

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-graduação em Engenharia Química**

**FELIPE DA SILVA MEDEIROS**

**Revestimentos de nanocompósitos de *fusion-bonded epoxy* com óxido de grafeno reduzido em aço carbono: Análises tribológicas e eletroquímicas**

**Belo Horizonte**  
**2020**

Felipe da Silva Medeiros

**Revestimentos de nanocompósitos de *fusion-bonded epoxy* com óxido de grafeno reduzido em aço carbono: Análises tribológicas e eletroquímicas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

**Belo Horizonte  
2020**

M488r	<p>Medeiros, Felipe da Silva.  Revestimentos de nanocompósitos de fusion-bonded epoxy com óxido de grafeno reduzido em aço carbono [recurso eletrônico] : análises tribológicas e eletroquímicas / Felipe da Silva Medeiros. - 2020.  1 recurso online (138 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Glaura Goulart Silva.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexo: f. 138.</p> <p>Bibliografia: f. 128-137.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Nanomateriais - Teses.  3. Carbono - Teses. 4. Óxido de grafeno - Teses. 5. Espectroscopia de impedância - Teses. I. Silva, Glaura Goulart. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0(043)</p>
-------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ATA DA 274ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Às quatorze horas do dia 31 de julho de 2020, por videoconferência, foi dado início à defesa de dissertação de Mestrado do aluno **Felipe da Silva Medeiros**, intitulada: **“Revestimentos de nanocompósitos de fusion-bonded epoxy com óxido de grafeno reduzido em aço carbono: análises tribológicas e eletroquímicas”**. A Banca Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges Houmard (DEMC/UFMG), Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins (DEQ/UFMG) e Profa. Dra. Glaura Goulart Silva (DQ/UFMG), Orientadora. Após a apresentação do trabalho pelo mestrando, a professora orientadora, Presidente da sessão, passou a palavra aos membros da banca para que procedessem aos comentários e à arguição do aluno. Terminada essa etapa, os examinadores se reuniram sem a presença do aluno para deliberação e expedição do resultado final. A dissertação foi **APROVADA** pelos membros da banca e o resultado final foi comunicado publicamente ao aluno. Para fazer jus ao título de Mestre em Engenharia Química, a versão final da dissertação, devidamente conferida pela orientadora, deverá ser entregue na Secretaria do PPGEQ dentro do prazo de 60 (sessenta) dias, a partir da data da defesa, de acordo com o previsto no Regulamento do Programa, art. 56, § 2º. Após a entrega do exemplar definitivo, o resultado será homologado pelo Colegiado do Programa, conferindo título de validade nacional ao aprovado. Nada mais havendo a tratar, a Presidente encerrou a sessão, da qual foi lavrada a presente ata que será assinada pelos membros da Banca Examinadora. Belo Horizonte, 31 de julho de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Glaura Goulart Silva, Professora do Magistério Superior**, em 01/08/2020, às 12:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 03/08/2020, às 08:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manuel Noel Paul Georges Houmard, Servidor(a)**, em 03/08/2020, às 15:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0185033** e o código CRC **06E4994C**.

## RESUMO

Neste trabalho foi avaliado a influência da adição do óxido de grafeno reduzido (RGO) a matriz epóxi do tipo *Fusion-Bonded Epoxy* (FBE). As análises de termogravimetria (TG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram usadas para caracterização dos materiais de partida. Misturas do sistema FBE + RGO em pós foram produzidas nas concentrações de 0,1; 0,3; 0,5; e 1,0 % m/m, em um moinho planetário de bolas. As misturas foram depositadas sobre chapas de aço carbono. As chapas foram aquecidas em estufa a 204°C e o material depositado passou pelo processo de fusão, adesão e cura sobre o substrato de aço. A cura do material foi avaliada e confirmada através da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), conforme as normas de referência ISO 21809-1 e CSA Z245.20, com temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) de aproximadamente 112 °C. A microscopia óptica (MO) foi utilizada para verificar a presença de aglomerados nos revestimentos aplicados sobre o metal indicando que o tamanho médio de aglomerados se encontrava em torno de 5 a 15 µm de diâmetro. Os revestimentos aplicados foram caracterizados frente a testes de aderência e de imersão a quente indicando que a adição do RGO melhora a aderência do compósito ao metal, com aumentos de 95% e 104% para os compósitos com 0,5% m/m de óxido de grafeno reduzido via redução e expansão térmica em forno microondas (RGO-ET) e 1,0% m/m de óxido de grafeno reduzido via redução térmica em estufa (RGO-RT), respectivamente. Testes de abrasão foram aplicados aos revestimentos obtendo redução do desgaste de 7% e 11% para os compósitos com 0,3% m/m de RGO-RT e 0,5% m/m de RGO-ET, respectivamente. Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), realizados nos revestimentos de FBE com introdução de um defeito feito com broca, caracterizaram eletroquimicamente a interface metal-revestimento durante 21 dias em solução salina 3,5% m/m de NaCl. A EIE mostrou melhoria na proteção contra corrosão para os nanocompósitos de FBE/RGO devido ao mecanismo de barreira promovido pela inserção da nanocarga.

**Palavras-chave:** *Fusion-Bonded Epoxy*; nanomateriais de carbono; óxido de grafeno reduzido; análises tribológicas; espectroscopia de impedância eletroquímica.

## ABSTRACT

In this work, the influence of the addition of reduced graphene oxide (RGO) to the *Fusion-Bonded Epoxy* (FBE) matrix was evaluated. The analyzes of thermogravimetry (TG), spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FTIR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the starting materials. Mixtures of the FBE + RGO system in powders were produced in concentrations of 0.1; 0.3; 0.5; and 1.0% w / w, in a planetary ball mill. The plates were heated in an oven at 204 ° C and the deposited material went through the process of fusion, adhesion and curing on the steel substrate. The curing of the material was evaluated and confirmed through the analysis of differential exploratory calorimetry (DSC), according to the reference standards ISO 21809-1 and CSA Z245.20, with a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of approximately 112 ° C. Optical microscopy (OM) was used to verify the presence of agglomerates in the coatings applied on the metal, indicating that the average size of agglomerates was around 5 to 15 μm in diameter. The applied coatings were characterized against adherence and hot immersion tests indicating that the addition of RGO improves the composite's adhesion to the metal, with increases of 95% and 104% for the composites with 0.5% w / w oxide reduced graphene via thermal reduction and expansion in a microwave oven (RGO-ET) and 1.0% w / w reduced graphene oxide via thermal reduction in an oven (RGO-RT), respectively. Abrasion tests were applied to the coatings, obtaining wear reduction of 7% and 11% for composites with 0.3% w / w RGO-RT and 0.5% w / w RGO-ET, respectively. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE) tests, performed on FBE coatings with the introduction of a drill defect, electrochemically characterized the metal-coating interface for 21 days in saline solution 3.5% w / w NaCl. The EIE showed improvement in corrosion protection for FBE / RGO nanocomposites due to the barrier mechanism promoted by the insertion of the nanocharge.

**Keywords:** *Fusion-Bonded Epoxy*; carbon nanomaterials; reduced graphene oxide; tribological analyzes; electrochemical impedance spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Tubo de aço sem corrosão (esquerda) e com corrosão (direita) .....	21
<b>Figura 2</b> - tubo sem revestimento interno e com incrustações (esquerda) e com revestimento interno sem incrustações (direita) .....	24
<b>Figura 3</b> - Grupo Epóxi .....	25
<b>Figura 4</b> - Éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA) .....	26
<b>Figura 5</b> - Fenol epóxi tiponovolac .....	27
<b>Figura 6</b> - Epóxi bromado do bisfenol A .....	27
<b>Figura 7</b> - Formação do DGEBA por reação de condensação do bisfenol A com a epicloridrina .....	27
<b>Figura 8</b> - Dietilenodiamina (DETA) e Trietilenotetramina (TETA) .....	28
<b>Figura 9</b> - Isoforodiamina (IPD) e N-aminoetilpiperazina (AEP) .....	28
<b>Figura 10</b> - Diaminofenilsulfona (DDS) e m-feilenodiamina (MPDA) .....	28
<b>Figura 11</b> - Reação de obtenção da dicianodiamida (DCD) .....	29
<b>Figura 12</b> - Revestimento interno e externo de tubos de aço com resina FBE .....	30
<b>Figura 13</b> - Campos de aplicação de tubos resvetidos com FBE .....	30
<b>Figura 14</b> - Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafite; (d) fulereno-C <sub>60</sub> ; (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno .....	32
<b>Figura 15</b> - Figura representativa do grafite .....	33
<b>Figura 16</b> - Representação esquemática de uma nanofolha de grafeno .....	33
<b>Figura 17</b> - Estrutura esquemática do óxido de grafeno .....	35
<b>Figura 18</b> - Processo de formação do óxido de grafeno reduzido .....	37
<b>Figura 19</b> - Esquema do processo de jateamento dos tubos de aço .....	39
<b>Figura 20</b> - Esquema da aplicação do FBE no tubo de aço .....	39
<b>Figura 21</b> - Esquema da aplicação do FBE multicamadas no tubo de aço .....	41
<b>Figura 22</b> - Distinção entre processos de A) adesão e B) aderência .....	42
<b>Figura 23</b> - Mecanismo de ruptura adesiva e coesiva .....	43
<b>Figura 24</b> - Representação esquemática do sistema utilizado no teste de adesão ASTM D4541 método D - <i>Pull-off</i> .....	43
<b>Figura 25</b> - Esquema representativo do teste de abrasão ASTM D4060 .....	44
<b>Figura 26</b> - Diagrama de Nyquist e seu respectivo circuito equivalente (tipo R-RC) ...	47
<b>Figura 27</b> - Diagrama Bode para circuito equivalente do tipo R-RC .....	47
<b>Figura 28</b> - Chapa de Aço AISI 1020 jateada fornecida pela empresa Vallourec .....	48
<b>Figura 29</b> - FBE Pipeclad 2000 fornecido pela empresa Valspar .....	49
<b>Figura 30</b> – Procedimento de síntese do GO e do GrO a partir do grafite natural .....	51
<b>Figura 31</b> - Procedimento de síntese do RGO-ET a partir redução térmica do GO ....	52

<b>Figura 32</b> - Procedimento de síntese do RGO-ET a partir da redução e expansão térmica do GrO .....	52
<b>Figura 33</b> - Diagrama do sistema de mistura e incorporação do RGO-RT e do RGO-ET ao FBE .....	53
<b>Figura 34</b> - Esquema representativo da aplicação e cura do revestimento sobre as chapas metálicas .....	54
<b>Figura 35</b> - Gráficos de A) fluxo de calor versus temperatura B) temperatura versus tempo, dos ciclos de aquecimento/resfriamento utilizados na análise DSC .....	57
<b>Figura 36</b> - Medida de DFT para a chapa de aço revestida com FBE .....	58
<b>Figura 37</b> - Imagem representativa da análise de microscopia óptica .....	58
<b>Figura 38</b> - Imagem do equipamento de teste de aderência <i>pull-off</i> , método D.....	59
<b>Figura 39</b> - Imagem do equipamento de abrasão.....	60
<b>Figura 40</b> - Imagem da célula eletroquímica (direita) com seus respectivos eletrodos e da gaiola de Faraday (esquerda) utilizados na análise de EIE.....	61
<b>Figura 41</b> - Imagem da chapa, de aço revestida, fixada no suporte para realizar a análise de EIE. A chapa apresenta furo artificial feito no revestimento expondo o aço .....	61
<b>Figura 42</b> – Gráfico resultante da análise EDS feita na superfície do aço AISI 1020..	63
<b>Figura 43</b> – Mapa MEV/EDS de distribuição dos elementos químicos .....	64
<b>Figura 44</b> - Substratos metálicos de aço 1020 nos dias A) 1, B) 21 e resíduo obtidos após teste de imersão em solução salina de NaCl 3,5%.....	64
<b>Figura 45</b> - Análise DRX do substrato metálico e resíduo obtidos após teste de imersão em solução salina de NaCl 3,5% .....	65
<b>Figura 46</b> - Resultados de DRX após testes de corrosão: padrões de ferrugem de DRX formados no aço carbono .....	67
<b>Figura 47</b> - Diagrama de Nyquist para o Aço (altas frequências) .....	68
<b>Figura 48</b> - Diagrama de Nyquist para o Aço (baixas frequências).....	69
<b>Figura 49</b> - Diagramas de Bode para o Aço. A) ângulo de fase, B) módulo de Z e C) ampliação na região de baixas frequências do módulo de Z.....	70
<b>Figura 50</b> – Macrofotos feitas em lupa das chapas de Aço AISI 1020 A) e B) antes do ensaio de EIE e C) e D) após 21 dias de ensaio de EIE .....	71
<b>Figura 51</b> - Imagens de MEV da amostra de FBE em pó com magnificação de a) 200 vezes e b) 1000 vezes. ....	72
<b>Figura 52</b> - Espectro FTIR para o FBE em pó e do resíduo após a queima do material feita até 1000°C .....	73
<b>Figura 53</b> - Análise Termogravimétrica (curvas TG e DTG) do FBE. Rampa 10°C/min, atmosfera de ar sintético.....	74
<b>Figura 54</b> - Amostra de FBE a) antes e b) após o ensaio de termogravimetria.....	75
<b>Figura 55</b> - Imagens de MEV do resíduo obtido após queima do FBE na TG com magnificação de A) 5000 vezes e B) 10000 vezes.....	76

<b>Figura 56</b> – Análises EDS do FBE e da carga mineral obtida como resíduo da queima do FBE em pó na TG .....	76
<b>Figura 57</b> - Mapas de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS do resíduo de FBE obtido após análise TG .....	77
<b>Figura 58</b> - Difratogramas do FBE em pó antes e após o ensaio de queima na TG. ...	77
<b>Figura 59</b> - Imagens de MEV para A) grafite em flocos; B) grafite moído .....	79
<b>Figura 60</b> - Imagens de MEV para A) óxido de grafite, B) óxido de grafeno, C) óxido de grafeno reduzido via expansão térmica em forno microondas e D) óxido de grafeno reduzido via redução térmica em estufa .....	80
<b>Figura 61</b> - Difratogramas de raios X do pó das amostras de A) grafite B) óxido de grafite e óxido de grafeno e C) óxidos de grafenos reduzidos .....	81
<b>Figura 62</b> - Espectro FTIR para grafite, GrO, GO, RGO-ET e RGO-RT .....	83
<b>Figura 63</b> - Análise Termogravimétrica (curvas TG e DTG) para o grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno e óxidos de grafeno reduzido. Rampa 10°C/min, atmosfera de ar sintético .....	85
<b>Figura 64</b> - Amostra de Grafite A) antes e B) após o ensaio de termogravimetria .....	86
<b>Figura 65</b> - Imagens de MEV para o resíduo do grafite obtido após análise termogravimétrica obtido em diferentes magnificações.....	87
<b>Figura 66</b> - Composição química do grafite e dos minerais obtida através da análise EDS do resíduo remanescente da queima do grafite de partida .....	87
<b>Figura 67</b> - Resultados de DSC para o epóxi FBE não curado.....	88
<b>Figura 68</b> - Aumento na Tg como função da cura para uma resina termorrígida.....	89
<b>Figura 69</b> - Diminuição no calor de cura para uma resina epóxi com o aumento do nível de cura.....	89
<b>Figura 70</b> - Curvas de DSC para amostra de FBE A) antes e B) após processo de cura em estufa.....	90
<b>Figura 71</b> - Gráfico de barras para o ensaio de espessura feito pelo método DFT .....	92
<b>Figura 72</b> - Imagens de MEV da seção transversal do revestimento FBE curado sobre o substrato metálico A) Seção transversal, B) seção transversal da região 1 (revestimento com bolhas) e C) seção transversal da região 1 (revestimento sem bolhas). .....	93
<b>Figura 73</b> - mapa de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS da seção transversal do revestimento .....	94
<b>Figura 74</b> – Macrofotos feitas em lupa microscópica da superfície dos revestimentos compósitos de FBE/RGO aplicados sobre a chapa de aço carbono. ....	95
<b>Figura 75</b> - Distribuição de aglomerados presentes no revestimento de compósitos de FBE/RGO. ....	95
<b>Figura 76</b> - Distribuição de aglomerados presentes no revestimento compósitos de FBE/RGO (ampliação da região entre 25 e 50 µm).....	96

<b>Figura 77</b> - macrofotos feitas em lupa microscópica da superfície dos revestimentos compósitos de FBE/RGO aplicados sobre a chapa de aço (dispersões obtidas em moinho de bolas de alta energia (rotação 2000 rpm)).....	97
<b>Figura 78</b> - Imagens representativas das chapas ensaiadas após teste de aderência	98
<b>Figura 79</b> - Imagens representativas dos pinos aplicados sobre os revestimentos. Imagens obtidas após teste de aderência.....	99
<b>Figura 80</b> - Imagens representativas dos revestimentos após teste de imersão a quente .....	100
<b>Figura 81</b> - Imagens representativas dos chapas revestidas e submetidas a imersão a quente, após ensaiadas ao teste de aderência.....	101
<b>Figura 82</b> - Imagens representativas dos pinos aplicados sobre os revestimentos após o teste de imersão e aquecimento e posteriormente ensaiados pelo teste de aderência .	102
<b>Figura 83</b> – Gráfico comparativo dos resultados de Aderência antes e após teste de imersão a quente .....	103
<b>Figura 84</b> - Análise de variância ANOVA para revestimentos compósitos de FBE/RGO-RT.....	104
<b>Figura 85</b> - Análise de variância ANOVA para revestimentos compósitos de FBE/RGO-ET .....	105
<b>Figura 86</b> - Corpos de provas após ensaio de abrasão ASTM D4060 após 5000 ciclos .....	106
<b>Figura 87</b> – Gráfico dos resultados de perda de massa obtidos pelo teste de abrasão após 5000 ciclos .....	107
<b>Figura 88</b> - Gráfico dos resultados de índice de desgaste obtidos pelo teste de abrasão. ....	108
<b>Figura 89</b> - Análise de variância ANOVA do teste de abrasão para revestimentos compósitos de FBE/RGO-RT.....	109
<b>Figura 90</b> - Análise de variância ANOVA do teste de abrasão para revestimentos compósitos de FBE/RGO-ET .....	110
<b>Figura 91</b> - Gráfico de Bode para o revestimento de FBE sem defeito. A) módulo de Z e B) ângulo de fase.....	111
<b>Figura 92</b> - Representação esquemática do defeito produzido no revestimento com A) laser e B) broca .....	112
<b>Figura 93</b> - Chapa revestida de FBE com defeito.....	113
<b>Figura 94</b> - Valores de potencial de circuito aberto para a chapa de aço AISI 1020 sem e com revestimento FBE (com defeito). ....	113
<b>Figura 95</b> - Diagrama de Nyquist para chapa de aço revestida com FBE em diferentes dias de exposição à corrosão. ....	114
<b>Figura 96</b> - Diagrama de Nyquist para a chapa de aço revestida com FBE (região de altas frequências). ....	115

<b>Figura 97</b> - Diagramas de Bode do revestimento epóxi FBE imerso em solução de NaCl a 3,5% em peso por A) 1 dia e B) 21 dias.....	116
<b>Figura 98</b> - Diagrama de Bode para o revestimento FBE. A) ângulo de fase, B) módulo de Z e C) ampliação na região de baixas frequências do módulo de Z. ....	117
<b>Figura 99</b> - Esquemas do processo de corrosão de revestimentos FBE (intactos e danificados) .....	117
<b>Figura 100</b> – Imagens de A) MO e B) MEV feitas da seção transversal da chapa revestida com FBE (região com defeito após 21 dias de análise) .....	118
<b>Figura 101</b> - Imagem de MEV da seção transversal da chapa analisada por EIE após 21 dias de ensaio.....	119
<b>Figura 102</b> - Esquema do processo de corrosão do revestimento FBE com defeito. ....	119
<b>Figura 103</b> - Mapa de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS feito da seção transversal do revestimento aplicado sobre o aço após 21 dias de ensaio de EIE (região com defeito).....	120
<b>Figura 104</b> - Macrofotos feita por lupa dos defeitos realizados com broca em revestimentos compósitos de FBE/RGO-ET com A) 0,3 B) 0,5 C) 1,0 %m/m e compósitos de FBE/RGO-RT com D) 0,3% E) 0,5% F) 1,0%m/m.....	121
<b>Figura 105</b> – Gráfico do PCA para a amostras de aço AISI 1020 e para a chapas revestidas de FBE e compósitos de FBE/RGO com defeito após diferentes períodos de tempo de exposição na solução de NaCl a 3,5% em peso .....	122
<b>Figura 106</b> - Diagrama de Nyquist para os revestimentos compósitos de FBE/RGO com defeito (dia 1).....	123
<b>Figura 107</b> - Diagrama de Nyquist para os revestimentos compósitos de FBE/RGO com defeito (dia 21).....	123
<b>Figura 108</b> - Diagramas de Bode (ângulo de fase) para o revestimento FBE e compósitos de FBE/RGO com defeito nos dias A) dia 1 e B) dia 21. ....	124
<b>Figura 109</b> - Diagramas de Bode (módulo de Z) para o revestimento FBE e compósitos de FBE/RGO. A) dia 1, B) ampliação na região de baixas frequências no dia 1, C) dia 21, D) ampliação na região de baixas frequências no dia 21. ....	125
<b>Figura 110</b> - Esquema do processo difusão de eletrólitos no revestimento epóxi com nanopartículas de óxido de grafeno funcionalizado.....	125
<b>Figura 111</b> - Esquema do processo da difusão e corrosão em A) revestimento FBE e B) revestimento compósito FBE/RGO, na região com defeito feito por broca.....	126
<b>Figura 112</b> - Análises DSC dos revestimentos de FBE e compósitos de FBE/RGO aplicados sobre chapas metálicas .....	138

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Compostos químicos geralmente encontrados nas camadas de ferrugem	22
<b>Tabela 2</b> - Composição química típica do aço AISI 1020.....	48
<b>Tabela 3</b> - Quantificação obtida por EDS os elementos químicos presentes no aço AISI 1020 .....	63
<b>Tabela 4</b> - Identificação dos picos obtidos nos difratogramas do Aço AISI 1020 e seus respectivos óxidos/hidróxidos .....	65
<b>Tabela 5</b> - Bandas presentes no espectro FTIR do FBE e tentativa de atribuição das mesmas.....	74
<b>Tabela 6</b> - Fração dos componentes presentes no FBE em pó .....	75
<b>Tabela 7</b> - Bandas presentes nos espectros FTIR dos componentes do FBE .....	84
<b>Tabela 8</b> - Tabela de perdas de massa para diferentes faixas de temperatura, temperatura de máxima degradação do material carbonoso e resíduo para o Grafite, GrO, GO, RGO-ET e RGO-RT.....	86
<b>Tabela 9</b> - Resultados de $\Delta T_g = T_{g4} - T_{g3}$ para avaliação da cura do revestimento epóxi aplicado .....	91
<b>Tabela 10</b> - Valores de espessura do revestimento epóxi e compósito epóxi FBE com nanocargas.....	91
<b>Tabela 11</b> - Distribuição de aglomerados presentes no revestimento de FBE com e sem adição de nanocargas de RGO.....	96
<b>Tabela 12</b> - Resultados obtidos após teste de aderência dos revestimentos.....	99
<b>Tabela 13</b> - Aderência após imersão a quente .....	103
<b>Tabela 14</b> - Resultados obtidos após ensaio de abrasão ASTM D4060 após 5000 ciclos .....	106

## LISTA DE SIGLAS

- AF – Alta frequência
- AISI - American Iron and Steel Institute (Instituto Americano do Ferro e do Aço)
- ANOVA - Análise de variância
- ASTM - American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Teste de Materiais)
- BF – Baixa frequência
- CEE – Circuito elétrico equivalente
- CGAR - *Compound Annual Growth Rate* (taxa de crescimento anual composta)
- CTNANO – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno
- CVD - Chemical vapor deposition (Deposição química em fase vapor)
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- DTG – Derivada da curva termogravimétrica
- EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
- FBE – *Fusion-Bonded Epoxy* (Epóxi processado por fusão)
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- GO – Óxido de Grafeno
- GrO – Óxido de Grafite
- HEBM – High energy ball milling (moinho de bolas de alta energia)
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MO – Microscopia Óptica
- PCA – Potencial de circuito aberto
- PE – Polietileno
- PP – Polipropileno
- RGO - Óxido de grafeno reduzido
- RGO-ET – Óxido de Grafeno Reduzido via Expansão Térmica em Forno Microondas
- RGO-RT – Óxido de Grafeno Reduzido via Redução Térmica
- Tg – Temperatura de transição vítrea
- TG –Termogravimetria

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
3.1	TUBULAÇÕES METÁLICAS	20
3.2	CORROSÃO	21
3.3	REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS	24
3.4	SISTEMAS EPOXÍDICOS	25
3.5	FUSION-BONDED EPOXY - FBE	29
3.6	NANOMATERIAIS DE CARBONO	31
	Grafite	32
	Grafenos	33
	Óxido de grafeno (GO)	35
	Óxido de grafeno reduzido (RGO)	36
3.7	INCORPORAÇÃO E APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	38
	Mistura e incorporação dos nanomateriais de carbono ao FBE	38
	Aplicação do revestimento FBE	39
3.8	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DOS REVESTIMENTOS	41
	Estudos eletroquímicos não destrutivos	44
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>48</b>
4.1	MATERIAIS	48
	Aço	48
	Fusion-Bonded Epoxy (FBE)	49
4.2	EXPERIMENTOS	50
	Síntese do Óxido de Grafite e do Óxido de Grafeno	50
	Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido produzido via Redução Térmica (RGO-RT)	51
	Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido produzido via Redução e Expansão Térmica (RGO-ET)	52
	Mistura e incorporação de RGO-RT e RGO-ET no FBE	52
	Aplicação e cura do FBE e das misturas FBE/RGO-RT e FBE/RGO-RT sobre chapas de aço	53

4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	54
	Análise Termogravimétrica (TG) .....	54
	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia (EDS) .....	55
	Difratometria de Raio X (DRX).....	55
	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	55
	Espectroscopia Raman .....	56
	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	56
	Espessura da película seca - DFT (Dry Film Thickness) .....	57
	Microscopia Óptica (MO) .....	58
	Aderência antes e após imersão em banho quente .....	59
	Abrasão.....	59
	Caracterização eletroquímica de interfaces: PCA e EIE .....	60
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>62</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO .....	62
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO FUSION BONDED EPOXY .....	72
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDOS TERMICAMENTE EM ESTUFA (RGO-RT) E POR EXPANSÃO TÉRMICA EM MICROONDAS (RGO-ET).....	79
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS FBE COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO TERMICAMENTE (FBE/RGO-RT) E POR EXPANSÃO TÉRMICA (FBE/RGO-ET).....	87
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>128</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>138</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O desgaste de peças metálicas relacionadas a processos físicos e químicos tem grande relevância econômica além de ser um problema crítico para indústrias de diversos setores (Chattopadhyay 2001). Meios de proteção contra a oxidação e o desgaste de peças, entre elas, tubos de aço continuam sendo tema de pesquisa de modo a desenvolver novas tecnologias e soluções para minimizar as perdas econômicas e humanas ocasionadas por paralisações e acidentes.

A corrosão custa cerca de três a quatro por cento do PIB anual do Brasil, considerando todos os setores produtivos, comprometendo a integridade mecânica e gerando danos irreversíveis em equipamentos elétricos e estruturas de sustentação (Serra 2006). Processos oxidativos em oleodutos e gasodutos tem um grande impacto no custo do aço, no vazamento de petróleo e gás, no meio ambiente e na segurança humana.

Revestimentos poliméricos vêm sendo utilizados para proteção de peças metálicas e foram inicialmente usados para mitigar a corrosão em metais. Avanços tecnológicos em formulações e processos melhoraram o desempenho desses materiais aumentando a vida útil de tubulações, válvulas, estruturas metálicas nas indústrias sucroalcooleira, de saneamento, de mineração, petrolífera, na construção civil e na indústria em geral.

No entanto, as espécies corrosivas como água, íons oxigênio e cloreto, podem alcançar a interface metal / revestimento através da difusão nas porosidades do revestimento. Isso pode resultar no declínio do desempenho da barreira de revestimento como resultado da degradação hidrolítica. Além disso, a corrosão do metal sobre o revestimento pode acelerar a perda de adesão e formação de bolhas no revestimento (Ramezanzadeh et al. 2016).

Extremamente versáteis, os revestimentos baseados em resina epóxi apresentam ampla aplicação na indústria devido à sua rigidez única, estabilidade dimensional, resistência química e forte aderência a substratos metálicos. A resina epóxi do tipo *Fusion-Bonded Epoxy* (FBE) é empregada como revestimento desde a década de 60 para diversos propósitos, incluindo isolamento elétrico e proteção contra corrosão (Kehr 2003). O FBE aplicado internamente em tubulações, além de atuar como mecanismo de barreira contra corrosão, também promove uma superfície lisa que reduz a fricção com as

paredes, aumentando a eficiência hidráulica, reduzindo os custos de energia e investimentos em bombas e compressores (Cury 2018).

De modo a melhorar o desempenho de barreira e as propriedades de proteção contra a corrosão dos revestimentos poliméricos, tentativas foram feitas através da adição de vários aditivos e/ou pigmentos anticorrosivos (X. Liu et al. 2015; Mert 2016; Hiromoto 2015; Jiang et al. 2015a; 2015b).

O desempenho da proteção contra corrosão de revestimentos epóxi reforçados com precursores de silano ativo e não ativo na liga (AA2024) foi reportado por Jiang et al. (2015). Em seu trabalho, a incorporação de tais agentes de acoplamento de silano no revestimento epóxi resultou na melhoria da adesão interfacial e no aumento da resistência à corrosão do revestimento (Jiang et al. 2015a; 2015b) .

Nos últimos anos, polímeros reforçados com materiais de dimensões nanométricas, conhecidos como nanocompósitos, têm despertado grande interesse de pesquisadores e projetistas devido ao aprimoramento significativo das propriedades de proteção dos materiais com uma quantidade muito baixa do componente nano-disperso (Ramezanzadeh et al. 2016). O reduzido tamanho das partículas e maior área específica da superfície podem fornecer melhorias significativas nas propriedades mecânicas dos revestimentos bem como promover um melhor desempenho de barreira contra a difusão de eletrólitos corrosivos se comparados com os enchimentos convencionais (Ramezanzadeh et al. 2016).

Os benefícios do uso de nanopartículas na melhoria das propriedades de proteção contra corrosão dos revestimentos foram demonstrados em estudos com  $\text{TiO}_2$  (T. Liu et al. 2010; Lee 2012; Deyab e Keera 2014; Karimi Sahnesarayi, Sarpoolaky, e Rastegari 2014)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Dhoke e Khanna 2009; Palimi et al. 2015),  $\text{SiO}_2$  (Matin, Attar, e Ramezanzadeh 2015; Rabizadeh e Allahkaram 2011; Tamilselvi et al. 2015; Wang, Xu, e Zhang 2010; Ghanbari e Attar 2015),  $\text{ZnO}$  (Dhoke, Khanna, e Sinha 2009; Ghanbari e Attar 2015; Ramezanzadeh e Attar 2011) entre outras nanopartículas. Ghanbari e Attar (2015) investigaram a resistência à corrosão de um revestimento epóxi incorporado com nano-sílica funcionalizada com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e descobriram que a utilização dessa nanocarga dispersa no revestimento fornecia boas propriedades de proteção contra corrosão do aço macio (Ghanbari e Attar 2015).

Polímeros reforçados com materiais de dimensões nanométricas, conhecidos como nanocompósitos, têm despertado grande interesse de pesquisadores e projetistas devido ao aprimoramento significativo das propriedades dos materiais com uma quantidade muito baixa do componente nano-disperso. Uma variedade de compósitos à base de epóxi com diferentes partículas, como sílica, argila e nanotubos de carbono foram preparados com sucesso e suas propriedades foram bem exploradas. Mais recentemente, as folhas de grafeno e óxido de grafeno (GO) também foram usadas como "nanoaditivos para os compósitos à base de epóxi" (Hélio Ribeiro et al. 2015; 2013). O uso do GO como nanoaditivo para compósitos que necessitem de aquecimento, acima de 100°C, durante seu processo de cura, inviabiliza sua aplicação em revestimentos devido a formação de bolhas na superfície do compósito (Cury 2018).

Entre os nanomateriais de carbono mais estudados para nanocompósitos estão os nanotubos de carbono e o grafeno. O óxido de grafeno reduzido (RGO) é igualmente um nanomaterial a base de carbono com excelente desempenho e baixo custo. Nanocompósitos com RGO podem ser propostos para usos na indústria civil, mecânica e aeroespacial. A utilização dos nanomateriais de carbono tem desempenhado um importante papel no desenvolvimento de soluções para área de reforços poliméricos, além de auxiliar como barreira em processos corrosivos.

## 2 OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo geral avaliar as propriedades mecânicas e eletroquímicas de um revestimento epóxi comercial do tipo FBE sem e com a adição de dois tipos de óxidos de grafeno reduzidos em diferentes concentrações.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Caracterizar o FBE comercial;
- Sintetizar e caracterizar os nanomateriais de carbono;
- Incorporar os nanomateriais de carbono na resina epóxi do tipo FBE.
- Aplicar os compósitos sobre chapas de aço AISI 1020 utilizando parâmetros de tempo, temperatura de cura e espessura do revestimento já empregados na indústria.
- Caracterizar as propriedades mecânicas e químicas dos revestimentos segundo as normas pertinentes, como propriedades de adesão e abrasão.
- Caracterizar as propriedades superficiais dos revestimentos a partir de métodos eletroquímicos, como a impedância eletroquímica.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 TUBULAÇÕES METÁLICAS

Tubulação metálica (Figura 1) é a ferramenta mais eficaz, moderna e confiável para transportar petróleo, gás e água (Yaacoubi et al. 2019; Beavers e Thompson 2006). Estruturas tubulares como tubulações de aço desempenham um importante papel em todo o mundo como meio de transportar gases e líquidos a longas distâncias de suas fontes até os consumidores finais. Uma tubulação operacional enterrada é bastante discreta e raramente torna sua presença conhecida, exceto em válvulas, estações de bombeamento, compressor ou terminais (Beavers e Thompson 2006).

Os primeiros registros de uso de tubulações metálicas foram na América do Norte e datam de 1754 e foram empregadas para transporte de água. Em 1853, os canadenses iniciaram o uso de tubulações metálicas para o transporte de gás. O primeiro oleoduto, com 175 km de comprimento e 152 mm de diâmetro, foi instalado de Bradford a Allentown em 1879. Desde o final da década de 1920, praticamente todos os oleodutos e gasodutos foram feitos de aço soldado. Embora o primeiro gasoduto de *cross-country* que ligasse algumas das principais cidades tenha sido instalado em 1930, não foi até a Segunda Guerra Mundial que os gasodutos de larga escala foram instalados conectando diferentes regiões da Pensilvânia. Tubulações de longa distância tornaram-se possíveis no final da década de 1920 com a melhora na tecnologia empregada na indústria de óleo gás (Beavers e Thompson 2006; Kehr e Enos 2000).

Tubulações metálicas destinadas a perfuração de poços de petróleo têm a função de fornecer comprimento suficiente para a broca durante o processo de perfuração de um novo poço (Cury 2018). É relatado que, em média, em cada uma de sete operações de perfuração ocorre falha na coluna custando mais de US \$ 100.000 por evento de falha (Ziomek-Moroz 2012). Uma falha no fundo do poço de uma coluna de perfuração pode resultar na separação completa dos tubos, necessitando de uma nova, além do tempo para trocar todo equipamento quebrado, podendo custar mais de um milhão de dólares. Para evitar ou diminuir a ocorrência de falhas, fatores como a seleção adequada dos materiais das tubulações, uso de inibidores, aplicação de revestimentos protetivos, inspeção e

monitoramento do aparecimento de pontos de corrosão são explorados para aumentar a vida útil de tubulações metálicas (Popoola et al. 2013).



**Figura 1** - Tubo de aço sem corrosão (esquerda) e com corrosão (direita)

Fonte: <http://www.metinox.it/prodotti-tubi-senza-saldatura-inox.html> (acesso: 11/09/2019) -  
Fonte: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/complying-with-nace-hardness-requirements-119> (acesso: 11/09/2019)

Os custos com corrosão são consideráveis e podem afetar diretamente o desenvolvimento de um país. Os revestimentos são aplicados para minimizar esses custos, pois mantêm tubos, válvulas, acessórios e juntas de campo mais tempo em operação, minimizando custos de manutenção, interrupções e danos. A escolha do revestimento leva em consideração fatores como custo, longevidade dos tubos, condições de uso (contato com fluidos, características químicas dos fluidos) e temperatura de uso (Mohitpour, Murray, e McManus 2010).

### 3.2 CORROSÃO

Superfícies metálicas, como o aço, quando expostas a umidade, entre elas, precipitação aquosa (chuva, neblina, etc.) e condensação de umidade devido a mudanças de temperatura (orvalho) sofrem corrosão. A corrosão atmosférica é um processo eletroquímico que é a soma dos processos individuais que ocorrem quando uma camada de eletrólito se forma no metal. Esse eletrólito pode ser um filme de umidade extremamente fino (apenas algumas monocamadas) ou filme aquoso de centenas de micra de espessura (quando o metal está perceptivelmente úmido) (Morcillo et al. 2015).

A corrosão atmosférica inclui reações simultâneas de oxidação e redução, que podem ser acompanhadas por outras reações químicas, com uma eventual participação dos produtos de corrosão e a intensidade desses processos depende do período em que a superfície ficou molhada, além de uma série de

outros fatores como a umidade relativa, temperatura, condições de exposição, aeração superficial, composição do metal e das propriedades dos óxidos formados.

Durante a corrosão do aço, na etapa oxidação do metal, ocorre a dissolução do ferro representada por reações anódicas (Equação 1).



O oxigênio solúvel na camada aquosa é um possível aceitador de elétrons, promovendo a sua redução (Equação 2) em meios neutros ou básicos de acordo com a reação:



Segundo Morcillo et al. (2015), os produtos da corrosão atmosférica do ferro e suas ligas, denominados "ferrugem", compreendem vários tipos de óxidos, óxidos hidratados, oxi-hidróxidos e diversas substâncias cristalinas e amorfas que se formam como resultado da reação entre o ferro e seu ambiente (Morcillo et al. 2015). A proporção em que cada tipo de componente da corrosão ocorre depende da composição do material de ferro e do ambiente ao qual está exposto. O tempo de exposição também é altamente influente (Morcillo et al. 2014). Os produtos de corrosão mais frequentemente encontrados nas camadas formadas no aço carbono exposto à atmosfera estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Compostos químicos geralmente encontrados nas camadas de ferrugem  
Fonte: (Morcillo et al. 2015; 2014)

Nome	Fórmula Mineralógica
<i>Óxidos</i>	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Ferridrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>Oxi-hidróxidos</i>	
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$
Ferroxita	$\delta\text{-FeOOH}$

Um grupo de sais hidroxila de Fe (II/III), conhecido como ferrugem verde por causa de sua cor verde azulada - acinzentada, também é frequentemente detectado entre os produtos de corrosão atmosférica no aço (Morcillo et al. 2014). A lepidocrocita, de acordo com Hiller (1966), é considerada o principal produto cristalino da corrosão e que em soluções levemente ácidas é transformado em goethita (o mais estável dos oxi-hidróxidos férricos) (Hiller 1966). A magnetita é outro importante produto da corrosão geralmente encontrada na parte interna da camada de ferrugem, próximo ao aço base, onde a concentração de oxigênio é reduzida. A akaganeita é formada em atmosferas marinhas, onde o eletrólito da superfície contém cloretos. De acordo com Keller (1969), a ferrugem pode conter até 6% de cloreto e ser formada em um estágio inicial de corrosão em soluções contendo cloreto por hidrólise da oxidação de  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{FeCl}_2$  na presença de ferro (Keller 1969).

Outras fases como a maghemita, hematita, ferridrita e ferroxita também são produtos da corrosão encontradas no aço exposto em diferentes tipos de atmosferas (Morcillo et al. 2015). Nasrazadani e Raman (1993) identificaram maghemita hidratada como precursora da goethita em ciclos úmidos e secos do aço à temperatura ambiente (Nasrazadani e Raman 1993). A hematita pode ser encontrada em aço carbono comum exposto em atmosferas industriais apesar de não ser comumente encontrada entre os produtos de corrosão do aço (Antunes, Costa, e Faria 2003; De la Fuente et al. 2011). A ferridrita é o primeiro precipitado resultante da rápida hidrólise das soluções de Fe (III) e foi identificada através da espectroscopia de absorção de raios X (XAS) sob radiação síncrotron, devido a sua menor cristalinidade, entre as camadas da corrosão atmosférica do aço (Høerlé et al. 2004). A ferroxita é considerada por alguns autores como sendo um composto prevaiente da corrosão, embora exista um consenso geral sobre a presença de lepidocrocita e goethita na composição da ferrugem (Raman e Kuban 1988).

O mecanismo que governa os efeitos dos íons cloretos na corrosão atmosférica não havia sido completamente explicado até 1973, data na qual Barton (1976) observou que a maior taxa de corrosão do aço em atmosferas marinhas ocorre pela maior condutividade da camada aquosa em que o aerossol marinho é dissolvido e também pode ser devido a outras causas, entre elas:

- a formação de espécies de cloretos (cloreto de sódio, cloreto de cálcio ou cloreto de magnésio) que promove o processo de corrosão eletroquímica e

favorecendo a formação de eletrólitos a valores relativamente baixos de umidade relativa (UR);

- a solubilidade dos produtos de corrosão formados com o ferro devido a ação dos cloretos é mais pronunciada do que com outros metais (Barton 1976).

Embora muito progresso no conhecimento científico sobre a corrosão atmosférica tenha ocorrido nas últimas décadas, no entanto, alguns trabalhos apontam que as pesquisas sobre os mecanismos fundamentais de formação da ferrugem em atmosferas marinhas ricas em cloretos ainda são bem escassas (Morcillo et al. 2014; Nishimura et al. 2000).

### 3.3 REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS

Os revestimentos de polímero são finas camadas de polímero aplicadas a substratos planos ou objetos irregulares. Esses revestimentos podem ser utilizados para fins decorativos (tinta), para proteção de superfícies anticorrosão e anti-incrustação (Figura 2), como adesivos e também para modificar superfícies (revestimentos de papel, revestimentos hidrofóbicos) (Francis e Roberts 2016). Nas indústrias petrolíferas, de mineração, de saneamento, na construção civil, em geral os revestimentos de polímero têm com o objetivo aumentar a durabilidade dos materiais metálicos, evitando a substituição prematura e melhorando a sua resistência aos ataques químicos, a alterações de pH e de temperaturas. Os revestimentos internos de tubulações também diminuem a formação de incrustações nas paredes dos tubos, melhorando a passagem de fluidos e a eficiência hidráulica (Alam, Sherif, e Al-Zahrani 2013; Kehr e Enos 2000).



**Figura 2** - tubo sem revestimento interno e com incrustações (esquerda) e com revestimento interno sem incrustações (direita)

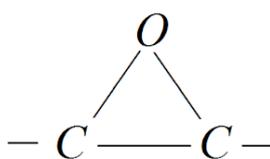
Fonte: <https://www.proquinat.mx/index.php> (acesso: 11/09/2019)

Os revestimentos orgânicos, protegem o aço e superfícies revestidas através de mecanismo de barreira e são os mais populares e econômicos meios de controlar e reduzir a corrosão que ocorrem na interface do revestimento com o metal (Feng et al. 2018).

O revestimento epóxi tem sido amplamente empregados na indústria em geral devido às suas excelentes propriedades mecânicas, como boa aderência a substrato metálicos, baixo encolhimento e preço, excelente resistência e estabilidade química e resistência à corrosão (Feng et al. 2018; Cury 2018). A resistência a ambientes marinhos torna as resinas epóxi um insumo de vital importância para a indústria de óleo e gás (Alam, Sherif, e Al-Zahrani 2013). Além da aplicação como revestimento, há grande demanda por epóxi de alto desempenho para reparo em dutos (Kehr 2003; Lauer 2012a; 2012b).

### 3.4 SISTEMAS EPOXÍDICOS

O termo epóxi é o nome dado a uma ampla classe de polímeros termorrígidos representados pela presença de um anel C-O-C rígido (Figura 3) em sua estrutura. Esse anel epóxi pode estar situado nas extremidades das cadeias ou até em estruturas cíclicas, e a sua quantidade presente em cada molécula de resina representa a sua funcionalidade (Cury 2018).



**Figura 3** - Grupo Epóxi

Fonte: <https://www.engquimicasantosp.com.br/2018/08/resina-epoxi-historia-processo-producao-usos.html> )

Extremamente versáteis, os sistemas a base de epoxídicos apresentam ampla aplicação na indústria, sendo utilizados desde setores de petróleo e gás, até setores de energia elétrica/eletrônica e eólica, setores automotivos, esportivo, aeroespacial, siderúrgico e metalúrgico.

O tamanho do mercado global de revestimento epóxi foi estimado em US \$ 21,52 bilhões em 2015, crescendo em uma *Compound Annual Growth Rate*

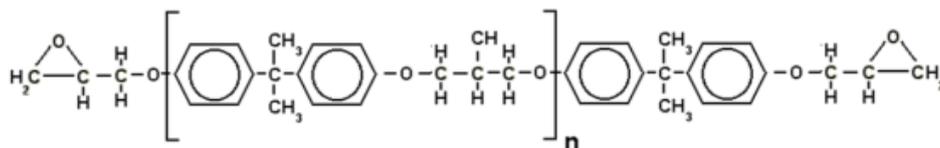
(CGAR) de 7,8% entre 2016 e 2024. O CGAR ou taxa de crescimento anual composta, é a taxa de retorno necessária para um investimento crescer de seu saldo inicial para o seu saldo final. Espera-se que as crescentes indústrias de uso final, incluindo transporte, revestimentos marítimos, aeroespacial, laminados elétricos e eletrônicos, compósitos e revestimentos decorativos em pó, aumentem a demanda global de resinas epóxi.

