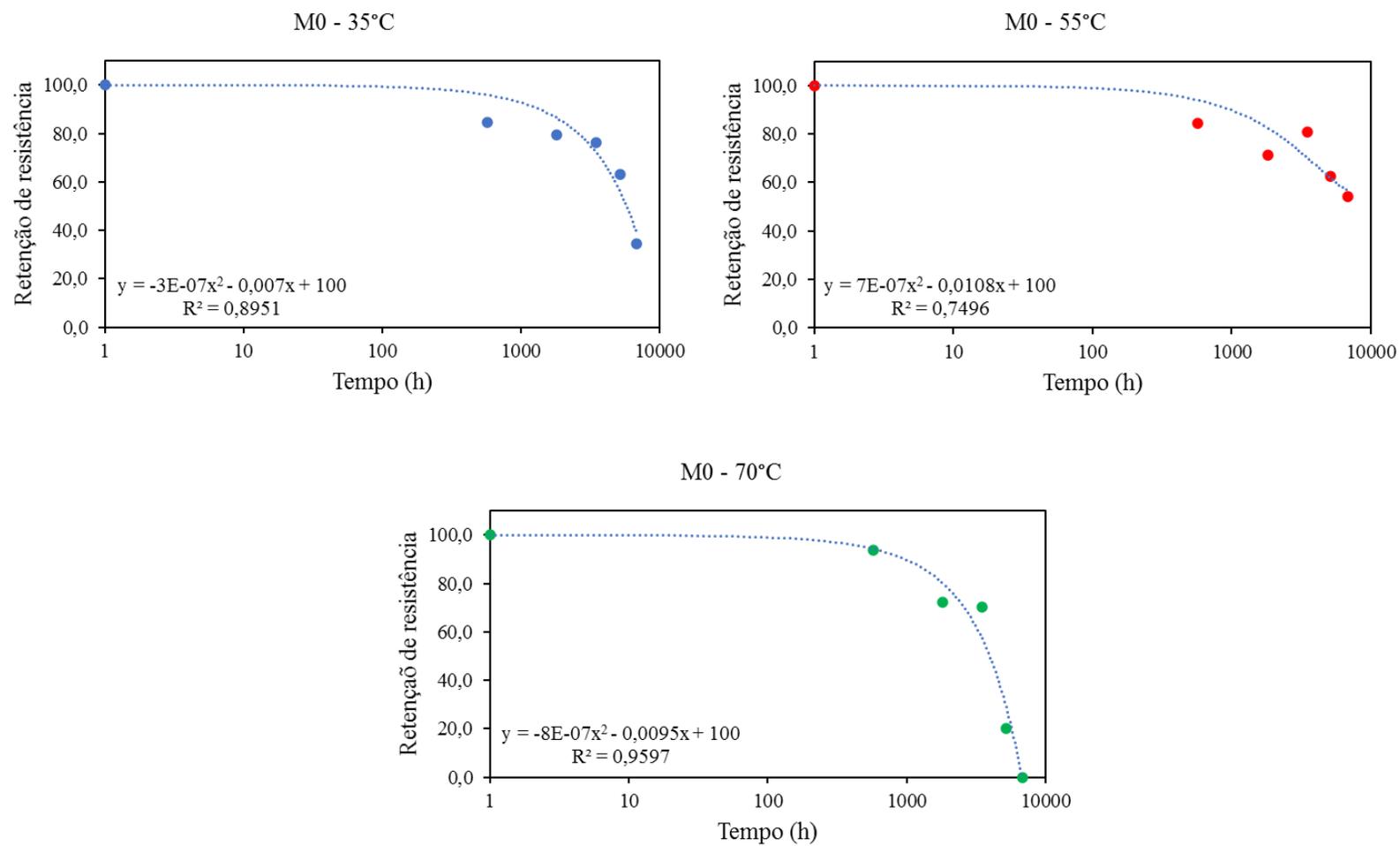


Figura C10. Curvas de ajuste polinomial M0.

