

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**“Desenvolvimento de Sistema de Revestimento
Anticorrosivo Nanoestruturado e *Antibiofouling* Baseado
em *Fusion Bonded Epoxy* para Aplicação em Tubulações
Metálicas Utilizadas na Extração de Petróleo”**

Autora: Patrícia Alves Saliba

Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Abril/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Patrícia Alves Saliba

**“Desenvolvimento de Sistema de Revestimento
Anticorrosivo Nanoestruturado e *Antibiofouling* Baseado
em *Fusion Bonded Epoxy* para Aplicação em Tubulações
Metálicas Utilizadas na Extração de Petróleo”**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

À minha querida mãe, Eni Alves Saliba de Oliveira (*in memorian*), que foi a pessoa quem mais me incentivou a estudar, desde quando eu era criança.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que tem me guiado a cada passo dado. Aos meus pais, que me orientaram a seguir o caminho do estudo e que forneceram todas as ferramentas para eu conquistar os meus títulos. Ao meu esposo, que sempre me apoiou de todas as formas possíveis.

Ao meu orientador Herman Sander Mansur pela dedicação, confiança, incentivo. À Alexandra A. P. Mansur, um obrigado especial, pelas discussões e apoio na realização deste trabalho.

Ao Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG: aos professores e técnicos pelos conhecimentos transmitidos, infraestrutura dos laboratórios e materiais para realização dos ensaios.

Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES e FAPEMIG, pelo auxílio financeiro para a dedicação exclusiva ao doutorado e para a participação de eventos ligados minha formação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xix
LISTA DE NOTAÇÕES.....	xxi
RESUMO.....	xxiii
ABSTRACT.....	xxiv
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	6
2.1. Objetivo geral.....	6
2.2. Objetivos específicos.....	6
CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1. Consulta a bases de dados de patentes.....	7
3.2. Exploração de petróleo em <i>offshore</i>	7
3.3. Tubos de aço utilizados na indústria petrolífera.....	12
3.4. Sistema de revestimento utilizado em tubos de aço destinados à extração de petróleo <i>offshore</i>	13
3.5. Noções sobre revestimento epóxi.....	15
3.5.1. Visão Geral.....	15
3.5.2. Química da Reticulação.....	17
3.5.3. Tintas à base de epóxi em pó - <i>epoxy powder coatings</i>	20
3.5.4. Aditivos.....	21
3.5.5. <i>Fusion bonded epoxy coatings</i>	22
3.5.6. Desvantagens relacionadas ao uso de revestimentos epoxídicos.....	24
3.6. Interface epóxi/aço.....	25
3.6.1. Terminologia: adesão/aderência.....	25
3.6.2. Noções de interface.....	26
3.6.3. Teorias da adesão.....	27
3.6.4. Adesão de revestimentos epóxi a suportes metálicos.....	32
3.6.5. Tratamentos interfaciais com organosilanos para a melhoria das propriedades adesivas.....	33
3.6.6. Caracterização de interfaces.....	41
3.7. Incorporação de nanoreforços em matriz polimérica a base de resina epóxi para	

melhoria das propriedades mecânicas.....	45
3.7.1. Visão Geral.....	45
3.7.2. Incorporação de nanopartículas de sílica em matriz polimérica epoxídica.....	45
3.7.3. Síntese de nanopartículas de sílica.....	45
3.8. Modificação de matriz polimérica epoxídica com o polissacarídeo quitosana para melhoria da propriedade <i>antifouling</i>	47
3.9. Caracterização de revestimentos epoxídicos.....	52
CAPÍTULO 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	59
4.1. Etapas do desenvolvimento do trabalho.....	59
4.2. Materiais.....	60
4.3. Métodos.....	62
4.3.1. Limpeza do suporte metálico de aço API 5L X42.....	62
4.3.2. Funcionalização do suporte metálico.....	63
4.3.3. Deposição e cura do <i>fusion bonded epoxy coating</i>	66
4.3.4. Síntese das nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-aminopropiltriéoxissilano.....	66
4.3.5. Incorporação do nanoreforço de sílica no <i>fusion bonded epoxy coating</i>	68
4.3.6. Incorporação do agente antifouling no <i>fusion bonded epoxy coating</i>	69
4.3.7. Caracterização do suporte metálico de aço API 5L X42.....	69
4.3.8. Caracterização do <i>fusion bonded epoxy</i> em pó.....	70
4.3.9. Caracterização do nanoreforço.....	72
4.3.10. Caracterização do agente <i>antifouling</i>	72
4.3.11. Caracterização do <i>fusion bonded epoxy coating</i>	73
4.3.12. Caracterização da interface aço API 5L X42/ <i>fusion bonded epoxy coating</i>	75
4.3.13. Teste de desempenho do sistema modificado aço API 5L X42/ <i>fusion bonded epoxy coating</i>	75
4.3.14. Teste de adsorção de BSA do <i>fusion bonded epoxy coating</i> modificado com agente <i>antifouling</i>	77
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
5.1. Efeito do processo de limpeza nas propriedades superficiais do aço API 5L X42.....	78
5.2. Efeito do processo de modificação química com organosilanos nas propriedades superficiais do aço API 5L X42.....	84

5.3. Efeito do processo de modificação química com organossilanos nas propriedades adesivas da interface aço API 5L X42/ <i>fusion bonded epoxy coating</i>	92
5.4. Caracterização do <i>fusion bonded epoxy</i>	95
5.5. Caracterização do nanoreforço de sílica funcionalizado com 3-APTES.....	114
5.6. Efeito na incorporação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES nas propriedades do revestimento FBE.....	121
5.7. A avaliação do desempenho frente à delaminação catódica do sistema Aço API 5L X42 modificado superficialmente com 3-APTES, revestido com FBE modificado com nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES.....	140
5.8. Caracterização do agente <i>antifouling</i> quitosana.....	158
5.9. Avaliação da modificação do FBE com quitosana nas propriedades do revestimento.....	162
5.10. Avaliação da atividade <i>antifouling</i> do BioFBE <i>in vitro</i> utilizando-se modelagem de adsorção de proteína BSA.....	171
CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO.....	177
CAPÍTULO 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	178
CAPÍTULO 8. CONTRIBUIÇÕES PARA A LITERATURA.....	179
CAPÍTULO 9. REFERÊNCIAS.....	181
CAPÍTULO 10. ANEXO.....	194

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Profundidade dos poços de petróleo explorados pela Petrobrás	1
Figura 1.2. Desafios encontrados pelos revestimentos isolantes térmicos utilizados em aplicações marinhas.....	2
Figura 1.3. Vista transversal do sistema de revestimento	3
Figura 3.1. Principais tipos de plataforma de petróleo	9
Figura 3.2. Esquema simplificado de uma sonda de perfuração	10
Figura 3.3. Coluna convencional de produção	11
Figura 3.4. Exemplo de sistema de revestimento de tubos de aço destinados à extração de petróleo em <i>offshores</i>	13
Figura 3.5. Processo de deposição do sistema de revestimento em tubulações destinadas à extração de petróleo.....	15
Figura 3.6. Função química oxirano.....	16
Figura 3.7. Formação do DGEBA por reação de condensação do bisfenol A com epiclopidrina.....	16
Figura 3.8. Esquema de reação entre um agente de cura do tipo amina e um monômero de epóxi.....	17
Figura 3.9. Reação de esterificação entre a funcionalidade álcool e o anel de oxirano.....	18
Figura 3.10. Principais rotas de cura do sistema DGEBA/DCD.....	19
Figura 3.11. Processo contínuo de fabricação de tintas em pó.....	21
Figura 3.12. Sistema industrial de deposição do FBE.....	23
Figura 3.13. Distinção entre adesão e aderência.....	26
Figura 3.14. Esquema representativo de uma interface.....	26
Figura 3.15. Ilustração do mecanismo de (a) ruptura adesiva, (b) ruptura coesiva.....	27
Figura 3.16. Representação esquemática do aumento da área interfacial com a promoção da ancoragem mecânica do revestimento ao substrato.....	28
Figura 3.17. Interações eletrostáticas entre adesivo e o substrato.....	29
Figura 3.18. Representação esquemática da interdifusão entre cadeias de dois polímeros em contato.....	30
Figura 3.19. Esquema de molhabilidade de um revestimento: (a) com bom escoamento sobre a superfície do suporte, (b) com escoamento ruim sobre a superfície do suporte	30
Figura 3.20. (a) Fórmula geral dos agentes silanos, (b) caso particular do 3-APTES, (c)	

caso particular do 3-GPTMS.....	34
Figura 3.21. Hidrólise e condensação envolvida na rota sol-gel de materiais à base de silício.....	36
Figura 3.22. Balanço entre a hidrólise e a condensação do 3-GPTMS.....	37
Figura 3.23. Hidrólise catalisada por ácido.....	37
Figura 3.24. Hidrólise catalisada por álcali.....	38
Figura 3.25. Representação esquemática simplificada da ligação do 3-APTES ao substrato metálico.....	39
Figura 3.26. Representação simplificada da monocamada de filme de silano depositada na superfície metálica.....	39
Figura 3.27. Esquema simplificado do mecanismo de ligação entre moléculas de silano e a camada superficial de hidróxido do metal: (a) imediatamente após a adsorção, (b) após a cura à temperatura ambiente ou maior.....	40
Figura 3.28. Representação esquemática do ângulo de contato.....	41
Figura 3.29. Micrografia de MEV da interface do aço com abrasão de 150# e revestido com epóxi modificado com nanopartículas de alumina: (a) 0% nano- Al_2O_3 , (b) 5% nano- Al_2O_3	42
Figura 3.30. Tipos de testes mecânicos utilizados para medir a aderência na interface suporte sólido/revestimento.....	43
Figura 3.31. Esquema representativo do sistema utilizado no teste de adesão ASTM D4541-09	43
Figura 3.32. Esquema geral da reação de Stöber: (a) hidrólise, (b) condensação (c) estabilização da sílica em solução de amônia.....	46
Figura 3.33. Ilustração do fenômeno de biofouling ocorrendo sobre uma superfície ao longo de uma escala larga de tempo e do comprimento.....	47
Figura 3.34. Etapas sequenciais da formação do biofilme: (a) formação do filme condicionante, (b) transporte de massa de microorganismos, (c) adesão inicial, (d) coadesão entre diferentes espécies, (e) ancoramento de diferentes organismos aderidos, (f) coagregação entre organismos em suspensão, (g) crescimento de organismos aderidos, (h) destacamento de partes do biofilme	48
Figura 3.35. Barnáculos crescendo nos defeitos do revestimento	49
Figura 3.36. Estrutura molecular (a) da quitina e (b) da quitosana completamente desacetilada e (c) das quitosanas disponíveis comercialmente.....	50

Figura 3.37. (a) Fórmula química do monômero diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), (b) fórmula química do agente de cura dicianodiamida (DCD).....	51
Figura 3.38. FTIR do DGEBA nas regiões: (a) do próximo, (b) do médio.....	54
Figura 3.39. Resultados de DSC para a resina epóxi não curada.....	56
Figura 3.40. Aumento na Tg como função da cura para uma resina termorrígida.....	56
Figura 3.41. Diminuição no calor de cura para uma resina epóxi com o aumento do nível de cura.....	57
Figura 4.1. Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento do trabalho.....	59
Figura 4.2. Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento do trabalho – continuação.....	60
Figura 4.3. Protocolo de limpeza do aço API 5L X42.....	63
Figura 4.4. Protocolo de modificação superficial do aço API 5L X42 com 3-APTES.....	65
Figura 4.5. Protocolo de modificação superficial do aço API 5L X42 com 3-GPTMS....	65
Figura 4.6. Procedimento de deposição e cura do FBE em suporte sólido de aço API 5L X42: (a) colocação do FBE em pó na superfície do suporte, (b) espalhamento do FBE com um molde sobre a superfície, (c) aquecimento do sistema em uma chapa aquecida a 248 ± 5 °C por 5 min, (d) resfriamento da amostra a 25 °C.....	66
Figura 4.7. Procedimento de deposição e cura do FBE, com incorporação de nanoreforço de sílica, em suporte sólido de aço API 5L X42: (a) mistura dos componentes, (b) colocação e espalhamento do FBE em pó na superfície do suporte, (c) aquecimento do sistema em uma chapa aquecida a 248 ± 5 °C por 5 min, (d) resfriamento da amostra a 25 °C.....	68
Figura 4.8. Desenho esquemático das regiões avaliadas após o ensaio de delaminação catódica.....	76
Figura 5.1. (a) Micrografia da superfície do aço API 5L X42 revelada com Nital 2% - aumento de 200x. (b) Respectiva microscopia eletrônica - aumento de 5000x. (c) Histograma da distribuição de tamanho de grãos da ferrita.....	78
Figura 5.2. Aspecto visual da superfície do aço API 5L X42: (a) como recebido, (b) após a limpeza. Imagens de MEV de amostras representativas de aço API 5L X42: (c) com carepa - aumento 1000x, (d) após limpeza - aumento 1000x.....	79
Figura 5.3. Imagens em 3D de AFM da superfície do aço API 5L X42: (a) e (b) com carepa, (c) e (d) após a limpeza.....	80
Figura 5.4. Análise por EDS da superfície do aço API 5L X42: (a) com carepa -	

aumento 100x, (b) após a limpeza - aumento 100x.....	81
Figura 5.5. Análise de FTIR da superfície das amostras de aço API 5L X42, após a limpeza.....	83
Figura 5.6. Medidas de ângulo de contato da superfície do aço API 5L X42, antes e após a limpeza.....	84
Figura 5.7. Representação esquemática das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na interface gota d'água/filme de silano e medidas de ângulo de contato da superfície do aço API 5L X42: após limpeza, após hidrofilição, após modificação química com 3-GPTMS, e após modificação química com 3-APTES.....	85
Figura 5.8. Análise morfológica obtida por MEV do aço API 5L X42: a) modificado quimicamente com 3-APTES, c) modificado quimicamente com 3-GPTMS e e) após limpeza - aumento de 5000x. Análise química semiquantitativa obtida por EDS do aço API 5L X42: a) modificado quimicamente com 3-APTES, c) modificado quimicamente com 3-GPTMS e e) após limpeza - aumento de 1000x.....	86
Figura 5.9. Análise de FTIR: (c), (e), (g) do aço API 5L X42 após a limpeza; (b), (d), (f) do aço API 5L X42 após modificação química com 3-GPTMS, (a) do aço API 5L X42 após modificação química com 3-APTES.....	87
Figura 5.10. Representação esquemática das etapas de modificação química do aço API 5L X42 com 3-GPTMS: 1) hidrólise da solução de silano, 2) imersão do suporte na solução hidrolisada, 3) Condensação dos monômeros provenientes da solução de silano e secagem do filme formado.....	89
Figura 5.11. Representação esquemática das etapas de modificação química do aço API 5L X42 com 3-APTES: 1) hidrólise da solução de silano, 2) imersão do suporte na solução hidrolisada, 3) Condensação dos monômeros provenientes da solução de silano e secagem do filme formado.....	90
Figura 5.12. (a) Microscopia óptica, (b) representação esquemática e correspondente mapeamento de FTIR relativo aos grupos detectados na superfície do aço API 5L X42 modificado com 3-APTES: (c) -NH ₂ , (d) -CH ₂ , (e) Si-O-Si.....	91
Figura 5.13. Imagens representativas, (a) antes e (b) após o teste de adesão ASTM D3359-09, da superfície dos sistemas: aço API 5L X42 sem modificação, modificado com 3-APTES e revestido com FBE, e modificado com 3-GPTMS e revestido com FBE. (c) Resultado dos experimentos baseado na norma ASTM D3359-09.....	92
Figura 5.14. Imagens obtida por lupa da superfície do aço API 5L X42 após a remoção	

do <i>dolly</i> por carregamento de cisalhamento da superfície do sistema: (a) aço revestido com FBE, (b) aço API 5L X42 modificado com 3-GPTMS e revestido com FBE, (c) aço API 5L X42 modificado com 3-APTES e revestido com FBE. Aumento de 40x, escala de 1 mm.....	93
Figura 5.15. Modelo de interação entre o revestimento FBE e a superfície do aço API 5L X42 ativada com grupos oxirano provenientes do filme de 3-GPTMS.....	94
Figura 5.16. Modelo de interação entre o revestimento FBE e a superfície do aço API 5L X42 ativada com grupos amino provenientes do filme de 3-APTES.....	94
Figura 5.17. Fotografia do FBE em pó (a); Imagens de MEV do FBE em pó: (b) aumento de 500x, (c) aumento de 1500x; e distribuição de tamanho de partículas do FBE em pó: (d) 300 medidas.....	95
Figura 5.18. Distribuição de tamanho de partículas das cargas presentes no FBE em pó: (a) esferas – 30 medidas, (b) bastonete – 100 medidas.....	96
Figura 5.19. Fotografia do FBE após ensaio de degradação (a); imagens de MEV do resíduo de FBE em pó: (b) aumento de 500x, (c) aumento de 1500x, (d) distribuição de tamanho de partículas do resíduo de FBE após 239 medidas.....	97
Figura 5.20. Difratoograma do FBE em pó: a) antes e b) após o ensaio de degradação.....	98
Figura 5.21. (a) Imagem de MEV; análise química semiquantitativa obtida por EDS do FBE em pó - aumento de 500 vezes: (b) da matriz, (c) da fase em formato de bastonete, (d) da fase em formato de ponto.....	100
Figura 5.22. Análise de FTIR na região do médio do FBE em pó: a) antes do ensaio de degradação, b) após o ensaio de degradação.....	101
Figura 5.23. Análise térmica obtida por DSC do FBE em pó durante: (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) segundo ciclo de aquecimento.....	104
Figura 5.24. Análise térmica obtida por TG e DTG do FBE em pó.....	106
Figura 5.25. (a) Análise morfológica obtida por MO da superfície do revestimento FBE - aumento de 100 vezes; (b) análise morfológica obtida por MEV da superfície do revestimento FBE - aumento de 1500 vezes; análise morfológica obtida por MEV da seção transversal do revestimento FBE: (c) aumento de 300 vezes, (d) aumento de 1000 vezes.....	107
Figura 5.26. Análise de AFM da superfície do revestimento FBE: a) região observada por microscopia óptica, b) imagem de topografia, c) imagem de fase.....	108
Figura 5.27. Mecanismo de cura do FBE proposto por SAUNDERS <i>et al.</i> (1967) para a	

cura do DGEBA com DCD.....	110
Figura 5.28. Mecanismo de cura do FBE proposto por ZAHIR (1962) para a cura do DGEBA com DCD.....	111
Figura 5.29. Influência do tempo de cura no espectro de FTIR próximo do FBE. (I) ampliação da região entre 4650 e 4350 cm^{-1}	112
Figura 5.30. (a) Imagem típica de TEM, (b) análise química semiquantitativa de EDS, e (c) distribuição de tamanho das nanopartículas sintetizadas.....	114
Figura 5.31. Análise de FTIR das nanopartículas de sílica sintetizadas: (a) antes (Nanosil) e (b) após funcionalização com 3-APTES (3-APTES-Nanosil).....	115
Figura 5.32. (a) Análise termogravimétrica comparativa das nanopartículas de sílica sintetizadas: (A) Nanosil e (B) 3-APTES-Nanosil; (B) análise calorimétrica comparativa das nanopartículas de sílica sintetizadas: (a) Nanosil e (b) 3-APTES-Nanosil.....	116
Figura 5.33. (A) Espectros de FTIR das nanopartículas de sílica estudadas: (a) nanopartículas de referência, (b) nanopartículas de referência funcionalizadas com 3-APTES, (c) Nanosil, (d) 3-APTES-Nanosil, (e) Nanosil aquecidas a 120 °C, (f) 3-APTES-Nanosil aquecidas a 120 °C, (g) Nanosil aquecidas a 400 °C, (h) 3-APTES-Nanosil aquecidas a 400 °C; (I) ampliação da região entre 3850 e 3500 cm^{-1} , (II) ampliação da região entre 3750 e 2700 cm^{-1} . (B) ilustração esquemática da perda de grupos silanóis após tratamento térmico das nanopartículas.....	118
Figura 5.34. Análise morfológica de MEV: (A) Nanosil, (B) 3-APTES-Nanosil, nas seguintes condições de tratamento térmico: (a) sem tratamento térmico, (b) após tratamento térmico de 120 °C, (c) após tratamento térmico de 200 °C, (d) após tratamento térmico de 400 °C.....	119
Figura 5.35. Efeito da concentração de água na agregação das nanopartículas de sílica [PARK <i>et al.</i> , 2002].....	120
Figura 5.36. Análise de DLS das nanopartículas de sílica sintetizadas: (a) Nanosil e (b) 3-APTES-Nanosil.....	121
Figura 5.37. Análise morfológica de MEV comparativa dos nanocompósitos sintetizados: (a) FBE, (b) Nano-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 200 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 2 horas à 3500 rpm, (c) Nano-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 400 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus	

- componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 2 horas à 3500 rpm, (d) análise de TGA das nanopartículas sintetizadas: (A) Nanosil, (B) 3-APTES-Nanosil..... 122
- Figura 5.38. (a) Imagem de MEV do NANO-FBE após aquecimento das nanopartículas de sílica a 400 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 24 horas a 3500 rpm, (b) análise química de EDS da região de aglomerado, (c) imagem de MEV do aglomerado de nanopartículas, (d) e (e) mapeamento químico elementar obtido por Raios X do NANO-FBE (silício e cálcio), (f) análise química de EDS das nanopartículas, (g) análise de distribuição de cálcio e silício no Nano-FBE..... 123
- Figura 5.39. Análise morfológica de MEV: (a) NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 400 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm; (b) Nano-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 400 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 24 horas a 3500 rpm.... 124
- Figura 5.40. Análise morfológica de MEV: (a) FBE, (b) NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 200 °C por 2 horas e após agitação mecânicas dos seus componentes (0,5% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm, (c) NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 200 °C por 2 horas e após agitação mecânicas dos seus componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm..... 125
- Figura 5.41. Análise morfológica de MEV: (a) FBE, (b) NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 200 °C por 2 horas e após agitação mecânicas dos seus componentes (1% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm, (c) 3-APTES-NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES a 200 °C por 2 horas e após agitação mecânicas dos seus componentes (1% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm. 126
- Figura 5.42. Análise morfológica obtida por MEV do 3-APTES-NANO-FBE após agitação mecânica dos seus componentes (1% m/m do nanoreforço) por 2 horas e após tratamento térmico do 3-APTES-Nanosil a 200 °C (a); e mapeamento químico elementar obtido por Raios X do 3-APTES-Nano-FBE (silício e cálcio) (b) e (c); e análise de distribuição de cálcio e silício (d)..... 127
- Figura 5.43. Análise química de FTIR dos revestimentos: (A) FBE, (B) NANO-FBE e (C) 3-APTES-NANO-FBE. I) ampliação da região entre 1900 e 700 cm⁻¹, II) ampliação

da região entre 3800 e 2700 cm^{-1}	128
Figura 5.44. Razão entre as intensidades das bandas relativas aos grupos: a) oxirano (830 cm^{-1}) e anel aromático (1608 cm^{-1}), b) oxirano (3060 cm^{-1}) e anel aromático (1608 cm^{-1}), para os revestimentos em estudo.....	129
Figura 5.45. Mapeamento de FTIR, em relação à banda de oxirano em 830 cm^{-1} , dos revestimentos: (a) FBE, (b) NANO-FBE e (c) 3-APTES-NANO-FBE.....	130
Figura 5.46. (a) Análise química de FTIR na região do próximo para os revestimentos: (A) FBE, (B) Nano-FBE e (C) 3-APTES-Nano-FBE. I) ampliação da região entre 7400 cm^{-1} e 6500 cm^{-1} , II) ampliação da região 6200 cm^{-1} e 5400 cm^{-1} , III) ampliação da região entre 6000 cm^{-1} e 5000 cm^{-1} , IV) ampliação da região entre 5000 cm^{-1} e 4515 cm^{-1}	131
Figura 5.47. Razão entre as intensidades das bandas relativas aos grupos oxirano (5885 cm^{-1}), e anel aromático (5985 cm^{-1}), para os revestimentos em estudo.....	132
Figura 5.48. Desenho esquemático do efeito dos agregados de nanopartículas de sílica e de agregados de nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES na reação de cura do FBE.....	133
Figura 5.49. (A) Curvas de DSC para (a) FBE, (b) Nano-FBE e (c) 3-APTES-Nano-FBE. (B) Histograma dos valores de T_{g2} para as amostras dos nanocompósitos.....	134
Figura 5.50. (A) Curvas de força-deformação durante a nanoindentação, (B) módulo de elasticidade - E, (C) dureza - H e (D) razão E/H para os revestimentos: (a) FBE, (b) Nano-FBE e (c) 3-APTES-Nano-FBE.....	135
Figura 5.51. Desenho esquemático da influência da incorporação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES na matriz do FBE.....	136
Figura 5.52. Marcas de nanoindentação representativas na superfície dos revestimentos em estudo.....	137
Figura 5.53. Imagem representativa da análise morfológica, obtida por MEV dos nanocompósitos em estudo.....	138
Figura 5.54. (a) Representação esquemática da observação visual do ensaio de delaminação realizado (Adaptado de AKVAN et al., 2015), (b) análise visual representativa da região do defeito após ensaio de delaminação catódica das amostras em estudo.....	140
Figura 5.55. Medidas de pH das soluções salinas após os ensaios de delaminação catódica.....	141

Figura 5.56. Ilustração esquemática do evento de proteção catódica.....	141
Figura 5.57. Mecanismo de delaminação catódica proposto por AKVAN <i>et al.</i> (2015)	142
Figura 5.58. Diagrama de Pourbaix da água.....	143
Figura 5.59. (a) Desenho esquemático da região observada e resultados de raio máximo de delaminação, (b) após 24 horas e (c) após 71 horas de ensaio de delaminação catódica, da superfície das amostras FBE/Aço, 3-APTES-Nano-FBE/Aço e 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço.....	143
Figura 5.60. a) Desenho esquemático da região observada. Imagem da superfície do revestimento FBE: b) antes do ensaio de delaminação, c) após 24 horas de ensaio. Análise topográfica de AFM do revestimento FBE: d) antes do ensaio, e) após 24 horas de ensaio. Imagem de fase obtida por AFM da superfície do revestimento do FBE: (f) antes do ensaio, (g) após 24 horas de ensaio.....	145
Figura 5.61. (a) Desenho esquemático da região observada, (b) espectro de FTIR na faixa entre 4000-2500 cm^{-1} , (c) espectro de FTIR na faixa entre 1900-750 cm^{-1} . D) Ampliação da região entre 1350 e 750 cm^{-1}	146
Figura 5.62. (a) Razão entre as intensidades da banda relativa a grupo oxirano e da banda relativa a anel benzênico, (b) razão entre as intensidades da banda relativa a grupo OH e da banda relativa a anel benzênico, (c) razão entre as intensidades da banda relativa a grupo éter e da banda relativa a anel benzênico, (d) razão entre as intensidades da banda relativa a grupo éter e da banda relativa a anel benzênico.....	147
Figura 5.63. Mecanismo químico de degradação do FBE durante a delaminação catódica.....	148
Figura 5.64. Análise de MEV, EDS (das regiões indicadas com seta) e ampliação face do revestimento removida, que estava em contato com o aço antes da sua delaminação para os sistemas: (a) FBE/Aço, (b) 3-APTES-Nano-FBE/Aço e (c) 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço. Tempo de ensaio: 24 horas.....	150
Figura 5.65. Porcentagem de átomos de ferro presente na face interna dos revestimentos em estudo.....	152
Figura 5.66. Diagrama esquemático do modelo para ilustrar o ingresso dos íons sódio ao longo do revestimento FBE protegido catodicamente.....	153
Figura 5.67. Porcentagem de átomos de sódio e de cloro presentes na face interna dos revestimentos em estudo.....	154
Figura 5.68. Evolução com o tempo do raio de delaminação para os sistemas: (a)	