Os primeiros revestimentos epóxi empregados na indústria de óleo e gás como revestimento foram materiais líquidos que devido às limitações ambientais e de segurança do trabalho, como a proibição do uso de solventes, foram posteriormente substituídos por materiais em pó (Lauer 2012a; 2012b). O elevado uso industrial do epóxi aplicado para fins adesivos, de revestimento, reparos, peças estruturais e em tintas, está relacionado a um conjunto de propriedades atrativas do material, entre elas:

- Estabilidade física e química;
- Aderência ao substrato;
- Resistência química (ambientes ácidos, marinhos);
- Resistência mecânica (abrasão, impacto, dobramento ou flexibilidade);
- Proteção catódica (resistência à corrosão);
- Resistência a ataques biológicos;
- Resistência a condições ambientais extremas (água do mar, desertos, temperaturas polares);
- Propriedades anti-incrustantes;

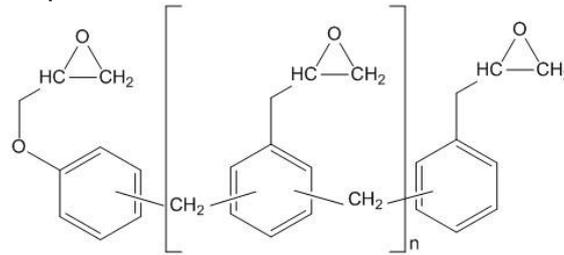
As resinas epóxi (Figuras 4, 5 e 6) mais comumente usadas são:

- Éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA);



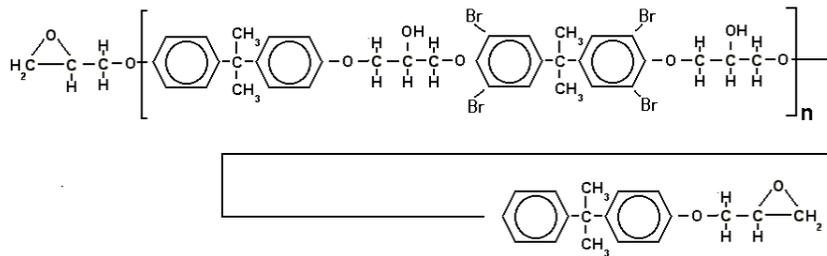
**Figura 4** - Éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA)  
Fonte: (Castro 2017)

- Fenol e cresol epóxis novolac;



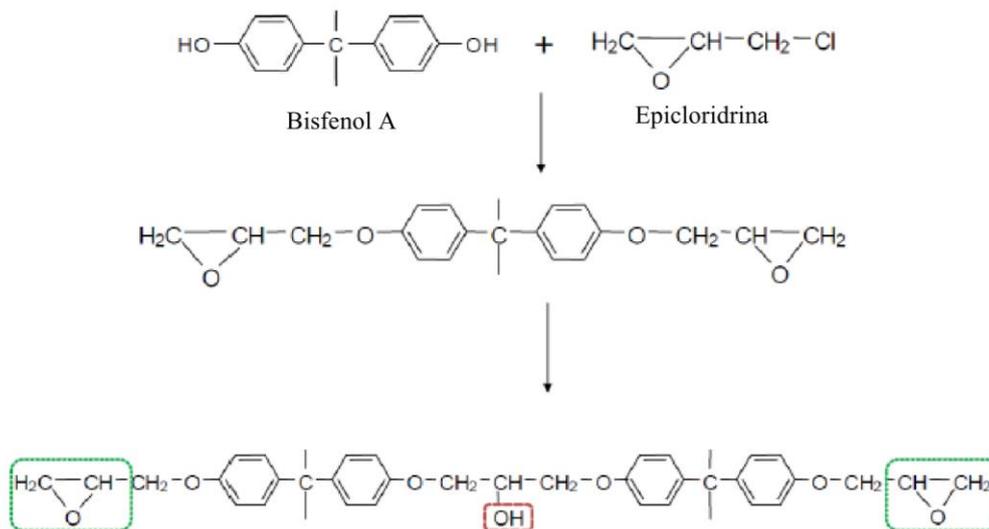
**Figura 5 - Fenol epóxi tiponovolac**  
Fonte: (Cury 2018)

- Epóxi bromado do bisfenol A



**Figura 6 - Epóxi bromado do bisfenol A**  
Fonte: (Cury 2018)

O DGEBA é o principal tipo de resina epóxi empregada na indústria, sendo obtida a partir da reação entre a epícloridrina e bisfenol A em meio alcalino (Figura 7).



**Figura 7 - Formação do DGEBA por reação de condensação do bisfenol A com a epícloridrina**  
Fonte: (Saliba 2017)

Os endurecedores, também chamados de agentes de cura, são moléculas capazes de reagir com as resinas epóxi, promovendo a reticulação do sistema. Após a adição do agente de cura, ocorre o rompimento dos anéis C-O-C, de

modo a polimerizar a resina, formando uma estrutura tridimensional com cadeias altamente rígidas (Neves 2017).

Os agentes de cura mais comuns são reagentes polifuncionais como as aminas, contendo hidrogênios ativos como: aminas alifáticas (Figura 8), aminas cicloalifáticas (Figura 9), poliamidas, aminas aromáticas (Figura 10), anidridos, polissulfetos e polimercaptanas. O número de hidrogênios ativos presentes em suas estruturas define suas respectivas funcionalidades e a reticulação da resina ocorre através da abertura dos anéis epoxídicos, que reagem com as diferentes formulações de agentes de cura disponíveis. Cada agente de cura proporciona propriedades únicas ao sistema de revestimento final (Castro 2017; Neves 2017).

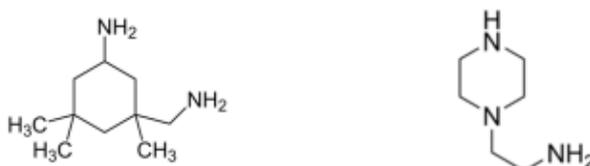
Os agentes de cura podem ser:

- Aminas alifáticas;



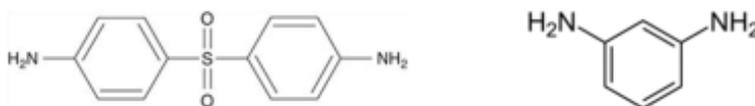
**Figura 8** - Dietilenodiamina (DETA) e Trietenotetramina (TETA)  
Fonte: (Castro 2017)

- Aminas cicloalifáticas;



**Figura 9** - Isoforodiamina (IPD) e N-aminoetilpiperazina (AEP)  
Fonte: (Castro 2017)

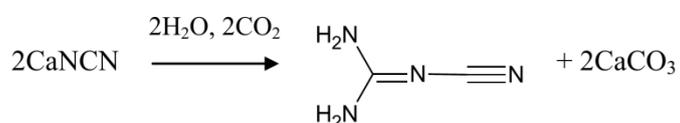
- Aminas aromáticas;



**Figura 10** - Diaminofenilsulfona (DDS) e m-feilenodiamina (MPDA)  
Fonte: (Castro 2017)

A dicianodiamida (DCD) ou 1-cianoguanidina é o agente de cura mais utilizado nas formulações à base de epóxi em pó devido a elevada adesão inicial do polímero aos suportes sólidos (Saliba 2017; Tchoquessi-Diodjo 2013; Spyrou

2014). A DCD (Figura 11) é um sólido branco e cristalino obtido a partir da seguinte reação:



**Figura 11** - Reação de obtenção da dicianodiamida (DCD)  
Fonte: (Saliba 2017)

A baixa solubilidade em resina epóxi e o elevado ponto de fusão da DCD (209-213 °C) garantem a formação finas partículas quando é dispersa na resina epóxi e estabilidade necessária à temperatura ambiente do sistema não curado. Com isso, o sistema de resina epóxi/dicianodiamida adquirem estabilidade que varia convencionalmente entre 6-12 meses, além de necessitar elevadas temperaturas para o processo de reticulação (Tchoquessi-Diodjo 2013; Spyrou 2014). Após curados, os polímeros epóxi apresentam uma estrutura termofixa densamente reticulada com alta resistência coesiva e propriedades de adesão (Cury 2018).

### 3.5 FUSION-BONDED EPOXY - FBE

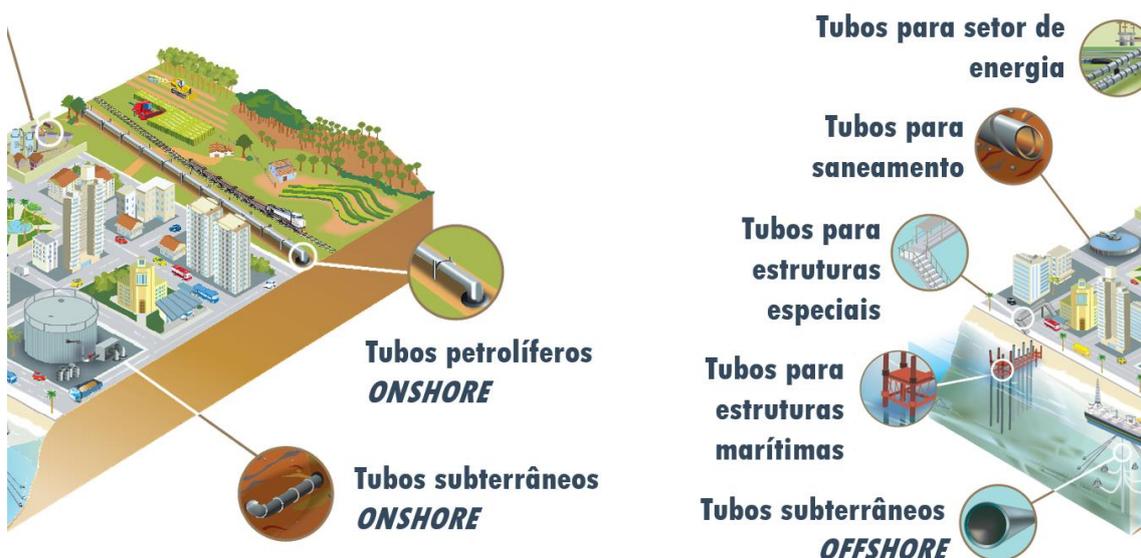
*Fusion-Bonded Epoxy* (FBE), ou epóxi ligado por fusão, é uma resina epóxi em pó termoendurecível (curável por calor), ou seja, utiliza o calor para derreter e aderir a resina a um substrato metálico. O FBE é uma resina monocomponente, aplicado internamente e/ou externamente em tubulações (Figura 12), que fornece um revestimento com excelente aderência, um acabamento liso resistente à abrasão e a degradação química e com a ausência de solventes. Essa combinação de propriedades, tornam o FBE uma excelente escolha como revestimento protetor para uma ampla variedade de condições ambientais (Cury 2018; Kehr 2003).



**Figura 12** - Revestimento interno e externo de tubos de aço com resina FBE  
 Fonte: figura adaptada de (Cury 2018)

O epóxi ligado por fusão foi introduzido pela primeira vez pela 3M Company para proteção contra corrosão em tubulações em 1960. Desde então, o FBE vem sendo utilizado para controlar processos de corrosão em mais de cem mil quilômetros (sessenta mil milhas) de tubos revestidos instalados em todo o mundo. O aço de reforço revestido com FBE para estruturas de concreto é utilizado desde 1972 em mais de cem mil estruturas de concreto somente na América do Norte (Kehr 2003).

Os revestimentos do tipo FBE oferecem solução para a proteção de uma ampla variedade de componentes em inúmeras aplicações e vem sendo amplamente utilizado em tubulações, na área de óleo e gás, particularmente devido a facilidade de uso e a durabilidade química (Figura 13). Na indústria de saneamento, uma fina camada de FBE é aplicada sobre substratos metálicos, não acarretando aumento significativo do peso do duto, facilitando o transporte, armazenamento e instalação dos tubos (Kehr 2003).



**Figura 13** - Campos de aplicação de tubos resvetidos com FBE

Fonte: figura adaptada de

[http://www.vallourec.com/COUNTRIES/BRAZIL/EN/Media/Catalogues/Documents/Catalogo\\_TS\\_A\\_09.07\\_FINAL.pdf](http://www.vallourec.com/COUNTRIES/BRAZIL/EN/Media/Catalogues/Documents/Catalogo_TS_A_09.07_FINAL.pdf)

Vários fatores podem ser considerados durante a seleção do revestimento externo, entre eles, podemos citar a adesão e resistência ao impacto, resistência ao deslocamento catódico e estabilidade física e química.

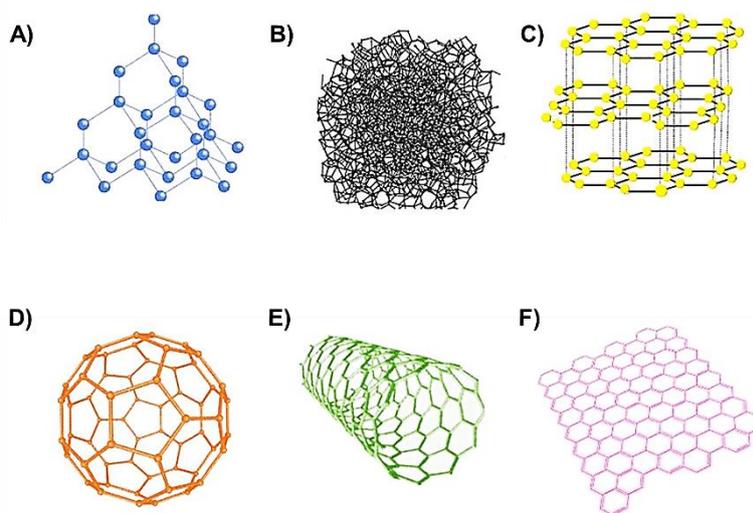
Afim de melhorar o desempenho do revestimento de epóxi, a adição de nanomateriais no revestimento de epóxi tem sido uma excelente estratégia. Existem estudos para melhoria de resinas epóxi anti-incrustante, com adição de nanopartículas de sílica (Jeon et al. 2012; W. Xiao, Liu, e Guo 2016; Rodrigues 2016). Entre os nanomateriais atualmente estudados, o óxido de grafeno (GO) e seus derivados relatam melhorias nos mecanismos de barreira do revestimento de epóxi contra a corrosão, devido à sua estrutura de folha bidimensional (2D) (Feng et al. 2018).

### 3.6 NANOMATERIAIS DE CARBONO

Nas últimas décadas, o estudo de nanopartículas vem atraído atenção de diversas áreas ligadas a ciência e a tecnologia, sendo a nanotecnologia uma das plataformas tecnológicas com maior prospecção de mercado (Castro 2017).

Um nanomaterial, por definição, é um material que deve possuir pelo menos uma dimensão nanométrica, tamanho no qual uma partícula começa a apresentar novas propriedades, tais como: ótica, elétrica, magnética, catalítica ou o melhoramento de alguma delas. Logo, o desempenho dos mais diversos produtos industriais pode ser aumentado pela adição de uma pequena porcentagem de nanomateriais. Entre as possíveis áreas de aplicação estão a área energética, ambiental e biomédica (Castro 2017; H. V. da Silva 2017).

Os materiais de carbono (Figura 14) apresentam formas diversificadas, sejam elas amorfas ou cristalinas, carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$ , nanotubos e folhas, partículas, estruturas porosas e densas, o que torna difícil a seleção sobre qual melhor material para a aplicação pretendida (Presser, Heon, e Gogotsi 2011).



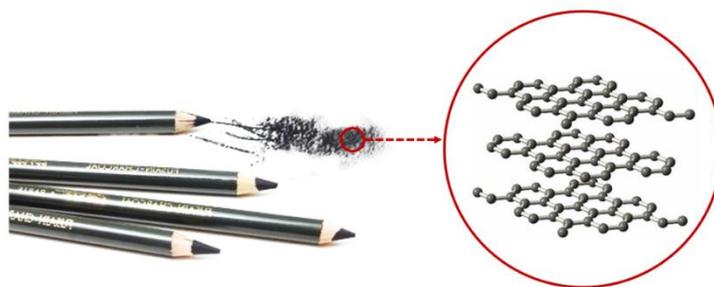
**Figura 14** - Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: A) diamante; B) carbono desordenado (amorfo); C) grafite; D) fulereno-C 60; E) nanotubo de carbono e F) grafeno

Fonte: [https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Representacao-esquemática-de-estruturas-de-diferentes-formas-de-carbono\\_fig1\\_313810205](https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Representacao-esquemática-de-estruturas-de-diferentes-formas-de-carbono_fig1_313810205) (Acesso: 11/09/2019)

No contexto da diversidade de formas e propriedades apresentadas pelos nanomateriais de carbono, atualmente, diversos trabalhos estão sendo desenvolvidos visando a síntese de compostos de grafenos, óxidos de grafeno e outros materiais de carbono, como nanotubos de carbono e carbono poroso, bem como a aplicação em distintas áreas da pesquisa e da indústria (Carvalho et al. 2016; Jeon et al. 2017; Zhang et al. 2017; Sainio et al. 2015).

## Grafite

O grafite (Figura 15), abundantemente distribuído na natureza, é um mineral alótropo do carbono. O grafite consiste em uma rede cristalina formada por pilhas de folhas bidimensionais (2D) paralelas (camadas de grafeno) com átomos de carbono hibridados  $sp^2$  firmemente ligados em anéis hexagonais (Sengupta et al. 2011). Estas camadas são ligadas entre si por forças de van der Waals, permitindo deste modo a intercalação de grandes quantidades de espécies químicas (moléculas e íons) no espaçamento entre os planos, uma vez que a distribuição eletrônica dos planos é facilmente rearranjada (Mercês 2018).



**Figura 15** - Figura representativa do grafite

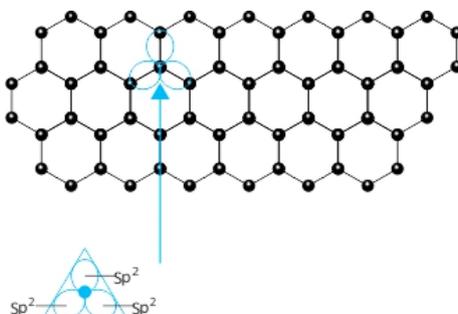
Fonte: figura adaptada de

[http://lqes.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/lqes\\_news/lqes\\_news\\_cit/lqes\\_news\\_2009/lqes\\_news\\_novidades\\_1278.html](http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2009/lqes_news_novidades_1278.html) (Acesso: 11/09/2019)

As folhas de grafeno adjacentes no grafite são separadas uma da outra por um espaço interplanar de 0,335 nm, que é metade do espaçamento cristalográfico do grafite hexagonal. Estas folhas são unidas por forças fracas de van der Waals e, assim, podem deslizar facilmente umas em relação às outras, dando à grafite sua natureza macia e lubrificante. É essa capacidade de deslizamento das camadas de grafeno que ajuda na marcação do papel (Mercês 2018; Sengupta et al. 2011).

## Grafenos

O grafeno (Figura 16) é definido como uma monocamada bidimensional (2D) de átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  firmemente ligados em uma estrutura plana hexagonal, semelhante a uma estrutura de favo de mel que possui propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas inovadoras. Atualmente, a pesquisa sobre materiais de grafeno tornou-se um dos assuntos mais importantes em vários campos como química, física, ciência de materiais e engenharia (Tegou et al. 2016; Mercês 2018).



**Figura 16** - Representação esquemática de uma nanofolha de grafeno

Fonte: <http://angloresolve.plurall.net/press/question/3295973> (Acesso: 11/09/2019)

A descoberta do grafeno pode ser datada da década de 1970, mas somente em 2004 que a sua investigação expandiu amplamente após Geim e Novoselov (2004) preparar o grafeno por clivagem mecânica e demonstrar o potencial tecnológico (Geim e Novoselov 2010; Allen, Tung, e Kaner 2009; Shelton, Patil, e Blakely 1974; Novoselov et al. 2004). Desde então, a síntese e a otimização nos processos de produção de nanomateriais derivados do grafeno, como o óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido (rGO), vem sendo amplamente estudados por diversos grupos de pesquisas e centros de tecnologias.

Entre os métodos mais utilizados na síntese e obtenção de grafeno estão a clivagem mecânica, a deposição química de vapor também conhecido como método CVD, o desdobramento de nanotubos e a esfoliação em solução (Novoselov et al. 2004; Behabtu et al. 2010; Ai et al. 2014; Berger et al. 2006; Emtsev et al. 2009). Uma estratégia bastante utilizada na produção do grafeno é a partir do método de esfoliação química, considerada como uma rota eficaz para produzir grafeno em grande quantidade a baixo custo. A síntese de grafeno através da esfoliação química é feita a partir do grafite em duas etapas: primeiramente se produz o óxido de grafeno e óxido de grafite (GrO) e posteriormente leva a esfoliação deste óxido obtendo as nanofolhas de GO (McAllister et al. 2007; Stankovich et al. 2007).

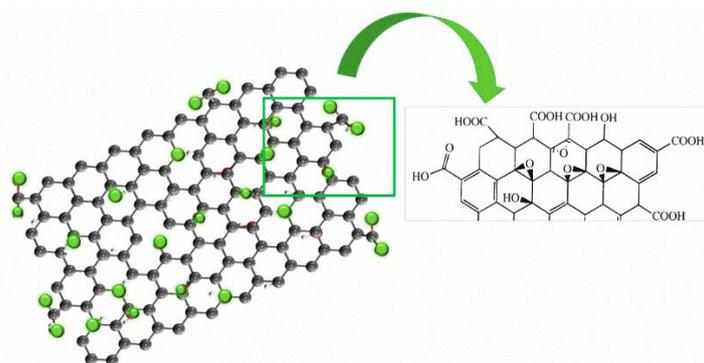
Elevada condutividade térmica, alta flexibilidade, transparência quase total (quase 98%), pronunciada razão superfície/volume, elevada mobilidade eletrônica a temperatura ambiente e excepcional estabilidade térmica estão entre as excelentes propriedades teóricas que o grafeno apresenta (Novoselov et al. 2004). O grafeno ainda possui módulo de Young de 1 TPa e força intrínseca de 130 GPa, completa impermeabilidade para qualquer gás e capacidade de sustentar densidades extremamente elevadas de corrente elétrica (um milhão de vezes mais elevada que o cobre), além de elevada área superficial teórica que é significativamente maior que a do grafite e duas vezes maior que a dos nanotubos de carbono (McAllister et al. 2007; Bunch et al. 2008; Moser, Barreiro, e Bachtold 2007; Bolotin et al. 2008).

O grande potencial do grafeno está nas propriedades físico-químicas únicas que permite aplicação em eletrodos transparentes, compósitos poliméricos, sistemas emissores de campo, fotodetectores, células solares,

sistemas de estocagem de energia como supercapacitores e baterias de lítio dentre outras aplicações (Jeong et al. 2011; Kim et al. 2010; Singh et al. 2011).

## Óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno (Figura 17) é um nanomaterial de carbono constituído de unidades oxigenadas de grafeno. Ao longo dos anos, modelos propostos em relação à estrutura do GO, sugerem a presença de vários grupos funcionais oxigenados nas nanofolhas do grafeno, sendo identificados em sua maioria na forma de grupos hidroxila e epóxi no plano basal, quantidades menores de grupos carbonílicos, carboxílicos, lactonas, fenóis e quinonas nas arestas das folhas (Behabtu et al. 2010; Shin et al. 2009; Becerril et al. 2008). Os grupos funcionais existentes na superfície do óxido de grafeno, tornam o GO fortemente hidrofílico e dispersável, permitindo a esfoliação de monocamadas em muitos solventes polares comuns, incluindo a água (Mercês 2018; Cury 2018).



**Figura 17** - Estrutura esquemática do óxido de grafeno

Fonte: [https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Estrutura-esquemática-do-óxido-de-grafeno\\_fig2\\_313810205](https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Estrutura-esquemática-do-óxido-de-grafeno_fig2_313810205) (Acesso: 11/09/2019)

Comparado ao grafeno, os grupos oxigenados ligados covalentemente à estrutura do nanomaterial podem dar origem a defeitos significativos a sua estrutura, afetando fortemente as suas propriedades eletrônicas, mecânicas e eletroquímicas. No entanto, a presença destes grupos oxigenados pode proporcionar vantagens potenciais para a utilização do GO em outras numerosas aplicações, como ocorre em compósitos poliméricos, devido à sua maior interação e dispersão do nanomaterial no polímero (Mattevi et al. 2009; Mercês 2018).

O óxido de grafeno, comumente sintetizado a partir da oxidação química do grafite natural e subsequente esfoliação do óxido de grafite (GrO), apresenta excelentes propriedades mecânicas, químicas e elevada capacidade de funcionalização, além de possuir uma área superficial extremamente grande (Mercês 2018; Cury 2018).

O processo de oxidação do grafite leva a um aumento do espaço interplanar de até 6 - 7Å além de uma mudança interfacial da polaridade, facilitando a esfoliação do GrO em nanofolhas de GO por simples agitação, sonicação em água ou em solventes orgânicos adequados (Park et al. 2017; Mercês 2018).

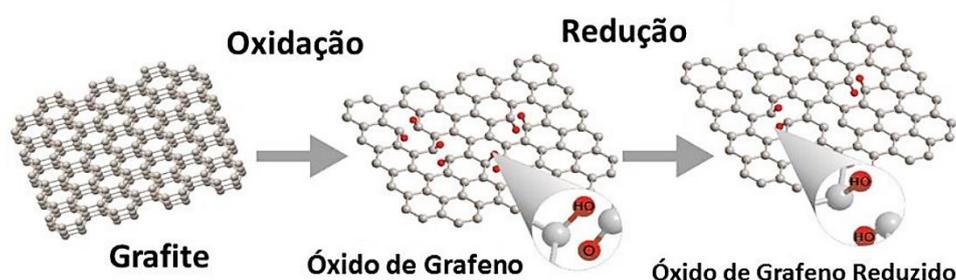
Os métodos de Hummers (1958), Hofmann (1937) e Staudenmaier (1898) descrevem as principais rotas químicas de produção óxido de grafeno através da oxidação do grafite utilizando ácidos concentrados com fortes agentes oxidativos (Hummers Jr e Offeman 1958; Hofmann e König 1937; Staudenmaier 1898). Enquanto o método de Hummers emprega permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Hofmann e Staudenmaier utilizam uma combinação de perclorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido sulfúrico. Estudos recentes realizaram a oxidação do grafite através do método de Hummers melhorado ou modificado, utilizando  $\text{HNO}_3$  e  $\text{KMnO}_4$  como agentes oxidantes fortes através de uma oxidação rápida assistida por um método em microondas e ultrassom (Viana et al. 2015; Mercês 2018).

### **Óxido de grafeno reduzido (RGO)**

O óxido de grafeno e o óxido de grafite são precursores promissores para a fabricação em larga escala de grafeno. Os grupos funcionais oxigenados ligados covalentemente a estrutura do GO podem ser tratado termicamente ou quimicamente para obter óxido de grafeno reduzido, que restaura parcialmente a hidrofobicidade e condutividade elétrica do grafite natural para uso como material de enchimento em composto 2D ou filme condutor (Feng et al. 2018; Qiu et al. 2014). Assim, dependendo da aplicação desejada para o grafeno, uma etapa de redução química é necessária para restaurar a sua estrutura eletrônica, utilizando agentes redutores como hidrazina, hidroquinona, boroidreto de sódio (Shin et al. 2009). Uma etapa de tratamento térmico com o auxílio de argônio a

temperaturas entre 200 e 400 °C também pode ser aplicada para reduzir o GO e restaurar a estrutura eletrônica do RGO (Mercês 2018; Huh 2011).

O óxido de grafeno reduzido (Figura 18) recebe essa nomenclatura uma vez que não ocorre a redução de todos os grupos oxigenados da estrutura do GO. Portanto, o RGO não deve ser chamado de grafeno que corresponde a uma monocamada gráfrica de alta qualidade estrutural sem presença de defeitos e funcionalizações (Mercês 2018).



**Figura 18** - Processo de formação do óxido de grafeno reduzido  
Fonte: (de Jesus 2016)

Se a redução térmica for comparada a redução química do GO conclui-se que é uma alternativa interessante para a síntese de materiais de grafeno devido a simplicidade e escalabilidade do processo. A redução térmica dos grupos oxigenados ocorre em uma única etapa e não faz uso de produtos químicos danosos ao meio ambiente (Mercês 2018).

O grau de oxidação do grafite pode influenciar diretamente na eficiência do preparo e na qualidade das nanofolhas de RGO obtidas pela expansão térmica do GrO. A expansão ocorre quando a taxa de decomposição dos grupos oxigenados de GO supera a taxa de difusão dos gases evoluídos, produzindo assim pressões que excedam as forças de van der Waals que mantêm as folhas juntas, sendo essencial para o sucesso do processo de redução minimizando os efeitos prejudiciais do vapor de água presente no GrO e eliminando completamente o espaçamento entre as camadas de grafeno associado à grafite nativa durante o estágio de oxidação (Mercês 2018; Botas et al. 2013)

### 3.7 INCORPORAÇÃO E APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

#### **Mistura e incorporação dos nanomateriais de carbono ao FBE**

Meios mecânicos, tais como moinhos de bolas planetários, vibratórios ou por centrifugação são utilizados frequentemente para mistura de constituintes em pós, cuja mistura se dá pela energia cinética das bolas no impacto com as partículas em pó. Os moinhos são utilizados em misturas de materiais em pós, tanto em escala laboratorial quanto em escala industrial. Tamanhos finais das partículas diferenciados podem ser obtidos variando quantidades de carga e velocidades de rotação (que influenciam na energia de impacto). Outras variáveis do processo de moagem são: tipo do moinho, tempo de moagem, tipo e tamanho dos corpos moedores, nível de preenchimento do container, agentes de controle de processo usados para controle de temperatura (Cury 2018).

Compósitos de Al puro reforçado com nanotubos de carbono (CNTs) foram produzidos por mistura em moinho de bolas indicando que os CNTs foram gradualmente dispersos na matriz Al à medida que o tempo de moagem de bolas aumentou e alcançou uma dispersão uniforme após 6 h de moagem de bolas (Z. Y. Liu et al. 2012).

O moinho de bolas de alta energia (HEBM) foi utilizado, como um processo inovador, para incorporar nanotubos de carbono (CNTs) em uma matriz de polietileno (PE), evitando: altas temperaturas, solventes, ultrassom, modificação química de nanotubos de carbono. Foram preparados compósitos com 1, 2, 3, 5 e 10% em peso de nanotubos de carbono cujas condições de processamento utilizadas permitiram obter um nível satisfatório de dispersão dos CNTs na matriz PE, com consequente melhoria das propriedades físicas das amostras (Gorrasi et al. 2007).

O moinho de bolas também foi utilizado para incorporar e dispersar 0,3% de nanomateriais de carbono em matriz FBE em diferentes tempos de mistura (2, 5 e 11min), indicando boa distribuição da nanocarga no compósito aplicado sobre uma superfície metálica (Cury 2018).

## Aplicação do revestimento FBE

Os revestimentos FBE monolíticos ou de única camada são mais comumente utilizados para proteção contra corrosão sendo um dos seus maiores pontos fortes o fácil processo de aplicação. O processo de revestimento dos tubos inicia-se com um preaquecimento, podendo ser realizado pelos processos de indução, impacto por chama direta ou fornos de imersão, para remoção da umidade e posterior jateamento por dois jatos de granalha de aço para garantir a completa remoção da oxidação e também produzir um bom perfil de rugosidade (Figura 19).

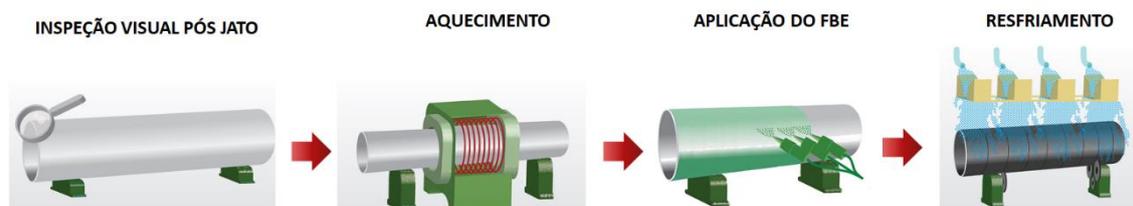


**Figura 19** - Esquema do processo de jateamento dos tubos de aço

Fonte: figura adaptada de

[http://www.vallourec.com/COUNTRIES/BRAZIL/EN/Media/Catalogues/Documents/Catalogo\\_TS\\_A\\_09.07\\_FINAL.pdf](http://www.vallourec.com/COUNTRIES/BRAZIL/EN/Media/Catalogues/Documents/Catalogo_TS_A_09.07_FINAL.pdf)

Uma vez na temperatura adequada, o tubo passa por uma câmara de pulverização onde o FBE é aplicado via spray, derrete e flui sobre a superfície do metal, curando-se termicamente (Figura 20). Após curado, o tubo é resfriado e posteriormente inspecionado (Kehr 2003).



**Figura 20** - Esquema da aplicação do FBE no tubo de aço

Fonte: figura adaptada de

[http://www.vallourec.com/COUNTRIES/BRAZIL/EN/Media/Catalogues/Documents/Catalogo\\_TS\\_A\\_09.07\\_FINAL.pdf](http://www.vallourec.com/COUNTRIES/BRAZIL/EN/Media/Catalogues/Documents/Catalogo_TS_A_09.07_FINAL.pdf)

Normalmente, os revestimentos são aplicados na faixa de espessura de 300  $\mu\text{m}$  a 450  $\mu\text{m}$ . Para aprimorar propriedades específicas, os proprietários de tubulações ocasionalmente especificam uma espessura de revestimento aumentada - até 1000  $\mu\text{m}$ . Quando os requisitos ambientais são exigentes - temperaturas mais altas ou circunstâncias mais extremas de instalação - estão

disponíveis sistemas FBE multicamadas. Em outras situações, às vezes é especificado um sistema de três camadas que consiste em uma camada base FBE, um adesivo e uma camada espessa de poliolefina. Nesse caso, deve ser considerado um sistema de dupla camada de FBE ou um sistema de três camadas, sendo elas compostas de duas camadas de poliolefina e 1 camada de FBE como revestimento primário (Atlântico 2015).

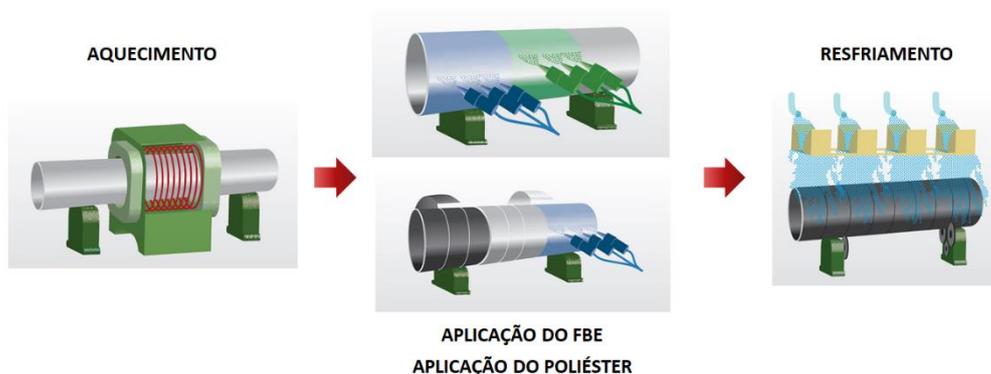
Os sistemas FBE de duas camadas utilizam a aplicação de um segundo revestimento em cima do revestimento base. A camada superior geralmente é depositada durante o estágio de fusão (pré-gelificação) da camada primária. O resultado é uma ligação química íntima entre as duas camadas. Uma vantagem significativa da tecnologia multicamada é que características únicas podem ser desenvolvidas pela seleção de diferentes camadas de revestimento. Cada camada pode ser projetada para fornecer características específicas que se combinam para produzir resultados de desempenho que excedem significativamente os de um único revestimento. Os exemplos são apresentados abaixo:

- Resistência ao impacto;
- Revestimento de superfície de alta fricção;
- Desempenho de alta temperatura;
- Resistência a UV (tempo):

A construção básica dos revestimentos de três camadas inclui uma camada base FBE, uma camada adesiva e uma camada superior de poliolefina. O FBE representa a base do sistema, fornecendo uma camada primária, bem aderida ao substrato de aço subjacente. Essa camada é essencial, porque a poliolefina não se liga bem a uma superfície metálica. O FBE também tem a vantagem de uma taxa de permeação de oxigênio mais lenta em comparação com a poliolefina. A camada intermediária é um adesivo que serve como ponte entre a poliolefina de baixa energia superficial e a camada base FBE (Atlântico 2015).

Durante a aplicação dos revestimentos multicamadas (Figura 21), após o aquecimento em forno por indução, o tubo passa pela câmara aonde é aplicado, via spray, o primer de FBE que é termicamente curado. Logo em seguida é

extrudado lateralmente o adesivo copolímero e, por fim, a terceira camada em poliolefina (PE ou PP) (Atlântico 2015).



**Figura 21** - Esquema da aplicação do FBE multicamadas no tubo de aço  
Fonte: figura adaptada de (Atlântico 2015)

### 3.8 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DOS REVESTIMENTOS

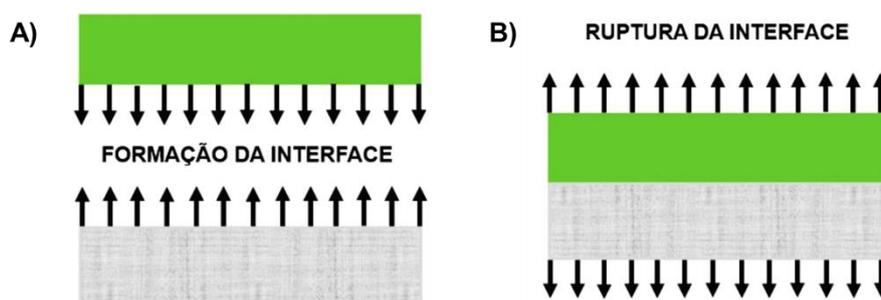
Métodos de controle da corrosão-erosão podem ser realizados a partir da intercalação de uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo, sendo ela de formação natural ou artificial. A aplicação de revestimentos protetores baseia-se em aplicar revestimentos metálicos protetores (aço inoxidável com alto teor de Cr e Ni), revestimentos não metálicos orgânicos (tintas e resinas) ou inorgânicos (silicato de alumínio fundido) (Dias 2007).

Para avaliar o recobrimento de uma superfície, é importante verificar a capacidade de barreira do material em evitar o desgaste do revestimento e a corrosão do metal quando este é exposto ao meio corrosivo. O desgaste é a remoção de material da superfície com modificações na aparência dessa superfície, que podem ocorrer devido a diversos processos como a oxidação e o ataque químico da superfície (Dias 2007).

## Caracterização de interface

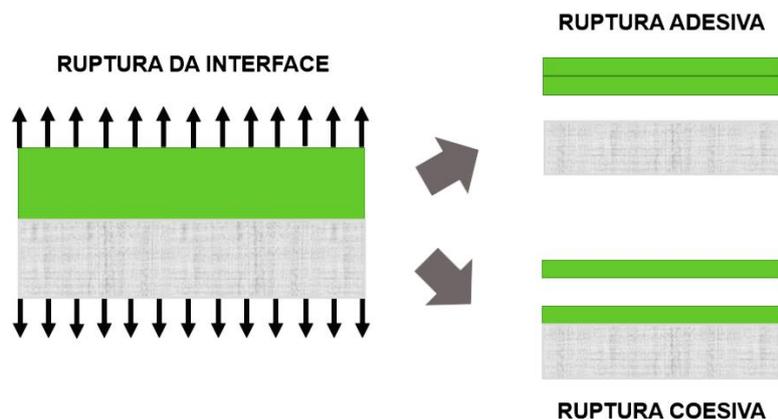
### Aderência e adesão

Aderência e adesão são termos comumente utilizados para se referir à interface entre o revestimento e o suporte sólido. Adesão pode ser definida como todos os fenômenos, entre eles os físicos e químicos, que ocorrem quando duas superfícies são postas em contato, criando uma interface. A aderência é definida como a força do sistema que deve ser vencida para que ocorra a ruptura da interface, podendo ser medida a partir de testes mecânicos que objetivam promover a fratura na interface entre os dois materiais. Na mecânica de contato, a adesão (Figura 22A) é a força de atração, entre duas superfícies distintas postas em contato e a aderência (Figura 22B) é o resultado do ensaio de separação desses materiais (Sekulic e Curnier 2010).



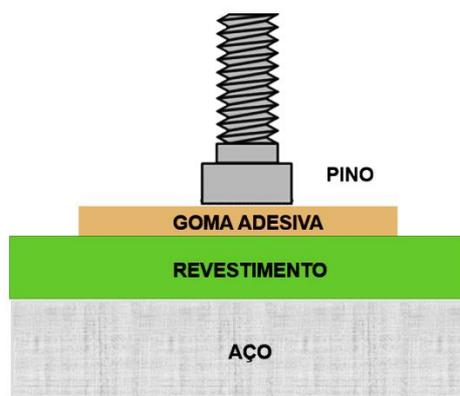
**Figura 22** - Distinção entre processos de A) adesão e B) aderência

A temperatura e a umidade são os principais fatores responsáveis pela perda de adesão entre o epóxi e o aço. Durante testes de imersão a quente, onde chapas metálicas revestidas com epóxi ficam imersas em um banho de água quente por um certo período de tempo, a temperatura e a umidade do processo geram uma fragilização da adesão na interface aço/epóxi (Cury 2018). Quando a interface é rompida, dois mecanismos (Figura 23) são passíveis de ocorrer: ruptura adesiva (quando a ruptura ocorre entre o substrato e o adesivo) ou ruptura coesiva (quando as duas superfícies geradas contêm material adesivo) (Saliba 2017).



**Figura 23** - Mecanismo de ruptura adesiva e coesiva

O teste conhecido como *pull-off* (Figura 24), ou *dolly test*, é um teste de tração que segue a norma ASTM D4541 método D, que visa avaliar a adesão do revestimento polimérico no aço. Consiste inicialmente em aderir um pino ou *dolly* na face do revestimento através de uma cola ou goma adesiva. Após secar a cola na interface revestimento/pino, uma carga é aplicada na ponta do pino e é medido a tensão necessária para destacar ou romper o pino da superfície.



**Figura 24** - Representação esquemática do sistema utilizado no teste de adesão ASTM D4541 método D - *Pull-off*

## Abrasão

Abrasão é definida como desgaste pelo deslocamento do material das superfícies em movimento relativo causado pela presença de protuberâncias duras ou pela presença de partículas duras entre as superfícies ou embutidas em uma delas (Lancaster 1969). A resistência à abrasão é uma propriedade que permite que um material possa resistir ao desgaste, ou seja, um produto de metal, de plástico, de borracha ou de outro tipo tem resistência à abrasão,

quando ele resiste à erosão causada por ações como raspagem, fricção e outros desgastes mecânicos.

Testes de abrasão são tradicionalmente utilizados na indústria para avaliar a resistência ao desgaste de revestimentos. O teste de abrasão da Taber, o qual segue a norma ASTM D4060 (2014), utiliza um equipamento com um duplo rolo rotativo que realiza a fricção entre os rolos e a superfície do revestimento, gerando um desgaste superficial com perda de massa (ASTM D4060 2014).

No teste de abrasão de Taber (Figura 25) a resistência à abrasão é calculada como perda de massa em um número especificado de ciclos de abrasão. Quanto maior for o número de ciclos realizados sobre o revestimento, maior poderá ser a perda de massa gerada na amostra.



**Figura 25** - Esquema representativo do teste de abrasão ASTM D4060

### **Estudos eletroquímicos não destrutivos**

Novas técnicas para caracterizar as propriedades protetoras de revestimentos orgânicos, usando curtos períodos de teste, estão sendo propostas devido aos rápidos desenvolvimentos ocorridos nas formulações de revestimento. Os testes eletroquímicos como a medida do potencial em circuito aberto (PCA) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são de significativa importância para avaliar o mecanismo de corrosão de metais em diferentes meios.

## Potencial em circuito aberto (PCA)

O PCA de um material, metálico ou não, pode ser verificado quando esse sistema é imerso em um meio onde ocorram reações anódicas e catódicas. No momento em que as velocidades reacionais se igualam, o sistema atinge um estado de equilíbrio estacionário, ou seja, atinge um valor de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) onde as densidades de corrente ( $I_{corr}$ ) de ambos os processos são idênticos (Wolyneć 2003). O valor do PCA ou  $E_{corr}$  vai depender da natureza dos processos anódicos e catódicos, das espécies envolvidas e das reações que ocorrem na interface entre o meio e o metal.

## Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica para entender o mecanismo dos sistemas de corrosão eletroquímica, tendo se consagrado como uma ferramenta bastante adequada para a investigação da corrosão por apresentar um tempo de resposta menor que os testes realizados em câmaras salinas, otimizando o tempo para o desenvolvimento de novos materiais para fins de recobrimento (Macdonald e Barsoukov 2005; Ates 2016).

Durante os ensaios de EIE é importante que o PCA seja constante, pois a perturbação aplicada ao eletrodo durante o ensaio é da mesma ordem do  $E_{corr}$ . Entre algumas de suas vantagens estão no fato de que nessa técnica aplica sinais de baixa amplitude, não alterando a  $E_{corr}$  e não perturbando os eletrodos, ou seja, é uma técnica não-perturbativa e não destrutiva (Macdonald e Barsoukov 2005).

O princípio da técnica de EIE consiste em aplicar um sinal senoidal com amplitude constante varrendo uma ampla região de frequências, através de um potenciostato, a um eletrodo inserido em ou em contato constante com um eletrólito. A perturbação inicial de potencial ( $\Delta E$ ) é comparada com a resposta do eletrodo ( $\Delta I$ ), pela medida da diferença de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes.

De uma forma geral, a impedância ( $Z$ ) mede a relação entre  $\Delta E$  e  $\Delta I$ . A interface entre metal/solução, os eletrodos e o eletrólito podem ser representados por um circuito elétrico equivalente. Quando uma corrente

alternada é aplicada a esse circuito equivalente, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm (Macdonald e Barsoukov 2005; McCafferty 2010).

O potencial elétrico (E) varia com o tempo através da Equação 3:

$$E(t) = \Delta E \cos(\omega t) \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $\omega$  é a frequência angular (expressa em radiano/segundos), sendo relacionada com a frequência  $f$  (expressa em Hertz) na forma indicada pela Equação 4:

$$\omega = 2 \pi f \quad \text{Equação 4}$$

A resposta da corrente elétrica (I) é dada pela Equação 5:

$$I(t) = \Delta I \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{Equação 5}$$

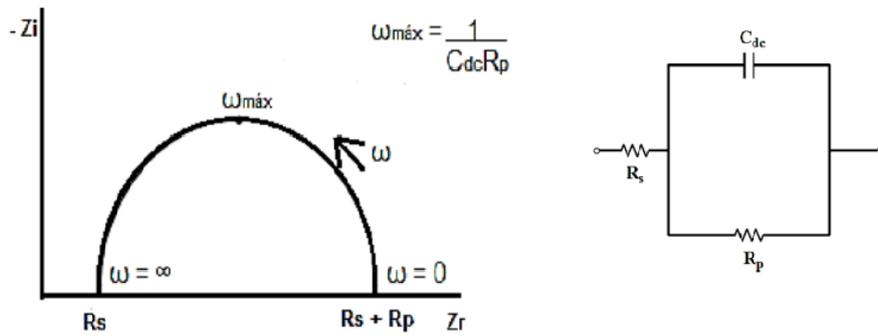
No qual o  $\Phi$  é o ângulo de fase, ou seja, a defasagem da corrente com relação ao potencial. Em geral, a relação entre potencial e corrente pode ser representada pela Equação 6:

$$Z = \frac{\tilde{E}}{\tilde{I}} \quad \text{Equação 6}$$

É possível exprimir a impedância através da Equação 7, usando a identidade matemática  $\exp(j\Phi) = \cos\Phi + j\text{sen}\Phi$ , no qual  $j$  é um número complexo.

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad \text{ou} \quad Z = Z' + jZ'' \quad \text{Equação 7}$$

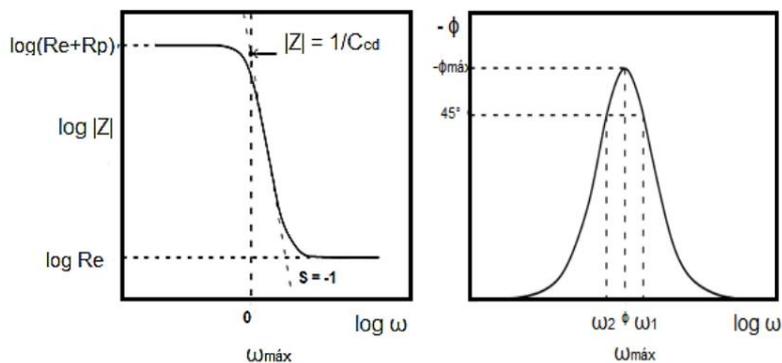
Os resultados dos testes de EIE podem ser apresentados através de diagramas de Nyquist (Figura 26) e Bode (Figura 27), e por circuitos elétricos equivalentes (CEE). Nyquist é um diagrama em um plano complexo de coordenadas cartesianas que representa no eixo da abscissa a parte real  $Z'$  (impedância real) e no eixo das ordenadas a parte imaginária  $Z''$  (impedância imaginária), ambos obtidos em uma grande faixa de frequência (Macdonald e Barsoukov 2005).