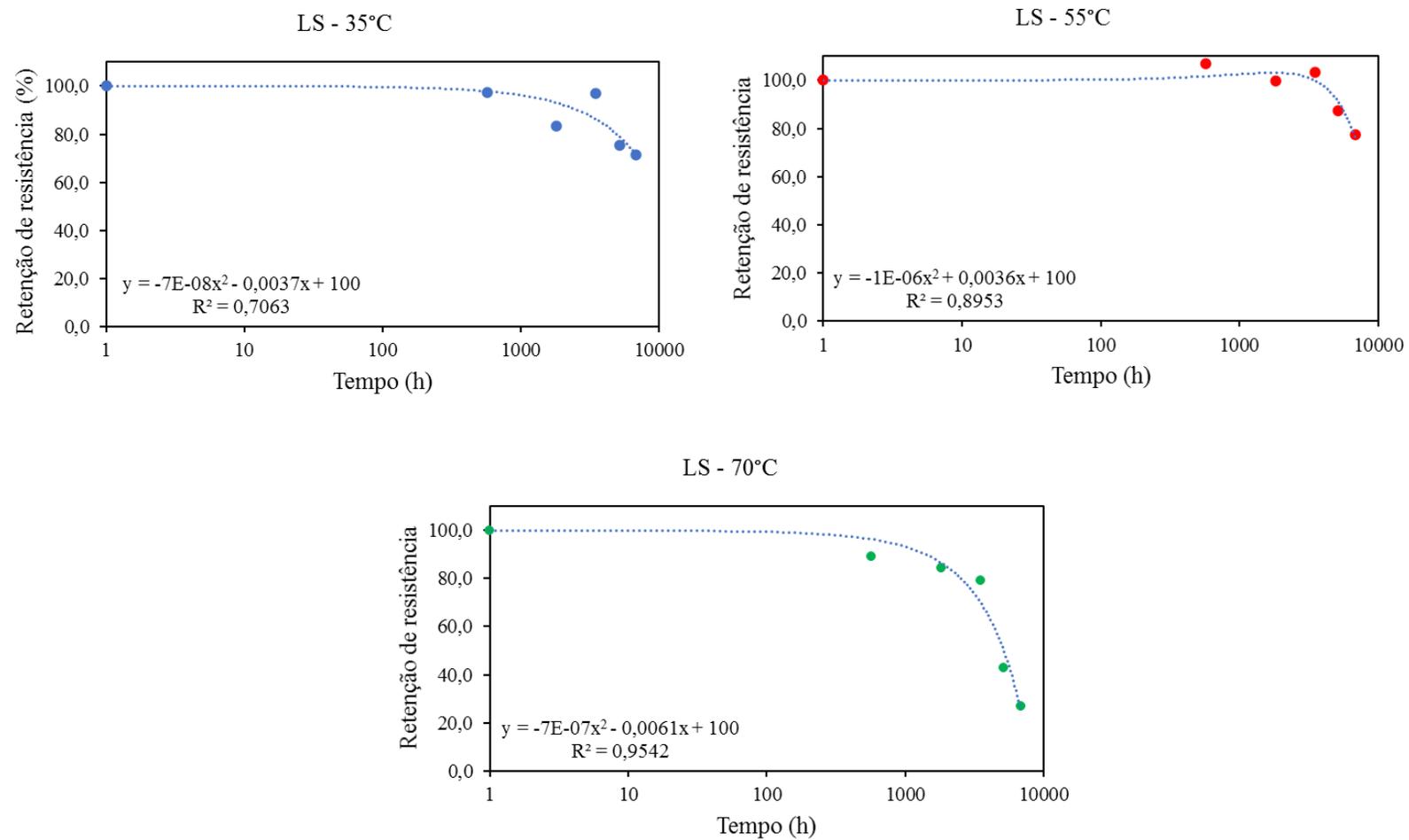


Figura C11. Curvas de ajuste polinomial LS.