FBE/aço, (b) 3-APTES-Nano-FBE/Aço, (c) 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço. I)	
Valores de raio de delaminação em função do sistema observado.....	155
Figura 5.69. Cinética da delaminação catódica em função do intervalo de tempo considerado para os sistema: (a) FBE/aço, (b) 3-APTES-Nano-FBE/Aço, (c) 3-APTES-Nano-FBE/3- APTES-Aço.....	156
Figura 5.70. Análise morfológica e elementar da quitosana em pó: (a) MEV- aumento de 500x, (b) MEV com aumento1000x e (d) EDS - aumento de 500x.....	158
Figura 5.71. Análise de FTIR da quitosana utilizada. I) ampliação da região entre 1800-850 cm^{-1}	159
Figura 5.72. Análise térmica de: (a) TG e DTG, (b) curva de DSC da quitosana.....	161
Figura 5.73. Imagens de MEV dos sistemas particulados: (a) 2,5%BIOFBE, (b) 5,0%BIOFBE, com aumento de 1000x; análise de EDS do material particulado obtido após a mistura dos componentes: (c) grão de quitosana, indicado com setas vermelhas, (d) grão de FBE, indicado com setas amarelas; distribuição de tamanho do material particulado.....	162
Figura 5.74. Imagens de MEV da seção transversal e longitudinal dos revestimentos em estudo: FBE, 2,5%BIOFBE, 5,0%BIOFBE. As setas vermelhas indicam as regiões com defeitos no revestimento.....	164
Figura 5.75. Espectro de FTIR dos revestimentos: (a) FBE, (b) 2,5%BIOFBE e (c) 5,0%BIOFBE. I) Ampliação da região entre 1650 cm^{-1} e 1530 cm^{-1}	165
Figura 5.76. (a) Razão entre as bandas relativa ao grupo oxirano (3060 cm^{-1}) e ao anel benzênico (1059 cm^{-1}), e entre as bandas relativas ao grupo oxirano (830 cm^{-1}) e ao anel benzênico (1509 cm^{-1}); (b) razão entre as bandas relativas ao grupo oxirano (3060 cm^{-1}) e ao anel benzênico (1608 cm^{-1}), e entre as bandas relativas ao grupo oxirano (830 cm^{-1}) e ao anel benzênico (1608 cm^{-1}) para as amostras FBE, 2,5%BIOFBE e 5,0%BIOFBE.....	166
Figura 5.77. Mecanismo de cura do sistema DGEBA-quitosana [KUMAR e IROH, 2016].....	167
Figura 5.78. Análise térmica de DSC dos revestimentos depositados: (a) FBE, (b) 2,5%BIOFBE, (c) 5,0%BIOFBE. (A) primeiro ciclo de aquecimento, (B) segundo ciclo de aquecimento. I) Ampliação da região da análise térmica do segundo ciclo de aquecimento.....	168
Figura 5.79. Medidas manuais de ângulo de contato dos revestimentos, sem	

incorporação de quitosana (FBE), após a incorporação de 2,5% de quitosana (2,5%BIOFBE) e após a incorporação de 5,0% de quitosana (5,0%BIOFBE).....	170
Figura 5.80. Microscopia óptica dos revestimentos (a) FBE, (b)2,5%BIOFBE e (c) 5,0%BIOFBE, após 3 horas de imersão em água (aumento de 40x, escala 1 mm).....	171
Figura 5.81. Mapeamento do módulo de elasticidade dos revestimentos: (a) FBE, (b) 2,5%BIOFBE e (c) 5,0%BIOFBE, utilizando-se a técnica de AFM. (d) Módulo de elasticidade em função do tipo de revestimento estudado.....	173
Figura 5.82. Análise comparativa de FTIR dos revestimentos FBE e 2,5%BIOFBE após 3 horas de imersão em solução aquosa de BSA. I) Ampliação da região entre 1800 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} para o FBE. II) Ampliação da região entre 1800 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} para o 2,5%BIOFBE.....	174
Figura 5.83. (a) Medidas de ângulo de contato e (b) variação do ângulo de contato das amostras de revestimento em estudo, após imersão em água e após a imersão em solução aquosa de BSA, durante 3 horas, obtidas pelo goniômetro.....	176

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Especificação para o aço API 5L X80.....	12
Tabela 3.2. Composição química e propriedades mecânicas e térmicas dos componentes de um sistema de revestimento, para tubulação de extração de petróleo em offshores, constituído por cinco camadas.....	14
Tabela 3.3. Parâmetros e valores típicos envolvendo teste laboratorial de <i>Fusion Bonded Epoxy</i> estipulado pela CSA Z245.20 SERIES-10.....	24
Tabela 3.4. Teorias da adesão.....	28
Tabela 3.5. Energias associadas às ligações primárias e secundárias.....	32
Tabela 3.6. Classificação do resultado do teste de adesão ASTM D3359-09.....	44
Tabela 3.7. Regiões do espectro de infravermelho.....	53
Tabela 3.8. Bandas de infravermelho e grupos químicos associados.....	54
Tabela 4.1. Requerimentos químicos e mecânicos para o aço API 5L X42 PSL2.....	61
Tabela 4.2. Informação química e de parâmetros de processo da deposição dos filmes de 3- GPTMS e 3-APTES no suporte sólido de aço API 5L X42.....	64
Tabela 4.3. Concentrações dos reagentes envolvidos nas sínteses de nanopartículas de sílica.....	67
Tabela 4.4. Concentrações dos reagentes envolvidos na modificação química das nanopartículas de sílica com 3-APTES.....	67
Tabela 4.5. Parâmetros utilizados no ensaio de delaminação catódica.....	75
Tabela 5.1. Tabela 5.1. Rugosidade quadrática média (Rq) para o aço com carepa e aço limpo.....	81
Tabela 5.2. Bandas características de absorção dos filmes de 3-GPTMS e de 3-APTES que comumente aparecem em análise de FTIR.....	88
Tabela 5.3. Fração dos componentes presentes no FBE em pó.....	97
Tabela 5.4. Bandas características de absorção no infravermelho do óxido de titânio (TiO ₂) e silicato de cálcio (CaSiO ₃).....	101
Tabela 5.5. Bandas características de absorção do DGEBA e diacianodiamidas, que comumente aparecem em análise de FTIR médio de resinas epóxi.....	103
Tabela 5.6. Parâmetros associados à análise térmica do FBE em pó.....	105
Tabela 5.7. Bandas características de absorção no infravermelho próximo do DGEBA curado com dicianodiamidas.....	113

Tabela 5.8. Parâmetros associados ao rendimento das nanopartículas de sílica sintetizadas.....	117
Tabela 5.9. Módulo de elasticidade (E), dureza (H) e razão (E/H) das amostras testadas.	135
Tabela 5.10. Valores aproximados de módulo de elasticidade e de dureza típicos dos componentes em estudo obtidos pela técnica de nanoindentação.....	139
Tabela 5.11. Sistemas avaliados no ensaio de delaminação catódica.....	140
Tabela 5.12. Valores percentuais dos átomos detectados, por análise de EDS, na face interna dos revestimentos, para os diferentes sistemas em estudo, após 24 horas de ensaio de delaminação.....	151
Tabela 5.13. Principais bandas grupos presentes na quitosana.....	159
Tabela 5.14. Principais bandas associadas à modificação de FBE com quitosana.....	166
Tabela 5.15. Medidas de Tg dos revestimentos depositados, obtidas após a primeira corrida térmica (Tg ₁) e após a segunda corrida térmica (Tg ₂).....	169
Tabela 5.16. Medidas de rugosidade superficial das amostras de revestimento em estudo, após imersão em água por 3 horas, obtidas por AFM.....	172
Tabela 5.17. Principais bandas do BSA.....	175
Tabela 5.18. Medidas de ângulo de contato das amostras de revestimento em estudo, após imersão em água ou após a imersão em solução aquosa de BSA, durante 3 horas, obtidas por técnica de goniometria.....	177

LISTA DE NOTAÇÕES

A	Absorbância
3-APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
3-APTES-NANO-FBE	<i>Fusion bonded epoxy</i> com incorporação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-aminopropiltriétoxisilano
3-APTES-NANO-FBE/AÇO	Aço API 5L X42 revestido com <i>fusion bonded epoxy</i> com incorporação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-aminopropiltriétoxisilano
3-APTES-Nanosil	Nanopartícula de sílica funcionalizadas com 3-aminopropiltriétoxisilano sintetizadas
3-GPTMS	3-glicidóxi-propiltrimetóxisilano
ABRL ou HSLA	<i>High strength low alloy</i>
AFM	Microscopia de força atômica
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Reflexão total atenuada
BIOFBE	<i>Fusion bonded epoxy</i> com incorporação de quitosana
BSA	Proteína albumina de soro bovino
CEQ	Carbono equivalente
CSA	<i>Canadian Standards Association</i>
DCD	Dicianodiamida
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FBE	<i>Fusion bonded epoxy</i>
FBE/AÇO	Aço API 5L X42 revestido com <i>fusion bonded epoxy</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
H	Dureza

HD	Raio hidrodinâmico
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
K _c	Tenacidade à fratura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
NANO-FBE	<i>Fusion bonded epoxy</i> com incorporação de nanopartículas de sílica
NANO-FBE/AÇO	Aço API 5L X42 revestido com <i>fusion bonded epoxy</i> com incorporação de nanopartículas de sílica
Nanosil	Nanopartícula de sílica sintetizadas
NTC	Nanotubo de carbono
R _z	Rugosidade
S _{N1}	Substituição nucleofílica de primeira ordem
S _{N2}	Substituição nucleofílica de segunda ordem
St-Ba-EGDMA	Copolímero(estirenobutacrilatoetilenoglicoldimetacrilato)
TEOS	Tetraetilortosilicato
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
WIPO	<i>World Intellectual Property Organization</i>
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
γ_{LG}	Energia livre da interface líquido-vapor
γ_{SG}	Energia livre da interface sólido-vapor
γ_{SL}	Energia livre da interface sólido-líquido
θ_c	Ângulo de contato
σ_{LE}	Limite de escoamento
σ_{LR}	Limite de resistência

RESUMO

Corrosão em tubulações destinadas à extração de petróleo em *offshores* reduz significativamente o seu tempo de vida, aumentando os custos, e mais grave ainda, pode causar acidentes ambientais catastróficos. Essas tubulações também estão expostas, em menor extensão, à corrosão causada por macro e microorganismos, em particular devido ao fenômeno de *biofouling*. Diante deste cenário, o desenvolvimento de revestimentos protetivos para tubulações de aço é de extrema importância. Neste trabalho, foi desenvolvido um sistema anticorrosivo baseado no revestimento *fusion bonded epoxy* (FBE) modificado com nanoreforço de sílica funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTES) e depositado em suporte sólido de aço API 5L X42 modificado quimicamente com 3-APTES. Propriedades preliminares do revestimento FBE com incorporação do agente *antifouling* quitosana também foram avaliadas. Os sistemas foram extensivamente caracterizados em relação às suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas. Além disso, foram realizados testes de desempenho frente à delaminação catódica, e frente ao modelo de fenômeno de *biofouling*, utilizando-se proteína albumina de soro bovino (BSA). Verificou-se que a modificação do aço com 3-APTES promoveu reações interfaciais com o revestimento FBE, resultando em maior adesão do revestimento FBE ao suporte metálico. O processo de cura do revestimento reforçado com nanopartículas promoveu a formação de nanocompósitos homogêneos através do desenvolvimento de reações interfaciais entre suas fases constituintes, promovendo uma melhor integração entre as nanopartículas e a matriz de epóxi, e aumento da estabilidade térmica do revestimento. O sistema aço/revestimento desenvolvido teve seu desempenho melhorado frente ao mecanismo de delaminação catódica potencialmente refletindo o que ocorre em tubulações de petróleo imersas em ambiente marinho. Foi observado que a incorporação do polissacarídeo quitosana no revestimento FBE promoveu uma diminuição da adsorção da proteína BSA, utilizada como macromolécula modelo, sendo um indicativo de uma possível melhoria de atividade *antifouling* do revestimento FBE modificado. Estes resultados sugerem o potencial promissor para o uso do novo nanocompósito desenvolvido baseado em FBE em condições severas de extração de petróleo e ampliam a aplicação deste revestimento na redução do fenômeno de *biofouling* presente em ambientes marinhos.

ABSTRACT

Corrosion in pipelines intended for offshore oil extraction significantly reduces its lifetime, increasing costs, and even more serious, can cause catastrophic environmental accidents. These pipes are also subjected, to a lesser extent, to corrosion caused by macro and microorganisms, in particular due to the phenomenon of biofouling. Given this scenario, the development of protective coatings for steel pipes is of extreme importance. In this work, an anti-corrosion system based on fusion bonded epoxy coating (FBE) reinforced with 3-aminopropyltriethoxysilane (3-APTES) modified silica nanoparticles was developed and deposited on 3-APTES chemically modified API 5L X42 steel solid support. Preliminary properties of the antifouling chitosan agent incorporated FBE coating were also evaluated. The systems were extensively characterized in relation to their chemical, thermal and mechanical properties. In addition, performance tests were performed against cathodic delamination, and against the biofouling model, using bovine serum albumin (BSA) protein. It was found that the modification of the steel with 3-APTES promoted interfacial reactions with the FBE coating, resulting in greater adhesion of the FBE coating to the metal support. The curing process of the nanoparticle reinforced coating promoted the formation of homogeneous nanocomposites through the development of interfacial reactions between its constituent phases, promoting a better integration between the nanoparticles and the epoxy matrix, and increasing the thermal stability of the coating. The steel/coating system developed had its performance improved against the cathodic delamination mechanism potentially reflecting what occurs in marine pipelines immersed in the marine environment. It was observed that the incorporation of the polysaccharide chitosan in the FBE coating promoted a bsa protein adsorption decreasing, used as model macromolecule, being an indication of a possible improvement of antifouling activity of the modified FBE coating. These results suggest the promising potential for the use of the new FBE based nanocomposite under severe oil extraction conditions and extend the application of this coating to reduce the biofouling phenomenon present in marine environments.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Como as novas reservas de hidrocarbonetos são cada vez mais raras, a indústria petrolífera vem dando maior importância a novas perspectivas de reservas de hidrocarbonetos em *offshores* cada vez mais profundos (profundidades superiores a 3000 m em relação ao nível do mar). Desse modo, um dos mais atuais e desafiadores projetos da indústria de petróleo consiste em explorar, de forma segura, recursos de petróleo em grandes profundidades, onde infraestruturas de produção são submetidas a pressões hidrostáticas elevadas (até 300 bar) e a baixas temperaturas externas (cerca de 4 °C a 3000 m) [BOUCHONNEAU *et al.*, 2010; PHAN *et al.*, 2013]. A Figura 1.1 apresenta um panorama atual sobre o nível de profundidade dos poços de petróleo que estão sendo atingidos pela Petrobrás.

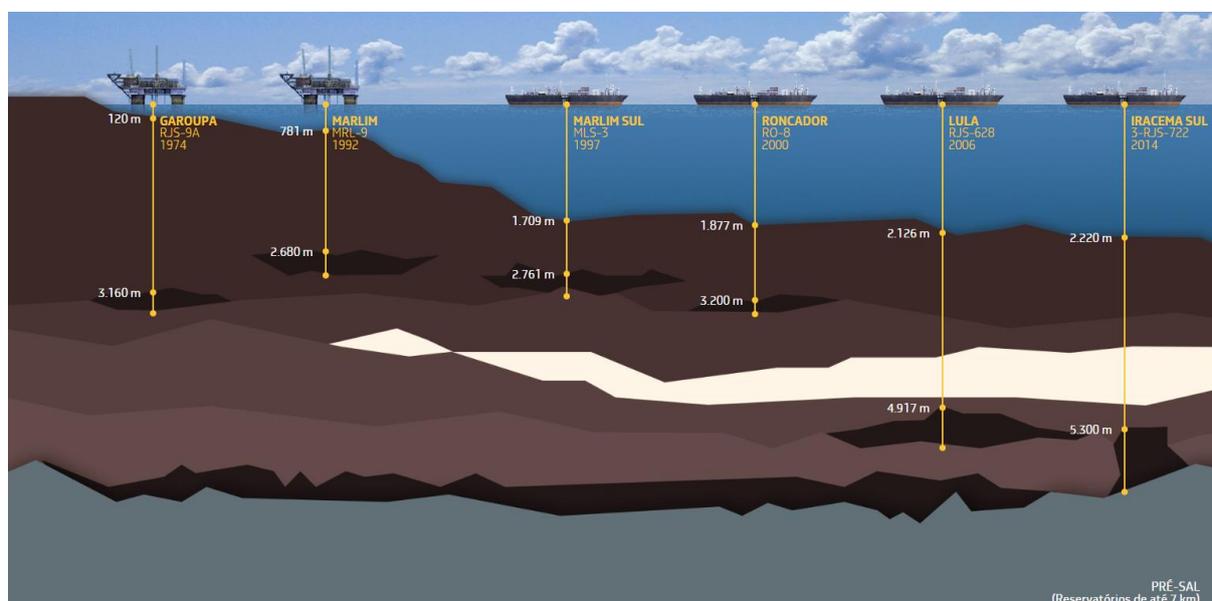


Figura 1.1. Profundidade dos poços de petróleo explorados pela Petrobrás [<http://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#1>].

Um dos principais desafios é garantir que o petróleo aquecido (aproximadamente a 150 °C), extraído de um determinado poço petrolífero, mantenha sua temperatura em um valor acima da temperatura ambiente (25 °C) de forma a prevenir:

- aumento da viscosidade do petróleo;
- formação de hidratos (estruturas cristalinas que podem se formar quando há água em contato com gases de baixo peso molecular ou hidrocarbonetos de cadeias curtas, sob determinadas condições de pressão e temperatura);

- deposição de ceras na linha de escoamento, que podem dificultar o escoamento do fluido pela tubulação e, eventualmente, bloquear a sua passagem.

Para limitar as perdas de calor e evitar a formação desses hidratos e de pontos de incrustações dentro das tubulações submarinas, em tais condições de temperatura e pressão, as tubulações precisam ser isoladas termicamente [BOUCHONNEAU *et al.*, 2010].

Materiais destinados a revestimentos para sistema de isolamento térmico de tubulações de extração de petróleo localizadas em *offshore* com profundidades superiores a 3000 m, além de enfrentarem altas pressões e baixas temperaturas externas, enfrentam outras severas condições de operação: contínua exposição à água do mar e um gradiente de temperatura, entre o mar (cerca de 4 °C) e o petróleo que escoava dentro da tubulação (acima de 130 °C), da ordem de centenas de graus. Desse modo, o escoamento do petróleo dentro das tubulações, sem que haja rompimento dessas originando vazamentos causados por tais condições de severidade, representa outro grande desafio. Revestimentos à base de espumas sintéticas têm encontrado novos níveis de aplicação nesta área: estes materiais compósitos apresentam baixa condutividade térmica, resistência mecânica adaptada à pressão devido à presença de microesferas ocas de vidro, e possuem baixa densidade para benefícios de flutuabilidade no fundo do mar, onde elevadas pressões hidrostáticas são desenvolvidas [LEFEBVRE *et al.*, 2009]. A Figura 1.2 ilustra alguns dos desafios encontrados por tais revestimentos.

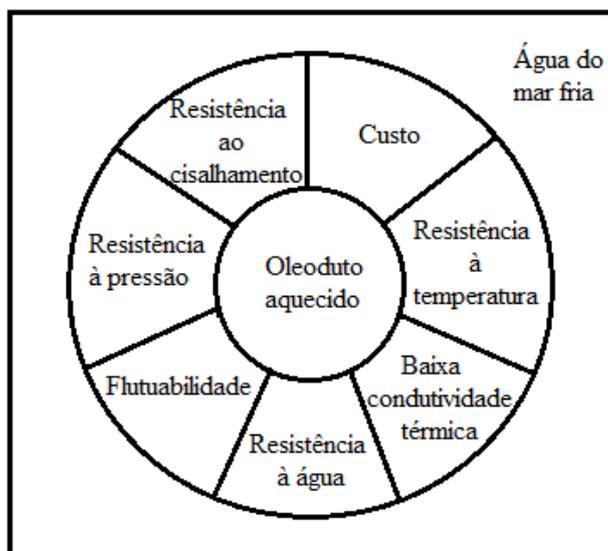


Figura 1.2. Desafios encontrados pelos revestimentos isolantes térmicos utilizados em aplicações marinhas.

Um problema recorrente em tais espumas é a presença de água, devido à sua difusão através do material. A presença de água na estrutura pode induzir várias modificações químicas e físicas no revestimento (hidrólise, lixiviação, bolhas, etc.) e na tubulação (corrosão, fratura, etc.) alterando as propriedades de isolamento térmico da tubulação [LEFEBVRE *et al.*, 2009]. Devido aos vários fatores de agressividade que devem ser considerados, a melhor solução para revestir esse tipo de tubulação é o uso de um sistema de revestimento constituído de várias camadas, não só de espumas sintáticas que fornecem o isolamento térmico e a resistência mecânica desejada, mas também, de outros revestimentos que fornecem resistência à água, por exemplo. Desse modo, cada um contribuirá para que esses fatores sejam minimizados e quanto mais eficiente for o conjunto aplicado, maior será sua durabilidade, menor será a probabilidade de ocorrer desastres ambientais e menor será a perda de investimentos por partes das empresas deste setor. Estes revestimentos possuem tipicamente cinco ou sete camadas, dependendo da profundidade em que serão utilizados [HARTE *et al.*, 2004]. A Figura 1.3 mostra um esquema da vista transversal de um sistema de isolamento térmico típico para tubulações usadas em poços de petróleo marítimo.

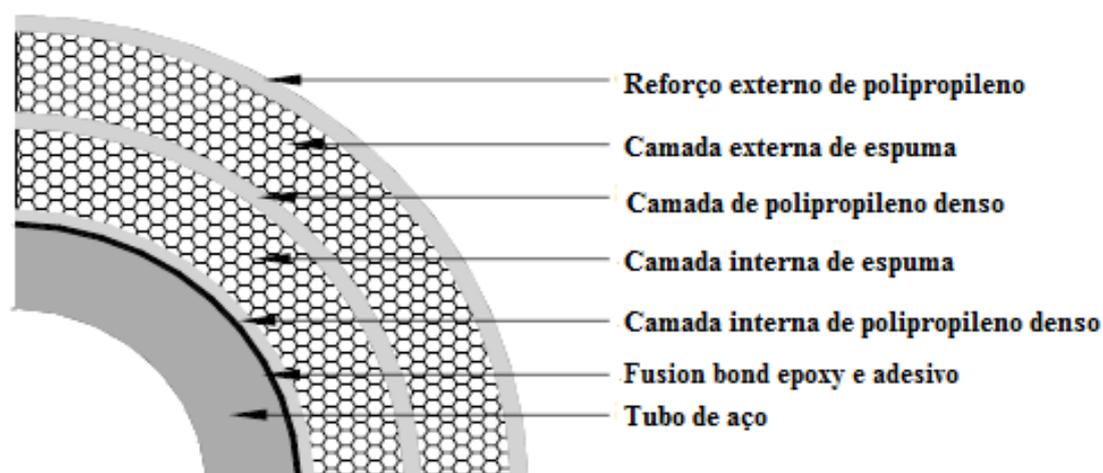


Figura 1.3. Vista transversal do sistema de revestimento [HARTE *et al.*, 2004].

Segundo entrevista publicada pelo *Pipeline and Gas Journal* (2004), a preparação da superfície da tubulação a ser isolada termicamente, que é feita por meio da limpeza, e aplicação do *fusion bonded epoxy coating*, ou FBE, são os primeiros fatores a serem considerados para que o sistema de isolamento seja eficiente. *Fusion bonded epoxy coatings*, que pode ser traduzido como “revestimento epóxi ligado por fusão”, têm seu uso consagrado para aplicação como proteção contra a corrosão de oleodutos imersos em ambientes marinhos [BRYLEE e RIGOBERTO, 2015]. Esta proteção é comumente suplementada pela utilização

de proteção catódica por corrente impressa na tubulação. Desse modo, a estrutura metálica passa a atuar como sítio catódico de uma célula eletroquímica. Porém, a proteção catódica pode apresentar alguns problemas durante o seu tempo de atuação. O mais comum é a delaminação catódica do revestimento aderido à estrutura protegida (catodo) devido ao ingresso de agentes corrosivos e à formação de produtos alcalinos abaixo deste. A delaminação pode ser intensificada pelo aumento da concentração dos íons alcalinos, aumento da temperatura e pelo aumento da polarização catódica. Além disso, o grau de delaminação é também dependente do tipo de revestimento [BAECKMANN *et al.*, 1997; SPEIGHT, 2004].

Revestimentos epóxi podem passar por processos de degradação química, física e térmica, combinados ou não. Este processo altera as propriedades mecânicas do material e limita seu uso. Um processo muito comum de degradação química de materiais epoxídicos, em especial, do FBE, é o seu envelhecimento em meio aquoso [LEGGHE *et al.*, 2009]. A degradação de revestimentos orgânicos depende de vários fatores, mas a permeação da água é o que apresenta um papel mais importante. A presença desta substância pode acusar hidrólise do revestimento e tem sido observado que o envelhecimento deste na presença da água pode provocar perda de adesão ao aço, particularmente a elevadas temperaturas [LEGGHE *et al.*, 2009]. Como resultado final, pode haver corrosão da tubulação metálica causada pela difusão da água através do revestimento. Este é um problema generalizado em toda a indústria de Petróleo e Gás, sendo uma causa importante de falha da tubulação, o que pode ter consequências desastrosas. Uma vez que a água e o oxigênio dissolvidos nesta penetram no revestimento, podem atingir a superfície da tubulação permanecendo retidos na superfície desta. Assim, aliados à alta temperatura do tubo, haverá um aumento da taxa de corrosão desse material [JONES *et al.*, 2012].

Tentativas de reduzir o ingresso de água no revestimento epóxi têm sido feitas nas últimas décadas. Por exemplo, vários pigmentos tais como óxido de ferro e dióxido de titânio tem sido incorporado neste material. Tais aditivos diminuem a permeabilidade por aumento do comprimento do caminho percorrido pela água e oxigênio [JI *et al.*, 2006]. Soluções que envolvem a incorporação de nanoreforços também têm sido relatadas [RAMEZANZADEH e ATTAR, 2013].

Materiais metálicos e imersos em ambientes marinhos também estão expostos à corrosão causada por macro e microorganismos, em particular devido ao fenômeno de *biofouling* ou bioincrustação. A adesão de bactérias e algas ao revestimento é mediada pela secreção de substâncias adesivas, como ácidos orgânicos e substâncias poliméricas, que podem atacar o substrato metálico. No caso em que a estrutura metálica encontra-se revestida, o processo

corrosivo se torna mais progressivo à medida que os microorganismos encontram um defeito pontual ou imperfeições ao longo da superfície do revestimento. Estas regiões podem estabelecer um ponto de apoio, que permite uma expansão da bioincrustação na região do revestimento em contato com o metal [GITTENS *et al.*,2013]. Soluções que envolvem a modificação de matrizes epoxídicas com quitosana, um agente antimicrobiano derivado da quitina que é uma substância encontrada em abundância no ambiente marinho, têm sido frequentemente relatadas no combate ao *antifouling* [SATHEESH *et al.*, 2014].

Neste trabalho, foram realizados experimentos de modificação do revestimento FBE em três níveis: 1) interface em contato com o suporte sólido metálico, 2) reforço e 3) matriz. O objetivo destas alterações foi modificar as propriedades térmicas, mecânicas, químicas e antibacterianas do sistema, e investigar seu desempenho frente ao mecanismo corrosivo de degradação e de bioincrustação que ocorrem em tubulações de petróleo imersas em ambiente marinho.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento, produção e caracterização de sistemas de revestimento nanoestruturados multifuncionais baseados em *fusion bonded epoxy* (FBE) para proteção anticorrosiva e com atividade *antifouling* para potencial aplicação em tubulações metálicas de extração de petróleo.

2.2. Objetivos específicos

- Modificar quimicamente a interface aço API 5L X42/revestimento FBE por meio de funcionalização química da superfície de aço com 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTES) ou com 3-glicidóxi-propiltrimetóxisilano (3-GPTMS);
- Caracterizar e investigar o efeito das modificações interfaciais da interface aço API 5L X42/revestimento FBE, nas propriedades químicas e mecânicas desta;
- Incorporar e investigar o efeito da incorporação de nanoreforços de sílica funcionalizados com 3-APTES na matriz do FBE, em relação às propriedades químicas, mecânicas e térmicas do revestimento;
- Caracterizar e investigar o efeito conjunto da modificação interfacial da interface aço API 5L X42/revestimento FBE e da incorporação de nanoreforços de sílica funcionalizados com 3-APTES no revestimento, em relação às propriedades químicas, mecânicas e térmicas do sistema;
- Avaliar o desempenho do sistema desenvolvido frente ao mecanismo de degradação, denominado delaminação catódica, atuante em tubulações metálicas revestidas e destinadas à extração de petróleo;
- Modificar a matriz do FBE com o agente *antifouling* quitosana de alta massa molar e investigar o efeito da modificação nas propriedades químicas, mecânicas e térmicas do revestimento;
- Avaliar o desempenho do sistema desenvolvido em relação ao *biofouling* utilizando-se proteína albumina de soro bovino (BSA) como modelo biomimético.

CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Consulta de bases de dados de patentes

A consulta em base de patentes foi feita em duas etapas:

- Acesso ao Site do INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) [<https://gru.inpi.gov.br/pePI/jsp/patentes/PatenteSearchBasico.jsp>].

Quando da consulta no site do INPI em 17 de março de 2017, selecionando-se a opção de procura por “todas as palavras no resumo” na ferramenta de busca, o seguinte resultado foi obtido:

- 1) 1098 patentes foram mostradas utilizando-se o termo “epóxi”;
- 2) 2 patentes foram mostradas refinando a busca pelo termo “epóxi nano”, mas estas patentes apresentam escopo diferente deste trabalho;
- 3) nenhuma patente foi mostrada utilizando-se o termo “epóxi quitosana”.

- Acesso ao Site da WIPO (*World Intellectual Property Organization*) [<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf>].