**Figura 26** - Diagrama de Nyquist e seu respectivo circuito equivalente (tipo R-RC)  
 Fonte: (Luciano 2013)

Para um sistema eletroquímico que responde como uma resistência em paralelo a uma capacitância (RC) e com uma outra resistência em série (R-RC) é mostrado na Figura 26 o diagrama típico de Nyquist. Em altas frequências determina-se o valor da resistência do eletrólito ( $R_s$ ) e, em baixas frequências determina-se o valor da resistência à polarização ( $R_p$ ).  $C_{dc}$  é a capacitância da dupla camada associada com a interface metal/solução (McCafferty 2010).

Os diagramas de Bode (Figura 27) apresentam a magnitude da impedância e o ângulo de fase em função da frequência, dada em escala logarítmica (Orazem e Tribollet 2017). O diagrama consiste em um plano de eixos ortogonais (eixo das ordenadas) com duas grandezas: o ângulo de fase ( $\Phi$ ) em graus e o logaritmo da impedância ( $\log |Z|$ ) em ohm.cm. No eixo das abcissas está a frequência ( $\omega$ ) ou o seu logaritmo ( $\log \omega$ ), em Hertz. Cada máximo presente no diagrama de ângulos de fase indica a presença de uma interface no sistema analisado (Wolynech 2003).



**Figura 27** - Diagrama Bode para circuito equivalente do tipo R-RC  
 Fonte: (Luciano 2013)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

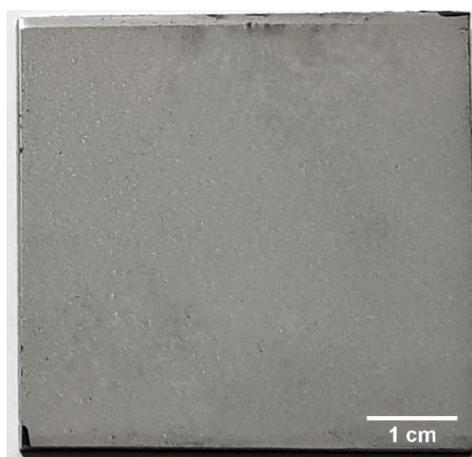
#### Aço

Utilizando como critério de testar aços comumente aplicados na indústria de óleo e gás, em especial em tubos de perfuração, os substratos escolhidos foram chapas de aço AISI 1020 de dimensões 100 x 100 mm<sup>2</sup>, com composição química conforme apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2** - Composição química típica do aço AISI 1020  
Fonte: (Romeiro 1997)

	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P (máx.)</b>	<b>S (máx.)</b>	<b>Si</b>
<b>AISI 1020</b>	0,18 – 0,25	0,30 – 0,60	0,04	0,05	0,10 – 0,30

As chapas foram jateadas (Figura 28) com granalha de óxido de alumínio, antes da aplicação do material. O principal objetivo do jateamento é a limpeza, visto que este procedimento tem a função de remover todas as impurezas na superfície do substrato evitando formação de óxidos para não prejudicar a aderência, além de formar um perfil de rugosidade que otimiza a adesão do revestimento no substrato metálico.



**Figura 28** - Chapa de Aço AISI 1020 jateada fornecida pela empresa Vallourec.

## Fusion-Bonded Epoxy (FBE)

O FBE ou Epóxi ligado por fusão utilizado no trabalho é um sistema de revestimento epoxídico termoendurecível da Valspar nomeado Pipeclad 2000, importado dos Estados Unidos. O FBE é um sólido particulado fino, de coloração verde, utilizado na proteção contra a corrosão em dutos de aço expostos a ambientes operacionais mais exigentes. O Pipeclad 2000 (Figura 29) é projetado para uso interno/externo em tubulações metálicas com aplicações de uma única camada do pó sobre a superfície metálica aquecida, com posterior cura do polímero ou de uma camada de revestimento utilizado como primer para aplicações de revestimento de dupla ou tripla camadas (Polietileno/Polipropileno (PE/PP)).



**Figura 29** - FBE Pipeclad 2000 fornecido pela empresa Valspar  
Fonte: (Cury 2018)

Entre as propriedades listadas pelo fabricante, podemos citar:

- Cor: verde;
- Teor de umidade: < 0,5% (Padrão teste: CSA Z245.20 Seção 12.4);
- Tamanho da partícula: maior que 250  $\mu\text{m}$  < 0,2% e maior que 150  $\mu\text{m}$  < 3,0% (Padrão teste: CSA Z245.20 Seção 12.5)
- Densidade:  $1,43 \pm 0,05$  g/mL (Padrão teste: CSA Z245.20 Seção 12.6)
- Propriedades térmicas:  $T_{g1} = 61^{\circ}\text{C}$  e  $T_{g2} = 108^{\circ}\text{C}$  (Padrão teste: CSA Z245.20 Seção 12.7)
- Faixa de temperatura operacional: -  $73^{\circ}\text{C}$  a  $110^{\circ}\text{C}$
- Espessura do filme seco:
  - Em sistemas FBE: 300 - 400 micra;
  - Como primer em sistemas de PE ou PP de 3 camadas: 150-300 micra
- Tempo de resfriamento: Depende da espessura da parede do tubo, velocidade da linha e temperatura.

## 4.2 EXPERIMENTOS

### **Síntese do Óxido de Grafite e do Óxido de Grafeno**

O óxido de grafite (GrO) foi preparado pelo método de Hummers modificado (Cury 2018; Mercês 2018). O GrO foi produzido via processo de síntese e esfoliação em banho ultrassônico, utilizando o grafite natural recebido da empresa CBG Mineração S.A. Para tal, utilizaram-se 1,25 g de grafite natural, 2,5 g de  $\text{KMnO}_4$  e 22,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para a produção de óxido de grafite. O  $\text{KMnO}_4$  foi adicionado lentamente ao ácido sulfúrico em um balão volumétrico inserido num banho de gelo até obter-se uma mistura homogênea. Posteriormente, o grafite foi inserido lentamente à mistura ácida, com agitação magnética a uma velocidade de 370 rpm. A mistura reacional foi inserida em banho ultrassônico nas seguintes condições: 70°C e 20 min.

A dispersão obtida foi vertida em um béquer de 2000 mL com cerca de 600 mL de água destilada congelada. À solução foram acrescentados 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% v/v para redução dos íons de manganês. Avolumou-se o conteúdo do béquer para 1000 mL e aguardou até que o material decantasse. O sobrenadante ácido dessa etapa foi descartado e o material decantado, o GrO, foi lavado com solução de HCl 10%v/v para remoção de manganês. O GrO foi lavado extensivamente com água deionizada por centrifugação, a 4000 rpm e 20 min, até o pH desta (Figura 30).

O material neutralizado foi esfoliado com água deionizada em banho de ultrassom por 20 min a 60°C dando origem ao óxido de grafeno (GO). A mistura foi centrifugada a 4000 rpm por 20 min, para a separação do GO contido no sobrenadante que posteriormente foi congelado e submetido à secagem utilizando o Liofilizador Liotop K105 pertencente ao DQ-UFMG.

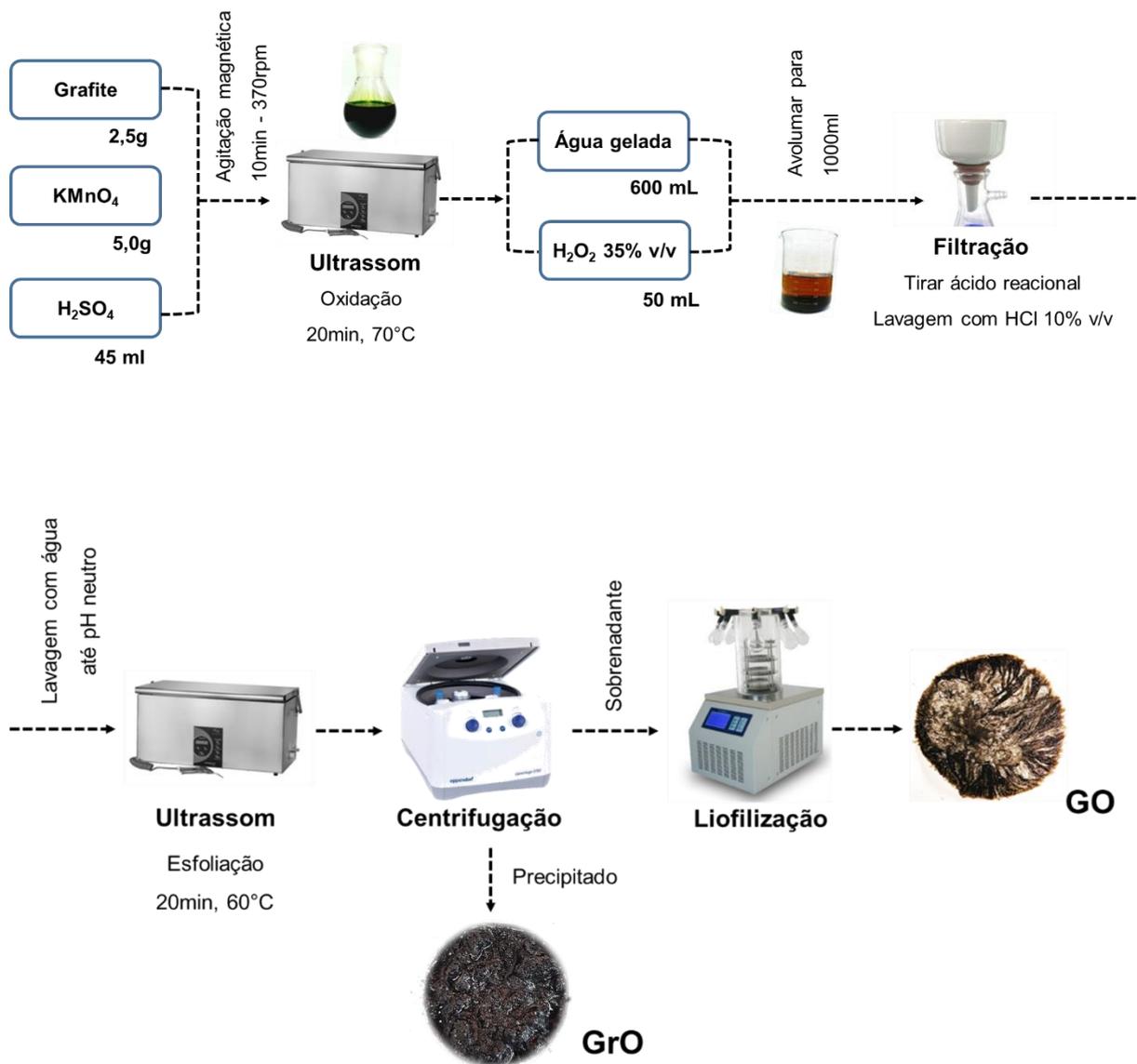


Figura 30 – Procedimento de síntese do GO e do GrO a partir do grafite natural

### Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido produzido via Redução Térmica (RGO-RT)

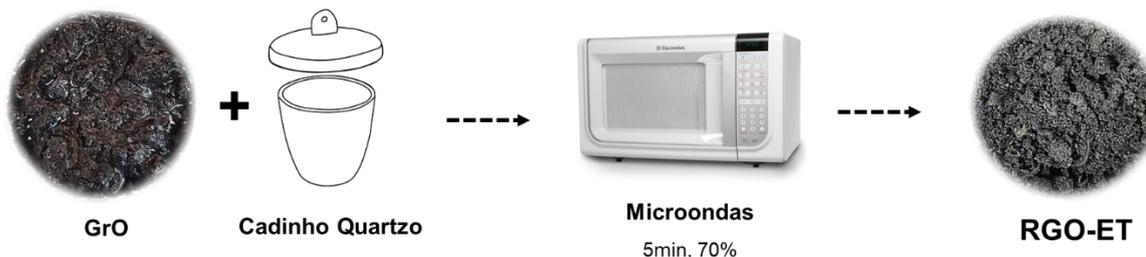
O óxido de grafeno foi processado em moinho de facas e posteriormente fracionado utilizando uma peneira de 0,25 mm de diâmetro. O GO foi colocado em um béquer de vidro vedado com papel alumínio e esse sistema foi levado a estufa por 20 min a 180°C (Figura 31).



**Figura 31** - Procedimento de síntese do RGO-ET a partir redução térmica do GO

### **Síntese do Óxido de Grafeno Reduzido produzido via Redução e Expansão Térmica (RGO-ET)**

O óxido de grafite (com consistência pastosa devido a presença de água) foi adicionado em um cadinho de quartzo com tampa e levado ao microondas convencional por 5 minutos, 70% de potência (Figura 32). O processo de aquecimento, secagem, redução térmica e expansão do GrO a RGO-ET foi realizado em períodos de 30 em 30 segundos, até que os 5 minutos fossem atingidos, de modo a não haver superaquecimento do material e do equipamento.



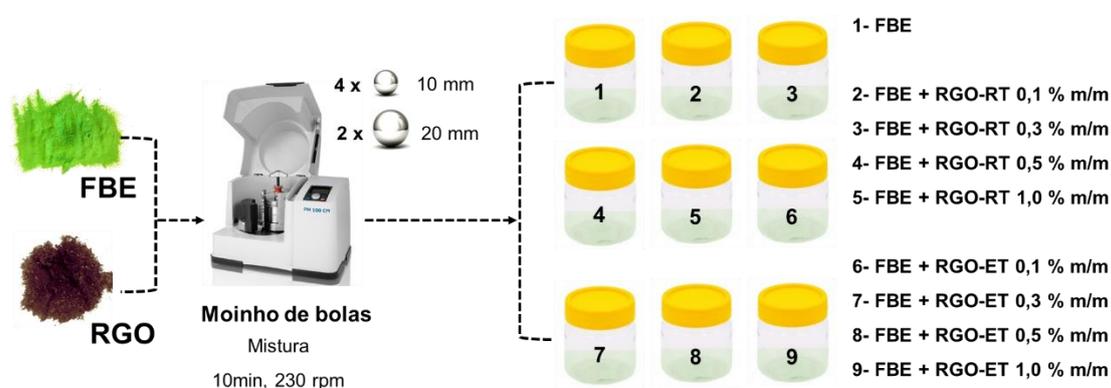
**Figura 32** - Procedimento de síntese do RGO-ET a partir da redução e expansão térmica do GrO

### **Mistura e incorporação de RGO-RT e RGO-ET no FBE**

Para o processo de mistura e incorporação dos nanomateriais de carbono ao epóxi, os RGO-RT e RGO-ET e o FBE foram previamente peneirados utilizando uma peneira de 0,25 mm de diâmetro, ou seja, o tamanho das partículas utilizadas no preparo dos revestimentos é inferior a 0,25 mm.

As misturas foram preparadas em um moinho de bolas planetário da marca Retsch®, modelo S100 da ESAB Indústria e Comércio Ltda. Foram utilizadas 6 bolas, sendo 2 de diâmetro de 20 mm e 4 de diâmetro 10 mm. O moinho foi operado a 230 rpm por um tempo de 10 minutos (Figura 33).

Todas as misturas foram produzidas em diferentes concentrações de nanocarga de RGO-RT e de RGO-ET (0,1; 0,3; 0,5 e 1,0 % m/m). O mesmo processo de moagem foi realizado com o FBE sem adição de nanocarga a título de comparação. As concentrações utilizadas nas misturas foram escolhidas seguindo trabalhos da literatura que indicam resultados ótimos na faixa de concentração entre 0,25 e 0,5% m/m (Cury 2018; W. M. da Silva 2014; Helio Ribeiro 2015).



**Figura 33** - Diagrama do sistema de mistura e incorporação do RGO-RT e do RGO-ET ao FBE

### **Aplicação e cura do FBE e das misturas FBE/RGO-RT e FBE/RGO-RT sobre chapas de aço**

O material foi distribuído sobre a superfície da chapa de aço AISI 1020 e posteriormente preparado um filme com o auxílio de um aplicador de filme ajustável - Doctor Blade. As chapas aplicadas foram levadas a estufa a 204 °C por 65 min (temperatura e tempos indicados pelo fornecedor suficientes para juntar as partículas de FBE) (Valspar Pipeclad 2012), formando um filme uniforme e realizando a cura do revestimento sobre o substrato metálico (Figura 34).

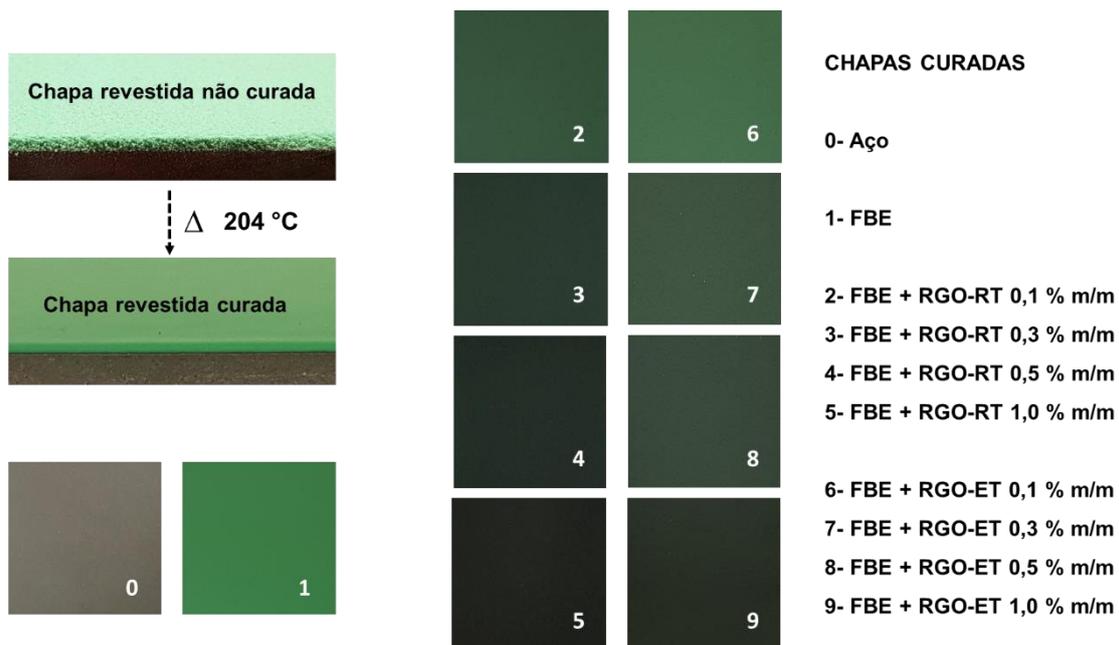
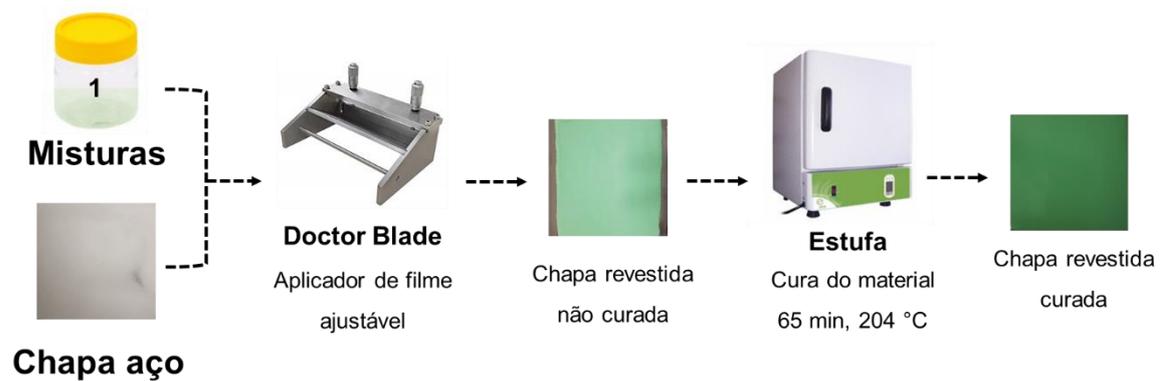


Figura 34 - Esquema representativo da aplicação e cura do revestimento sobre as chapas metálicas

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) tem como objetivo verificar o perfil de decomposição oxidativa dos materiais utilizados neste trabalho, sendo eles o epóxi inicial, os nanomateriais e os compósitos.

As medidas de TG/DTG foram obtidas em um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q5000, localizado no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram pesadas em cadinho de platina e aquecidas ao longo do intervalo de temperatura de 40 a 1000 °C, empregando uma razão de aquecimento de 10°C/min, para

nanomateriais de carbono, polímero e compósitos. Em todas as medidas foi utilizado uma atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 25 mL/min.

### **Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia (EDS)**

A caracterização morfológica dos FBE e dos nanomateriais de carbono foram realizadas através da Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o microscópio eletrônico FEI QUANTA 200, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. As amostras sólidas foram depositadas sobre uma fita de carbono condutora fixada sobre um stub sem nenhum procedimento prévio de recobrimento.

Espectros de raios X por dispersão em energia (EDS) foram obtidos no mesmo equipamento de modo a obter informações sobre a composição superficial dos nanomateriais empregados no preparo dos compósitos.

### **Difratometria de Raio X (DRX)**

A difração de raios X (DRX) tem como objetivo identificar a morfologia e caracterizar as fases cristalinas e amorfas presentes no FBE em pó. A caracterização das amostras por Difração de Raios-X do pó foi realizada em equipamento SHIMADZU, modelo XRD-7000 X-ray diffractometer pertencente ao Departamento de Química da UFMG, utilizando-se tubo de cobre e radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$ .

### **Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho auxiliam na identificação e/ou determinação de características estruturais dos polímeros e nanomateriais, principalmente no que se refere a grupos funcionais e tipos de ligações presentes na amostra.

Os espectros foram obtidos no Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CTNano/UFMG), em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Perkin Elmer. O espectrômetro foi usado para investigar

sinais na faixa de 700-4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o método Reflexão Atenuada Total (ATR), atmosfera e temperatura ambientes ( $T_{\text{amb}} = 20^{\circ}\text{C}$ ), Resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 32 varreduras, força sobre amostra de 115 N.

### **Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica rápida e não destrutiva que analisa a luz espalhada por uma amostra e fornece informações sobre os níveis vibracionais e sua estrutura eletrônica, permitindo sua caracterização química, além de fornecer informações estruturais como grau de desordem e cristalinidade.

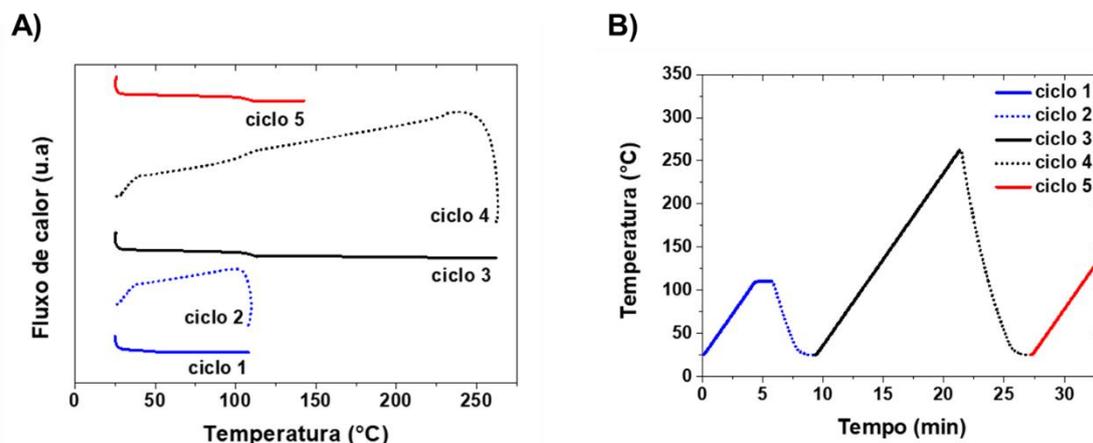
A análise Raman foi obtida no Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano), no equipamento WiTec Alpha300, linha de laser 457 nm, potências 1 - 3mW, 5 pontos por amostra em atmosfera e temperatura ambientes ( $T_{\text{amb}} = 20^{\circ}\text{C}$ ).

### **Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas para a determinação dos parâmetros da cura do material aplicado sobre as chapas metálicas e das temperaturas de transição vítrea do epóxi e dos compósitos. As medidas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q2000, localizado no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram pesadas em cadinho de alumínio (cadinho hermético com um furo central) e aquecidas na faixa de 25 a 265  $^{\circ}\text{C}$  empregando-se razão de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e atmosfera dinâmica de Hélio com vazão de gás de 50 mL/min.

O procedimento adotado na análise de DSC é composto por 5 ciclos de aquecimento/resfriamento (Figura 35). Os parâmetros utilizados nas análises do FBE/compósitos aplicados seguem a norma ISO 21809, parte 1 (ISO 21809 2011).

- Ciclo 1  
Rampa 20 °C/min até 110 °C  
Isoterma por 1,5 min
- Ciclo 2  
Equilíbrio a 25 °C
- Ciclo 3  
Rampa 20°C/min até 265 °C
- Ciclo 4  
Equilíbrio a 25 °C
- Ciclo 5  
Rampa 20°C/min até 145 °C
- Ciclo 6  
Equilíbrio a 25 °C



**Figura 35** - Gráficos de A) fluxo de calor versus temperatura B) temperatura versus tempo, dos ciclos de aquecimento/resfriamento utilizados na análise DSC

### Espessura da película seca - DFT (Dry Film Thickness)

A espessura da película seca, ou DFT, como é frequentemente chamada no ambiente de uso do FBE, é uma das mais importantes medidas de inspeção de revestimento. Além de avaliar a vida esperada do revestimento, também ajuda a determinar se o revestimento foi aplicado de maneira uniforme sobre a chapa de aço.

As análises de espessura dos revestimentos foram realizadas conforme norma ASTM B499 (2009), com o equipamento a marca Elektro fhsyik, modelo minitest 1100, do laboratório da empresa Tubos Soldados Atlântico localizado no

município de Serra – ES (Figura 36). O equipamento permite verificar a espessura do revestimento polimérico em base metálica por ultrassom, sendo a medida feita em diversos pontos para avaliar a uniformidade do revestimento (ASTM B499 2009).

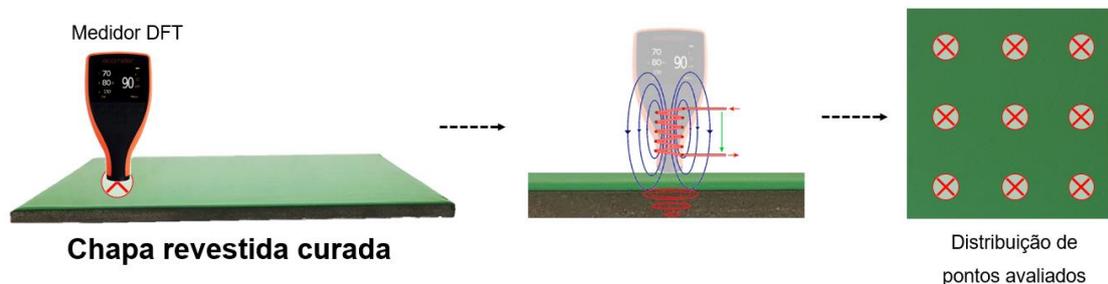


Figura 36 - Medida de DFT para a chapa de aço revestida com FBE

### Microscopia Óptica (MO)

A microscopia ótica caracteriza a morfologia superficial do filme aplicado, bem como a homogeneidade em larga escala da carga distribuída na amostra. As imagens foram obtidas em um microscópio invertido da marca Zeiss, modelo Axio Observer D.1 acoplado com a câmera AxioCam 503 (Figura 37), da mesma marca, localizado no CTNano/UFMG. As imagens de MO foram utilizadas para permitir a determinação dos tamanhos dos aglomerados presentes no compósito aplicado e curado sobre as chapas de aço. Através do software *Image J* estimou-se estatisticamente a porcentagem de aglomerados presentes na amostra.

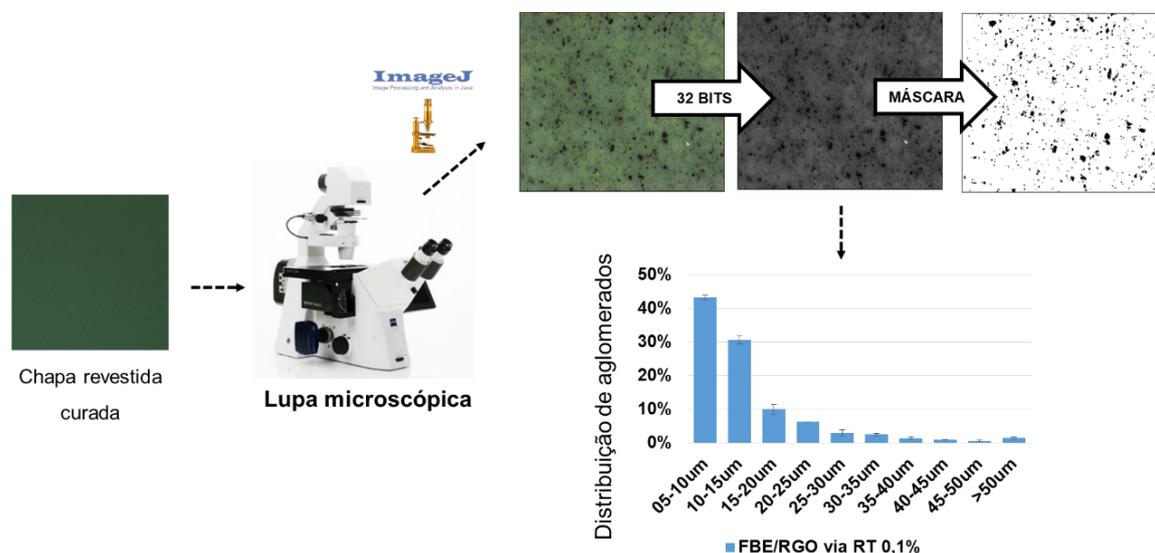
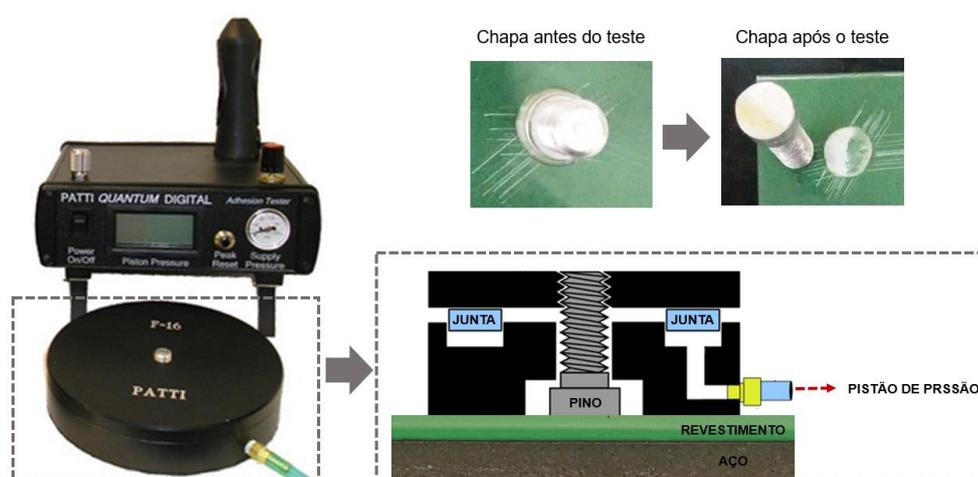


Figura 37 - Imagem representativa da análise de microscopia ótica

## Aderência antes e após imersão em banho quente

Os ensaios para avaliar a aderência entre epóxi e substrato metálico, foram realizadas conforme ASTM D4541 método D (2009). Nas chapas revestidas foram realizados riscos na superfície para acentuar a interação entre a goma adesiva e o pino (ASTM D4541 2009). Logo após o sistema foi levado a teste no equipamento Patti Quantum Digital (Figura 38) pertencente ao laboratório da empresa TSA, em Serra-ES. O equipamento mede a pressão necessária para remover o revestimento do substrato metálico, fornecendo como resultado a aderência do revestimento a superfície metálica.



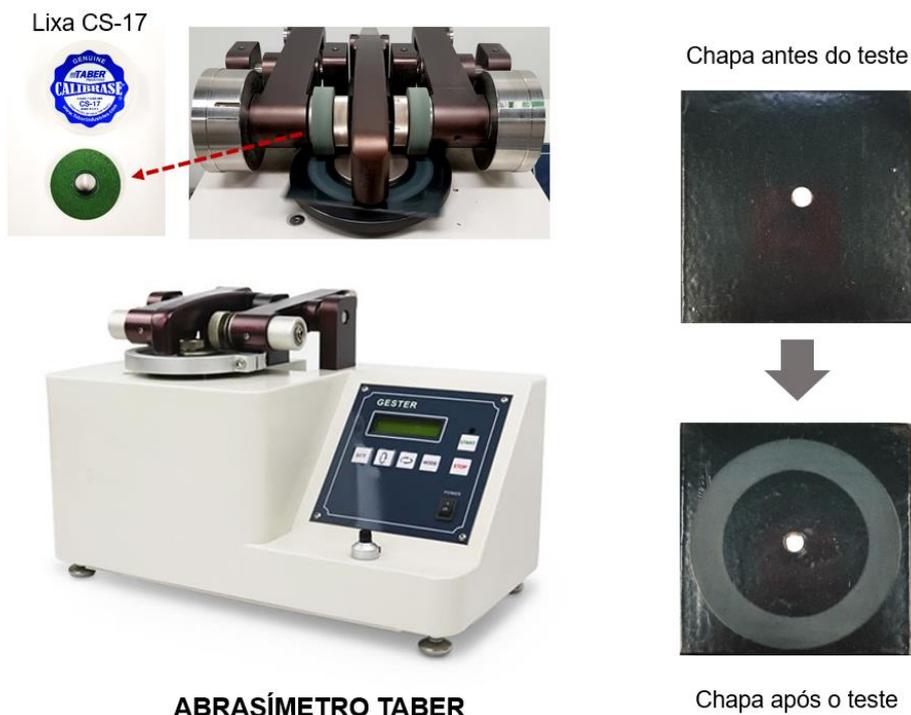
**Figura 38** - Imagem do equipamento de teste de aderência *pull-off*, método D

As análises de aderência foram repetidas após as amostras serem imersas em banho de água quente (imersão a quente, temperatura de 80°C) por 48h. A imersão foi realizada conforme norma ISO 21809-1 (2011). Após as 48h de imersão em banho quente, todas as amostras foram avaliadas quando ao possível aparecimento de bolhas na superfície do revestimento e posteriormente, foi realizado o ensaio de aderência (ISO 21809 2011).

## Abrasão

Os ensaios de abrasão do revestimento aplicado foram realizados conforme norma ASTM D4060 (2014) no equipamento Taber Abraser (Figura 39) pertencente ao laboratório do CTNANO/UFMG, utilizando pesos laterais de 750 g cada e rebolos compostos de lixa CS-17. As chapas revestidas foram

inicialmente pesadas em uma balança analítica (precisão de 0,1 mg), e posteriormente levadas a teste por 5000 ciclos, medindo-se o peso da chapa após cada 1000 ciclos decorridos (ASTM D4060 2014).



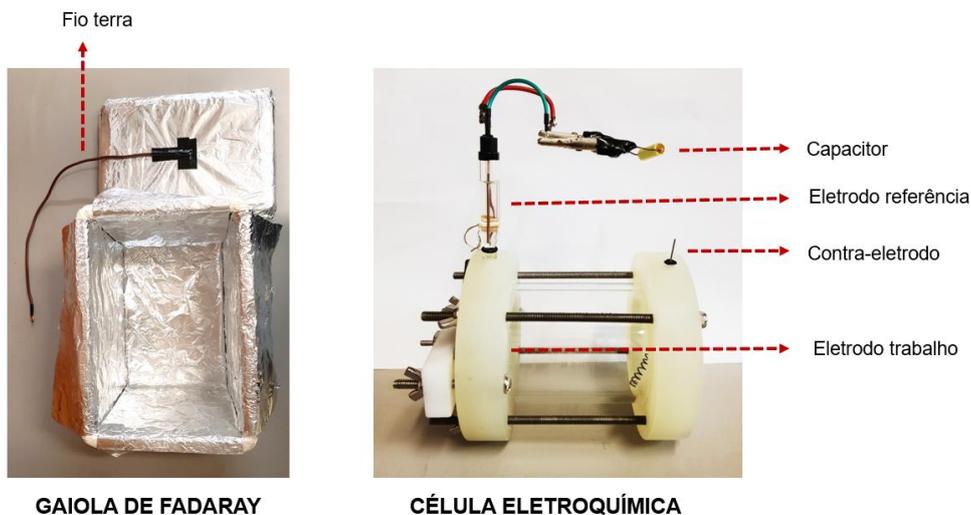
**Figura 39** - Imagem do equipamento de abrasão

Após o ensaio, as chapas foram novamente pesadas de forma a determinar a diferença da massa inicial da amostra e após abrasão do revestimento.

### **Caracterização eletroquímica de interfaces: PCA e EIE**

Um sistema de três eletrodos foi usado para caracterizar o desempenho do revestimento usando a estação de trabalho eletroquímica Autolab PGSTAT 30. Os eletrodos de Ag|AgCl|KCl saturado e Ti/Pt e chapas revestidas foram usados como eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho, respectivamente. A área do contra-eletrodo e do eletrodo de trabalho, 10 cm<sup>2</sup> e 0,97 cm<sup>2</sup>, respectivamente. O eletrodo de referência foi conectado a um eletrodo de ouro através de um capacitor não polarizável de 0,01 µF, para reduzir artefatos de alta frequência. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz com perturbação

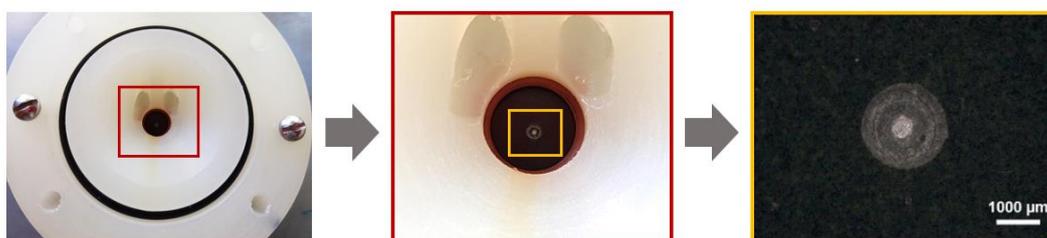
senoidal de 10 mV ao redor do potencial em circuito aberto (PCA). Todos os testes foram realizados em uma caixa Faraday de blindagem, a fim de evitar perturbações externas (Figura 40).



**Figura 40** - Imagem da célula eletroquímica (direita) com seus respectivos eletrodos e da gaiola de Faraday (esquerda) utilizados na análise de EIE

Inicialmente, ensaios utilizando o substrato metálico revestido com FBE foram realizados e, posteriormente, um furo artificial (defeito) feito com broca (Figura 41) foi fabricado sobre a superfície do revestimento de modo a expor do substrato de aço-carbono a contato direto com a solução salina de NaCl 3,5% (Yaacoubi et al. 2019; Majd, Shahrabi, e Ramezanzadeh 2019).

Os ensaios de EIE foram realizados à temperatura ambiente, dentro dos períodos de 1, 3, 7, 14 e 21 dias de exposição à solução salina.



**Figura 41** - Imagem da chapa, de aço revestida, fixada no suporte para realizar a análise de EIE. A chapa apresenta furo artificial feito no revestimento expondo o aço

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO

O aço de baixa liga também conhecido como aço comum é um aço leve formado por uma liga de ferro-carbono (Fe-C) contendo geralmente entre 0,008 a 2% de carbono, além de outros elementos resultantes do processo de fabricação. Os elementos mais comuns presentes na composição química do aço que são resultantes do processo de fabricação são o manganês (0,3 a 0,6%), silício (0,1 a 0,3%), fósforo (máximo de 0,04%), enxofre (máximo de 0,05%), carbono (0,08 a 2%) e ferro (Romeiro 1997; Morcillo et al. 2014).

A presença de elementos como Mn, Si, C, P e S em aços comuns está relacionada com modificações necessárias para processamento e qualidade do metal. O carbono é diretamente responsável pela dureza do metal no estado recozido e pela sua temperabilidade. Sem a presença do carbono, o ferro não pode ser endurecido por resfriamento brusco pois não há a formação da martensita. O silício e o manganês são elementos que beneficiam o aço, desenvolvendo a ferrita (que aumenta a resistência e dureza sem afetar a ductibilidade) e desoxidando o aço, respectivamente. O manganês também forma com o enxofre o MnS que possui ponto de fusão elevado e é suficiente plástico para deformar-se durante o forjamento e laminação. O fósforo e o enxofre, presentes em menores porcentagens no aço, são considerados impurezas nocivas ao metal. O Fósforo fragiliza e abaixa a resistência ao choque do metal à temperatura ambiente, devido ao fato de dissolver-se na ferrita, aumentando o tamanho do grão, não sendo benéfico em aços de baixo teor de carbono. O Enxofre forma com o ferro um sulfeto (FeS) localizando-se no contorno do grão, devido ao baixo ponto de fusão do FeS (Romeiro 1997).

Pela análise EDS (Figura 42) feita da superfície polida do aço AISI 1020, foi possível identificar e quantificar (Tabela 3) os elementos químicos presentes no substrato metálico. Os resultados dispostos na Tabela 2 indicam que a composição do aço estava de acordo com a especificada pelo fornecedor. A quantidade de Carbono determinada na análise foi superior à esperada para o aço AISI 1020. Essa variação pode ser justificada devido ao recobrimento com carbono condutor (10 nm) aplicado na superfície do metal antes da análise.

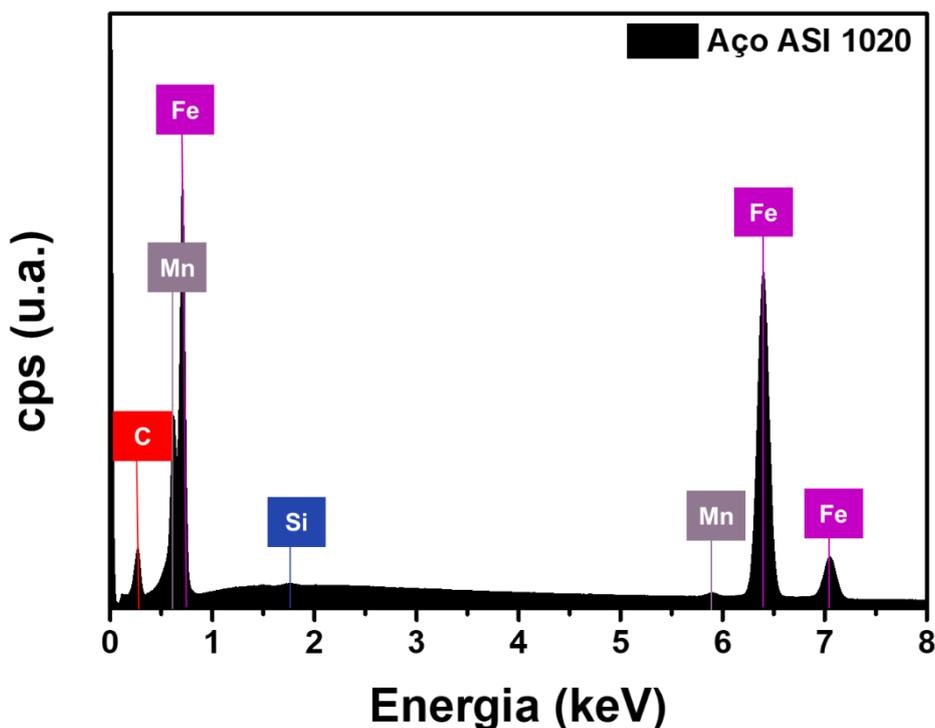
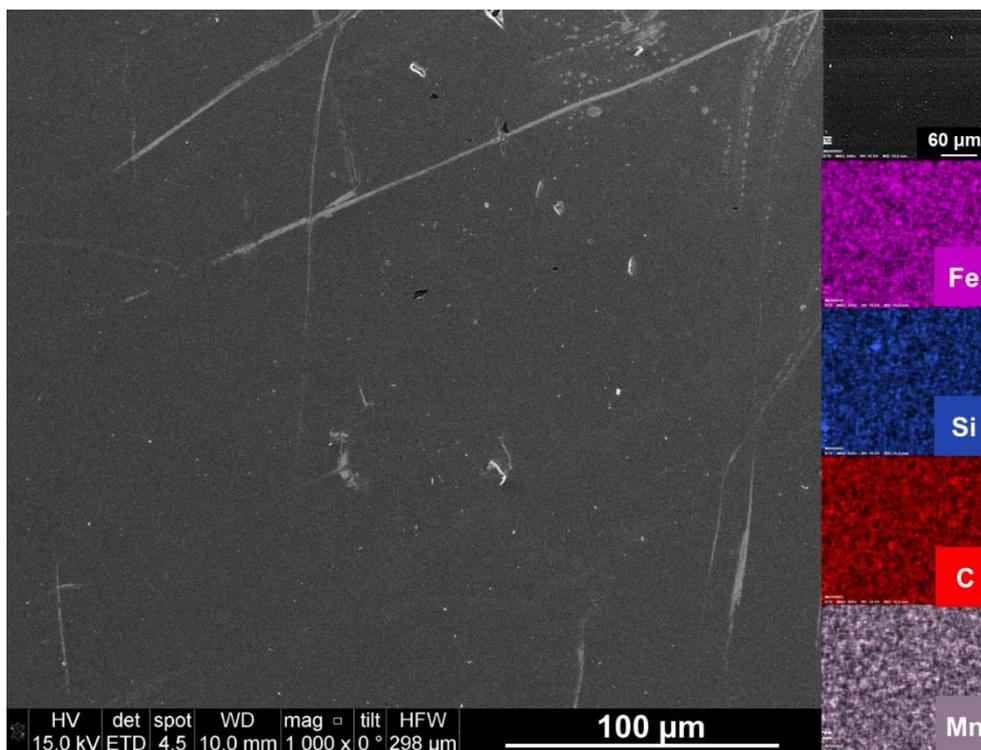


Figura 42 – Gráfico resultante da análise EDS feita na superfície do aço AISI 1020

Tabela 3 - Quantificação obtida por EDS os elementos químicos presentes no aço AISI 1020

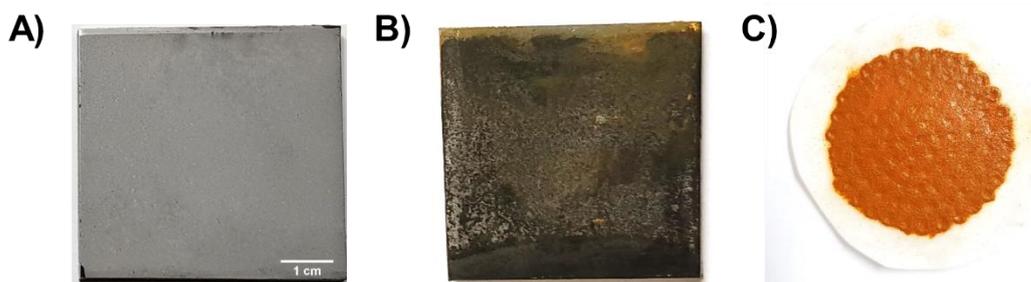
Elemento	Número atômico	Massa [%]	Massa Normalizada [%]
Ferro	26	90,4	91,07
Carbono	6	7,99	8,05
Manganês	25	0,54	0,54
Sílicio	14	0,03	0,03

Através do mapa de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS é possível observar a morfologia da superfície e a distribuição dos elementos presentes no aço AISI 1020. A Figura 43 apresenta o mapa de distribuição MEV/EDS para o aço AISI 1020 utilizado no trabalho, mostrando que os elementos estão homogeneamente distribuídos por todo substrato metálico e sem a presença de óxidos de ferro.