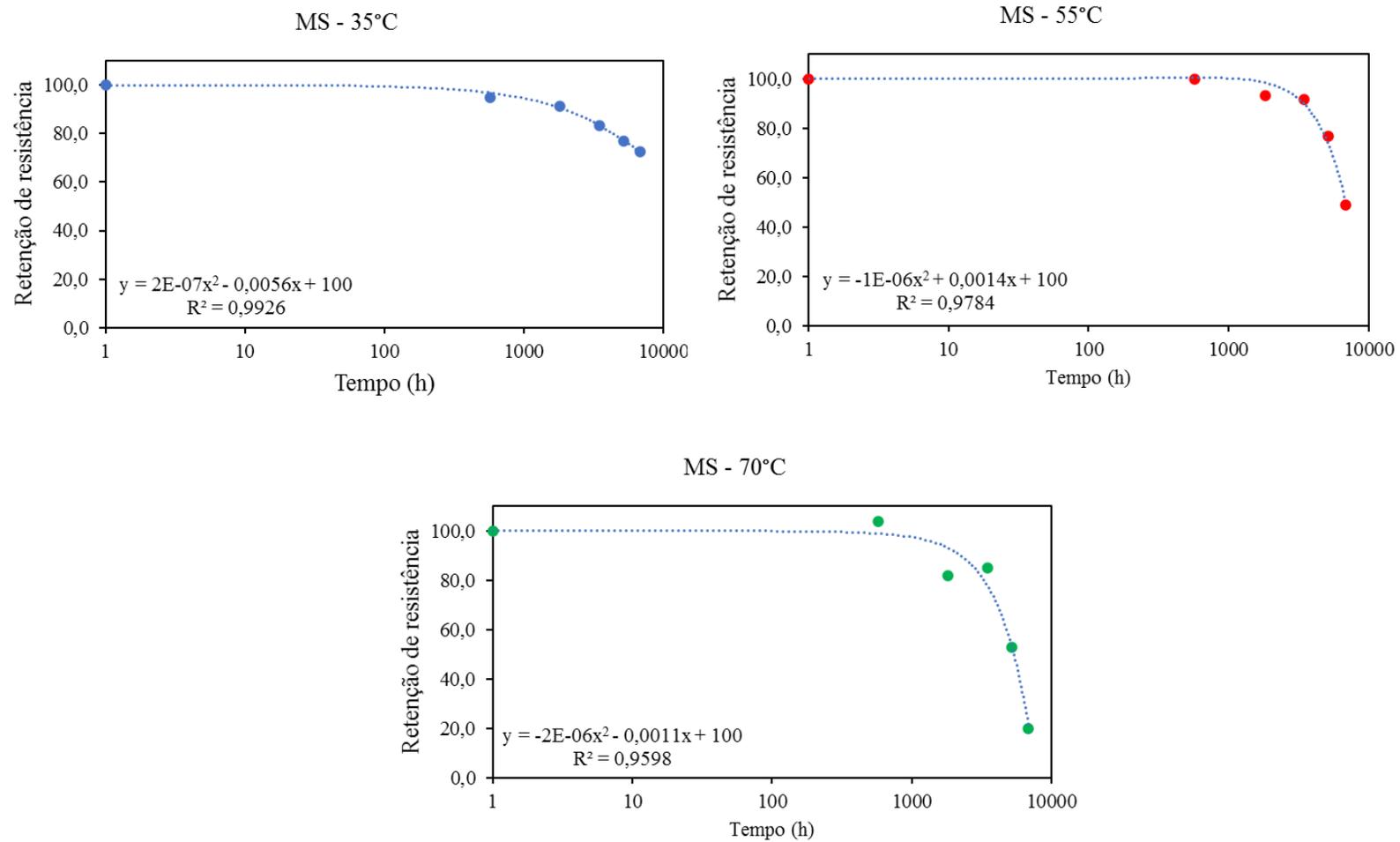


Figura C12. Curvas de ajuste polinomial L0.

Apêndice D – Previsão de vida

Tabela D1. Previsão de vida M0 com temperatura de condicionamento 35°C.

M0 - 35°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	84,4	94,5	0,12	95,1	0,13
1820	79,4	83,4	0,05	84,3	0,06
3490	76,1	70,5	-0,07	70,0	-0,08
5160	63,1	59,7	-0,05	55,6	-0,12
6830	34,5	50,5	0,46	41,3	0,19
9000		40,7		22,6	
12000		30,1		0,0	
15000		22,3		0,0	
20000		13,5		0,0	
30000		5,0		0,0	

Tabela D2. Previsão de vida M0 com temperatura de condicionamento 55°C.

