



*Universidade Federal da Paraíba*  
*Centro de Tecnologia*  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**  
- Mestrado - Doutorado

***ADESIVOS ALCALINAMENTE ATIVADOS:  
ATIVAÇÃO COM SILICATO DE POTÁSSIO E SILICATO DE SÓDIO***

por

João Dellonx Régis Barboza de Souza

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba  
para obtenção do grau de Mestre*

*João Pessoa - Paraíba*

*Março, 2009*

**JOÃO DELLONX RÉGIS BARBOZA DE SOUZA**

***ADESIVOS ALCALINAMENTE ATIVADOS:  
ATIVÇÃO COM SILICATO DE POTÁSSIO E SILICATO DE SÓDIO***

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Mestre.

***Orientadores: Prof. Dr. Silvio Romero de Barros***

***Prof. PhD Sandro Marden Torres***

**ADESIVOS ALCALINAMENTE ATIVADOS:  
ATIVAÇÃO COM SILICATO DE POTÁSSIO E SILICATO DE  
SÓDIO**

Por

*João Dellonx Régis Barboza de Souza*

*Dissertação aprovada em 31 de Março de 2009*

*Período letivo 09.1*

---

*Silvio Romero de Barros, Prof. Dr., LSR- UFPB  
(Orientador)*

---

*Sandro Marden Torres, Prof. PhD, UFPB  
(orientador)*

---

*Eduardo Martins Sampaio, Prof. Dr, UERJ  
(Examinador Externo)*

---

*Rodinei Medeiros Gomes, Prof. Dr, UFPB  
(Examinador interno)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha esposa, Ana Lúcia, e a meu filho, João Vitor, pela paciência, compreensão e amor durante toda essa etapa da minha vida.

A toda a minha família em especial aos meus pais Maria Amélia e José Vasconcelos e aos meus irmãos, Edgard e Dellifly, exemplos de caráter, perseverança e amor incondicional. Obrigado pela presença constante que sempre incentivou a superar obstáculos e a lutar pela vida com muito trabalho e sabedoria.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em minha vida e que com seu amor e grandeza ilumina meu caminho.

Ao professor, orientador e amigo Silvio Romero de Barros, pelos ensinamentos na parte de colagem transmitidos, pela confiança, pelas críticas construtivas e pelo apoio sempre presente, durante o desenvolver deste trabalho, minha eterna gratidão.

Ao professor Sandro Marden Torres, colaborador, meu muito obrigado pela dedicação e incentivos nos ensinamentos da disciplina de caracterização dos materiais que grandemente contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os professores da Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, que com seus ensinamentos contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos funcionários do LABEME (CT-UFPB)/LSR (CT-UFPB), nas pessoas de Delby Fernandes, Sebastião, Cláudio Mathias, Itânio e Rosângela.

Aos meus colegas de curso pela amizade e por mostrarem a relevância da colaboração entre diferentes profissionais no desenvolvimento da pesquisa científica em especial a Soenia Marques, Kelly Gomes, Danielle Guedes, Fábio França, Adiana, Jaqueline e Sônia, pela colaboração e confiança em todos os momentos durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e colaboradores da Iniciação Científica, Thiago Lucena, André Rômulo, e Alexander pelo apoio inconstante no desenvolvimento da parte experimental.

A minha esposa Ana Lígia, pelo amor, carinho, dedicação e incentivos na realização deste trabalho e em todos os momentos de minha vida.

Ao meu filho, João Vitor, pelo seu amor, com o qual sempre me levaram as minhas realizações.

Aos demais familiares e amigos, obrigado pelo companheirismo, em especial Rodrigo Albuquerque.

Ao Professor Rodinei Medeiros Gomes, pela atenção e confiança no desenvolvimento deste trabalho.

Eduardo Martins Sampaio pela honra que me concedeu em participar da comissão de exame e pela importância dos questionamentos durante a apresentação desta dissertação.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão deste trabalho e acreditaram na minha capacidade de vencer mais essa etapa da vida.

# **ADESIVOS ALCALINAMENTE ATIVADOS: ATIVAÇÃO COM SILICATO DE POTÁSSIO E SILICATO DE SÓDIO**

## **RESUMO**

Os geopolímeros são materiais com excelentes propriedades químicas, mecânicas e térmicas, conhecidos desde anos 70. Mesmo sendo amplamente utilizados como revestimento, esses materiais ainda não tiveram suas propriedades adesivas devidamente estudadas. Este trabalho tem como objetivo avaliar a resistência ao cisalhamento das juntas coladas com adesivos alcalinamente ativados a partir dos precursores Metacaulinita (MK) e Solo Calcinado (SC) utilizando como ativador o silicatos de sódio e potássio em substratos de alumínio.

Palavras-chave: *Aderência, geopolímero, Alumínio*

**ADESIVOS ALCALINAMENTE ATIVADOS:  
ATIVAÇÃO COM SILICATO DE POTÁSSIO E  
SILICATO DE SÓDIO**

**ABSTRACT**

*Known since the 70's, geopolymers are excellent chemical, mechanical and thermal performance materials. Although they have mostly been used as coatings in many of these applications, the number of studies on adhesion mechanisms of geopolymers is considerably less than the use of their properties. The main objective of this work is to evaluate resistance to single joint with alkali-activated adhesives from metakoalinite (MK) and soils calcinated (SC) as precursors using the sodium and potassium silicate as activators in aluminum bonded joints.*

Keywords: Adhesion, geopolymer, aluminum.

## SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO .....	15
1.1 INTRODUÇÃO.. .....	15
1.2 OBJETIVO .....	16
1.3 A ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	16
2 A COLAGEM.....	18
2.1 INTRODUÇÃO.....	18
2.2 EXEMPLOS DE APLICAÇÕES.....	20
2.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS OBTIDAS PELO USO DE ADESIVOS.....	22
2.4 ADESIVOS.....	24
2.5 ADESÃO.....	27
2.5.1 Interligação mecânica.....	27
2.5.2 Interação de absorção.....	28
2.5.3 Tenção superficial.....	29
2.5.4 Molhabilidade.....	31
2.6 ADERÊNCIA.....	34
2.6.1 Tipos de falha.....	34
2.6.2 Tipos de carregamento em juntas unidas por adesão.....	35
2.7 ASPECTOS DO PROCESSO DE COLAGEM .....	37
2.7.1 Seleção do Adesivo.....	38
2.7.2 Preparação da superfície.....	39
2.7.3. Fabricação e Montagem.....	39
2.7.4 Controle da colagem.....	40
3 GEOPOLÍMEROS.....	41
3.1 INTRODUÇÃO.....	41

3.2 ORIGEM DOS GEOPOLÍMEROS.....	41
3.3 PRECURSORES.....	42
3.3.1 O Caulim.....	42
3.3.2 Impactos do rejeito do caulim no ambiente.....	46
3.3.3 Outros precursores.....	46
3.3.4 Os solos Calcinaados.....	46
3.4 MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS.....	47
3.4.1 A importância da incorporação do alumínio.....	49
3.5 ESTRUTURA.....	49
3.6 APLICAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS.....	50
4 ADESIVOS OBTIDOS POR ATIVAÇÃO ALCALINA.....	52
4.1 INTRODUÇÃO.....	52
4.2 PRECURSORES.....	52
4.2.1 Moagem e Calcinação.....	54
4.2.2. Caracterização dos precursores.....	55
4.3 ATIVADORES.....	59
4.4 FORMULAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS ADESIVOS.....	60
4.5 CONDIÇÕES DE CURA.....	63
4.6 CONCLUSÃO.....	64
5 ENSAIOS DE PROPAGAÇÃO DE FISSURA.....	65
5.1 INTRODUÇÃO.....	65
5.2 METAL DO SUBSTRATO.....	66
5.3 CORPOS DE PROVAS.....	67
5.4 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	68
5.5 FORMULAÇÕES DE ADESIVOS UTILIZADOS.....	69
5.6 COLAGENS DOS CORPOS DE PROVA.....	70
5.7 CONDIÇÕES DE CURA PARA OS ADESIVOS.....	71
5.8 ENSAIOS REALIZADOS.....	71
5.9 CONCLUSÃO.....	75
6 ENSAIOS EM JUNTAS DE CISALHAMENTO.....	76

6.1 INTRODUÇÃO.....	76
6.2 METAL DO SUBSTRATO.....	77
6.3 CORPOS DE PROVAS.....	77
6.4 FORMULAÇÕES DE ADESIVOS UTILIZADOS.....	79
6.5 COLAGENS DOS CORPOS DE PROVA.....	79
6.6 ENSAIOS REALIZADOS.....	81
6.7 CONCLUSÃO.....	86
7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	88
8 REFERÊNCIAS .....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Zonas de aplicação de adesivos na estrutura do veículo.....	20
Figura 2.2 - Sistemas eletrônicos.....	21
Figura 2.3 - Indústria Aeroespacial.....	21
Figura 2.4 - Penetração do adesivo.....	28
Figura 2.5 - Distribuição da tensões em juntas de cisalhamento.....	30
Figura 2.6 - Representação de uma gota de um líquido em repouso.....	32
Figura 2.7 - Representação da molhabilidade.....	33
Figura 2.8 - Tipos de falhas em juntas adesivas.....	34
Figura 2.9 - Tração.....	35
Figura 2.10 - Cisalhamento.....	36
Figura 2.11 - Descascamento.....	36
Figura 2.12 - Compressão.....	37
Figura 3.1 - Processo de calcinação e formação da metacaulinita.....	44
Figura 3.2 - Estrutura da caulinita.....	45
Figura 3.3 - Modelo Conceitual para Síntese de Geopolímeros.....	47
Figura 3.4 - Estrutura e ordenamento dos geopolímeros.....	49
Figura 4.1 - Caulim calcinado ou metacaulinita. ....	53
Figura 4.2 - Solo calcinado.....	54
Figura 4.3 - Forno usado na calcinação dos precursores.....	55
Figura 4.4 - Difratoograma obtido para caulinita e metacaulinita.....	57
Figura 4.5 - Difratoogramas obtidos para o solo local in natura e calcinado. ....	58
Figura 4.6 - Espécies de sílica dissolvida em função do pH.....	60
Figura 4.7 - Esquema geral do processo de geopolimerização. ....	61
Figura 4.8 - Formulações á base de Metacaulinita.....	62
Figura 4.9 - Formulações a base de solo calcinado.....	62
Figura 5.1- Ensaio de propagação de fissura.....	66

Figura 5.2 - Dimensões dos substratos utilizados no ensaio MMF.....	67
Figura 5.3 - Representação do corpo de prova colado “ MMF”com 5mm de fissura..	68
Figura 5.4 - Barras após o lixamento.....	69
Figura 5.5 - Corpos de prova pressionados pelas garras.....	70
Figura 5.6 - Corpos de prova colados.....	70
Figura 5.7 - Forno JUNG.....	71
Figura 5.8 - Ensaio MMF.....	72
Figura 5.9- Resultado do ensaio MMF para o adesivo Solo Calcinado.....	72
Figura 5.10 - Resultado do ensaio MMF para o adesivo Metacaulinita (MK).....	73
Figura 5.11 - Gráfico comparativo para adesivos do tipo MK.....	73
Figura 5.12 - Gráfico comparativo para adesivos do tipo SC.....	74
Figura 5.13 - Gráfico comparativo com o adesivo comercial compound.....	74
Figura 6.1 - Dimensões dos substratos utilizados no ensaio de cisalhamento.....	78
Figura 6.2 - Representação do corpo de prova colado no ensaio cisalhamento.....	78
Figura 6.3 - Modelo de dispositivo de colagem com uma fita adesiva de 0,2mm.....	80
Figura 6.4 - Modelo de dispositivo de colagem. ....	80
Figura 6.5 - Corpos de prova montados no dispositivo. ....	81
Figura 6.6 - Corpos de prova colados.....	81
Figura 6.7 - Montagem do ensaio em juntas de cisalhamento.....	82
Figura 6.8 -Resultado do ensaio em juntas de cisalhamento para o adesivo solo calcinado.....	83
Figura 6.9 - Gráfico comparativo para adesivos do tipo MK. ....	84
Figura 6.10 - Grafico comparativo para adesivos do tipo SC.....	85
Figura 6.11 - Grafico comparativo com o adesivo comercial.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -Aplicações dos adesivos.....	22
Tabela 2.2 - Classificação do Adesivo tendo como base o tipo químico do principal componente.....	25
Tabela 2.3 - Classificação dos adesivos com endurecimento por reações químicas.....	26
Tabela 2.4 - Fatores de projeto.....	38
Tabela 4.1 - Carga de bolas.....	54
Tabela 4.2 - Composições dos precursores.....	56
Tabela 4.3 - Razões molares para metacaulinita.....	60
Tabela 4.4 - Razões molares para Solo calcinado.....	61
Tabela 5.1 - Composição química da liga de alumínio utilizada.....	67
Tabela 5.2 - Formulações dos adesivos.....	69
Tabela 5.3 - Força de propagação de fissura.....	73
Tabela 6.1 - Composição química da liga de alumínio utilizada.....	77
Tabela 6.2 - Adesivos à base de Metacaulim.....	79
Tabela 6.3 - Adesivos a base de Solo Calcinado.....	79
Tabela 6.4 - Tensão de ruptura.....	83
Tabela 6.5 - Tenção de ruptura.....	84

## **CAPÍTULO I**

### **APRESENTAÇÃO**

#### **1.1 INTRODUÇÃO**

A colagem é cada vez mais empregada na indústria, tanto para união de peças metálicas quanto para materiais compósitos. Juntas coladas são consideradas a principal alternativa às juntas mecânicas convencionais, tais como: rebites, parafusos e soldagem (HIGGINS, 2000; COTTER AND HOCKNEY, 1974). Na indústria automotiva, de quatro a cinco quilos de cola são atualmente empregados na união de diferentes partes do carro e a tendência é de que essa quantidade aumente ainda mais. Esse aumento deve-se, dentre outras razões, à redução da concentração de tensões, a transferência de carga suave em largas áreas de colagem, à boa resistência à fadiga, à excelente relação resistência–peso, à redução de custos no processo de fabricação, ao melhor acabamento, às excelentes propriedades elétricas e térmicas, e à maior resistência à corrosão (BOGDANOVICH AND KIZHAKKETHARA, 1999; PANDEY, SHANKARAGOUDA AND SINGH, 1999).

Um dos tipos de materiais que estão tendo as suas propriedades adesivas estudadas nesse momento são os chamados Geopolímeros (LATELLA et al, 2006). Os geopolímeros são materiais inorgânicos desenvolvidos na França em 1978 a partir de pesquisas do Prof. Dr. Joseph Davidovits (DAVIDOVITS, 1991) que buscava o desenvolvimento materiais de alto desempenho térmicos(temperaturas até 1200°C),e não inflamáveis (DAVIDOVITS, 1994). Devido as suas características, os geopolímeros vêm despertando o interesse da comunidade científica, principalmente pela sua capacidade de contribuir para a redução de emissões poluentes, imobilizando resíduos industriais, mantendo as propriedades (alta resistência à compressão em torno de 24MPa/4h à 25°C em pré-moldados, enquanto que aos 28 dias de cura pode ultrapassar 100MPa, estabilidade

térmica a temperaturas elevadas, resistência ao ataque por ácidos (PALOMO et al, 1999; CRIADO, PALOMO, FERNANDEZ-JIMENEZ, 2005; VAN JAARSVELD, VAN DEVENTER AND LUKEY, 2002). Os estudos sobre geopolímeros são, na sua maioria, voltados para o uso deste material como revestimentos e não como adesivo. A abordagem de uso de geopolímeros como adesivos ainda está em estágio inicial (LATELLA et al, 2006; GOMES et al, 2007b). Embora a síntese destes materiais envolva processos de solidificação com mecanismos bastante estudados pela comunidade científica, a tecnologia de geopolímeros ainda é recente, no Brasil os primeiros trabalhos são datados do final da década de 1990 (BARBOSA, MACKENZIE AND THAUMATURGO, 2000).

Neste trabalho, as propriedades adesivas desses materiais são testadas em ensaios clássicos de propagação de fissura como MMF (*Mixed Mode Flexure*) que combinam esforços de tração e de cisalhamento, e também ensaios em juntas de cisalhamento simples do tipo SLJ. As colagens utilizadas aqui são em barras de alumínio e a resina comercial Compound fabricada pela Vedacit impermeabilizantes foi usada como referência.

## **1.2 OBJETIVO**

O propósito deste trabalho é desenvolver adesivos alcalinamente ativados e verificar a sua resistência ao cisalhamento em juntas coladas de alumínio. O trabalho se baseia na utilização de dois tipos de precursores: metacaulinita (MK) e solo calcinado (SC) e nas combinações entre dois ativadores clássicos: silicato de potássio e silicato de sódio.

## **1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

Este trabalho começa abordando as definições de adesão, aderência, tensão superficial e a influência de variáveis como rugosidade, viscosidade e molhabilidade, bem como o emprego de adesivos como método de união. O desenvolvimento desse tipo de união e a sua importância na indústria são comentados e alguns exemplos da versatilidade do uso dessa técnica são mostrados. As vantagens e desvantagem no emprego da colagem são abordadas nesse primeiro capítulo. Uma definição sobre o que é adesivo e as diversas formas de classificação possíveis também são mostradas. O capítulo termina abordando o processo de colagem em si e quais os cuidados que devemos ter durante a execução de uma colagem. O objetivo geral desse capítulo é justificar o interesse pelo estudo do tema

desenvolvido nesse trabalho, contextualizando a colagem no universo dos métodos de fabricação disponíveis hoje na indústria.

O capítulo III apresenta a história dos geopolímeros e um pouco do conhecimento necessário sobre a síntese desse material. São mostrados os principais materiais usados como precursores e os ativadores. As propriedades dos geopolímeros são mostradas para justificar o porquê de se buscar a sua utilização como adesivo.

O capítulo IV trata dos adesivos alcalinamente ativados estudados nesse trabalho. As técnicas de caracterização dos precursores são mostradas. A utilização dos ativadores é justificada. Por fim, é mostrado como foram feitas as formulações dos adesivos aqui utilizados, assim como os regimes de cura empregados.

O capítulo V apresenta os ensaios de propagação de fissura em modo misto (MMF). A preparação da colagem do corpo de prova é abordada. Oito formulações de adesivos já são investigadas nesse capítulo. Os primeiros resultados dos ensaios de aderência são mostrados.

No capítulo VI são mostrados os ensaios do tipo Single lap joint (SLJ). O dispositivo desenvolvido especificamente para esses ensaios é apresentado. Vinte e duas formulações de adesivos são testadas neste capítulo. Os resultados mostrando o bom potencial desses adesivos estão apresentados no final do capítulo.

A conclusão do trabalho indica que os objetivos descritos nessa introdução foram integralmente alcançados. Além de apontar perspectivas para trabalhos futuros a serem realizados durante o doutorado.

## **CAPÍTULO II**

### **A COLAGEM**

#### **2.1 INTRODUÇÃO**

Em quase toda a história há relatos da ampla utilização dos adesivos (COTTER AND HOCKNEY, 1974), embora os primeiros adesivos fossem colas de origem animal e outros produtos naturais que eram utilizados para unir materiais porosos tal como o papel. Adesivos feitos de proteína encontrada no leite, que forma a base do queijo, chamada caseína, foram empregados na primeira Guerra Mundial para construção de aeronaves de madeira, mas tinha resistência limitada devido ao crescimento de fungos e à umidade Segundo Shields apud Berry (1998). O grande crescimento do uso de adesivos na indústria veio com o desenvolvimento das resinas sintéticas, como meio de união metal-metal, quando esses adesivos tornaram-se disponíveis comercialmente, daí os engenheiros perceberam suas vantagens diante dos convencionais como melhores propriedades mecânicas (COTTER AND HOCKNEY, 1974).

Os adesivos também são utilizados na montagem de sistemas eletrônicos. Nos últimos anos, o valor total dos componentes eletrônicos aumentou de 59 bilhões de dólares em 1989 para um valor estimado de 215 bilhões de dólares em 2003. Estima-se que o crescimento acumulado será de 5% a 10% por ano (VALERO, 1999). Colas para sistemas eletrônicos constituem o segmento de mais rápido crescimento de todo o mercado de adesivos, aproximadamente 10% do mercado total de materiais poliméricos utilizados em eletrônica.

Os polímeros à base de resinas epóxi foram introduzidos pela primeira vez no final dos anos 1930. Com as melhorias introduzidas na produção das resinas, reduzindo a

quantidade de contaminantes, e definindo os requisitos de qualificação, os adesivos poliméricos começaram a ser aceitos. Adesivos são usados extensivamente em sistemas de comunicação, sensores e sistemas de navegação utilizados no Exército e Marinha devido a sua capacidade de suportar choques, vibrações e temperatura. Adesivos também são utilizados para reforçar e proteger partes de uma montagem, a exemplo, para fornecer amortecimento na vibração, para selar caixas de umidade, para proteger sinais de interferência eletromagnética, bem como para oferecer resistência a fungos e outros microorganismos.

Para garantir a confiabilidade, numerosos testes foram desenvolvidos para garantir a integridade nos domínios militar e especificações da indústria. A primeira resina sintética de maior importância foi o fenol formaldeído, a qual tem sido amplamente utilizada na união de madeiras. Durante a Segunda Guerra mundial houve o desenvolvimento de resinas epóxi e o aprimoramento das resinas fenólicas para juntas metálicas em aeronaves. Desde essa época numerosos tipos de resinas sintéticas e borrachas têm sido formulados Segundo Shields apud Berry (1998).

Em 1992, as indústrias fabricantes de adesivos em todo o mundo produziram 7,71 trilhões de quilograma de produtos, num valor estimado de US\$ 16,3 bilhões. Este número não inclui a quantidade significativa de adesivos usados em madeiras compensadas e na fabricação de papelões. A maior parte desta produção e uso ocorreu na América do Norte, Europa e Extremo Oriente. Grandes investimentos em produção permitiram que em 2001 fossem consumidas 45200 toneladas de adesivos para junção de metais (AMUM, 2008; BOGDANOVICH AND KIZHAKKETHARA, 1999).