Utilizando a ferramenta de pesquisas de patentes disponível no site do WIPO realizada em 17 de março de 2017, selecionando-se a opção de procura por “palavras no resumo” na ferramenta de busca, o seguinte resultado foi obtido:

- 1) 88 patentes foram mostradas para o termo “AB:(fusion bonded epoxy) or AB:(fusion bond epoxy)”;
- 2) Nenhuma patente foi encontrada ao refinar a busca pelo termo “AB:(fusion bonded epoxy) or AB:(fusion bond epoxy) and AB:(nano)”;
- 3) Nenhuma patente foi encontrada ao refinar a busca pelo termo “AB:(fusion bonded epoxy) or AB:(fusion bond epoxy) and AB:(chitosan)”.

Estes resultados afirmam a originalidade deste trabalho.

3.2. Exploração de petróleo em *offshore*

A obtenção do petróleo é constituída por diversas operações e atividades necessárias para que o petróleo chegue à superfície. Para a exploração marinha, de maneira geral, pode-se sintetizar todo o processo em três conjuntos tecnológicos distintos, que por sua vez, são os objetos de pesquisa das companhias *offshore*: as plataformas, o sistema de perfuração e o

mecanismo de transmissão do petróleo da profundidade para a plataforma [NETO e COSTA, 2007].

Uma plataforma de petróleo é uma grande estrutura usada no mar para abrigar os trabalhadores e as máquinas necessárias para a perfuração de poços e/ou produção de petróleo. Assim, existem duas funções principais para as plataformas de petróleo: perfuração e produção. As do primeiro grupo servem para encontrar o óleo em poços ainda não explorados. Já as plataformas de produção são as que efetivamente extraem o petróleo localizado no fundo do mar [THOMAS, 2001]. Os principais tipos de plataformas são:

- Plataformas fixas

Funcionam como um edifício e servem como plataformas de produção e perfuração. Têm sido as preferidas nos campos localizados em lâminas d'água de até 200 m. Geralmente as plataformas fixas são constituídas de estruturas modulares de aço, instaladas no local de operação sob estruturas chamadas jaquetas, presas com estacas cravadas no fundo do mar. As plataformas fixas são projetadas para receber todos os equipamentos de perfuração, estocagem de materiais, alojamento de pessoal, bem como todas as instalações necessárias para a produção dos poços. Não têm capacidade de estocagem de petróleo ou gás, que são enviados para a terra através de oleodutos e gasodutos.

- Plataformas auto-eleváveis

Só podem existir em águas rasas (até 90 m). As plataformas auto-eleváveis são dotadas de três ou mais apoios com até 150 m de comprimento. Esses apoios se movimentam verticalmente através do casco. No local da perfuração, as pernas descem até o leito do mar e a plataforma é erguida, ficando a uma altura adequada, acima das ondas. Terminada a perfuração, as pernas são suspensas e a plataforma está pronta para ser rebocada. Existem poucas de produção: as plataformas de perfuração são em maior número.

- Plataformas semi-submersíveis

São compostas de uma estrutura de um ou mais conveses, apoiadas em flutuadores submersos. Uma unidade flutuante sofre movimentações devido à ação das ondas, correntes e ventos, com possibilidade de danificar os equipamentos a serem descidos no poço. Por isso, torna-se necessário que ela fique posicionada na superfície do mar, dentro de um círculo com raio de tolerância ditado pelos equipamentos de subsuperfície. Dois tipos de sistema são responsáveis pelo posicionamento da unidade flutuante: o sistema de ancoragem e o sistema de posicionamento dinâmico. O sistema de ancoragem é constituído de 8 a 12 âncoras e cabos e/ou correntes, atuando como molas que produzem esforços capazes de restaurar a posição do flutuante quando é modificada pela ação das ondas, ventos e correntes. No sistema de

posicionamento dinâmico, não existe ligação física da plataforma com o fundo do mar, exceto a dos equipamentos de perfuração. Sensores acústicos determinam a deriva, e propulsores no casco acionados por computador restauram a posição da plataforma. As plataformas semi-submersíveis podem ou não ter propulsão própria. De qualquer forma, apresentam grande mobilidade, sendo as preferidas para a perfuração de poços exploratórios.

- Navios-sonda

É um navio projetado para a perfuração de poços submarinos. Sua torre de perfuração localiza-se no centro do navio, onde uma abertura no casco permite a passagem da coluna de perfuração. O sistema de posicionamento do navio-sonda, composto por sensores acústicos, propulsores e computadores, anula os efeitos do vento, ondas e correntes que tendem a deslocar o navio de sua posição. A Figura 3.1 ilustra os tipos de plataformas citadas.

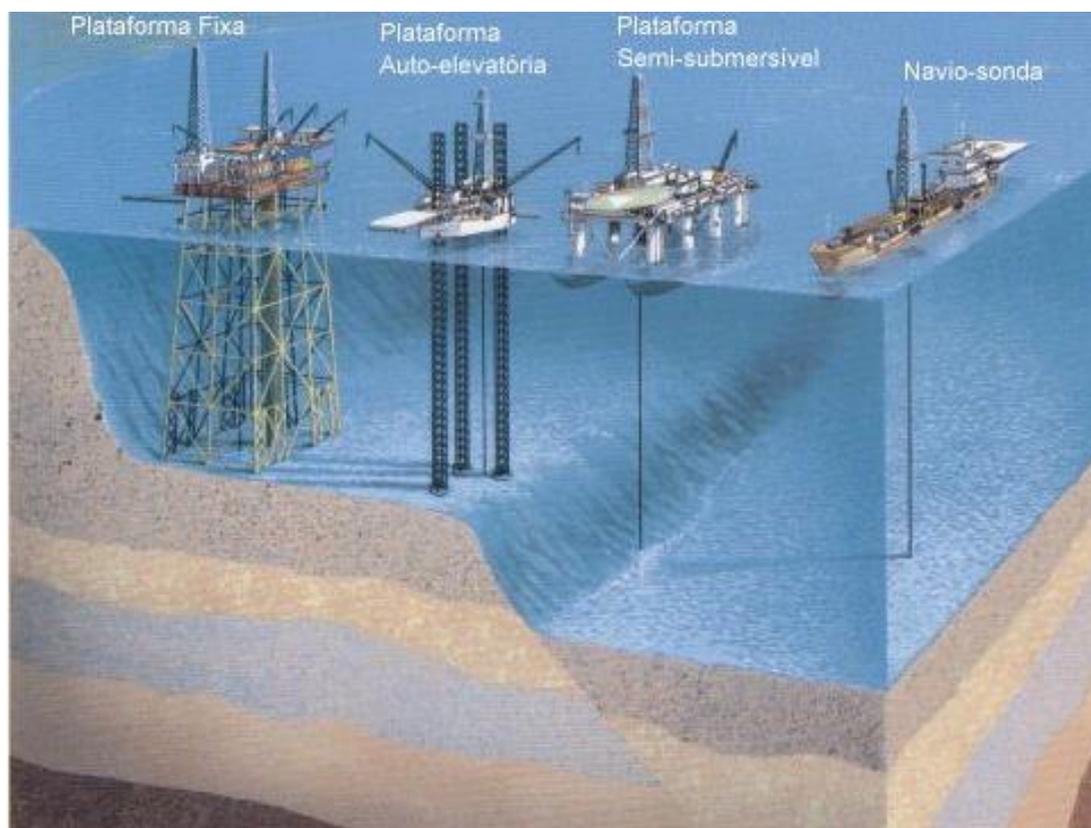


Figura 3.1. Principais tipos de plataformas de petróleo [THOMAS, 2001].

A perfuração de um poço de petróleo é realizada através de uma sonda, conforme ilustrada na Figura 3.2. As rochas são perfuradas pela ação rotativa de uma broca existente na extremidade de uma coluna de perfuração. Os fragmentos da rocha são removidos continuamente através de um fluido de perfuração ou lama. O fluido é injetado por bombas para o interior da coluna

de perfuração através da cabeça de injeção, ou *swivel*, e retorna à superfície através do espaço anular formado pelas paredes do poço e a coluna de perfuração. Ao atingir determinada profundidade, a coluna de perfuração é retirada do poço e este é revestido com tubos de aço. Posteriormente, o espaço anular entre os tubos do revestimento e as paredes do poço é cimentado com a finalidade de isolar as rochas atravessadas pela broca, permitindo então o avanço da perfuração com segurança. Após a operação de cimentação, a coluna de perfuração é novamente descida no poço, tendo na sua extremidade uma nova broca de diâmetro menor do que a do revestimento, para o prosseguimento da perfuração. Assim, percebe-se que o poço é perfurado em diversas fases caracterizadas pelos diferentes diâmetros das brocas [THOMAS, 2001].

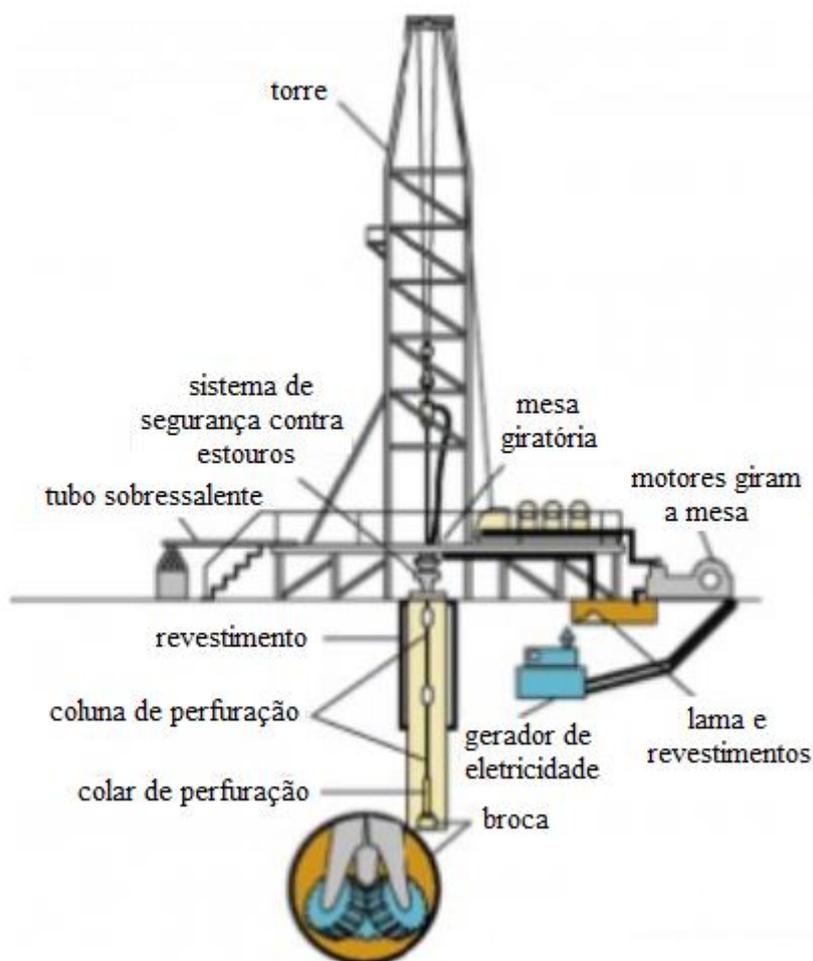


Figura 3.2. Esquema simplificado de uma sonda de perfuração [THOMAS, 2001].

Ao terminar a perfuração de um poço, é necessário deixá-lo em condições de operar, de forma segura e econômica, durante toda a sua vida produtiva. Ao conjunto de operações destinadas a equipar o poço para produzir óleo ou gás denomina-se completação. As etapas da

completação basicamente envolvem a instalação dos equipamentos de superfície, perfuração do revestimento de tubos e cimento para conectar o interior do poço com a unidade produtora, e instalação da coluna de produção [THOMAS, 2001].

A coluna de produção é constituída basicamente por tubos metálicos, onde são conectados os demais componentes, conforme descrito na Figura 3.3.



Figura 3.3. Coluna convencional de produção [THOMAS, 2001].

Tal coluna é colocada no interior do revestimento de produção com as seguintes finalidades básicas:

- Conduzir os fluidos produzidos até a superfície, protegendo o revestimento contra fluidos agressivos e pressões elevadas;
- Permitir a instalação de equipamentos para a elevação artificial.

Os tubos de produção são os componentes básicos da coluna e representam o maior custo dentre os equipamentos de subsuperfície [THOMAS, 2001].

3.3. Tubos de aço utilizados na indústria petrolífera

A variedade de tubos existentes no mercado é suficiente para atender a todas as condições de produção. A seleção da tubulação a ser empregada em um determinado poço leva em conta o diâmetro interno do revestimento de produção, a vazão de produção esperada, o tipo de fluido a ser produzido e os esforços mecânicos a serem suportados. Em razão dos esforços que a coluna será submetida durante sua vida útil (por exemplo, tensão de tração e pressão interna), é definido o grau do aço, a espessura da parede requerida e, conseqüentemente, seu peso por metro [THOMAS, 2001].

Os aços utilizados especificamente na fabricação de tubos para linhas de transmissão de petróleo seguem a classificação API 5L [AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2004]. Aços do tipo API são classificados segundo a API (*American Petroleum Institute*) em função da sua aplicação, composição química e resistência mecânica. Por exemplo, para o aço API 5L X80, os dois últimos dígitos após a letra X especificam o limite de escoamento mínimo do material igual a 80 ksi (550 MPa) [SILVA, 2004]. As especificações de composição química e propriedades mecânicas deste tipo de aço podem ser vistas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Especificação para o aço API 5L X80 [SILVA, 2004].

Composição química	$C \leq 0,18\%$
	$Mn \leq 1,80\%$
	$P \leq 0,030\%$
	$S \leq 0,018\%$
Carbono equivalente (Ceq)	$Ceq \leq 0,25\%$
Ensaio de tração	$\sigma_{LE} \geq 80 \text{ ksi (550 MPa)}$
	$\sigma_{LR} = 90 \text{ a } 120 \text{ ksi (620 a 827 MPa)}$
	$\sigma_{LE}/\sigma_{LR} \leq 0,93$
Tenacidade a 0 °C no metal base	Energia absorvida $\geq 68 \text{ J}$

Percebe-se que este tipo de aço é de baixa liga (contém até 5% de elementos de liga) e que há várias opções para fabricação destes materiais, pois a norma API não faz restrição severa em relação à porcentagem dos elementos de liga. De acordo com os dados de propriedades mecânicas apresentados na Tabela 3.1, este tipo de aço é considerado dúctil e tenaz

combinados à alta resistência, características indispensáveis para uso como tubulações para transporte de petróleo em *offshore* que operam a altas pressões [SILVA, 2004].

Aços API 5L apresentam microestrutura típica ferrita-perlita em sua forma original mais simples. Dentre as práticas utilizadas na fabricação de aços API 5L, a mais difundida tem sido a laminação controlada. O objetivo básico da laminação controlada é deformar os grãos de austenita durante o processo de laminação para obtenção de grãos de ferrita finos durante o resfriamento. Melhorias no processo de laminação têm proporcionado a este tipo de aço um maior limite de escoamento (obtenção de tamanho de grão reduzido) acompanhado de uma diminuição gradual do teor de carbono (com o objetivo de aumentar a soldabilidade e tenacidade) [SILVA, 2004; JUNIOR *et al.*, 2013].

3.4. Sistema de revestimento utilizado em tubos de aço destinados à extração de petróleo em *offshore*

Segundo HARTE *et al.* (2004), o sistema de revestimento de tubulações petrolíferas possui tipicamente 5 a 7 camadas, incluindo diversos materiais dispostos em camadas e produzindo um efeito sinérgico (Figura 3.4).

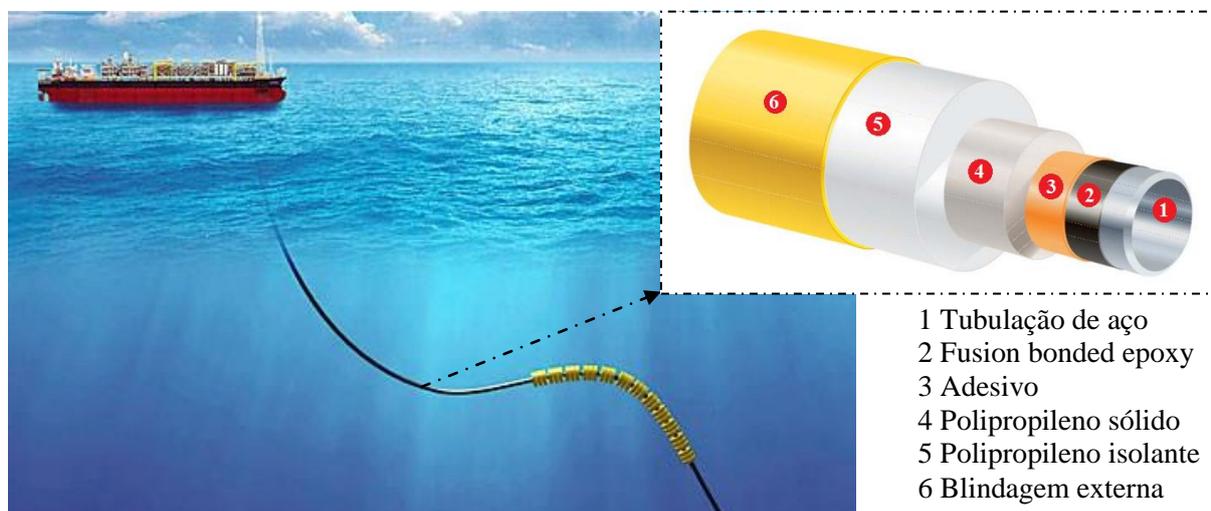


Figura 3.4. Exemplo de sistema de revestimento de tubos de aço destinados à extração de petróleo em *offshores* [Adaptado de http://www.brederoshaw.com/non_html/pds/BrederoShaw_PDS_Thermotite.pdf].

O revestimento externo, constituído de polipropileno, fornece resistência ao impacto e previne o ingresso de água para as camadas internas. As camadas internas de polipropileno, em formato de espuma (também chamada de espuma sintática), atuam como barreiras térmicas. A

camada de adesivo, geralmente de polipropileno, promove a aderência entre o *primer* de *fusion bonded epoxy* e as camadas posteriores do revestimento. A camada interna de *Fusion Bonded Epoxy* forma uma barreira contra a corrosão da tubulação de aço impedindo o seu contato com agentes agressivos como a água e o oxigênio. A quantidade de camadas do sistema de revestimento depende da profundidade marinha na qual o sistema será utilizado: quanto mais profunda, mais camadas de espuma polipropileno. A Tabela 3.2 apresenta a composição e as propriedades de um sistema de revestimento composto por cinco camadas, seguindo sua ordem de aplicação.

Tabela 3.2. Composição química e propriedades mecânicas e térmicas dos componentes de um sistema de revestimento, para tubulação de extração de petróleo em offshores, constituído por cinco camadas [GUPTA e SHUNMUGASAMY, 2011; LEFEBVRE *et al.*, 2009; BOUCHONNEAU *et al.*, 2010; www2.dupont.com].

Material	Espessura (mm)	Condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ^a	Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Módulo de elasticidade (GPa) ^a	Coefficiente de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) ^b
Tubo de aço	18,26	45	7850	218	1×10^{-5}
Diglicidil éter de bisfenol A + aditivos (óxido de ferro, dióxido de titânio)	0,25	0,3	1200	3	$5,3 \times 10^{-5}$
Polipropileno ou blenda de poliolefina modificada por anidrido maleico	0,25	0,22	900	1,3	$1,6 \times 10^{-4}$
Polipropileno	3	0,22	900	1,3	$1,6 \times 10^{-4}$
Polipropileno, epóxi, vinil éster ou bismaleimida + reforço de microesferas de vidro	55	$0,165 + 10^{-4}\cdot\text{T}^{\text{c}}$	640	$-0,94 \times 10^{-3}\cdot\text{T} + 1,1$	5×10^{-4}
Polipropileno	2,5	0,22	900	1,3	$1,6 \times 10^{-4}$

^a Na temperatura de 20 °C.

^b Na faixa de temperatura entre 0 °C e 100 °C.

^c T é a temperatura.

A Figura 3.5 ilustra um processo típico de aplicação do sistema de revestimento em tubulações de aço.

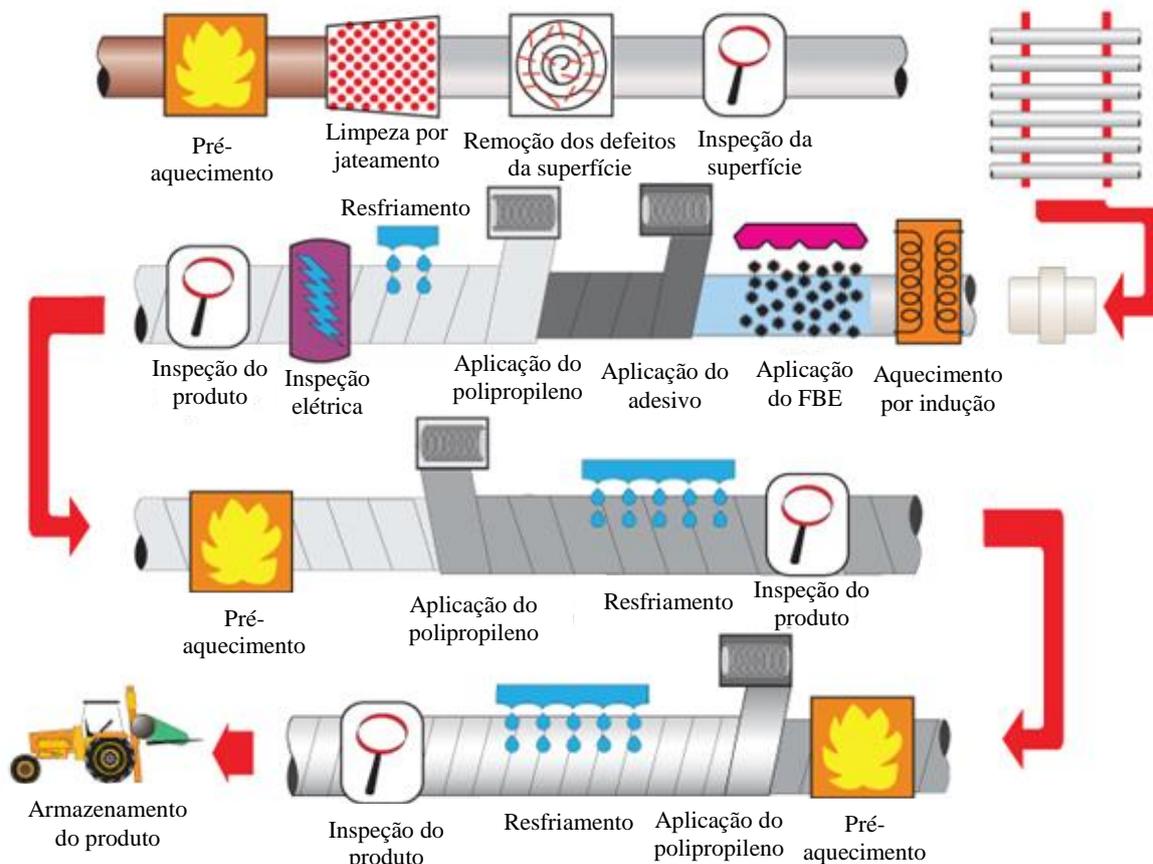


Figura 3.5. Processo de deposição do sistema de revestimento em tubulações destinadas à extração de petróleo [http://www.brederoshaw.com/solutions/offshore/cca_side_wrap.html].

No processo de deposição do sistema revestimento, o tubo é transportado helicoidalmente durante o processo de aplicação. O FBE é aplicado por deposição por pulverização no tubo limpo e aquecido. O polipropileno embrulha o tubo que é constantemente aquecido.

3.5. Noções sobre revestimento epóxi

3.5.1. Visão Geral

Revestimentos epóxi são adesivos estruturais particularmente úteis porque eles possuem boas propriedades mecânicas, baixo encolhimento após a cura, uma boa adesão a muitos substratos, e boa resistência à delaminação catódica [KHOEE e HASSANI, 2010].

um mecanismo observado *in situ*, por meio de análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A Figura 3.10 apresenta este mecanismo e, por simplificação do esquema, apenas a adição de um anel de oxirano ao nitrogênio foi considerada, as ligações adicionais foram denotas por linhas tracejadas.

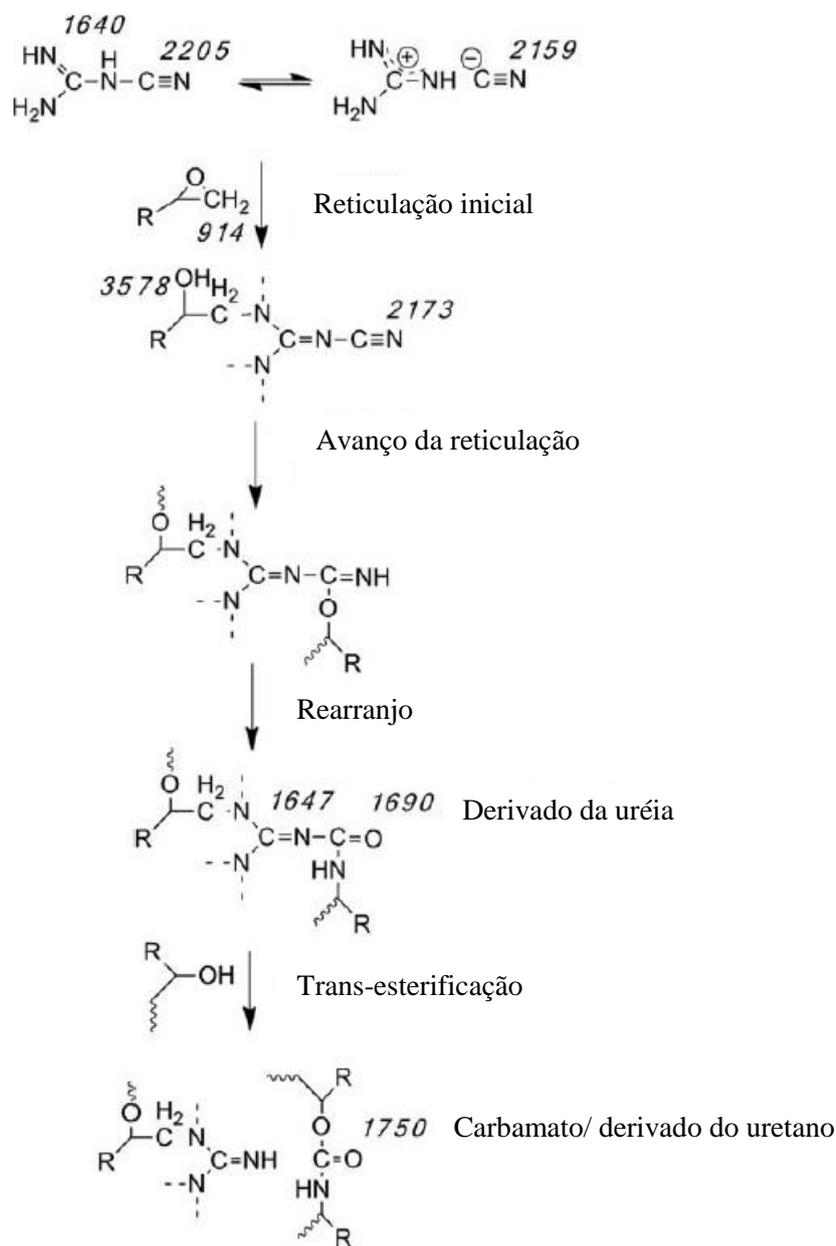


Figura 3.10. Principais rotas de cura do sistema DGEBA/DCD [BRAUN *et al.*, 2014].

Primeiramente, o anel de oxirano reage com as aminas primárias do agente de cura (reticulação inicial). Após o consumo de todas as aminas primárias e aminas secundárias, os grupos hidroxila formados reagem mais ainda com os anéis de oxirano. Este processo termina

quando todos os anéis de oxirano são consumidos. Através dessas reações cada anel de oxirano forma um ponto de reticulação. Posteriormente, as cadeias são reticuladas mais ainda por reação dos grupos hidroxila com grupos nitrila (avanço da reticulação). Compostos derivados de ureia são formados, o que resulta em uma maior reticulação em adição à reticulação proveniente da reação do anel de oxirano. Esta é a densidade máxima de reticulação cruzada. Em temperaturas acima de 200 °C, as carbonilas de ureia diminuem e as carbonilas de carbamato são formadas. Esta substituição de nitrogênio por oxigênio no átomo de carbono central dos derivados da ureia pode ocorrer através de reação de transesterificação do grupo hidroxila. Finalmente, a transesterificação resulta numa cisão de ligação da rede reticulada obtendo-se uma menor densidade de rede [BRAUN *et al.*, 2014]. Desse modo, no caso da DCD não há necessidade de proporções estequiométricas estritas entre o agente de cura e o DGEBA para se obter a formação de uma infinidade de ligações cruzadas [SPYROU, 2012].