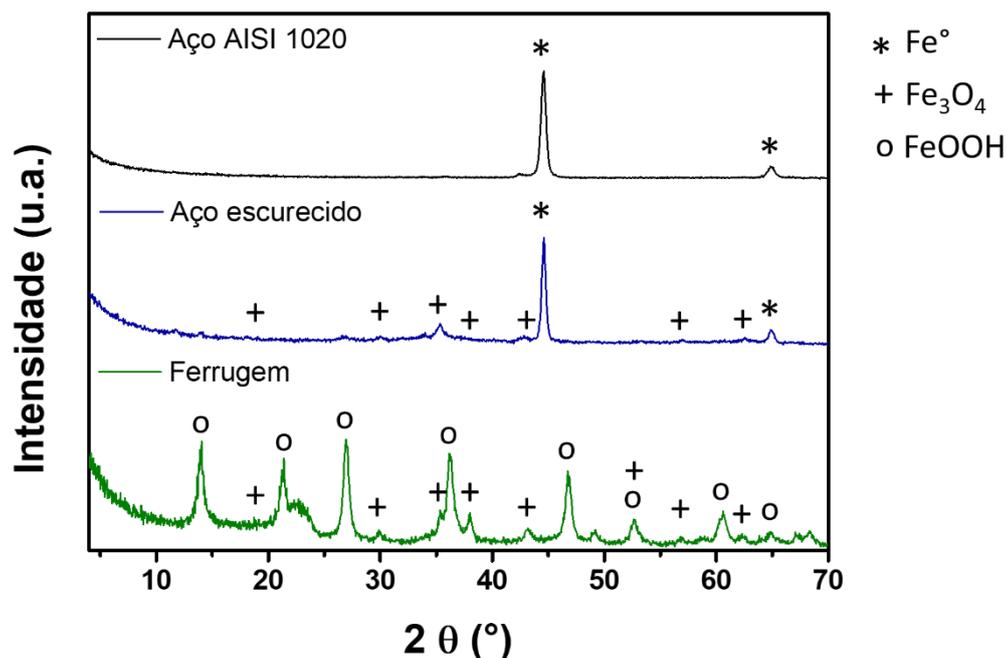
**Figura 43** – Mapa MEV/EDS de distribuição dos elementos químicos

De modo a entender o comportamento do aço AISI 1020 frente ao ambiente salino, uma chapa de aço de dimensões 5 x 5 mm<sup>2</sup> (Figura 44A) foi imersa por 21 dias em solução salina de NaCl 3,5%. Após decorrido o tempo de teste, observou-se a formação de produtos de corrosão sobre o substrato metálico e o escurecimento da chapa de aço (Figura 44B).



**Figura 44** - Substratos metálicos de aço 1020 nos dias A) 1, B) 21 e resíduo obtidos após teste de imersão em solução salina de NaCl 3,5%.

A chapa retirada de dentro da solução salina ou aço escurecido (Figura 44B) e os materiais que não ficaram aderidos ao substrato metálico ou ferrugem (Figura 44C) foram caracterizados por DRX (Figura 45).



**Figura 45** - Análise DRX do substrato metálico e resíduo obtidos após teste de imersão em solução salina de NaCl 3,5%

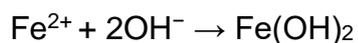
A partir da análise DRX do aço AISI 1020 observa-se picos no difratograma correspondentes a estrutura CCC (cristalina cúbica de corpo centrado) do Ferro:  $\text{Fe}^0$  (110),  $\text{Fe}^0$  (200). Pelo DRX do substrato metálico escurecido e do resíduo alaranjado da ferrugem obtidos após teste de imersão em solução salina de NaCl 3,5%, obteve que os óxidos/hidróxidos formados no processo de oxidação do aço AISI 1020 são o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e o  $\text{FeOOH}$  cujos picos identificados estão dispostos na Tabela 4.

**Tabela 4** - Identificação dos picos obtidos nos difratogramas do Aço AISI 1020 e seus respectivos óxidos/hidróxidos

	Identificação dos picos	JCPDS
$\text{Fe}^0$	44,7; 65,0	1-1252
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	18,3; 30,2; 35,4; 43,0; 56,9; 62,6	1-1111
$\text{FeOOH}$	13,9; 21,2; 26,9; 36,2; 46,7; 52,7; 60,6; 65,1	3-249

Durante a etapa de oxidação e corrosão do aço carbono em ambiente salino, ocorre inicialmente a formação de uma camada de ferrugem consolidada, aderente e contínua (em atmosferas de menor salinidade) e/ou a formação de uma camada de ferrugem esfoliada que é facilmente desprendida do aço de base, deixando grandes áreas desta descoberta (em atmosferas de maior salinidade e maior taxa de deposição de cloreto) (Morcillo et al. 2015).

Em atmosferas de menor salinidade, os produtos da corrosão permanecem aderidos na superfície do aço com condições adequadas para que um mecanismo de difusão atue, no qual as espécies agressivas ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}_2$ ) passem pela camada de ferrugem interagindo com o substrato metálico. Nesta etapa ocorre a reação anódica da dissolução do ferro e corrosão do aço (Equação 1). Logo após, ocorre o processo catódico que consiste na redução do oxigênio dissolvido no filme de umidade (Equação 2) e os íons  $\text{OH}^-$  formados migram para as zonas anódicas formando  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  como o produto inicial da ferrugem (Equação 8) (Morcillo et al. 2015).

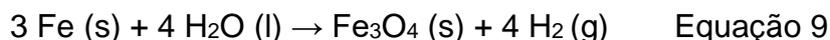


Equação 8

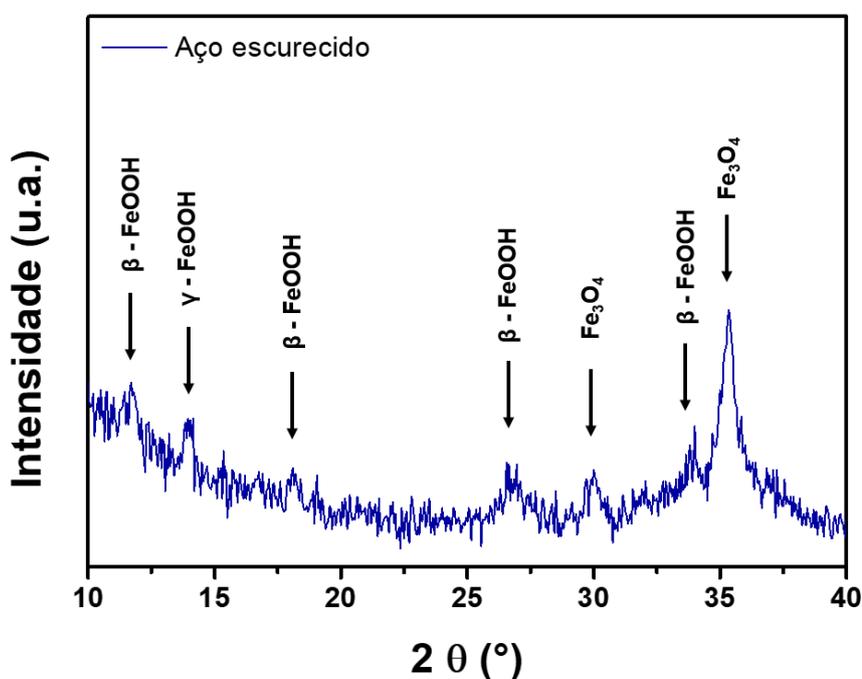
A ferrugem compreende vários tipos de óxidos, óxidos hidratados, oxi-hidróxidos que se formam como resultado da reação entre o ferro e seu ambiente. A goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e ferrugem amorfa são os principais produtos oxi-hidróxidos férricos de corrosão salina que se formam no aço carbono (Keiser, Brown, e Heidersbach 1983; Yamashita et al. 1994; Misawa et al. 1974; H. Xiao et al. 2017). A composição da camada de ferrugem formada sobre o substrato metálico confere certas propriedades de proteção ao aço e pode influenciar no comportamento do processo corrosivo ao longo do tempo, no qual e os produtos de corrosão poderão ser convertidos um no outro durante esse período (H. Xiao et al. 2017).

Em um estudo realizado em 1988 por Nomura et al.(1998), foi relatado que altas concentrações de cloreto e condições ácidas na interface aço / ferrugem levam à formação de akaganeita e magnetita no interior da camada de ferrugem, região próxima ao substrato de aço onde é limitado o acesso de oxigênio do ar (Nomura, Tasaka, e Ujihira 1988). Recentemente, Shibata et al. (2014) também observaram que em ambientes sem oxigênio, a água funciona

como um agente oxidante para oxidar o Fe e produzir o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com a formação de gás de dihidrogênio (Shibata et al. 2014), indicada pela Equação 9.



Através de uma análise mais criteriosa dos resultados de DRX, foi possível identificar as fases cristalinas dos óxidos-hidróxidos férricos presentes no aço escurecido e na ferrugem. Na análise de DRX do aço escurecido (Figura 46) foram obtidos sinais de difração correspondentes a lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) foi observada apenas no DRX da Ferrugem (Figura 45) com sinal de difração em  $21,2^\circ$ .



**Figura 46** - Resultados de DRX após testes de corrosão: padrões de ferrugem de DRX formados no aço carbono

As camadas de óxido formadas pela corrosão de superfícies metálicas geralmente apresentam porosidades distintas. As camadas de óxido trincadas e não protetoras (estruturas abertas) permitem um fácil acesso de espécies corrosivas ao substrato metálico, encontrada tipicamente em atmosferas de alta agressividade. Por outro lado, camadas de óxido mais compactas (estruturas fechadas) favorecem a proteção do substrato metálico (De la Fuente et al. 2011). Logo, quanto maior a corrosividade da atmosfera, mais fácil a possibilidade de

se encontrar estruturas muito abertas, favorecendo a quebra de filmes de ferrugem e o início de novos ataques (Morcillo et al. 2015; 2014).

Através de ensaios de EIE é possível avaliar a formação de camadas de óxidos bem como possíveis efeitos de proteção da superfície metálica pela formação de camadas de óxidos mais compactas. As Figuras 47 e 48 apresentam diagramas eletroquímicos de Nyquist, obtidos através do ensaio de EIE, no intervalo de 1 a 21 dias de análise. Dentro desse intervalo de tempo observa-se que as curvas apresentam dois processos com duas constantes de tempo bem definidas, sendo a primeira em alta frequência (AF) (Figura 47) e a segunda na região de baixa frequência (BF) (Figura 48).

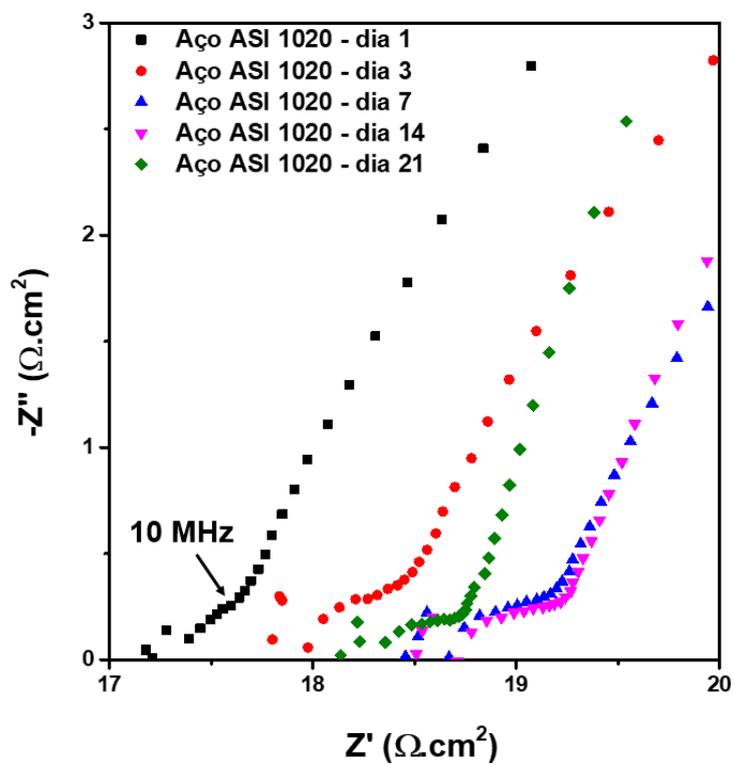
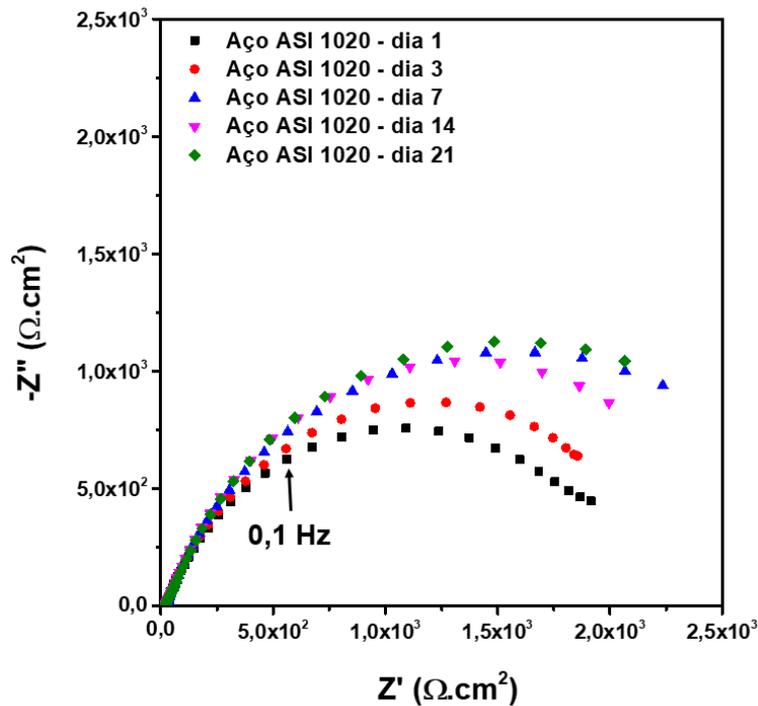


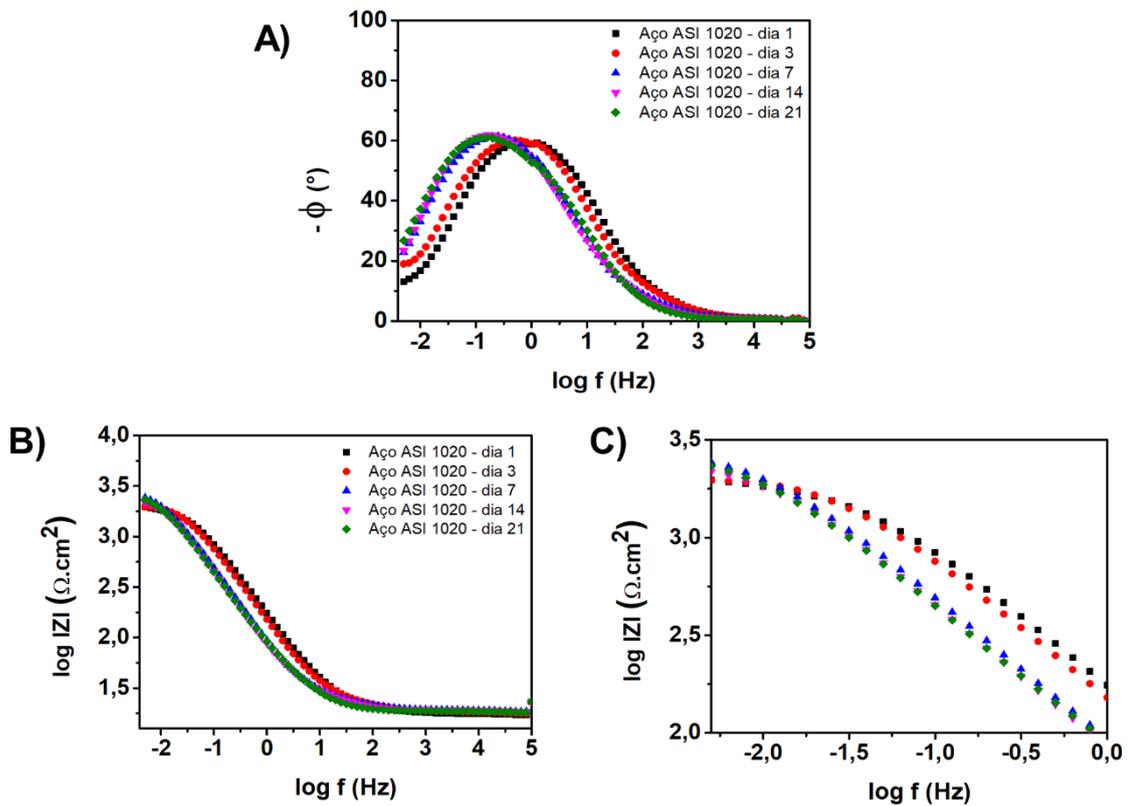
Figura 47 - Diagrama de Nyquist para o Aço (altas frequências)



**Figura 48** - Diagrama de Nyquist para o Aço (baixas frequências)

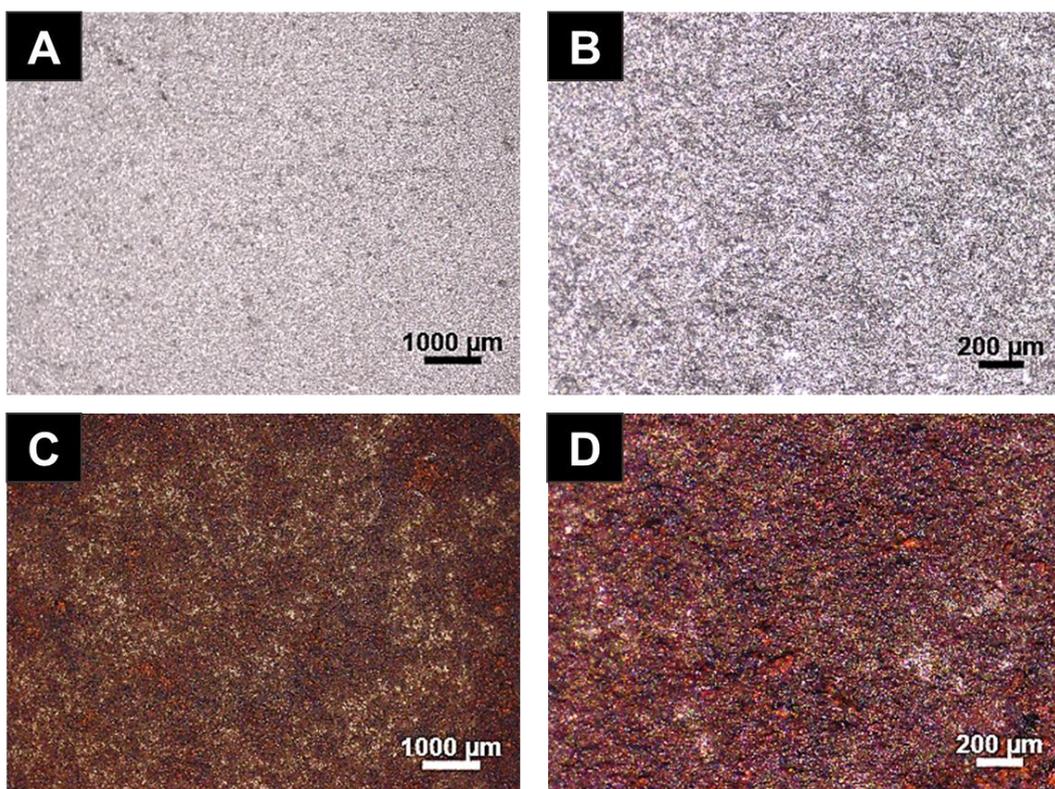
A primeira constante em altas frequências no diagrama da Nyquist (Figura 47) mostra um pequeno arco capacitivo achatado que está relacionada à formação da camada de óxido na superfície do metal e corresponde possivelmente a processos de transferência de carga na região mais ativa do metal (correspondem principalmente às porosidades). Já a segunda constante em baixas frequências no diagrama de Nyquist (Figura 48), mostra um arco capacitivo achatado maior relacionado a processos interfaciais metal-eletrólito. O deslocamento do arco capacitivo a altas frequências é indicativo do aumento da resistência a processos corrosivos, corroborando com a formação da camada de óxido sobre a superfície do metal.

Os diagramas de Bode (Figura 49) mostram um aumento do ângulo de fase máximo ( $59^\circ$  para  $62^\circ$ ) deslocando-se para frequência menores (Figura 49A) e um aumento do  $|Z|$  (3,29 para 3,37) com o passar do tempo do experimento de corrosão (Figura 49B). O deslocamento do ângulo de fase máximo para frequências menores é indicativo do aumento da resistividade devido a formação de óxidos na superfície do metal. Na mesma direção, o aumento do módulo de  $Z$  é indicativo da transferência de carga estar sendo dificultada. Este aumento pode estar correlacionado ao aumento da espessura da camada de óxido sobre o aço, dificultando o acesso de espécies corrosivas ao substrato metálico com conseqüente diminuição da corrosão com o tempo.



**Figura 49** - Diagramas de Bode para o Aço. A) ângulo de fase, B) módulo de Z e C) ampliação na região de baixas frequências do módulo de Z.

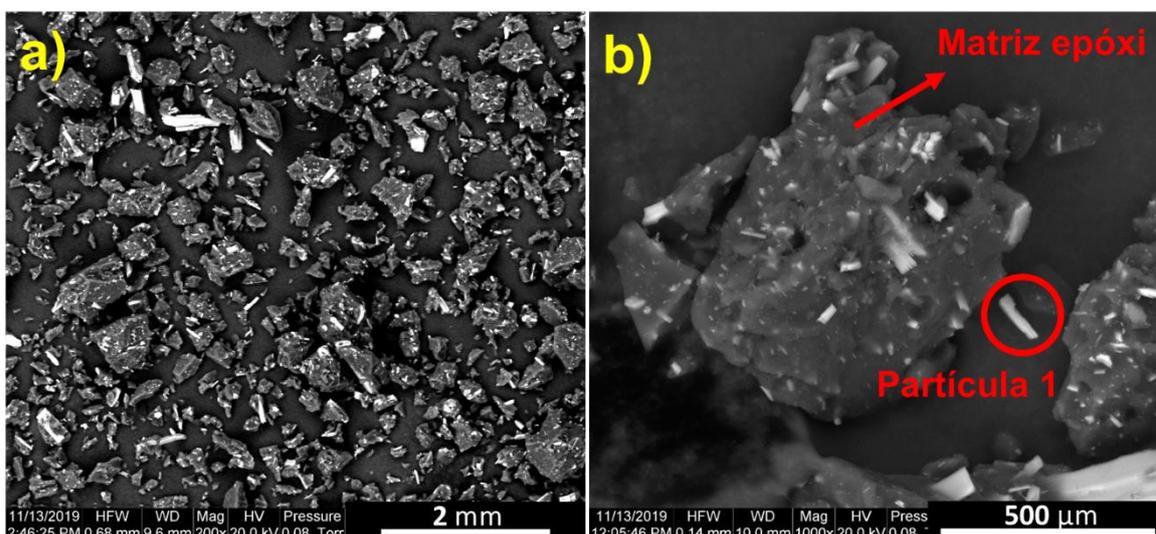
Macrofotografias obtidas em lupa microscópica de chapas de aço AISI 1020 jateadas antes e após o ensaio de EIE foram feitas para observar a formação dos óxidos na superfície do aço (Figura 50). Após decorrido os 21 dias de análise, o aço apresentava uma mudança da sua coloração devido a camada de óxido formada na superfície metálica que ficou em contato com a solução salina.



**Figura 50** – Macrofotos feitas em lupa das chapas de Aço AISI 1020 A) e B) antes do ensaio de EIE e C) e D) após 21 dias de ensaio de EIE

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO FUSION BONDED EPOXY

A caracterização morfológica do pó de FBE foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 51)



**Figura 51** - Imagens de MEV da amostra de FBE em pó com magnificação de a) 200 vezes e b) 1000 vezes.

Incorporada à matriz polimérica observa-se partículas de diferentes tamanhos e formatos irregulares (Figura 51b) devido a presença de cargas inorgânicas contidas no FBE, sendo tal sistema característico de material compósito.

Através da espectroscopia na região do infravermelho foi possível observar as bandas de estiramento e deformação das ligações entre os átomos presentes na estrutura da resina FBE e seus aditivos, sendo que os espectros FTIR do material de partida são apresentados na Figura 52. As bandas em torno de  $2970\text{ cm}^{-1}$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de estiramento C-H da resina epóxi. As bandas em  $1506\text{ cm}^{-1}$  e  $1607\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a estiramentos C-C presentes nos anéis aromáticos da resina. As absorções em  $1459\text{ cm}^{-1}$ ,  $1296\text{ cm}^{-1}$  bem como outras absorções na região  $1450\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a estiramentos e vibrações do grupo amino do endurecedor. Os sinais em  $1232\text{ cm}^{-1}$  e  $1033\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados ao grupo epóxi-éter. As bandas em  $899\text{ cm}^{-1}$  e  $823\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos C-O e C-O-C do anel epóxi, respectivamente.

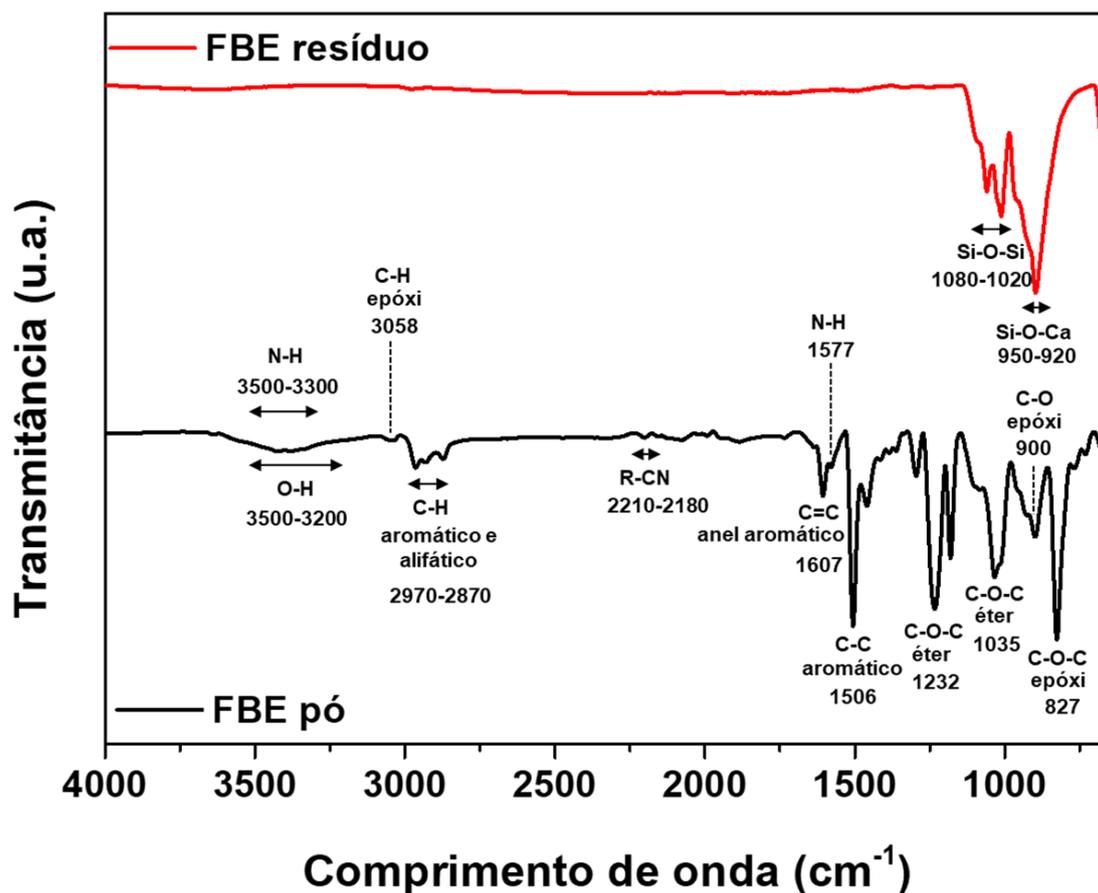


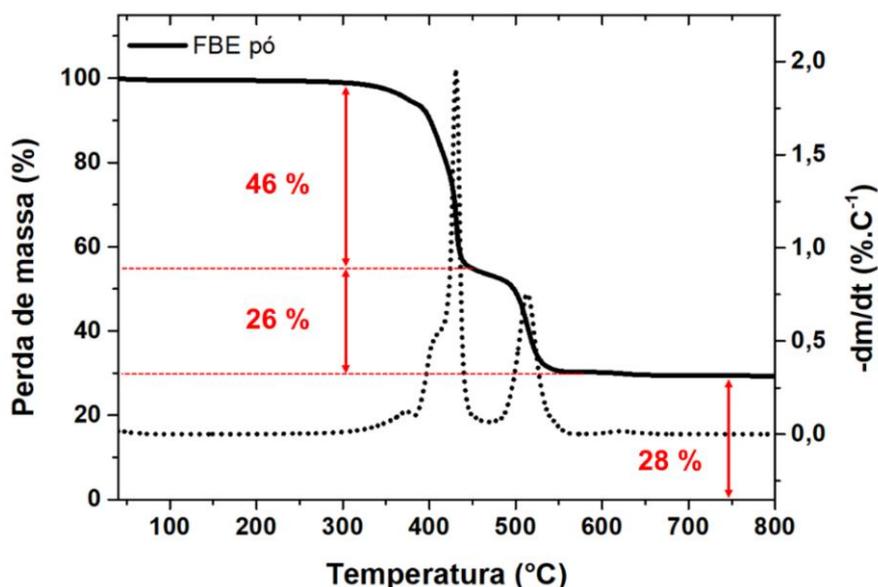
Figura 52 - Espectro FTIR para o FBE em pó e do resíduo após a queima do material feita até  $1000^{\circ}\text{C}$

A completa tentativa de atribuição das bandas presentes nos espectros de FTIR está listada na Tabela 5 na qual constam bandas presentes na resina e no endurecedor contidos no FBE. As bandas provenientes dos estiramentos das cargas inorgânicas da composição do FBE não foram identificadas na análise de FTIR provavelmente devido a seus picos estarem sobrepostos com os da resina e, alguns deles encontram-se na faixa abaixo de  $450\text{ cm}^{-1}$ , região não abrangida pela análise.

**Tabela 5** - Bandas presentes no espectro FTIR do FBE e tentativa de atribuição das mesmas

Componente	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda
Resina	3500-3200	Estiramento O-H
	3058	Estiramento C-H anel epóxi
	2970-2870	Estiramento C-H de CH <sub>2</sub> e CH de aromáticos e alifáticos
	1607	Estiramento C=C anel aromático
	1506	Estiramento C-H anel aromático
	1232	Estiramento C-O-C grupo éter
	1033	Estiramento C-O-C grupo éter
	899	Estiramento C-O anel epóxi
	823	Estiramento C-O-C anel epóxi
777	Dobramento (Rocking) -CH <sub>2</sub>	
Endurecedor	3500-3300	Estiramento N-H
	1577	Estiramento N-H
	1650-1500	Deformação N-H aminas primárias

O perfil de decomposição oxidativa do epóxi utilizado no revestimento, bem como a estabilidade térmica do FBE foram investigados pela análise termogravimétrica (Figura 53).



**Figura 53** - Análise Termogravimétrica (curvas TG e DTG) do FBE. Rampa 10°C/min, atmosfera de ar sintético

A partir da análise TG verificou-se baixo teor de umidade presente na amostra (< 1%) e duas principais regiões de perda de massa: a primeira perda

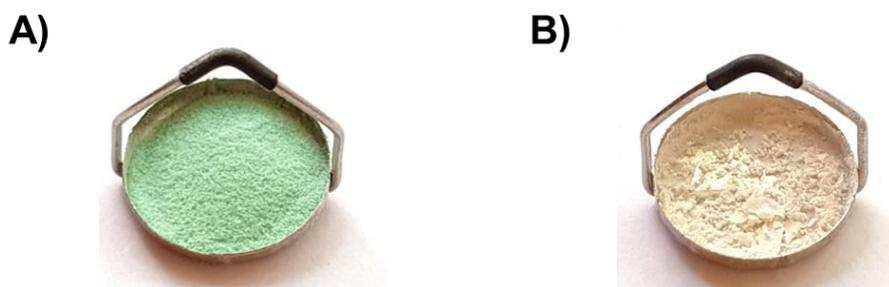
que ocorre entre 300 e 470 °C ( $DTG_1 = 431 \pm 2$  °C), com 46 % de perda de massa, e a segunda que ocorre entre 470 e 600 °C ( $DTG_2 = 509 \pm 2$  °C), com 26% de perda de massa. Os resultados indicaram que o teor de umidade está de acordo com a especificação do material que estabelece um valor limite de 0,6% (Saliba 2017). A perda de massa entre 100 a 600 °C correspondente a 72% do material, refere-se à queima da matriz polimérica e de possíveis aditivos orgânicos como corante e compostos aminados utilizados na cura do material.

Após realização da determinação do teor de sólidos, resina, carga e umidade da amostra de FBE em pó por TG, realizada em duplicata, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** - Fração dos componentes presentes no FBE em pó

Temperatura (°C)	Composição	Fração mássica (%)
≤ 100	Teor de umidade	0,4 ± 0,1
100	Teor de sólidos	99,6 ± 0,1
100 a 600	Teor de resina	72,0 ± 2,0
800	Teor de cargas	28,0 ± 2,0

A mudança da coloração do FBE de verde para esbranquiçado (Figura 54), foi observada após a finalização do ensaio de TG.



**Figura 54** - Amostra de FBE a) antes e b) após o ensaio de termogravimetria

Devido a elevada temperatura utilizada no ensaio de TG (800°C), o resíduo remanescente da análise correspondente a 28% do material, é referente à presença de cargas minerais inorgânicas comumente utilizadas como catalisadores, aditivos e pigmentos no FBE (Saliba 2017). Esse resíduo, de coloração esbranquiçada (Figura 54B) foi caracterizado através das análises de MEV/EDS e DRX de modo a investigar a composição química e características morfológicas das cargas.

A análise feita por MEV (Figura 55) e EDS (Figura 56) do resíduo esbranquiçado obtido após análise TG, bem como o mapa de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS (Figura 57) apresentaram partículas de diferentes tamanhos cuja composição elementar continha picos característicos de Oxigênio (O), Titânio (Ti), Cálcio (Ca) e Silício (Si). O sinal de Carbono (C) não é observado na análise EDS (Figura 56) do resíduo esbranquiçado devido a queima da matriz polimérica na TG.

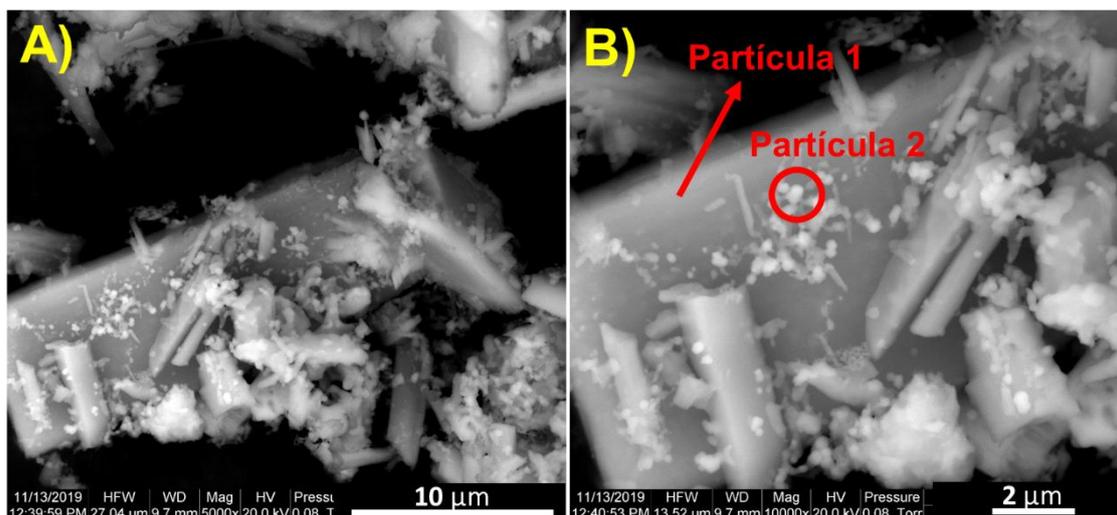


Figura 55 - Imagens de MEV do resíduo obtido após queima do FBE na TG com magnificação de A) 5000 vezes e B) 10000 vezes.

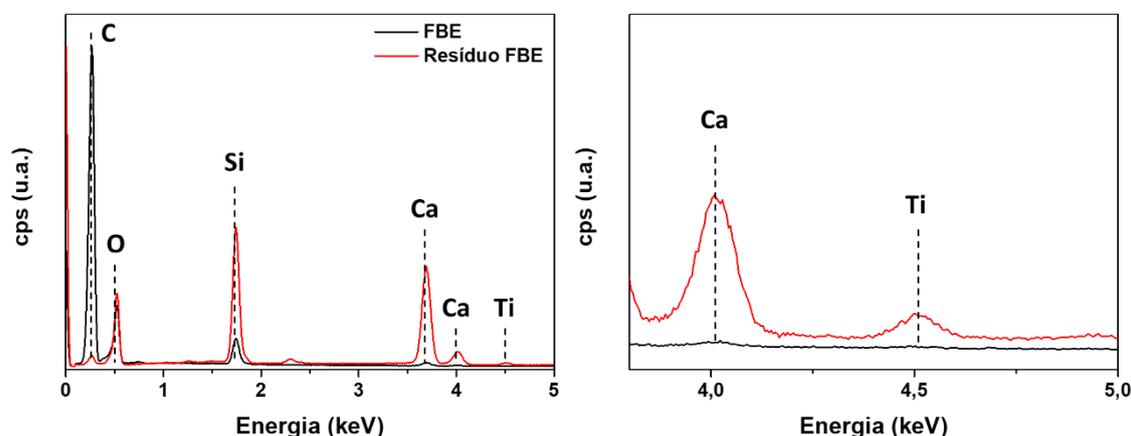


Figura 56 – Análises EDS do FBE e da carga mineral obtida como resíduo da queima do FBE em pó na TG

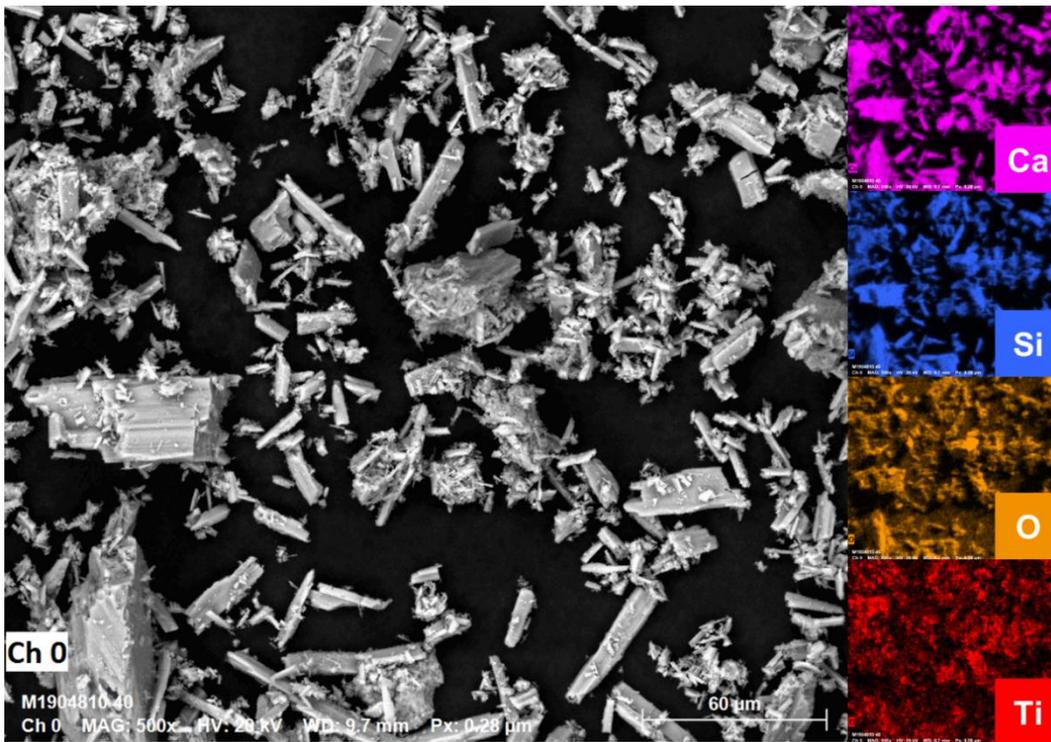


Figura 57 - Mapas de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS do resíduo de FBE obtido após análise TG

As fases cristalinas dos componentes minerais presentes como reforço no FBE foram identificadas através da difração de raios-X (Figura 58).

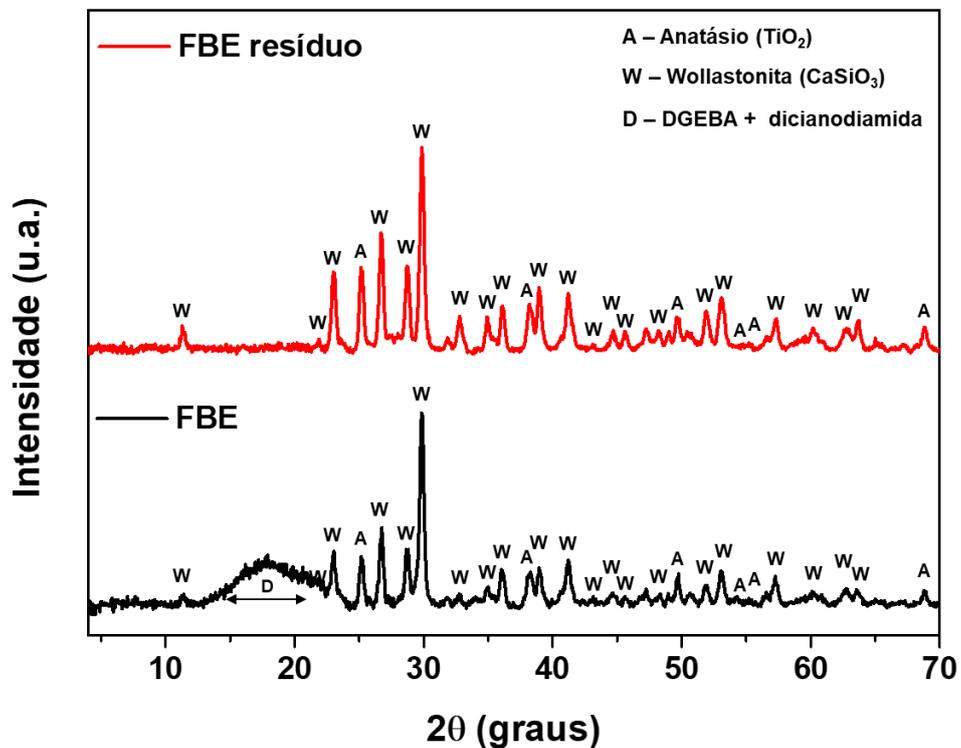


Figura 58 - Difractogramas do FBE em pó antes e após o ensaio de queima na TG.

Os difratogramas do FBE em pó e do resíduo obtidos após o ensaio de TG indicaram que os reforços minerais presente no compósito são constituídos das fases cristalinas do silicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ), na forma de Wollastonita, e do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), na forma de Anatásio (Saliba 2017). Dentre os picos característicos em  $2\theta$  (junto com os índices hkl dos planos cristalográficos correspondentes) das cargas inorgânicas, além de outros de menor intensidades, podemos identificar:

- Wollastonita:  $11,38^\circ$  (100),  $23,04^\circ$  (200),  $26,83^\circ$  (102),  $28,77^\circ$  (210),  $29,87^\circ$  (220),  $39,00^\circ$  (131);
- Anatásio:  $25,22^\circ$  (101),  $38,24^\circ$  (004),  $49,68^\circ$  (200),  $54,28^\circ$  (105),  $55,26^\circ$  (211),  $68,84^\circ$  (116).

As duas cargas inorgânicas identificadas pela análise DRX apresentaram composição elementar igual a obtida pela análise EDS (Figura 56), portanto conclui-se que foi possível identificar todo o reforço mineral presente na matriz FBE.

O halo largo de baixa intensidade, presente apenas no difratograma do FBE em pó, entre os ângulos  $2\theta$  iguais a  $14^\circ$  e  $25^\circ$  corresponde a presença de compostos amorfos característicos de corantes, da resina DGEBA e do agente de cura diacianodiamida presentes no material (Saliba 2017; Tchoquessi-Diodjo 2013; Spyrou 2014).

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDOS TERMICAMENTE EM ESTUFA (RGO-RT) E POR EXPANSÃO TÉRMICA EM MICROONDAS (RGO-ET)

Através da análise de MEV foi possível observar a morfologia do grafite em flocos (Figura 59A), grafite moído (Figura 59B), óxido de grafite (Figura 60A), óxido de grafeno (Figura 60B) e óxidos de grafeno reduzidos via expansão térmica em forno microondas (Figura 60C) e via redução térmica em estufa (Figura 60D). A partir do processo de oxidação do grafite e posterior esfoliação do óxido de grafite verifica-se um distanciamento e enrugamento das folhas do grafeno.