Atualmente, a união de metais, assim como de outros materiais, por colagem é de considerável importância para uma grande variedade de propósitos. Este aumento foi devido a uma satisfatória resistência mecânica e a durabilidade de estruturas unidas por colagem ao longo de muitos anos. Porém, parafusos, soldas e rebites ainda predominam em estruturas automotivas e marinhas, e em muitos itens de produção em massa que envolva união metálica para fixação mecânica Segundo Shields apud Berry (1998).

Em relação à análise da interface entre os materiais colados é primordial para o avanço dos materiais compósitos, entretanto essa pesquisa une uma vasta área de conhecimento, dentre as quais materiais, química e mecânica (HARITOS apud SAMPAIO, 1998), que abrange conhecimentos de adesão que está relacionado com as forças intermoleculares que estão presentes quando temos superfícies em contato sendo que essas

forças dependem da distância e/ou das ligações químicas entre as superfícies, e que por sua vez, dependem de parâmetros microestruturais tais como, a rugosidade e a molhabilidade do adesivo no substrato. Enquanto que a aderência está ligada a esforços mecânicos provocados pela separação da superfície, ou seja, resistência mecânica e a análise de tensões.

## 2.2 EXEMPLOS DE APLICAÇÕES

Adesivos são amplamente utilizados na fabricação de automóveis, tanto para componentes estruturais como não estruturais, a Figura 2.1 mostra algumas partes de um veículo de passeio onde são empregados diversos tipos de adesivos. Dentre os requisitos que os adesivos devem possuir para aplicação na indústria automotiva, podemos citar: resistir à vibração e choques mecânicos, e ter elevada condutividade térmica a fim de transferir calor entre os dispositivos. Para que seja economicamente viável, além de todas as qualidades, é necessário que se tenha também um baixo custo de utilização.

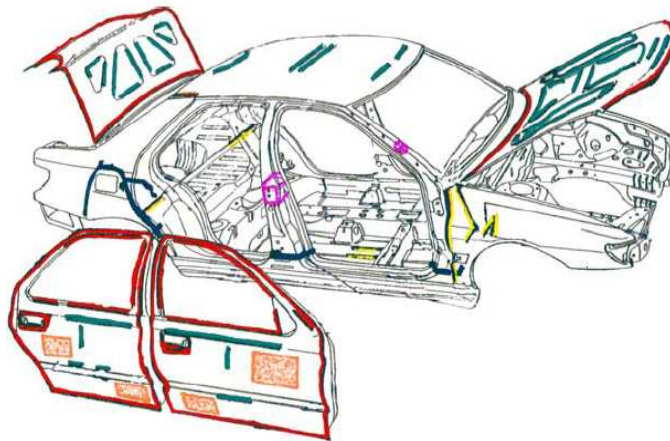


Figura 2.1- Zonas de aplicação de adesivos na estrutura do veículo (TOLLIER AND, AATILLA AH, 2005)

Outra aplicação bastante comum para os adesivos é a indústria eletroeletrônica. Figura 2.2 Adesivos para sistemas eletrônicos têm sido facilmente difundidos, porque conseguem aliar um grande desempenho com um baixo custo de produção.

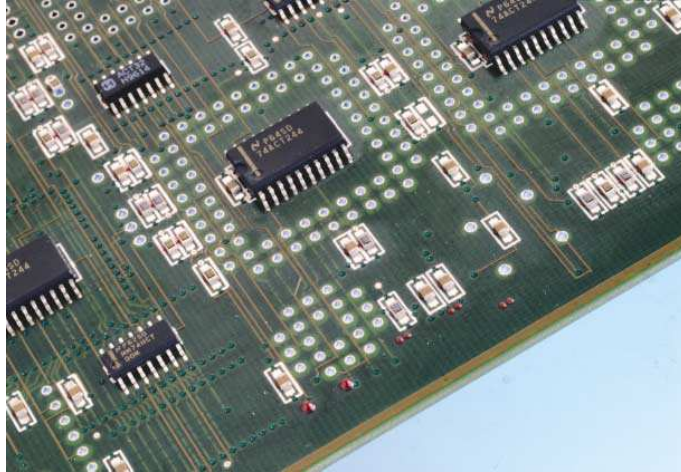


Figura 2.2 - Sistemas eletrônicos (COGNARD, P.2005)

A Figura 2.3 mostra um diagrama de um avião FOKKER com as secções da aeronave unidas por adesão. Os adesivos de alto desempenho usados nesses casos proporcionam uma estrutura leve, mas garantem ao mesmo tempo a rigidez necessária à aeronave.

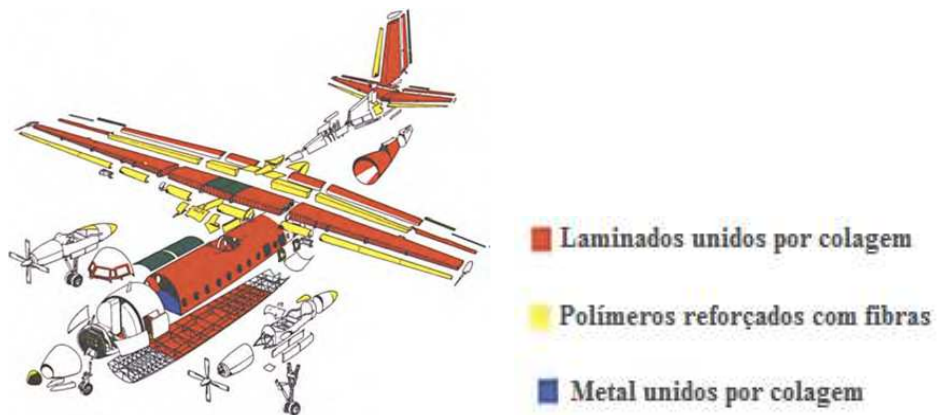


Figura 2.3 - Indústria aeroespacial (COGNARD, P.2005)

A tabela abaixo (Tabela 2.1.) apresenta um resumo das aplicações onde o emprego da técnica de colagem é vantajoso Segundo Shields apud Berry (1998).

Tabela 2.1 – Aplicações dos adesivos

<b>Aplicação</b>	<b>Descrição</b>
Materiais dissimilares	Combinação de metais, plásticos, vidros, madeiras, etc.
Estruturas laminadas	Laminados baseados em plásticos, madeiras e metais.
Montagens estruturais	Aeronaves, automotivos, indústria naval e indústria de engenharia.
Juntas seladas	Tubos, tubulações e luvas.
Componentes frágeis	Filmes finos e folhas, pequenas partes de instrumentos, materiais sensíveis ao calor.
Suplementos para união	Rebites, pregos, metais inseridos em plásticos, construções de madeira, etc.
Fixação temporária	Etiquetas, fixação de partes.

### **2.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS OBTIDAS NO USO DE ADESIVOS**

Dependendo dos adesivos utilizados, do projeto da junta, das técnicas de aplicação e da função pretendida para a montagem final, a união por colagem pode oferecer uma ou mais vantagens Segundo Shields apud Berry (1998):

- (i) Habilidade de unir uma grande variedade de materiais que podem diferir em composição, coeficientes de expansão térmica, módulo de elasticidade e espessura. Por exemplo, placas finas e folhas podem ser unidas onde outros métodos de fixação causariam distorção ou destruição do material;
- (ii) Eliminação de superfícies irregulares causadas por rebites e parafusos, com a conseqüente melhoria da aparência do produto final;
- (iii) Fabricação de formatos complexos, onde outras formas de fixação são impraticáveis;
- (iv) Redução de peso;

- (v) Camadas adesivas podem agir como isolantes térmicos, elétricos ou acústicos e também podem reduzir ou prevenir corrosão galvânica entre dois materiais dissimilares;
- (vi) Alta capacidade de amortecimento e grande alongamento, que muitos adesivos têm, permitem que tensões sejam absorvidas, distribuídas ou transferidas, melhorando, portanto a resistência à fadiga e promovendo boa capacidade amortecer vibrações;
- (vii) Na estrutura unida por adesão não são feitos furos ou trabalhos mecânicos ou térmicos no aderente e, portanto, as propriedades físicas do aderente são mantidas após a fabricação da estrutura colada;
- (viii) Uma maior uniformização da distribuição de tensões sobre toda a área de união, com minimização de concentração de tensões, tais como aquelas que ocorrem com pequenas áreas de contato associadas aos rebites, pinos ou soldas. Assim sendo, frequentemente, materiais mais finos podem ser usados sem perda de resistência e, portanto, há redução de peso e custo;
- (ix) Eliminação de algumas operações, tais como perfuração, uso de parafusos ou filetes e acabamento, simplificações na montagem e a possibilidade da junção de diversos componentes ao mesmo tempo.

A união por colagem também tem suas limitações; embora os desenvolvimentos dos processos de colagem tendam a minimizá-las. Dentro destas desvantagens, que são comprovadamente restritas, estão Segundo Shields apud Berry 1998:

- (i) Resistência limitada dos adesivos poliméricos, especialmente ao calor;
- (ii) Estruturas coladas não são facilmente demonstradas para reparo;
- (iii) A durabilidade da junção em ambientes agressivos deve ser avaliada. Ambientes onde existem fatores tais como calor, frio, agentes químicos, radiação e biodeterioração podem causar a degradação acelerada do adesivo;
- (iv) A exigência de equipamentos e acessórios especiais para a colagem pode elevar significativamente os custos de produção;
- (v) Condições especiais do ambiente de processo, frequentemente incluindo longos períodos de cura sob temperatura e pressão controladas.

## 2.4 ADESIVOS

Adesivos é uma substância capaz de conservar materiais unidos pelos mecanismos de interação entre o substrato e o adesivo.

Os adesivos podem ser classificados Segundo Shields apud Berry (1998):

- (i) Em função dos materiais que serão unidos, ou seja, dos aderentes;
- (ii) Pelos requisitos de cura (Adesivos a base de solvente, os quais endurecem pela perda do solvente, a exemplo, temos resinas sintéticas como acrílico e vinil; Termoplásticos, os quais amolecem ao serem aquecidos e enrijecem ao serem resfriados; Adesivos com endurecimento por reação química, os quais são geralmente empregados em aplicações estruturais e podem ser submetidos a cargas elevadas ou condições adversas e incluem os elastômeros e termofixos).
- (iii) Em função do nível de resistência da junta;
- (iv) Em função da durabilidade em serviços;
- (v) Tendo como base o tipo químico do principal componente (Natural, Termoplásticos, Termofixos e Elastômeros). Sendo esta a classificação mais utilizada.

Tabela 2.2 - Classificação do Adesivo tendo como base o tipo químico do principal componente

<b>Categoria</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Formas Físicas</b>	<b>Propriedades da junta</b>	<b>Substratos</b>	<b>Aplicações</b>
Natural	Cola de amido, colas animais e de peixe e gomas.	Dispersão de solventes, pós, pastas, emulsões e sólidos.	Baixa resistência à umidade, porém boa resistência ao calor e a produtos químicos.	Papel, cortiça, madeira, tecidos, plásticos, metais.	Aplicações domésticas gerais, indústrias de embalagem, etc
Termoplásticos	acetato de polivinil, álcool polivinílico e poliéteres .	Dispersão de solventes ou emulsões de água, filmes e sólidos.	Boa resistência à tração, mas baixa resistência ao cisalhamento; estão sujeitas à fluência sob ação de cargas elevadas, máxima temperatura de serviço de 90°C.	Não-metálicos: madeira, plásticos, couro, tecidos e papel.	Geralmente em montagens sujeitas a pequenas cargas em serviço.
Termofixos	Uréia, epóxidos e fenólicos.	Líquidos, filmes, pastas e pós.	Alta resistência ao cisalhamento, porém baixa resistência à tração; a temperatura máxima de serviço está entre 200°C e 250°C.	Metais, madeira, cerâmicos e vidro.	Montagens estruturais envolvendo juntas metálicas ou de madeiras.
Elastômeros	Borrachas naturais, regeneradas, e silicone.	Filmes, dispersões de solventes e emulsões de água.	Alta resistência à tração e flexibilidade, mas baixa resistência ao cisalhamento; a temperatura máxima de serviço está entre 80°C e 1000°C.	Plásticos, borrachas, tecidos e couro.	Juntas sem solicitações de tensão de materiais leves e de ligações flexíveis.
Dois tipos de polímeros	Epóxidos modificados, fenólica-nitrila e polivinil fenólico.	Líquidos, filmes e pastas.	Propriedades de resistência dependentes da formulação, geralmente possuem maior resistência numa faixa mais ampla de temperatura do que outros tipos.	Metais, cerâmicos, vidros e termofixos.	Estruturas submetidas a altas tensões ou condições de serviço adversas, tais como calor e umidade.

Tabela 2.3 - Classificação dos adesivos com endurecimento por reações químicas

<b>AGENTE</b>	<b>FORMA DO ADESIVO</b>	<b>OBSERVAÇÕES</b>
Calor	Mais comum na forma líquida, mas há diferentes tipos disponíveis. Adesivos estruturais curam na faixa de 75 a 120°C.	A força das ligações de qualquer adesivo é usualmente melhorada pelo processo de cura pelo calor.
Pressão	Pressões variam até 2MPa. Tipos predominantes: pós e líquidos. Adesivos estruturais normalmente requerem uma pressão para a cura entre 0,1e 1,6MPa.	A aplicação de pressão favorece uma boa união e espessura da camada de adesivo mais finas e com maiores resistências no caso de adesivos estruturais.
Tempo	Tempo de reação pode ser entre 30min a 24h para adesivos estruturais. Períodos de cura usualmente podem variar de segundos a uma semana. Adesivos disponíveis em todos os estados físicos.	O tempo é dependente tanto da pressão quanto da temperatura aplicadas.
Catalisador químico	Vários catalisadores são disponíveis para adesivos termofixos e elastômeros. Formas usualmente consistem em dois componentes- líquidos ou pastas – os quais necessitam de uma pré-mistura para efetuar a cura	Aquecimentos a temperaturas até 120°C e/ou pressão podem ser necessários para a ação do catalisador.
Vulcanização	Estes são adesivos elastômeros que curam pela ação de um agente químico tal como o enxofre ou um catalisador. Formulações de dois líquidos são as mais comuns	Alguns tipos necessitam de aquecimento até 170°C para iniciar a vulcanização de um material pré-misturado.
Reativação	Adesivos termoplásticos e elastômeros necessitam de solvente ou de aquecimento para liquefazer o adesivo. Este processo é aplicável para filmes secos ou no caso de um primer líquido ter sido previamente aplicado	A máxima resistência da junta é obtida com ativação por aquecimento, onde substratos impermeáveis estão envolvidos.

## 2.5 ADESÃO

A teoria da colagem está dividida em quatro mecanismos de interação entre o adesivo e o substrato a ser colado, são eles: a interligação mecânica, as interações de absorção, as forças eletrostáticas e o mecanismo de difusão. A relevância de seus estudos depende da área de aplicação da colagem. A adesão está ligada às forças intermoleculares presentes quando temos superfícies em contato, sendo que essas forças dependem da distância e/ou das ligações químicas entre as superfícies, e que por sua vez, dependem de parâmetros macroestruturais, tais como a rugosidade e a molhabilidade do adesivo no substrato.

### 2.5.1 Interligação mecânica

As interligações mecânicas propõem o mecanismo de adesão através da penetração do adesivo nas irregularidades superficiais, e dessa maneira promove o ancoramento mecânico entre os substratos, dessa forma o ancoramento depende tanto da penetração na superfície quanto das características do adesivo a ser usado. Sendo assim, uma variedade de tratamentos e acabamentos superficiais foi pesquisada com o auxílio de técnicas de análise de superfície (CRISTHLOW, 1996). Essa teoria leva à idéia de que quanto maior a rugosidade da superfície, melhor será a adesão. Isto por que a maioria desses substratos possui materiais fibrosos e uma colagem bem sucedida deve envolver penetração e entranhamento do adesivo entre as fibras segundo Boroff and Wake apud Sampaio(1998), porém com a diversificação do tipo de substrato a ser empregado em uma junta, diversas exceções começaram a ser observadas, inclusive para materiais tradicionais como a madeira(ALLEN, 1993). Um dos principais problemas no entrelaçamento do adesivo no substrato de alumínio é que não há fortes interações químicas entre o material orgânico (adesivo) e o inorgânico (alumínio) (SAMPAIO, 1998).

Segundo Packham apud Sampaio (1998) que analisou a adesão de polietileno fundido em superfícies de alumínio e titânio, mostrando que não apenas a rugosidade é importante para desenvolver um determinado nível de adesão. É necessário também promover sítios de ancoragem para o adesivo no metal Figura 2.4. Estes sítios podem ser obtidos mediante um tratamento superficial adequado.

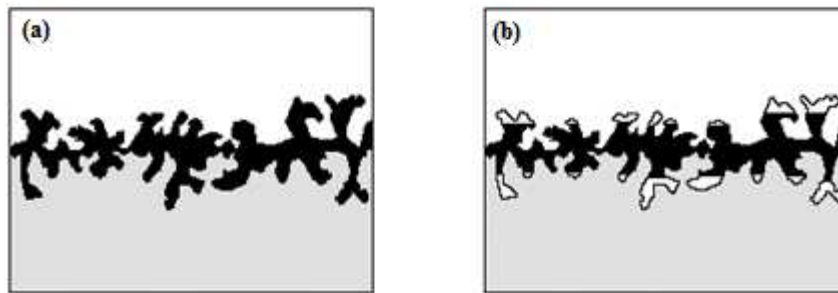


Figura 2.4- Penetração do adesivo por capilaridade (a) e a solidificação da cola (b) (De BARROS, 2005)

Segundo as teorias Kinloch apud Sampaio (1998) concluiu que a interligação mecânica é o fator mais importante para conseguir uma alta resistência nas juntas metálicas coladas influenciando assim na adesão.

### 2.5.2 Interação de absorção

A força coesiva de qualquer sólido depende de varias forças de atração que existem entre as partículas. Estas forças são de vários tipos, dependendo da natureza particular do sólido, porém, geralmente, estarão incluídas aquelas consideradas como de origem química, tais como: ligações covalente, iônica, metálica e ligação por ponte de hidrogênio, bem como, aquelas consideradas de origem física tal como: forças de Van der Waals, incluindo interações dipolares e forças de dispersão (London) resultados dos movimentos internos dos elétrons e que são independentes do movimento dipolo; forças polares (Keason), resultado da orientação do dipolo elétrico permanente. A significância destas forças irá depender de um contato muito íntimo, para que haja qualquer efeito na adesão. É por esta razão que todos os adesivos em um estágio de seu uso, líquidos que podem molhar e fluir através do aderente, penetrando em todas as irregularidades e rugosidades da superfície, de modo que o contato mais próximo e mais intimo seja obtido. É desta condição essencial que surge todo o estudo do fenômeno de molhabilidade e termodinâmica de interfaces sólido/líquido.

O trabalho de adesão( $w_a$ ) requerido para separar uma área unitária na interface entre o sólido e o líquido pode ser expresso pelas energias superficiais e livres através da equação (2.1) de Dupré (ALLEN,1993 apud SAMPAIO, 1998).

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.1)$$

Onde :  $\gamma_1$  - energia livre superficial da fase sólida no vácuo  $=\gamma_{SV}$

$\gamma_2$  – energia livre superficial da fase líquida  $=\gamma_{LV}$

$\gamma_{12}$  – energia livre interfacial das fases sólida/líquida  $=\gamma_{SL}$

Para entender os fatores que influenciam e controlam o trabalho de adesão ( $W_a$ ) é necessário o conhecimento dos mecanismos associados à tensão superficial.

### 2.5.3 Tensão Superficial

A tensão superficial é uma medida direta das forças interatômicas/intermoleculares, e é dada em N/m sendo, numericamente, igual à taxa de aumento da energia livre superficial com a área,  $J/m^2$ . De fato a tensão superficial resulta da atração entre as moléculas da superfície e aquelas dispostas no interior do material. As moléculas das superfícies estão ligadas a um menor número de moléculas e, portanto, possuem uma energia maior do que aquelas que se localizam no interior do material. Essa atração tende a reduzir o número de moléculas na região superficial e aumenta a distância intermolecular, aumentando assim, a energia de superfície em relação a uma superfície no interior do material. Dessa forma, para que haja a equivalência no sistema faz-se mister a realização de trabalho. Isto explica por que existe uma tensão superficial e por que há energia livre de superfície (KINLOCH,1986 apud SAMPAIO,1998).

Os tipos mais comuns de forças atrativas na superfície, são as forças de Van der Waals(forças secundárias), e podem ser atribuídas a diferentes defeitos: forças de dispersão (ou London), provenientes dos movimentos internos dos elétrons e que são independentes dos movimentos dipolares; forças polares (ou Keason), provenientes da orientação do dipolo elétrico permanente (KINLOCH,1986 apud SAMPAIO,1998).

As forças de dispersão são normalmente mais fracas do que as forças polares, mas elas são universais e todos os materiais as apresentam. Um outro tipo de força que pode atuar é a ligação de hidrogênio(pontes de hidrogênio), provenientes da atração entre um átomo de hidrogênio e um átomo fortemente eletronegativo, tais como oxigênio, fluor e o nitrogênio. Existem outras forças chamadas de primárias, que são: as forças eletrostáticas,

covalentes e metálicas. Essas forças devem ser consideradas dependendo da área que esta sendo estudada.

Um dos fatores mais importantes relacionados às juntas de cisalhamento refere-se a concentração de tensões nas regiões próximas às extremidades de colagem(overlap). Segundo a literatura existente os elevados níveis de tensões cisalhantes próximos às extremidades da região de colagem são responsáveis pelos processos de fraturas das juntas coladas e por isso, o processo de fratura coesiva tenderá a ocorrer preferencialmente nas quinas da região de colagem, nos pontos mais críticos, A e B, Figura 2.5 .