3.5.3. Tintas à base de epóxi em pó - *epoxy powder coatings*

A tecnologia de tinta em pó já existe há muitos anos, mas tem experimentado um ressurgimento do interesse, tendo em conta as preocupações ambientais atuais. Estas pinturas não utilizam compostos orgânicos voláteis, tais como solventes. É basicamente um processo de acabamento seco que se tornou extremamente popular desde a sua introdução na América do Norte há mais de 40 anos atrás. Representando mais de 15% do total do mercado de acabamento industrial, é usado em uma ampla gama de produtos. Os revestimentos em pó são usados principalmente em substratos de metal. No entanto, as novas tecnologias permitem a aplicação em outros suportes tais como vidro, madeira, etc [DIODJO, 2014].

Os revestimentos são baseados em sistemas de resina de polímero, combinados com agentes de cura e aditivos. As tintas em pó são produzidas em vários passos. Primeiramente as matérias primas (resina, endurecedor, aditivos) são pesadas e, em seguida, passam por um processo de pré-mistura. Posteriormente, o material passa por uma extrusora com temperatura controlada, onde é possível a homogeneização do sistema. Ao fim deste processo, o material é resfriado. O resfriamento é seguido de granulação por moagem até a granulometria desejada, passando por um sistema de classificação do pó obtido, com recirculação do produto sobredimensionado de volta para o moinho. A última etapa é constituída da embalagem do produto obtido (Figura 3.11) [DIODJO, 2014; SPYROU, 2012].

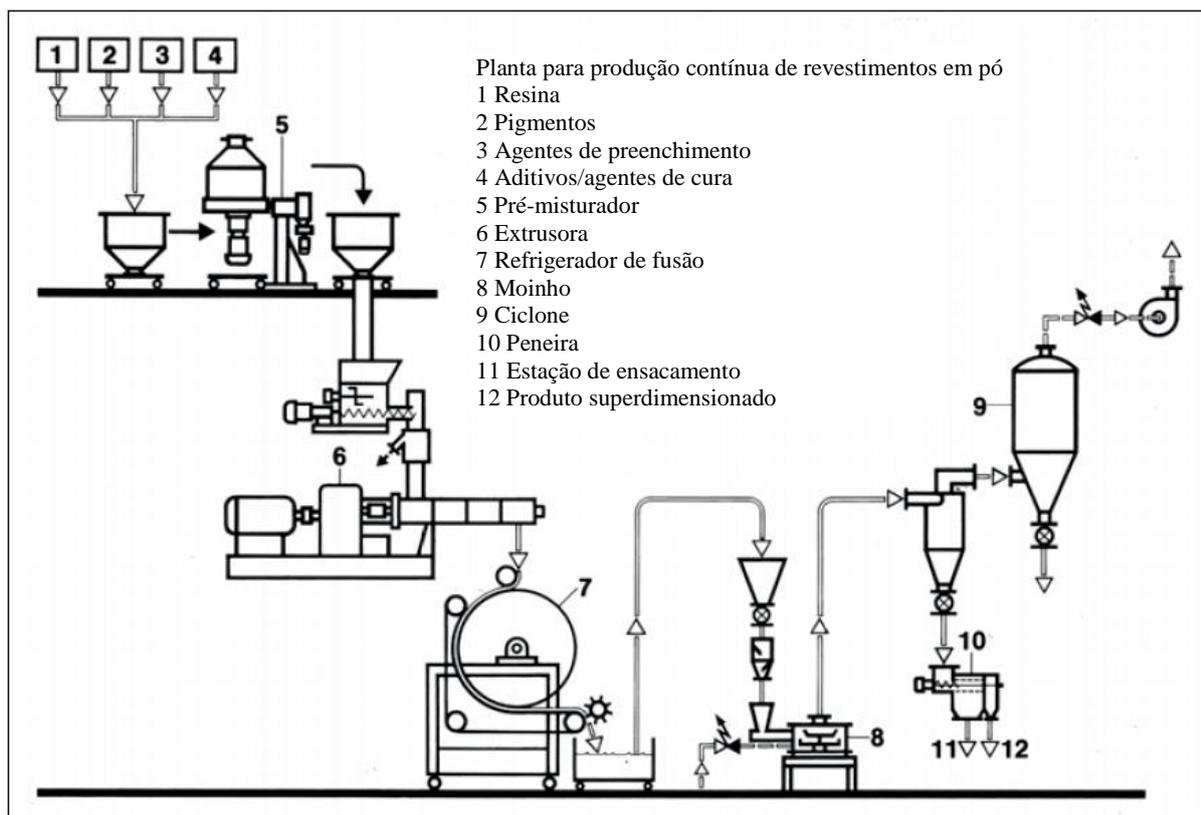


Figura 3.11. Processo contínuo de fabricação de tintas em pó [SPYROU, 2012].

O processo pode ser contínuo ou descontínuo, que é muito comum no caso de plantas de produção pequenas. Contudo, para plantas com elevada capacidade de produção, os processos individuais são usualmente integrados em uma forma contínua de produção.

3.5.4. Aditivos

Ao monômero e ao agente de cura são geralmente adicionados aditivos. Estes desenvolvem um importante papel na formulação dos revestimentos epóxi em pó. Segundo relatado por SPYROU (2012), um aditivo “ideal” deve ter as seguintes características:

- ser sólido, de preferência, um pó fino com uma T_g maior que $50\text{ }^\circ\text{C}$;
- ser quimicamente não-reativo com o monômero e o agente de cura;
- ser específico em sua função;
- ser efetivo quando adicionado em poucas quantidade.

Porém, vários aditivos usuais são líquidos e difíceis de serem incorporados.

Os aditivos compreendem os controladores de viscosidade, os desgaseificadores, os absorvedores de luz ultravioleta, os estabilizadores fotoquímicos, os antioxidantes, os

auxiliares de dispersão de pigmentos, os antiestáticos e controladores de carga, os catalisadores, os pigmentos, os agentes de preenchimento, entre outros [SPYROU, 2012].

Os aceleradores são utilizados para acelerar a reação de polimerização em temperaturas mais baixas, diminuindo a energia de ativação do processo. Agentes plastificantes também são aditivos utilizados para reduzir a rigidez da matriz, sendo o polibutadieno frequentemente utilizado. As cargas, basicamente compostos minerais, são adicionadas com o intuito de reduzir o custo do material, ajustar suas propriedades adesivas, químicas, elétricas e mecânicas. Para as pinturas epóxi em pó, as cargas mais utilizadas são as de silicato, sulfato de bário, dióxido de titânio, wollastonita, talco, alumina, mica e outros óxidos metálicos. Estes possuem várias formas particuladas (esféricas ou lamelares), geralmente representam 30% em massa da quantidade total de material e apresentam diâmetro médio de 15 μm [DIODJO, 2014; LEE e NEVILLE, 1982; SPYROU, 2012].

A sílica é muito utilizada, pois sua incorporação contribui na melhoria das propriedades elétricas, resistência ao ingresso de umidade, aumento da temperatura de transição vítrea, do aumento do módulo de Young e da resistência à compressão. O dióxido de titânio é um pigmento branco que funciona como uma barreira anti-aios ultravioleta e melhora a resistência química ao envelhecimento. Confere também resistência ao calor. A wollastonita confere estabilidade dimensional, isolamento térmico e elétrico. O sulfato de bário pode aumentar a densidade, bem como a resistência à compressão. Ele também tem a capacidade de melhorar a trabalhabilidade, resistência química ou a resistência à abrasão. O talco é utilizado para melhorar a proteção contra a corrosão, e oferecer à matriz resistência química, estabilidade térmica até 300 °C, resistência ao choque térmico e resistência à água. A alumina fornece dureza e resistência ao desgaste. A mica melhora as propriedades elétricas e térmicas da matriz, e a sua resistência aos ácidos e bases. Ela também ajuda a reduzir o consumo de água. Os óxidos metálicos são especialmente utilizados devido ao seu poder de coloração [DIODJO, 2014].

3.5.5. *Fusion bonded epoxy coatings*

O *fusion bonded epoxy coating* é utilizado como promotor interfacial de aderência para aplicação de revestimentos isolantes térmicos, tais como espumas sintáticas, em substratos metálicos. Seu uso possibilita uma maior adesão do sistema de revestimento ao substrato, impedindo o contato de soluções aquosas com o suporte e atuando como revestimento anti-corrosivo. Além disso, este tipo de revestimento pode funcionar como um reservatório de

inibidores de corrosão fornecendo resistência ao ataque por espécies agressivas tal como ânions cloreto.

O FBE, um acrônimo derivado da palavra inglês "fusion bonded epoxy" foi introduzido como revestimento de proteção de tubulações de petróleo ou gás no início dos anos 60 [ZHOU *et al.*, 2007]. Estes são termofixos que curam a altas temperaturas e são aplicados por deposição eletrostática do pó sobre um substrato de aço pré-aquecido entre 180 °C e 240 °C (Figura 3.12). Esse método de aplicação utiliza uma pistola de pulverização, onde se aplica uma carga eletrostática às partículas de pó, os quais são então atraídos para a peça ligada ao fio terra. Em seguida o sistema é resfriado em um banho. Para este tipo de aplicação, as tintas em pó são formuladas para reticular em uma janela de tempo bem determinada (<1 min) [DIODJO, 2014; NIU e CHENG, 2008].

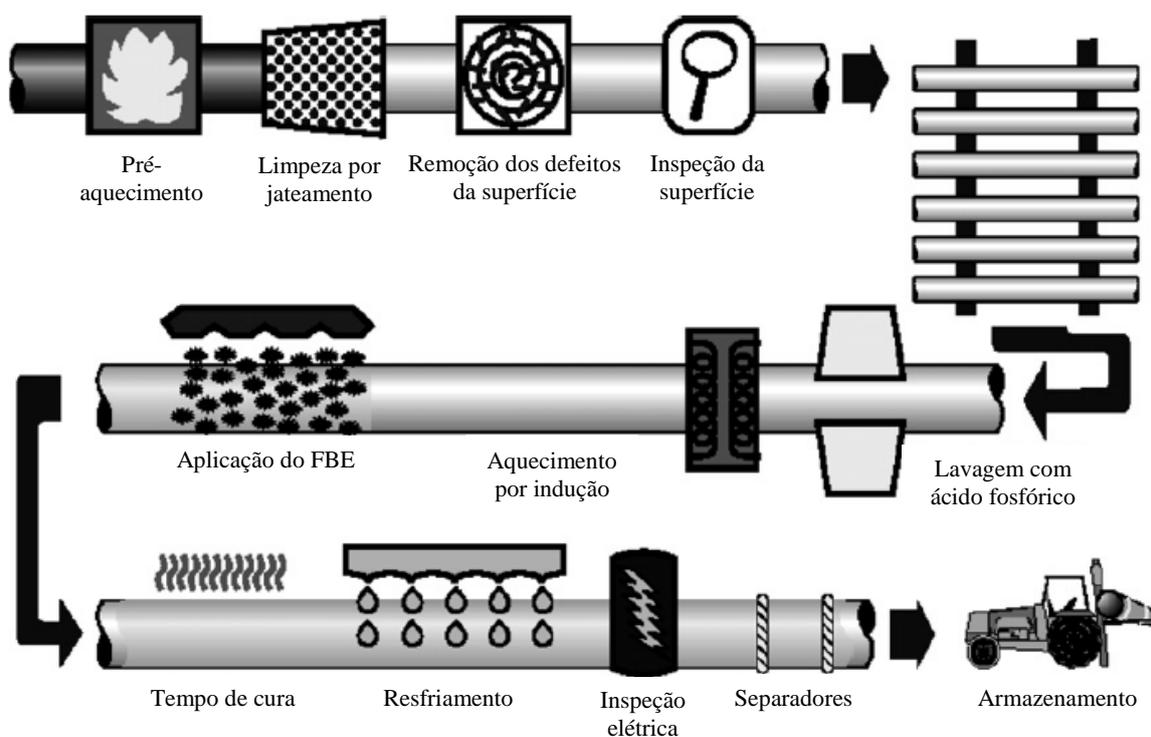


Figura 3.12. Sistema industrial de deposição do FBE [NIU e CHENG, 2008].

Os requerimentos necessários para esses revestimentos aplicados em oleodutos marinhos têm sido estipulados pela *Canadian Standards Association* (CSA). Tal associação vem desenvolvendo normas que envolvem qualificação, aplicação, inspeção e teste de *fusion bonded epoxy coatings* aplicados a tubulações de aço destinadas à indústria de petróleo. A Tabela 3.3 descreve alguns parâmetros envolvendo o teste laboratorial de materiais utilizados

como FBE, tanto no formato em pó como em filme revestindo suporte de aço, estabelecidos pela CSA.

Tabela 3.3. Parâmetros e valores típicos envolvendo teste laboratorial de FBE estipulado pela CSA Z245.20 SERIES-10 [CSA Z245.20 SERIES-10].

Material	Parâmetro	Valor
Aço	Rugosidade, Rz	40 a 110 μm
Revestimento Epóxi	Temperatura de cura e de aplicação	máximo 275 °C
Revestimento epóxi	Espessura	350 \pm 50 μm (sistema monocamada) 250 μm (sistema multicamada)
Epóxi em pó	Tamanho de partícula	máximo 3% do pó retido em peneira de 150 mesh máximo 0,2% do pó retido em peneira de 250 mesh
Epóxi em pó	Conteúdo de umidade	máximo 0,6% (teste de perda de massa)

3.5.6. Desvantagens relacionadas ao uso de revestimentos epoxídicos

Revestimentos epóxi podem passar por processos de degradação química, física e térmica, combinados ou não. Este processo altera as propriedades mecânicas do material e limita seu uso.

Fusion bonded epoxy coatings (FBE) são largamente utilizados em ambientes marinhos para a proteção de oleodutos contra a corrosão [BRYLEE e RIGOBERTO, 2015]. Esta proteção é comumente suplementada pela utilização de proteção catódica por corrente impressa na tubulação. Desse modo, a estrutura metálica passa a atuar como sítio catódico de uma célula eletroquímica. Porém, a proteção catódica pode apresentar alguns problemas durante o seu tempo de atuação. O mais comum é a delaminação catódica do revestimento aderido à estrutura protegida (catodo) devido ao ingresso de agentes corrosivos e à formação de produtos alcalinos abaixo deste. A delaminação pode ser intensificada pelo aumento da concentração dos íons alcalinos, aumento da temperatura e pelo aumento da polarização catódica. Além disso, o grau de delaminação é também dependente do tipo de revestimento [BAECKMANN *et al.*, 1997; SPEIGHT, 2004].

Um processo muito comum de degradação química de materiais epoxídicos, em especial, do FBE, é o seu envelhecimento em meio aquoso [LEGGHE *et al.*, 2009]. A degradação de revestimentos orgânicos depende de vários fatores, mas a permeação da água é o que apresenta um papel mais importante. Tentativas de reduzir o ingresso de água no revestimento

epóxi têm sido feitas nas últimas décadas. Por exemplo, vários pigmentos tais como óxido de ferro e dióxido de titânio tem sido misturados nestes revestimentos. Tais aditivos diminuem a permeabilidade por aumento do comprimento do caminho percorrido pela água e oxigênio [JI *et al.*, 2006]. Soluções que envolvem a incorporação de nanoreforços também têm sido relatadas [RAMEZANZADEH e ATTAR, 2013].

Segundo KHOEE e HASSANI (2010), em várias aplicações os revestimentos epoxídicos possuem uma grande desvantagem: são bastante quebradiços com baixa resistência à propagação de trincas e possuem baixa resistência ao impacto, isto é, possuem baixa tenacidade. A baixa tenacidade é crítica principalmente quando o material apresenta temperatura de transição vítrea da ordem de uma centena, caso em que se torna mais quebradiço ainda. Tal desvantagem favorece o aparecimento de defeitos localizados no revestimento prejudicando sua resistência mecânica. Esses defeitos podem também agir como caminhos preferenciais acelerando o ingresso da água, oxigênio e espécies agressivas para a interface aço/revestimento [SHI *et al.*, 2009].

A maioria dos FBE usados para revestir tubulações possui Tg abaixo de 110 °C. Quando o revestimento é submetido a temperaturas de serviço acima da sua Tg, suas propriedades mecânicas, tais como, força de coesão, penetração e resistência ao impacto são frequentemente reduzidas. Quando as propriedades mecânicas do revestimento são reduzidas, o movimento de expansão térmica da tubulação pode causar destacamento do revestimento. Assim, esse problema tem solicitado o desenvolvimento de produtos com elevada Tg para uso em altas temperaturas de serviço sem comprometer suas propriedades mecânicas. Segundo ZHOU *et al.* (2007), enquanto tecnologias atuais podem produzir FBE com elevadas temperaturas de transição vítrea aumentando a densidade de reticulação com o uso de resinas polifuncionais ou endurecedores, tais revestimentos não oferecem o nível de tenacidade e adesão ao aço requeridos para uma indústria de oleodutos.

3.6. Interface epóxi/aço

3.6.1. Terminologia: adesão/aderência

Adesão e aderência são termos interligados e comumente utilizados para se referir à interface revestimento/suporte sólido. Desse modo é conveniente distinguir estas expressões. Adesão é definida como todos os fenômenos químicos e físicos que ocorrem quando duas superfícies são postas em contato, criando assim a interface. Aderência é definida como a força inerente ao sistema que deve ser vencida de forma a causar a ruptura da interface. A aderência pode

ser medida utilizando-se testes mecânicos que tem por objetivo promover a fratura na interface entre dois materiais [BRACCINI e DUPEUX, 2012].

Segundo SEKULIC e CURNIER (2010), na mecânica de contato e tribologia, a adesão é a resistência normal à separação imposta por dois materiais em contato por meio de uma interface. A aderência é o resultado de um ensaio de separação dos materiais. Esta caracteriza mais especificamente a resistência de ruptura do conjunto. A Figura 3.13 ilustra os termos descritos.

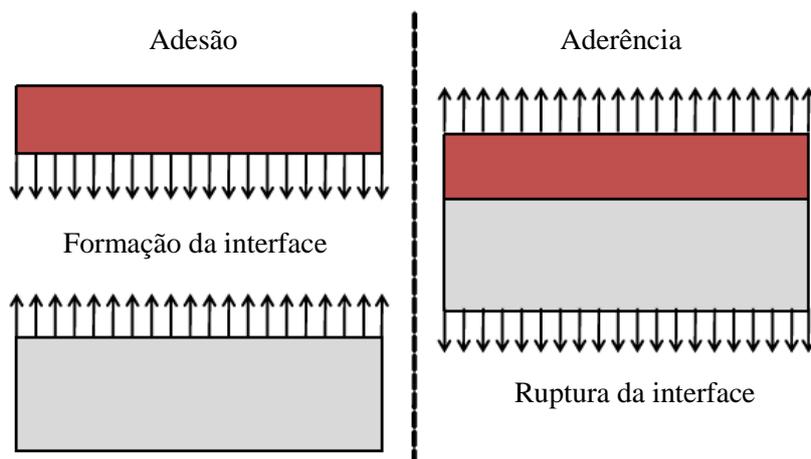


Figura 3.13. Distinção entre adesão e aderência [Adaptado de DIODJO, 2014].

3.6.2. Noções de interface

O conceito de interface baseia-se na existência de uma zona de transição mais ou menos espessa e que possui estrutura e propriedades diferentes dos materiais em contato (Figura 3.14).

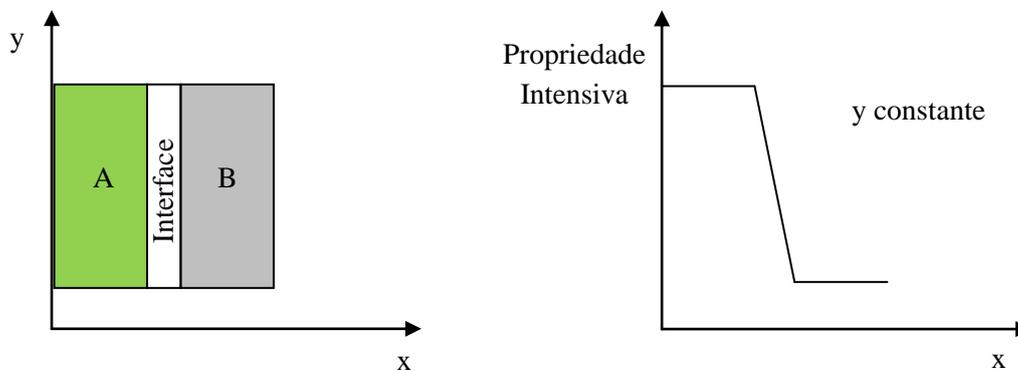


Figura 3.14. Esquema representativo de uma interface.

Os mecanismos para a formação de uma interface são muitos e variados e dependem da natureza dos materiais colocados em contato. As propriedades da interface condicionam o comportamento do sistema, em particular, a durabilidade da junção.

Combinações de umidade e temperatura são os principais fatores responsáveis pela perda de adesão da interface epóxi/aço. Quando a interface é rompida, dois mecanismos são passíveis de ocorrência: ruptura adesiva e ruptura coesiva (Figura 3.15). A ruptura adesiva ocorre quando a ruptura ocorre na região entre o adesivo e o substrato. A ruptura é coesiva quando as duas superfícies geradas contêm o material adesivo.

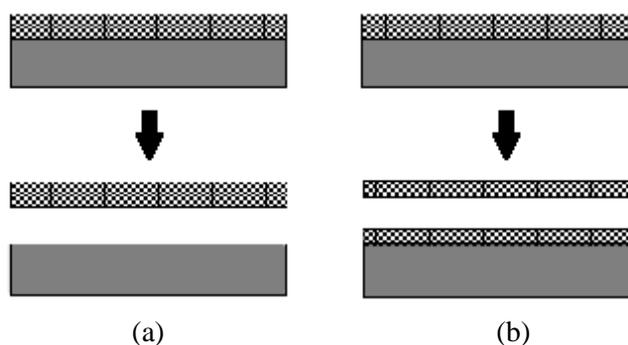


Figura 3.15. Ilustração do mecanismo de (a) ruptura adesiva, (b) ruptura coesiva.

Desse modo, virtualmente, a composição química das duas superfícies geradas na fratura adesiva deve ser diferente; no caso da fratura coesiva, a composição química das duas superfícies geradas deve ser igual. As rupturas frequentemente envolvem uma mistura desses dois modos de fratura, sendo assim descrita em termos de porcentagem de fratura adesiva e coesiva. A ruptura coesiva no adesivo ou no substrato é o tipo de fratura ideal, pois este tipo de fratura fornece a máxima força que a junção de dois materiais pode ter.

É de extrema importância determinar o modo exato de ruptura de uma junção quando o problema ocorre. A determinação do modo de ruptura permite selecionar a melhor ação corretiva, economizando tempo e dinheiro [EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

3.6.3. Teorias da adesão

Para o sistema adesivo ser eficiente, é necessário obter um nível ótimo de adesão. Esta condição implica uma compreensão do mecanismo que envolve o fenômeno de adesão, não havendo uma única forma de explicar satisfatoriamente a diversidade de situações. Segundo MANSUR (2001), adesão é a condição nas quais duas superfícies são mantidas unidas por

forças de atração ou ancoramento mecânico. Desse modo, é um fenômeno de interface onde as forças podem ser secundárias, eletrostáticas ou covalentes. Ela é resultado de vários fatores como formação de ligações químicas na superfície, área efetiva de contato entre as camadas, à presença de reações interfaciais, propriedades físicas e químicas do material interfacial, atuação de mecanismos de degradação do filme, limpeza do substrato, dentre outros [MANSUR, 2001]. De acordo com EBNESAJJAD e LANDROCK (2008), várias teorias podem explicar os mecanismos de adesão, conforme ilustrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Mecanismos de adesão [EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

MECANISMO TRADICIONAL	MECANISMO RECENTE	ESCALA DE AÇÃO
Ancoramento mecânico	Ancoramento mecânico	Microscópica
Eletrostática	Eletrostática	Microscópica
Difusão	Difusão	Molecular
Adsorção/reação superficial	Molhabilidade	Molecular
	Camada limite fraca	Molecular
	Ligação química	Atômica

De acordo com o mecanismo de ancoragem mecânica, a adesão ocorre por penetração do adesivo nos poros, cavidades e em outras irregularidades superficiais do substrato. É relacionada à rugosidade do substrato que, quando aumentada, aumenta a área interfacial e a adesão do revestimento ao substrato (Figura 3.16).

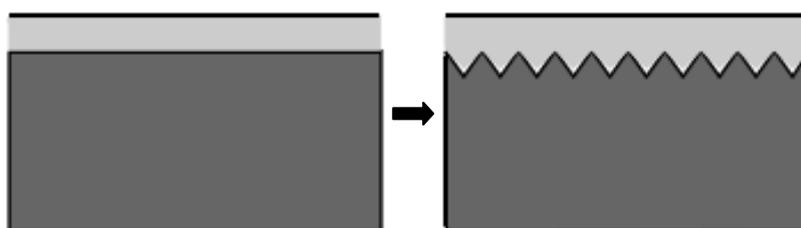


Figura 3.16. Representação esquemática do aumento da área interfacial com a promoção da ancoragem mecânica do revestimento ao substrato.

Desse modo, os adesivos formam ligações muito mais fortes em superfícies que passaram por processo de abrasão, do que em superfície lisas. A ancoragem mecânica é um componente

presente nos mecanismos globais de adesão, mas não pode ser considerada como um mecanismo universal, porque ela não leva em conta os fenômenos que ocorrem ao nível molecular na interface revestimento/substrato, nem explica os bons níveis de aderência que podem ser obtidos em superfícies com rugosidade muito pequena [EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

O mecanismo eletrostático propõe que a adesão acontece devido a efeitos eletrostáticos entre o adesivo e o substrato. Uma transferência de elétrons é supostamente realizada entre os dois devido a estruturas de bandas eletrônicas diferentes. Forças eletrostáticas em forma de uma dupla camada elétrica (de sinais opostos) são então formadas na interface (Figura 3.17). Desse modo, estas forças explicam a resistência à separação do sistema. Esta teoria ganha força pela observação de que descargas elétricas têm sido notadas quando um adesivo é destacado de um substrato [EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

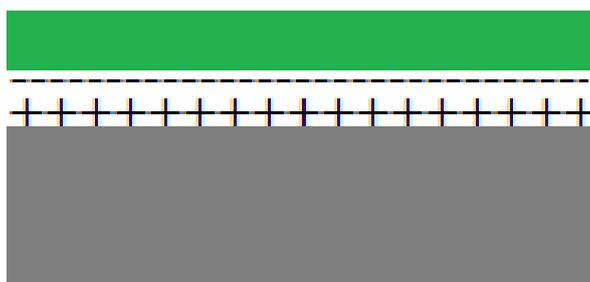


Figura 3.17. Interações eletrostáticas entre adesivo e o substrato.

O sistema adesivo/substrato é considerado como um capacitor formado pelos dois planos de camadas elétricas em contato com as duas superfícies. Ligações do tipo ácido-base de acordo com Bronsted e Lewis envolvem forças eletrostáticas, onde há a transferência de elétrons entre um ácido – receptor de elétrons – e uma base – doadora de elétrons. Assim, o ácido pode ser um hidróxido do metal, enquanto que a base pode ser uma função amina do revestimento [DIODJO, 2014].

O mecanismo da difusão sugere que a adesão é desenvolvida através da interdifusão das moléculas entre o adesivo e o substrato. Esta teoria é primariamente aplicada quando ambos adesivo e suporte são polímeros com moléculas com cadeias relativamente longas e capazes de se movimentarem (Figura 3.18). A natureza dos materiais e as condições de ligação irão influenciar a extensão da difusão. A camada de difusão interfacial tem a espessura típica na faixa de 1-100 nm. Nenhuma concentração de tensão está presente na interface porque nenhuma descontinuidade nas propriedades físicas é evidente. A adesão pode ser maximizada

quando os parâmetros de solubilidade são combinados entre o adesivo e o suporte [EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

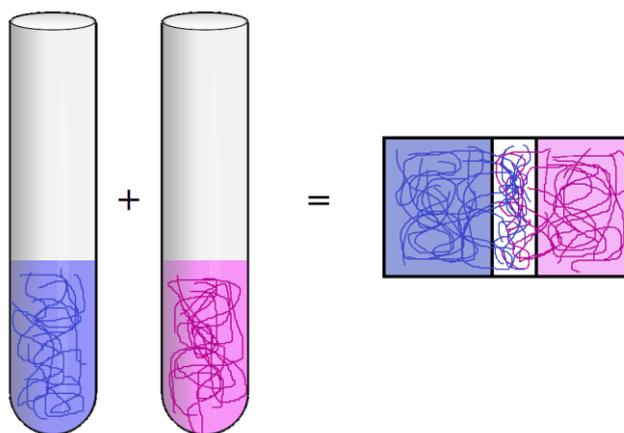


Figura 3.18. Representação esquemática da interdifusão entre cadeias de dois polímeros em contato.