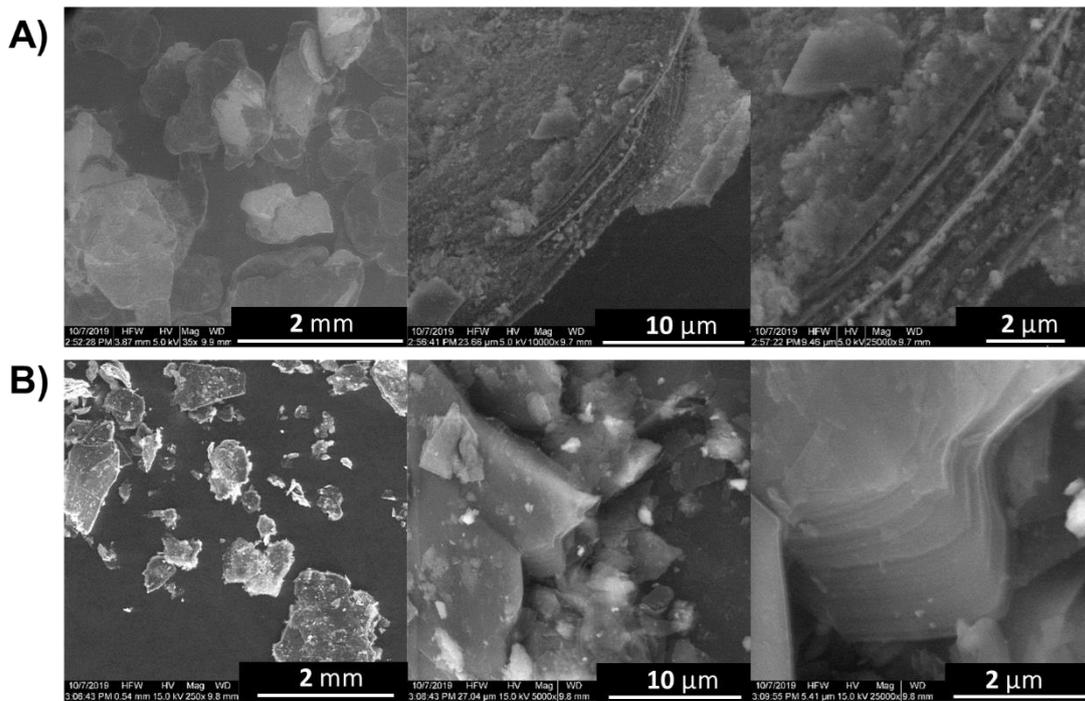
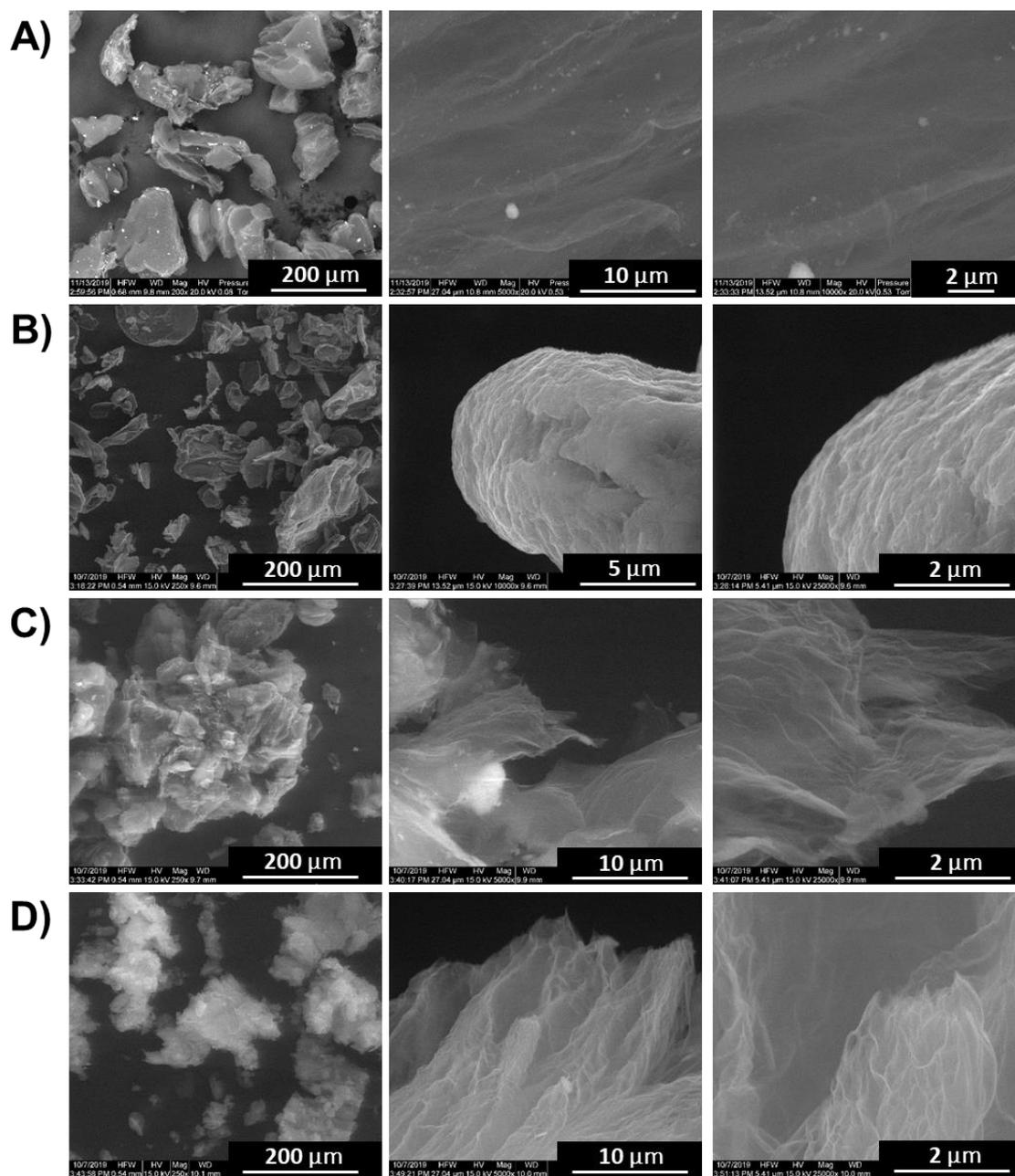
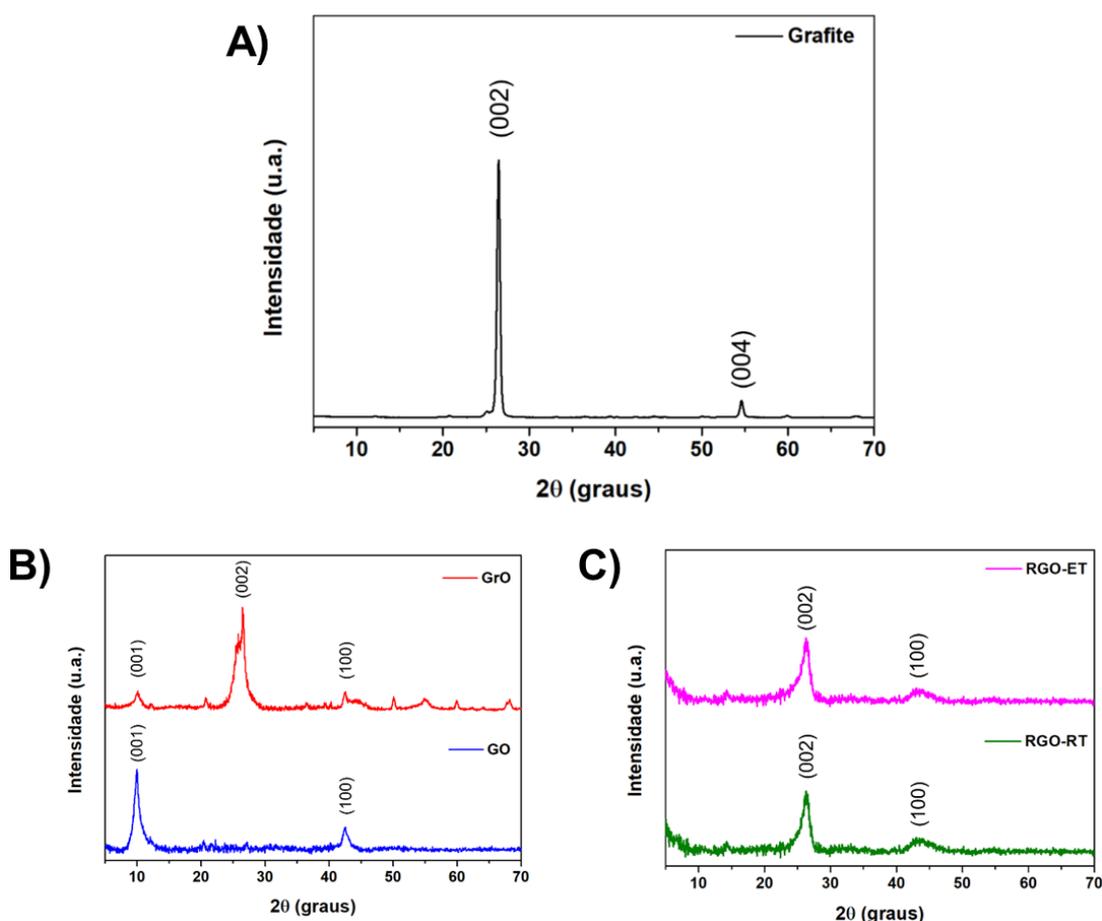


Figura 59 - Imagens de MEV para A) grafite em flocos; B) grafite moído



**Figura 60** - Imagens de MEV para A) óxido de grafite, B) óxido de grafeno, C) óxido de grafeno reduzido via expansão térmica em forno microondas e D) óxido de grafeno reduzido via redução térmica em estufa

Analisando o difratograma do grafite (Figura 61A), observa-se a presença de dois picos em  $26,5^\circ$  e  $54,6^\circ$ , relativos aos planos (002) e (004), respectivamente (Mercês 2018). O pico dominante em aproximadamente  $26^\circ$  é característico da estrutura hexagonal do grafite, correspondendo à reflexão de planos (002), e que se apresenta mais estreito quando o grafite apresenta elevada cristalinidade (Vieira et al. 2017). O espaçamento interplanar de aproximadamente 0,34 nm foi calculado através da relação obtida pela lei de Bragg.



**Figura 61** - Difratogramas de raios X do pó das amostras de A) grafite B) óxido de grafite e óxido de grafeno e C) óxidos de grafenos reduzidos

Os resultados de DRX obtidos para os óxidos produzidos, exibidos na Figura 61B demonstram com clareza a eficiência da reação de oxidação, indicando nitidamente a formação da estrutura esperada para óxidos de grafite e óxido de grafeno. Após o processo de oxidação do grafite, observa-se o alargamento do sinal relativo ao plano (002) do grafite devido à inserção de grupamentos oxigenados na estrutura carbônica, além do surgimento de dois

picos em 10,1 e 42,5 ° relativos aos planos (001) e (100) do óxido de grafeno. A presença da contribuição do pico (002) da estrutura do grafite no GrO indica que essas amostras exibem em sua composição regiões gráficas residuais com distância interplanar pouco alterada, evidenciando que a fase gráfica não foi completamente transformada pela oxidação nessas amostras.

O surgimento do pico em aproximadamente 11° e sua posição em baixo ângulo indica um aumento da distância interplanar entre os planos do grafite, correspondendo a distância de aproximadamente 7-8 Å das folhas óxidadas, o que está associado a presença de grupos funcionais oxigenados e moléculas de água intercaladas entre os planos basais (Vieira et al. 2017). Após processo de esfoliação esses picos em 10,1° e 42,5° se tornam predominantes no difratograma (Figura 61A) do GO. Pela lei de Bragg observa-se para o GO uma distância interplanar de 0,98 nm (para o plano 001) relacionado à intercalação de moléculas de água e de grupos funcionais oxigenados entre as nanofolhas de carbono. O pico menos proeminente em 42,5° é referente ao plano (100) de estruturas gráficas.

Após os processos de redução térmica do GO, expansão térmica do GrO e obtenção dos óxidos de grafenos reduzidos, RGO-RT e RGO-ET, observa-se o desaparecimento do pico referente ao plano (001) indicando o desaparecimento de grande parte dos grupos oxigenados existente na superfície das nanofolhas, confirmando a redução térmica dos materiais. Os difratogramas para os ambos os materiais reduzidos apresentam picos alargados em 26,5 e 43,5° referentes aos planos (002) e (100) de estruturas gráficas. O pico largo centrado em 26,5° corresponde a uma distância interplanar de 0,34 nm obtida através da lei de Bragg.

A análise FTIR (Figura 62) foi realizada para identificar os possíveis grupos existentes na estrutura do grafite, óxido de grafite e de grafeno, bem como sondar as mudanças provocadas pelo aquecimento do material durante os processos de expansão e redução térmicas.

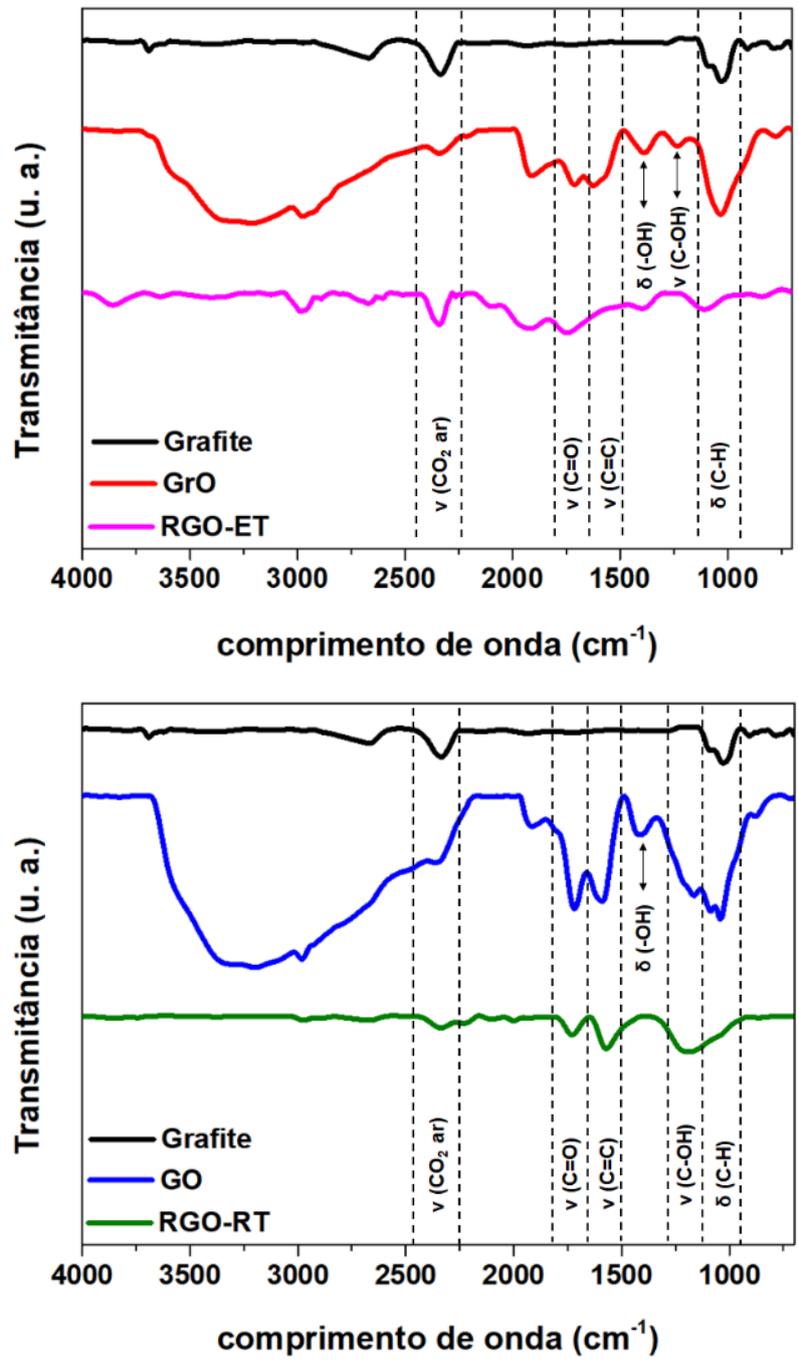


Figura 62 - Espectro FTIR para grafite, GrO, GO, RGO-ET e RGO-RT

A banda larga observada na região entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , centrada em  $3256\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à sobreposição dos modos vibracionais característicos de grupos hidrofílicos oxigenados O-H, H<sub>2</sub>O e COOH. A efetiva oxidação desses materiais pode ser confirmada pela presença da banda em  $1718\text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibrações de estiramento C=O, característicos de grupos carbonila de ácido carboxílicos presentes no GO e no GrO. Em contraste,

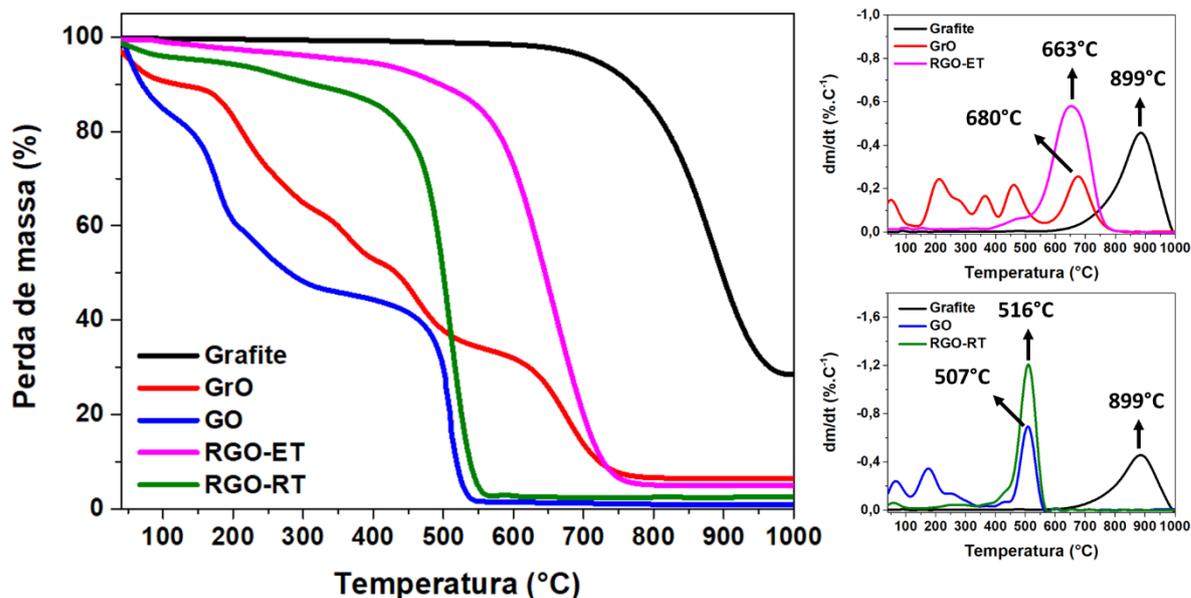
os espectros FTIR do RGO-RT e RGO-ET apresentaram uma redução significativa dessas bandas associadas corroborando a ocorrência de redução térmica do material e remoção de grupamentos oxigenados covalentemente ligados a estrutura. A diminuição notável nas intensidades das bandas entre 3700-2200 e em 1715, 1382 e 1036  $\text{cm}^{-1}$  indica a possível eliminação de grupamentos -OH e C-O e C-O-C de epóxi em sua maioria e uma fração dos grupamentos C=O. A Tabela 7 resume a tentativa de atribuição de bandas dos espectros de FTIR para o grafite, o grafeno e seus derivados obtidos após processo de oxidação e redução.

**Tabela 7** - Bandas presentes nos espectros FTIR dos componentes do FBE

<b>Componente</b>	<b>Banda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição da banda</b>
<b>Grafite</b>	1057	Estiramento simétrico O-Si-O
	789	Estiramento simétrico O-Si-O
<b>GrO</b>	3700-2500	Estiramento O-H
	1715	Estiramento C=O
	1618	Estiramento C=C aromático
	1382	Deformação -OH
	1237	Estiramento C-OH
	1036	Deformação C-H
	896	Estiramento simétrico O-Si-O
<b>GO</b>	3700-2200	Estiramento O-H
	1717	Estiramento C=O
	1592	Estiramento C=C aromático
	1416	Deformação -OH
	1159	Estiramento C-OH
	1042	Deformação C-H
<b>RGO-ET</b>	1734	Estiramento C=O
	1382	Deformação -OH
	1098	Estiramento C-OH
<b>RGO-RT</b>	1732	Estiramento C=O
	1575	Estiramento C=C aromático
	1188	Estiramento C-OH

A termogravimetria é uma técnica fundamental para determinar a pureza, a estabilidade térmica e o grau de funcionalização dos nanomateriais de carbono. A curva TG para esses materiais apresenta 3 regiões características de perda de massa:  $\leq 100^\circ\text{C}$ ,  $100-400^\circ\text{C}$  e  $> 400^\circ\text{C}$ . A primeira perda de massa

até 100°C é referente à perda de umidade presente nas folhas dos nanomateriais de carbono. A segunda perda de massa, que ocorre entre 100 e 400°C, está associada à perda dos grupos oxigenados ligados covalentemente a estrutura carbônica das nanofolhas. A terceira perda de massa é referente à oxidação e queima da matriz carbônica. A Figura 63 mostra as análises termogravimétricas para o material de partida (grafite), os produtos da oxidação do grafite (GrO e GO) e os produtos dos processos de obtenção do RGO (RGO-RT e RGO-ET).



**Figura 63** - Análise Termogravimétrica (curvas TG e DTG) para o grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno e óxidos de grafeno reduzido. Rampa 10°C/min, atmosfera de ar sintético

Para o grafite não é observado perda de massa significativa até 700°C, logo após observa-se a degradação da matriz carbônica cujo seu pico de máxima degradação encontra-se na temperatura de 899°C. Após a oxidação do grafite (obtenção do GrO) e esfoliação do GrO (obtenção do GO), observa-se um aumento na 1ª e 2ª perdas de massa e perda de estabilidade térmica do material. A inserção de funções oxigenadas na matriz carbônica do grafite e do grafeno torna o material mais hidrofílico e higroscópico. O conjunto de picos que aparecem na DTG entre 100 a 400°C está associado à perda de moléculas que envolvem funções oxigenadas de natureza química diferentes e ligadas ao plano ou bordas do grafite e do grafeno, isto é C=O, C-O-C, -OH (Dehghanzad et al. 2016). Os valores das perdas de massas em cada faixa de temperatura, da temperatura de máxima degradação na terceira perda de massa e do resíduo do grafite, GrO, GO, RGO-ET e RGO-RT estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Tabela de perdas de massa para diferentes faixas de temperatura, temperatura de máxima degradação do material carbonoso e resíduo para o Grafite, GrO, GO, RGO-ET e RGO-RT

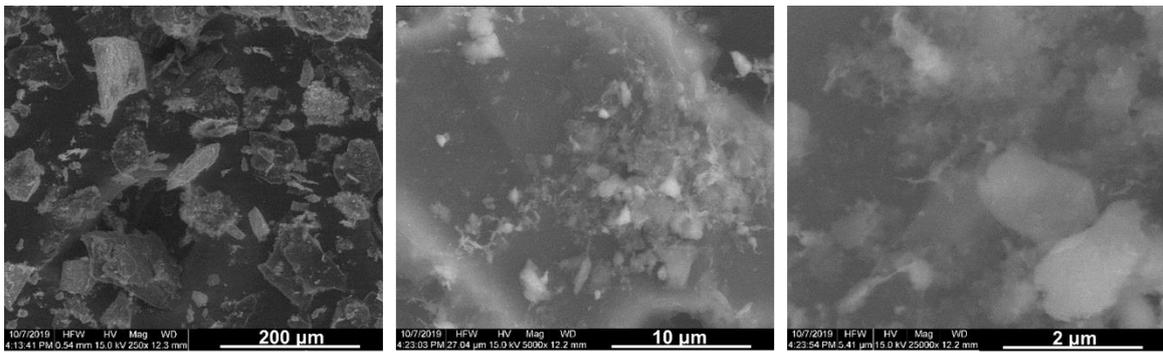
Perda de massa (%) / Temperatura (°C)					
	1ª perda (%) ( < 100°C)	2ª perda (%) (100 a 400°C)	Tmax (°C)	3ª perda (%) (400 a 1000°C)	Resíduo (%)
<b>Grafite</b>	0,2 ± 0,1	0,6 ± 0,0	899,3 ± 30,8	71,0 ± 0,2	28,2 ± 0,3
<b>GrO</b>	9,3 ± 0,5	37,6 ± 0,1	679,8 ± 5,7	46,5 ± 0,9	6,5 ± 0,6
<b>GO</b>	14,8 ± 0,6	40,5 ± 2,9	506,9 ± 4,5	43,5 ± 2,4	0,8 ± 0,0
<b>RGO-ET</b>	0,8 ± 0,2	4,6 ± 1,8	662,6 ± 28,0	88,5 ± 3,3	6,1 ± 5,0
<b>RGO-RT</b>	3,7 ± 1,1	9,8 ± 3,6	515,7 ± 7,2	83,4 ± 2,9	2,7 ± 1,7

Após ensaio de TG, observou-se para o grafite, uma porcentagem considerável de resíduo o qual pode ser constituído por cargas minerais inorgânicas, como silicatos que podem estar presentes no grafite mineral. Esse material residual (Figura 64B) será caracterizado por outras técnicas de modo a investigar a composição das cargas.

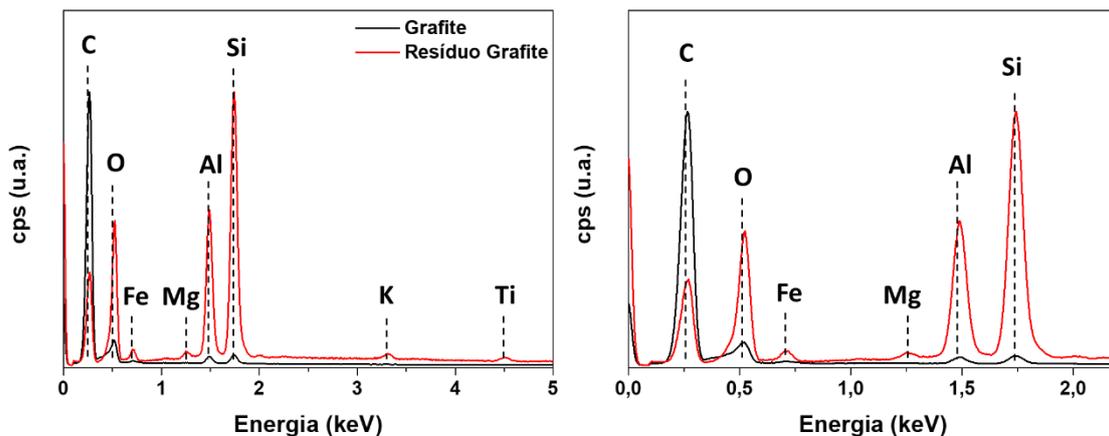


**Figura 64** - Amostra de Grafite A) antes e B) após o ensaio de termogravimetria

O resíduo obtido após análise termogravimétrica também teve sua morfologia e composição caracterizados por MEV (Figura 65) e EDS (Figura 66), respectivamente. O resíduo térmico do grafite apresentou morfologia e tamanhos distintos, cuja composição observada pelo EDS continha os seguintes elementos: C correspondente ao grafite, O, Si, Fe e traços de Mg, K e Ti correspondentes a minerais presentes como impureza do grafite e um pico do elemento Al indicativo da composição do porta amostra (Stub).



**Figura 65** - Imagens de MEV para o resíduo do grafite obtido após análise termogravimétrica obtido em diferentes magnificações.



**Figura 66** - Composição química do grafite e dos minerais obtida através da análise EDS do resíduo remanescente da queima do grafite de partida

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS FBE COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO TERMICAMENTE (FBE/RGO-RT) E POR EXPANSÃO TÉRMICA (FBE/RGO-ET)

A caracterização por DSC fornece informações extremamente importantes sobre os materiais epoxídicos, incluindo: temperatura de transição vítrea, temperatura de início e de término da cura, entalpia de cura ou calor de cura, percentual de cura e capacidades caloríficas (Saliba 2017).

Estas propriedades podem então ser usadas para solucionar problemas encontrados por fabricantes ou compradores desses materiais através de:

- estabelecimento das condições ótimas de processamento;
- estimativa da porcentagem de cura;
- integridade do produto;
- análise de materiais competitivos.

A Figura 67 mostra o resultado da análise DSC feita para o FBE obtido para a primeira corrida de aquecimento do epóxi não curado a uma taxa de 20°C/min. O evento de transição vítrea é observado aproximadamente a 70°C com a diminuição do degrau endotérmico no fluxo de calor ou na capacidade calorífica. Essa diminuição de degrau ou mudança de linha de base é conhecida como Transição vítrea ou  $T_g$  (*Glass Transition*). Em temperaturas superiores, o FBE eventualmente sofre o processo de cura, gerando um pico largo exotérmico na análise DSC, o qual retorna a uma resposta linear quando a cura é completada. A área do pico exotérmico corresponde ao calor de cura ou entalpia de cura ( $\Delta H$ ).

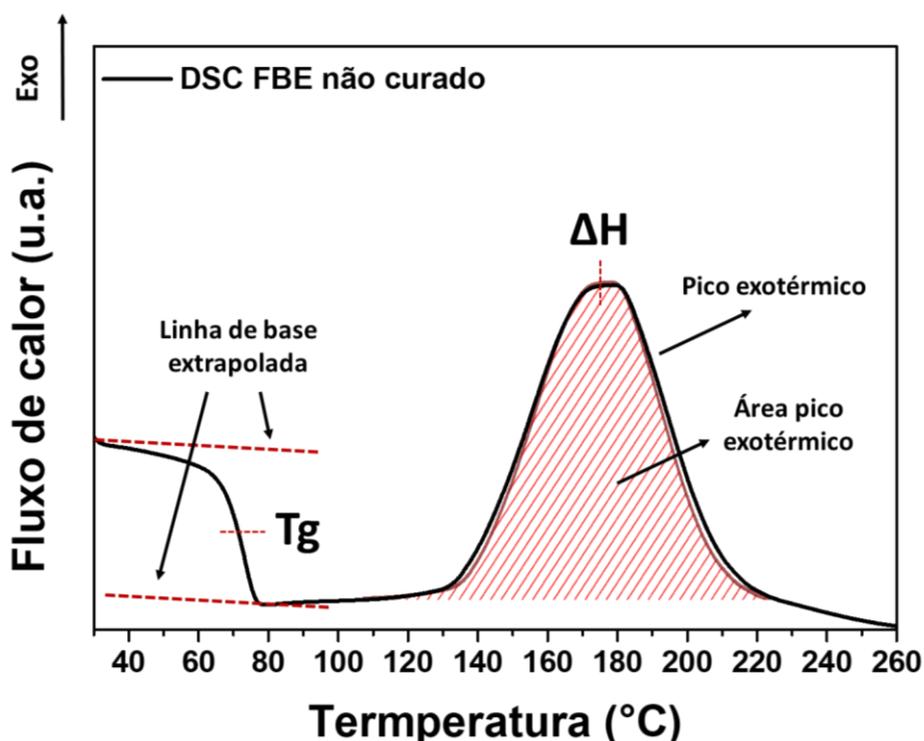


Figura 67 - Resultados de DSC para o epóxi FBE não curado

Mudanças na  $T_g$  e no calor de cura do epóxi são observados quando são realizadas variações nas temperaturas e tempos de cura. As Figura 68 e Figura 69 mostram análises DSC para o FBE realizadas em diferentes temperaturas de cura do material. Quando o epóxi se aproxima da cura completa, a  $T_g$  alcança o valor máximo de transição vítrea (Figura 68).

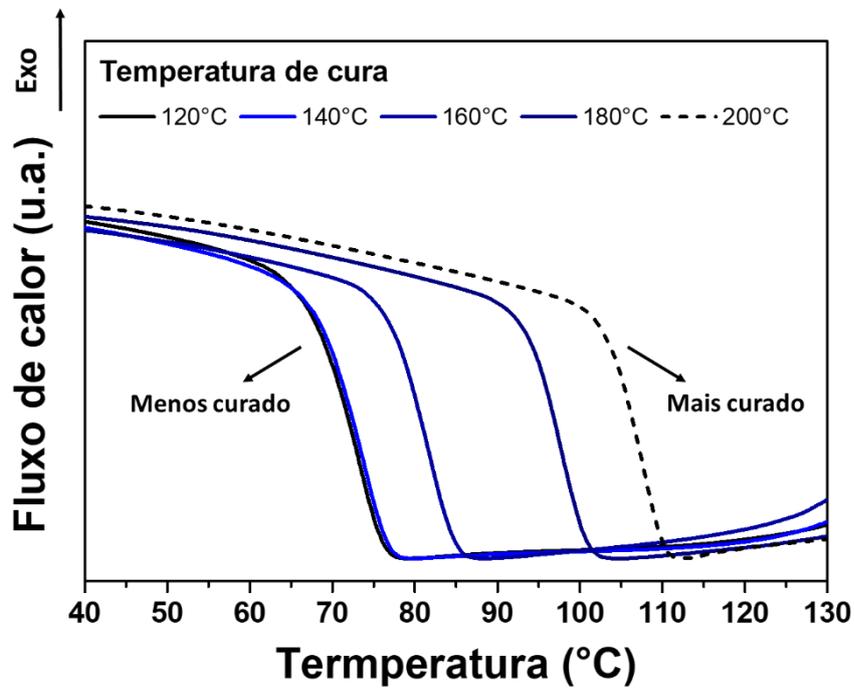


Figura 68 - Aumento na Tg como função da cura para uma resina termorrígida

Com o aumento da temperatura, o epóxi FBE fica mais curado e o calor de cura suplementar tornando-se mais reduzido. Quando o epóxi se encontra completamente curado, o pico exotérmico torna-se indetectável como o mostrado na Figura 69 pois o material não pode curar mais.

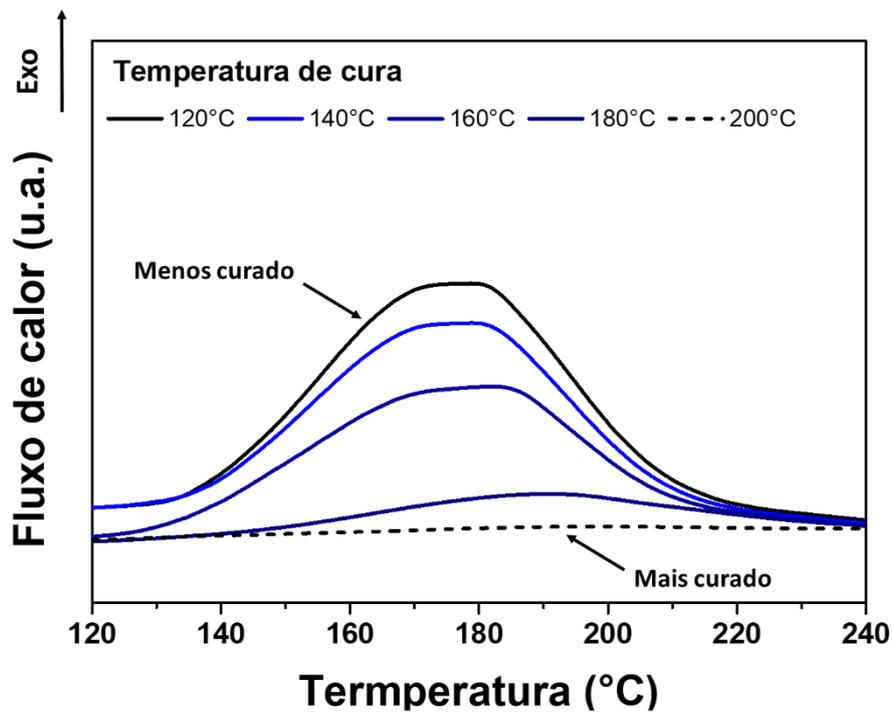


Figura 69 - Diminuição no calor de cura para uma resina epóxi com o aumento do nível de cura.

O calor de cura pode ser utilizado para determinar a porcentagem de cura do material a partir da Equação 10.

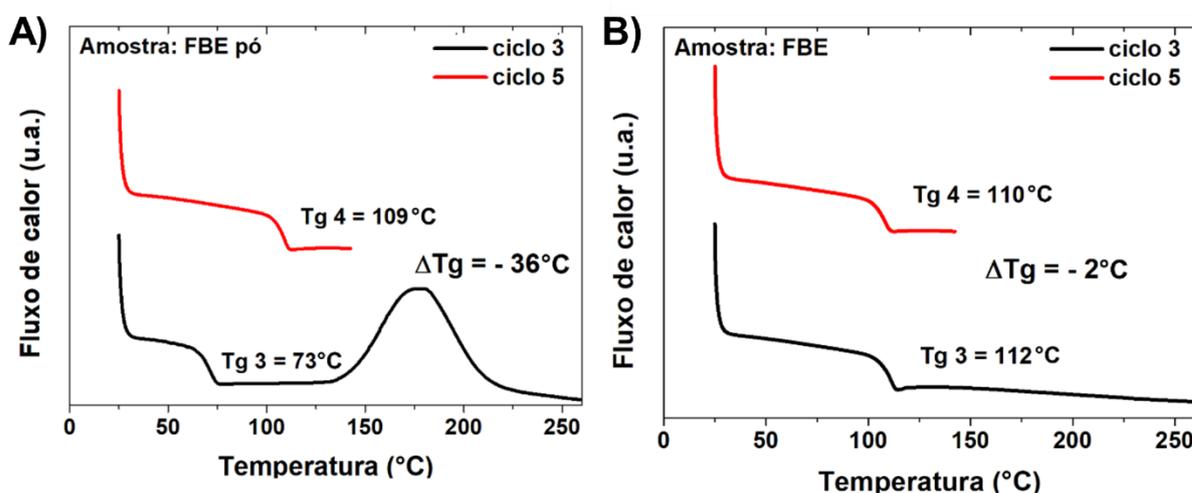
$$\%cura = \frac{\Delta H_{\text{n\~{a}o curado}} - \Delta H_{\text{curado}}}{\Delta H_{\text{n\~{a}o curado}}} 100\% \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 10}$$

Onde:

$\Delta H_{\text{n\~{a}o curado}}$  = entalpia de um pol\u00edmero n\u00e3o curado inicialmente;

$\Delta H_{\text{curado}}$  = entalpia de cura de um pol\u00edmero curado inicialmente.

Neste trabalho, a DSC foi utilizada para avaliar o grau de reticula\u00e7\u00e3o e a cura dos revestimentos aplicados sobre o substrato de a\u00e7o AISI 1020, seguindo os procedimentos descritos nas normas ISO 21809-1 (2011) e CSA Z245.20 (2014) (ISO 21809 2011; CSA Z245 2014). A an\u00e1lise \u00e9 conduzida atrav\u00e9s de ciclos de aquecimento e resfriamento. A primeira curva de aquecimento (ciclo 1), at\u00e9 110\u00b0C, tem como objetivo retirar qualquer resqu\u00edcio de umidade presente no material. A segunda curva aquecimento (ciclo 3) tem como objetivo apagar a hist\u00f3ria t\u00e9rmica do material, bem como, fornecer o valor da transi\u00e7\u00e3o v\u00edtreia Tg3. A terceira curva de aquecimento (ciclo 5) fornece o valor da transi\u00e7\u00e3o v\u00edtreia do material, ou seja, Tg4 (Figura 70). A confirma\u00e7\u00e3o de cura completa do material \u00e9 obtida atrav\u00e9s da diferen\u00e7a entre a Tg4 e a Tg3. Para o material ser considerado curado \u00e9 necess\u00e1rio que a diferen\u00e7a entre as transi\u00e7\u00f5es v\u00edtreas seja menor que  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Os resultados obtidos nas an\u00e1lises e seus respectivos desvios, est\u00e3o dispostos na Tabela 9.



**Figura 70** - Curvas de DSC para amostra de FBE A) antes e B) ap\u00f3s processo de cura em estufa.

**Tabela 9** - Resultados de  $\Delta Tg = Tg4 - Tg3$  para avaliação da cura do revestimento epóxi aplicado

DSC										
	FBE		FBE/RGO-RT				FBE/RGO-ET			
	Pó	Filme	0,1%	0,3%	0,5%	1,0%	0,1%	0,3%	0,5%	1,0%
<b>Tg3</b>	73	112	112	112	112	111	111	112	112	112
<b>Tg4</b>	109	110	110	110	110	110	109	110	110	110
<b><math>\Delta Tg</math></b>	36	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2

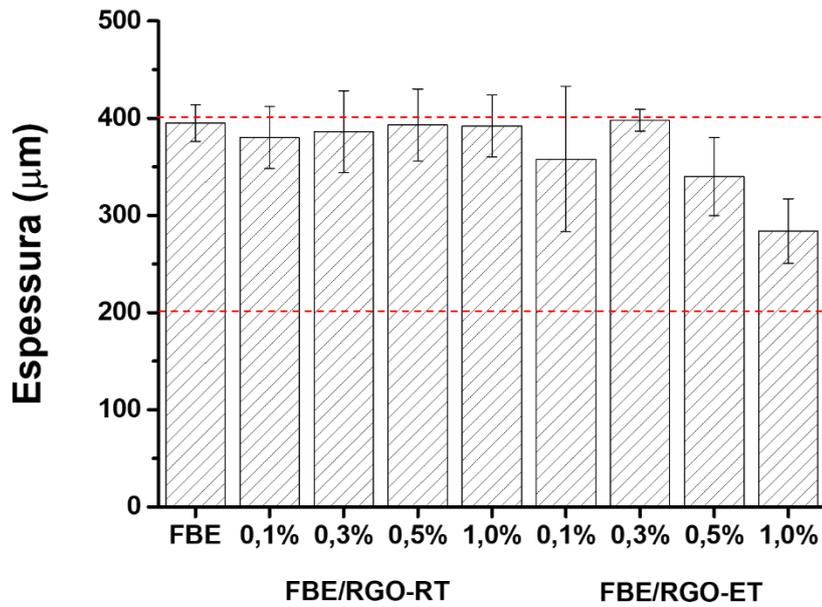
Deste modo, conforme as normas de referência ISO 21809-1 e CSA, todas as amostras avaliadas estão curadas, pois os valores apresentados na Tabela 9 são menores de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . A partir da Equação 10 observou-se que os materiais estavam com porcentagem de cura de aproximadamente 100%. Através da terceira curva de aquecimento na DSC (ciclo 5) foi obtida a temperatura de transição vítrea ( $Tg$ ) do material após cura. Nas concentrações avaliadas, a adição do RGO aos FBE não afetou a  $Tg$ . Todos os nanocompósitos aplicados apresentaram transição vítrea entre 111 e 112  $^\circ\text{C}$ .

Após aplicação e cura do filme de epóxi FBE sobre a chapa de aço AISI 1020, foi avaliada a espessura do revestimento ou da película seca (DFT). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** - Valores de espessura do revestimento epóxi e compósito epóxi FBE com nanocargas

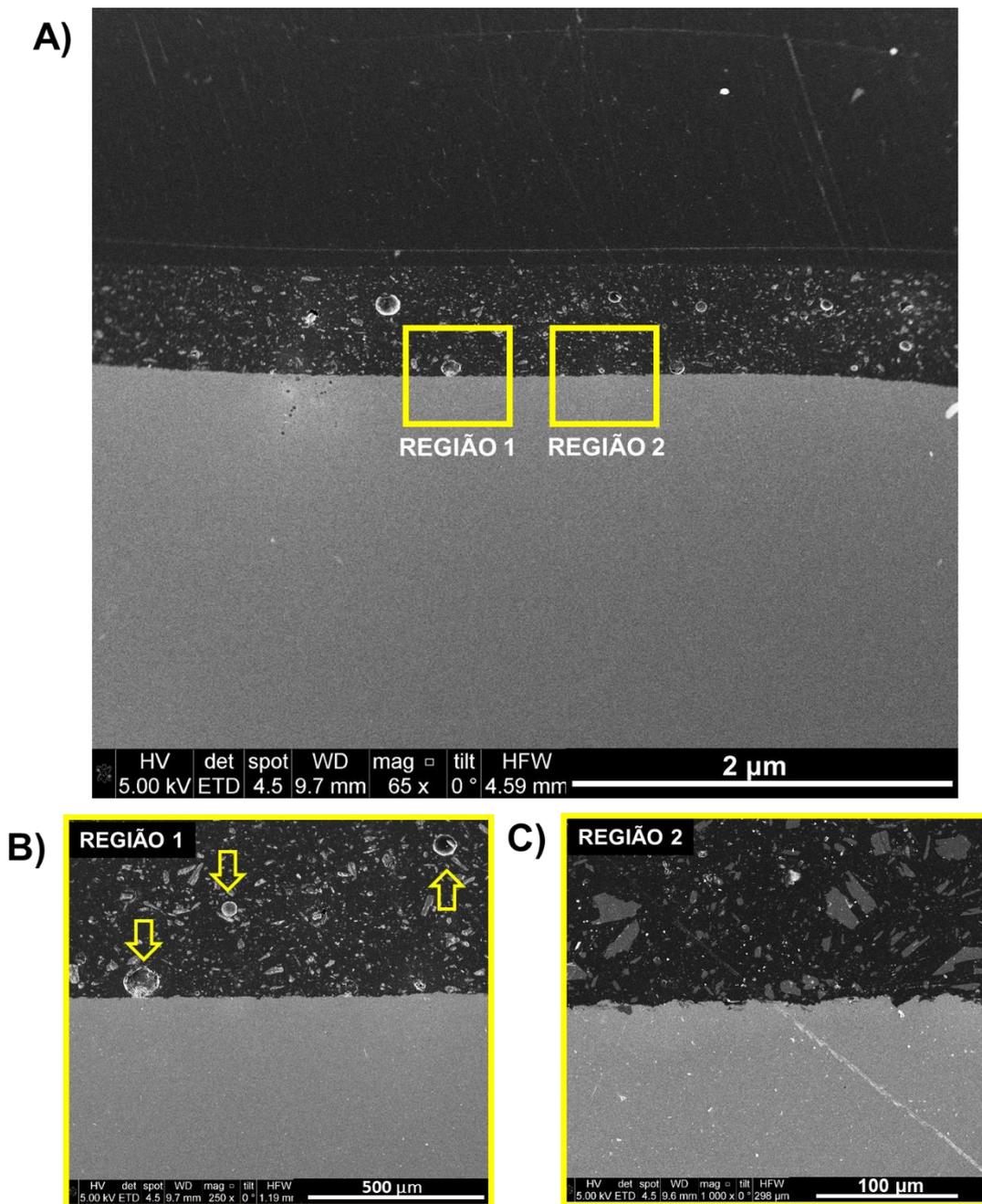
Espessura / $\mu\text{m}$									
FBE	FBE/RGO-RT				FBE/RGO-ET				
---	0,1 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %	0,1 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %	---
395 $\pm$ 19	380 $\pm$ 32	386 $\pm$ 42	393 $\pm$ 37	392 $\pm$ 32	358 $\pm$ 75	398 $\pm$ 11	340 $\pm$ 40	284 $\pm$ 33	---

Os resultados representam valores médios de 8-10 pontos avaliados, num mesmo corpo de prova, sendo a análise feita em duplicata. Os valores de espessura obtidos se encontram dentro da faixa de espessura comumente usada em revestimento de peças metálicas na indústria que está entre 200 a 400  $\mu\text{m}$  (Figura 71).