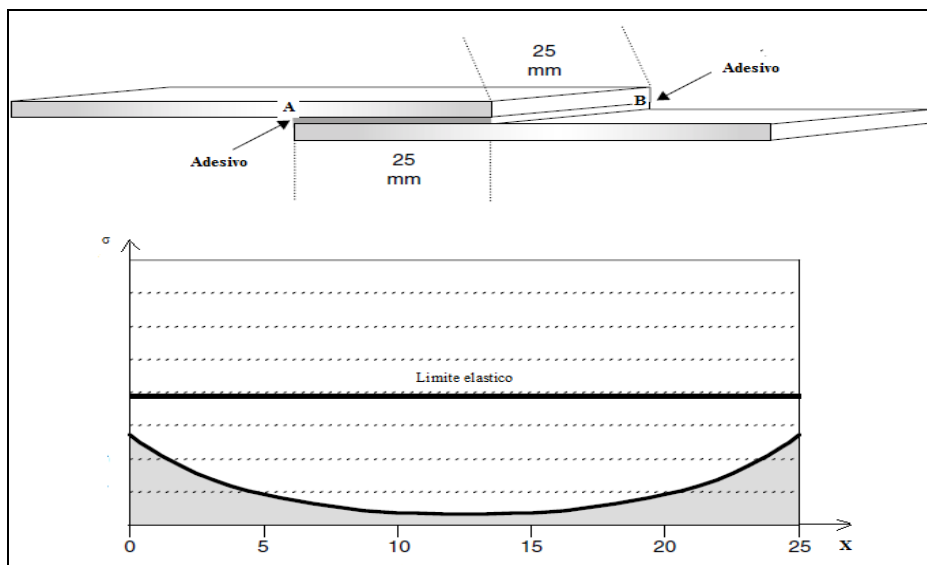


Figura 2.5: Distribuição de tensões em juntas de cisalhamento, supondo-se um comportamento elástico linear (COGNARD, P.2005)

Essa figura indica as tensões máximas cisalhantes que ocorre em uma pequena distância a partir da região de colagem em direção a região central da junta colada, porém para se deduzir a tensões nas juntas adesivas é necessário o conhecimento das propriedades mecânicas do adesivo e do substrato, bem como do módulo de young( $E_a$ ), módulo de cisalhamento( $G_a$ ), limite de escoamento( $\sigma_e$ ), as tensões e deformações de fratura em tração axial e em cisalhamento puro, e espessura da camada adesiva (SAMPAIO,1998; Da SILVA, 2007).

Os Parâmetros que influênciam a distribuição de tensões na região colada podem ser resumidos em duas categorias:

- (i) Os parâmetros do material, abrangendo a resistência do material do substrato e o módulo de cisalhamento do adesivo;

(ii) Os parâmetros geométricos da junta tais como espessura da camada adesiva, espessura do substrato, comprimento da região de colagem, largura do substrato e formato do substrato no que se refere à angulação das faces nas extremidades de colagem dentre outras (PANDEY, 1999; LI 1999).

Ainda vale ressaltar que varias questões irão influenciar a resistência mecânica das análises da distribuição de tensões em juntas coladas de cisalhamento(ALBAT, ROMILY, 1999; BOGDANOVICH,1999 ;PANDEY, 1999). Dentre elas podemos mencionar:

- (i) Efeito do excesso de adesivo nas extremidades de colagem;
- (ii) Tensões residuais térmicas;
- (iii) Comportamento inelástico do material adesivo;
- (iv) Imperfeições advindas do processo de colagem (poros, trincas interfaciais, bolhas etc);
- (v) Desbalanceamento na junta;
- (vi) Preparação superficial e efeitos decorrentes do ambiente na qual a junta será utilizada;
- (vii) Espessura da camada adesiva.

A união de juntas depende fortemente da espessura da camada de adesivo utilizada (PINHEIRO, 1998). Vários trabalhos mostram a relação dessa espessura com a tensão de ruptura em ensaios de aderência. Geralmente, pode-se determinar experimentalmente uma espessura além da qual a junta começa a perder em aderência (PINHEIRO, 1998). Segundo (PANDEY et al,1999) espessuras entre 0,05 e 0,6mm são típicas para maioria das regiões de colagem, embora se saiba que esta escolha está intimamente relacionada com as propriedades do adesivo, a exemplo, viscosidade, molhabilidade e composição química geral.

#### **2.5.4 Molhabilidade**

A molhabilidade pode ser quantitativamente definida pelo equilíbrio de uma gota de líquido em repouso sobre uma superfície sólida, Figura 2.6.

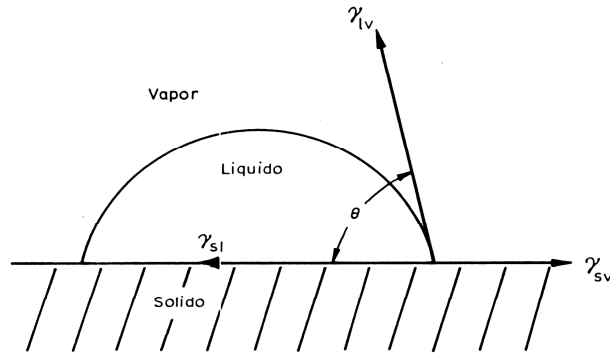


Figura 2.6. Representação de uma gota de um líquido em repouso sob uma superfícies

A equação de Young, que define o equilíbrio das tensões superficiais entre o sólido, o líquido e o vapor, é dada por:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.2)$$

Onde :

$\gamma_{sv}$  é a energia livre de superfície do sólido em presença do vapor do líquido L.

$\gamma_{sl}$  é a energia livre interfacial.

$\gamma_{lv}$  é a energia livre de superfície do líquido.

Sendo que o termo  $\gamma_{sv}$  representa a energia livre superficial do substrato sólido devido a absorção de vapor. Essa absorção de vapor diminui a energia livre superficial do substrato, apesar de  $\gamma_{sv}$  ser considerada com valor baixo quando comparado com o valor da energia livre superficial do sólido no vácuo,  $\gamma_s$ .

Essa redução da energia superficial do sólido por uma camada de vapor tem sido definida pelo conceito de equilíbrio da pressão na difusão:

$$\Pi_s = \gamma_s - \gamma_{sv} = RT \int_0^{p_0} \Gamma d(\ln p) \quad (2.3)$$

Onde:  $p$  é a pressão de vapor.

$p_0$ : é a pressão de equilíbrio de vapor.

R: a constante dos gases.

T: a temperatura absoluta.

$\Gamma$  é a concentração de vapor na superfície do substrato.

Assim, substituindo 2.3 em 2.2, resulta na conhecida equação de Young-Dupré.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta + \Pi_s \quad (2.4)$$

Assim, a medida do ângulo de contato de um líquido sobre um sólido permite a determinação da energia de adesão.

Para que o líquido molhe espontaneamente o sólido teremos  $\theta = 0^\circ$ , Figura 2.6, (LOCTITE CORPORATION, 1997 apud SAMPAIO, 1998), e então:

$$\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.5)$$

ou,

$$\gamma_s > \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta + \Pi_s \quad (2.6)$$

O parâmetro S, coeficiente que define o equilíbrio de difusão, é usado para avaliação da molhabilidade;

$$S = \gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cos \theta - \Pi_s \quad (2.7)$$

Se  $S \geq 0$  o líquido difunde espontaneamente e molha completamente a superfície sólida.

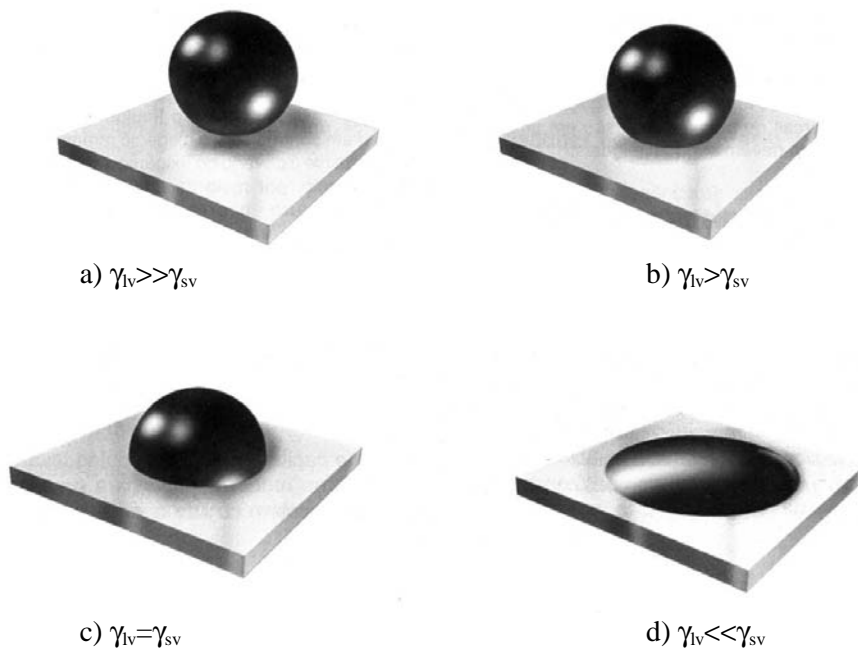


Figura 2.7- Representação da molhabilidade (LOCTITE CORPORATION, 1997 apud SAMPAIO, 1998)

Observa-se que a molhabilidade está diretamente relacionada com as energias superficiais livres do sólido e do líquido. Compostos orgânicos, como os polímeros pertencem ao grupo de baixa energia já os metais, óxidos metálicos e as cerâmicas

pertencem ao grupo de alta energia. Esta baixa energia em superfícies sólidas poliméricas pôde ser quantificada empiricamente por Zisman (KINLOCH, 1980; KINLOCH, 1987).

## 2.6 ADERÊNCIA

O uso de adesivos para a união de materiais tem se tornado uma prática corrente nos mais diversos ramos da engenharia. O termo sistema adesivo é empregado para indicar que, para vários aspectos da performance de juntas unidas por adesão, outros fatores além das propriedades físicas e químicas dos adesivos podem ser relevantes. A exemplo, parâmetros como o tipo de liga selecionada para o substrato e o tipo de pré-tratamento superficial podem ser extremamente importantes na estrutura unida por colagem. Na indústria automotiva, de quatro a cinco quilos de colas são atualmente empregados na união de diferentes peças do carro e a tendência é que essa quantidade venha a aumentar ainda mais. Esse aumento deve-se, dentre outras razões, a uma melhor distribuição de tensões na junta, à redução de custos, ao melhor acabamento, às excelentes propriedades elétricas e térmicas, e à maior resistência à corrosão (PANDEY; SHANKARAGOUDA; SINGH, 1999; BOGDANOVICH KIZHAKKETHARA, 1999).

### 2.6.1 Tipos de falha

As juntas coladas, quando submetidas a ensaios de resistência mecânica, causam fraturas interlaminares que podem ser classificadas como: fratura adesiva é a que ocorre na interface entre o adesivo e o substrato, enquanto que a fratura coesiva ocorre quando ambas as superfícies do substrato fica uma camada adesiva, Figura 2.8

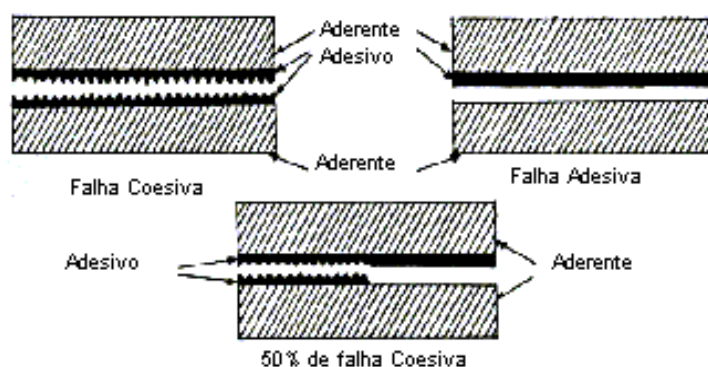


Figura 2.8: Tipos de falhas em juntas adesivas

A exata causa da falha prematura do adesivo é muito difícil de determinar (D'ALMEIDA,1994 apud SAMPAIO,1998). Porém, sabe-se que o grande problema esta associado à molhabilidade do adesivo.

### 2.6.2 Tipos de carregamento em juntas unidas por adesão

Os quatros principais tipos de carregamentos encontrados em juntas unidas por adesão são tensão normal trativa, cisalhamento, compressão e descascamento, conforme mostrado nas figuras 2.9. Estes diferentes tipos de carregamentos ilustram o princípio fundamental de pôr o máximo de área colada em contribuição com a resistência da junta. Estes ensaios são conhecidos como Destrutivos, pois simulam as junções na estrutura real. E são amplamente utilizados por sua simplicidade e baixo custo. Os resultados dos ensaios dão principalmente uma indicação de confiabilidade do processo de união.

(i) **Carga trativa** as forças são perpendiculares ao plano da junta e o carregamento é uniformemente distribuído sobre a área total colada. O que me garante que nenhuma parte da junta será sobrecarregada. Na prática não é sempre possível garantir que a tensão normal seja a única tensão atuante e, se a carga não for uniformemente aplicada, a distribuição de forças se torna irregular e a junta fica propensa a falhas. Para prevenir um estado de tensões não-uniforme, os aderentes não devem ser finos e não devem fletir sob aplicação da carga;

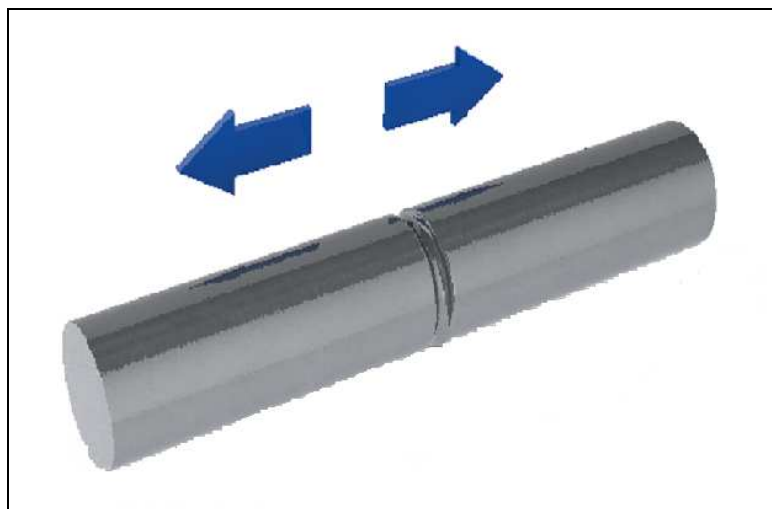


Figura 2.9: Tração

(ii) **Tensões de cisalhamento**, a força também é distribuída através da junção, de tal forma que todo o adesivo está trabalhando ao mesmo tempo, neste caso a força é paralela ao plano da linha de colagem. Assim a área colada é melhor usada, de forma econômica, e é mais resistente a falhas, devido as suas vantagens práticas, este tipo de junta é uma das mais usadas. Sob influência das tensões cisalhantes, o adesivo se deforma plasticamente;



Figura 2.10: Cisalhamento

(iii) **Tensões de descascamento** são causadas pela excentricidade na aplicação da carga, prevenindo as contrações laterais do adesivo na direção principal- atuação do cisalhamento- reduzindo a capacidade de deformação plástica do adesivo e conduzindo a fratura frágil (VAIDYA et al 2006). Cabe ressaltar que as tensões de descascamento são mais prejudiciais ao desempenho da junta do que as tensões de cisalhamento;

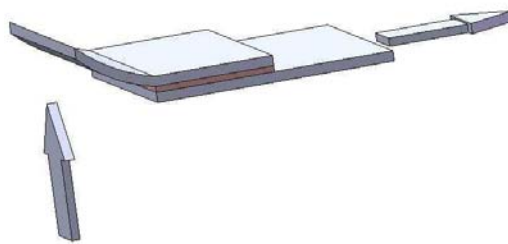


Figura 2.11: Descascamento

(iv) **Compressão**, esse tipo de carregamento nas juntas são poucos usadas e têm aplicação.

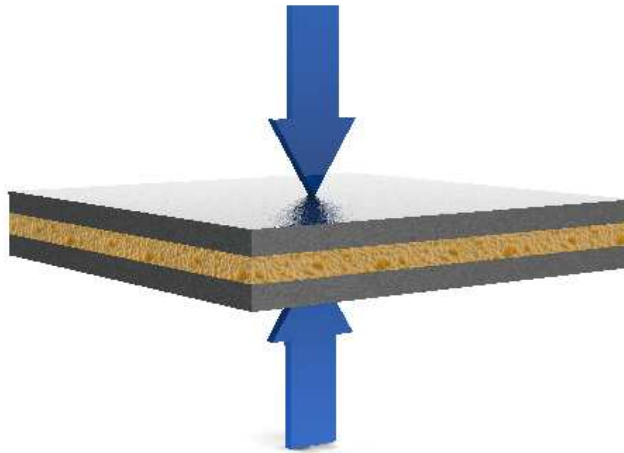


Figura 2.12: Compressão

## 2.7 ASPECTOS DO PROCESSO DE COLAGEM

A técnica de colagem pode produzir junta com maior confiabilidade em serviço e mais econômicas do que as técnicas convencionais de fixação. Contudo, bons resultados só são alcançados se as seguintes estratégias básicas forem seguidas:

(i) Projeto da junta: um erro comum é ignorar todas as considerações necessárias para a seleção do adesivo. A determinação do tamanho e de tipo de junta, das tensões na junta e a resistência requerida irão determinar os materiais adesivos mais recomendados.

(ii) Seleção do adesivo: o desempenho requerido para as estruturas coladas precisa de testes com os materiais para confirmar adequação do projeto da junta e do tipo de adesivo;

(iii) Preparação da superfície: pré-tratamentos adequados devem ser considerados seguindo a seleção do adesivo;

(iv) Fabricação/montagem: envolve as técnicas de aplicação do adesivo.

(vi) Controle do processo: testes devem ser feitos para assegurar a confiabilidade e a durabilidade da junção.

### 2.7.1 Seleção do Adesivo

Os adesivos nunca funcionam como materiais independentes, eles afetam e são afetados pelos materiais em contato e o desempenho é sempre dependente do meio ao qual ele está exposto. Dentre os principais fatores que devem ser considerados ao selecionar-se um adesivo Segundo Shields apud Berry (1998), temos:

Tabela 2.4 – Fatores de projeto

Fatores de Projeto	Considerações Detalhadas
Requisitos para a montagem	Colagem, selagem, isolamento, desenvolvimento ou aplicações de produção, reparo e manutenção.
Forma do adesivo	Pó, filme, à base de solvente ou à base de água ou pasta.
Método de aplicação	Manual ou mecânico, pincelamento, laminação, “spray” ou por imersão.
Necessidade do processo	Consistência, tempo de pega, vida útil, tempo, temperatura, pressão para cura, pré-tratamentos para superfície, equipamentos, processos após montagem e acabamento.
Projeto da junta	Tipos de forças, área de colagem, número de montagens.
Desempenho exigido	Resistência mecânica, montagem estrutural temporária ou permanente, se o carregamento na junção é contínuo ou intermitente, direção da carga.
Condições de serviço	Calor, frio, umidade química, radiação e riscos biológicos.
Outras exigências	Custos dos materiais, toxicidade, inflamabilidade, facilidade de manuseio, odor, cor propriedades corrosivas, ópticas, térmicas e outras propriedades físicas e especificações a serem satisfeitas.

### 2.7.2 Preparação da superfície

As superfícies devem ser uniformes e cuidadosamente limpas para que haja uma condição favorável para junção. Diversos tratamentos químicos visando a melhorar a adesão em substratos metálicos foram desenvolvidos nos últimos anos (SAMPAIO, 2006; CRITCHLOW, 1996). A escolha do tratamento será determinada pelos seguintes fatores: natureza dos adesivos e aderentes, tempo de exposição, temperatura, condições ambientais e fatores econômicos. Esses tratamentos alteram as dimensões dos poros superficiais e conseqüentemente aumentam a penetração do adesivo.

Além de tratamentos químicos podem ser feitos tratamentos mecânicos. Esses tratamentos atuam alterando a rugosidade da superfície. De uma maneira geral, associa-se uma alta rugosidade a uma boa aderência, porém essa afirmação não é sempre verdadeira, pois rugosidade superficial tem valores ótimos ( $R_a$ ,  $R_t$ ,  $R_{sk}$  e  $R_{ku}$ ), onde o  $R_a$  atua como parâmetro de controle de processo;  $R_t$ : representa a distância entre o pico mais alto e o vale mais baixo;  $R_{sk}$ : mede a simetria do perfil a partir da linha média, ou seja, associado a cada tratamento, fora dos quais ela pode ser extremamente desfavorável a união. Assim como ocorre para a espessura da camada de cola. Em certos casos, granulometrias mais finas produzem juntas mais eficazes que aquelas onde a rugosidade é maior (SAMPAIO, 1998).

### 2.7.3. Fabricação e Montagem

Além dos cuidados com a preparação da superfície, existem alguns procedimentos básicos na preparação e montagem de uma junta colada. Os estágios que são comuns a todos os métodos para montagem de juntas unidas por colagem são os seguintes:

(i) Assegurar o bom espalhamento do adesivo nas superfícies do aderente. Garantindo um filme de espessura uniforme e sem defeitos.

(ii) Limpeza da superfície do aderente para remover óleo, graxas e impurezas.

(iii) Aplicação de pressão na junta durante a cura é comumente utilizada para garantir a uniformidade e a espessura da camada de cola. Um excesso de pressão também deve ser evitado, pois pode produzir tensões na junta.

(iv) Aplicação de calor para acelerar a reação de cura. Isto é feito através de fornos, estufas, lâmpadas, placas aquecidas ou com o uso de elemento condutor dentro da

linha de colagem. A exposição ao calor também é útil na remoção de componentes indesejáveis do adesivo, tais como solventes e água presentes na sua composição.