O mecanismo da molhabilidade resulta do contato molecular entre dois materiais e das forças superficiais que são desenvolvidas. O primeiro passo na formação da ligação é o desenvolvimento de forças interfaciais entre o adesivo e o substrato. O processo de estabelecimento contínuo do contato entre o adesivo e o substrato é chamado de molhagem. Para um adesivo molhar uma superfície, o adesivo deve ter uma tensão superficial menor que a tensão superficial crítica do sólido. A Figura 3.19 ilustra a molhagem completa e incompleta de um adesivo espalhando-se por uma superfície [EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

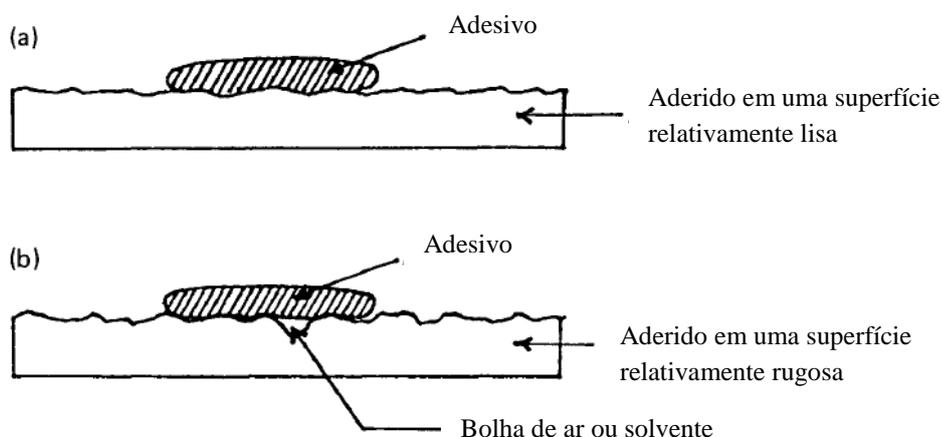


Figura 3.19. Esquema de molhabilidade de um revestimento: (a) com bom escoamento sobre a superfície do suporte, (b) com escoamento ruim sobre a superfície do suporte [EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

Boa molhabilidade é resultado do escoamento do adesivo para dentro de vales e imperfeições na superfície do substrato. Molhabilidade reduzida ocorre quando o adesivo forma pontes acima dos vales e resulta na redução da superfície de contato entre o adesivo e o aderente, resultando em defeitos na interface e uma menor resistência da junção. Molhabilidade completa resulta em elevadas forças de adesão [EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

O mecanismo da camada limite fraca afirma que o rompimento da ligação entre revestimento e substrato é causado ou por ruptura coesiva ou por enfraquecimento da camada limite. Camadas limites fracas podem ser originadas do aderente, do ambiente ou de uma combinação desses fatores. Camadas limites fracas também podem ocorrer se impurezas concentrarem-se na superfície de ligação ou haver formação de bolhas durante a formação da interface.

No mecanismo de adesão química, esta ocorre através de ligações químicas entre o revestimento e o substrato. A Tabela 3.5 lista exemplos de forças que podem atuar na interface e suas magnitudes.

Tabela 3.5. Energias associadas às ligações primárias e secundárias [DIODJO, 2014, EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

Tipo de ligação		Exemplo	Energia associada (kJ/mol)
Ligações primárias	Covalente	C-C	150-950
	Iônica	Na ⁺ Cl ⁻	400-800
	Metálica	Fe-Fe	100-400
Ligações secundárias	Ligações de Van der Waals	CH ₄ ...CH ₄	2-15
	Ligações de hidrogênio	H ₂ O...H ₂ O	10-40
	Dipolo-dipolo	CF ₃ H...CF ₃ H	2

Como pode ser observado, as ligações primárias são mais fortes que as ligações secundárias. De um modo geral, existem 4 tipos de interações presentes durante a formação de uma interface: ligações covalentes, ligações de hidrogênio, ligações de Van der Waals e interações ácido-base. A natureza exata das interações para um dado adesivo e substrato depende da composição química na interface. As ligações covalentes, por exemplo, são frequentes quando

são utilizados revestimentos contendo grupos polares, como os ácidos carboxílicos. Este tipo de interação pode receber a contribuição da ancoragem mecânica, da difusão, ou de mecanismos eletrostáticos [EBNESAJJAD e LANDROCK, 2008].

3.6.4. Adesão de revestimentos epóxi a suportes metálicos

De modo a oferecer uma boa proteção contra a corrosão, uma boa adesão do revestimento ao suporte metálico é necessária. Materiais epoxídicos têm seu uso consagrado para este propósito, porém, tem sido observado que a presença de água na interface pode provocar perda de adesão, principalmente em temperaturas elevadas [LEGGHE *et al.*, 2009].

A corrosão causada pela difusão da água através do revestimento que protege tubulações é um problema generalizado em toda a indústria de Petróleo e Gás, sendo uma causa importante de falha da tubulação, o que pode ter consequências desastrosas. Uma vez que a água e o oxigênio dissolvido nesta penetram no revestimento, podem atingir a superfície da tubulação permanecendo retidos na superfície desta. Assim, aliados à alta temperatura do tubo, haverá um aumento da taxa de corrosão desse material [JONES *et al.*, 2012].

A detecção de água no interior da camada de isolamento seria um aviso precoce de potenciais áreas do gasoduto com risco de ocorrer corrosão. Um dos métodos que podem ser utilizados para detectar a difusão da água é o uso de sensores baseados na propagação de microondas. Quando há presença de água no interior do revestimento, há uma descontinuidade de impedância no caminho dessas microondas, provocando reflexões do sinal e permitindo a detecção e posicionamento de manchas de água. Outro método que pode ser aliado ao detector, seria a fabricação de um revestimento translúcido que permitisse a inspeção visual desta tubulação, possibilitando a identificação de possíveis focos de corrosão e evitando a remoção desnecessária do revestimento à procura desses focos. Pode-se atuar de forma mais preventiva ainda, sintetizando-se revestimentos extremamente hidrofóbicos e aderentes evitando o contato da parede do tubo com a umidade [JONES *et al.*, 2012].

A difusão da água através do revestimento depende de vários fatores como temperatura, composição da resina, agente de cura, presença de reforços, etc. O aumento da temperatura eleva o coeficiente de difusão da água no meio em questão. A introdução de grupos polares no revestimento aumenta a difusão e a afinidade pela água. A presença de reforços afeta de várias maneiras a resposta do revestimento frente à presença de água como, por exemplo, pelo aumento do caminho a ser percorrido por esta até atingir a interface. Desse modo, vários modelos de difusão podem ser aplicados de modo a explicar o fenômeno de ingresso de água através do revestimento [LEGGHE *et al.*, 2009].

Diversas teorias podem explicar a adesão de revestimentos epoxídicos a substratos metálicos. Em alguns casos especiais, há formação de ligações covalentes na interface, que podem ser bastante resistentes à água se forem ligações estáveis contra a hidrólise, promovendo boa adesão em ambientes úmidos. Quando nenhum tratamento químico é aplicado ao aço, poucas ligações covalentes podem ser formadas entre o revestimento de epóxi e o aço. Considerando-se a rugosidade do substrato, a adesão pode ser explicada pelo mecanismo de ancoramento mecânico do revestimento ao longo das asperezas do substrato. Este tipo de adesão não é realmente sensível à presença de água, a não ser que haja plastificação do revestimento, modificando suas propriedades mecânicas.

A resina epóxi, por apresentar grupos hidroxila e éter, favorece uma forte atração com os óxidos da superfície do metal. Além disso, átomos de hidrogênio ativos na superfície do aço e os grupos oxirano presentes no revestimento também podem contribuir para a adesão. Na presença de água e de óxidos presentes na superfície metálica formam grupos hidroxila. Desse modo, a superfície será capaz de interagir com os grupos polares da resina epóxi. Em termos de interações ácido-base, a resina epóxi apresenta caráter básico enquanto que os óxidos do aço apresentam caráter ácido. Estas interações são sensíveis à água, pois estas moléculas podem substituir as ligações interfaciais responsáveis pela adesão. Contudo, se a água é removida da interface, por secagem do revestimento, as ligações interfaciais podem ser parcialmente reestabelecidas, pois a presença de água pode modificar o arranjo molecular, criando espaços vazios entre os grupos químicos impossibilitando suas interações [LEGGHE *et al.*, 2009; DIODJO, 2014].

A formação de ligações primárias entre o substrato de metal e a resina epóxi é improvável, mas possível. BOULOURI *et al.* (1985) propôs um mecanismo de reação que consiste na eliminação de uma molécula água entre os grupos hidroxila presentes na superfície do metal e do epóxi. Algumas ligações primárias também podem se formar entre a superfície metálica e a epoxídica curada com dicianodiamida.

3.6.5. Tratamentos interfaciais com organosilanos para a melhoria das propriedades adesivas

Sempre que dois ou mais meios não se dissolvem um no outro, a interface se faz presente entre estes. Esta interface atua diretamente na compatibilidade entre esses materiais e, quanto mais estável é esta, mais forte tende a ser a ligação entre esses meios. Na área de materiais, os tratamentos interfaciais possibilitam a melhoria desta estabilidade de forma a obter uma melhoria das propriedades do material, de acordo com sua aplicação. Tratamentos baseados

em organosilanos são amplamente aplicados na área de compósitos e recobrimentos devido às várias vantagens como promoção de adesão entre materiais orgânicos e inorgânicos e baixo custo.

Os agentes organosilanos são utilizados de modo a prover uma ligação mais estável entre materiais inorgânicos e orgânicos, ou modificar a superfície de materiais. A ligação à fase orgânica é feita através de um grupo organofuncional característico do agente em questão que, no caso de funcionalização de superfícies, será também o responsável por suas propriedades (Figura 3.20) [XIE *et al.*, 2004; MANSUR *et al.*, 2005].

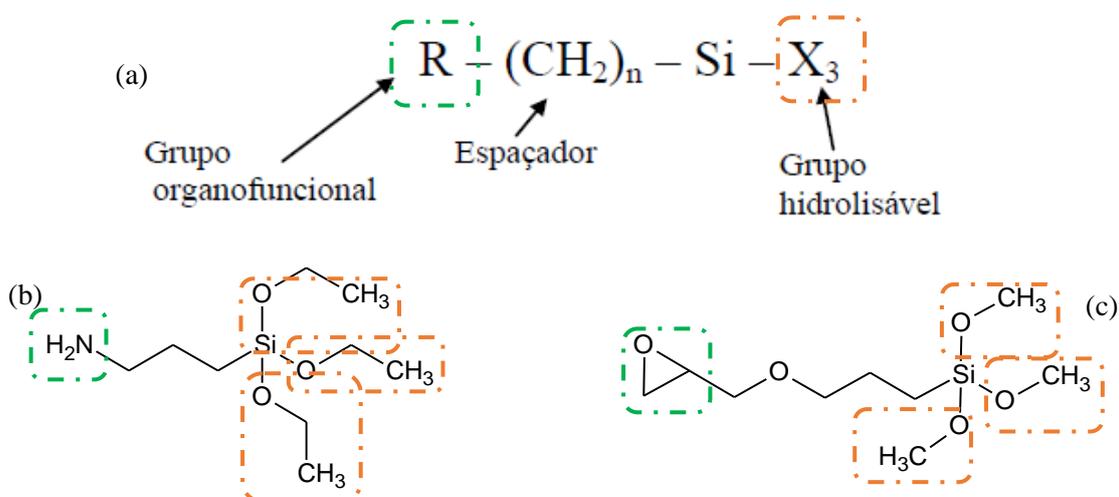


Figura 3.20. (a) Fórmula geral dos agentes silanos, (b) caso particular do 3-APTES, (c) caso particular do 3-GPTMS [Adaptado de KATHI *et al.*, 2009].

O uso de silanos com grupos funcionais amino e glicidóxi são potencialmente benéficos à interface aço/revestimento epóxi, pois estes possuem reatividade com os grupos oxirano, do pré-polímero, e amino, do agente de cura aminofuncional, respectivamente.

O acoplamento é maximizado quando os silanos reagem com a superfície do substrato e apresentam o número máximo de sítios com reatividade específica e acessível à matriz. Agentes de ligação silano contendo três grupos hidrolisáveis são usualmente o ponto de partida para a modificação do substrato inorgânico. Estes materiais tendem a depositar-se como filmes poliméricos, proporcionando um recobrimento efetivo e maximizando a exposição da funcionalidade orgânica.

Os fatores que influenciam na seleção do agente de ligação silano são:

- Concentração e tipos de grupos hidroxila na superfície do material inorgânico;
- Estabilidade hidrolítica da ligação entre o silano e a superfície do material inorgânico;

- Dimensões físicas do substrato inorgânico;
- Comprimento do ligante entre o átomo de silício e o grupo organofuncional.

Organosilanos são basicamente depositados em superfícies utilizando o processo de funcionalização por sol-gel [WANG e BIERWAGEN, 2009]. Existem diversas vantagens neste processo tais como:

- O processo sol-gel ocorre geralmente à baixa temperatura, frequentemente próxima à temperatura ambiente. Dessa forma a volatilização e a degradação das espécies presentes no meio reacional, tal como inibidores, são minimizadas;
- Desde que precursores líquidos são usados, é possível produzir filmes sem a necessidade de equipamentos ou fusão;
- Os filmes obtidos pelo processo sol-gel são formados com tecnologia “verde”: são usados componentes que não introduzem impurezas no produto final como substâncias não reagidas, sendo um método livre de desperdício e exclui o estágio de lavagem.

O processo sol-gel pode ser descrito como a criação de uma rede de óxido por reação de condensação progressiva de precursores moleculares em um meio líquido. Basicamente, existem dois meios de preparo de filmes pelo processo sol-gel: um método orgânico e um método inorgânico. O método inorgânico envolve a evolução da rede através da formação de uma suspensão coloidal (usualmente óxidos) e gelificação do sol (suspensão coloidal de partículas muito pequenas, 1-100 nm) para formar uma rede em fase líquida contínua. Mas o método mais largamente utilizado é a abordagem orgânica, que geralmente inicia com uma solução de metal monomérica ou precursores alcóxissilanos $M(OR)_n$ ou $R'_nSi(OR)_{4-n}$ em álcool ou outro solvente orgânico de baixo peso molecular. Aqui, M pode ser representado por Si, Ti, Zr, Al, F, etc; e R e R' são tipicamente um grupo alquil [WANG e BIERWAGEN, 2009].

Genericamente, a formação do sol-gel ocorre em quatro estágios [WANG e BIERWAGEN, 2009]: 1) Hidrólise; 2) Auto-condensação ou polimerização dos monômeros para formar cadeias e partículas; 3) Crescimento das partículas; e 4) aglomeração das estruturas poliméricas seguido da formação de redes que estendem através do meio líquido resultando em espessamento, que forma um gel. Na verdade, hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente uma vez que a reação de hidrólise seja iniciada. Conforme apresentado na Figura 3.21.

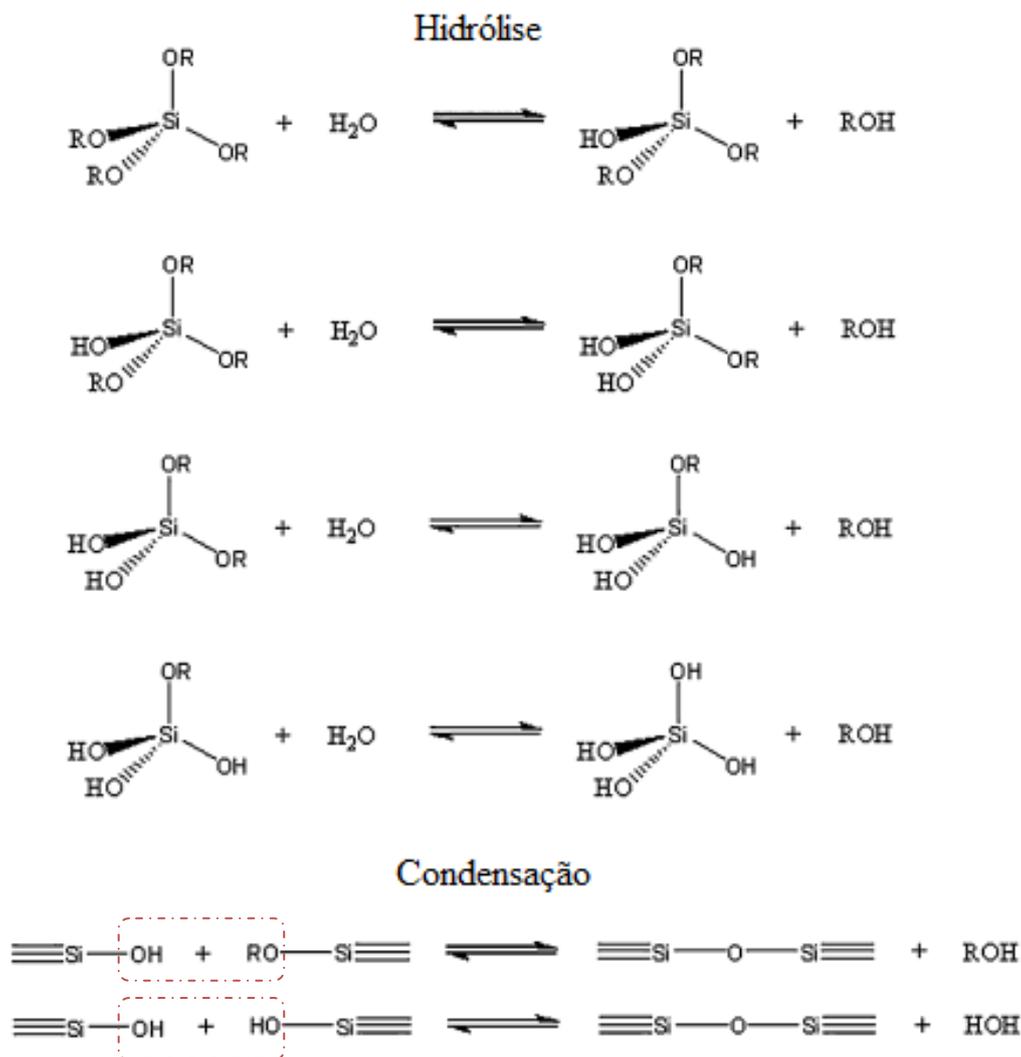


Figura 3.21. Hidrólise e condensação envolvida na rota sol-gel de materiais à base de silício [WANG e BIERWAGEN, 2009].

Ambas as etapas de hidrólise e condensação geram coprodutos com baixa massa molar como a água e álcool. Após secagem, essas pequenas moléculas são expulsas e a rede contrai conforme a condensação prossegue. Esses processos são basicamente afetados pelas condições iniciais de reação, tal como pH, temperatura, razão molar dos reagentes, composição do solvente, etc [WANG e BIERWAGEN, 2009]. As reações de hidrólise e condensação são fortemente dependentes do pH, mas em condições ótimas, a hidrólise é relativamente rápida (minutos), enquanto que a reação de condensação é muito mais lenta (várias horas). Deve-se ressaltar que um ótimo pH para a hidrólise não é um ótimo pH para a condensação, conforme ilustrado na Figura 3.22. Descobrir o melhor balanço entre hidrólise e condensação é uma das chaves para se ter sucesso na utilização do organossilano para uma aplicação específica.

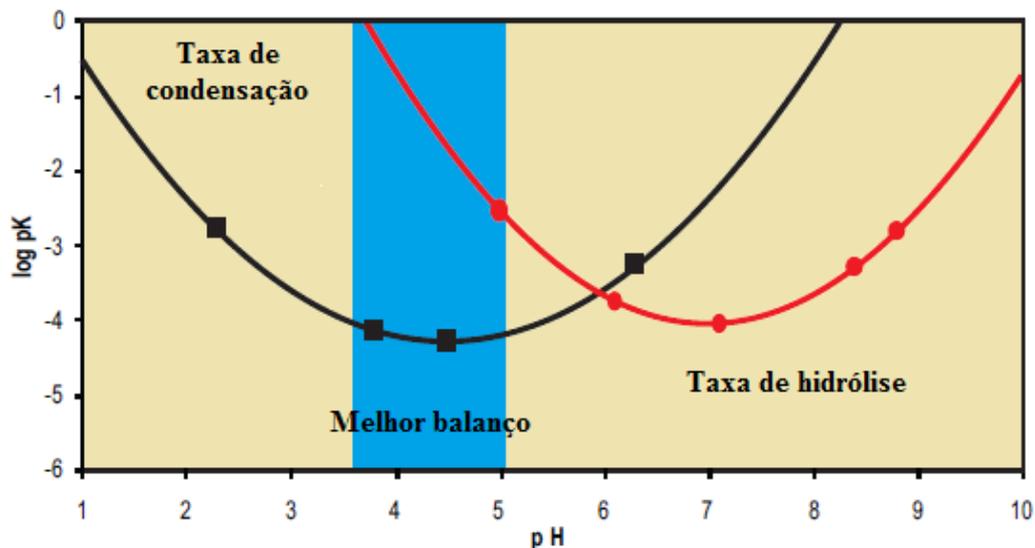


Figura 3.22. Balanço entre a hidrólise e a condensação do 3-GPTMS [MATERNE *et al.*, 2012].

A hidrólise de alcóxissilanos com grupos orgânicos mais extensos é lenta porque eles são fortemente hidrofóbicos. Além disso, alcóxissilanos com grupos organofuncionais neutros são mais difíceis de serem hidrolisados que alcóxissilanos com grupos funcionais catiônicos ou aniônicos, necessitando de catálise ácida ou básica, uso de solventes e até mesmo agitação, de forma a promover o contato molecular entre a água e o alcóxissilano. A hidrólise catalisada por ácido envolve a protonação do grupo abandonador OR seguida por uma substituição nucleofílica de segunda ordem (SN₂) do grupo abandonador por água, conforme ilustrado na Figura 3.23.

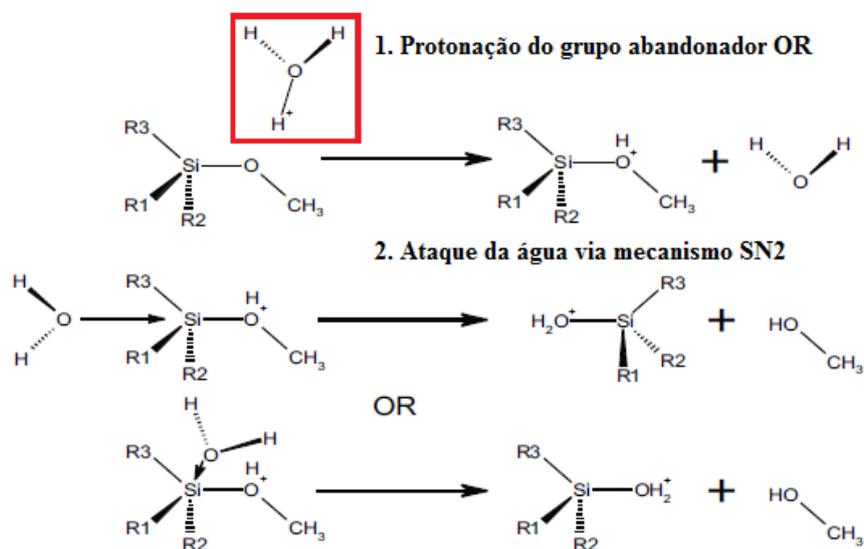


Figura 3.23. Hidrólise catalisada por ácido [MATERNE *et al.*, 2012].

A hidrólise catalisada por álcali envolve o ataque do silício por um íon hidroxila para formar um intermediário pentacoordenado seguida por uma reação S_N2 de alcóxi por hidroxila, conforme ilustrado na Figura 3.24. Qualquer grupo altamente aceitador de elétrons próximo ao átomo de silício irá aumentar drasticamente a hidrólise em condições alcalinas.



Figura 3.24. Hidrólise catalisada por álcali [MATERNE *et al.*, 2012].

A taxa de hidrólise em ambos os mecanismos também é influenciada pela natureza do grupo orgânico ligado ao silício, bem como o grupo abandonador alcóxi.

O filme de sol-gel pode ser aplicado a um substrato metálico por meio de várias técnicas, tais como por imersão e *spin-coating*, que são os dois métodos de revestimento mais frequentemente utilizados. Pulverização e eletrodeposição também surgiram recentemente e podem vir a serem os principais métodos de aplicação de filme de sol-gel no futuro. Mas não importando qual técnica seja usada, após a deposição do filme, há uma substancial contração do volume e acúmulo de tensões internas devido à grande quantidade de evaporação de água e solventes. Trincas são facilmente formadas devido às tensões internas se as condições de formação do filme não são controladas. Usualmente a cura e tratamento térmico dos filmes de sol-gel variam substancialmente dependendo das diferentes microestruturas, requerimentos de qualidade a aplicação prática.

De acordo com diversos estudos, um mecanismo de ligação do silano ao substrato metálico geralmente aceito encontra-se ilustrado na Figura 3.25. Silanóis (SiOH) espontaneamente adsorvem na superfície do metal através de ligações de hidrogênio antes da condensação e após secagem, formando ligações metalo-siloxano (MeOSi) na interface do filme depositado sobre o metal [WANG e BIERWAGEN, 2009].

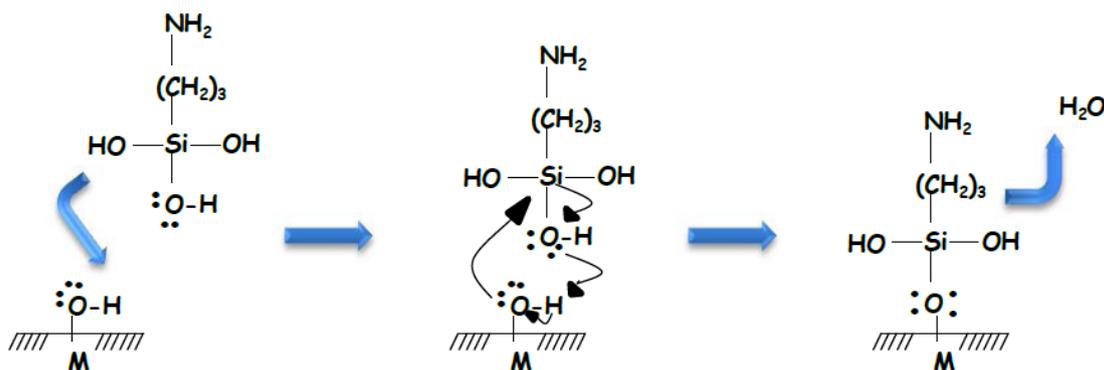


Figura 3.25. Representação esquemática simplificada da ligação do 3-APTES ao substrato metálico [DIODJO, 2014].

A estrutura ideal de um filme monocamada de silano depositado sobre uma superfície metálica encontra-se representada na Figura 3.26. Este filme apresenta excelentes propriedades de barreira contra a água, devido ao seu caráter hidrofóbico e as ligações covalentes estabelecidas entre o filme e o metal são particularmente estáveis à hidrólise, exceto quando o pH aumenta [DIODJO, 2014].

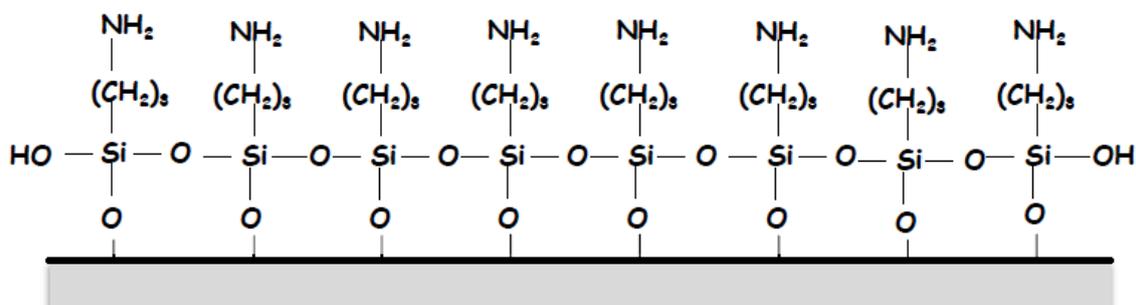


Figura 3.26. Representação simplificada da monocamada de filme de silano depositada na superfície metálica [DIODJO, 2014].

Na realidade, os silanos podem levar à formação de estruturas multicamadas tridimensionais na superfície do metal, chamada de polimerização vertical, devido à formação de cadeias de siloxanos lineares e cíclicas Figura 3.27.