M0 - 55°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	84,5	95,0	0,12	96,0	0,14
1820	71,4	84,9	0,19	87,1	0,22
3490	81,0	73,0	-0,10	75,2	-0,07
5160	62,7	62,9	0,00	63,4	0,01
6830	54,1	54,1	0,00	51,5	-0,05
9000		44,5		36,1	
12000		34,0		14,8	
15000		25,9		0,0	
20000		16,5		0,0	
30000		6,7		0,0	

Tabela D3. Previsão de vida M0 com temperatura de condicionamento 70°C.

M0 - 70°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	-	-	100	0
570	93,7	-	-	92,0	-0,02
1820	72,3	-	-	74,3	0,03
3490	70,3	-	-	50,8	-0,28
5160	20,2	-	-	27,2	0,35
6830	0,0	-	-	3,7	-
9000		-		0,0	
12000		-		0,0	
15000		-		0,0	
20000		-		0,0	
30000		-		0,0	

Tabela D4. Previsão de vida LS com temperatura de condicionamento 35°C.

LS - 35°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	97,3	97,2	0,00	97,7	0,00
1820	83,3	91,3	0,10	92,5	0,11
3490	96,9	84,0	-0,13	85,7	-0,12
5160	75,4	77,3	0,02	78,8	0,05
6830	71,6	71,1	-0,01	72,0	0,01
9000		63,8		63,1	
12000		54,9		50,8	
15000		47,2		38,5	
20000		36,8		18,0	
30000		22,3		0,0	

Tabela D5. Previsão de vida LS com temperatura de condicionamento 55°C.

LS - 55°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	106,9	98,3	-0,08	98,7	-0,08
1820	99,7	94,7	-0,05	95,8	-0,04
3490	103,6	90,1	-0,13	92,0	-0,11
5160	87,6	85,7	-0,02	88,1	0,01
6830	77,5	81,5	0,05	84,3	0,09
9000		76,3		79,3	
12000		69,8		72,4	
15000		63,8		65,5	
20000		54,9		54,0	
30000		40,7		31,0	

Tabela D6. Previsão de vida LS com temperatura de condicionamento 70°C.

LS - 70°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	88,9	89,2	0,00	94,2	0,06
1820	84,2	69,5	-0,17	81,6	-0,03
3490	79,1	49,8	-0,37	64,8	-0,18
5160	42,9	35,6	-0,17	47,9	0,12
6830	26,9	25,5	-0,05	31,0	0,15
9000		16,5		9,1	
12000		9,1		0,0	
15000		5,0		0,0	
20000		1,8		0,0	
30000		0,2		0,0	

Tabela D7. Previsão de vida MS com temperatura de condicionamento 35°C.

MS - 35°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	95,0	97,2	0,02	97,5	0,03
1820	91,5	91,3	0,00	92,2	0,01
3490	83,2	84,0	0,01	85,0	0,02
5160	77,1	77,3	0,00	77,8	0,01
6830	72,5	71,1	-0,02	70,6	-0,03
9000		63,8		61,3	
12000		54,9		48,4	
15000		47,2		35,5	
20000		36,8		14,0	
30000		22,3		0,0	

Tabela D8. Previsão de vida MS com temperatura de condicionamento 55°C.

MS - 55°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	99,9	95,5	-0,04	96,8	-0,03
1820	93,4	86,5	-0,07	89,6	-0,04
3490	91,5	75,6	-0,17	80,1	-0,12
5160	76,7	66,2	-0,14	70,6	-0,08
6830	48,9	57,9	0,18	61,1	0,25
9000		48,7		48,7	
12000		38,3		31,6	
15000		30,1		14,5	
20000		20,2		0,0	
30000		9,1		0,0	

Tabela D9. Previsão de vida MS com temperatura de condicionamento 70°C.