#### **2.7.4 Controle da colagem**

Uma vez concluído o processo de colagem, este pode ser testado através de ensaios de resistência ao cisalhamento. Existem vários tipos de ensaios de resistência mecânica e sua escolha deve ser feita baseando-se nos levantamentos das resistências a diferentes tipos de carregamentos que a junta colada será submetida nas mais diversas condições.

## **CAPÍTULO III**

### **GEPOLÍMEROS**

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

Estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de novos materiais “geopolímeros” para uso como adesivos. Estes materiais são constituídos a partir de materiais precursores residuais, principalmente oriundos de atividades industriais ou da mineração quando ativados alcalinamente (GOMES, 2008). Estes tornam-se um importante tema de pesquisa, haja vista (i) à possibilidade de usá-los como materiais cimentantes, (ii) proporcionando compósitos de eficiência termomecânica em sistemas de placas metálicas coladas, e (iii) com temperaturas de formação próximas da ambiente com baixas emissões de gases poluentes à atmosfera, ao contrário dos tradicionais cimentos Portland.

#### **3.2 ORIGENS DOS GEPOLÍMEROS**

A descoberta dos geopolímeros surgiu na década de 70 motivada pela crise mundial do petróleo como também pela necessidade de se obter polímeros não inflamáveis. Este fato deveu-se a uma série de incêndios que vinham ocorrendo na França os quais estavam estreitamente relacionados aos materiais utilizados nas construções daquela época (DAVIDOVITS, 1979).

Diante dessa necessidade um grupo de pesquisadores Franceses, coordenado por Joseph Davidovits, iniciou suas pesquisas em busca de polímeros com estrutura diferente dos polímeros tradicionais à base de carbono. A solução inicialmente proposta foi trabalhar com elementos geológicos tal como o silício. A partir destes estudos Davidovits constatou

a possibilidade de se obter, não apenas uma resina, mas um material cimentício com estrutura análoga as zeólitas (aluminossilicatos cristalinos), porém de natureza amorfa.

O termo geopolímero foi, então, criado (DAVIDOVITS, 1979) sendo ‘*Geo*’ referente à natureza do material inorgânico precursor e ‘*Polímero*’ para identificar a estrutura em forma de cadeia, análoga à de polímeros orgânicos. Os geopolímeros têm sido também denominados de cimento ativado alcalinamente (PALOMO e DE LA FUENTE, 2003; ROY, 1999), cerâmica alcalina (KRIVEN; GORDON, M.; BELL, 2004) e geocimento (KRIVENKO, 1994).

O primeiro geopolímeros sintetizado utilizou caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e soluções de hidróxido de sódio (NaOH) em concentrações variadas, sendo estes materiais submetidos à temperatura de síntese de 150°C (DAVIDOVITS, 1987; DAVIDOVITS, 1991). De modo geral as temperaturas de síntese utilizadas variam de 25°C a 100°C, o que influencia tanto a cinética da reação quanto nas propriedades que determinam o tipo de aplicação do produto sintetizado (DAVIDOVITS, 1987; DAVIDOVITS, 1991).

### **3.3 PRECURSORES**

Os precursores são resíduos industriais provenientes da mineração e das usinas termoelétricas e geralmente são compostos predominantemente, na maioria das vezes, de sílica e alumina. Diversas fontes de aluminossilicatos podem ser utilizadas na síntese de geopolímeros. Os precursores tradicionais mais utilizados são a metacaulinita (argila calcinada altamente reativa), as cinzas volantes e escórias de alto forno (resíduos das indústrias siderúrgicas e termoelétricas).

#### **3.3.1 O caulim**

O termo caulim ou “china clay” deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material é obtido, há muito tempo (BALANÇO MINERAL BRASILEIRO, 2001). O caulim é o nome comercial dado a um tipo de argila, de coloração branca, composta principalmente do mineral caulinita (GRIM, 1968). É um dos mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais

abundantes do topo da crosta terrestre (profundidade de 10 metros) (BALANÇO MINERAL BRASILEIRO, 2001).

O Caulim resulta da ação do intemperismo sobre as rochas feldspática. É um material formado por um grupo de aluminossilicatos hidratados cuja composição química em peso: 46,54% de SiO<sub>2</sub>, 39,50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 13,96% de H<sub>2</sub>O (GRIM, 1968). Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sobre a forma de impurezas, desde traços até a faixa de 40-50% em volume, consistindo de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxido de ferro, de titânio, etc. O caulim pode ser classificado em primários ou residuais e secundários ou sedimentares (LUZ; CHAVES, 2000). Os caulins primários ou residuais são resultantes da alteração das rochas no local onde se formaram e geralmente se apresenta constituído de quartzo, mica, caulinita e/ou haloista isolados ou de misturas de diversas proporções. Os caulins secundários ou sedimentares são formados pelo transporte, purificação e deposição de caulins primários por meio de correntes de água doce, sendo constituídos por uma granulometria fina, com os teores de mica e quartzo geralmente baixos teores (SOUZA SANTOS, 1992 apud OLIVEIRA, 2004) e tendo o argilomineral (caulinita) presente em sua maior parte (MARINHO, 2004).

As reservas mundiais de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica. Porém, apenas quatro países detêm cerca de 95,0% de um total estimado de aproximadamente 14,2 bilhões de toneladas, são eles: Brasil, Estados Unidos, Ucrânia e Índia (BALANÇO MINERAL BRASILEIRO, 2001).

O caulim produzido no Brasil é proveniente de vários Estados. Amapá, Pará, São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul são responsáveis por mais de 99,0% do caulim beneficiado. Em 2000, os Estados do Amapá e do Pará produziram 84% da oferta nacional. O Estado da Paraíba aparece na 15ª posição com reservas medidas na ordem de 198.959 t, sendo Junco do Seridó (132.064 ton.) e Juazeirinho (66.859 ton.) os principais Municípios produtores, apesar das reservas relativamente reduzidas, os caulins da Paraíba são de elevado rendimento, alvura e refletância pelo fato de serem constituídos por caulinita hexagonal (SOUSA, 1997). O consumo setorial do caulim no Brasil abrange as indústrias de papel, cerâmica, refratários, cimento, borracha e tintas.

O beneficiamento do caulim depende do uso a que se destina o produto. Existem dois processos: via seca e via úmida. O processo via seca fornece um produto final de caulim com qualidade inferior, neste processo o caulim bruto é levado à usina de beneficiamento em grandes pedaços, onde é fragmentado em moinhos de rolos

desintegradores e em seguida alimenta um moinho de bolas com um separador de ar tipo ciclone. As partículas finas são recolhidas em um coletor e ensacadas enquanto que as mais grossas voltam ao moinho.

No processo por via úmida, o caulim bruto é desintegrado em batedor onde é adicionada água para a lavagem dos minerais acessórios de modo a retirar a fração de caulim agregada a eles. As impurezas do caulim tais como hidróxido de ferro óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, podem ser removidas ou diminuídas a partir do beneficiamento a úmido. Seguindo algumas etapas tais como: desagregação de partículas, desareamento onde as partículas mais grossas (diâmetros acima de 44mm) são separadas, alveamento, onde os óxidos de ferro e titânio a partir de processos como flotação, separação magnética e lixiviação (oxidante ou redutora). Os resíduos da etapa de alveamento são, então, eliminados com o processo de filtração, seguido de secagem (FALCÃO; PAIVA, 2004).

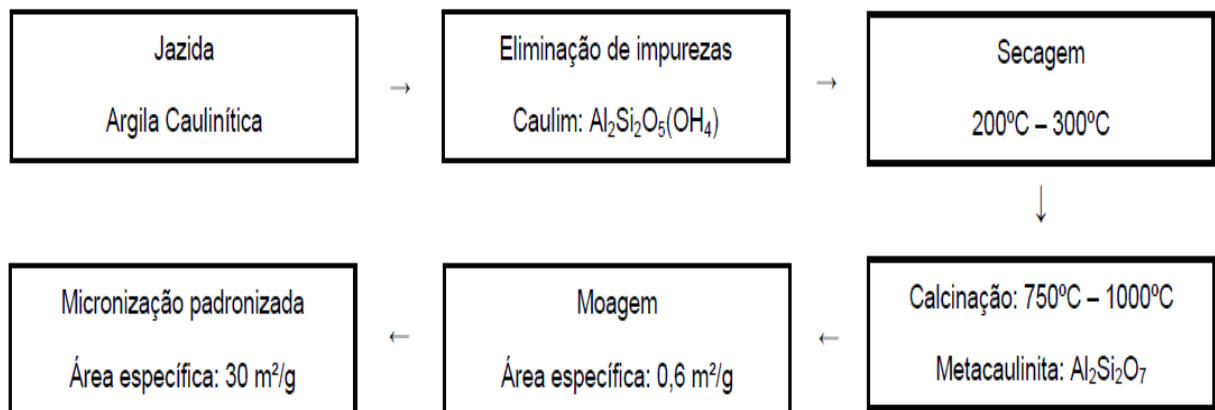


Figura 3.1: Processo de calcinação e formação da metacaulinita (FONTE: METACAULIM, 2006)

A caulinita é um aluminossilicato lamelar unidos por interações químicas, de fórmula  $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ , formado por tetraedros de silício e octaedros de alumínio unidos pelo compartilhamento de átomos de oxigênio, conforme pode ser visto na figura 3.2, sua composição assemelha-se com a do caulim cujas características físicas e químicas são influenciadas pela forma, tamanho e seus arranjos.

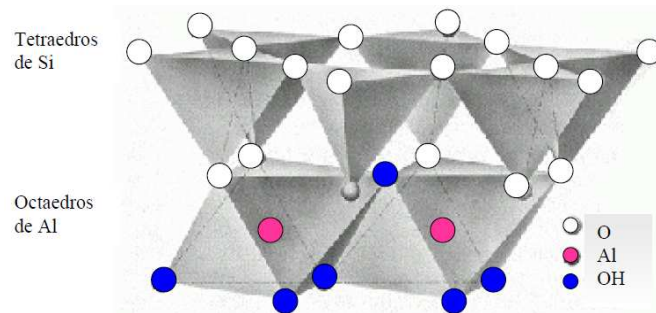


Figura 3.2: Estrutura da caulinita

Na estrutura da caulinita, os átomos apresentam ligações fortes entre si, apresentando baixíssima reatividade. E para que esse material torne-se reativo faz-se necessário que se forneça energia na forma de calor (calcinação) nas temperaturas entre 600°C e 900°C (SABIR, 2001), dessa forma há uma decomposição total ou parcial da estrutura cristalina com alta reatividade, além de provocar uma desidroxilação (perda da hidroxila), formando inicialmente a metacaulinita que é um material amorfo e quimicamente reativo. Essa estrutura confere uma melhor reatividade (KAKALI et al., 2001). A metacaulinita é considerada uma das melhores matérias-primas na síntese de geopolímeros, permitindo estudos mais aprimorados.

As argilas cauliniticas têm aplicações muito diversificadas. Além do uso amplamente conhecido para produção de produtos cerâmicos estruturais e na indústria de refratários. As argilas cauliniticas são também utilizadas como material de recobrimento de papéis; como carga ativa para borracha vulcanizada, plásticos e adesivos; como aditivo inerte para as tintas, cosméticos, fertilizantes e drogas medicamentosas e como minério de alumínio. Na ausência da água a caulinita apresenta elevada acidez superficial de Brønsted (doador do próton  $H^+$ ) e de Lewis (substância que pode formar uma ligação química pelo compartilhamento de um par de elétrons doados por outra espécie), e esta propriedade o torna útil na produção de suportes catalíticos para a indústria petroquímica (GONÇALVES ;VASCONCELOS, 2000). Segundo (GOMES, 2008) que estudou o potencial de ativação alcalina de outros materiais precursores contendo aluminossilicatos, porém de origem diferente daquelas tradicionalmente investigadas. Algumas destas composições apresentaram resultados bastante satisfatórios quando considerados suas propriedades termo-mecânicas e adesivas.

### 3.3.2 Impactos do Rejeito do Caulim no Ambiente

Durante a industrialização do caulim, produz-se uma grande quantidade de rejeitos, constituído basicamente de quartzo, mica e feldspato, com aproximadamente 7% de caulim (DANTAS, 1983). Esses rejeitos por não terem nenhum valor econômico são descartados o mais próximo da usina de beneficiamento, evitando dessa forma custos com seu transporte, causando assim impactos ambientais, dessa forma pesquisas têm sido realizadas utilizando-o na construção civil e na indústria cerâmica (ROLIM, 2003).

### 3.3.3 Outros precursores

As **cinzas volantes** são um resíduo industrial derivado de termoelétricas. A cinza é composta de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e outros óxidos tais como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (COCKRELL, 1970), e possui um grau de heterogeneidade no que se refere ao tamanho da partícula e impurezas que influencia a microestrutura e propriedades do produto final sintetizado. Deve-se considerar que, dependendo do tipo e das condições de processamento, estas cinzas podem exibir diversas propriedades e características que não são inerentes a todas as formulações geopoliméricas (DUXSON et al., 2007; VAN JAARSVELDI ; VAN DEVENTER, J.S.J.; LUKEY, G.C., 2002).

### 3.3.4 Os solos Calcinaados

Os solos resultantes de processos de intemperismo (lixiviação das fases das rochas) são bastante comuns em regiões com regimes de chuvas intensas e ciclagem de temperaturas ambientes, tais quais as regiões tropicais da terra. Estes solos são constituídos basicamente quartzo, alumina, goetita, hematita e caulinita. Na sua composição mineralógica apresentam alta concentração de óxidos e hidróxido de ferro e alumínio. Esse tipo de material é usado como materiais para pavimentação e concreto em diversos estudos (AMBROISE; MURAT, M.; PERA, 1985; PERA; AMBROISE, J.; MESSI, 1987). As regiões norte e nordeste do país contêm as maiores jazidas de solos calcinaados do mundo, juntamente com o continente africano. Porém no que se refere ao uso dos solos calcinaados como material pozolânico pouca literatura pode ser encontrada (AMBROISE; MURAT, M.; PERA, 1985; TORRES, 1999). Os materiais pozolânicos são aqueles capazes de reagir

quimicamente com o hidróxido de cálcio  $[Ca(OH)_2]$  em condições normais de temperatura e pressão, e de formar compostos cimentantes de boa resistência (OLIVEIRA, 2004). Contudo, estudos (TORRES, 1999) neste tema comprovaram, com sucesso, a eficiência dos solos calcinados como material pozolânico, apesar de possuírem apenas 19% de caulinita na sua composição.

Desta forma, o potencial de uso dessas matérias-primas no desenvolvimento de materiais cimentícios necessita de qualificação, dada à variabilidade das composições, principalmente no tocante à síntese de materiais ativados alcalinamente como adesivos.

### 3.4 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

O mecanismo de formação de geopolímero consiste na transformação num tempo muito curto, de uma estrutura plana como é a da caulinita em uma estrutura espacial em que os tetraedros de Si e Al se ligam alternadamente, compartilhando o oxigênio (DAVIDOVITS, 1994).

As principais etapas dos processos de síntese de um polímero inorgânico ou geopolímero podem ser vistas sistematicamente conforme a Figura 3.3:

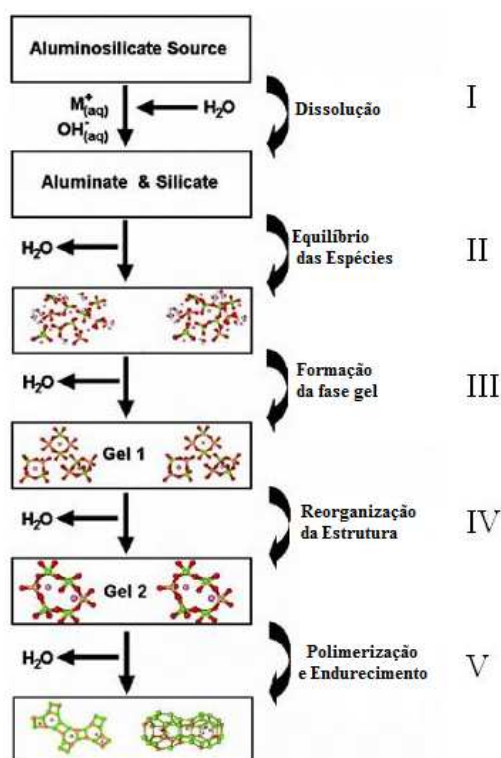


Figura 3.3 - Modelo conceitual para síntese de geopolímeros (DUXTON, P. *et al.*, 2007)

Onde:

- (I) Dissolução: onde a solução alcalina não só hidrolisa a superfície do mineral, como também dissolve uma pequena quantidade de espécies Al e Si, fase esta que OH<sup>-</sup> atua como um catalisador da reação e o cátion alcalino do metal atua como um elemento de formação da estrutura, balanceando a carga negativa da estrutura com o alumínio(DUXTON, P. et al, 2007);
- (II) Estas espécies dissolvidas reagem com os íons silicato já dissolvidos e polimerizam por reações de condensação;
- (III) início da formação de um gel ;
- (IV) a uma reorganização da estrutura ;
- (V) Formação da estrutura final.

A fase gel é altamente reativa, e provavelmente, produzida principalmente pela copolimerização de espécies de alumina e sílica dissolvidas pelo hidróxido alcalino das fontes de sílica e alumina. Desta forma, pode-se supor que a concentração de álcali bem como o tamanho da partícula e estrutura cristalina das fontes de sílica e alumina terá uma maior influência na eventual formação de gel via espécies dissolvidas (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER, J.S.J.; LUKEY, G.C, 2002).

No entanto, o mecanismo químico responsável pela dissolução e formação do gel não é completamente entendido, porém, em muitos casos a dissolução dos materiais utilizados não é completa até que a estrutura final endurecida seja formada. Pequenas quantidades de sílica e alumina presentes na superfície das partículas necessitam interagir para que a estrutura total solidifique (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER, J.S.J.; LUKEY, G.C, 2002). Durante a síntese os cátions de metais alcalinos desempenham um papel muito importante na ordenação das moléculas de água e, depois na solubilização das espécies para começar o processo de nucleação que conduzirá à formação da estrutura. O tamanho do cátion também afeta a morfologia do eventual cristal, sendo o potássio responsável por um maior grau de condensação, quando comparado ao sódio sob as mesmas condições. A escolha do tipo de álcali a ser utilizado durante a síntese dependerá de muitos fatores, sendo o mais importante o tipo de material a ser utilizado, da mineralogia, da morfologia, da granulometria, da composição química, do teor de sílica reativa das matérias primas e do objetivo final em termos de aplicação (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER, J.S.J.; LUKEY, G.C, 2002).

### 3.4.1 A importância da incorporação do alumínio

A presença de silicato solúvel sozinho não é suficiente para criar um material quimicamente endurecido, faz-se necessário o alumínio para que ocorra o endurecimento, embora a razão exata para isso ainda não tenha sido completamente compreendida. (WENG, SAGOA-CRENTSIL, BROWN, T.; SONG, S. 2007) tentou descrever este fenômeno através do modelo de carga axial, porém obtiveram-se resultados que parecem contradizer tendências nas cargas parciais obtidas experimentalmente (XU; VAN DEVENTER, J.S.J, 2004; GRANIZO; BLANCO-VARELA, M.T; PALOMO, 2000). De qualquer forma, fica claro que a liberação do alumínio na solução fonte de aluminossilicatos controla a taxa, a estequiometria, e a extensão das reações. Isto foi mostrado para o precursor Metacaulinita.

### 3.5 ESTRUTURA

A estrutura dos geopolímeros é semelhante a de polímeros orgânicos (zeólitas) em relação a sua estrutura química. No caso dos polímeros tradicionais, estas estruturas são comumente formadas de cadeias carbônicas, enquanto que as cadeias dos geopolímeros são formadas pelo compartilhamento de átomos de oxigênio (DAVIDOVITS, 1987; PALOMO AND DE LA FUENTE, 2003; PALOMO AND GLASSER, 1992). O equilíbrio de cargas da estrutura é balanceada por cátions, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , que tem a função de ordenação das moléculas de água e depois na solubilização das espécies para iniciar o processo de nucleação que conduzirá à formação da estrutura e do ordenamento dos geopolímeros, conforme Figura 3.4.

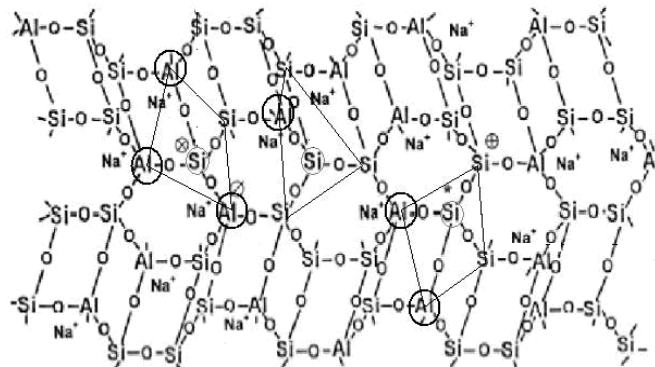


Figura 3.4 - Estrutura e ordenamento dos geopolímeros adaptado de (BARBOSA, 1999)

A figura 3.4, evidencia o encadeamento de tetraedros de silício e alumínio ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio.

A microestrutura dos geopolímeros derivados da metacaulinita, a exemplo, tem sido investigada em variações sistemáticas da composição do ativador e relacionada com a resistência mecânica (DUXSON, 2005; DUXSON, 2006; ROWLES; O'CONNOR, B, 2003). Foi observado que a microestrutura mudou, deixou de conter poros largos e ficou mais homogênea com pequenos poros à medida que a razão Si/Al crescia, esta observação foi correlacionada com o módulo de Young e grandes aumentos na resistência mecânica. Isso também pôde ser observado para os geopolímeros sintetizados de cinzas volantes (DUXSON, 2007).