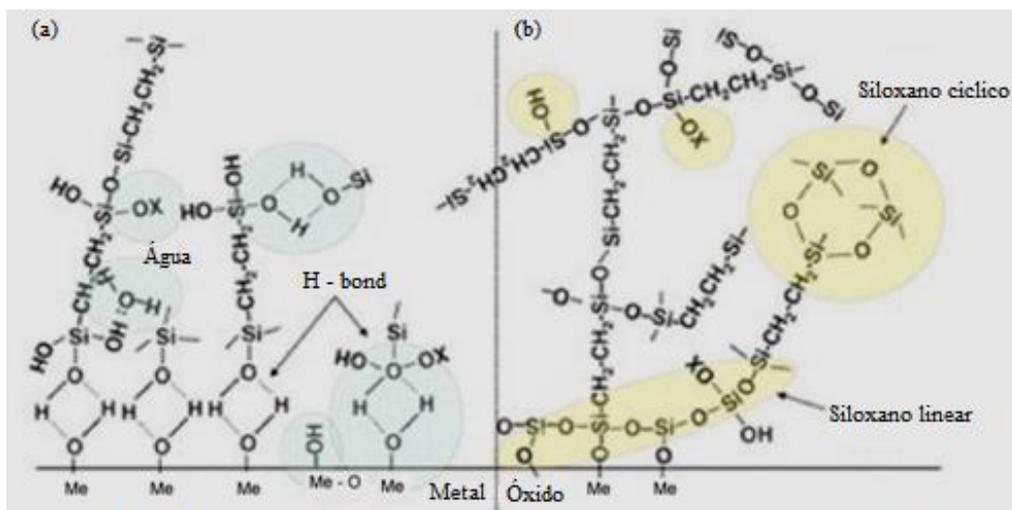


Figura 3.27. Esquema simplificado do mecanismo de ligação entre moléculas de silano e a camada superficial de hidróxido do metal: (a) imediatamente após a adsorção, (b) após a cura à temperatura ambiente ou maior [WANG e BIERWAGEN, 2009].

Após a deposição do silano no suporte metálico, o sistema estará apto a receber o revestimento epoxídico, formando uma interface mais estável quimicamente.

O campo de aplicação de silanos como agentes de funcionalização de superfícies é bastante vasto quando o assunto é compósitos e pode enquadrar-se na área de biomateriais, construção civil, nanotecnologia, entre outras. MARQUES *et al.* (2013), por exemplo, estudaram a funcionalização de superfícies de vidro à base de sílica com os organosilanos 3-mercaptopropiltrietóxisilano e 3-aminopropiltrietóxisilano com o intuito de depositar e imobilizar enzimas bioativas para construir biossensores de glicose em três dimensões. Também foram utilizadas amostras de vidro sem a superfície funcionalizada para ser comparada com as outras duas. Tal processo de funcionalização sol-gel foi adotado na temperatura ambiente e a caracterização da superfície funcionalizada foi feita por medidas de ângulo de contato e espectroscopia no infravermelho. As medidas de ângulo de contato visaram o estudo da influência da funcionalização no comportamento hidrofóbico/hidrofílico das lâminas de vidro. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada para caracterizar a presença de grupos químicos na superfície das lâminas de vidro, refletindo na efetividade do processo de funcionalização. Antes da reação com os silanos, placas de vidro foram hidroxiladas. Segundo MARQUES *et al.* (2013), o aumento dos grupos hidroxila é normalmente recomendado antes de realizar as reações de silano sobre a superfície. Este processo aumenta a disponibilidade de sítios de silanol (Si-OH) para a reação com o silano melhorando a eficiência e repetição do processo de modificação da superfície.

Foi verificado que os suportes aminomodificados apresentaram uma bioatividade maior. Segundo DIODJO *et al.* (2013a e 2013b) a performance de revestimentos protetores é frequentemente limitada pela baixa durabilidade da interface metal/polímero em ambientes úmidos, devido à permeação da água através do revestimento. Além disso, elevadas temperaturas são outro fator agravante. Tratamentos superficiais baseados em agentes de ligação silano tem sido uma alternativa promissora para tratamentos tóxicos baseados em cromo.

3.6.6. Caracterização de interfaces

Ao modificar a interface de um sistema adesivo, a mudança de alguma propriedade intensiva da superfície a ser revestida pode ajudar a prever o comportamento interfacial do sistema. A título de exemplo, o tratamento superficial com organossilanos, da superfície onde será depositado o revestimento orgânico, modifica a hidrofobicidade. Uma caracterização importante na avaliação da hidrofobicidade de superfícies é a medição de ângulo de contato. Considerando-se uma gota de um líquido em uma superfície sólida, o ângulo formado entre o plano tangente a esta gota e o plano contendo a superfície é denominado ângulo de contato, conforme ilustrado na Figura 3.28.

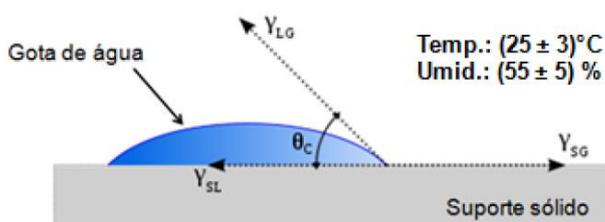


Figura 3.28. Representação esquemática do ângulo de contato [BRUTIN *et al.*, 2009].

A medida deste ângulo proporciona uma forma de caracterizar as propriedades da superfície de suportes sólidos. A equação de Young, mostrada na Equação 3.2, é usada para descrever o ângulo de contato entre um líquido, seu vapor, e superfícies homogêneas e isotrópicas [ALLAIN *et al.*, 1985].

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos\theta_c \quad \text{Eq. (3.2)}$$

Onde,

θ_c = ângulo de contato;

γ_{SG} = Energia livre da interface sólido-vapor;

γ_{SL} = Energia livre da interface sólido-líquido;

γ_{LG} = Energia livre da interface líquido-vapor.

O ângulo de contato proporciona uma medida da energia livre de superfície do sólido: elevados valores de ângulo de contato indicam um sólido com baixos valores de energia de superfície indicando uma superfície hidrofóbica. Valores altos de ângulo de contato são características de superfícies extremamente hidrofóbicas, denominadas “Superfície de Efeito Lotus” [LI *et al.*, 2004].

As técnicas de microscopia são importantes para observar a morfologia da interface de um sistema adesivo e elucidar mecanismos quando ocorre uma fratura no material [ZHAI *et al.*, 2007]. Através da técnica de Microscopia eletrônica de varredura é possível avaliar se há ou não defeitos na interface de um sistema adesivo, defeito esse que pode comprometer o desempenho do sistema. A Figura 3.29 ilustra o que foi dito: ZHAI *et al.* (2007) modificou um revestimento epoxídico com nanopartículas de alumina e o depositou em um suporte metálico. Foi observado que houve pequena diferença na morfologia da interface ao incorporar nanopartículas no revestimento, o que, a princípio, não modificaria a adesão do revestimento ao suporte sólido.

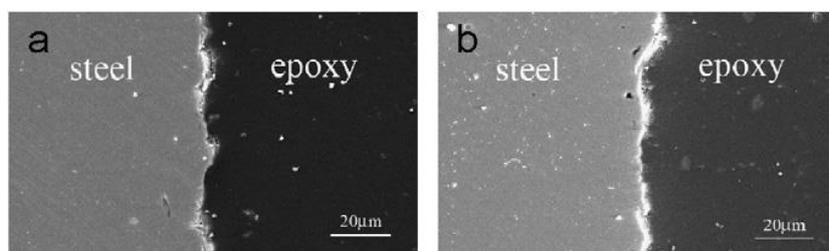


Figura 3.29. Micrografia de MEV da interface do aço revestido com epóxi modificado com nanopartículas de alumina: (a) 0% nano- Al_2O_3 , (b) 5% nano- Al_2O_3 [ZHAI *et al.*, 2007].

Testes de aderência também são ferramentas importantes que ajudam a explicar os mecanismos de adesão na interface de um sistema, sendo uma medida indireta da estabilidade da interface. Estes testes basicamente consistem em medir a tensão necessária para separar dois corpos unidos por um material, geralmente polimérico. Esses testes mecânicos são diferenciados, quer pelo modo de carregamento, quer pela geometria da amostra (Figura 3.30).

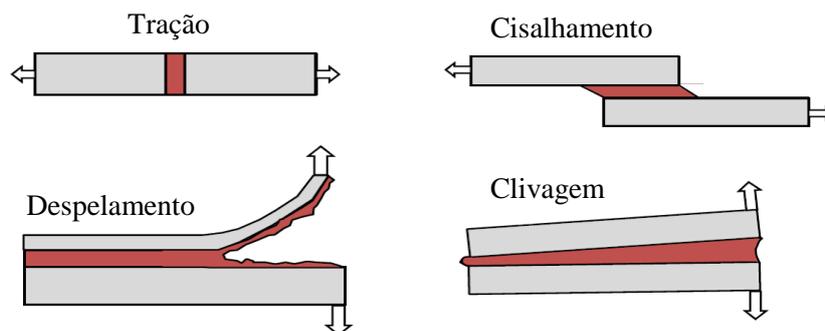


Figura 3.30. Tipos de testes mecânicos utilizados para medir a aderência na interface revestimento/suporte sólido [DIODJO, 2014].

Como exemplo de teste de tração, utilizado neste estudo, tem-se o teste de adesão baseado na norma ASTM D4541-09, e mais conhecido como teste *pull-off* ou *dolly test*. Este teste consiste primeiramente em aderir um pino ou *dolly* na face do revestimento, parte do sistema adesivo (Figura 3.31). Uma carga de tração é então aplicada na ponta do *dolly* e a tensão necessária para destacá-lo é medida.

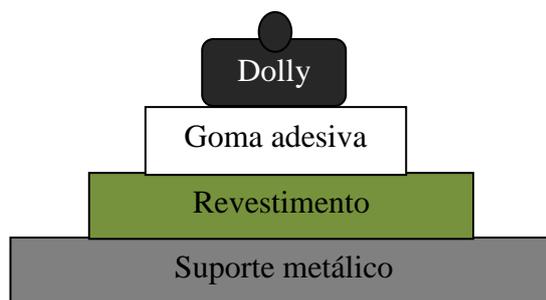
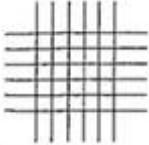
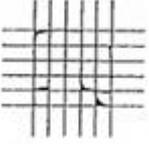
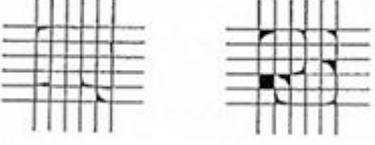
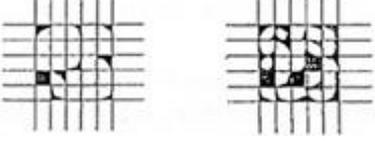
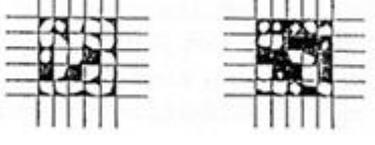
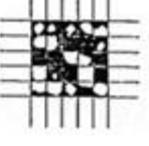


Figura 3.31. Esquema representativo do sistema utilizado no teste de adesão ASTM D4541-09 (*Pull-off*).

Como exemplo de teste que envolve “despelamento”, utilizado neste estudo, tem-se o teste de adesão ASTM D3359-09, mais conhecido como teste da fita. Incisões igualmente espaçadas são feitas na superfície revestida e uma fita adesiva é aderida a esta e posteriormente destacada. Tendo em vista a área de revestimento removida pela fita, uma classificação é gerada, conforme apresentada na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Classificação do resultado do teste de adesão ASTM D3359-09 (teste da fita).

Classificação	Porcentagem de área removida	Representação da superfície avaliada
5B	0%	
4B	Menor que 5%	
3B	5 – 15 %	
2B	15 – 35%	
1B	35 – 65%	
0B	Maior que 65%	

A observação da forma de ruptura na interface do sistema adesivo é de extrema importância. Como o olho humano não consegue ampliar a imagem e tem dificuldade de identificar estruturas micrométricas ou menores ainda, a microscopia óptica pode ser um bom ponto de partida para a observação. Geralmente se consegue uma ampliação de 5 a 1500X. Já a Microscopia eletrônica de varredura emerge como uma técnica de resolução maior para aumentos maiores (100 a 200000x). Além disso, o equipamento apresenta a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) acoplada, o que possibilita realizar um mapeamento químico elementar semiquantitativo nas superfícies geradas pela ruptura do sistema.

3.7. Incorporação de nanoreforços em matriz polimérica a base de resina epóxi para melhoria das propriedades mecânicas

3.7.1. Visão Geral

Nanotecnologia é um campo emergente que engloba a utilização de materiais com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nanômetros [NEL *et al.*, 2006]. Materiais poliméricos modificados com nanoreforços têm atraído grande interesse devido à possibilidade de modificação química, mecânica e térmica, gerando um material com propriedades dramaticamente diferentes da matriz. Além disso, devido ao seu pequeno tamanho e grande área superficial, nanoreforços geram efeitos totalmente diferentes quando comparados aos agentes convencionais com dimensões na escala micrométrica.

De particular importância, esses nanoreforços devem estar bem distribuídos na matriz polimérica. Contudo, a mistura física de nanoreforços inorgânicos e resinas orgânicas pode provocar a agregação desses nanoreforços, ainda que para reduzidas quantidades incorporadas ao polímero [OU e SHIU, 2008].

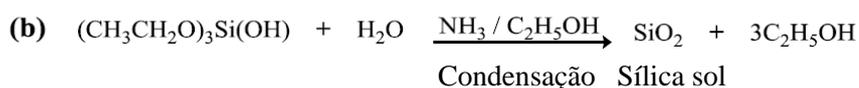
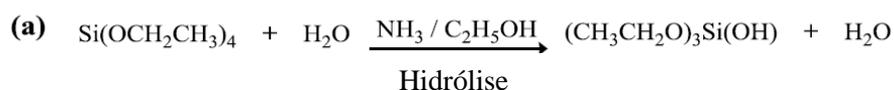
3.7.2. Incorporação de nanopartículas de sílica em matriz polimérica a base de resina epóxi

Uma das desvantagens relacionadas aos revestimentos epoxídicos é a sua reduzida tenacidade. Sendo assim, quando eles são depositados em substratos metálicos, pode haver o ingresso de agentes corrosivos para a interface metal/polímero devido à presença de possíveis trincas no revestimento, prejudicando o desempenho do sistema [SHI *et al.*, 2009]. De modo a melhorar o desempenho do FBE como revestimento anticorrosivo de tubulações metálicas destinadas à extração de petróleo, a adição de nanoreforços de sílica surge como uma alternativa promissora [SHI *et al.*, 2009]. Porém, tal melhoria é dependente da compatibilidade entre a matriz orgânica e os nanoreforços inorgânicos, e do nível de dispersão destes ao longo da matriz [DU e ZHENG, 2007]. Agentes de acoplamento silanos são promotores de adesão largamente utilizados com o intuito de aumentar tal compatibilidade e dispersão [IJJIMA *et al.*, 2009].

3.7.3. Síntese de nanopartículas de sílica

No final dos anos 70, Stöber relatou o método sol-gel de síntese para a preparação de nanopartículas de sílica esféricas e monodispersas. Isto foi feito por hidrólise de Tetraetil ortosilicato (TEOS) em meio etanólico e na presença de amônia. A síntese envolve a hidrólise

e a condensação do TEOS numa mistura de álcool, água e amônia (catalisador). Os monômeros de TEOS hidrolisados gerados durante a reação de hidrólise sofrem condensação para eventualmente formarem partículas de sílica de vários tamanhos. As partículas de sílica resultantes são estabilizadas por repulsão eletrostática devido aos íons na solução de amônia. O esquema de reação geral é mostrado na Figura 3.32. O método Stöber foi posteriormente modificado por muitos grupos de pesquisa, e ao longo do tempo, percebeu-se que este método é a via mais simples para a síntese de partículas de sílica monodispersas.



↓ Estabilização

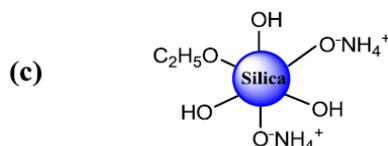


Figura 3.32. Esquema geral da reação de Stober: (a) hidrólise, (b) condensação (c) estabilização da sílica em solução de amônia [KIEL, 2011].

Muitos fatores influenciam a cinética das reações de hidrólise e condensação no sol-gel, que incluem a relação água/silano, catalisador, temperatura, natureza do solvente e assim por diante. A hidrólise de TEOS pode ser catalisada por meio ácido ou básico. Hidrólise mais lenta e policondensação mais rápida foram observadas no caso de catálise em meio básico levando a compactação dos colóides. Em contraste, a taxa mais rápida de hidrólise TEOS foi observada em meio ácido. Foi mostrado que a catálise básica geralmente produz partículas híbridas com dimensões bem acima 100 nm e mais geralmente na gama de micrômetros. Alternativamente, se for utilizada catálise ácida, os tamanhos podem ser inferiores a 100 nm [KIEL, 2011].

3.8. Modificação de matriz polimérica epoxídica com o polissacarídeo quitosana para melhoria da propriedade *antifouling*

Bioincrustação marinha ou *biofouling* refere-se à colonização natural de superfícies submersas na água do mar, envolvendo diversos organismos desde bactérias a invertebrados [PRABHAKARAN *et al.*, 2012; CAMPS *et al.*, 2011].

Segundo KIRSCHNER e BRENNAN (2012), *biofouling* é um processo dinâmico que tem sido descrito como ocorrendo em quatro fases distintas: adsorção de moléculas orgânicas que formam uma camada condicionante, colonização primária por microorganismos tais como bactérias e diatomáceas, "macro-incrustação suave" consistindo principalmente em algas visíveis e invertebrados, e "macro-incrustação forte" de invertebrados descascados como cracas e vermes tubulares. A Figura 3.33 é um esquema deste processo que mostra o *biofouling* ocorrendo sobre uma superfície ao longo de uma escala larga de tempo e de comprimento.

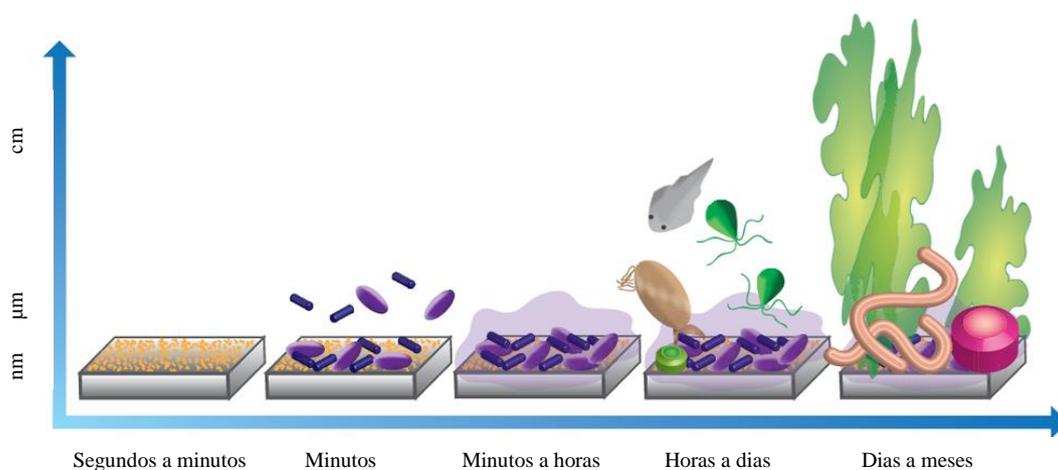


Figura 3.33. Ilustração do fenômeno de *biofouling* ocorrendo sobre uma superfície ao longo de uma escala larga de tempo e do comprimento [KIRSCHNER e BRENNAN, 2012].

Este é um esquema simplificado do processo, e nem sempre ocorre em sucessão linear. Imediatamente após submersão oceânica, uma superfície limpa e desprotegida adsorve a matéria orgânica dissolvida, como proteínas, carboidratos, glicoproteínas e outras macromoléculas. Este filme de condicionamento aumenta significativamente a ligação de bactérias marinhas. Bactérias marinhas e diatomáceas começam a colonizar uma superfície em questão de horas e, em conjunto, formam uma estrutura complexa de biofilme constituída

por microorganismos sésseis e uma matriz de polissacarídeo extracelular. A composição final de uma comunidade de *biofouling* madura depende do substrato, da localização geográfica, da estação e de outros fatores como a concorrência [KIRSCHNER e BRENNAN, 2012].

Segundo RASMUSSEN (2001), a formação do biofilme segue oito etapas: condicionamento do filme, transporte, adesão inicial, coadesão, ancoramento, coagregação, crescimento e destacamento (Figura 3.34).

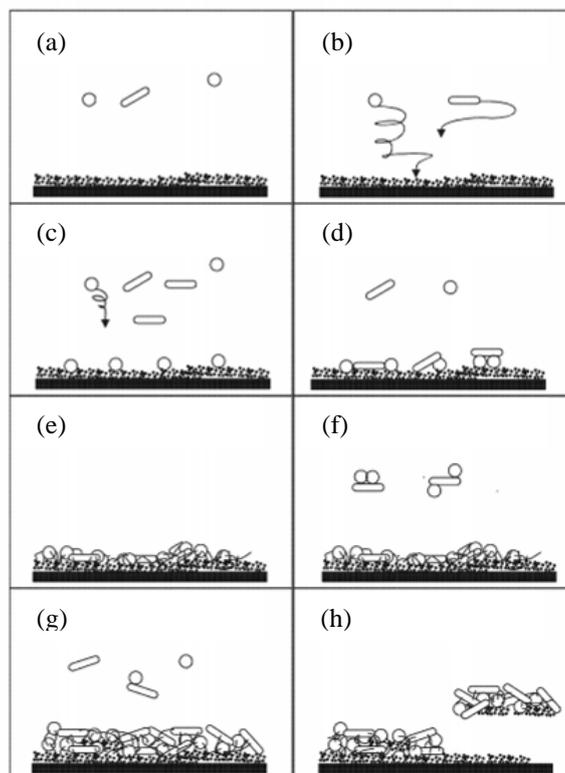


Figura 3.34. Etapas sequenciais da formação do biofilme: (a) formação do filme condicionante, (b) transporte de massa de microorganismos, (c) adesão inicial, (d) coadesão entre diferentes espécies, (e) ancoramento de diferentes organismos aderidos, (f) coagregação entre organismos em suspensão, (g) crescimento de organismos aderidos, (h) destacamento de partes do biofilme [RASMUSSEN, 2001].

Materiais metálicos utilizados em ambientes marinhos estão expostos ao fenômeno de bioincrustação. A adesão de bactérias e algas é mediada pela secreção de substâncias adesivas, como ácidos orgânicos e substâncias poliméricas, que podem atacar o substrato metálico. No caso de metais revestidos, o processo corrosivo se torna mais progressivo à medida que os microorganismos encontram um defeito pontual ou imperfeições ao longo da superfície do revestimento. Estas regiões podem estabelecer um ponto de apoio, que permite

uma expansão da bioincrustação na região do revestimento em contato com o metal, como ilustrado na Figura 3.35 [DÜRR e THOMASON, 2009].



Figura 3.35. Barnáculos crescendo nos defeitos do revestimento [www.coatingsgroup.com].

O uso de biocidas é bastante difundido no combate ao fenômeno de *biofouling* em superfícies metálicas. O biocida mais conhecido é o tributilestanho (TBT), que é incorporado em revestimentos e tende a destruir os microorganismos causadores da bioincrustação. Porém, esta substância é bastante tóxica ao ambiente marinho. Tendo em conta o problema associado ao uso de biocidas, novos rumos de investigação, estratégias não-tóxicas e controle do *biofouling* têm sido adotadas, e o campo da biomimética vem ganhando força. A biomimética é definida como o estudo da estrutura e função de um sistema biológico e desenvolvimento de um modelo biologicamente inspirado para aplicação na engenharia sustentável de um dado material, processo ou problema [GANGADOO *et al.*, 2016].

A quitosana, base fraca e insolúvel em água, é classificada como um polissacarídeo obtido da desacetilação parcial da quitina, e possui propriedades antimicrobianas contra um amplo espectro de organismos, incluindo bactérias, fungos e algas, sendo bastante cotada como uma solução ambientalmente correta contra o fenômeno de *biofouling* [GITTENS *et al.*, 2013; PELLETIER *et al.*, 2009; ABIRAMAN *et al.*, 2016; ATAY *et al.*, 2013]. A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, após a celulose, estando presente principalmente em exoesqueletos de crustáceos. O teor de quitina presente na carapaça de crustáceos varia entre 3 a 42%, dependendo da espécie, do seu estado nutricional e do estágio do ciclo reprodutivo na qual a mesma se encontra. A quitosana é muito mais atrativa por conter grupo amino, que propicia a modificação química da estrutura polimérica original e amplia as suas propriedades funcionais. A desacetilação consiste na eliminação do grupo acetil de um determinado número de meros da quitina, que serão substituídos pelo grupo

funcional amina (Figura 3.36). O grau de desacetilação (GD), portanto, é uma das características mais importantes da quitosana [SANTOS *et al.*, 2011].

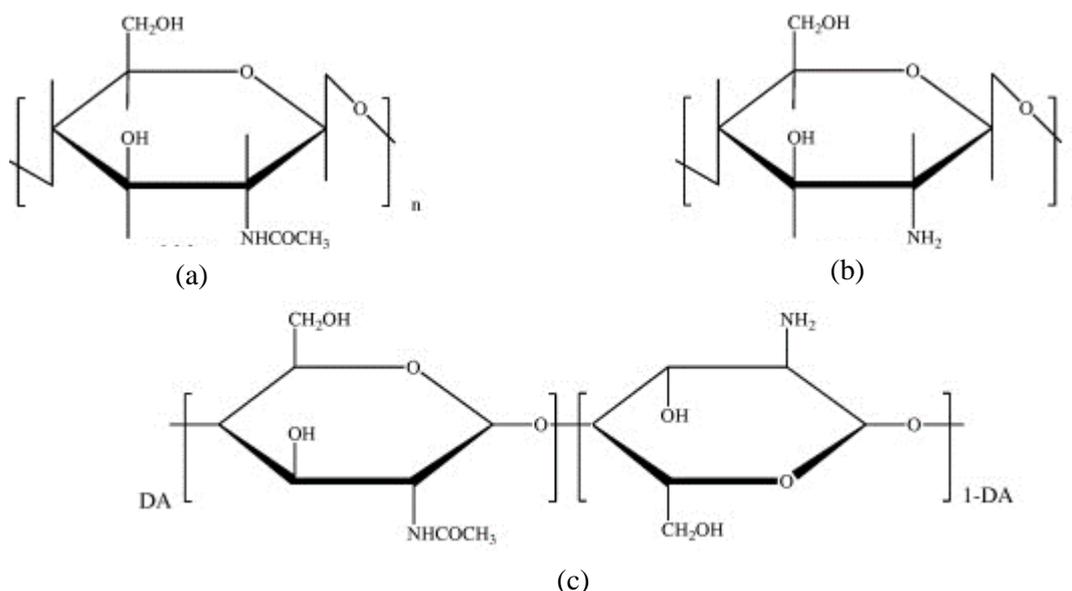


Figura 3.36. Estrutura molecular da (a) quitina, (b) da quitosana completamente desacetilada e (c) das quitosanas disponíveis comercialmente [CRINI *et al.*, 2014]. DA é o grau de acetilação, onde, $DA + GD = 1$.

A quitosana é um polímero cujas características como não-toxicidade, capacidade de formar filmes resistentes, biodegradabilidade, atividades antimicrobiana e cicatrizante permitem que essa substância seja utilizada em diversas áreas [EL-FATTAH *et al.*, 2016, ATAY *et al.*, 2013].

Uma grande parte das quitosanas existentes são insolúveis em água (pH próximo de 7) quando os grupos amina não encontram-se carregados, mas se tornam solúveis quando convertidos para sais de cloreto ou em soluções com pH abaixo do seu pKa (6,2-7). Em pH baixo, a maioria dos seus grupos amino na posição C2 da unidade de glucosamina serão protonados. O grau de desacetilação e pH determinam a densidade de carga (extensão no qual a quitosana é positivamente carregada) e o nível de atividade antibacteriana. Diminuindo o pH, eleva-se a atividade antimicrobiana da quitosana devido a elevada proporção de grupos amino carregados, como esperado pela teoria ácido-base. Além disso, a força iônica da solução determina a força e a faixa de interação eletrostática entre a quitosana positivamente carregada e a bactéria negativamente carregada. Desse modo, GD maiores possuem maior atividade antimicrobiana que GD menores, sendo que este pode variar entre 40 e 95% dependendo da metodologia utilizada. A massa molar (MM) da quitosana também pode

influenciar o grau de interação. Vários estudos mostram o efeito permeabilizante da quitosana, mas o mecanismo exato de ação permanece indefinido. Enquanto que a maioria dos autores concorda que a densidade de carga do polímero (refletida na fração positivamente carregada de grupos amino na posição C2 da unidade de glucosamina) é um fator importante para a atividade antibacteriana, dados conflitantes tem sido reportados sobre o efeito da MM e na sua susceptibilidade entre diferentes espécie bacterianas [MELLEGLÅRD *et al.*, 2011].

Segundo FATA e POSSART (2006), a cura do FBE se dá pela reação entre as funcionalidades amina e oxirano, provenientes do agente de cura e da matriz, respectivamente (Figura 3.37).