MS - 70°C

Horas	Experimental	Exponencial	Desvio Expon.	Linear	Desvio Lin.
0	100,0	100	0	100	0
570	103,7	89,2	-0,14	94,4	-0,09
1820	81,8	69,5	-0,15	82,2	0,00
3490	85,1	49,8	-0,42	65,8	-0,23
5160	52,9	35,6	-0,33	49,4	-0,07
6830	19,7	25,5	0,30	33,1	0,68
9000		16,5		11,8	
12000		9,1		0,0	
15000		5,0		0,0	
20000		1,8		0,0	
30000		0,2		0,0	

Apêndice E – Relação área danificada x tensão média

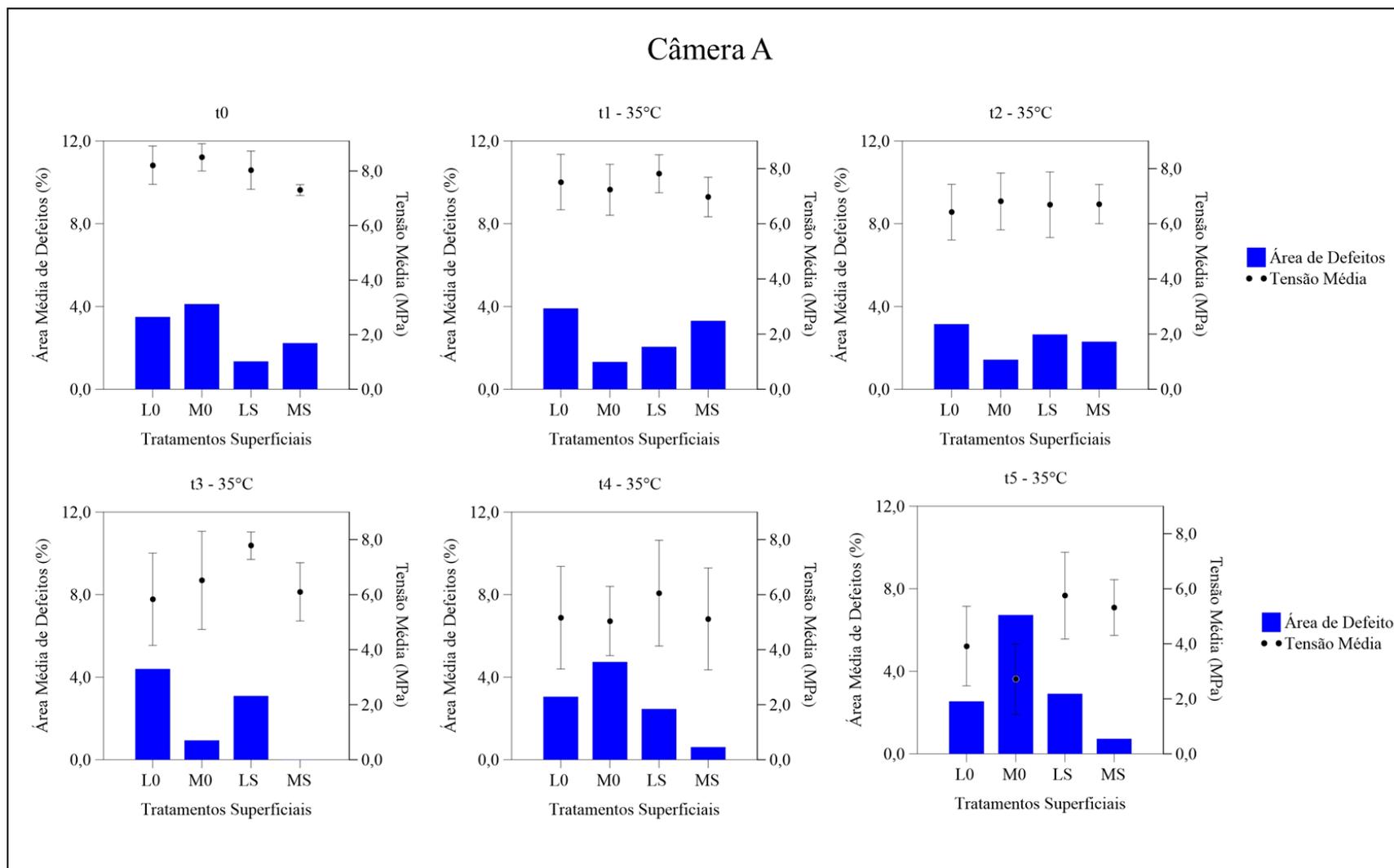


Figura E1. Área danificada x tensão média câmara A.