### **3.6 APLICAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS**

Os geopolímeros podem proporcionar desempenho comparáveis aos tradicionais aglomerantes cimentícios, com a vantagem de reduzir significativamente as emissões de poluentes para a atmosfera (DAVIDOVITS, 1991); esse tem como características: alta resistência inicial, resistência a sulfatos, boa estabilidade térmica e resistência a ciclos de resfriamento e descongelamento (DAVIDOVITS, 1994). Dentre as mais diversas aplicações temos:

- (i)-Produção de componentes resistentes ao fogo (CHENG AND CHIU, 2003);
- (ii)-Reforço de fibra em compósitos de concreto e aço para proteger a estrutura (DAVIDOVITS, 1999);
- (iii)-Imobilização de resíduos tóxicos ou radioativos (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER, J.S.J.; LORENZEN, 1997);
- (iv)-Cimentação de poços de petróleo (MARINHO, 2004);
- (v)- Nas indústrias automobilísticas e aeronáuticas, por exemplo, na preparação de compósitos com fibras de carbono a ser aplicadas no interior de cabines e outros componentes de aeronaves, adequados para situações onde se deseja alta resistência e com custo baixo e moderado (LYON et al, 1997).
- (vi)-Na construção de sensores piezelétricos para temperaturas entre a ambiente e 1360°C (VILJOEN; JOOSTER, B.R, 2000) e na construção de resistores (GREUTER; STRUMPLER, R, 1999);

(vii)-Recobrimento de superfícies contendo carbono (LAURENT; PAILLET, D, 1998).

Diante das aplicações típicas e das propriedades investigadas, o potencial do geopolímero como adesivo com propriedades termo-mecânicas satisfatórias necessita de aprofundamento, principalmente no que se refere (i) ao tipo de liga metálica do sistema estrutural e (ii) as propriedades do material adesivo em poucas idades.

## **CAPÍTULO IV**

### **ADESIVOS OBTIDOS POR ATIVAÇÃO ALCALINA**

#### **4.1 INTRODUÇÃO**

Como foi visto no capítulo anterior, as propriedades dos geopolímeros dependem basicamente de três fatores: os materiais usados como precursores; os ativadores empregados e as condições de cura a que o material foi submetido.

Sobre as condições de cura, pode-se encontrar uma grande quantidade de informações na literatura (DUXSON, P. et al 2007). As temperaturas usadas na síntese de geopolímeros variam da temperatura ambiente até 100°C(DAVIDOVITS, 1987; DAVIDOVITS, 1991). Essa temperatura tem influência basicamente na cinética da reação afetando as propriedades do material. Sabe-se ainda que em alguns casos o material pode apresentar melhores propriedades mecânicas com o aumento do tempo pós-cura (GOMES,2008). Porém, quando se trata da aplicação como adesivo, o menor tempo de cura é sempre almejado como forma de baixar os custos de sua utilização. A cura à 55°C durante 24 horas foi utilizada com o objetivo de otimizar o processo de colagem, tendo em vista que a reação química é rápida e a cura inicial requer um período entre 24 e 48h.

Neste capítulo será abordada a questão da composição dos materiais usados como precursores e as combinações entre os ativadores.

#### **4.2 PRECURSORES**

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de precursores que foram escolhidos por serem encontrados em abundância na região do estado da Paraíba.

O primeiro precursor utilizado foi obtido através da calcinação do caulim fornecido por uma indústria de beneficiamento Caulisa SA, localizada no Município de Juazeirinho, no estado da Paraíba. O processo de calcinação(energia na forma de calor) a 700°C durante duas horas foi usado para potencializar a reatividade do material no mecanismo de geopolimerização (GOMES,2008). Neste trabalho esse primeiro tipo de precursor foi denominado MK (Caulim calcinado ou metacaulinita) e é referenciado dessa forma a partir de agora. A Figura 4.1 mostra esse material na forma de pó.



Figura 4.1 - Caulim calcinado ou metacaulinita

O segundo precursor utilizado foi obtido através da calcinação do solo in natura que apresentam altas concentrações de óxidos, hidróxido de ferro e alumínio, abundante nas regiões tropicais. Após um processo de moagem destinado a homogeneizar as partículas do material, a amostra foi igualmente submetida à calcinação a 700°C durante 2h. Este segundo precursor foi denominado SC (Solo Calcinado) e é referenciado dessa forma a partir de agora. A Figura 4.2 mostra esse material na forma de pó.



Figura 4.2 - Solo calcinado

#### 4.2.1 Moagem e Calcinação

Para a moagem do solo usado como base para o segundo tipo de precursor foi utilizado um Moinho de Bolas modelo SONNEX I-4205, fabricado pela CONTENCO, disponível no Laboratório de Ensaio de Materiais e Estruturas da UFPB. O moinho é constituído de uma carcaça de ferro, revestida internamente com blocos de sílex e carregado de corpos moedores.

A composição da carga de bolas usada na moagem encontra-se especificada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Carga de bolas

Diâmetro das Bolas (mm)	Quantidade de Bolas (unid.)
40	3
30	10
25	24
20	108

A heterogeneidade no tamanho das bolas visa a obter um maior rendimento da moagem, uma vez que as esferas de maior diâmetro atuarão preferencialmente na ruptura do material e as de menor diâmetro na obtenção de partículas menores.

Após a moagem, cada material foi calcinado no forno modelo Linn Elektro Therm IP20/Maximo 1340°C do laboratório LABEME. Esse forno permitiu manter o material à temperatura de 700°C durante duas horas. Na literatura encontram-se citações de temperaturas ótimas para a calcinação entre 700°C e 900°C(SANTOS, 1992).



Figura 4.3 - Forno usado na calcinação dos precursores

#### 4.2.2. Caracterização dos precursores

As técnicas analíticas utilizadas para caracterização de materiais precursores foram a análise química por fluorescência de raios-X e a análise mineralógica por difração de raios-X.

Análise por Fluorescência de Raios-X (XRF) é um método usual para caracterizar quimicamente os materiais. Esse método baseia-se no princípio de que a absorção de raio-X por parte do material, provoca a excitação dos átomos que emite radiação secundária e é denominada de fluorescência de raio-x. Os raios emitidos têm comprimento de onda característico e bem definido para cada elemento químico que constitui o material irradiado (análise química quantitativa), sendo possível por meio da comparação com as amostras padrão, estabelecer a proporção dos elementos químicos presentes (análise química

qualitativa e quantitativa). Esta técnica destina-se a analisar amostras sólidas, líquidas e gasosas. Neste método uma amostra preparada é irradiada por um feixe de raios-X. Este feixe pode deslocar um elétron das camadas mais internas para camadas mais externas do átomo, fazendo liberar energia na forma de raio-X fluorescente, emitidos em comprimentos de onda característicos de cada elemento (DANTAS, 1995).

A análise química foi realizada no Laboratório de Solidificações Rápida da UFPB em um Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, Modelo XRF-1800 da Shimadzu. Através de Fluorescência de raios-X obteve-se os percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{M}_2\text{O}$  de cada precursor geopolimérico, onde M representa o elemento K ou Na. Esses dados acrescidos das informações sobre as concentrações nos ativadores permitem estabelecer a quantidade de material a ser trabalhado na formulação dos geopolímeros, ou seja, as razões de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$  e  $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . A Tabela 4.2 apresenta as composições dos precursores utilizados.

Tabela 4.2 - Composições dos precursores em peso

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{ZrO}_2$
% MK*	64,28	29,46	3,46	1,86	0,15	0,1	0,0602	0,1257
% SC*	26,0664	6,3091	0,036	66,0568	0,0618	0,8265	0,244	0,013
	$\text{SO}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{CuO}$	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$	$\text{SrO}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$
% MK *	0,1737	0,0683	0,1533	X	x	X	X	x
% SC*	0,102	x	x	0,034	0,049	0,02	0,027	0,022

\*XRF

Os precursores geopoliméricos, in natura e calcinados, foram peneirados na peneira ABNT 325 e submetidos a análises de difração de raios-X, no equipamento X-Ray Diffractometer da marca Siemens, modelo D 5000, operando com radiação  $\text{K}\alpha$  de cobre, 30kV e 30mA, com varredura de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $65^\circ$ . O titânio (denominado de R, neste trabalho) foi utilizado como referência nas análises das amostras.

Esta técnica consiste em fazer com que se incida um feixe de raios-x que interage com os átomos presentes nos planos cristalinos da amostra, originando o fenômeno da difração, que obedece a lei de Bragg, estabelecendo a relação entre o ângulo de incidência e a distância entre os planos cristalinos, conforme a Eq. (4.1).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.1)$$



realizada no laboratório mostrou-se satisfatória. Esse fato é observado pela ausência do pico da caulinita. Essa calcinação, que é um fator importante para o processo de geossíntese, é claramente observada no intervalo de  $10^\circ$  a  $16^\circ(2\theta)$  dos difratogramas. Isso caracteriza a transformação da caulinita em metacaulinita. O titânio (rutilo) foi adicionado apenas como referência para observar a posição dos demais picos.

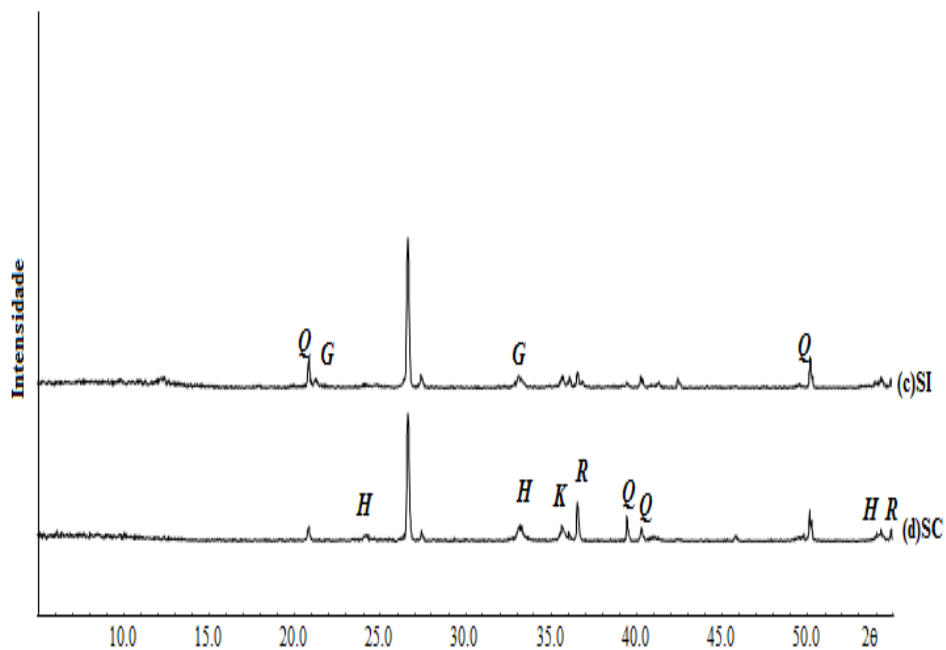
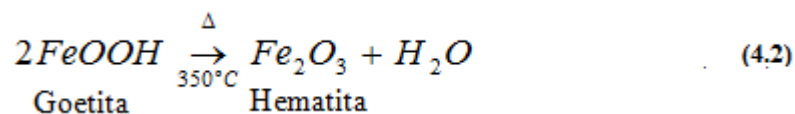


Figura 4.5 - Difratogramas obtidos para o solo local in natura e calcinado

A Figura 4.5 mostra os difratogramas referentes ao segundo material precursor in natura (SI) e calcinado (SC). O difratograma inferior indica que o solo calcinado é constituído por quartzo, caulinita e hematita. Esta última oriunda da transformação da goetita em hematita na calcinação (a partir de  $350^\circ\text{C}$ ), conforme Eq. (4.2). Mais uma vez, o titânio (rutilo) foi adicionado apenas como referência para observar a posição dos demais picos.



### 4.3 ATIVADORES

O silicato de sódio foi fornecido pela Pernambuco Química S/A e o silicato de potássio foram fornecidos pela DIATOM Mineração. Estes são uns dos silicatos solúveis mais comuns, e com isso pretende-se adicionar sílica solúvel a solução ativadora, melhorando a estabilidade estrutural do geopolímero (DUXSON, P. et al 2007; PALOMO, A. et al 2004) e possivelmente suas propriedades adesivas. A escolha dos ativadores serem os silicatos deveu-se ao fato dos silicatos oferecerem uma melhor resistência, pois o grau de polimerização é mais acentuado em curto período de tempo. Com o uso de silicatos, o material endurece mais rápido (DUXSON, P. 2007; PALOMO, A. et al, 2004). Esse fator é fundamental quando está se buscando o uso como adesivo.

No entanto é muito importante observar que o gel aluminossilicato “geopolímero” formado não depende somente da concentração de sílica solúvel adicionada; depende também do grau de polimerização, que por sua vez depende da alcalinidade da solução (CRIADO, 2005). O pH é a concentração de íon  $H^+$  presente em uma solução aquosa. O pH é um número que descreve o grau de acidez( $H^+$ ) ou alcalinidade( $OH^-$ ) da solução esse princípio de medição é conhecido como Potenciometria. Considera-se uma solução alcalina aquela que tem um potencial hidrogeniônico pH acima de 7,0. E esse meio fortemente alcalino faz-se necessário durante a polimerização para que possa ser possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina ( $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ ), assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas. É possível constatar na curva de solubilidade mostrada na figura 4.6 que a sílica cristalina e amorfa, componente importante na reação de geopolimerização, tem suas solubilidades afetadas pelo pH. A quantidade de sílica dissolvida em ambas as fases aumenta significativamente de 10, 100 e 1000 vezes quando o pH aumenta segundo Drever apud Gomes(2008). Isto explica a necessidade do ambiente ser altamente alcalino.

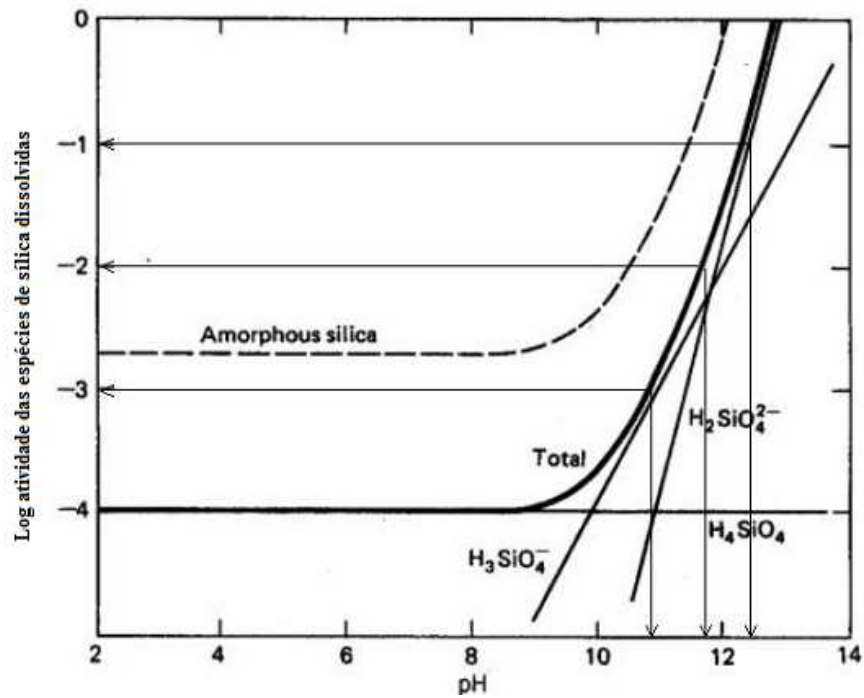


Figura 4.6 - Espécies de sílica dissolvidas em função do pH Drever apud Gomes (2008)

#### 4.4 FORMULAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS ADESIVOS

Após realizar a caracterização dos precursores e dos ativadores fontes de sílica e alumina, estabeleceu-se as razões molares de  $M_2O/SiO_2$ ,  $SiO_2/Al_2O_3$  que se desejava utilizar para o precursor MK (Tabela 4.3) e para o precursor SC (Tabela 4.4). A escolha das razões molares usadas nesta pesquisa foi feita a partir de resultados obtidos em outros trabalhos (GOMES, 2008).

Tabela 4.3 - Razões molares para metacaulinita

MK	Razão
$SiO_2/Al_2O_3$	4,7
$M_2O/SiO_2$	0,3

Tabela 4.4 - Razões molares para solo calcinado

SC	Razão
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,8
$\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,3

Um esquema, simplificado, referente ao preparo das pastas é apresentado na figura 4.7.

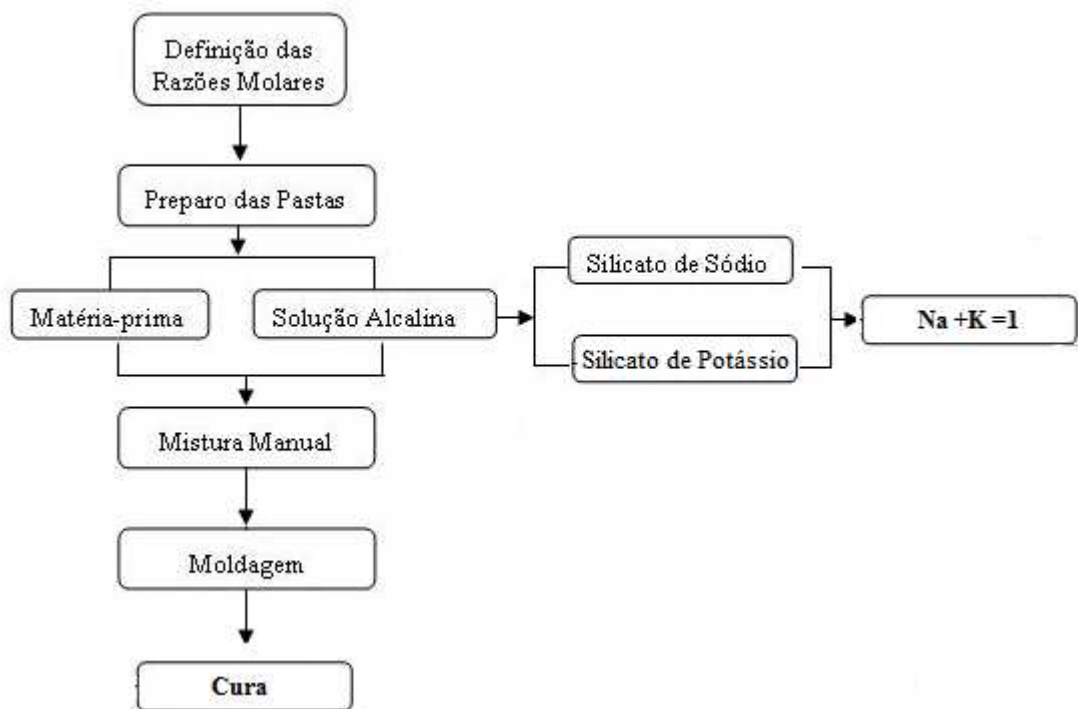


Figura 4.7 - Esquema geral do processo de geopolimerização

A preparação dos adesivos foi por meio de processo de mistura manual, onde inicialmente o pó precursor foi misturado com o ativador, com o objetivo de ativar a sílica existente no material precursor. A Figura 4.8 mostra algumas das misturas feitas para formulações a base de metacaulinita e a Figura 4.9 mostram algumas das misturas feitas para formulações a base de solo calcinado.



Figura 4.8 - Formulações á base de metacaulinita (MK)



Figura 4.9 - Formulações a base de solo calcinado (SC)

Em seguida foram sintetizadas amostras utilizando silicato de sódio e silicato de potássio em várias formulações diferentes, variando de 10 em 10% a relação entre os dois silicatos. Para efeito de cálculo na formulação do material, a quantidade total de cátion permanece sempre constante ( $Na+K=1$ ). Com essas formulações buscou-se avaliar as propriedades adesivas das matrizes desenvolvidas, bem como o efeito dos ativadores utilizados.

#### 4.5 CONDIÇÕES DE CURA

As condições de cura às quais os adesivos alcalinamente ativados podem ser submetidos são bastante variadas de acordo com a literatura (GOMES, 2008). Na literatura podem-se encontrar temperaturas usadas na síntese de geopolímeros variando da temperatura ambiente até 100°C (DAVIDOVITS, 1991). Sabe-se que a temperatura tem influência direta na cinética da reação afetando as propriedades do material. Dessa forma, algumas curas são utilizadas com objetivos específicos de acordo com as aplicações desejadas para os geopolímeros.

Foi visto também que outro fator importante no que diz respeito às condições de preparação de geopolímeros é o tempo. Em função da velocidade das reações, o material pode apresentar melhores propriedades mecânicas com o passar do tempo, visto que há uma melhor organização estrutural dos elementos da cadeia geopolimérica. Alguns pesquisadores relatam uma melhora considerável na resistência à compressão, a exemplo, quando se compara resultado obtido com um dia e com sete dias após a preparação do geopolímeros (GOMES, 2008). Quando se trata da aplicação como adesivo, porém o menor tempo de cura é sempre almejado como forma de baixar os custos de sua utilização.

Neste trabalho, procurou-se investigar o desempenho de adesivos obtidos por ativação alcalina nas condições que pudesse otimizar o processo de colagem. O tempo de cura adotado foi de 24 horas, pois esse é o menor tempo relatado para cura de geopolímeros.

## 4.6 CONCLUSÃO

O universo de formulações possíveis para esses adesivos obtidos por ativação alcalina é bastante amplo como foi visto até aqui. A opção feita nesse trabalho foi verificar a relação entre os dois ativadores citados (silicato de sódio e silicato de potássio).

A cura a 55°C durante 24 horas foi adotada nesse trabalho com o objetivo de otimizar o processo de colagem, tendo em vista que a reação química é rápida e a cura inicial requer um período entre 24 e 48h. A influência da temperatura de cura e do tempo pós-cura não faz parte da presente investigação. A importância desses fatores no desempenho do material é plenamente reconhecida e será mais oportunamente abordada em trabalhos futuros.