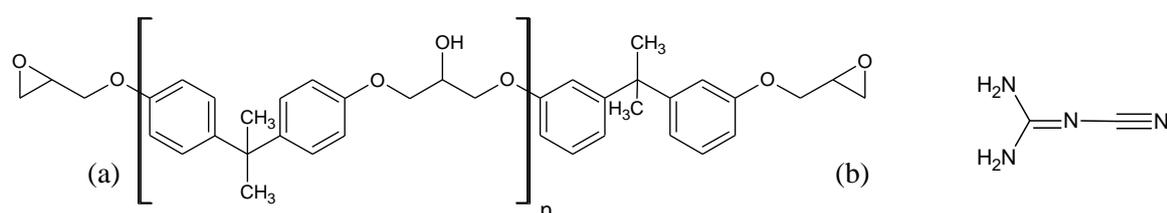


Figura 3.37. (a) Fórmula química do monômero diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), (b) fórmula química do agente de cura dicianodiamida (DCD) [SALIBA *et al.*, 2015].

Segundo SATHEESH *et al.* (2014), a presença de elevado teor de nitrogênio na quitosana faz dela adequada para o uso com epóxi enquanto oferece propriedades antimicrobianas. Como a quitosana (Figura 3.36) também apresenta a funcionalidade amina, além da hidroxila, supõe-se certo grau de reatividade entre a quitosana e a matriz epoxídica do FBE [FANGKANGWANWONG *et al.*, 2006]. Desse modo, supõe-se uma possível atividade *antifouling* do FBE, quando modificado com quitosana.

Segundo HOFFMAN, A.S. (1999), superfícies *antifouling* referem-se a superfícies que resistem à adsorção de proteínas e/ou à adesão de células. Desse modo, é possível criar um modelo de adesão de proteína biomimético ao processo de *biofouling* utilizando-se a proteína albumina de soro bovino (BSA) [CASTRO *et al.*, 2014]. As vantagens da utilização do BSA na modelagem de adesão de agentes microbianos a suportes sólidos, além da homologia ao processo de *biofouling*, são: possibilidade de realização de ensaios *in vitro*, custo reduzido e facilidade de aquisição [YUE *et al.*, 2014].

Segundo SATULOVSKY *et al.* (2000), a adsorção de proteína a uma superfície é controlada pela cinética da adsorção e pela termodinâmica dessa. A presença da superfície induz a um gradiente no potencial químico da proteína, e as proteínas nas proximidades da superfície são atraídas por esta, resultando em um perfil de densidade da proteína adsorvida. A evolução da

adsorção até o equilíbrio ser atingido pode ser descrito com a ajuda da equação da difusão (Eq. 3.3) onde é assumido que a difusão no plano xy é mais rápida que a adsorção.

$$\frac{\partial \rho_{pro}(z;t)}{\partial t} = D_{pro} \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho_{pro}(z;t) \frac{\partial}{\partial z} \mu_{pro}(z;t) \right] \quad \text{Eq. (3.3)}$$

Onde

ρ_{pro} é a densidade da proteína;

D_{pro} é o coeficiente de difusão da proteína;

μ_{pro} é o potencial químico da proteína;

t é o intervalo de tempo;

z é a posição.

A cinética de adsorção pode ser descrita com a ajuda da Eq. 3.3, assumindo que a escala de tempo da difusão de proteínas é muito mais lenta que o de polímero e que o rearranjo de solvente [SATULOVSKY *et al.*, 2000].

3.9. Caracterização de revestimentos epoxídicos

A caracterização de polímeros à base de resina epóxi envolve dois aspectos: a caracterização da resina epóxi não curada e a caracterização da resina epóxi curada.

A determinação da estrutura de resinas epóxi não curadas e curadas é geralmente auxiliada pela espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Este instrumento mede a absorção de radiação infravermelha por grupos funcionais do material como função do comprimento de onda, e estes resultados são plotados fornecendo o espectro de infravermelho. Tal caracterização envolve muito mais do que a localização das bandas do anel de oxirano, porque existem vários tipos de resina com diferentes estruturas, agentes de cura, diferentes graus de polimerização, etc [LEE e NEVILLE, 1982; GONZÁLEZ *et al.*, 2012].

A análise de FTIR envolve a absorção de radiação eletromagnética infravermelha por átomos e moléculas na faixa de comprimento de onda (λ) de 0,78 a 1000 μm , sendo esta faixa dividida em infravermelho próximo, médio e distante sob o ponto de vista da aplicação e instrumentação, como pode ser visto na Tabela 3.7. A faixa de 2,5 até 15 μm , região do infravermelho médio, é a mais utilizada [ORÉFICE *et al.*, 2006].

Tabela 3.7. Regiões do espectro de infravermelho [ORÉFICE *et al.*, 2006].

Região do infravermelho	Comprimento de onda (μm)	Número de onda (cm^{-1})
Próximo	0,78 - 2,5	12800 - 4000
Médio	2,5 - 50	4000 - 200
Distante	50 - 1000	200 - 10

Na região do infravermelho médio, duas bandas características de absorção do grupo oxirano, a principal funcionalidade de materiais epoxídicos, são observadas: a primeira, em 915 cm^{-1} , que é atribuída a deformação C-O do grupo oxirano, embora alguns trabalhos relatam que esta banda não é exclusivamente correspondente a esta deformação mas também devido a algum processo desconhecido; a segunda banda é localizada aproximadamente a 3050 cm^{-1} e é atribuída à tensão C-H do grupo metileno do anel de epóxi. Esta banda não é muito usual porque sua intensidade é baixa e também muito próxima de fortes absorções dos grupos OH, porém, em pequenos graus de polimerização dos monômeros de epóxi, pode ser utilizada como um indicador qualitativo da presença deste grupo [GONZÁLEZ *et al.*, 2012].

A região do infravermelho próximo apresenta maior utilidade. O espectro de infravermelho próximo abrange as nuances das vibrações fortes no infravermelho médio e bandas combinadas. Nesta região, poucas bandas sobrepostas são observadas e assim são utilizadas por vários autores para monitoramento do processo de cura. A intensidade das bandas nesta região é muito menor que na região média, permitindo o uso de amostras mais espessas e pouco diluídas de forma a obter bons dados [GONZÁLEZ *et al.*, 2012]. Existem duas bandas de absorção do grupo oxirano relatadas nesta região:

- 4530 cm^{-1} : Corresponde a uma combinação de bandas do segundo harmônico de estiramento do anel de epóxi com um estiramento fundamental do C-H em 2725 cm^{-1} . De qualquer maneira, esta banda é razoavelmente separada de outras para análises qualitativas;
- 6070 cm^{-1} : Primeira sobreposição do modo de estiramento de CH_2 terminal. Esta banda interfere com sobreposições de anéis aromáticos a 5969 cm^{-1} presentes na estrutura. De qualquer forma, os anéis aromáticos da estrutura não são adequados para quantificação.

A Figura 3.38 mostra os espectros de infravermelho médio e próximos para DGEBA.

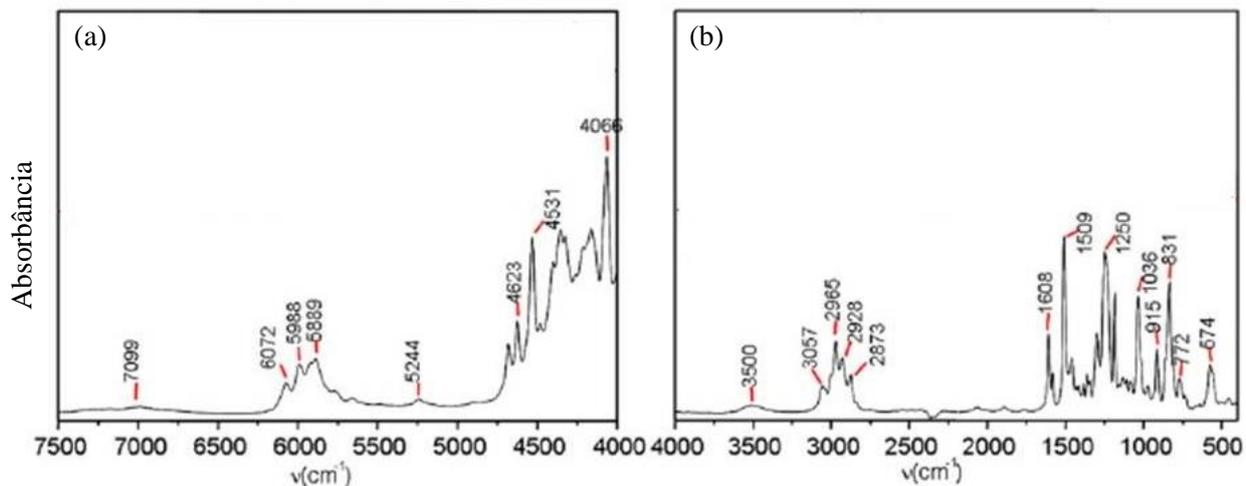


Figura 3.38. FTIR do DGEBA nas regiões (a) próxima, (b) média [GONZÁLEZ *et al.*, 2012].

A Tabela 3.8 descreve as principais bandas no infravermelho presentes nos espectros da Figura 3.38 e os grupos químicos associados a cada banda.

Tabela 3.8. Bandas no infravermelho e grupos químicos associados à matriz de DGEBA [GONZÁLEZ *et al.*, 2012].

Região do infravermelho	Número de onda (cm ⁻¹)	Fenômeno	Grupo químico
Médio	3500	Estiramento	-OH
	3057	Estiramento	-CH- (oxirano)
	2965-2873	Estiramento	-CH- (aromático e alifático)
	1608	Estiramento	-C=C-(aromático)
	1036	Estiramento	-C-O-C- (éter)
	915	Estiramento	-C-O- (oxirano)
	831	Estiramento	-C-O-C- (oxirano)
	772	Dobramento (<i>Rocking</i>)	-CH ₂
Próximo	7099	Sobretom (Overtone)	-O-H
	6072	Sobretom (Overtone)	-CH ₂
	5988-5889	Sobretom (Overtone)	-CH e -CH ₂
	5244	Estiramento assimétrico e dobramento	-OH
	4623	Sobretom (Overtone)	-CH (aromático)
	4531	Sobretom (Overtone) e estiramento	Anel aromático e -CH, respectivamente
	4066	Estiramento	-CH (anel aromático)

Uma das técnicas essenciais para caracterização de polímeros epoxídicos é a análise térmica, que pode fornecer informações sobre T_g , porcentagem de cura, etc. Dentre as principais técnicas de caracterização térmica encontra-se a Termogravimetria (TGA) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A técnica de termogravimetria, basicamente mede variações de massa de uma amostra em função do tempo (em uma temperatura constante) ou em função da temperatura. As aplicações da TGA incluem determinação de umidade e temperatura de degradação do material e é uma técnica que não fornece informações completas sobre o comportamento térmico do polímero. O procedimento de DSC pode ser considerado mais adequado. Tal técnica é baseada no aquecimento individual de dois compartimentos, um contendo a amostra a ser analisada e o outro contendo um material de referência, de modo que a temperatura e a energia sejam monitoradas. Caso a amostra sofra alguma mudança física, que corresponde a uma variação de entalpia, um sistema de controle fornece energia para a amostra ou para a referência, dependendo do processo ser endotérmico ou exotérmico, com a finalidade de manter a amostra e a referência com a mesma temperatura. O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo de calor (miliwatts, mW) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ou tempo (min) [LUCAS *et al.*, 2001].

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;
- taxa máxima de cura;
- percentual de cura;
- capacidades caloríficas.

Estas propriedades podem então ser usadas para solucionar alguns problemas encontrados pelos fabricantes ou compradores destes materiais como:

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

A Figura 3.39 mostra os resultados de DSC obtidos por uma primeira corrida de aquecimento de uma resina epóxi não curada a uma taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O evento de transição vítrea é observado aproximadamente a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ como um aumento em forma de degrau endotérmico no

fluxo de calor ou na capacidade calorífica. Com um aumento ainda maior na temperatura da amostra, a resina eventualmente sofre um processo de cura e esta é observada como um largo pico exotérmico, que retorna a uma resposta linear quando a cura é completada. A área do pico corresponde ao calor de cura.

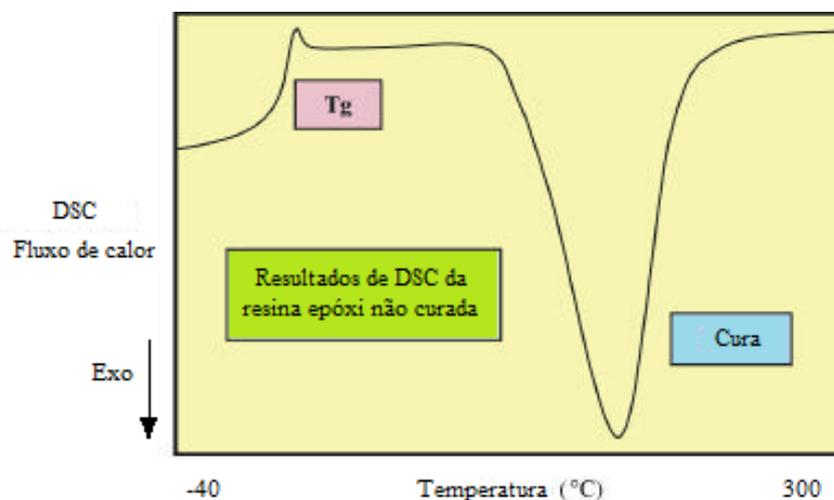


Figura 3.39. Resultados de DSC para resina epóxi não curada [Adaptado de SICHINA, 2000].

Ao promover outras corridas de aquecimento, observam-se mudanças na Tg e no calor de cura que podem ser usadas para caracterizar e quantificar o grau de cura alcançado pela resina a cada corrida. Quando a resina se aproxima da cura completa, a Tg alcança o máximo valor possível, conforme ilustrado na Figura 3.40.

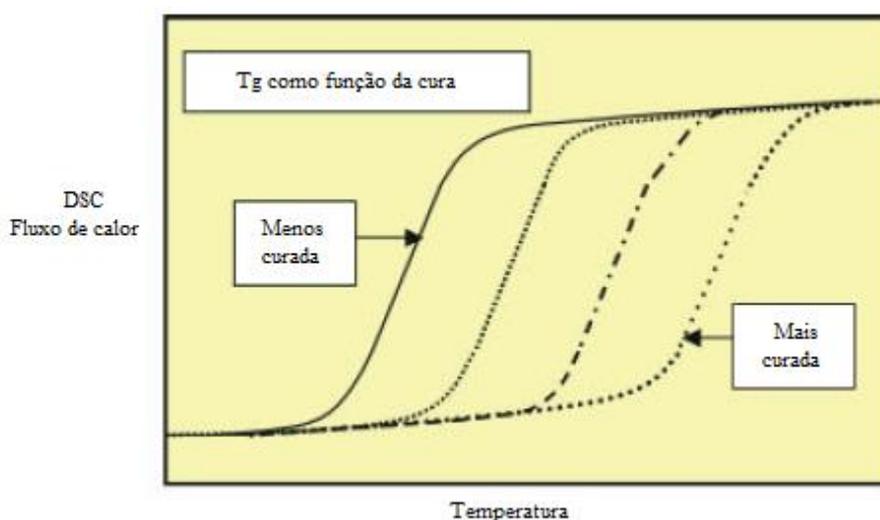


Figura 3.40. Aumento na Tg como função da cura para uma resina termorrígida [Adaptado de SICHINA, 2000].

Como a resina vai tornando-se mais curada ao longo do tempo, o calor de cura vai ficando cada vez mais reduzido e, quando a resina encontra-se completamente curada, o calor de cura torna-se indetectável como mostrado na Figura 3.41.

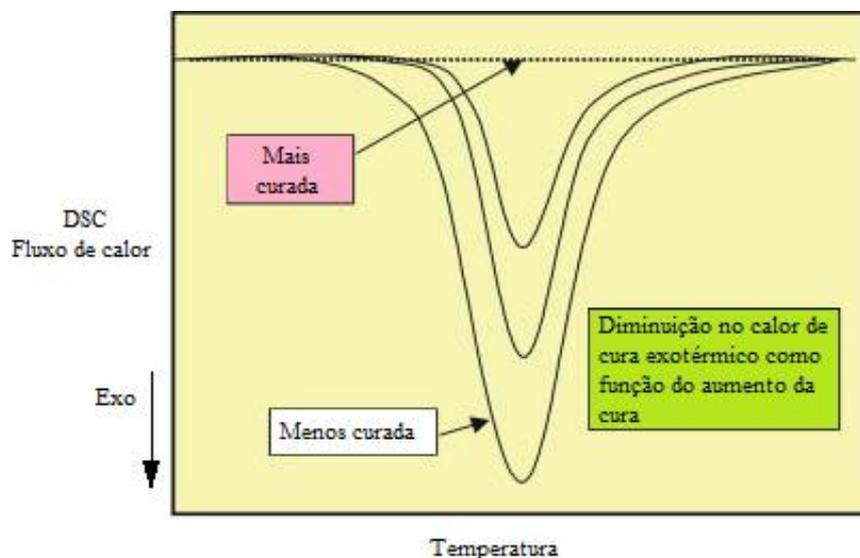


Figura 3.41. Diminuição no calor de cura para uma resina epóxi com o aumento do nível de cura [Adaptado de SICHINA, 2000].

O calor de cura pode ser usado para determinar a porcentagem de cura do material por meio do seguinte cálculo:

$$\% \text{ cura} = \frac{\Delta H_{\text{não curado}} - \Delta H_{\text{curado}}}{\Delta H_{\text{não curado}}} \cdot 100\% \quad \text{Eq. (3.4)}$$

Onde

$\Delta H_{\text{não curado}}$ = entalpia de um polímero não curado inicialmente;

ΔH_{curado} = entalpia de cura de um polímero curado inicialmente.

Análises morfológicas, incluindo MEV, são de extrema importância quando se obtém o material epoxídico curado e depositado em um suporte sólido metálico. Desse modo, é possível observar a integridade do material quanto a defeitos na superfície e na sua seção transversal. Estes defeitos influenciam diretamente na facilidade com que agentes agressivos penetram no revestimento e entram em contato com o metal.

As técnicas de Microscopia de Força Atômica e de Nanoindentação são ferramentas poderosas que podem auxiliar no entendimento das observações morfológicas obtidas por microscopia convencional. Além de fornecerem informações morfológicas em escala nanométrica, fornecem dados sobre as propriedades mecânicas do revestimento, como, módulo de Young, tenacidade e dureza.

CAPÍTULO 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Etapas do desenvolvimento do trabalho

Nas Figuras 4.1 e 4.2 estão mostradas as principais etapas de desenvolvimento deste trabalho.

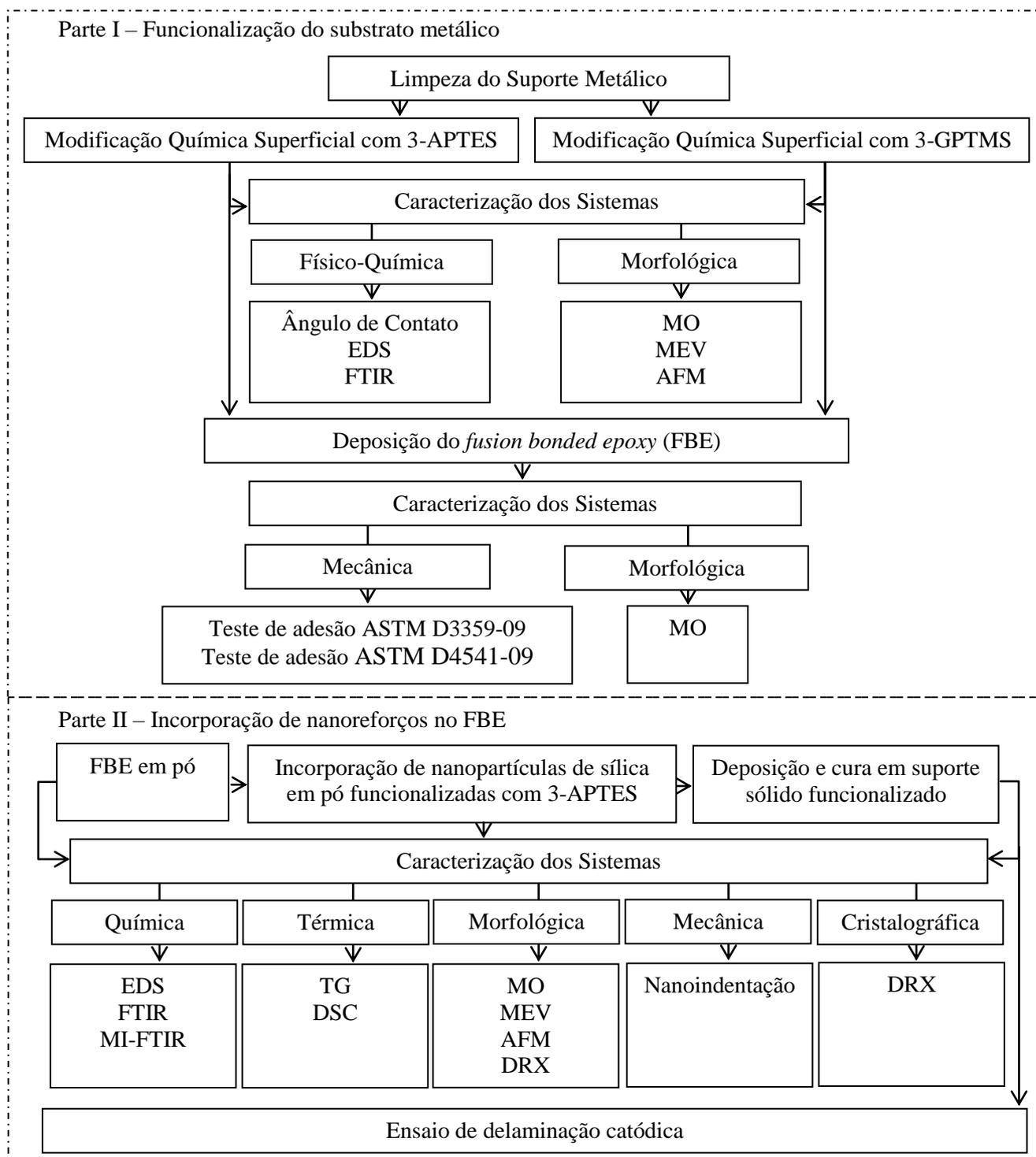


Figura 4.1. Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento do trabalho.

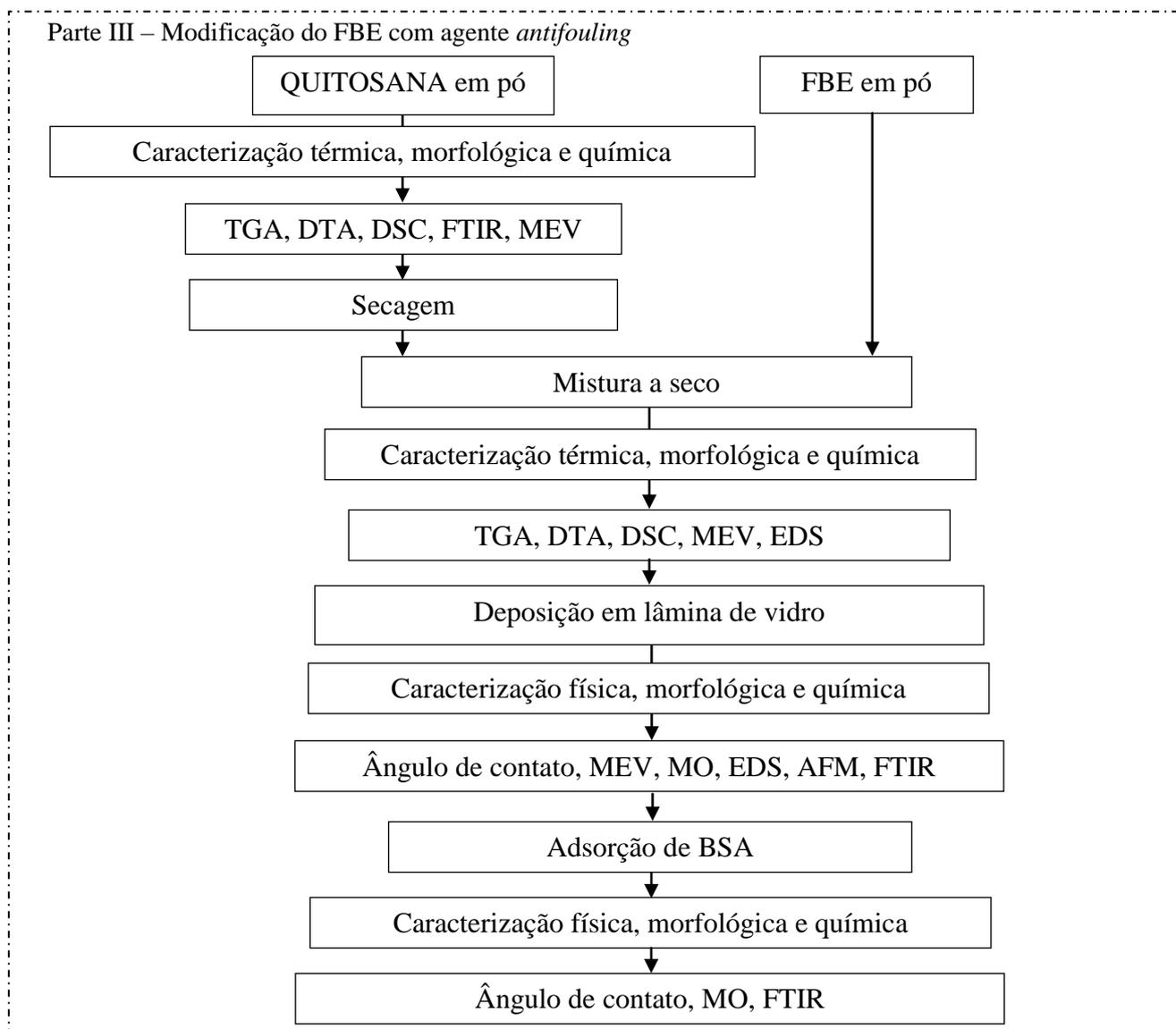


Figura 4.2. Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento do trabalho – continuação.

4.2. Materiais

Todos os reagentes e precursores, 3-glicidóxi-propiltrimetóxisilano (3-GPTMS, Aldrich, EUA, $\geq 98\%$, $C_9H_{20}O_5Si$), 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTES, Aldrich, EUA, 99% , $C_9H_{23}O_3SiN$), metanol (Synth, Brasil, $99,5\%$, CH_4O), etanol (Synth, Brasil, $99,5\%$, C_2H_6O), ácido acético (Synth, Brasil, $99,7\%$, $C_2H_4O_2$), acetona (Synth, Brasil, $99,5\%$, C_3H_6O), ácido clorídrico (Synth, Brasil, 37% , HCl), hidróxido de sódio (Synth, Brasil, 99% , $NaOH$), brometo de potássio (Sigma-Aldrich, EUA, $\geq 99\%$, KBr), peróxido de hidrogênio (Synth, Brasil, 29% , H_2O_2), tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich, EUA, 98% , $SiO_4C_8H_{20}$), hidróxido de amônio (Sigma Aldrich, EUA, $28-30\%$, NH_3O), hidróxido de potássio (Synth,

Brasil, 85%, KOH), ácido nítrico (Synth, Brasil, 64-66%, HNO₃), 2-propanol (Synth, Brasil, 99,5%, C₃H₈O) e proteína albumina de soro bovino em pó e liofilizada (BSA, Sigma) foram utilizados conforme recebidos. Quitosana de alta massa molar (Aldrich, EUA, MM = 310,000 to 375,000 g·mol⁻¹, GD ≥ 75,0%, e viscosidade 800–2000 cPoise) foi finamente peneirada a 200 mesh. Água deionizada (Millipore Simplicity™, 18 MΩ.cm) foi utilizada na preparação de todas as soluções. FBE em pó (Scotchkote™ 226 N, 3 M™, River Place Blvd., Austin, USA) foi cedido gentilmente por indústria do ramo.

Amostras planas de chapa de aço API-5L X42-PSL2 (Nível de especificação do produto classe 2), com espessura de aproximadamente 9,5 mm, e lâminas de vidro foram utilizadas como substrato, a depender do ensaio ou da caracterização utilizada. O aço API 5L X42 é produzido em escala industrial, e sua composição e propriedades mecânicas estão especificadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição e propriedades mecânicas do aço API 5L X42 PSL2 [AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2004].

Composição química (% m/m)	
Carbono, Máximo ^a	0,22 ^b - 0,24 ^c
Manganês, Máximo ^a	1,30
Fósforo, Máximo	0,025
Enxofre, Máximo	0,015
Titânio, Máximo	0,04
Outros ^d	Podem ser utilizados desde que a soma destes elementos acrescido do titânio não ultrapasse 0,15%
Ferro, balanço	Tipicamente > 97%
Carbono equivalente (CE, Pcm), Máximo ^e	0,25
Carbono equivalente (CE, IIW), Máximo ^f	0,43
Propriedades mecânicas (MPa)	
Limite de escoamento, Mínimo/Máximo	290/496
Limite de resistência, Mínimo/Máximo	414/758

^a Para cada redução de 0,01% abaixo da quantidade máxima de carbono especificada, uma aumento de 0,05% acima da quantidade máxima de manganês é permitido, até atingir o limite máximo de 1,50%.