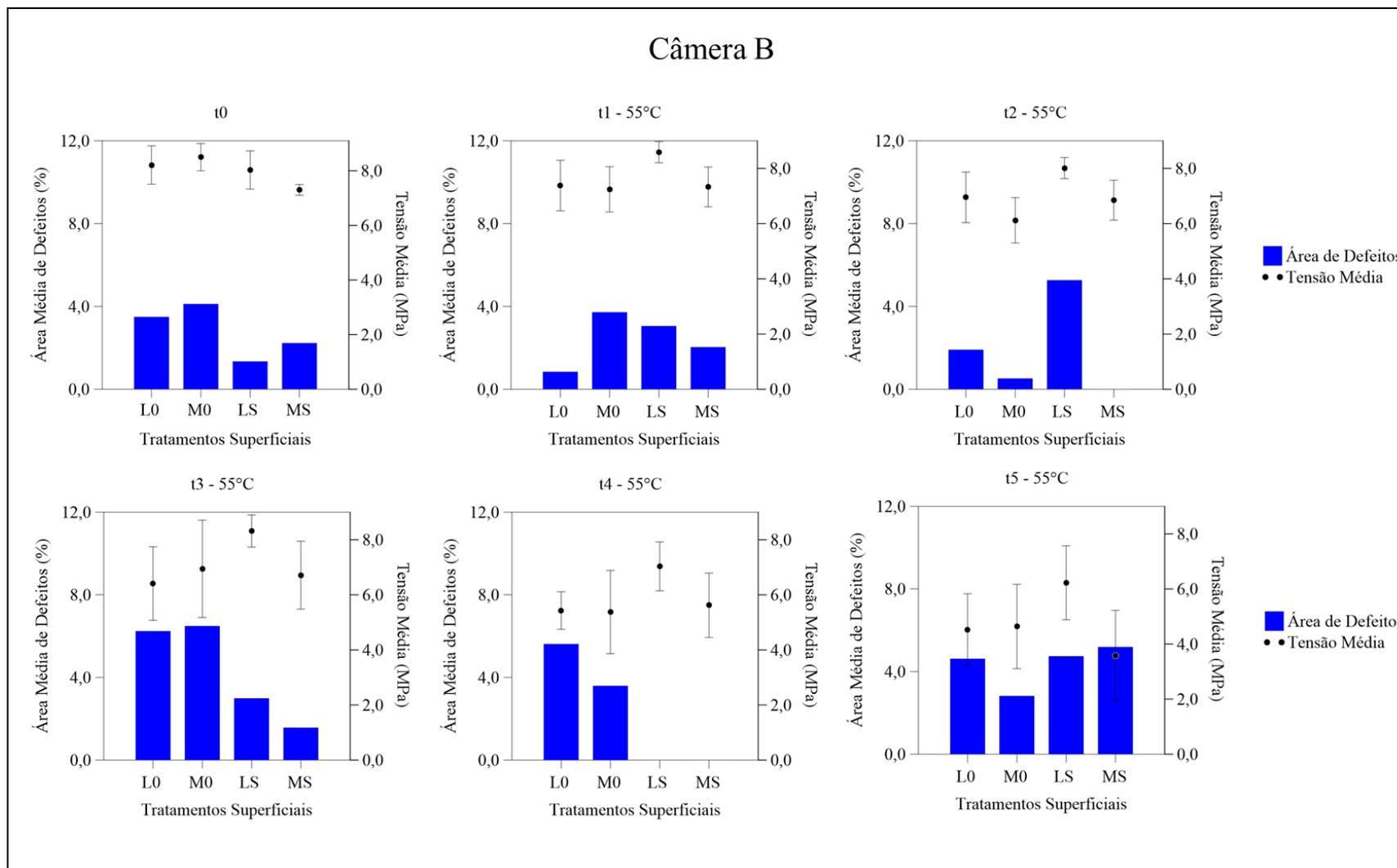


Figura E2. Área danificada x tensão média câmara B.