A união obtida usando esse tipo de adesivo foi testada para barras de alumínio nos ensaios mostrados nos capítulos seguintes.

## CAPÍTULO V

### ENSAIOS DE PROPAGAÇÃO DE FISSURA

#### 5.1 INTRODUÇÃO

Para testar a união em placas metálicas obtida com algumas das formulações possíveis para os adesivos obtidos por ativação alcalina, foram realizados ensaios clássicos de propagação de fissura.

Os ensaios de propagação de fissura são usados no estudo do comportamento de sistemas colados do tipo sanduíche (LADEVÈZE et al, 1998; JANGBLAD, 1987). Os tipos mais comuns de ensaios são aqueles nos quais duas placas coladas são submetidas à flexão para fazer uma fissura inicial se propagar. Os vários tipos de ensaios são classificados segundo os modos de propagação da fissura definidos pela mecânica da fratura. Os ensaios DCB (*Double Cantilever Beam*) e ENF (*End Notched Flexure*) são respectivamente ensaios em modo I (abertura pura) e em modo II (cisalhamento puro). Existem também ensaios que combinam os modos puros de propagação, como o ensaio MMF (*Mixed Mode Flexure*). A Figura 5.1 mostra uma representação desses três tipos de ensaios.



Figura 5.1- Ensaio de propagação de fissura

O ensaio em modo misto MMF é um dos mais usados para placas metálicas coladas, além de ser um dos ensaios mais simples de ser realizado. Por essa razão, esse tipo de ensaio foi adotado nesse trabalho.

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos nos ensaios MMF feitos em placas de alumínio com oito tipos diferentes adesivos obtidos por ativação alcalina. Além da colagem feita com um adesivo epóxi Compound fabricada pela Vedacit impermeabilizantes utilizada como referência.

## 5.2 METAL DO SUBSTRATO

O metal utilizado foi uma liga comercial de alumínio (A6351T6). A composição química do metal foi analisada por Fluorescência de Raios-X (XRF) no Laboratório de Solidificações Rápida da UFPB em um Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer,

Modelo XRF-1800 da Shimadzu. Os teores de elementos químicos encontrados são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Composição química da liga de alumínio utilizada

% Teores em peso*					
	Al	Mg	Fe	Cr	Mn
<b>A6351T6</b>	95,01	0,60	0,57	0,45	0,40

\*XRF

### 5.3 CORPOS DE PROVAS

Para os ensaios do tipo MMF foi utilizado como substrato uma barra com perfil quadrado de 12,7 mm e 160,0 mm de comprimento. A fissura inicial foi obtida com o uso de um filme adesivo e foi fixada em 25 mm de comprimento. A Figura 5.2 mostra as dimensões do substrato e da fissura inicial e a Figura 5.3 mostra uma representação do corpo de prova colado.

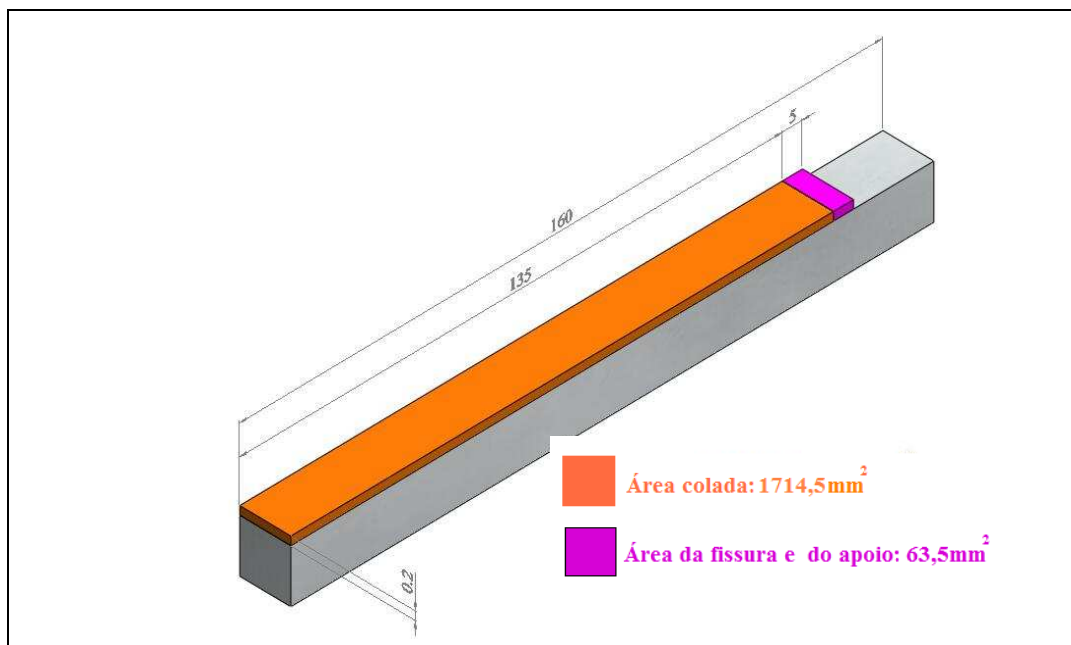


Figura 5.2 - Dimensões dos substratos utilizados no ensaio modo misto de fratura(MMF)

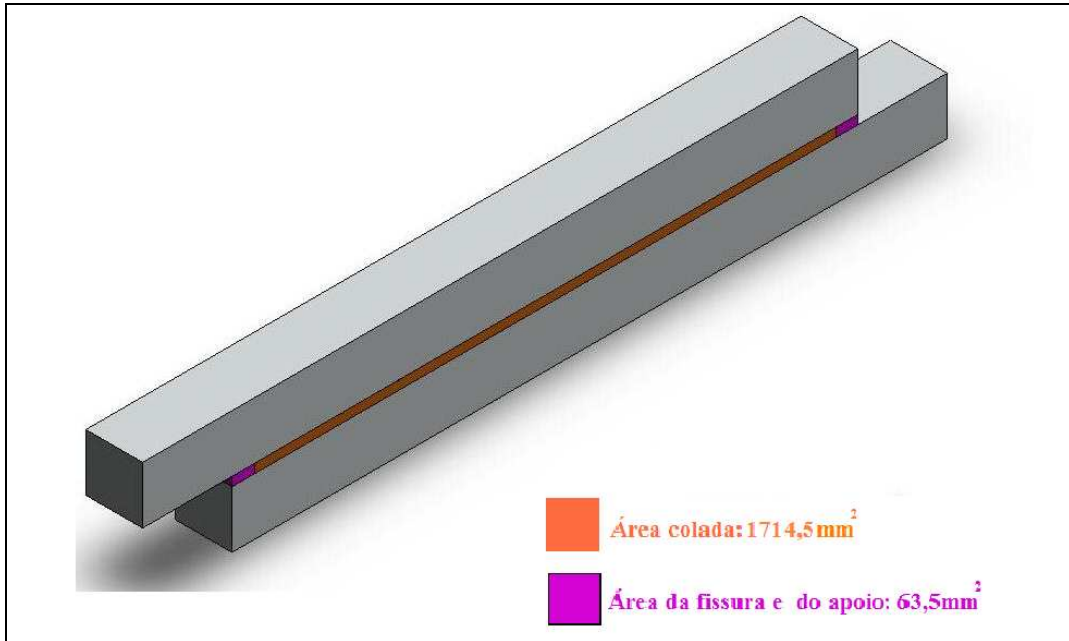


Figura 5.3 - Representação do corpo de prova colado modo misto de fratura(MMF) com 5mm de fissura

#### 5.4 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

A preparação das superfícies a serem coladas é outro fator que tem uma grande influência na aderência obtida. A fim de garantir a uniformidade nas condições superficiais de todos os substratos, a superfície a ser colada foi preparada com as lixas metalográficas em tira da marca Teclado não adesiva P220 e P320 de granulometria. As superfícies foram lixadas em uma base de vidro, onde as lixas são presas com o fixador de quatro pistas conforme manual de instruções.

A Figura 5.4 mostra as barras depois do lixamento prontas para a colagem. Para assegurar que a superfície do substrato estivesse livre de contaminantes foi realizado a limpeza com acetona antes da colagem.



Figura 5.4- Barras após o lixamento

## 5.5 FORMULAÇÕES DE ADESIVOS UTILIZADOS

No capítulo anterior foi visto dois tipos de precursores utilizados nesse trabalho: MK (Caulim calcinado) e SC (Solo calcinado). Para os ensaios MMF foram definidas oito formulações (quatro para cada precursor) fazendo variar a razão entre os ativadores Silicato de Potássio e Silicato de Sódio. A Tabela 5.2 mostra esses oito tipos de adesivos.

Tabela 5.2 - Formulações dos adesivos

Porcentagem de K* no ativador	MK10	MK03	MK06	MK00	SC10	SC03	SC06	SC00
	1	0,3	0,6	0	1	0,3	0,6	0

\*K+Na=1

Uma resina epóxi Compound fabricada pela Vedacit impermeabilizante utilizada a fim de propor um estudo comparativo.

## 5.6 COLAGENS DOS CORPOS DE PROVA

A técnica de aplicação do adesivo empregada foi com o auxílio de uma espátula. O adesivo foi aplicado uniformemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. O excesso de adesivo na extremidade de colagem foi cuidadosamente retirado para não influenciar nos resultados dos ensaios. O procedimento de colagem foi realizado em temperatura ambiente.

O controle da espessura de cola influencia consideravelmente na distribuição de tensões das juntas (Da SILVA, 2007), embora se saiba que a escolha da espessura está intimamente ligada às propriedades do adesivo. Para garantir essa espessura foi usado uma fita adesiva com 0,2 mm de espessura e foram utilizadas garras para manter a pressão entre os substratos, como mostra a Figura 5.7. A Figura 5.8 mostra os corpos de prova colados.



Figura 5.5 - Corpos de prova pressionados pelas garras



Figura 5.6 - Corpos de prova colados

## 5.7 CONDIÇÕES DE CURA PARA OS ADESIVOS

Como foi visto no capítulo anterior, as condições de cura às quais os geopolímeros podem ser submetidos são bastante variadas de acordo com a literatura (GOMES et al, 2007). Algumas curas são utilizadas com objetivos específicos de acordo com as aplicações desejadas para os geopolímeros. Nesta pesquisa foi adotada uma condição de cura de 55°C durante 24 horas.

Depois de feita a colagem, os corpos de prova foram submetidos a cura em um forno JUNG no Laboratório de Solidificação Rápida (Figura 4.9). O forno permite o controle da taxa de aquecimento que foi de 5°C por minuto. Essa baixa taxa de aquecimento foi estabelecida para garantir que a temperatura fosse atingida de maneira uniforme em toda junta colada.



Figura 5.7- Forno Jung

## 5.8 ENSAIOS REALIZADOS

Para garantir a representatividade dos resultados obtidos, foram feitos dois ensaios para cada tipo de adesivo com as seguintes proporções (0; 0,3; 0,6; 1, de K). Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios de acionamento hidráulico do tipo Shimadzu com capacidade de 50KN, no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB. A velocidade

de ensaio empregada foi de 1 mm/min. A Figura 5.8 mostra a montagem de um ensaio modo misto de fratura (MMF).



Figura 5.8 - Ensaio em modo misto de fratura (MMF)

As Figuras abaixo mostram alguns resultados obtidos para uma colagem feita com adesivo Metacaulinita (MK) e Solos Calcinaados indicando a força onde ocorreu a propagação da fissura. Essas curvas de propagação também são utilizadas para verificar o comportamento do fenômeno da união de cada sistema estudado (DE BARROS, 2006).

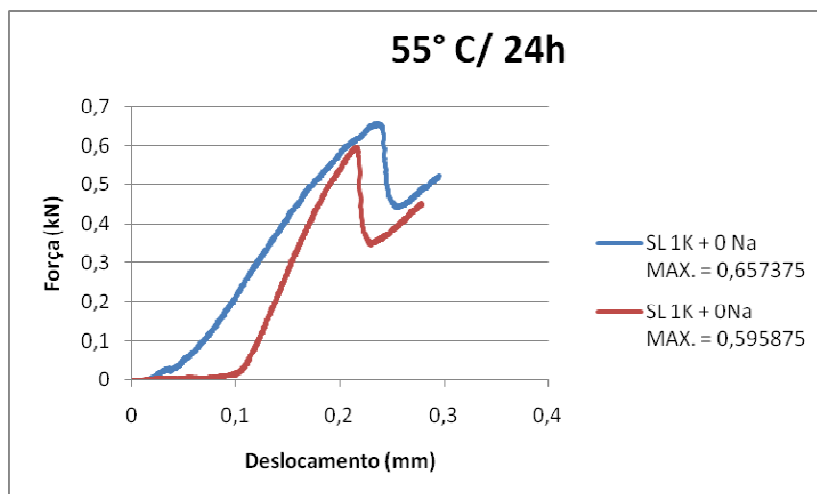


Figura 5.9 - Resultado do ensaio em modo misto de fratura (MMF) para o adesivo solo calcinado

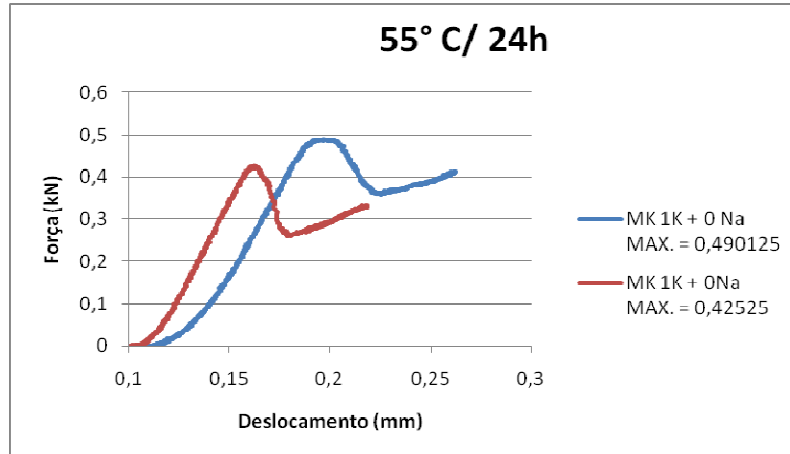


Figura 5.10 - Resultado do ensaio em modo misto de fratura(MMF) para o adesivo metacaulinita (MK)

A Tabela 5.3 mostra as forças de propagação de fissura obtidas nos ensaios MMF, para todos os adesivos estudados.

Tabela 5.3 – Força de propagação de fissura

		MK10	MK03	MK06	MK00	SC10	SC03	SC06	SC00	Compound
Força de Propagação	CP1 em KN	0,42525	0,52175	0,34837	0,49575	0,66275	0,59587	0,73475	0,92050	1,8237
	CP2 em KN	0,49012	0,53525	0,31812	0,53575	0,72125	0,65737	0,68075	0,91262	1,352

O gráfico da Figura 5.11 mostra uma comparação com os melhores resultados obtida para adesivos feitos com precursor de metacaulinita (MK).

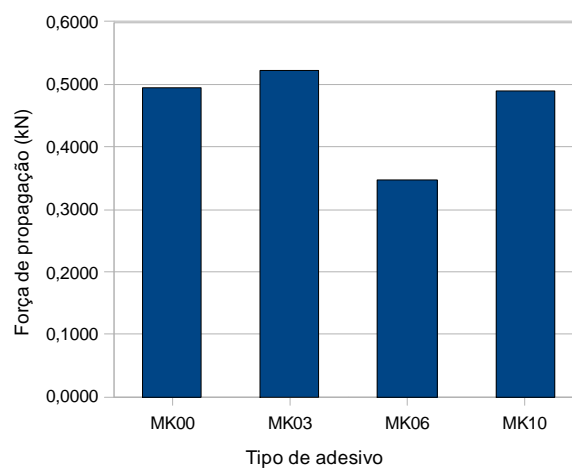


Figura 5.11 -Gráfico comparativo para adesivos do tipo metacaulinita (MK)

O gráfico da Figura 5.12 mostra uma comparação com melhores resultados obtida para adesivos feitos com precursor de solo calcinado (SC).

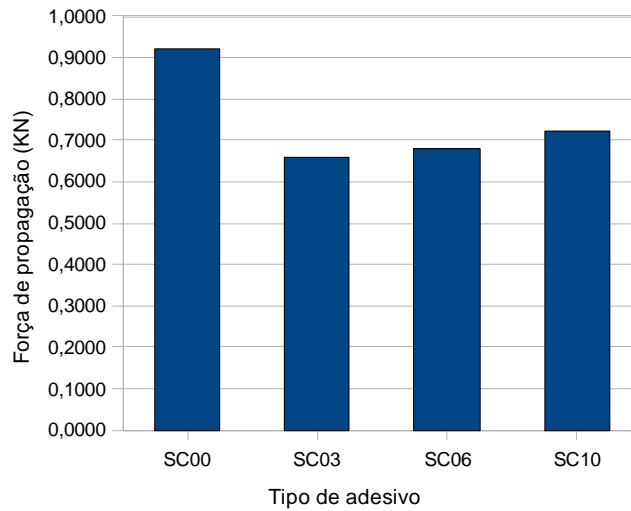


Figura 5.12 - Gráfico comparativo para adesivos do tipo solo calcinado(SC)

O gráfico da Figura 5.13 mostra uma comparação com melhores resultados obtidos para os adesivos alcalinamente ativados e a resina epóxi Compound.

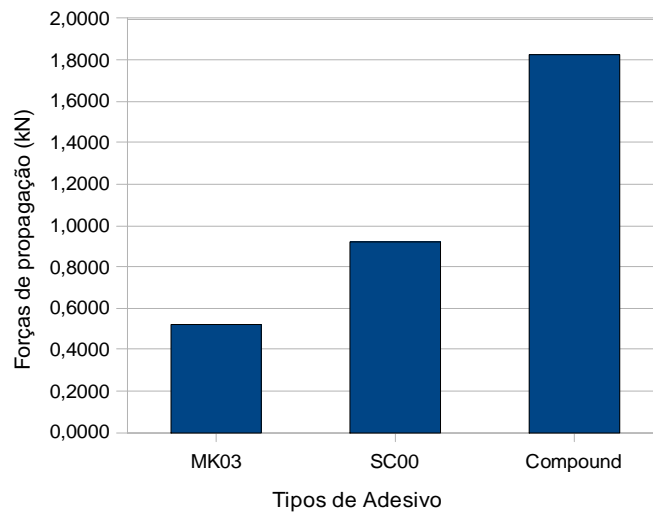


Figura 5.13 - Gráfico comparativo com o adesivo comercial compound

## 5.9 CONCLUSÃO

Nesse capítulo foram mostrados os procedimentos e os resultados obtidos nos ensaios de propagação de fissura em modo misto MMF. Oito formulações (quatro para cada precursor) foram investigadas, fazendo variar a razão entre os ativadores Silicato de Potássio e Silicato de Sódio. Os resultados mostraram que, entre os adesivos feitos a partir da Metacaulinita, aquele que mostrou o pior desempenho à resistência mecânica foi o que tinha 60% de silicato de potássio.

Nas outras formulações os resultados foram bastante próximos. Entre os adesivos feitos a partir do solo calcinado, o melhor desempenho à resistência mecânica foi daquele que tinha 100% de silicato de sódio. As demais composições apresentaram resultados semelhantes, porém inferiores ao SC00.

Na comparação com os resultados obtidos com corpos de prova colados com Compound, pôde-se observar que este é bastante superior aos demais. Sendo que o adesivo SC00 demonstrou uma resistência mecânica que chega a 50% daquela obtida com o epóxi comercial. Essa comparação parece desvantajosa para os adesivos alcalinamente ativados, porém o nível de união depende da aplicação que se deseja dar ao adesivo.

Vale lembrar que o objetivo central desse trabalho não foi buscar um adesivo mais eficaz que o epóxi. No que se refere ao estudo da influência das razões entre os silicatos ativadores, os resultados até aqui obtidos não podem ser conclusivos, pois o comportamento observado parece não obedecer a uma regra linear simples e direta. A fim de melhor observar esse comportamento, o capítulo seguinte apresenta novos ensaios feitos com adesivos onde a porcentagem de silicato de potássio varia de 10 em 10% em relação à de silicato de sódio.

Outra conclusão a que se chegou ao término dessa fase do trabalho, foi que os ensaios do tipo MMF apresentavam alguns inconvenientes que dificultavam a obtenção de resultados. Pela própria característica de ser um ensaio de propagação de fissura, muitas vezes tornasse difícil determinar exatamente o ponto onde a fissura começa realmente a se propagar.

Dessa forma, optou-se por avaliar a resistência mecânica das juntas através de ensaios de juntas de cisalhamento (ASTM 1002-01), no estudo sobre as porcentagens dos ativadores feitos no capítulo a seguir.

## CAPÍTULO VI

### ENSAIOS EM JUNTAS DE CISALHAMENTO

#### 6.1 INTRODUÇÃO

Como foi visto no capítulo anterior, a influência das razões entre os silicatos ativadores nos resultados obtidos com os ensaios em modo misto do tipo MMF não pôde ser verificada de maneira conclusiva. Esses ensaios apontaram para um comportamento não linear em função da variação na proporção entre os ativadores.

Dessa forma, fez-se necessário investigar a influência dessa proporção entre o silicato de sódio e o silicato de potássio como ativadores usando-se mais proporções além dos 30 e 60% utilizados no capítulo anterior. Neste capítulo optou-se por produzir adesivos alcalinamente ativados mantendo-se os mesmo precursores, porém fazendo variar a proporção entre os ativadores de 10 em 10%.

Partindo da experiência adquirida com os ensaios MMF e observando-se que estes não seriam os mais apropriados para dar continuidade a esse trabalho, optou-se por procurar um ensaio de resistência ao cisalhamento (modelo Single-lap) mais objetivo. Dessa forma, neste capítulo os ensaios de cisalhamento sugeridos pela norma (ASTM 1002-01) foram empregados. Com a mudança no tipo de ensaio procurou-se também aumentar o rigor quanto ao processo de colagem, controlando de maneira mais efetiva a geometria da junta colada. Para isso foi desenvolvido um dispositivo que garantia de maneira segura a qualidade da junta.