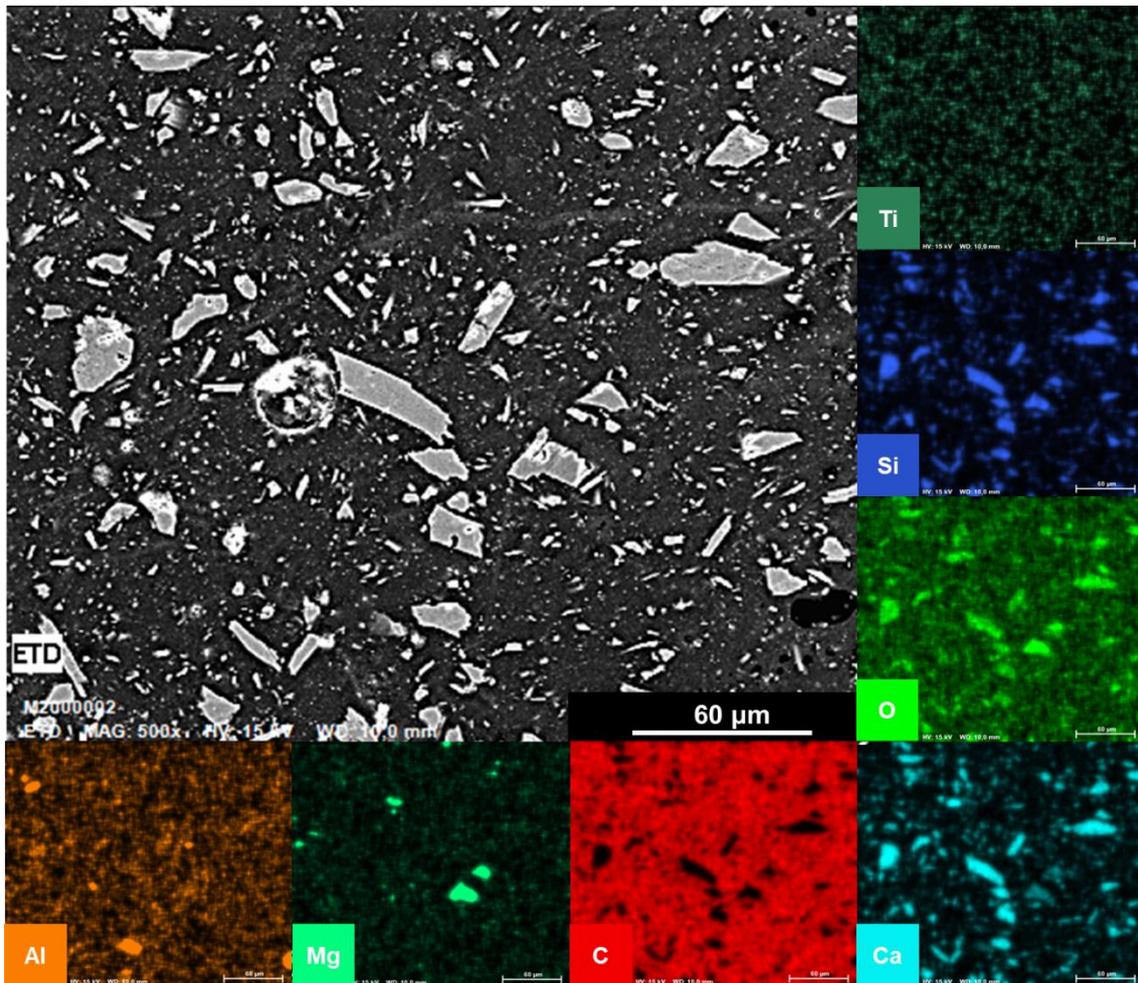
**Figura 71** - Gráfico de barras para o ensaio de espessura feito pelo método DFT

Pela análise MEV (Figura 72) obtidas a partir da seção transversal da amostra de revestimento FBE depositado e curado sobre o substrato metálico observa-se as cargas inorgânicas distribuídas por todo o revestimento curado sobre o aço AISI 1020. Verifica-se a presença de algumas bolhas (Figura 72A) possivelmente formadas durante a etapa de cura do material, além de alta densidade e baixa porosidade do polímero curado (Figura 72B).



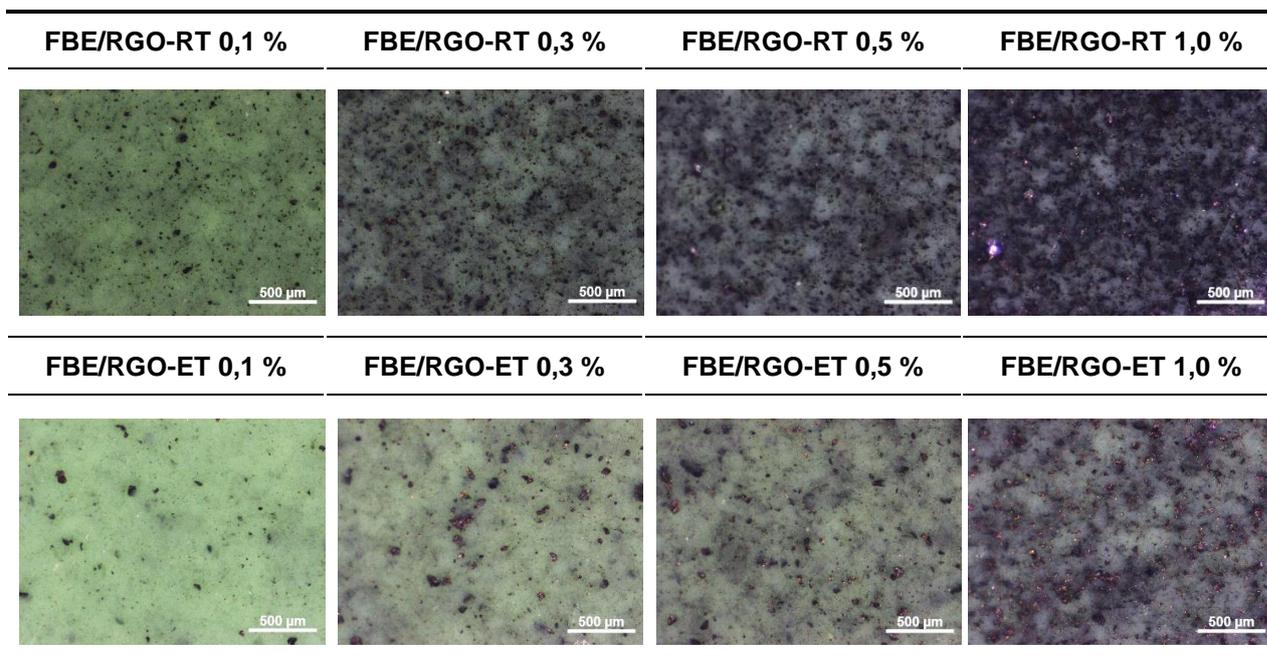
**Figura 72** - Imagens de MEV da seção transversal do revestimento FBE curado sobre o substrato metálico. A) Seção transversal, B) seção transversal da região 1 (revestimento com bolhas) e C) seção transversal da região 1 (revestimento sem bolhas).

Pelo mapa de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS da seção transversal do revestimento (Figura 73) observou-se a distribuição das cargas inorgânicas presentes no compósito após cura do revestimento.



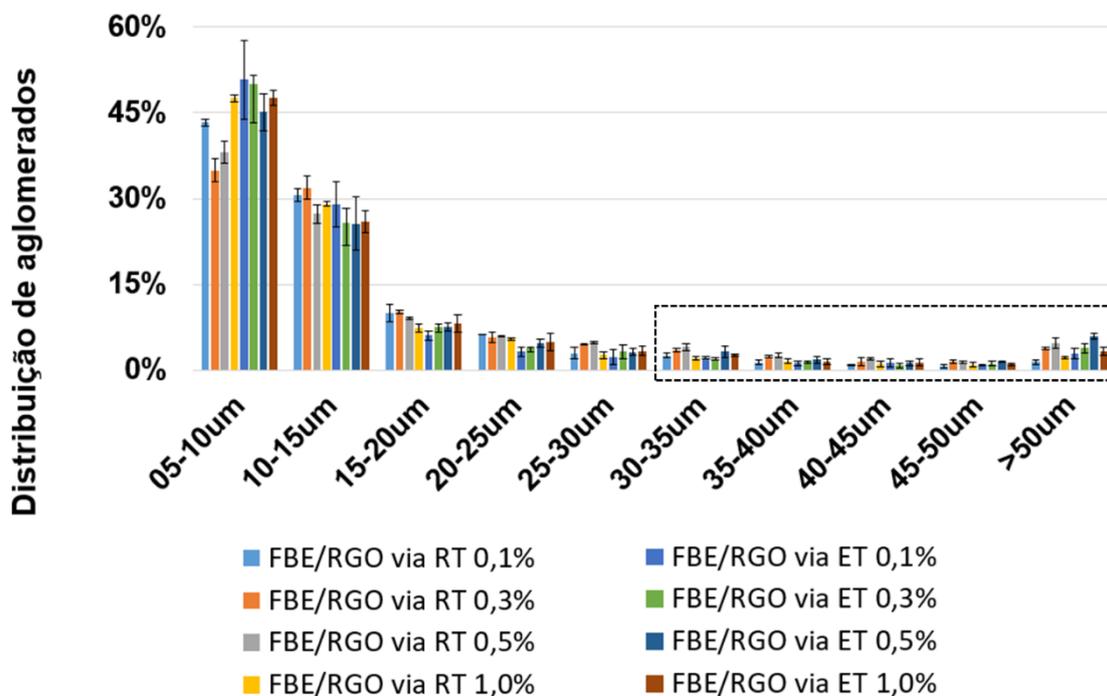
**Figura 73** - mapa de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS da seção transversal do revestimento

A análise realizada em lupa microscópica da superfície do revestimento aplicado sobre o aço (Figura 74) teve como objetivo identificar aglomerados presentes nos compósitos poliméricos após aplicação e cura do material.

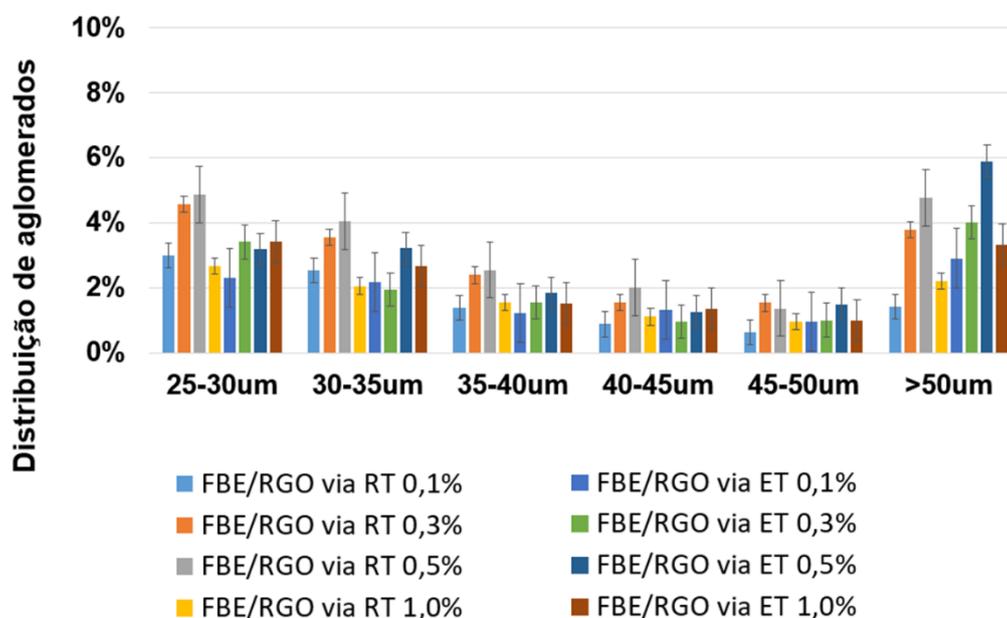


**Figura 74** – Macrofotos feitas em lupa microscópica da superfície dos revestimentos compósitos de FBE/RGO aplicados sobre a chapa de aço carbono.

Através do software *Image J* estimou-se estatisticamente a porcentagem de aglomerados presentes na amostra. Os resultados para todas as amostras estão apresentados nos gráficos das Figura 75 e 76 e dispostos na Tabela 11.



**Figura 75** - Distribuição de aglomerados presentes no revestimento de compósitos de FBE/RGO.



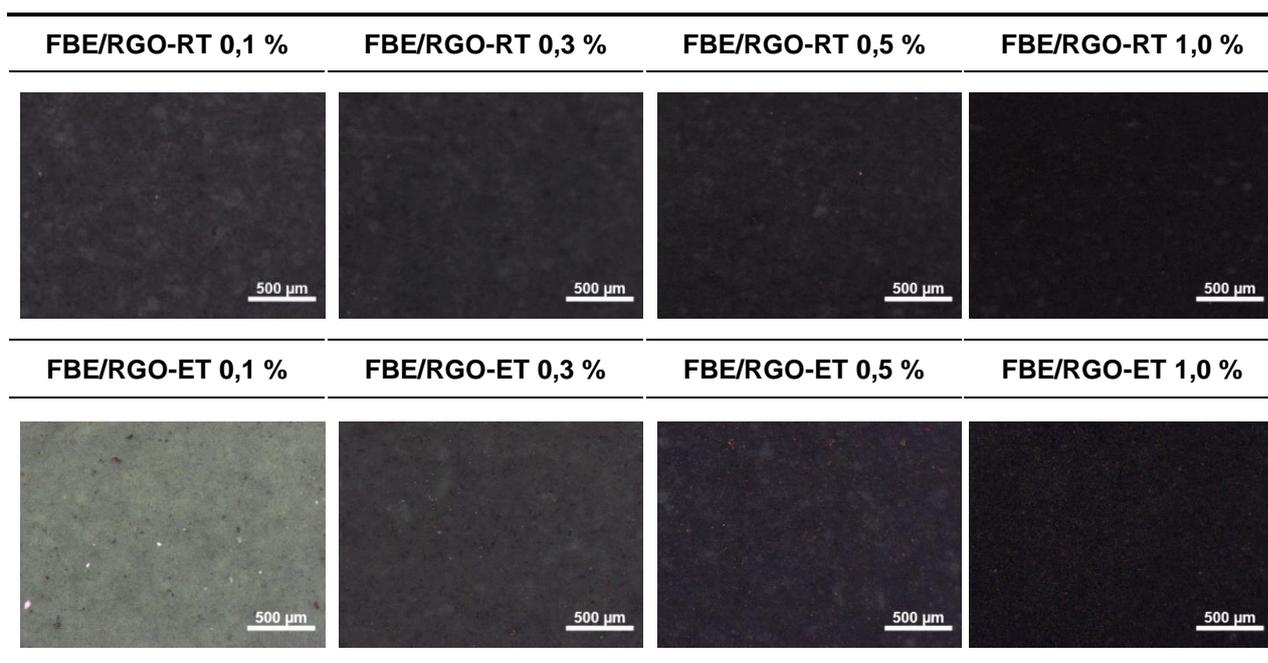
**Figura 76** - Distribuição de aglomerados presentes no revestimento compostos de FBE/RGO (ampliação da região entre 25 e 50 µm).

**Tabela 11** - Distribuição de aglomerados presentes no revestimento de FBE com e sem adição de nanocargas de RGO

Distribuição de aglomerados											
	< 05µm	05 - 10µm	10 - 15µm	15 - 20µm	20 - 25µm	25 - 30µm	30 - 35µm	35 - 40µm	40 - 45µm	45 - 50µm	> 50µm
FBE/RGO-RT 0,1 %	0%	43±1%	31±1%	10±1%	6±0%	3±1%	3±0%	1±0%	1±0%	1±0%	1±0%
FBE/RGO-RT,3 %	0%	35±2%	32±2%	10±0%	6±1%	5±0%	4±0%	2±0%	2±1%	2±0%	4±0%
FBE/RGO-RT 0,5 %	0%	38±2%	27±2%	9±0%	6±0%	5±0%	4±1%	3±0%	2±0%	1±0%	5±1%
FBE/RGO-RT 1,0 %	0%	48±1%	29±0%	7±1%	5±0%	3±1%	2±0%	2±0%	1±0%	1±0%	2±0%
FBE/RGO-ET 0,1 %	0%	51±7%	29±4%	6±1%	3±1%	2±1%	2±0%	1±0%	1±1%	1±0%	3±1%
FBE/RGO-ET 0,3 %	0%	50±2%	26±3%	8±1%	4±0%	3±1%	2±0%	2±0%	1±0%	1±1%	4±1%
FBE/RGO-ET 0,5 %	0%	45±3%	26±5%	8±1%	5±1%	3±1%	3±1%	2±1%	1±1%	1±0%	6±0%
FBE/RGO-ET 1,0 %	0%	48±1%	26±2%	8±1%	5±1%	3±1%	3±0%	2±1%	1±1%	1±1%	3±1%

A produção dos compósitos de FBE com RGO ocasionou mudança na coloração do revestimento, efeito acentuado com o aumento da concentração de nanocarga. Pelo resultado da distribuição não foi observado variação significativa entre os intervalos de tamanho dos aglomerados, tendo que o tamanho médio de aglomerados encontrado nos revestimentos ficou em torno de 5 a 15  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Uma melhor dispersão dos nanomateriais no FBE pode ser obtida aplicando-se rotações superiores durante o processo de mistura. A Figura 77 mostram macrofotos das dispersões obtidas em moinho de bolas de alta energia (rotação 2000 rpm), no qual não se observa a presença de aglomerados (na magnificação avaliada) dos nanomateriais após a cura do compósito sobre o aço. As dispersões preparadas em moinho de bolas de alta energia não foram utilizadas nos ensaios mecânicos ou eletroquímicos.

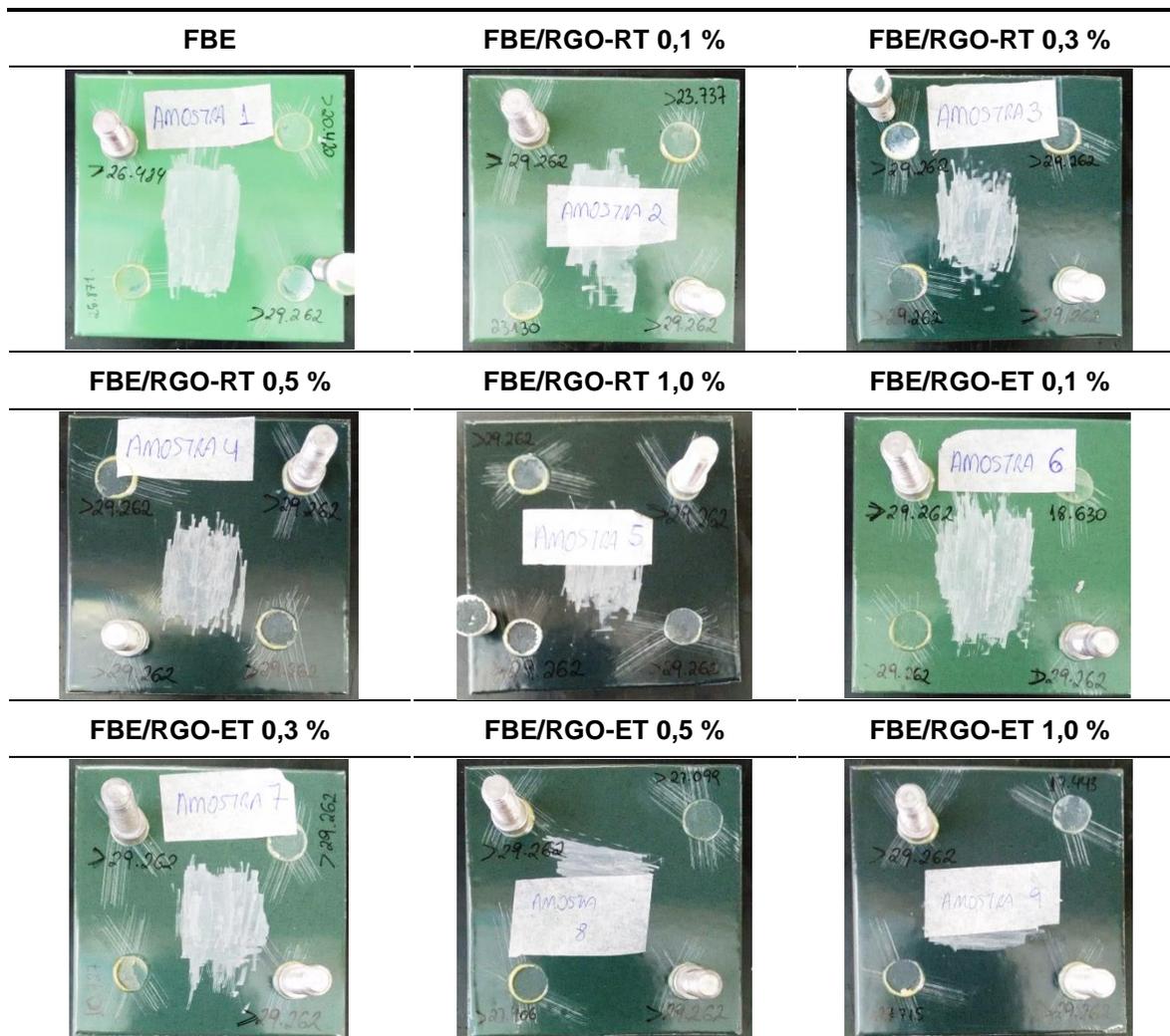


**Figura 77** - macrofotos feitas em lupa microscópica da superfície dos revestimentos compósitos de FBE/RGO aplicados sobre a chapa de aço (dispersões obtidas em moinho de bolas de alta energia (rotação 2000 rpm))

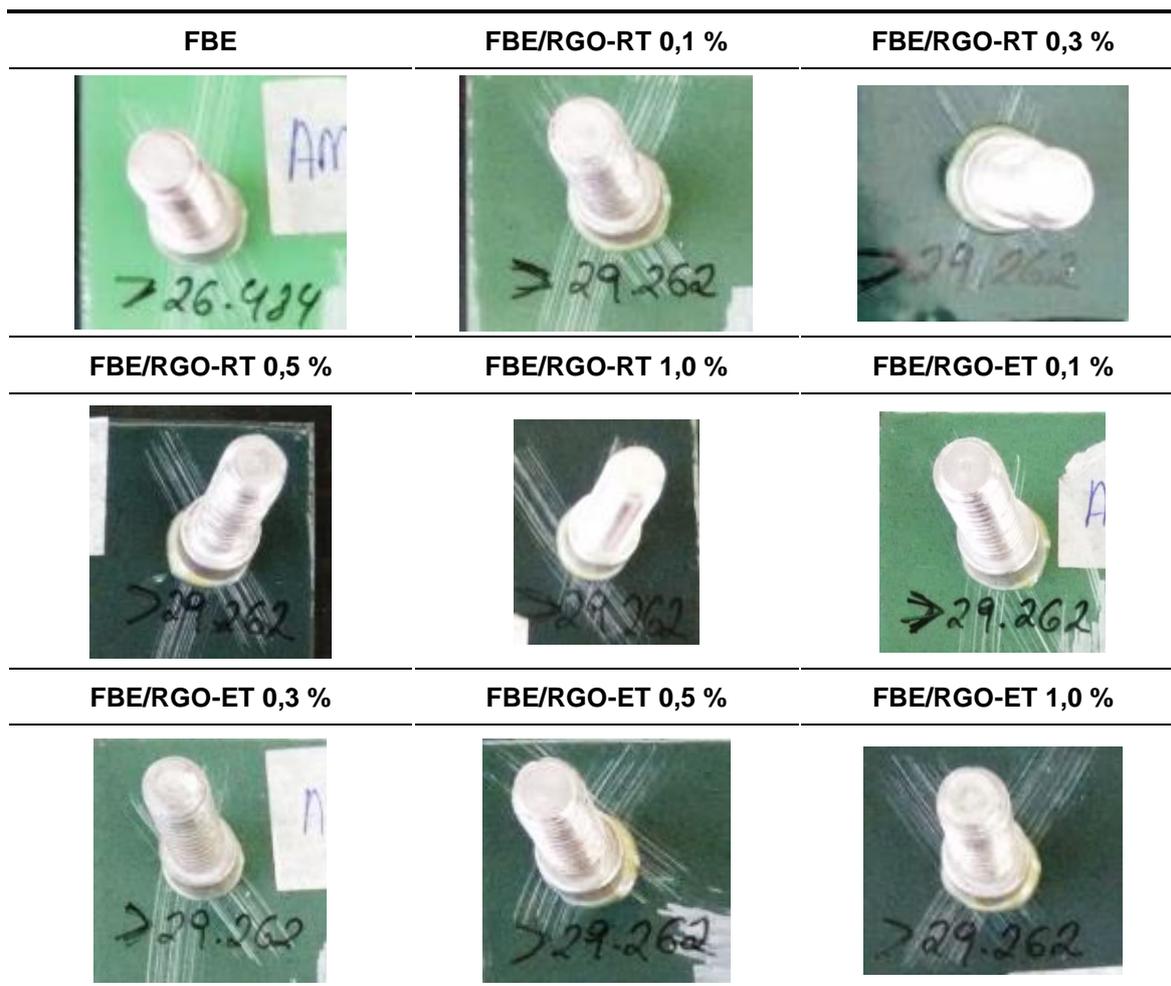
Após avaliação dos revestimentos aplicados sobre as chapas de aço AISI 1020, ensaios mecânicos de aderência, aderência após imersão em banho quente e abrasão foram realizados nas chapas.

Para cada sistema (FBE, compósitos FBE/RGO) foram realizados testes de aderência em duplicata, sendo realizados 4 ensaios de aderência por chapa. As Figura 78 e Figura 79 apresentam, respectivamente, imagens das chapas

ensaiadas e ampliações da região ensaiada. Após o teste, os pinos permaneceram aderidos na superfície do revestimento aplicado sobre o aço. Os valores obtidos após ensaio de aderência e seus respectivos erros relativos por análise estão dispostos na Tabela 12.



**Figura 78** - Imagens representativas das chapas ensaiadas após teste de aderência



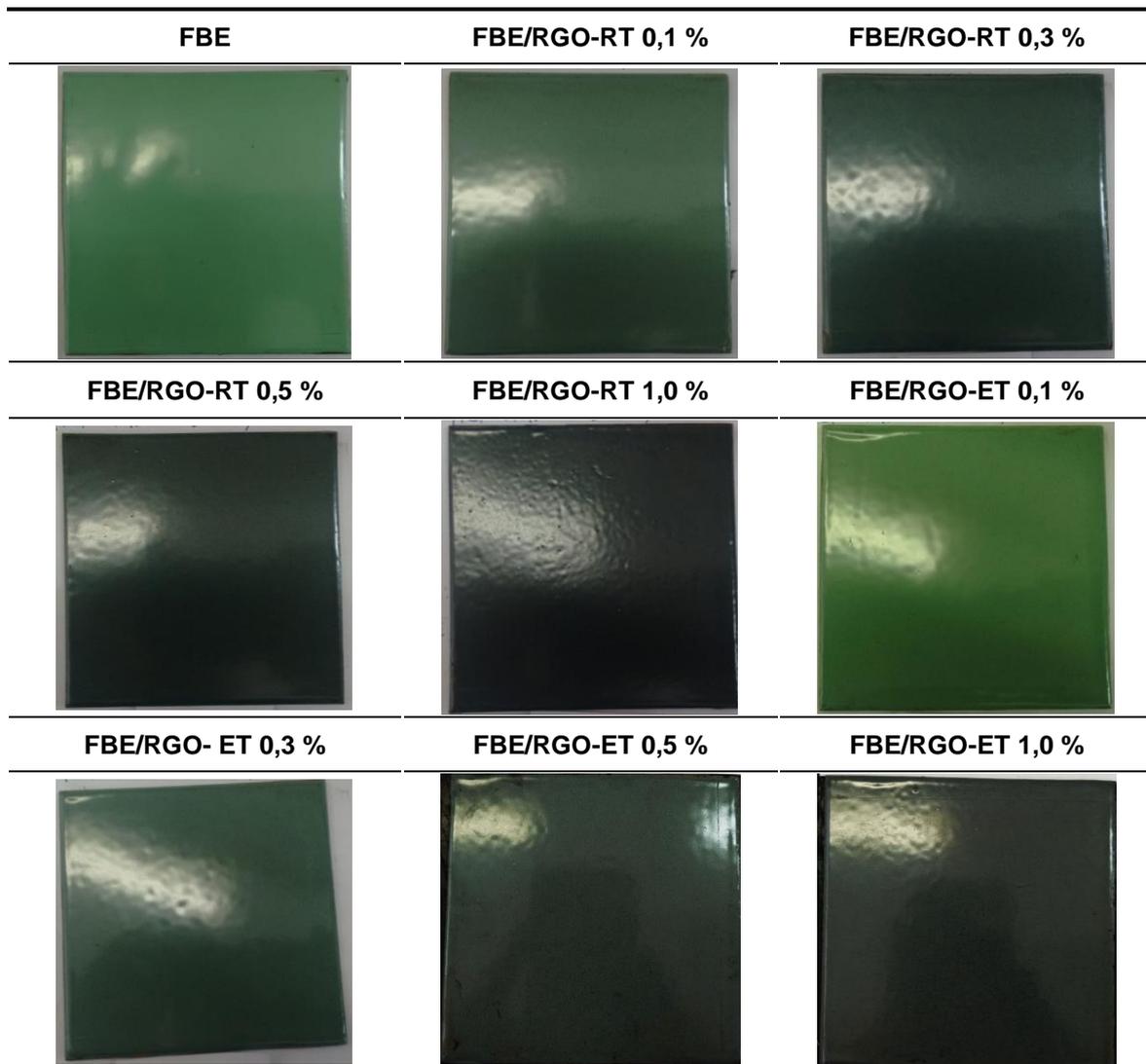
**Figura 79** - Imagens representativas dos pinos aplicados sobre os revestimentos. Imagens obtidas após teste de aderência

**Tabela 12** - Resultados obtidos após teste de aderência dos revestimentos

<b>Aderência inicial / MPa</b>								
FBE	FBE/RGO-RT				FBE/RGO-ET			
---	0,1 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %	0,1 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %
28,1 ± 1,7	27,4 ± 2,6	29,3 ± 0,1	28,6 ± 0,9	28,7 ± 0,7				

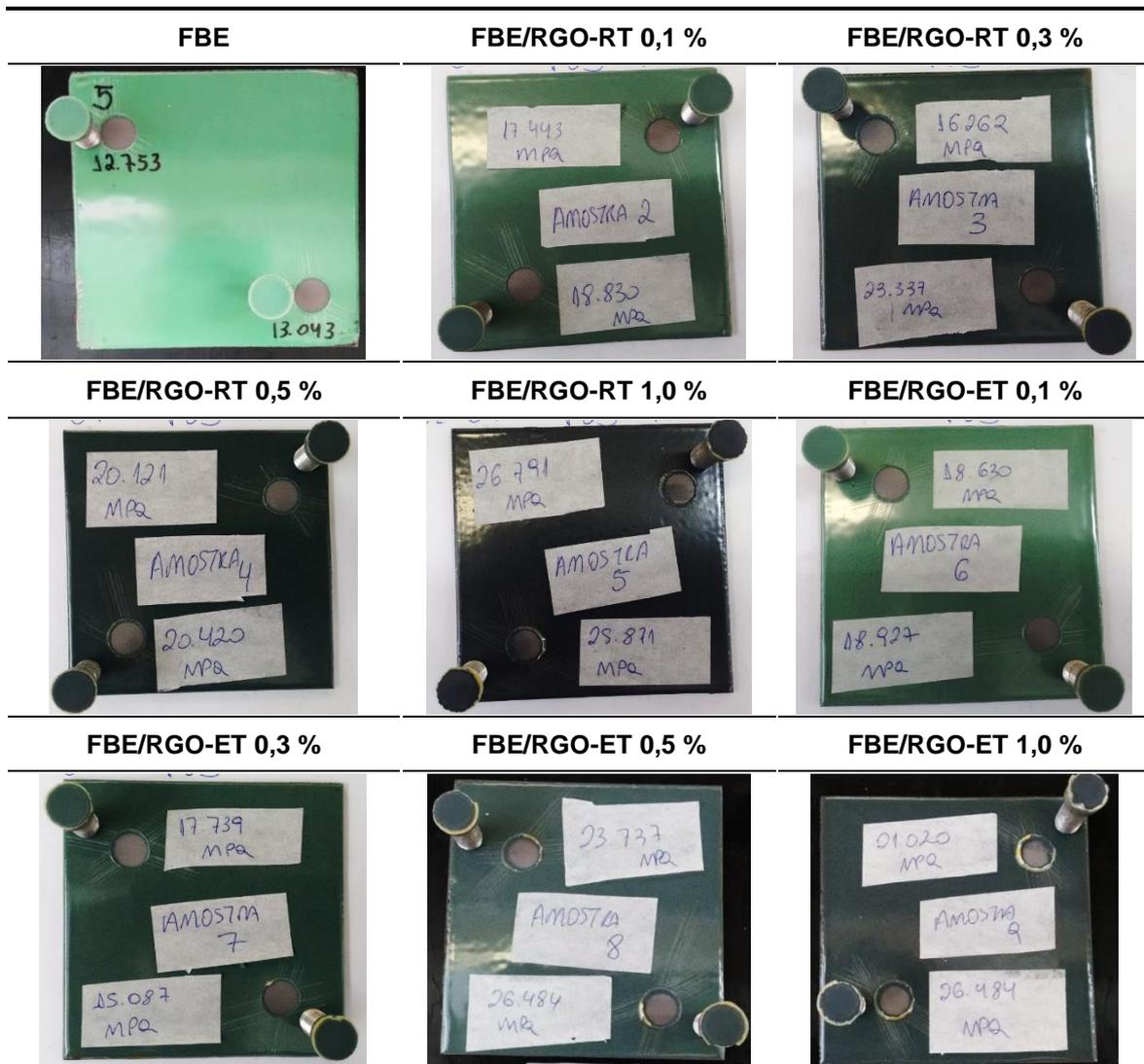
Não foi observado diferença significativa entre os resultados encontrados após o teste de aderência realizado nas chapas revestidas com revestimento FBE e revestimento composto de FBE com RGO-ET e RGO-RT. Os valores encontrados estão diretamente relacionados ao valor máximo de força aplicada pelo equipamento durante o ensaio ( $\approx 30$  MPa).

O ensaio de imersão da chapa revestida em banho quente de água tem como objetivo investigar o aparecimento de bolhas na superfície da chapa após o término do ensaio. Esse surgimento de bolhas pode gerar indícios do início de processos corrosivos entre o metal e o revestimento, diminuindo a aderência entre o metal e o polímero. A Figura 80 mostra os corpos de prova após término do ensaio de imersão a quente.

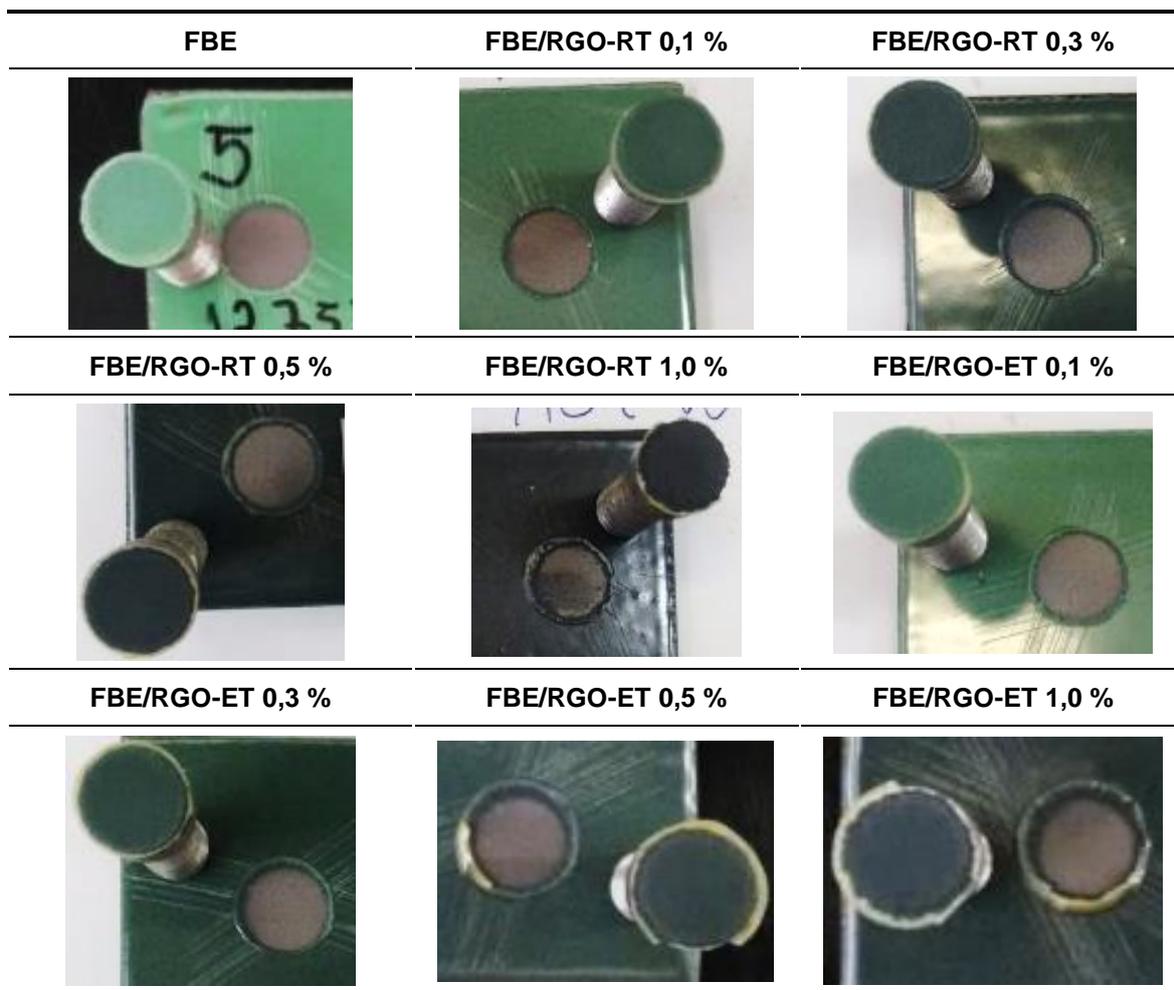


**Figura 80** - Imagens representativas dos revestimentos após teste de imersão a quente

O teste de imersão, por 48 horas a 80°C, das chapas revestidas em banho quente não revelou o surgimento de bolhas na superfície do revestimento. As chapas analisadas foram levadas para teste de aderência de maneira a investigar se após o ensaio de imersão houve perda de aderência do FBE ao aço.



**Figura 81** - Imagens representativas das chapas revestidas e submetidas a imersão a quente, após ensaiadas ao teste de aderência

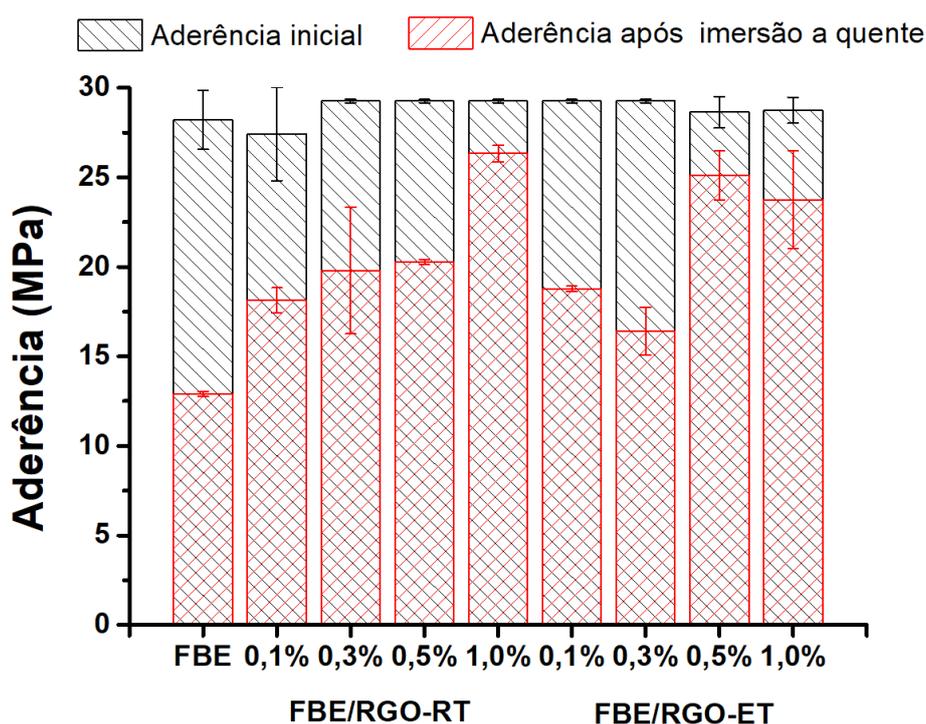


**Figura 82** - Imagens representativas dos pinos aplicados sobre os revestimentos após o teste de imersão e aquecimento e posteriormente ensaiados pelo teste de aderência

Após o teste de aderência, observou-se o descolamento dos pinos das superfícies metálicas no qual houve o descolamento do epóxi da chapa (Figura 81 e Figura 82), característico de ruptura adesiva (quando a ruptura ocorre entre o substrato e o adesivo). Esse efeito foi observado em todos os revestimentos possivelmente devido a processos de fragilização que ocorreram entre o metal e o revestimento durante o processo de imersão a quente. Os resultados obtidos no teste de aderência estão apresentados no gráfico na Tabela 13 e na Figura 83.

**Tabela 13 - Aderência após imersão a quente**

Aderência após imersão a quente / MPa								
FBE	FBE/RGO-RT				FBE/RGO-ET			
---	0,1 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %	0,1 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %
12,9 ± 0,1	18,1 ± 0,7	19,8 ± 3,5	20,3 ± 0,1	26,3 ± 0,5	18,8 ± 0,1	16,4 ± 1,3	25,1 ± 1,4	23,8 ± 2,7



**Figura 83** – Gráfico comparativo dos resultados de Aderência antes e após teste de imersão a quente

O teste de aderência após imersão a quente indica que a adição de nanocarga de RGO-RT e RGO-ET melhora a aderência do polímero ao metal. Os melhores resultados foram de aumentos de 104% para o compósito FBE/RGO-RT 1,0% m/m e de 96% para o compósito FBE/RGO-ET 0,5% m/m, comparando com o resultado obtido para o revestimento FBE puro.

A análise de variância (ANOVA) pode determinar se as médias de três ou mais grupos são diferentes. A ANOVA usa os testes F e P para testar estatisticamente a igualdade entre médias. A análise estatística realizada com os dados anteriores, são apresentados abaixo nas Figura 84 e Figura 85 .

## One-way ANOVA: Aderência\_RT versus Concentração

### Method

Null hypothesis All means are equal  
 Alternative hypothesis Not all means are equal  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

*Equal variances were assumed for the analysis.*

### Factor Information

Factor	Levels	Values
Concentração	5	0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0

### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Concentração	4	185,58	46,395	8,75	0,018
Error	5	26,50	5,300		
Total	9	212,08			

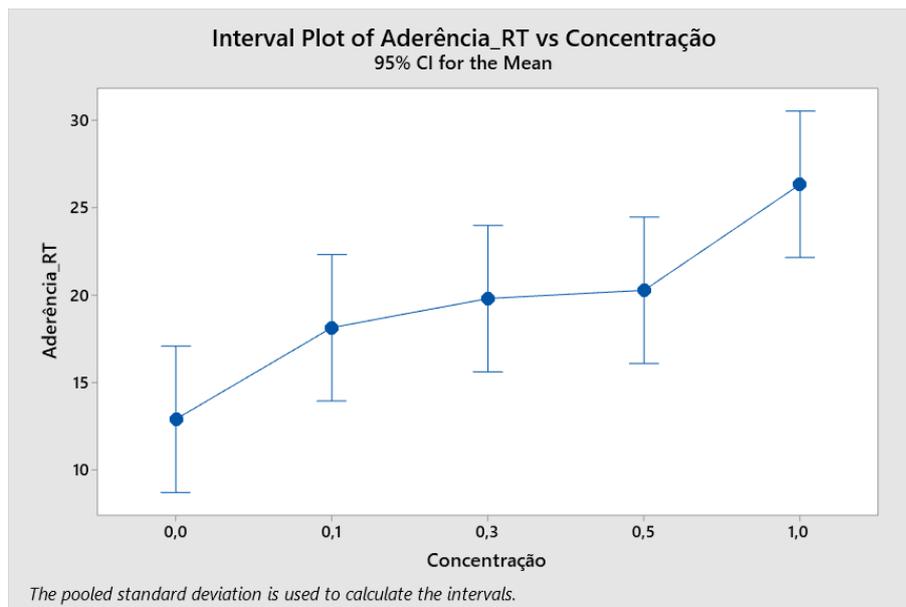
### Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
2,30216	87,50%	77,51%	50,02%

### Means

Concentração	N	Mean	StDev	95% CI
0,0	2	12,898	0,205	(8,713; 17,083)
0,1	2	18,136	0,981	(13,952; 22,321)
0,3	2	19,80	5,00	(15,61; 23,98)
0,5	2	20,270	0,211	(16,086; 24,455)
1,0	2	26,331	0,651	(22,146; 30,516)

*Pooled StDev = 2,30216*



**Figura 84** - Análise de variância ANOVA para revestimentos compósitos de FBE/RGO-RT

Para os revestimentos compósitos de FBE/RGO-RT, a análise ANOVA (Figura 84) indica um p-valor = 0,018, menor que o nível de significância do teste de hipótese ( $\alpha = 0,05$ ). Valores pequenos do p-valor evidenciam que a hipótese nula do teste estatístico não é válida, ou seja, a hipótese alternativa é aceita, indicando que as médias entre as concentrações não são iguais. Resultado similar é encontrado para os revestimentos compósitos de FBE/RGO-ET, cujo p-valor obtido foi de 0,010 (Figura 85).