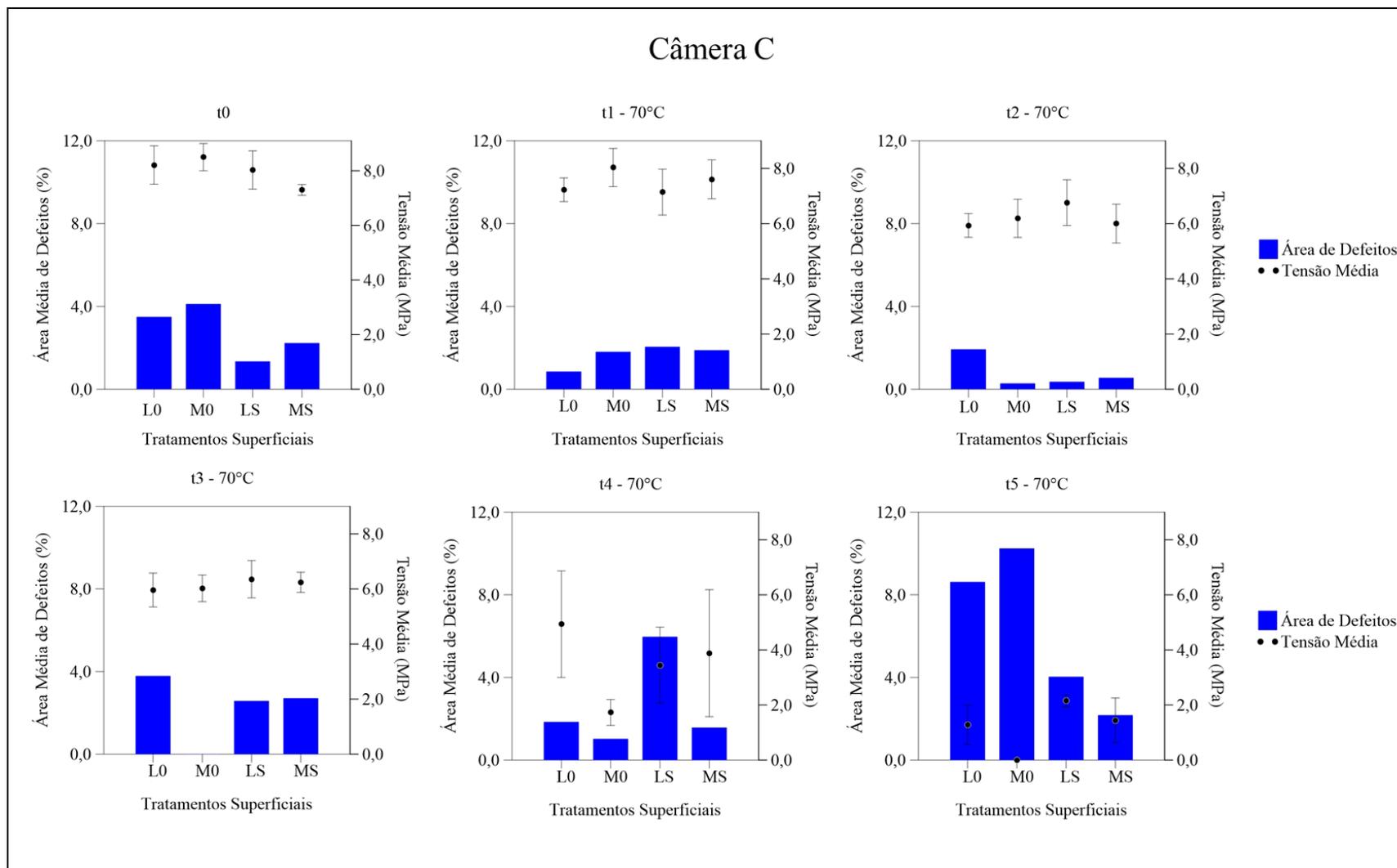


Figura E3. Área danificada x tensão máxima câmara C.