## 6.2 METAL DO SUBSTRATO

Da mesma forma que no capítulo anterior, o metal utilizado foi uma liga comercial de alumínio (A6063T5). A composição química do metal foi analisada por Fluorescência de Raios-X (XRF) no Laboratório de Solidificações Rápida da UFPB em um Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, Modelo XRF-1800 da Shimadzu. Os teores de elementos químicos encontrados são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Composição química da liga de alumínio utilizada

%Teores em peso*											
	Al	Fe	Mg	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Ti	Zn	Ga
A6063T5	97,56	0,23	0,56	1,06	0,09	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	0,01

\*XRF

## 6.3 CORPOS DE PROVAS

Para os ensaios em juntas de cisalhamento foi utilizado como substrato uma barra com perfil plano de 25,0 mm de largura por 160,0 mm de comprimento, com uma espessura de 4 mm. A área de região colada foi baseada na norma ASTM D 1002-01, com 12,5 mm de comprimento e largura, definida pela própria largura do corpo de prova, de 25 mm. A Figura 6.1 mostra as dimensões do substrato e da área colada e a Figura 6.2 mostra uma representação do corpo de prova colado.

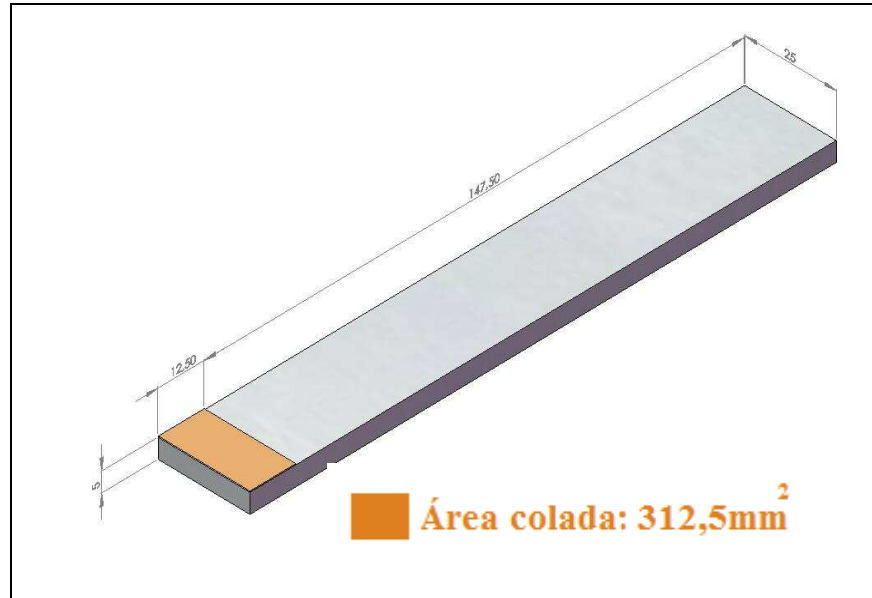


Figura 6.1 - Dimensões dos substratos utilizados no ensaio de cisalhamento (modelo Single-lap)



Figura 6.2 - Representação do corpo de prova colado no ensaio de cisalhamento (modelo Single-lap)

A preparação das superfícies seguiu o mesmo padrão usado dos ensaios MMF, a fim de garantir a uniformidade nas condições superficiais de todos os substratos. A superfície a ser colada foi preparada com as lixas metalográficas em tira da marca Teclado não adesiva P220 e P320 de granulometria.

## 6.4 FORMULAÇÕES DE ADESIVOS UTILIZADOS

Assim como no capítulo anterior, os dois tipos de precursores utilizados foram: MK (Caulim calcinado) e SC (Solo calcinado). Para os ensaios MMF tínhamos apenas oito formulações (quatro para cada precursor). Já nos ensaios de cisalhamento modelo (Single-Lap) foram testados vinte e dois tipos de adesivos, fazendo variar a razão entre os ativadores silicato de potássio e silicato de sódio de 10 em 10%, conforme nas Tabelas 6.2 e 6.3.

Tabela 6.2 – Adesivos à base de metacaulinita

Porcentagem de K no ativador	MK10	MK09	MK08	MK07	MK06	MK05
	100	90	80	70	60	50
	MK04	MK03	MK02	MK01	MK00	
	40	30	20	10	0	

Tabela 6.3 – Adesivos a base de solo calcinado

Porcentagem de K no ativador	SC10	SC09	SC08	SC07	SC06	SC05
	100	90	80	70	60	50
	SC04	SC03	SC02	SC01	SC00	
	40	30	20	10	0	

Uma resina epóxi compound fabricada pela Vedacit impermeabilizante foi utilizada como referência.

## 6.5 COLAGENS DOS CORPOS DE PROVA

Uma das vantagens desse tipo de ensaio em relação ao MMF é que a área colada é bem menor, tendo como consequência um menor volume de adesivo a ser trabalhado. A técnica de aplicação do adesivo empregada foi com o auxílio de uma espátula. O adesivo foi aplicado uniformemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. O excesso de adesivo nas extremidades de colagem foi cuidadosamente retirado para não influenciar nos

resultados dos ensaios. O procedimento de colagem foi realizado em temperatura ambiente. As Figuras 6.3 e 6.4 mostram o dispositivo desenvolvido para garantir que a geometria da junta colada fosse sempre a mesma em todos os corpos de prova.

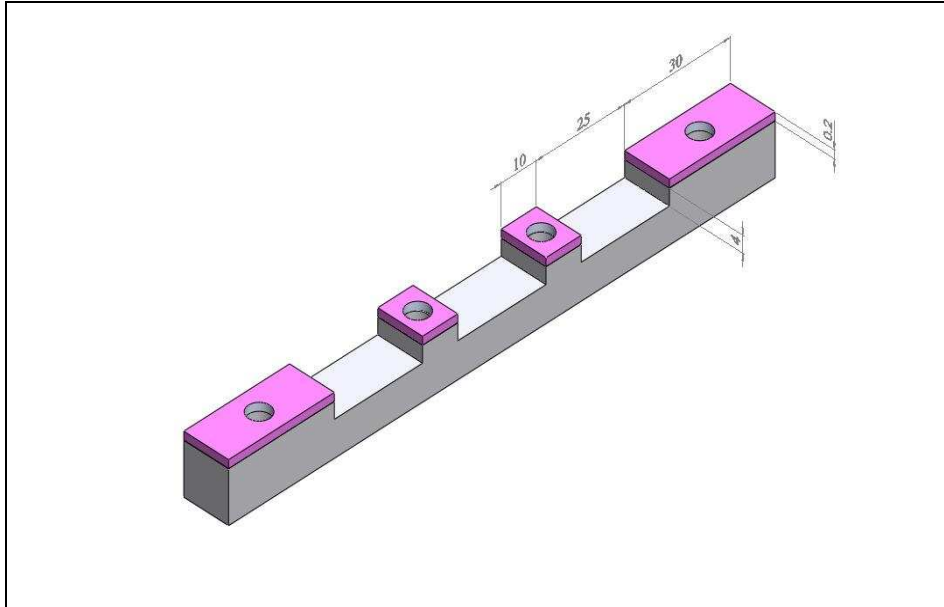


Figura 6.3 - Modelo de dispositivo de colagem com uma fita adesiva de 0,2mm

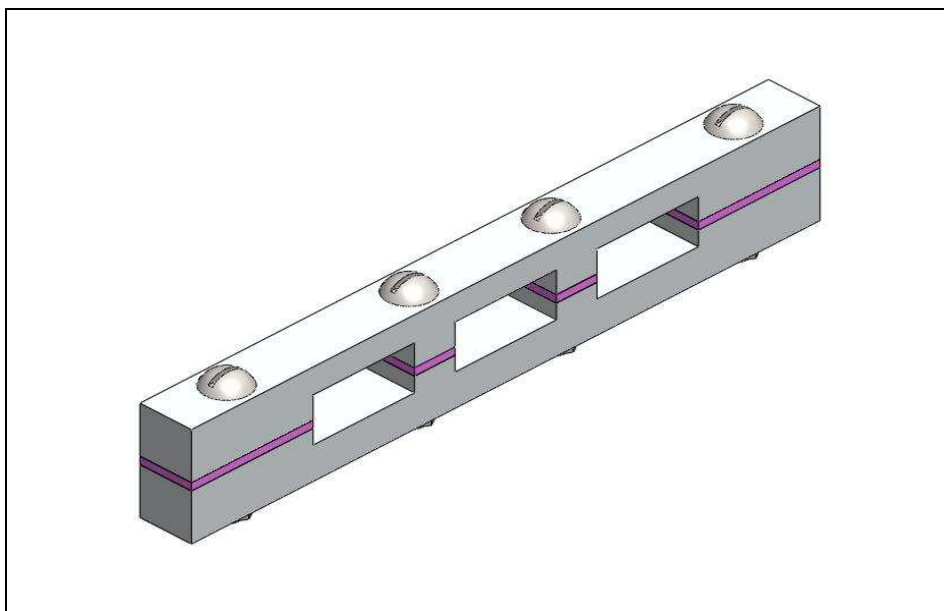


Figura 6.4 - Modelo de dispositivo de colagem

Para garantir essa espessura da camada de cola foi usada uma fita adesiva com 0,2 mm de espessura. A Figura 6.5 mostra os corpos de prova montados no dispositivo.



Figura 6.5 - Corpos de prova montados no dispositivo

Depois de feita a colagem, os corpos de prova foram submetidos a um regime de cura feita no forno JUNG do Laboratório de Solidificação Rápida. A taxa de aquecimento usada foi de 5°C por minuto. Essa baixa taxa de aquecimento foi estabelecida para garantir que a temperatura fosse atingida de maneira uniforme em toda junta colada. A Figura 6.6 mostra exemplos de corpos de prova prontos para o ensaio.



Figura 6.6 - Corpos de prova colados

## 6.6 ENSAIOS REALIZADOS

Para garantir a representatividade dos resultados obtidos, foram feitos dois ensaios para cada tipo de adesivo. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios Shimadzu do Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB. A velocidade de ensaio empregada foi

de 1mm/min. A Figura 6.7 mostra a montagem de um ensaio de cisalhamento(modelo Single-lap).

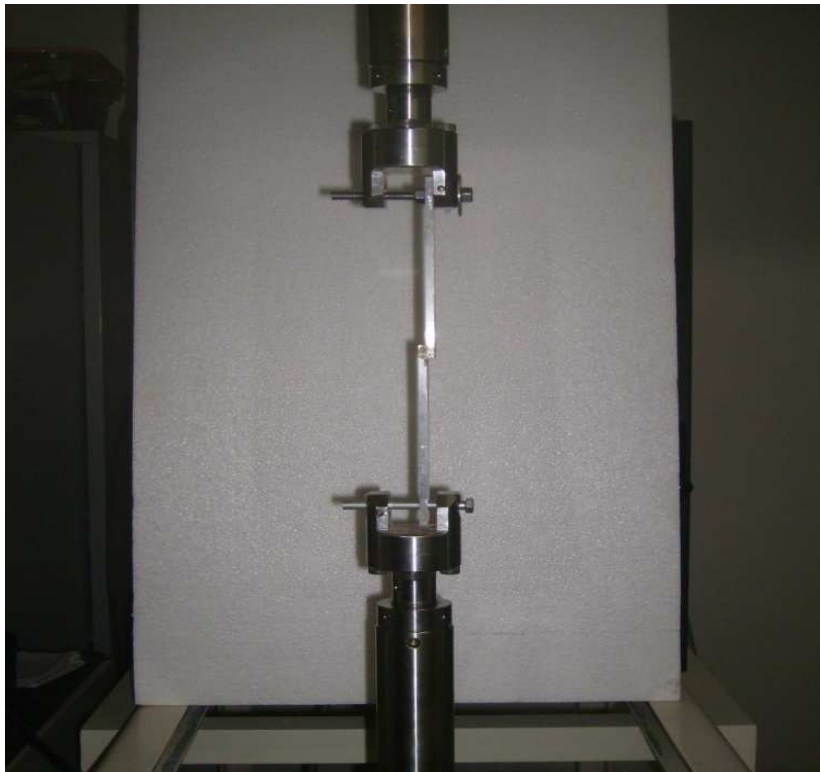


Figura 6.7 - Montagem do ensaio em juntas de cisalhamento

A Figura 6.8 mostra uma das curvas obtidas durante os ensaios, para uma colagem feita com adesivo metacaulinita. Pode-se perceber que a tensão de ruptura da junta é bem mais nítida nesse tipo de ensaio do que nos ensaios MMF. Isto porque, com a falência da colagem, as duas placas antes coladas se separam definitivamente. Isso não ocorre num ensaio de propagação de fissura porque a separação nesse caso se dá à medida que a fissura na interface colada aumenta.

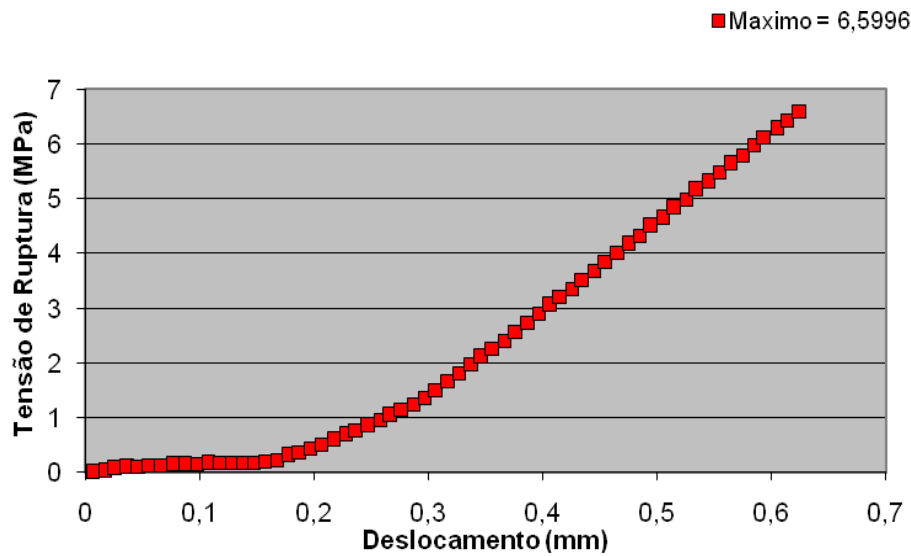


Figura 6.8 - Resultado do ensaio em juntas de cisalhamento para o adesivo solo calcinado

A Tabela 6.4 mostra as tensões de rupturas obtidas nos ensaios de cisalhamento (modelo Single-lap), para todos os adesivos a base de metacaulinita estudados.

Tabela 6.4 – Tensão de ruptura

		MK10	MK09	MK08	MK07	MK06	MK05
<b>Tensão de Ruptura</b>	<b>CP1 em MPa</b>	2,81	1,47	3,74	1,95	3,39	3,20
	<b>CP2 em MPa</b>	5,25	2,85	2,04	2,62	4,64	4,67
		MK04	MK03	MK02	MK01	MK00	
<b>Tensão de Ruptura</b>	<b>CP1 em MPa</b>	3,10	2,34	5,89	3,04	5,57	
	<b>CP2 em MPa</b>	4,38	3,42	3,33	5,28	3,71	

A tabela 6.5 mostra as Tensões de rupturas obtidas nos ensaios de cisalhamento (modelo Single-lap joint), para todos os adesivos à base de solo calcinado estudados.

Tabela 6.5 –Tensão de ruptura

		SC10	SC09	SC08	SC07	SC06	SC05
<b>Tensão de Ruptura</b>	<b>CP1 em MPa</b>	4,64	3,2	3,04	4,45	5,54	4,16
	<b>CP2 em MPa</b>	4,61	5,47	5,50	6,02	6,46	4,8
		SC04	SC03	SC02	SC01	SC00	
<b>Tensão de Ruptura</b>	<b>CP1 em MPa</b>	5,25	6,60	4,61	2,34	4,49	
	<b>CP2 em MPa</b>	5,00	6,40	4,00	2,72	3,49	

O gráfico da Figura 6.9 mostra uma comparação com os melhores resultados obtidos para adesivos feitos com precursor metacaulinita (MK).

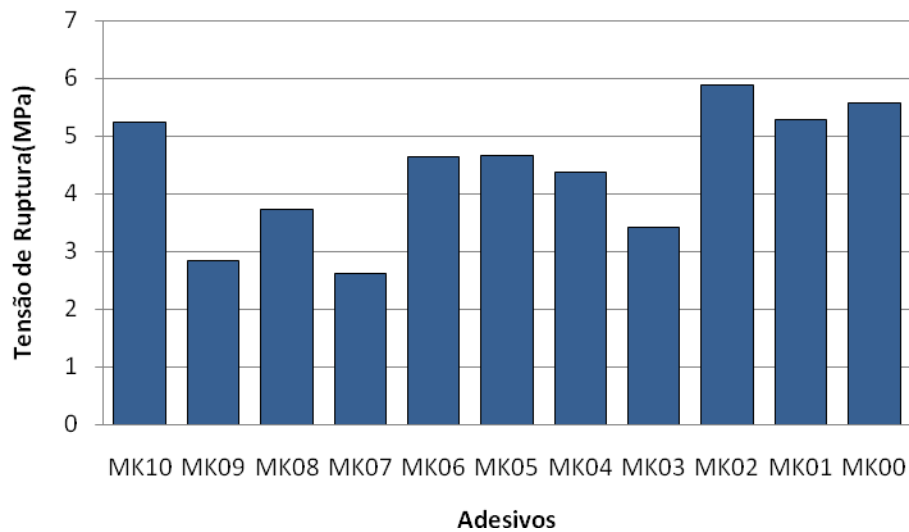


Figura 6.9 - Gráfico comparativo para adesivos do tipo metacaulinita(MK)

O gráfico da Figura 6.10 mostra uma comparação com melhores resultados obtidos para adesivos feitos com precursor solo calcinado (SC).

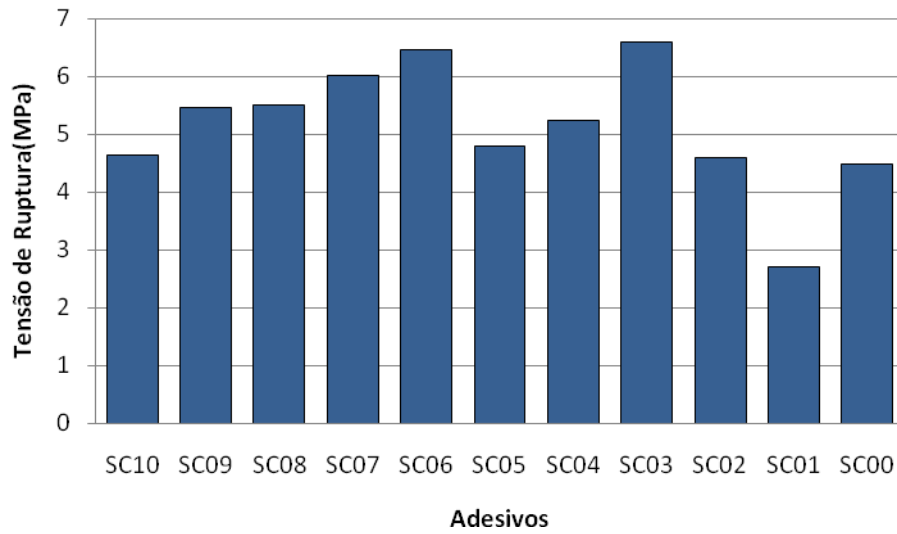


Figura 6.10 - Gráfico comparativo para adesivos do tipo solo calcinado(SC)

O gráfico da Figura 6.11 mostra uma comparação com melhores resultados obtidos para adesivos alcalinamente ativados e a resina epóxi compound.

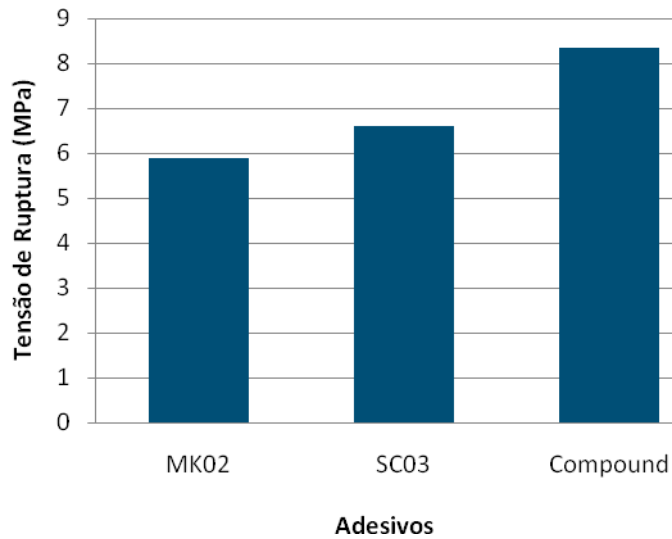


Figura 6.11 - Gráfico comparativo com o adesivo comercial

## 6.7 CONCLUSÃO

Nesse capítulo foram mostrados os procedimentos e os resultados obtidos nos ensaios em juntas de cisalhamento (modelo *Single-Lap*). A escolha desse tipo de ensaio mostrou-se mais coerente, pois os resultados puderam ser mais facilmente analisados, com uma maior nitidez no que se refere à tensão de ruptura do que os ensaios do tipo MMF. A próprio processo de colagem foi melhor controlado aqui, pois foi utilizado um dispositivo de colagem desenvolvido especialmente para esse tipo de corpo de prova.

Os corpos de prova foram colados com adesivos alcalinamente ativados formulados com os mesmos precursores usados no capítulo anterior, porém fazendo variar a proporção entre os ativadores de 10 em 10%. Ao todo, vinte e duas formulações (onze para cada precursor) foram investigadas, fazendo variar a razão entre o Silicato de Potássio e o Silicato de Sódio.