## One-way ANOVA: Aderência\_ET versus Concentração

### Method

Null hypothesis All means are equal  
 Alternative hypothesis Not all means are equal  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

*Equal variances were assumed for the analysis.*

### Factor Information

Factor	Levels	Values
Concentração	5	0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0

### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Concentração	4	206,30	51,574	11,56	0,010
Error	5	22,32	4,463		
Total	9	228,61			

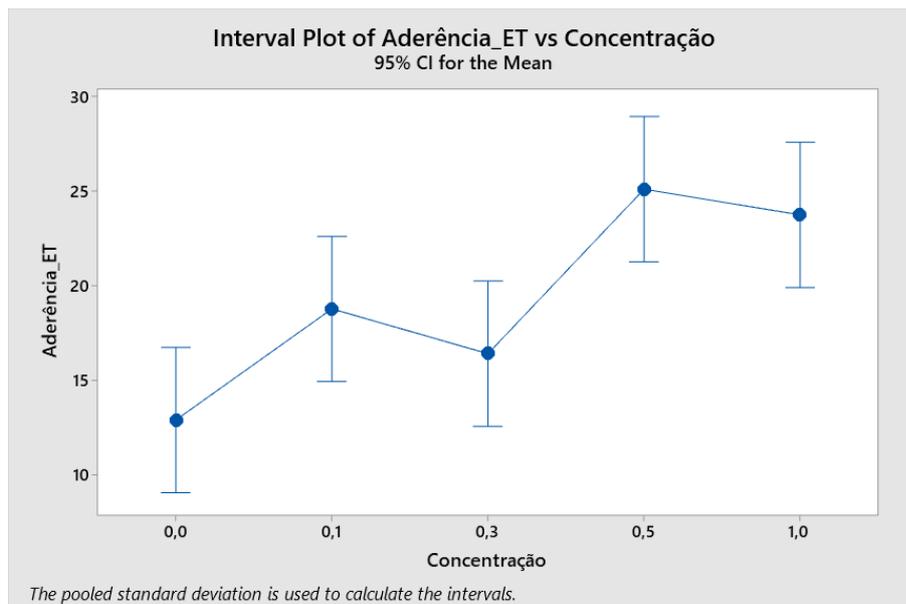
### Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
2,11266	90,24%	82,43%	60,95%

### Means

Concentração	N	Mean	StDev	95% CI
0,0	2	12,898	0,205	(9,058; 16,738)
0,1	2	18,779	0,210	(14,938; 22,619)
0,3	2	16,41	1,88	(12,57; 20,25)
0,5	2	25,11	1,94	(21,27; 28,95)
1,0	2	23,75	3,86	(19,91; 27,59)

*Pooled StDev = 2,11266*



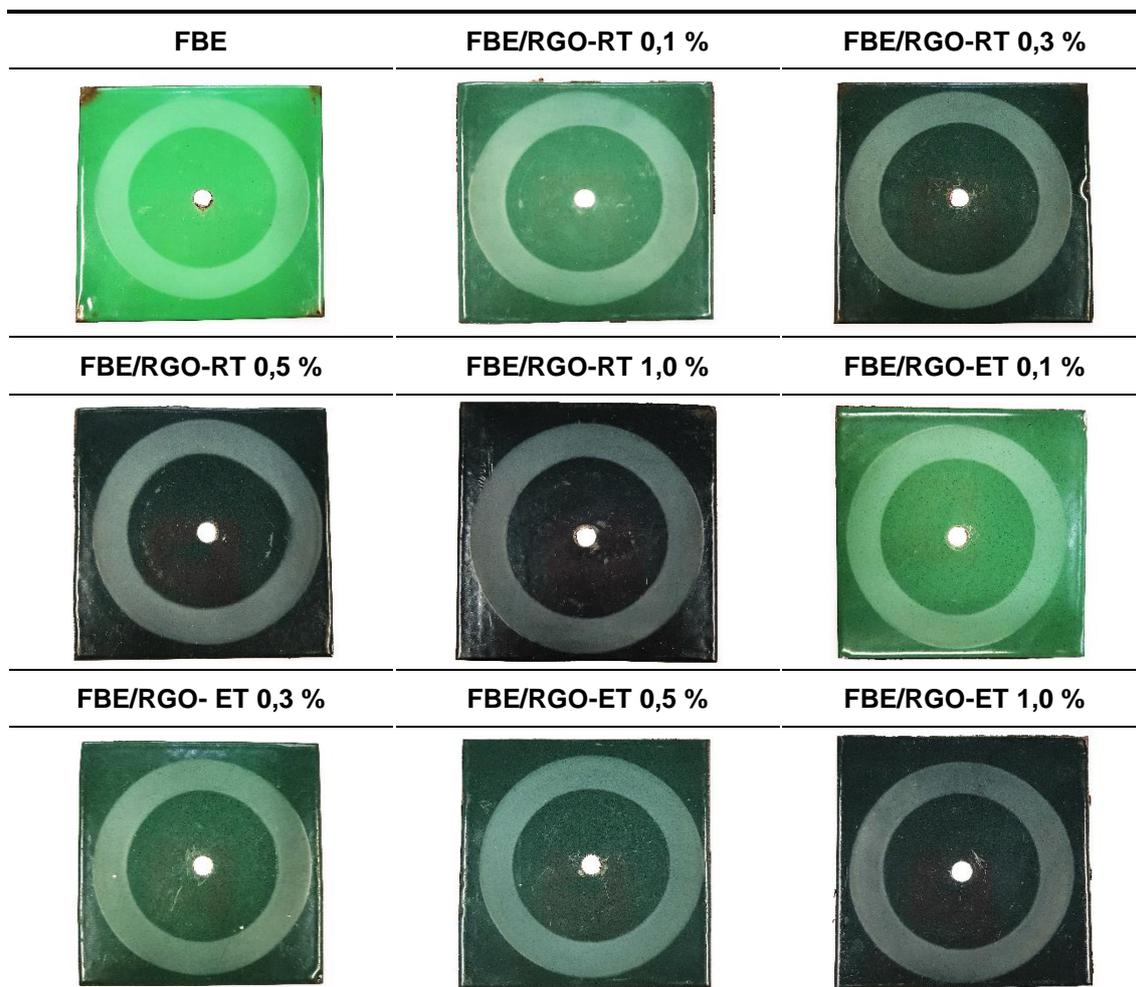
**Figura 85** - Análise de variância ANOVA para revestimentos compósitos de FBE/RGO-ET

Ensaio de abrasão foram realizados seguindo a normativa ASTM D4060. O teste abrange a determinação da resistência do revestimento à abrasão produzidas pelo abrasímetro Taber. A resistência à abrasão pode ser expressa como:

- Perda de massa: a perda de massa em miligramas, extraída em um número especificado de ciclos.

- Índice de desgaste: 1000 vezes a perda de massa em miligramas por ciclo.

As imagens das chapas após o teste e os resultados do ensaio após 5000 ciclos estão dispostas nas Figura 86 e Tabela 14, respectivamente.

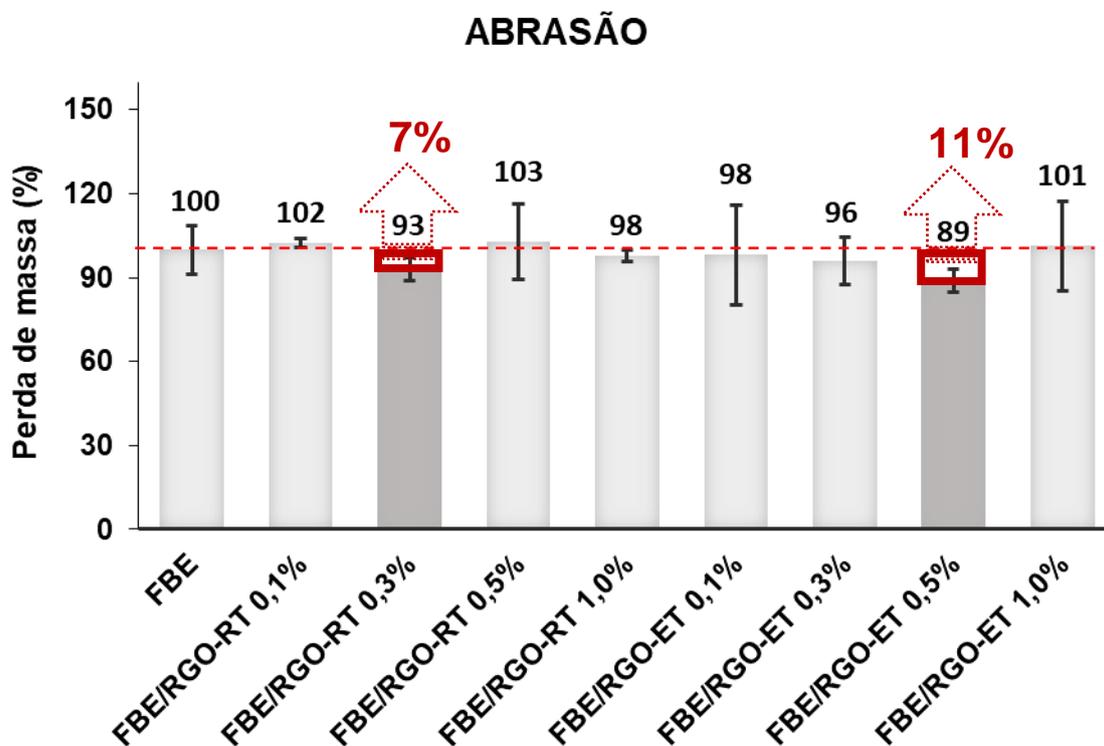


**Figura 86** - Corpos de provas após ensaio de abrasão ASTM D4060 após 5000 ciclos

**Tabela 14** - Resultados obtidos após ensaio de abrasão ASTM D4060 após 5000 ciclos

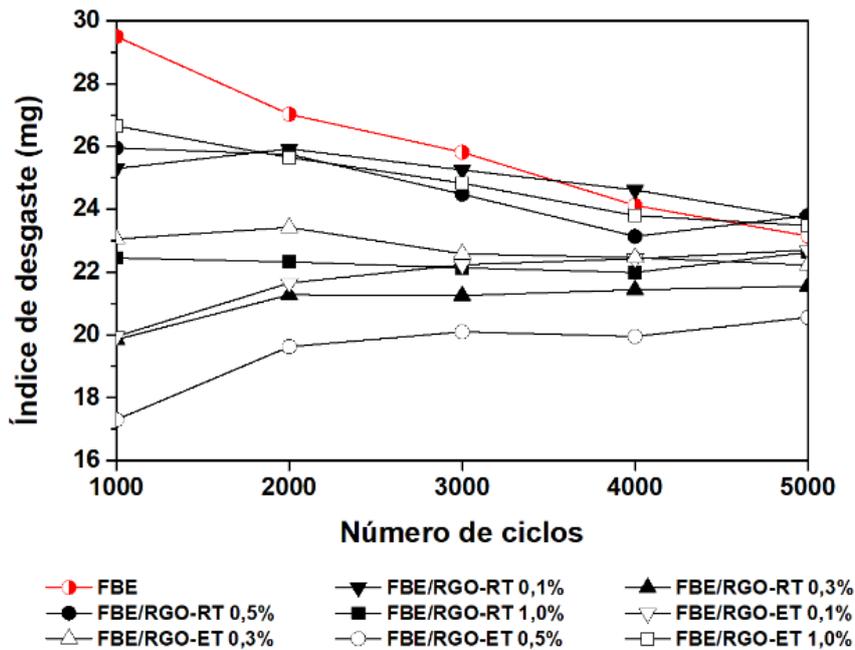
		Ensaio de Abrasão								
		FBE		FBE/RGO-RT			FBE/RGO-ET			
		---	0,1 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %	0,1 %	0,3 %	0,5 %	1,0 %
Perda de massa (mg)		116 ± 10	118 ± 2	108 ± 5	119 ± 16	113 ± 2	114 ± 20	111 ± 9	103 ± 4	117 ± 19
Índice de desgaste médio		26 ± 2	25 ± 1	21 ± 1	25 ± 1	22 ± 0	22 ± 1	23 ± 0	20 ± 1	25 ± 1

Após 5000 ciclos de abrasão realizados no abrasímetro Taber não observou variação significativa dos resultados de perda de massa (Figura 87) e de índice de desgaste entre os materiais aplicados sobre o substrato metálico.



**Figura 87** – Gráfico dos resultados de perda de massa obtidos pelo teste de abrasão após 5000 ciclos

O índice de desgaste médio dos revestimentos em função do número de ciclos de abrasão (Figura 88), foi determinado a partir da média da diferença entre a perda de massa obtida a cada 1000 ciclos. Os resultados indicaram maior tendência de desgaste para o revestimento de FBE puro para nos primeiros ciclos de abrasão. Nos primeiros 3000 ciclos de abrasão, os compósitos de RGO/FBE apresentaram menores valores de índices de desgaste.



**Figura 88** - Gráfico dos resultados de índice de desgaste obtidos pelo teste de abrasão.

Entre os resultados obtidos pelo teste de abrasão, observa-se que o revestimento de FBE/RGO-ET 0,5% teve uma redução de 11% na abrasão do material e o compósito de FBE/RGO-RT 0,3% apresentou redução de 7% na abrasão.

A análise ANOVA foi realizada com os resultados do teste de abrasão para os revestimentos compósitos de FBE/RGO-RT (Figura 89) e de FBE/RGO-ET (Figura 90). O p-valor obtido para ambos compósitos é maior que o nível de significancia do teste de hipótese ( $\alpha = 0,05$ ), evidenciam que a hipótese nula é valida, ou seja, as médias entre as concentrações são iguais.

# One-way ANOVA: Abrasão versus Concentração\_RT

## Method

Null hypothesis All means are equal  
 Alternative hypothesis Not all means are equal  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

*Equal variances were assumed for the analysis.*

## Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,0088496	30,17%	0,00%	0,00%

## Factor Information

Factor	Levels	Values
Concentração_RT	5	0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0

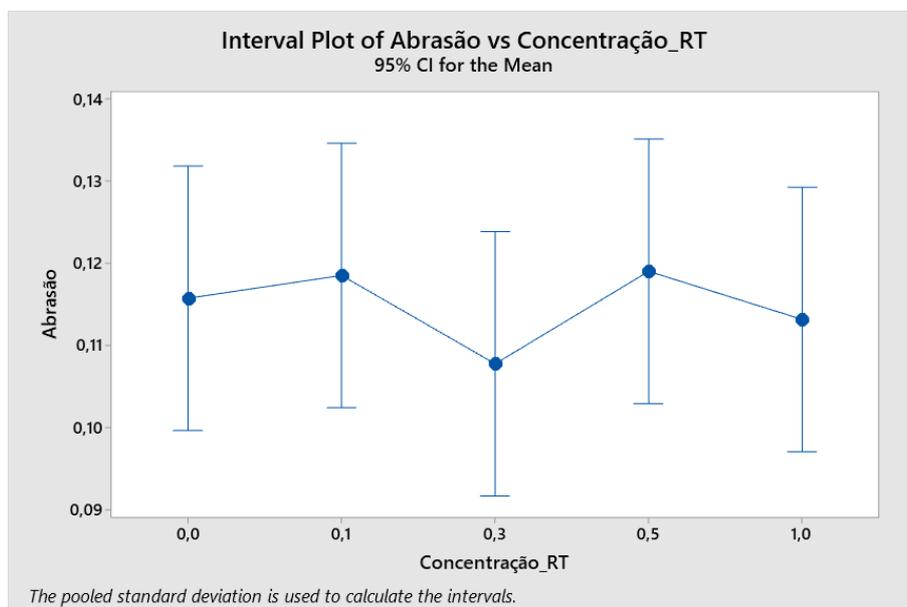
## Means

Concentração_RT	N	Mean	StDev	95% CI
0,0	2	0,11572	0,01008	(0,09964; 0,13181)
0,1	2	0,11850	0,00170	(0,10241; 0,13459)
0,3	2	0,10775	0,00460	(0,09166; 0,12384)
0,5	2	0,11190	0,0161	(0,1029; 0,1351)
1,0	2	0,11315	0,00247	(0,09706; 0,12924)

*Pooled StDev = 0,00884965*

## Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Concentração_RT	4	0,000169	0,000042	0,54	0,715
Error	5	0,000392	0,000078		
Total	9	0,000561			



**Figura 89** - Análise de variância ANOVA do teste de abrasão para revestimentos compósitos de FBE/RGO-RT

## One-way ANOVA: Abrasão\_1 versus Concentração\_ET

### Method

Null hypothesis All means are equal  
 Alternative hypothesis Not all means are equal  
 Significance level  $\alpha = 0,05$

*Equal variances were assumed for the analysis.*

### Factor Information

Factor	Levels	Values
Concentração_ET	5	0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0

### Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Concentração_ET	4	0,000261	0,000065	0,34	0,843
Error	5	0,000969	0,000194		
Total	9	0,001231			

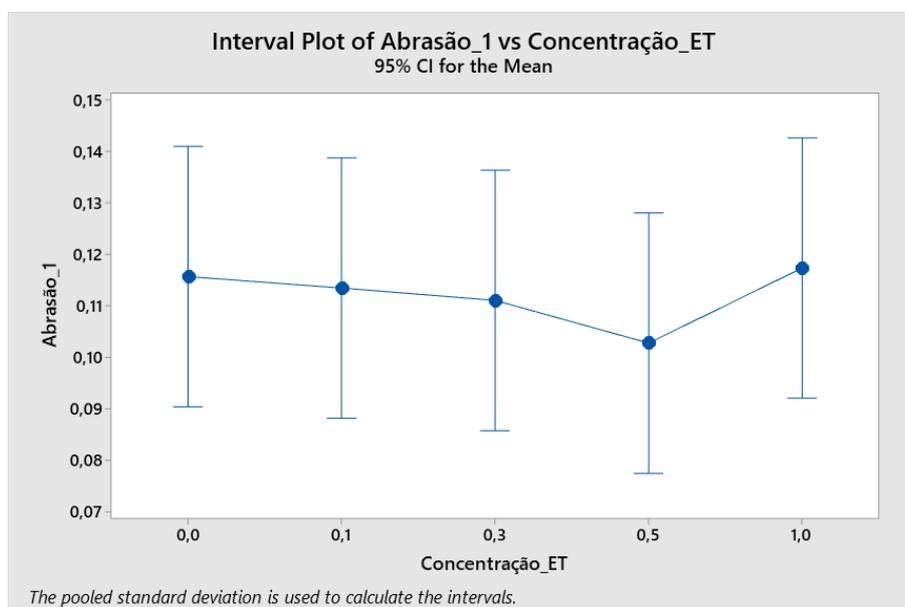
### Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,0139242	21,24%	0,00%	0,00%

### Means

Concentração_ET	N	Mean	StDev	95% CI
0,0	2	0,11572	0,01008	(0,09042; 0,14103)
0,1	2	0,1135	0,0202	(0,0882; 0,1388)
0,3	2	0,11110	0,00933	(0,08579; 0,13641)
0,5	2	0,10280	0,00424	(0,07749; 0,12811)
1,0	2	0,1174	0,0188	(0,0921; 0,1427)

*Pooled StDev = 0,0139242*

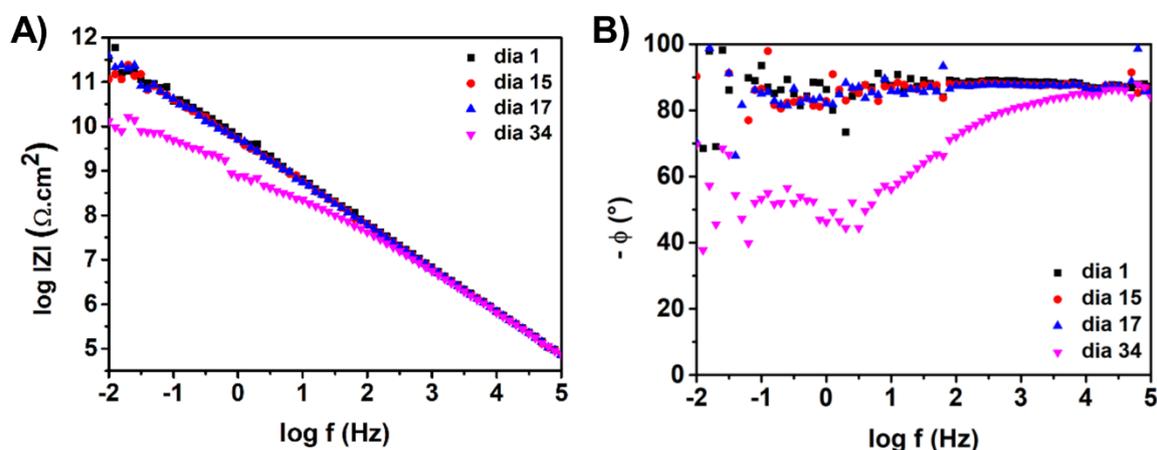


**Figura 90** - Análise de variância ANOVA do teste de abrasão para revestimentos compósitos de FBE/RGO-ET

## Estudo eletroquímico do revestimento de FBE puro

Ensaio de EIE utilizando a chapa de aço revestida com FBE intacto apresentaram alta resistividade indicando possivelmente ausência ou baixo contato do eletrólito com o substrato metálico. Segundo Tang et al. (2012), o revestimento de FBE intacto exibe comportamento capacitivo, uma vez que a

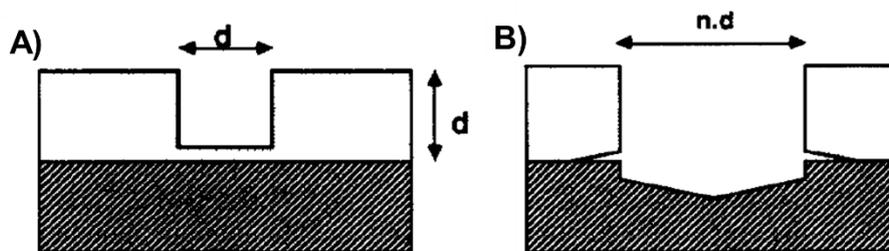
curva de módulo de  $|Z|$  é uma linha reta 45° (Figura 91A) e o ângulo de fase é aproximadamente 90° em alta frequência (Figura 91B) (Tang et al. 2012).



**Figura 91** - Gráfico de Bode para o revestimento de FBE sem defeito. A) módulo de Z e B) ângulo de fase.

Pela análise de MEV (Figura 72) obtidas a partir da seção transversal da amostra do revestimento FBE depositado e curado sobre o substrato metálico verificou-se baixa porosidade do polímero curado o que dificulta a permeação das espécies corrosivas através do revestimento. Logo, o revestimento FBE intacto é uma barreira eficaz contra a corrosão, porém quando danificado deixa o metal base acessível, sendo um ponto vulnerável a corrosão (Tang et al. 2012).

Em testes de degradação de revestimentos de bom desempenho, geralmente é necessário introduzir defeitos artificiais para iniciar a degradação do sistema em curto prazo (Oliveira e Ferreira 2003). Segundo Geenen et al. (1990), dois tipos de defeitos (Figura 92) podem ser utilizados para estudar a corrosão em revestimento (Geenen, De Wit, e Van Westing 1990).



**Figura 92** - Representação esquemática do defeito produzido no revestimento com A) laser e B) broca

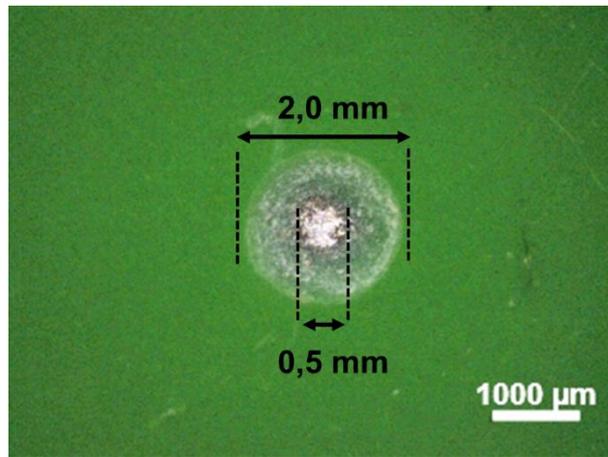
Fonte: (Geenen, De Wit, e Van Westing 1990)

Comparando os dois tipos de defeitos produzidos no revestimento, os furos do laser possuem as seguintes vantagens:

- a fabricação de furos menores e mais bem definidos são possíveis utilizando laser;
- não são aplicadas tensões, de modo que o revestimento restante seja sujeito a distorção mínima, não gerando dano na superfície do metal original e nenhuma delaminação inicial é induzida.
- a superfície do metal permanece coberta com uma película fina uniforme ( $\approx 8 \mu\text{m}$ ) para protegê-la da oxidação entre a produção do furo e a medição do EIE;

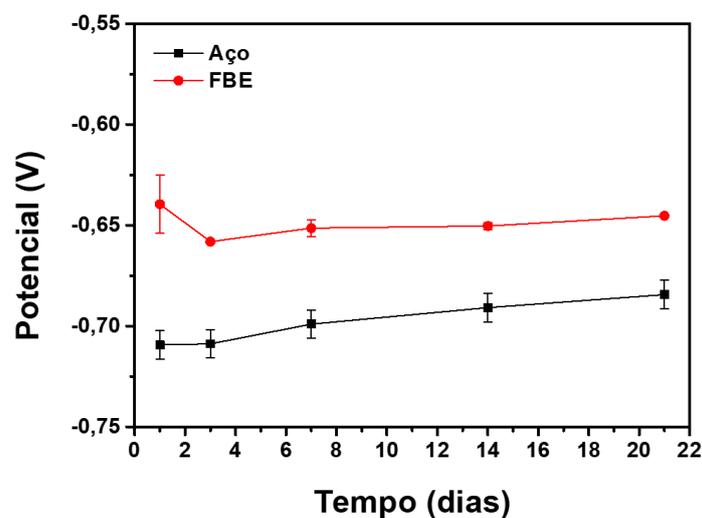
O defeito com broca, ao contrário, aplica tensões e pode produzir delaminação em torno do defeito, gerando assim uma situação experimental mais complexa. Entretanto, apresenta a vantagem de ser uma abordagem mais próxima de condições de uso relevantes em produtos finais. Neste trabalho, optou-se por comparar o uso do revestimento FBE original e aditivado com RGO com um defeito feito com broca a fim de revelar o potencial aplicado do uso da nanocarga.

Para realização dos ensaios eletroquímicos um defeito foi fabricado com broca, cujos diâmetros interno e externo após realização do defeito apresentaram dimensões na faixa de 0,5 mm e 2,0 mm, respectivamente (Figura 93). Esse defeito permite expor a área do metal para que os efeitos da corrosão e delaminação sejam avaliados na região.



**Figura 93** - Chapa revestida de FBE com defeito

As medidas de PCA e de EIE foram realizadas dentro do período de 21 dias, utilizados para fins de comparação e do estudo da cinética de corrosão apenas os dados referentes as medidas obtidas nos dias 1, 3, 7, 14 e 21. Os valores de PCA para as amostras da chapa de aço revestida com FBE com defeito são apresentados na Figura 94.

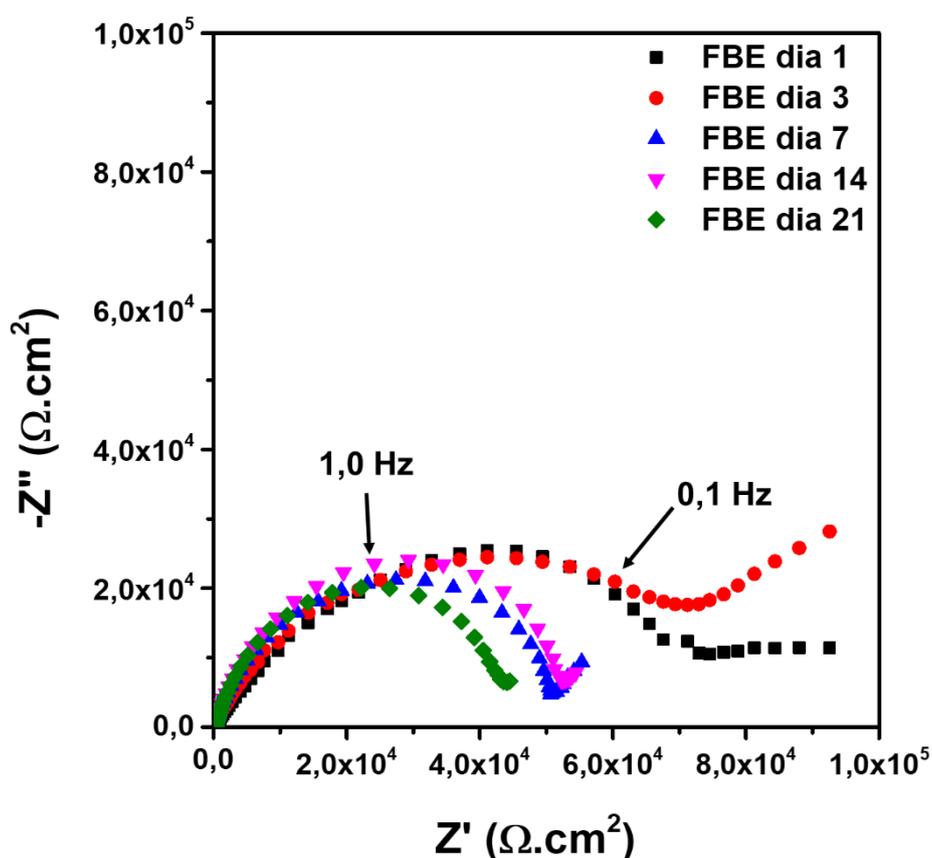


**Figura 94** - Valores de potencial de circuito aberto para a chapa de aço AISI 1020 sem e com revestimento FBE (com defeito).

O aumento do tempo de imersão resultou no aumento do PCA (valores mais positivos). A mudança do PCA para valores mais positivos é um indicativo da redução na difusão corrosiva de eletrólitos na interface revestimento/metal. De acordo com os resultados, os valores de PCA da chapa de aço com revestimento FBE são mais altos (mais positivos) do que as da amostra de aço sem revestimento devido ao papel de barreira do revestimento epóxi presente

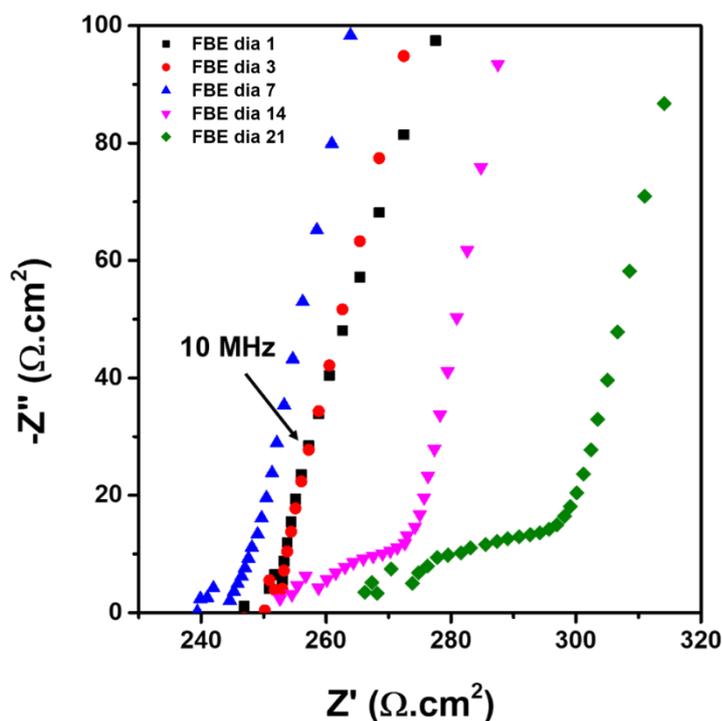
em toda a superfície do substrato metálico analisado, exceto no ponto cujo foi inserido o defeito com broca, levando à diminuição da difusão de eletrólitos em direção ao aço.

Pelo gráfico de Nyquist para o revestimento FBE (Figura 95) observa-se uma diminuição do arco capacitivo (semicírculo a baixas e médias frequências) com o passar dos dias indicando redução de resistência à corrosão dentro da região do defeito. Essa diminuição da resistência à corrosão pode estar correlacionada ao aumento da área do metal exposta a solução salina, devido a efeitos de corrosão e delaminação do revestimento. Além disso, o dano gerado na superfície do revestimento fornece um caminho preferencial para a penetração de íons cloreto, resultando na corrosão do aço revestido pela solução de NaCl (Tang et al. 2012).



**Figura 95** - Diagrama de Nyquist para chapa de aço revestida com FBE em diferentes dias de exposição à corrosão.

Observa-se também o aparecimento de um processo com uma constante de tempo em altas frequências (Figura 96), aparecimento de um semicírculo acoplado com uma reta de baixa inclinação, que pode estar correlacionada a formação da camada de óxido sobre o substrato metálico. Este processo é melhor visualizado com o decorrer dos dias possivelmente devido ao maior volume de óxido formado.

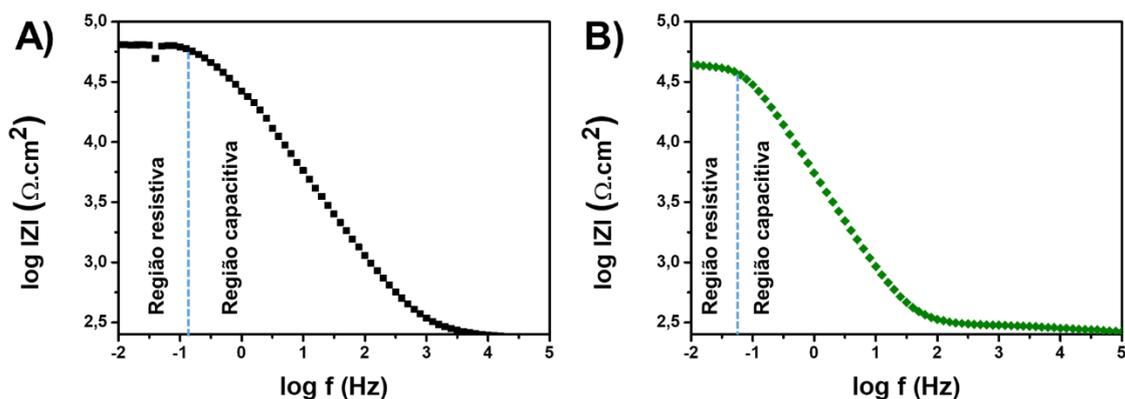


**Figura 96** - Diagrama de Nyquist para a chapa de aço revestida com FBE (região de altas frequências).

Usando os resultados de EIE no formato dos diagramas de Bode, podemos estimar a extensão dos danos ao revestimento e possíveis eventos de delaminação do revestimento aderido ao substrato de aço. Nos diagramas de Bode do módulo de Z, existem regiões capacitivas e resistivas nos domínios de alta e baixa frequência (Figura 97), respectivamente. Os dados obtidos dessas duas regiões podem fornecer informações adequadas para descrever a barreira de revestimento e a interface da amostra de aço revestida. Logo, quaisquer alterações nas regiões capacitiva e resistiva do revestimento exposto ao eletrólito corrosivo podem ser atribuídas a dano no revestimento e/ou à destruição das ligações de adesão interfacial (Ramezanzadeh et al. 2016).

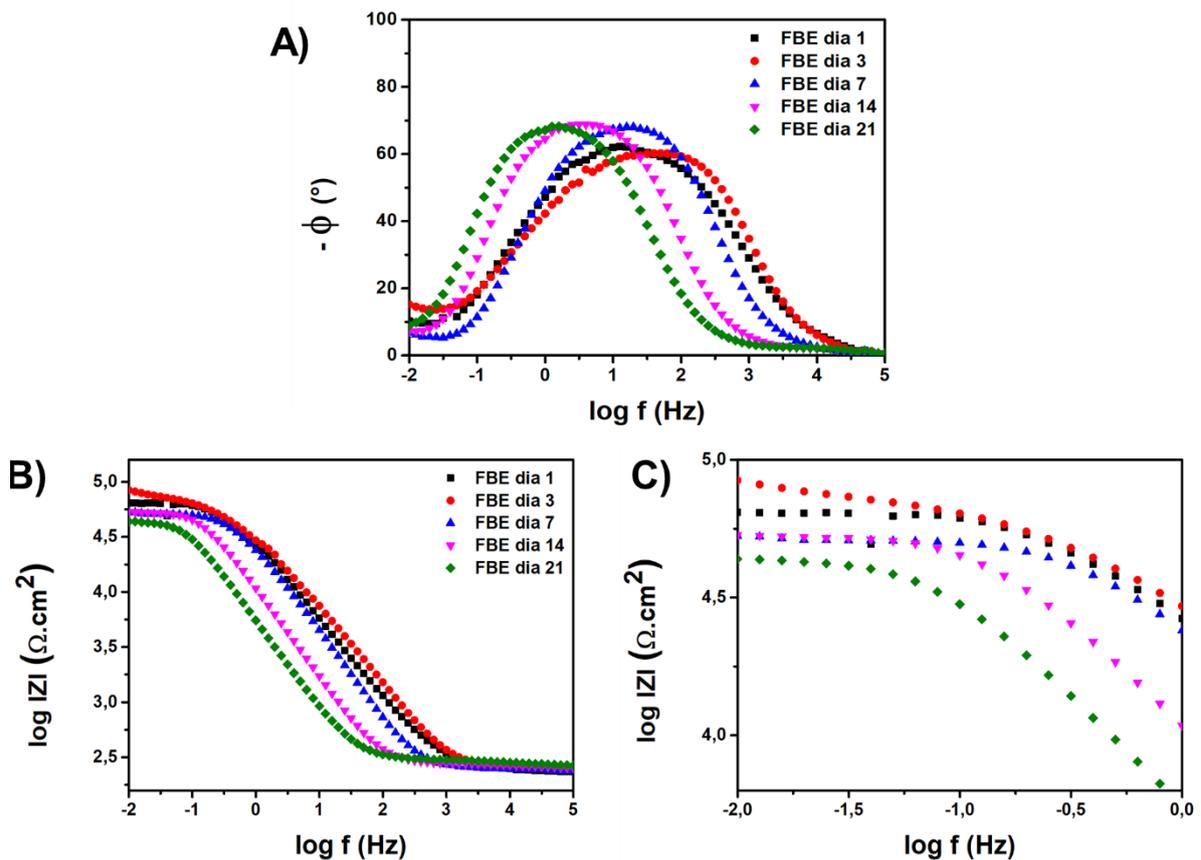
No domínio de baixa frequência dos diagramas de Bode, a região resistiva fornece informações úteis sobre a delaminação do revestimento, tendo que o

aumento desta região significa que ocorreu a delaminação do revestimento no substrato. A Figura 97 apresenta diagramas de Bode do revestimento FBE antes e após o ensaio de EIE. Não é observado um aumento da região resistiva com o decorrer dos dias de análise, mostrando que graficamente não é observado efeitos de delaminação do revestimento durante o período analisado. Já a diminuição da região capacitiva é um indicativo de difusão de eletrólitos na matriz de revestimento devido à degradação do revestimento (Ramezanzadeh et al. 2016).



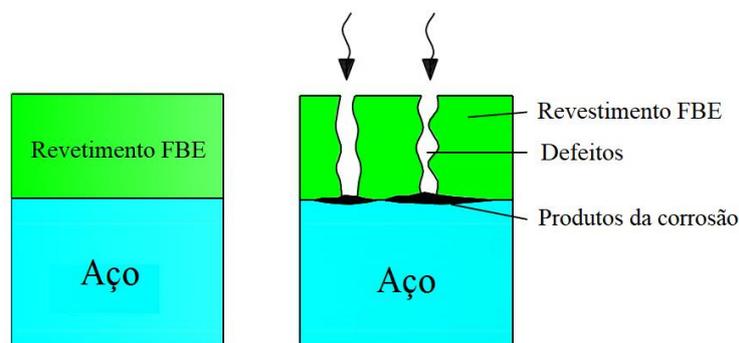
**Figura 97** - Diagramas de Bode do revestimento epóxi FBE imerso em solução de NaCl a 3,5% em peso por A) 1 dia e B) 21 dias

A Figura 98A mostra o ângulo de fase máximo deslocando-se para frequência menores nos diagramas de Bode, indicativo da transferência de carga estar sendo dificultada devido à formação da camada de óxido sobre o substrato metálico. A diminuição do  $|Z|$  na região de baixas frequências (Figura 98B) pode estar associada a um aumento da corrosão no tempo, ou seja, o material está se tornando menos resistivo.



**Figura 98** - Diagrama de Bode para o revestimento FBE. A) ângulo de fase, B) módulo de Z e C) ampliação na região de baixas frequências do módulo de Z.

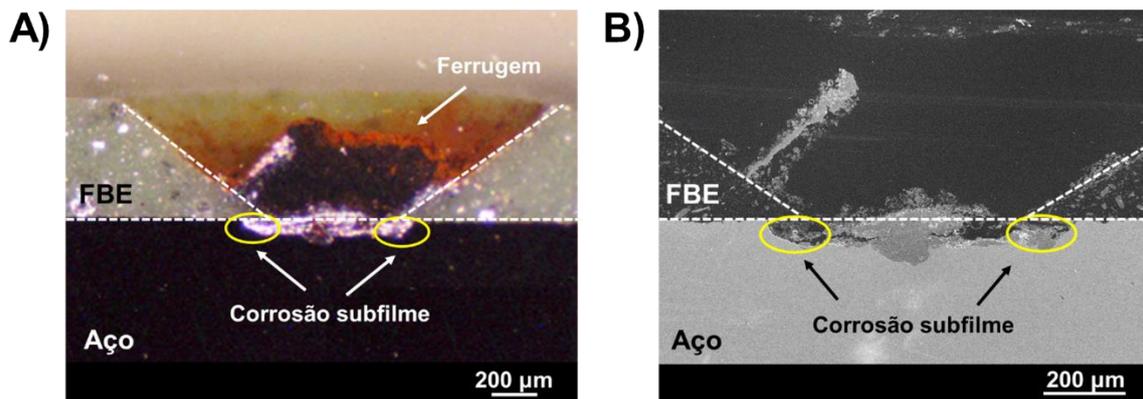
Segundo Tang et al. (2012), o revestimento FBE é uma barreira física eficaz para proteger o aço da corrosão quando permanece intacto (Figura 99). Uma vez danificado, o revestimento FBE não pode mais impedir a reação eletroquímica entre o eletrólito e o aço, e sua capacidade de proteção contra corrosão é reduzida drasticamente (Tang et al. 2012).



**Figura 99** - Esquemas do processo de corrosão de revestimentos FBE (intactos e danificados)  
Fonte: imagem modificada de (Tang et al. 2012)

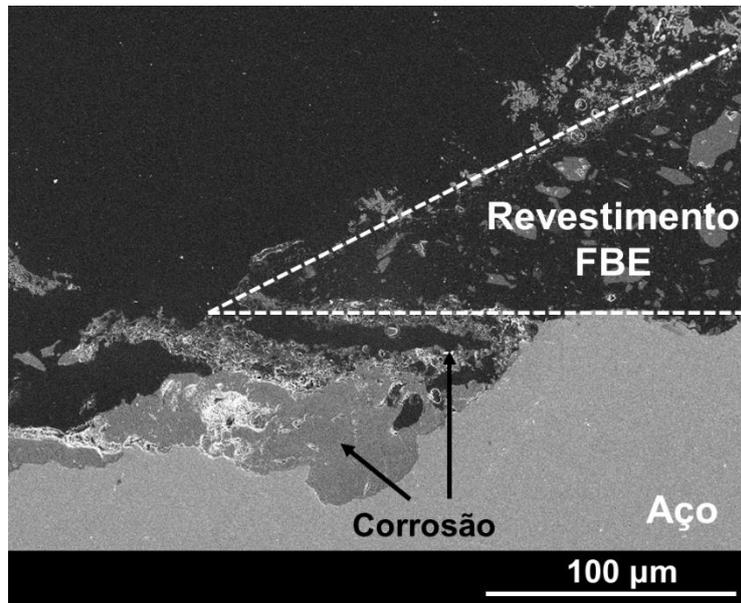
Como apresentado na Figura 99, a área de revestimento danificada fornece um caminho preferencial para que íons agressivos penetrem através da

camada de revestimento e a corrosão ocorra na superfície do aço exposto. Além disso, uma vez iniciada, a corrosão pode se estender sobre o revestimento, que é a chamada corrosão subfilme (Tang et al. 2012). Através das imagens de MO (Figura 100A) e de MEV (Figura 100B) foi possível identificar a corrosão formada subfilme de FBE em nossas amostras e a formação da ferrugem na região com defeito feito com a broca.



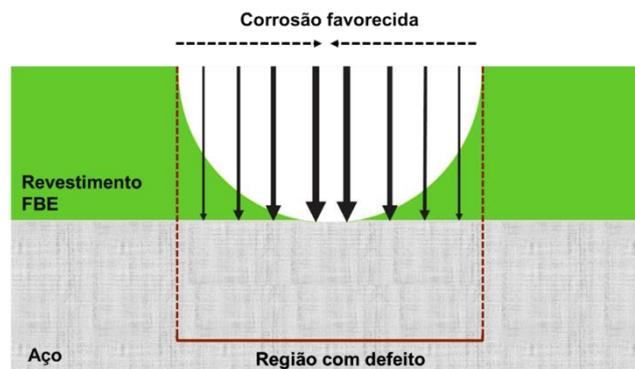
**Figura 100** – Imagens de A) MO e B) MEV feitas da seção transversal da chapa revestida com FBE (região com defeito após 21 dias de análise)

Pela análise de MEV da seção transversal da chapa analisada por EIE após 21 dias de ensaio (Figura 100B e Figura 101), observa-se o produto da oxidação do ferro em meio salino, levando a formação da ferrugem (Tang et al. 2012). Pelas imagens de MEV não foi identificado eventos de delaminação do revestimento dentro do período ao qual o FBE foi exposto ao teste de EIE neste trabalho (21 dias).



**Figura 101** - Imagem de MEV da seção transversal da chapa analisada por EIE após 21 dias de ensaio.

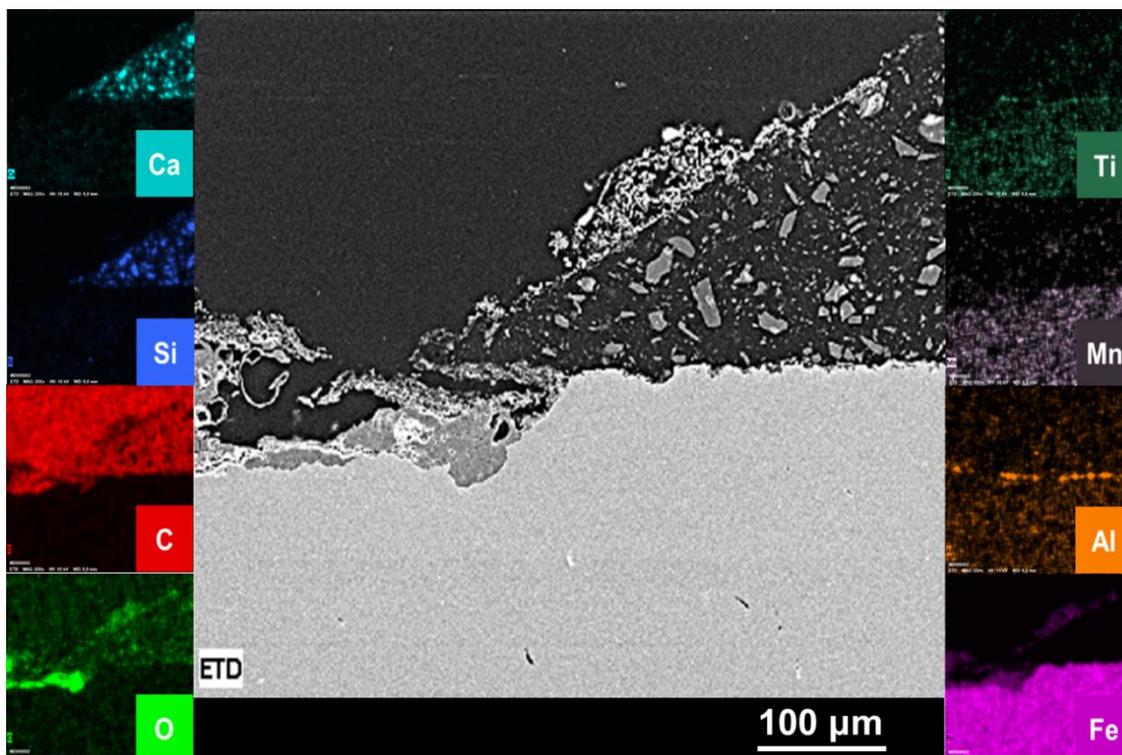
Devido a oxidação do aço estar localizada na região do defeito e abaixo do revestimento, sugere-se que estejam ocorrendo possíveis eventos de difusão da solução e das espécies corrosivas através do revestimento em locais de menor espessura do revestimento (Figura 102).



**Figura 102** - Esquema do processo de corrosão do revestimento FBE com defeito

Pelo mapa de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS (Figura 103) foi possível identificar a corrosão e formação de óxidos abaixo do revestimento, concluindo que a corrosão além de ocorrer na região cujo o material foi exposto após a fabricação do defeito, também ocorre abaixo do revestimento, confirmando os efeitos de difusão das espécies corrosivas através do revestimento. A presença de alumínio na interface revestimento/metal é devido

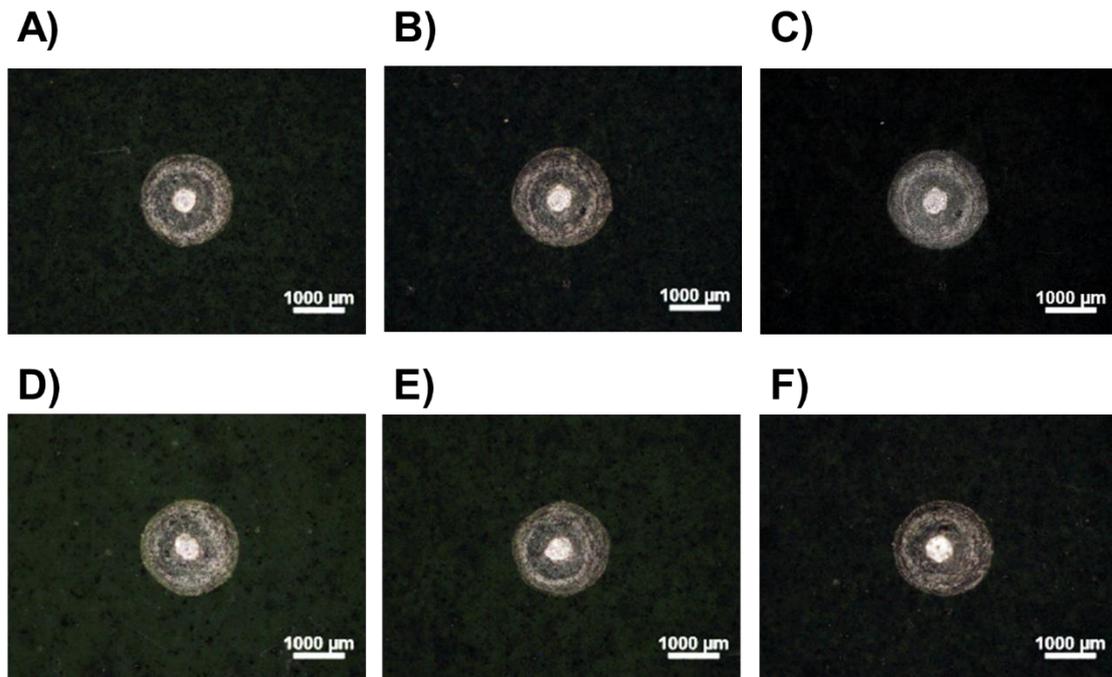
ao processo de jateamento com óxido de alumínio ao qual o substrato metálico foi exposto antes da aplicação e cura do FBE.



**Figura 103** - Mapa de distribuição dos elementos químicos MEV/EDS feito da seção transversal do revestimento aplicado sobre o aço após 21 dias de ensaio de EIE (região com defeito)

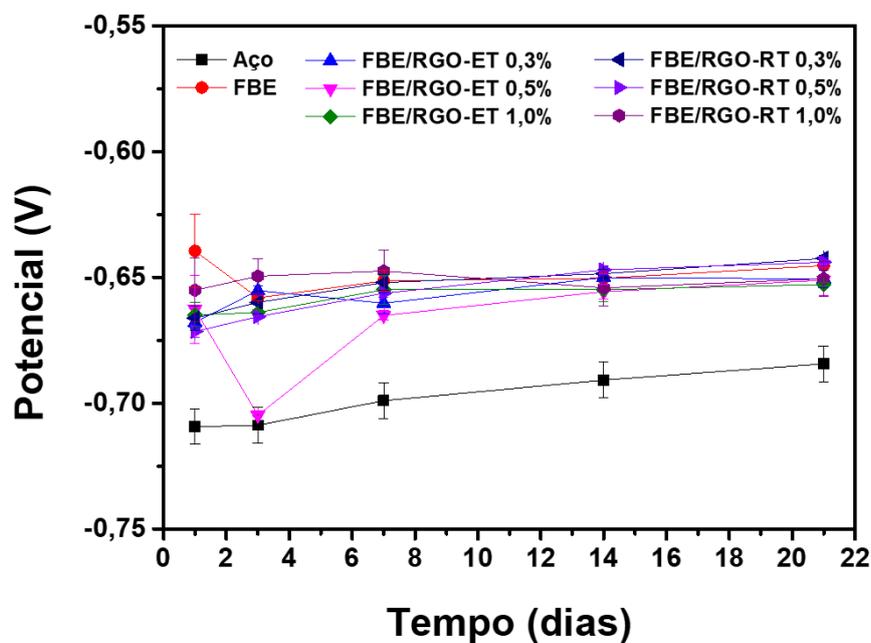
#### Estudo eletroquímico dos revestimentos nanocompósitos de FBE/RGO

Conhecendo o mecanismo de corrosão para o revestimento FBE sem adição das nanocargas, medidas de EIE foram posteriormente realizadas para os materiais compósitos de FBE/RGO-ET e FBE/RGO-RT nas concentrações (0,3; 0,5 e 1,0) % m/m de modo a investigar possíveis melhorias no efeito de proteção do aço. O defeito sobre o revestimento feito com a broca foi realizado para todas as amostras, seguindo as dimensões aplicadas para o revestimento de FBE sem RGO (Figura 104).



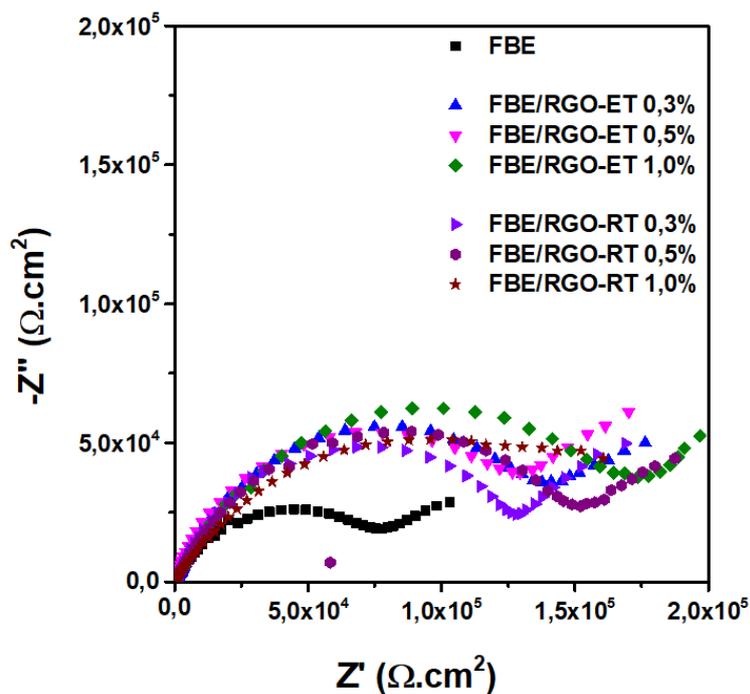
**Figura 104** - Macrofotos feita por lupa dos defeitos realizados com broca em revestimentos compósitos de FBE/RGO-ET com A) 0,3 B) 0,5 C) 1,0 %m/m e compósitos de FBE/RGO-RT com D) 0,3% E) 0,5% F) 1,0%m/m.

A Figura 105 apresenta medidas do PCA obtidas dentro do período de 21 dias para todas as amostras de aço carbono AISI 1020 sem e com revestimento FBE e revestimentos compósitos de FBE/RGO nas concentrações 0,3; 0,5 e 1,0% m/m da nanocarga. Os resultados obtidos para os revestimentos compósitos indicam comportamento similar ao revestimento sem adição de nanocarga, no qual o PCA encontra-se superior ao resultado obtido para a chapa sem revestimento devido ao papel de barreira do revestimento epóxi. O aumento do tempo de imersão resultou no aumento do PCA indicando redução na difusão corrosiva de eletrólitos na interface revestimento/metal.



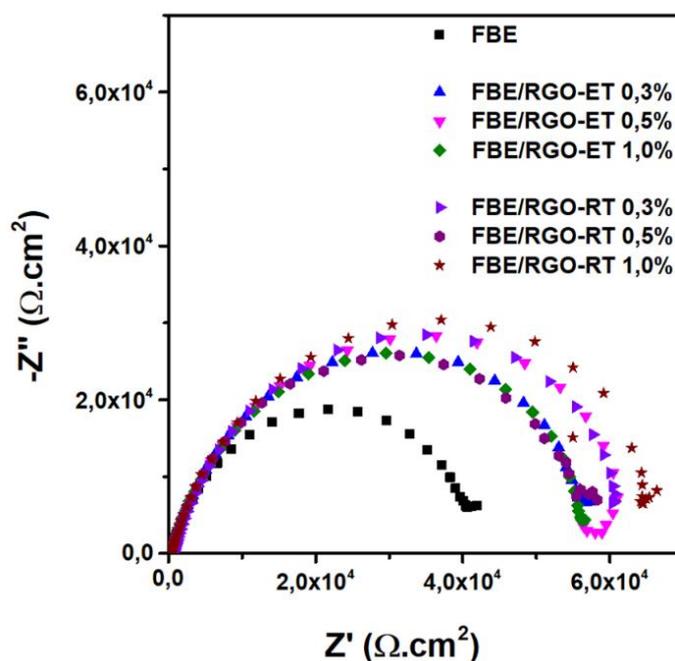
**Figura 105** – Gráfico do PCA para a amostras de aço AISI 1020 e para a chapas revestidas de FBE e compósitos de FBE/RGO com defeito após diferentes períodos de tempo de exposição na solução de NaCl a 3,5% em peso

Pelos gráficos de Nyquist obtidos a partir da análise de EIE para as amostras listadas na Figura 106, observa-se um aumento do arco capacitivo após a adição dos nanomateriais ao FBE se comparada ao revestimento sem adição da nanocarga, indicando aumento da resistência a corrosão. Esse aumento pode estar correlacionado a resistência à difusão das espécies corrosivas pelo revestimento através do efeito barreira.



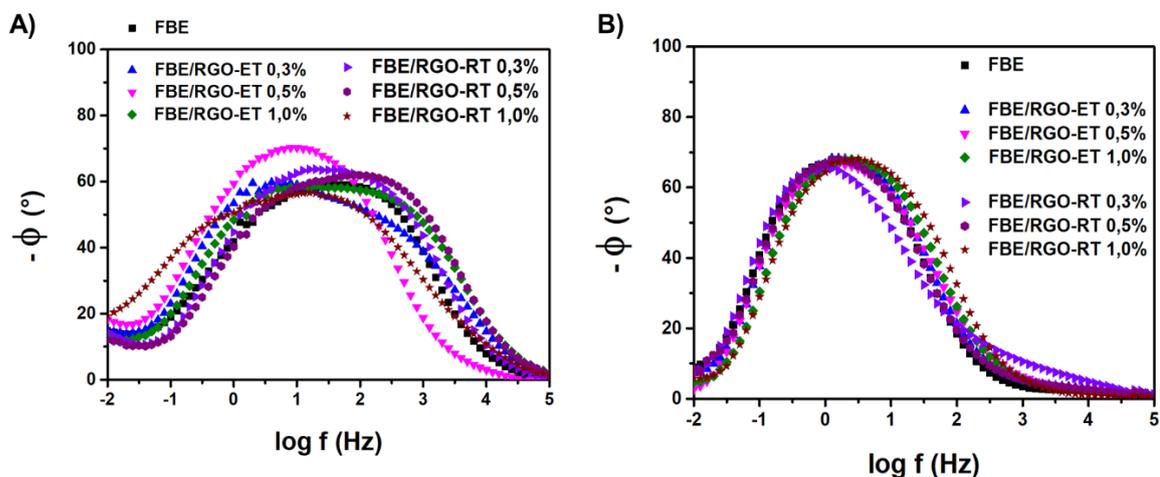
**Figura 106** - Diagrama de Nyquist para os revestimentos compósitos de FBE/RGO com defeito (dia 1)

Após decorrido 21 dias de análise, a redução do arco capacitivo para todas as amostras foi observada, indicando a diminuição da resistência (Figura 107). O revestimento com FBE sem adição de nanocarga permanece com o arco capacitivo menor que os materiais compósitos de FBE/RGO.

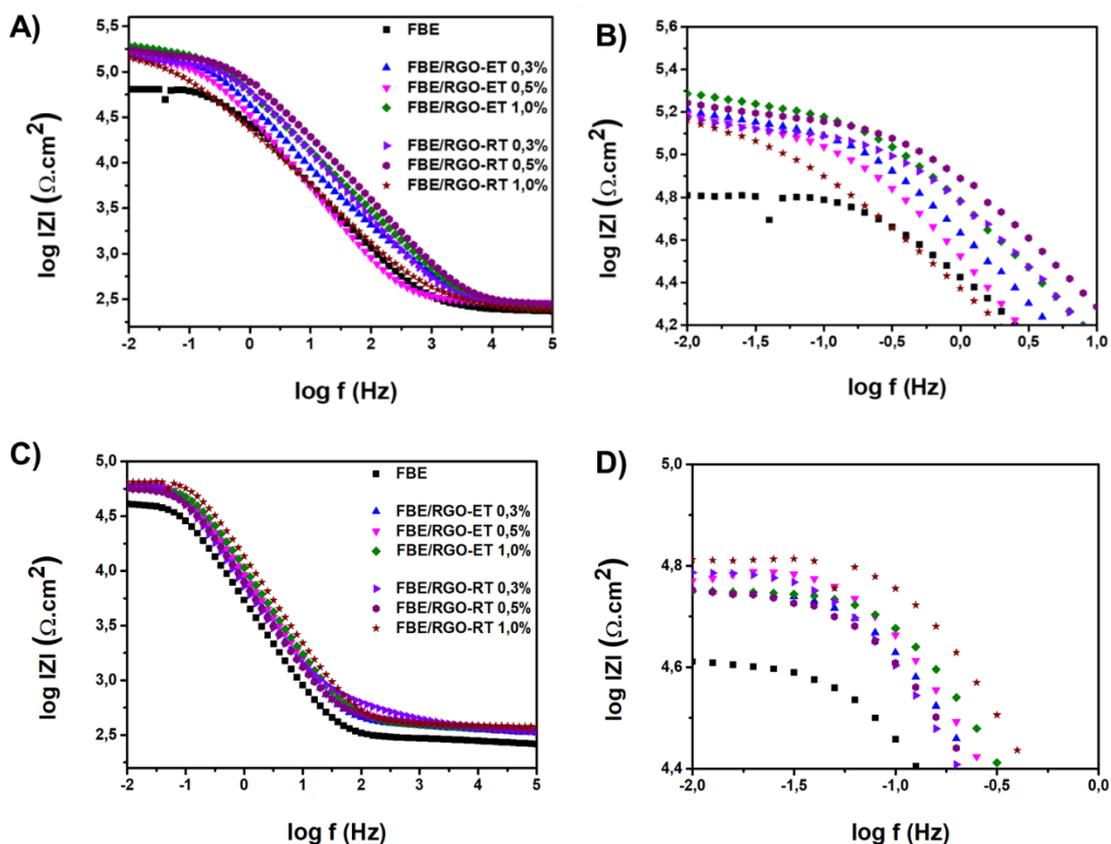


**Figura 107** - Diagrama de Nyquist para os revestimentos compósitos de FBE/RGO com defeito (dia 21)

Os gráficos de Bode (Figura 108 e Figura 109) mostram o ângulo de fase máximo deslocando-se para frequência menores (Figura 108) com o decorrer dos dias de análise e uma redução do  $|Z|$  para baixas frequências (Figura 109) com o decorrer dos dias de experimento. De modo similar ao comportamento apresentado pelo revestimento FBE sem adição de carga de RGO, o deslocamento do ângulo de fase para frequências menores é indicativo da transferência de carga estar sendo dificultada devido à formação da camada de óxido e diminuição do módulo de  $Z$  está associada com um aumento da corrosão no tempo. Entretanto, nas curvas da Figura 109 do módulo de  $Z$  nos dias 1 e 21 observa-se que em todos os casos a impedância é maior nos compósitos em relação ao FBE puro. Esta maior barreira à corrosão do RGO foi efetivamente comprovada neste tipo agressivo de teste que envolve um defeito aplicado com broca. Os efeitos de concentração e tipo de RGO não foram conclusivos neste estudo de corrosão, e, portanto, pode-se apresentar como uma hipótese que 0,5% de nanocarga é uma concentração adequada a esta aplicação.

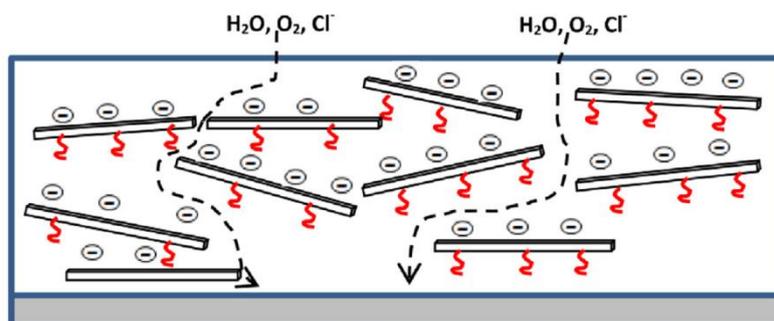


**Figura 108** - Diagramas de Bode (ângulo de fase) para o revestimento FBE e compósitos de FBE/RGO com defeito nos dias A) dia 1 e B) dia 21.



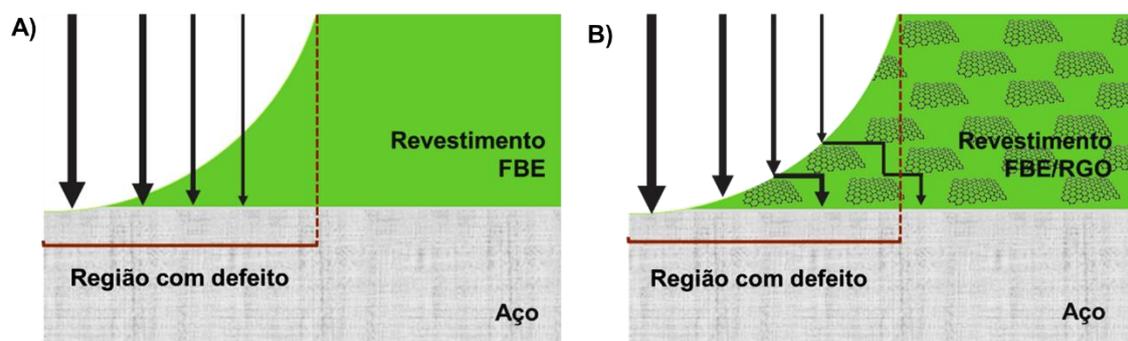
**Figura 109** - Diagramas de Bode (módulo de Z) para o revestimento FBE e compostos de FBE/RGO. A) dia 1, B) ampliação na região de baixas frequências no dia 1, C) dia 21, D) ampliação na região de baixas frequências no dia 21.

Ramezanzadeh et al. (2016), estudou a interação de nanopartículas de óxido de grafeno funcionalizadas (FGO) em revestimento epóxi e o comportamento desse composto frente a testes de corrosão (Ramezanzadeh et al. 2016). As nanopartículas influenciaram significativamente no desempenho da barreira do revestimento epóxi e tornaram as vias de difusão de eletrólitos corrosivos mais tortuosas (Figura 110).



**Figura 110** - Esquema do processo difusão de eletrólitos no revestimento epóxi com nanopartículas de óxido de grafeno funcionalizado  
Fonte: (Ramezanzadeh et al. 2016)

Segundo Ramezanzadeh et. al (2016), um das maneiras de ocorrer a difusão de eletrólitos no revestimento epóxi é através de alguns poros e defeitos microscópicos no revestimento que produzem caminhos para que o eletrólito alcance facilmente a interface revestimento/metal (Ramezanzadeh et al. 2016). Neste caso, as nanopartículas de FGO podem bloquear esses caminhos de difusão pelas direções horizontais entre ânodos e cátodos locais ao longo do revestimento. Resultado similar foi obtido neste trabalho utilizando outros derivados do GO, como é o caso do RGO que esquematizamos na Figura 111. As folhas de RGO formam uma boa barreira contra a difusão corrosiva, e dessa maneira, os danos no revestimento podem ser significativamente reduzidos.



**Figura 111** - Esquema do processo da difusão e corrosão em A) revestimento FBE e B) revestimento composto FBE/RGO, na região com defeito feito por broca

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho os materiais de partida foram caracterizados quanto a composição química e morfologia de modo a fundamentar as análises das propriedades de compósitos em comparação com o revestimento original. Misturas de FBE e RGO foram realizadas, sem adição de solvente, mostrando boa distribuição da nanocarga na matriz polimérica, sendo este um método especialmente desenvolvido para responder aos desafios do alto desempenho solicitado deste tipo de revestimento. As misturas foram aplicadas e curadas sobre chapas de aço com o apoio de uma empresa parceira. A cura e espessura dos revestimentos foram avaliadas seguindo as normas ISO 21809, parte 1 e ASTM B499, estando dentro da conformidade para permitir que os testes de aplicação sejam robustos. Os ensaios de aderência indicaram ganhos na resposta dos revestimentos compósitos após ensaio de imersão a quente. A adição do RGO resultou em um aumento da aderência do compósito ao metal, com aumentos de 95% e 104% para os compósitos com 0,5% m/m de RGO-ET e 1,0% m/m de RGO-RT, respectivamente. Testes de abrasão foram aplicados aos revestimentos obtendo reduções de 7% e 11% para os compósitos de FBE/RGO com 0,3% m/m e 0,5% m/m, respectivamente.

O revestimento de FBE foi alvo da introdução de um defeito com broca que gera tensões em torno do mesmo. Imagens de microscopia da região do defeito após o teste de corrosão por 21 dias em solução salina indicam que não ocorre delaminação do revestimento, mas ocorre formação de um subfilme de produtos de corrosão. Ensaio de EIE mostraram melhoria na proteção contra corrosão para os materiais compósitos de FBE/RGO se comparado ao revestimento com FBE sem adição de cargas devido a melhoria no mecanismo de barreira promovido pela inserção da nanocarga.

Este trabalho consolidou os esforços do grupo para o desenvolvimento de um FBE nanocompósito com incrementos em propriedades de superfície e de proteção à corrosão. Os métodos e materiais envolvidos podem ser aplicados em ambiente industrial e, portanto, apresentam todos os elementos para fomentar uma inovação nanotecnológica no campo de revestimentos para metais.

## 7 REFERÊNCIAS

- Alam, Mohammad Asif, El-Sayed M. Sherif, e Saeed M. Al-Zahrani. 2013. "Fabrication of various epoxy coatings for offshore applications and evaluating their mechanical properties and corrosion behavior". *Int. J. Electrochem. Sci* 8: 3121–3131.
- Antunes, Renato Altobelli, Isolda Costa, e Dalva Lúcia Araújo de Faria. 2003. "Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure". *Materials Research* 6 (3): 403–408.
- ASTM B499. 2009. "ASTM B499 – 2009: Standard Test Method for Measurement of Coating Thicknesses by the Magnetic Method: Nonmagnetic Coatings on Magnetic Basis Metals. doi:10.1520/b0499-96".
- ASTM D4060. 2014. "ASTM D4060 - 14 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser". 2014. <https://www.astm.org/Standards/D4060.htm>.
- ASTM D4541. 2009. "D4541: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers". *ASTM International: West Conshohocken, PA*.
- Ates, Murat. 2016. "A review on conducting polymer coatings for corrosion protection". *Journal of adhesion science and Technology* 30 (14): 1510–1536.
- Atlântico, Tubos Soldados. 2015. "Soluções Tubulares e Revestimentos - Tubular Solutions and Coating". Vallourec Company. [http://www.vallourec.com/COUNTRIES/BRAZIL/EN/Media/Catalogues/Documents/Catalogo\\_TSA\\_09.07\\_FINAL.pdf](http://www.vallourec.com/COUNTRIES/BRAZIL/EN/Media/Catalogues/Documents/Catalogo_TSA_09.07_FINAL.pdf).
- Barton, Karel. 1976. *Protection against atmospheric corrosion: theories and methods*.
- Beavers, John A., e Neil G. Thompson. 2006. "External corrosion of oil and natural gas pipelines". *ASM handbook* 13: 1015–1025.
- Botas, Cristina, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, M. Dolores Gutiérrez, Francisco Rodríguez-Reinoso, e Rosa Menéndez. 2013. "Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide". *Carbon* 52: 476–485.
- Castro, Vinicius Gomide de. 2017. "Estudo de parâmetros de dispersão versus preservação estrutural de nanotubos de carbono funcionalizados e sua influência em compósitos de epóxi".

- Chattopadhyay, R. 2001. "Surface wear: analysis, treatment and prevention". *Materials Park, OH: ASM International*.
- CSA Z245. 2014. "CSA Z245.20 SERIES: 2014. Plant- applied external coatings for steel pipe. - Pesquisa Google". 2014. <https://webstore.ansi.org/standards/csa/csaz24520series2014>.
- Cury, Camila Salomão Ribeiro. 2018. "Compósito de epóxi, do tipo fusion-bonded, aditivado com grafeno e óxido de grafeno para revestimento de tubulações metálicas". Dissertação de Mestrado.
- De la Fuente, D., I. Díaz, J. Simancas, B. Chico, e M. Morcillo. 2011. "Long-term atmospheric corrosion of mild steel". *Corrosion Science* 53 (2): 604–617.
- Dehghanzad, Behzad, Mir Karim Razavi Aghjeh, Omid Rafeie, Akram Tavakoli, e Amin Jameie Oskooie. 2016. "Synthesis and characterization of graphene and functionalized graphene via chemical and thermal treatment methods". *RSC Advances* 6 (5): 3578–3585.
- Deyab, M. A., e S. T. Keera. 2014. "Effect of Nano-TiO<sub>2</sub> Particles Size on the Corrosion Resistance of Alkyd Coating". *Materials Chemistry and Physics* 146 (3): 406–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.045>.
- Dhoke, Shailesh K., e A. S. Khanna. 2009. "Effect of Nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles on the Corrosion Behavior of Alkyd Based Waterborne Coatings". *Corrosion Science* 51 (1): 6–20. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.028>.
- Dhoke, Shailesh K., A. S. Khanna, e T. Jai Mangal Sinha. 2009. "Effect of Nano-ZnO Particles on the Corrosion Behavior of Alkyd-Based Waterborne Coatings". *Progress in Organic Coatings* 64 (4): 371–82. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.023>.
- Dias, Polyana Borges. 2007. "Desenvolvimento de compósito particulado porcelanato/epóxi para revestimento anti-erosivo em dutos". Campos dos Goytacazes – RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. <http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/POLYANA-BORGES-DIAS.pdf>.
- Feng, Chun, Lijuan Zhu, Yaqiong Cao, Yin Di, Zongxue Yu, e Guhui Gao. 2018. "Performance of coating based on APTMS/GO/Epoxy composite for corrosion protection of steel". *Int. J. Electrochem. Sci* 13: 8827–8837.
- Francis, L. F., e C. C. Roberts. 2016. *Chapter 6-Dispersion and Solution Processes. Materials Processing*. Boston: Academic Press.

- Geenen, F. M., J. H. W. De Wit, e E. P. M. Van Westing. 1990. "An impedance spectroscopy study of the degradation mechanism for a model epoxy coating on mild steel". *Progress in organic coatings* 18 (3): 299–312.
- Ghanbari, A., e M. M. Attar. 2015. "A Study on the Anticorrosion Performance of Epoxy Nanocomposite Coatings Containing Epoxy-Silane Treated Nano-Silica on Mild Steel Substrate". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23 (março): 145–53. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.008>.
- Gorrasi, Giuliana, Maria Sarno, Antonio Di Bartolomeo, Diana Sannino, Paolo Ciambelli, e Vittoria Vittoria. 2007. "Incorporation of carbon nanotubes into polyethylene by high energy ball milling: morphology and physical properties". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45 (5): 597–606.
- Hiller, Joh-E. 1966. "Phasenumwandlungen im rost". *Materials and Corrosion* 17 (11): 943–951.
- Hiromoto, Sachiko. 2015. "Self-healing property of hydroxyapatite and octacalcium phosphate coatings on pure magnesium and magnesium alloy". *Corrosion Science* 100: 284–294.
- Høerlé, Stéphane, F. Mazaudier, Ph Dillmann, e G. Santarini. 2004. "Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet–dry cycles". *Corrosion science* 46 (6): 1431–1465.
- Hofmann, Ulrich, e Ernst König. 1937. "Untersuchungen über graphitoxyd". *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 234 (4): 311–336.
- Huh, Seung Hun. 2011. "Thermal reduction of graphene oxide". *Physics and Applications of Graphene-Experiments*, 73–90.
- Hummers Jr, William S., e Richard E. Offeman. 1958. "Preparation of graphitic oxide". *Journal of the american chemical society* 80 (6): 1339–1339.
- ISO 21809. 2011. "ISO 21809-1:2011 - Petroleum and natural gas industries -- External coatings for buried or submerged pipelines used in pipeline transportation systems -- Part 1: Polyolefin coatings (3-layer PE and 3-layer PP)". 2011. <https://www.iso.org/standard/35997.html>.
- Jeon, In-Yup, Yeon-Ran Shin, Gyung-Joo Sohn, Hyun-Jung Choi, Seo-Yoon Bae, Javeed Mahmood, Sun-Min Jung, Jeong-Min Seo, Min-Jung Kim, e Dong Wook Chang. 2012. "Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109 (15): 5588–5593.

- Jesus, Anderson Caires de. 2016. “Desenvolvimento de nanomateriais e nanocompósitos para aplicação em detecção química e biológica por espalhamento de luz”.
- Jiang, Mei-Yan, Lian-Kui Wu, Ji-Ming Hu, e Jian-Qing Zhang. 2015a. “Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 1: Improved corrosion performance.” *Corrosion Science* 92: 118–126.
- . 2015b. “Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 2: Mechanistic investigations.” *Corrosion Science* 92: 127–135.
- Karimi Sahnesarayi, Mohammad, Hossein Sarpoolaky, e Saeed Rastegari. 2014. “Effect of Heat Treatment Temperature on the Performance of Nano-TiO<sub>2</sub> Coating in Protecting 316L Stainless Steel against Corrosion under UV Illumination and Dark Conditions”. *Surface and Coatings Technology* 258 (novembro): 861–70. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.071>.
- Kehr, J. Alan. 2003. *Fusion-Bonded Epoxy (FBE): A foundation for pipeline corrosion protection*. NACE International Houston.
- Kehr, J. Alan, e David G. Enos. 2000. “FBE, a foundation for pipeline corrosion coatings”. In *CORROSION-NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS ANNUAL CONFERENCE*. NACE.
- Keller, Paul. 1969. “Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von  $\beta$ -FeOOH in Rost”. *Materials and Corrosion* 20 (2): 102–108.
- Lancaster, J. K. 1969. “Abrasive wear of polymers”. *Wear* 14 (4): 223–239.
- Lauer, Robert Steven. 2012a. “Existing and New Coating Technologies for Drilling and Completion Applications”. In *IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- . 2012b. “New Advancements in the Abrasion Resistance of Internal Plastic Coatings”. In *Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- Lee, Cheng-Kuo. 2012. “Fabrication, characterization and wear corrosion testing of bioactive hydroxyapatite/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings on anodic Ti–6Al–4V substrate for biomedical applications”. *Materials Science and Engineering: B* 177 (11): 810–818.
- Liu, Tong, Feifei Zhang, Chaorui Xue, Lan Li, e Yansheng Yin. 2010. “Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO<sub>2</sub> coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method”. *Surface and Coatings Technology* 205 (7): 2335–2339.

- Liu, Xiaoling, Yawei Shao, Yingjun Zhang, Guozhe Meng, Tao Zhang, e Fuhui Wang. 2015. "Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating—I. High-temperature ball milling treatment". *Corrosion Science* 90: 451–462.
- Liu, Z. Y., S. J. Xu, B. L. Xiao, P. Xue, W. G. Wang, e Z. Y. Ma. 2012. "Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43 (12): 2161–2168.
- Luciano, Milene Adriane. 2013. "Avaliação da Resistência à Corrosão de Tanques Automotivos com Recobrimento Organometálico".
- Macdonald, J. Ross, e E. Barsoukov. 2005. "Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications". *History* 1 (8): 1–13.
- Majd, Mehdi Tabatabaei, Taghi Shahrabi, e Bahram Ramezanzadeh. 2019. "The role of neodymium based thin film on the epoxy/steel interfacial adhesion and corrosion protection promotion". *Applied Surface Science* 464: 516–533.
- Matin, E., M. M. Attar, e B. Ramezanzadeh. 2015. "Investigation of Corrosion Protection Properties of an Epoxy Nanocomposite Loaded with Polysiloxane Surface Modified Nanosilica Particles on the Steel Substrate". *Progress in Organic Coatings* 78 (janeiro): 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.07.004>.
- Mattevi, Cecilia, Goki Eda, Stefano Agnoli, Steve Miller, K. Andre Mkhoyan, Ozgur Celik, Daniel Mastrogiovanni, Gaetano Granozzi, Eric Garfunkel, e Manish Chhowalla. 2009. "Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films". *Advanced Functional Materials* 19 (16): 2577–2583.
- McAllister, Michael J., Je-Luen Li, Douglas H. Adamson, Hannes C. Schniepp, Ahmed A. Abdala, Jun Liu, Margarita Herrera-Alonso, David L. Milius, Roberto Car, e Robert K. Prud'homme. 2007. "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite". *Chemistry of materials* 19 (18): 4396–4404.
- McCafferty, Edward. 2010. *Introduction to corrosion science*. Springer Science & Business Media.
- Mercês, Neuma das. 2018. "Preparação e estudo de nanocompósitos com grafenos para aplicação em armazenagem eletroquímica de energia". Tese de Doutorado, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.

- Mert, Başak Doğru. 2016. "Corrosion protection of aluminum by electrochemically synthesized composite organic coating". *Corrosion Science* 103: 88–94.
- Mohitpour, Mo, Matthew Alan Murray, e Michael McManus. 2010. *Pipeline Integrity Assurance: A Practical Approach*. American Society of Mechanical Engineers.
- Morcillo, Manuel, Jenifer Alcantara, Iván Díaz, Belen Chico, Joaquín Simancas Peco, e Daniel de la Fuente. 2015. "Marine atmospheric corrosion of carbon steels".
- Morcillo, Manuel, Iván Díaz, Belén Chico, H. Cano, e D. De la Fuente. 2014. "Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review". *Corrosion Science* 83: 6–31.
- Nasrazadani, S., e A. Raman. 1993. "Formation and transformation of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) on steel surfaces under continuous and cyclic water fog testing". *Corrosion* 49 (4): 294–300.
- Neves, Juliana Cardoso. 2017. "Multifuncionalidade em compósitos poliméricos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em matriz epóxi".
- Nishimura, T., H. Katayama, K. Noda, e T. Kodama. 2000. "Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions". *Corrosion* 56 (9): 935–941.
- Nomura, K., M. Tasaka, e Y. Ujihira. 1988. "Conversion electron Mossbauer spectrometric study of corrosion products of iron immersed in sodium chloride solution". *Corrosion* 44 (3): 131–135.
- Novoselov, Kostya S., Andre K. Geim, Sergei V. Morozov, D. Jiang, Y\_ Zhang, Sergey V. Dubonos, Irina V. Grigorieva, e Alexandr A. Firsov. 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films". *science* 306 (5696): 666–669.
- Oliveira, C. G., e M. G. S. Ferreira. 2003. "Ranking high-quality paint systems using EIS. Part II: defective coatings". *Corrosion Science* 45 (1): 139–147.
- Orazem, Mark E., e Bernard Tribollet. 2017. *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- Palimi, M. J., M. Rostami, M. Mahdavian, e B. Ramezanzadeh. 2015. "A Study on the Corrosion Inhibition Properties of Silane-Modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle on Mild Steel and Its Effect on the Anticorrosion Properties of the Polyurethane Coating". *Journal of Coatings Technology and Research* 12 (2): 277–92. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9631-6>.
- Park, Won Kyu, Yeojoon Yoon, Young Hyun Song, Su Yeon Choi, Seungdu Kim, Youngjin Do, Junghyun Lee, Hyesung Park, Dae Ho Yoon, e Woo Seok Yang.

2017. "High-efficiency exfoliation of large-area mono-layer graphene oxide with controlled dimension". *Scientific reports* 7 (1): 16414.
- Popoola, Lekan Taofeek, Alhaji Shehu Grema, Ganiyu Kayode Latinwo, Babagana Gutti, e Adebori Saheed Balogun. 2013. "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation". *International Journal of Industrial Chemistry* 4 (1): 35.
- Presser, Volker, Min Heon, e Yury Gogotsi. 2011. "Carbide-derived carbons—from porous networks to nanotubes and graphene". *Advanced Functional Materials* 21 (5): 810–833.
- Qiu, Yang, Fei Guo, Robert Hurt, e Indrek Külaots. 2014. "Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications". *Carbon* 72: 215–223.
- Rabizadeh, Taher, e Saeed Reza Allahkaram. 2011. "Corrosion resistance enhancement of Ni–P electroless coatings by incorporation of nano-SiO<sub>2</sub> particles". *Materials & Design* 32 (1): 133–138.
- Raman, A., e B. Kuban. 1988. "Infrared spectroscopic analysis of phase transformation processes in rust layers formed on weathering steels in bridge spans". *Corrosion* 44 (7): 483–488.
- Ramezanzadeh, B., e M. M. Attar. 2011. "Studying the Corrosion Resistance and Hydrolytic Degradation of an Epoxy Coating Containing ZnO Nanoparticles". *Materials Chemistry and Physics* 130 (3): 1208–19. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.065>.
- Ramezanzadeh, B., S. Niroumandrad, A. Ahmadi, M. Mahdavian, e MH Mohamadzadeh Moghadam. 2016. "Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide". *Corrosion Science* 103: 283–304.
- Ribeiro, Helio. 2015. "Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas: preparação, estudo da estrutura e propriedades físico-químicas".
- Ribeiro, Hélio, Wellington M. Silva, Marco-Tulio F. Rodrigues, Juliana C. Neves, Roberto Paniago, Cristiano Fantini, Hállen D. R. Calado, Luciana M. Seara, e Glaura Goulart Silva. 2013. "Glass Transition Improvement in Epoxy/Graphene Composites". *Journal of Materials Science* 48 (22): 7883–92. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7478-3>.

- Ribeiro, Hélio, Wellington Marcos da Silva, Juliana Cardoso Neves, Hállen Daniel Resende Calado, Roberto Paniago, Luciana Moreira Seara, Denise das Mercês Camarano, e Glauro Goulart Silva. 2015. "Multifunctional Nanocomposites Based on Tetraethylenepentamine-Modified Graphene Oxide/Epoxy". *Polymer Testing* 43 (maio): 182–92. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.03.010>.
- Rodrigues, Thiara Francis Mateus. 2016. "Formação de depósitos de CaCO<sub>3</sub> sobre superfícies revestidas com nanocompósitos de matriz epoxi com adição de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>". <https://www.dropbox.com/s/34b6hsb5yv1au7o/Dissertacao%20THIARA.pdf?dl=0>.
- Romeiro, Solange Bianco Borgs. 1997. "Química na siderurgia". UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.
- Saliba, Patrícia Alves. 2017. "Desenvolvimento de Sistema de Revestimento Anticorrosivo Nanoestruturado e Antibiofouling Baseado em Fusion Bonded Epoxy para Aplicação em Tubulações Metálicas Utilizadas na Extração de Petróleo". UFMG.
- Sekulic, A., e A. Curnier. 2010. "Experimentation on adhesion of epoxy". *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30 (2): 89–104.
- Sengupta, Rajatendu, Mithun Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, e Anil K. Bhowmick. 2011. "A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites". *Progress in polymer science* 36 (5): 638–670.
- Serra, Eduardo T. 2006. *Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo*. Centro de Pesquisas de Energia Eléctric (CEPEL).
- Shelton, J. C., H. R. Patil, e J. M. Blakely. 1974. "Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition". *Surface Science* 43 (2): 493–520.
- Shibata, T., M. Watanabe, N. Taniguchi, e A. Shimizu. 2014. "Modelling of carbon steel corrosion under oxygen depleted environment". *Corrosion engineering, science and technology* 49 (6): 435–441.
- Shin, Hyeon-Jin, Ki Kang Kim, Anass Benayad, Seon-Mi Yoon, Hyeon Ki Park, In-Sun Jung, Mei Hua Jin, Hae-Kyung Jeong, Jong Min Kim, e Jae-Young Choi. 2009. "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its

- effect on electrical conductance”. *Advanced Functional Materials* 19 (12): 1987–1992.
- Silva, Herculano Vieira da. 2017. “Síntese e caracterização de nanomateriais de carbono e suas aplicações na adsorção de contaminantes ambientais e como eletrodos em supercapacitores”.
- Silva, Wellington Marcos da. 2014. “Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas: preparação, estudo da estrutura, propriedades físico-químicas e mecânicas”.
- Spyrou, Emmanouil. 2014. *Powder coatings chemistry and technology*. Vincentz Network.
- Stankovich, Sasha, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, e Rodney S. Ruoff. 2007. “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”. *carbon* 45 (7): 1558–1565.
- Staudenmaier, L. 1898. “Verfahren zur darstellung der graphitsäure”. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 31 (2): 1481–1487.
- Tamilselvi, M., P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, S. Devikala, e J. Arockia Selvi. 2015. “Development of Nano SiO<sub>2</sub> Incorporated Nano Zinc Phosphate Coatings on Mild Steel”. *Applied Surface Science* 332 (março): 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.177>.
- Tang, Fujian, Genda Chen, Richard K. Brow, Jeffery S. Volz, e Michael L. Koenigstein. 2012. “Corrosion resistance and mechanism of steel rebar coated with three types of enamel”. *Corrosion Science* 59: 157–168.
- Tchoquessi-Diodjo, Madeleine Rita. 2013. “Amélioration de l’adhésion de revêtements épais sur acier: étude expérimentale et numérique”. PhD Thesis.
- Tegou, E., G. Pseiroopoulos, M. K. Filippidou, e S. Chatzandroulis. 2016. “Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications”. *Microelectronic Engineering* 159: 146–150.
- Valspar Pipeclad. 2012. “Technical Data - 702G Internal Pipe Coating System”.
- Viana, Marcelo M., Meiriane C. F. S. Lima, Jerimiah C. Forsythe, Varun S. Gangoli, Minjung Cho, Yinhong Cheng, Glauro G. Silva, et al. 2015. “Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method”. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 26 (5): 978–84. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150061>.

- Vieira, Mariana A., Carolina Maria R. Frasson, Tainara Luiza G. Costa, Daniel F. Cipriano, Miguel A. Schettino Jr, Alfredo G. Cunha, e Jair CC Freitas. 2017. “Estudo através de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursores grafíticos”. *Química Nova* 40 (10): 1164–1171.
- Wang, Jun-Li, Rui-Dong Xu, e Yu-Zhi Zhang. 2010. “Influence of  $\text{SiO}_2$  nano-particles on microstructures and properties of Ni-WP/ $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  composites prepared by pulse electrodeposition”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20 (5): 839–843.
- Wolynec, Stephan. 2003. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49*. Edusp.
- Xiao, Haigang, Wei Ye, Xiaoping Song, Yuantai Ma, e Ying Li. 2017. “Evolution of akaganeite in rust layers formed on steel submitted to wet/dry cyclic tests”. *Materials* 10 (11): 1262.
- Xiao, Weiwei, Yi Liu, e Shouwu Guo. 2016. “Composites of graphene oxide and epoxy resin assuming a uniform 3D graphene oxide network structure”. *RSC Advances* 6 (90): 86904–86908.
- Yaacoubi, Slah, Mahjoub El Mountassir, Morgan Ferrari, e Fethi Dahmene. 2019. “Measurement investigations in tubular structures health monitoring via ultrasonic guided waves: A case of study”. *Measurement* 147: 106800.
- Ziomek-Moroz, M. 2012. “Environmentally assisted cracking of drill pipes in deep drilling oil and natural gas wells”. *Journal of materials engineering and performance* 21 (6): 1061–1069.

## 8 APÊNDICE

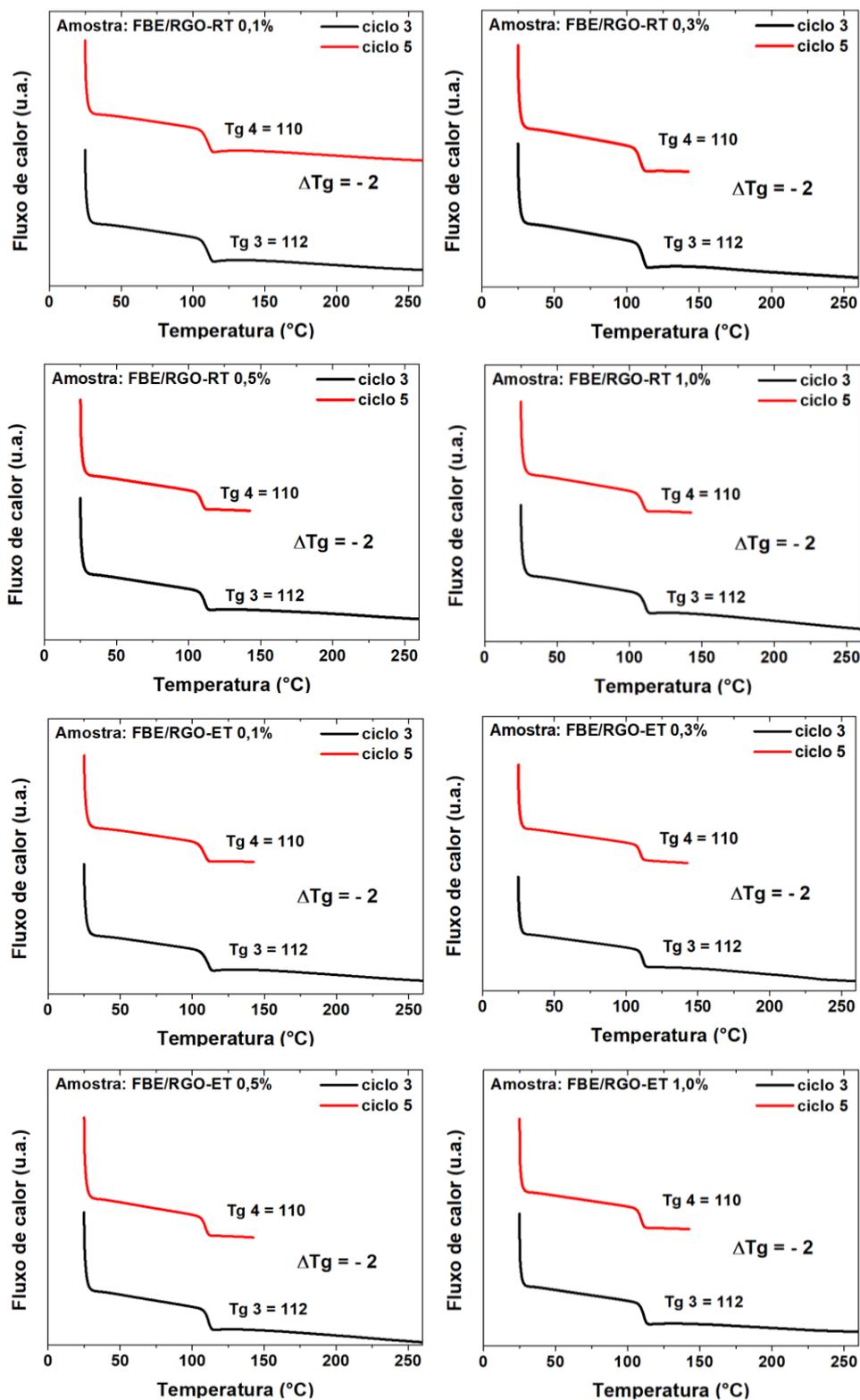


Figura 112 - Análises DSC dos revestimentos de FBE e compostos de FBE/RGO aplicados sobre chapas metálicas