Os resultados mostraram que, entre os adesivos feitos a partir da metacaulinita, aquele que mostrou o melhor desempenho ao cisalhamento foi o que tinha 20% de silicato de potássio (MK02). As formulações com 100% de um ou de outro silicato mostraram um desempenho ao cisalhamento similar ao do adesivo MK02. Com um desempenho ao cisalhamento ligeiramente menor, aparecem os adesivos com composições próximas ao 50% de cada silicato. Os piores resultados foram encontrados para adesivos com formulação onde o silicato de potássio prevalece sobre o silicato de sódio. De uma maneira geral, pôde-se concluir que o uso dos silicatos em separado pode ser uma boa opção, mas no caso de misturas entre eles a porcentagem de silicato de potássio não deve ultrapassar os 20%.

Entre os adesivos feitos a partir do solo calcinado, o melhor desempenho a resistência ao cisalhamento foi daquele que tinha 30% de silicato de potássio (SC03). As formulações com 100% de um ou de outro silicato mostraram um resistência ao cisalhamento inferior a quase todas as outras. O pior desempenho resistência ao cisalhamento, no entanto ficou com aquela que tinha 10% de silicato de potássio (SC01). Ao contrário do que foi observado para adesivos cujo precursor foi a metacaulinita, aqui que as combinações entre os dois tipos de silicato devem ser utilizadas, pois são geralmente mais favoráveis a boa colagem.

Na comparação com os resultados obtidos com corpos de prova colados com o adesivo Compound, pôde-se observar que este ainda é superior aos demais. Porém, o

adesivo MK02 chegou a 70% da resistência ao cisalhamento obtida com o epóxi comercial e o adesivo SC03 chegou a 80% dela. Vale lembrar que esse excelente desempenho a resistência ao cisalhamento foi conseguido com adesivos com apenas 24 hora de cura. A perspectiva é de que os resultados se aproximem ainda mais da resina comercial com o passar do tempo, pois há uma melhor organização dos elementos na cadeia geopolimérica e conseqüentemente uma melhor estabilidade estrutural. E com o uso de misturador industrial que me possam garantir a velocidade e o tempo de mistura, fator esse de grande influência na aderência de juntas coladas.

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A grande motivação deste trabalho foi contribuir para o avanço da colagem como técnica de união, tendo como foco principal o desenvolvimento de novos adesivos. Os geopolímeros foram apresentados como sendo um material que apresenta propriedades térmicas e mecânicas excepcionais, mas que ainda não tiveram as suas propriedades adesivas devidamente estudadas.

Dentro do universo de formulações possíveis para adesivos obtidos por ativação alcalina a opção feita nesse trabalho foi pela investigação de dois materiais precursores e também da relação entre dois ativadores (silicato de sódio e silicato de potássio). A influência da temperatura de cura e do tempo pós-cura não fez parte da presente investigação, sendo fixada a cura a 55°C durante 24 horas para todas as formulações dos adesivos. A importância das condições de cura no desempenho do adesivo não deve, no entanto, ser desprezadas e será mais oportunamente abordada em um trabalho mais extenso.

A aderência obtida usando esse tipo de adesivo foi testada para barras de alumínio nos ensaios do tipo modo misto de fratura(MMF) e cisalhamento(modelo Single-Lap). Primeiramente, nos ensaios de propagação de fissura em modo misto, foram usadas oito formulações de adesivos (quatro para cada precursor), fazendo variar a razão entre os ativadores silicato de potássio e silicato de sódio. Os resultados mostraram que, entre os adesivos feitos a partir do metacaulinita, apenas aquele que tinha 60% de silicato de potássio teve um desempenho à resistência mecânica comparativamente muito baixo. Nas outras formulações os resultados foram bastante próximos. Entre os adesivos feitos a partir do solo calcinado, o melhor desempenho à resistência mecânica foi daquele que tinha 100% de silicato de sódio e as demais composições apresentaram resultados semelhantes.

A comparação com os resultados obtidos com um epóxi comercial mostrou que esta é bastante superior aos aqui formulados. Sendo que o adesivo SC00 demonstrou uma resistência mecânica que chega a 50% daquela obtida com o adesivo epóxi Compound.

No que se refere ao estudo da influência das razões entre os silicatos ativadores, os resultados até aqui obtidos no ensaio MMF não puderam ser conclusivos. Uma nova série de ensaios com adesivos onde a porcentagem de silicato de potássio variava de 10 em 10% em relação à de silicato de sódio foi necessária. Foram investigadas, portanto, vinte e duas formulações, sendo onze para cada precursor.

Para essa segunda série de ensaios optou-se por utilizar ensaios de cisalhamento puro (modelo *Single-Lap*). A escolha desse tipo de ensaio mostrou-se mais coerente, pois os resultados puderam ser mais facilmente analisados, com uma maior nitidez no que se refere à tensão de ruptura do que os ensaios em modo misto. A fim de melhor controlar o processo de colagem foi desenvolvido um dispositivo para corpos de prova.

Os resultados mostraram que, entre os adesivos feitos a partir do metacaulinita, aquele que mostrou o melhor desempenho à resistência mecânica foi o que tinha 20% de silicato de potássio (MK02). As formulações com 100% de um ou de outro silicato mostraram um desempenho à resistência mecânica similar ao do adesivo MK02. De uma maneira geral, pôde-se concluir que o uso dos silicatos em separado pode ser uma boa opção, mas no caso de misturas entre eles a porcentagem de silicato de potássio não deve ultrapassar os 20%.

Entre os adesivos feitos a partir do solo calcinado, o melhor desempenho à resistência mecânica foi daquele que tinha 30% de silicato de potássio (SC03). As formulações com 100% de um ou de outro silicato mostraram um desempenho à resistência mecânica inferior, indicando que as combinações entre os dois tipos de silicato podem e devem ser utilizadas. Esse resultado marca uma diferença bastante interessante em relação ao que foi observado para adesivos cujo precursor foi a metacaulinita, onde o efeito da mistura de silicatos foi pouco expressivo.

Na comparação com os resultados obtidos com corpos de prova colados com compound o resultado foi bastante satisfatório. Ainda que este último tenha sido superior aos demais, o adesivo MK02 chegou a 70% da resistência mecânica obtida com o epóxi comercial e o adesivo SC03 chegou a 80% dela. A continuação desse trabalho com a utilização de corpos de prova com um tempo de cura maior que 24 horas poderá apresentar

resultados ainda melhores. Essa investigação se dará certamente durante o doutorado que se inicia na seqüência dessa dissertação.

No que se refere ao potencial de uso dos adesivos formulados aqui, os resultados obtidos em cisalhamento são promissores no sentido de que a maioria das juntas coladas trabalha com esse tipo de sollicitação e não no modo de abertura (presente no ensaio MMF).

Várias formulações foram testadas para adesivos alcalinamente ativados. A influência do tipo de precursor foi mostrada na comparação entre os melhores resultados de cada um deles e a Compound, onde foi visto que os adesivos feitos com solo calcinado tiveram vantagem sobre os obtidos com metacaulinita. A influência das misturas entre os silicatos ativadores foi mostrada para cada tipo de adesivo. Para os adesivos a base de metacaulinita foi visto que a mistura não precisa ser necessariamente feita, enquanto que os adesivos à base de solo calcinado tiveram um ganho de resistência mecânica com a mistura dos ativadores. Pode-se, portanto, afirmar que os objetivos iniciais desse trabalho foram plenamente alcançados e a pesquisa aqui realizada representa mais um passo no desenvolvimento dos adesivos alcalinamente ativados.

## CAPÍTULO VII

### REFERÊNCIAS

- 1 ALBAT, A.M.; ROMILY, D.P. A Direct Linear-Elastic Analysis of Double Symmetric Bonded joints And reinforcements. **Composites Science and Technology**, v.59, p.1127-1137, 1999.
- 2 ALLEN, K.W. Some Reflections on Contemporary views of Theories of Adhesion. **Int. J. Adhesion and Adhesives**, v.13, p.67-71, 1993.
- 3 AMBROISE, J.; MURAT, M.; PERA, J. Hydration reaction and hardning of calcined clays and related minerals. Experimental condition for strength improvement on metakaolinite minicylinders. **Concrete Cement Research**. v. 15, n. 188, p. 83-88, 1985.
- 4 AMUM, P.V. **Adhesives Sticking Around for Moderate Growth**. Disponível em:<http://www.findarticles.com/of-o/mofup/24-258/683238/27print.jttml>>acesso em:10/ago/2008.
- 5 UNITED STATES. ASTM D1002-01, Standard Method of Test for Strenght Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading (metal-to-metal).
- 6 BALANÇO Mineral Brasileiro. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galleriadodocumento/balancemineral2001/caulim.pdf>>,acesso em: 24 jan. 2008.
- 7 BARBOSA, V.F.F. **Síntese e caracterização de polissialatos**. 1999. 150f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais)-Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- 8 BARBOSA, V.F.F.; MACKENZIE, K.J.D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n.4, p.309–317, 2000.

- 9 BERRY, N. G. **Avaliação da Influência de Defeitos Sobre o Comportamento de Compósitos Unidos por Adesão**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- 10 BOGDANOVICH, A. E.; KIZHAKKETHARA, I. Three-dimensional finite element analysis of double-lap composite adhesive bonded joint using submodeling approach. **Composites Part. B: Engineering**, v.30, p.537-551,1999. Disponível em: [www.biblioteca.ufpb.br/comut.htm](http://www.biblioteca.ufpb.br/comut.htm) acesso em: 22 jun. 2008.
- 11 BOROFF, E.M ; WAKE, W.C. At forty cometh understanding: A review of some basics of adhesion over the past four decades. **Trans. Inst. Rubber Industry**, v.25, p.199-210, 1949.
- 12 CHENG, T.W.; CHIU, J.P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. **Minerals Engineering**, v.16, n.3, p. 205-210, 2003.
- 13 COCKRELL,C.F. et al. Potential for recovering unreacted lime from limestone-modified fly ash by agglomerate, **Coal Res. Bur.**, Morgantown, WV,USA: West Virginia Univ., p.267, 1970.
- 14 COGNARD, P. **Adhesives and Sealants Handbook**, Paris: Versailles, 2005.
- 15 COTTER J.L.; HOCKNEY, M.G.D .Metal joining with adhesives. **International Metallurgical Reviews**, v. 19 ,n.183, p.103-115, 1974.
- 16 CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v.84, p. 2048–2054, 2005.
- 17 CRITCHLOW, G.W. Review of Surface Pretreatments for Aluminium Alloys, **Int. Journal Adhesion and Adhesives**, v.15, p.61-71, 1996.
- 18 D`ALMEIDA, J.R.M. **Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliméricos Decorrentes da Variação das Características Físicas e Processamento da Matriz**. 1994. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)-COPPE,UFRJ, Rio de Janeiro.
- 19 Da SILVA, A.H.M.F.T. **Proposta de um Critério de Resistência para Juntas Metálicas Coladas**. 2007. Dissertação(Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.
- 20 DANTAS R.R. **Relatório de estágio supervisionado na CAULISA, Indústria de Caulim – S/A**. Campina Grande: Indústria de Caulim, 1983.

- 21 DANTAS, E.S.K. **Introdução à Absorção Atômica**. São Paulo: IPEN, 1995. Curso IPEN.
- 22 DAVIDOVITS J. Method for bonding fiber reinforcement on concrete and steel structures and resultant products. In: US **Patent** 5.925.449 ,1999. 20 Jul 1999.
- 23 DAVIDOVITS, J. Ancient and modern concretes: What is the real difference? **Concrete International**, v. 9, n. 12, p. 23-35, Dez. 1987.
- 24 DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**,v.37, p. 1633,1991.
- 25 DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. In: PROCEEDINGS FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALINE CEMENTS AND CONCRETES, 1994, Ukraine. p.131
- 26 DAVIDOVITS, J. Synthesis of new high-temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites. In: ANNUAL PACIFIC TECHNOLOGY CONFERENCE THECNICAL DISPLAYS, v. 4, p. 151-154, 1979.
- 27 DE BARROS, S. **Modèle d'interface pour la simulation du comportement des assemblages collés**. 2005. Tése (Doutorado em Engenharia Mecânica)-Universidade de Vesailles, França.
- 28 DE BARROS, S. Comportamento de placas coladas em ensaios mecânicos. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 4, 2006, Recife. Recife: UFPE, 2006.
- 29 DREVER, J.I. **The geochemistry of natural waters**. Surface and Ground Water Environments. 3. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1997.p 420-421.
- 30 DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal Material Science**, v.42, p.2917–2933, 2007.
- 31 DUXSON P. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloid Surf A**, v.269, p.47-58, 2005.
- 32 DUXSON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers**. 2006. Thesis (Doctor of Philosophy in Engineering)-Department of Chemical and Biomolecular Engineering, the University of Melbourne.

- 33 FALCÃO, G. F.; PAIVA, P.R.P. **Modificação Química do Caulim pelo Método de Intercalação**. 2004, Disponível em: <http://www.cetem.gov.br.pdf>, Acesso em 23 abr. 2008.
- 34 GOMES K.C. **Potencial de Ativação Alcalina de Materiais Residuais Aluminossilicosos no Desenvolvimento de Matrizes Cimentícias**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- 35 GOMES, K.C. et al. Ativação Alcalina de Resíduos de Caulim In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NON-CONVENTIONAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES: Ecological Materials and Technologies for Sustainable Building, 2007, Macieó:NOCMAT, 2007. (2000a).
- 36 GOMES, K.C. et al. Geopolymer Bonded Steel Plates. ETDCM8- SEMINAR ON EXPERIMENTAL TECHNIQUES AND DESIGN IN COMPOSITE MATERIALS, 8, 2007, Sant'Elmo. Beach Hotel. (2000b).
- 37 GONÇALVES, M.A.;VASCONCELOS, W.L. Análise Estrutural de uma Caulinita de Santa Bárbara. Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44, 2000, São Pedro. Anais... São Pedro: [s.n.], 2000.
- 38 GRANIZO, M.L.;BLANCO-VARELA, M.T; AND PALOMO, A., Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction. **J.of the American Ceramic Society**., v.85, n.1, p. 225-231, 2002.
- 39 GREUTER, F.; STRUMPLER, R. Microvaristors: Functional filler for novel Electroceramic composite. **Composite material**. In: U.S. **Patent** 5.858.533 (1999). 12 Jan 1999.
- 40 GRIM, R.E. **Clay Mineralogy**. New York: Mc Graw-Hill, New, p.596,1968.
- 41 HARITOS, G.K., et al., Mesomechanics The Microstructure Mechanics Connection, **Int. J. Solids Structure**, v. 24, n.11, p-1081-1090, 1988.
- 42 HIGGINS, A. Adhesives Bonding aircraft Structures. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.20, n.5, p.367-376, 2000.
- 43 JANGBLAD, D. Prediction of the failure loads of adhesive single lap joints using a fracture mechanics evaluation technique. In: Verchery G.; Cardon A.H. (Ed.), **Mechanical behavoir of adhesive joints**. Paris: Plularis, 1987, p. 293-306.
- 44 KAKALI, G. et. al. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**,v.20, n.73, 2001.

- 45 KINLOCH, A. J. **Adhesion and Adhesives Science and Technology**. [S.l.]: Chapman and Hall, 1986.
- 46 KINLOCH, A. J. **Adhesion and Adhesives**. New York: Chapman and Hall, 1987.
- 47 KINLOCH, A. J. Review: The Science of Adhesion. Part 1: Surface and Interfacial Aspects, **J. Materials Science**, v.15, p.2141-2166, 1980.
- 48 KRIVEN, W.M., GORDON, M.; BELL, J.L. Geopolymers: Nanoparticulate, nanoporous ceramics made under ambient conditions. In: PROC. ANNUAL MEETING OF THE MICROSCOPY SOCIETY OF AMERICA, 62, 2004 Savannah. Savannah: Microscopy Society of America, 2004.
- 49 KRIVENKO, P.V. Alkaline cements. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALINE CEMENTS AND CONCRETES, 1994, Ukraine.
- 50 LADEVÈZE, P. et al. **A computational damage mechanics approach for laminates**: identification and comparison with experimental results. **DAMAGE MECHANICS IN ENGINEERING MATERIALS**. [S.l.]: Elsevier, 1998, p.481-500.
- 51 LATELLA B.A. et al. Adhesion of glass to steel using a geopolymer. **J. Mater Sci**, v.41, p. 1261–1264, 2006.
- 52 LAURENT, V.; PAILLET, D. Coating composition for carbon-containing products and said coating. In: U.S. **Patent** 5.851.677, 1998. 22 dez. 1998.
- 53 LI, GANG; LEE-SULLIVAN, P.; THRING, R. W. Nonlinear finite element analysis of stress and strain distributions across the adhesive thickness in composite single-lap joints. **Composite Structures**, v.46, p. 395-403, 1999.
- 54 LOCTITE CORPORATION, **Loctite Worldwide Desing Handbook**, Loctite North America, 1997.
- 55 LUZ, A.B.; CHAVES, A.P , **Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria do papel**, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000.
- 56 LYON, R. E et al Fire resistant aluminosilicate composites. **Fire and Materials**, v. 21, n. 67, 1997.

- 57 MARINHO, E.P. **Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- 58 METACAULIM DO BRASIL, **Informações técnicas**- Metacaulim. Disponível em <http://www.metacaulim.com.br>, Acesso em: 22 abr. 2006.
- 59 OLIVEIRA, M. P. **Estudo do Caulim Calcinado do Estado da Paraíba como material de Substituição Parcial do Cimento Portland**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- 60 PACKHAM, D.E; BRIGHT, K.; MALPASS, B.W. Mechanical Factors in the Adhesion of Polyethylene to Aluminium. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.18, p. 3237-3247, 1974.
- 61 PALOMO, A. et al. Alkaline activacion of fly ashes. A NMR study of the reaction products. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.87, n.6 p.1141-1145, 2004.
- 62 PALOMO, A.; DE LA FUENTE, J.I.L. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes - Part I. Stabilization of boron. **Cement and Concrete Research**, v.33, n.2, p.281-288. 2003.
- 63 PALOMO, A.; GLASSER, F.P. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. **British Ceramic Transactions and Journal**, v.4, n.91, p.107-112,1992).
- 64 PALOMO, A. et al. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v.7, n.29, p.997-1004,1999b.
- 65 PANDEY, P. C.; SHANKARAGOUDA, H.; SINGH, A. K.R., Nonlinear analysis of adhesively bonded lap joints considering viscoplasticity in adhesives. **Composites & Structures**, v. 70, p. 387-413, 1999.
- 66 PERA, J.; AMBROISE, J.; MESSI, A. Pozzolanic activity of calcined laterite. **Silicate Industry**. v. 63, n. 7-8, p. 107-111,1987.
- 67 PINHEIRO, M.J. Q. **Um Modelo Mecânico Macroscópico Simplificado de Dano para Juntas de Topo Coladas**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.

- 68 ROLIM, H.O. **Potencial de uso agrícola do rejeito de caulim**. 2003. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, Areia.
- 69 ROWLES, M.; O'CONNOR, B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. **Journal of Materials Chemistry**, v.13,n.5,p.1161-1165, 2003.
- 70 ROY, D. M. Alkali-activated cements opportunities and challenges. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 249-254, 1999.
- 71 SABIR B.B., WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, p.441-454, 2001.
- 72 SAMPAIO, E.M. **Um Modelo de Dano em Juntas Coladas**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)-COPPE,UFRJ, Rio de Janeiro.
- 73 SAMPAIO, E.M. **Aderência de Juntas Metálicas de Cisalhamento Coladas com Adesivos Epóxis de Baixa e Alta Viscosidade**. In:CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS, 17, 2006, Curitiba.Curitiba:UFPR,2006, p.8893-8904, 2006.
- 74 SAMPAIO, E.M; Influência do Tratamento Superficial na Resistência Mecânica de Juntas de Cisalhamento coladas. In:CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 4, 2006, Recife. Recife: UFPE, 2006.
- 75 SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de argilas**, 2. ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1992.
- 76 SHIELDS, J. Adhesives Bonding. Oxford: university Press, 1974.
- 77 SOUSA, J.B.M. **Ocorrência, distribuição e variabilidade granulométrica da argila caulim nos pegmatitos das regiões do equador-RN e Junco do Seridó-PB**.1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas)-CCT, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.
- 78 SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2 Ed.,São Paulo: Edgard Blucher, 1992.
- 79 TOLLIER, L.; AATILLA AH, M. **Etude De La Tenue En Service Des Assemblages Colles Appliquee A La Structure Automobile**. Paris:[s.n], 2005.
- 80 TORRES, S.M. **Concreções lateríticas como material de substituição do cimento**: Estudo de algumas propriedades mecânicas e caracterização por difração

de raios-x, análise térmica diferencial e termogravimétrica. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

- 81 VAIDYA, Uday K. et al. Experimental-numerical studies of transverse impact response of adhesively structures. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.26, p.184-198, 2006.
- 82 VALERO, G., Preparing for Liftoff. **Adhesives Age**, v. 42, 1999.
- 83 VAN JAARSVELD, J.G.S.; VAN DEVENTER, J.S.J.; LUKEY, G.C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v.89, p. 63–73, 2002.
- 84 VAN JAARSVELD, J.G.S.; VAN DEVENTER, J.S.J.; LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theoria and Applications. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 7, p. 659 – 667. 1997.
- 85 VILJOEM, H. J.; JOOSTER, B.R. Piezoelectric sensors/actuators for use in refractory environments. In: U.S. **Patent** 6.057.628 ,2000. 02 Maio 2000.
- 86 WENG, L.; SAGOA-CRENTSIL, BROWN, T.; SONG, S., Effects of aluminates on the formation of geopolymer. **Mater. Sci. Eng. B**, v.8, p. 117-163, 2005.
- 87 XU, H.; VAN DEVENTER, J.S.J. Ab Initio study of dissolution reactions of five-membered aluminosilicato framework rings. **International Journal of quant. Chemistry**, v.96, n.4, p. 365-373, 2004.