^b Sem costura.

^c Soldado.

^d Nióbio, vanádio ou suas combinações podem ser utilizadas desde que descrito pelo fabricante.

^e Quando a porcentagem de carbono é igual ou menor que 0,12%, o carbono equivalente deve ser calculado utilizando-se a seguinte fórmula

$$CE(Pcm) = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5b$$

^f Quando a porcentagem de carbono é maior que 0,12%, o carbono equivalente deve ser calculado utilizando-se a seguinte fórmula

$$CE(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Ni + Cu)}{15}$$

4.3. Métodos

4.3.1. Limpeza do suporte metálico de aço API 5L X42

A limpeza superficial do aço API 5L X42 constituiu-se de uma primeira etapa de desengraxe, utilizando-se acetona e álcool, para remoção de resíduos orgânicos presentes na superfície do material. Logo após, houve decapagem química, utilizando-se ácido clorídrico e aquecimento, de modo a remover a carepa de óxido presente externamente. Por último, com o intuito de estabilizar o metal exposto pela decapagem, houve a passivação deste por meio de imersão em peróxido de hidrogênio. De modo a impedir o contato do metal com agentes corrosivos, foi realizada a secagem deste em estufa e posterior armazenamento em dessecador até sua utilização. Todas as etapas foram realizadas em temperatura ambiente, exceto quando especificado. O material obtido passou por averiguação visual e o processo de limpeza foi reiniciado, a partir da decapagem, caso houvesse presença de óxidos visíveis a olho nu na superfície do aço. Esta repetição foi realizada até a obtenção de uma superfície isenta de regiões oxidadas macroscópicas. A Figura 4.3 apresenta as etapas desenvolvidas durante o processo de limpeza do aço.

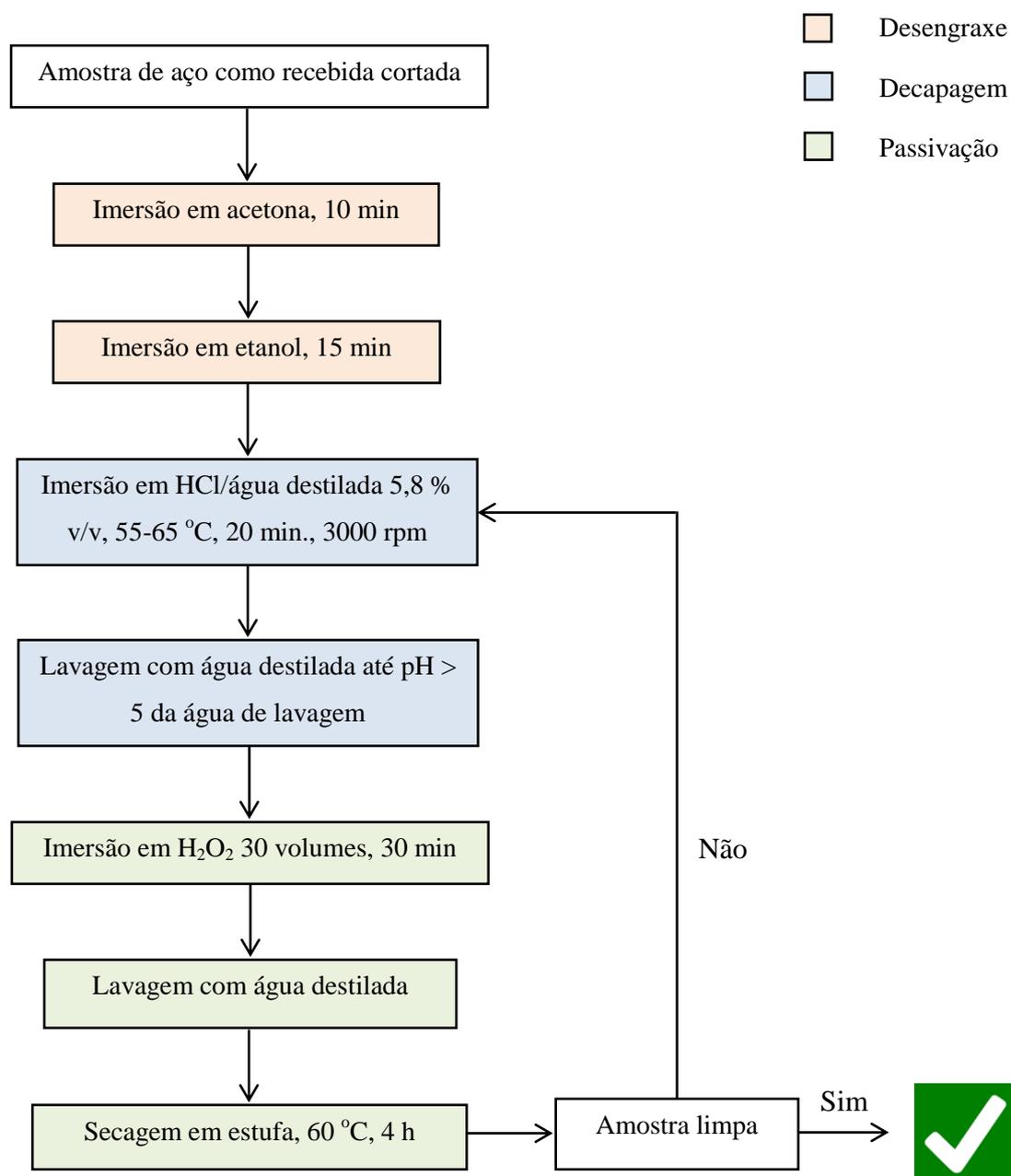


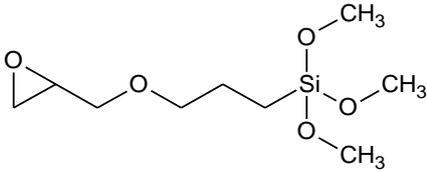
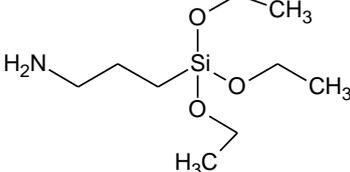
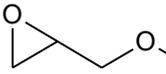
Figura 4.3. Protocolo de limpeza do aço API 5L X42.

4.3.2. Funcionalização do suporte metálico

Após a limpeza, as amostras de aço foram hidrofílicas com hidróxido de sódio, de modo a adicionar grupos hidroxilas na superfície deste. Após hidrofílicação, as amostras foram secas com acetona de modo a proporcionar um contato mais íntimo da solução de silano com a superfície metálica. Em seguida, as amostras foram submetidas à funcionalização de acordo com duas rotas de modificação química: com 3-GPTMS ou com 3-APTES. Após a funcionalização o filme de silano depositado no suporte metálico foi curado em estufa. A

Tabela 4.2 apresenta as condições de deposição dos organossilanos, e as Figuras 4.4 e 4.5, os protocolos utilizados.

Tabela 4.2. Informação química e de parâmetros de processo da deposição dos filmes de 3-GPTMS e 3-APTES no suporte sólido de aço API 5L X42.

Organossilanos	3-GPTMS	3-APTES
Fórmula química	$[\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	$[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
Estrutura química		
Grupo organofuncional	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O-}$  Glicidóxi	$-\text{NH}_2$  Amino
Composição da solução de organossilano	2/(80/20) v/(v/v) 3-GPTMS/(solução água deionizada/metanol)	2/(90/10) v/(v/v) 3-APTES/(solução água deionizada/etanol)
Tempo de hidrólise (h)	48	0,5
pH	5 – 5,5 (ácido acético)	pH natural
Razão molar água/alcóxido	480,5	452,5
Tempo de imersão (seg)	20	30
Temperatura de cura (°C)	150±5	70±5
Tempo de cura (h)	1	1,5

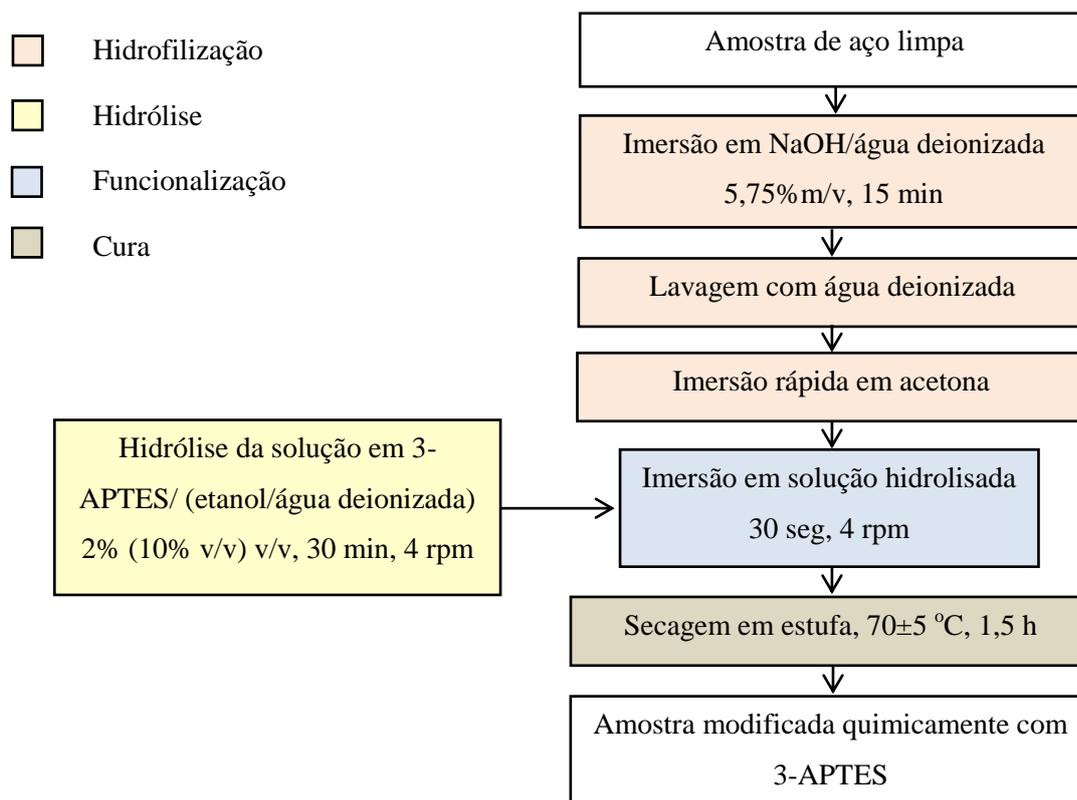


Figura 4.4. Protocolo de modificação superficial do aço API 5L X42 com 3-APTES.

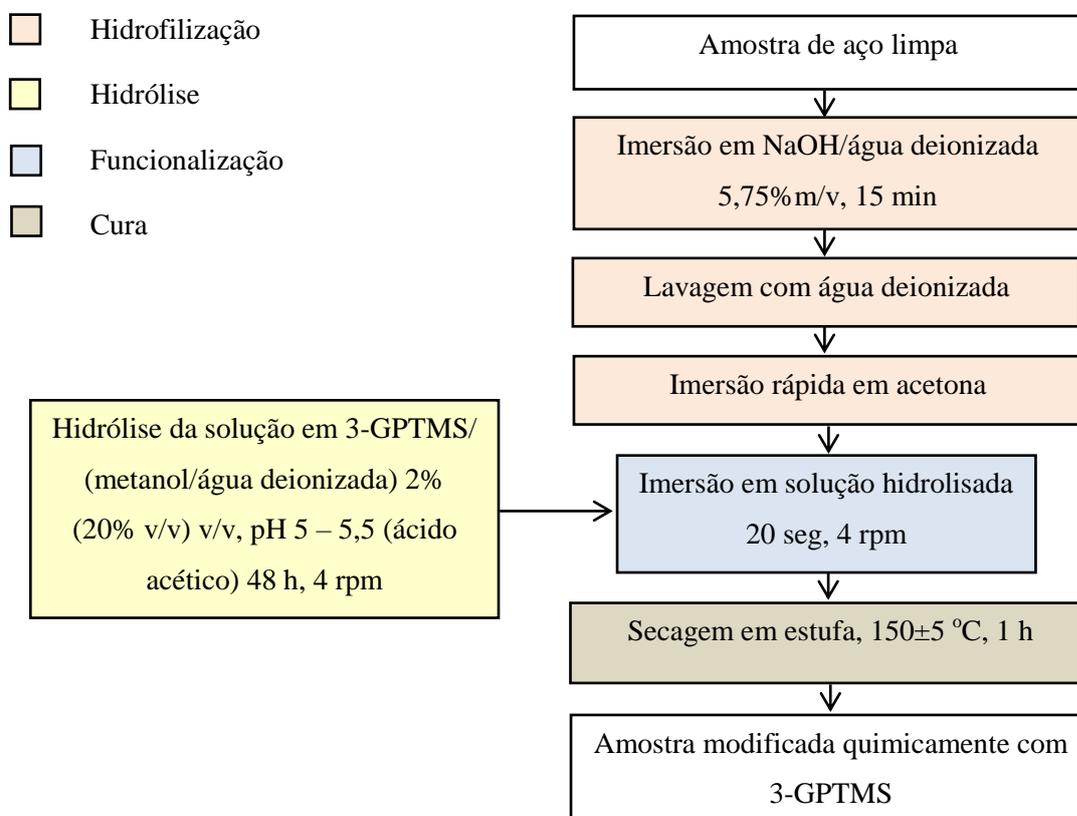


Figura 4.5. Protocolo de modificação superficial do aço API 5L X42 com 3-GPTMS.

4.3.3. Deposição e cura do *fusion bonded epoxy coating* (FBE)

A deposição do FBE foi realizada por meio do seguinte procedimento:

- introdução do FBE em pó na superfície do suporte sólido;
- espalhamento do FBE com um molde sobre a superfície;
- aquecimento do sistema em uma chapa aquecida a 248 ± 5 °C por 5 min [3M, 1998];
- resfriamento da amostra a 25 °C.

A Figura 4.6 descreve o procedimento de aplicação do FBE no suporte sólido utilizado.

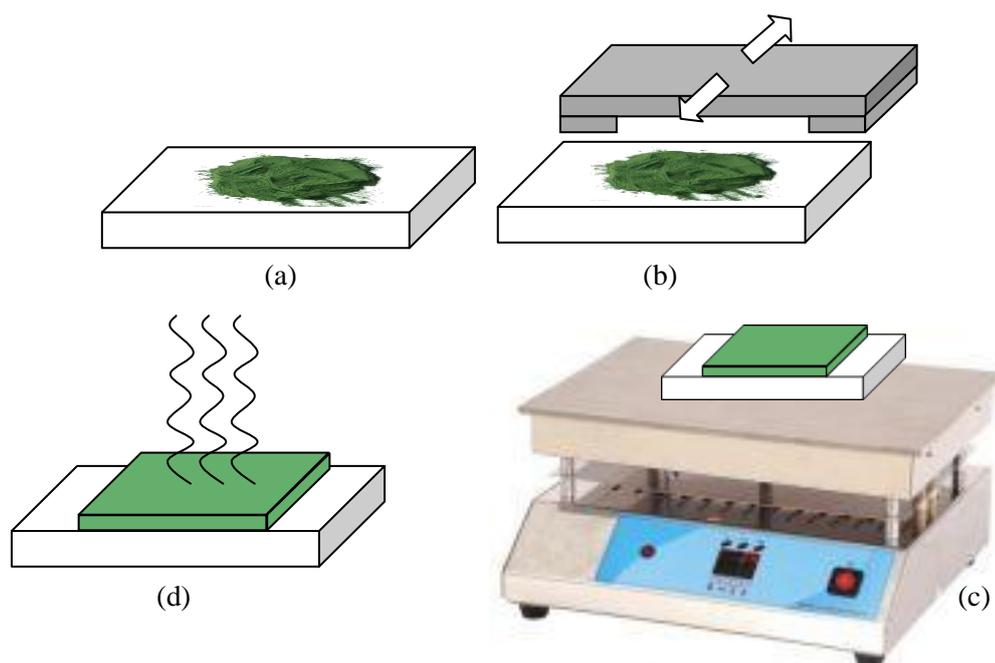


Figura 4.6. Procedimento de deposição e cura do FBE em suporte sólido: (a) colocação do FBE em pó na superfície do suporte, (b) espalhamento do FBE com um molde sobre a superfície, (c) aquecimento do sistema em uma chapa aquecida a 248 ± 5 °C por 5 min, (d) resfriamento da amostra a 25 °C.

4.3.4. Síntese das nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES

Primeiramente, foram sintetizadas nanopartículas de sílica por meio da reação de 12,2 mL de etanol, com 538 μL de TEOS e 400 μL NH_4OH . Em resumo, 538 μL de TEOS foram adicionados em 12,2 mL de etanol. Após 30 minutos de agitação contínua, 400 μL de NH_4OH foram adicionados na solução alcoólica de TEOS. O frasco reagente foi selado para manter a concentração de catalisador constante. A agitação foi continuada por 24 horas na temperatura ambiente. O material resultante foi precipitado por centrifugação e lavado quatro vezes por redispersão em etanol. A Tabela 4.3 apresenta as relações de concentrações utilizadas.

Tabela 4.3. Concentrações dos reagentes envolvidos nas sínteses de nanopartículas de sílica.

Reagente	TEOS	H ₂ O	NH ₃	EtOH
Concentração (mol/L)	0,18	1,21	0,36	15,59
Razão molar	1,0	6,7	2,0	86,63

Posteriormente, as nanopartículas foram modificadas superficialmente com 3-APTES, por adição de 283 μ L 3-APTES na solução alcoólica de nanopartículas de sílica obtida, prolongando por mais 24 horas a agitação, seguido do mesmo processo de lavagem com etanol. A Tabela 4.4 apresenta as relações de concentrações utilizadas.

Tabela 4.4. Concentrações dos reagentes envolvidos na modificação química das nanopartículas de sílica com 3-APTES.

Reagente	TEOS	H ₂ O	NH ₃	3-APTES	EtOH
Concentração (mol/L)	0,18	1,21	0,36	0,09	15,59
Razão molar	1,0	6,7	2,0	0,5	86,63

O rendimento das nanopartículas de sílica e das nanopartículas de sílica funcionalizadas foi calculado com base na Equação 4.1:

$$\text{Rendimento (\%)} = m_{\text{tf}} \times 100 / m_{\text{tef}} \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Onde

m_{tf} = massa (g) após tratamento térmico a 50 °C por 12 horas;

m_{tef} = massa teórica das amostras (g) baseada na fórmula $[\text{SiO}_2]_x[(\text{SiO}_{1,5})(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_y$ e baseado na completa condensação de todos os alcóxissilanos, isto é, x moles de TEOS e y moles de 3-APTES.

A quantidade molar de grupos amina (n_{amina} , mol/g) incorporado à superfície das nanopartículas foi calculada conforme a equação 4.2:

$$m_{\text{aminopropil}} (\%) = n_{\text{amina}} (\text{mol/g}) \times \text{MM}_{\text{aminopropil}} (\text{g/mol}) \times 100 \quad \text{Eq. (4.2)}$$

Onde

$m_{\text{aminopropil}}$ = porcentagem em massa dos grupos aminopropil presentes nas nanopartículas, obtida por meio da análise de TGA;

$MM_{\text{aminopropil}}$ = massa molar de grupos aminopropil.

4.3.5. Incorporação do nanoreforço no *fusion bonded epoxy coating* (FBE)

Misturou-se a seco, em FBE em pó, 0%, 0,5% e 1,0% em massa de nanopartículas de sílica com e sem funcionalização com 3-APTES, tratadas termicamente a 200 °C e a 400 °C por 2 horas, utilizando-se agitação mecânica (3500 rpm) por 2 horas e 24 horas.

A Figura 4.7 descreve o procedimento de aplicação do FBE no suporte sólido utilizado.

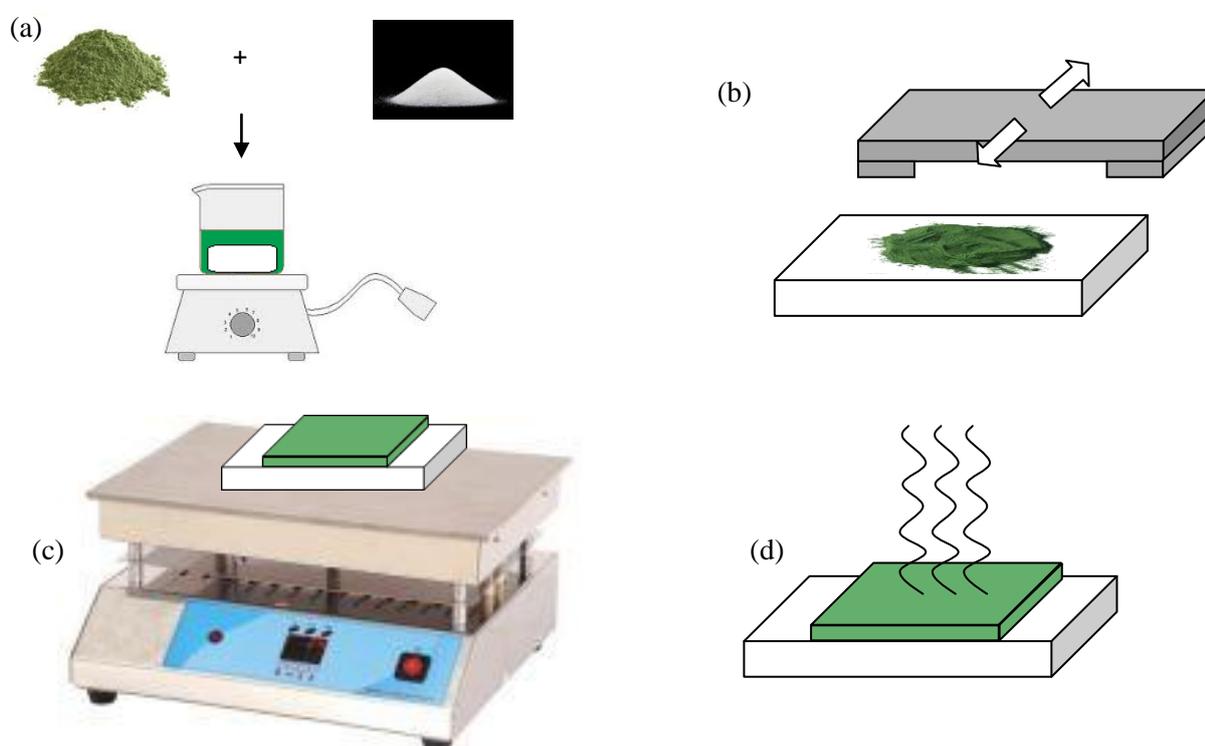


Figura 4.7. Procedimento de deposição e cura do FBE, com incorporação de nanoreforço de sílica, em suporte sólido de aço API 5L X42: (a) mistura dos componentes, (b) colocação e espalhamento do FBE em pó na superfície do suporte, (c) aquecimento do sistema em uma chapa aquecida a 248 ± 5 °C por 5 min, (d) resfriamento da amostra a 25 °C.

De acordo com o esquema apresentado na Figura 4.7, a deposição do nanocompósito em suporte sólido foi realizada por meio do seguinte procedimento:

a) Introdução do FBE em pó na superfície do suporte;

b) espalhamento do FBE com um molde sobre a superfície;

- c) aquecimento do sistema em uma chapa aquecida a 248 ± 5 °C por 5 min [3M, 1998];
- d) resfriamento da amostra a 25 °C.

4.3.6. Incorporação do agente *antifouling* no *fusion bonded epoxy coating* (FBE)

Foi realizada mistura a seco do compósito na proporção de 0%, 2,5%, 5,0% m/m de quitosana, por 30 min a 3500 rpm. A adição de quitosana foi realizada por mistura da quantidade desejada do polímero em uma massa constante de FBE de $1,3000\pm 0,0010$ g. Antes da adição da quitosana, ela foi tratada termicamente para retirada da umidade à 100 °C por no máximo 6 h (a massa foi pesada em intervalo de 1 h até constância de massa). Após preparação do compósito, o pó resultante foi armazenado em dessecador até sua utilização.

1,3 g de material em pó foi depositado em lâmina de vidro e curado em chapa aquecida à 220 ± 5 °C por 5 min. Após cura, o revestimento foi resfriado a temperatura ambiente 26 ± 2 °C. Antes da deposição, os suportes vítreos foram limpos através da imersão em uma solução de 20% v/v de HNO₃ em água deionizada, na temperatura 25 ± 3 °C por 24h. Após a limpeza, as amostras foram lavadas (10x) e imersas em água DI. Posteriormente estas amostras foram secas em estufa a 55 ± 5 °C por 2 horas.

4.3.7. Caracterizações do suporte metálico de aço API 5L X42

Foram realizadas medidas de ângulo de contato entre o ar, gotas de água deionizada e a superfície do aço, após limpeza e modificação química com silanos, para avaliação da hidrofobicidade/hidrofilicidade destas. As gotas foram obtidas com seringa de 1 mL. A coleta de imagens foi realizada utilizando-se câmera fotográfica da marca Canon modelo Rebel T3 sendo que as fotos foram realizadas dentro do tempo máximo de 1 minuto. As medições foram conduzidas em temperatura ambiente de 26 ± 2 °C. A medida do ângulo foi realizada por meio do software IMAGEJ® a partir do tratamento da imagem digitalizada da gota. Foram realizadas 5 medidas para cada amostra.

A técnica de Microscopia óptica (MO) foi utilizada com o intuito de observar as fases presentes na superfície do plano de laminação do aço e de avaliar o seu tamanho de grão. Para tal, utilizou-se microscópio óptico da marca Leitz e analisador de imagens da marca Image Pro Plus. O tamanho de grão foi calculado utilizando-se 320 medidas de área do grão da fase presente em maior quantidade no aço e seguindo a norma ASTM E112-13. Para tal, amostras do aço API 5L X42 foram embutidas a frio em resina acrílica da marca Allied, utilizando-se molde de silicone. Posteriormente, foi realizado o lixamento em lixadeira manual da marca Struers, empregando-se lixas d'águas com granulometrias de 100 até 1000 mesh. Em

sequência, foi realizado o processo de polimento em politriz manual da marca Arotec empregando-se pasta de diamante como material abrasivo, com granulometria de até 1 μm e agente lubrificante. Os possíveis resíduos do lixamento e polimento foram removidos com detergente, água, álcool etílico e posterior secagem em ar quente. Por último, de forma a permitir a visualização da microestrutura, empregou-se o reativo químico Nital 2%.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de observar a morfologia da superfície do aço após a limpeza e do seu plano de laminação. Amostras do plano de laminação do aço foram preparadas após a sequência de embutimento, lixamento e polimento descrito na preparação de amostras para análise de MO. A análise foi realizada em microscópio da marca Fei modelo Inspect S50 com uma tensão de aceleração de 15 kV. Além disso, tal técnica de análise foi utilizada para avaliar a morfologia do suporte de aço após modificação química com silanos, sem a necessidade de aplicação de recobrimento condutor de eletricidade antes da análise. A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foi realizada com o intuito de identificar e mapear os elementos presentes na superfície do aço após limpeza e após modificação química com silanos. Foi utilizado instrumento da marca EDAX modelo Genesis acoplado ao equipamento de MEV.

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) foi realizada com o objetivo de avaliar a morfologia, topografia do aço após limpeza e após modificação química com 3-GPTMS ou com 3-APTES. Para tal foi utilizado microscópio da marca Park Systems modelo Xe70, em modo contato e não-contato, com software analisador de imagens da marca XEI. A ponteira apresentou uma constante de força de 0,2 N/m e foi analisada uma região de 5 x 5 μm .

Análises químicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas na superfície do aço após limpeza e após modificação química com silanos. Para tal, as análises foram realizadas em instrumento da marca Nicolet 6700, Thermo Electron Corp., na faixa de número de onda entre 4000-670 cm^{-1} . Análises de microscopia de FTIR (MI-FTIR) utilizando-se a técnica de ATR foram realizadas na superfície do aço após modificação química com silanos, utilizando-se o equipamento Nicolet iN10 Infrared microscope (Thermo Scientific).

4.3.8. Caracterização do *fusion bonded epoxy* em pó

A técnica de microscopia óptica (MO) foi utilizada com o intuito de observar a morfologia da superfície do revestimento após sua cura. Para tal foi utilizado microscópio óptico da marca Olympus BX-41 (objetiva 100x).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de observar a morfologia do FBE, antes e após a cura, e a espessura deste. Para tal análise, foi utilizado microscópio da marca Fei modelo Inspect S50 com uma tensão de aceleração de 15 kV e detector de elétrons secundários, para formar a imagem. Recobrimento condutor de eletricidade à base de ouro foi depositado na superfície do revestimento antes da análise. A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foi realizada com o intuito de identificar e mapear os elementos presentes na superfície do FBE antes e após a cura. Foi utilizado instrumento da marca Edax modelo Genesis acoplado ao equipamento de MEV.

Microscopia de força atômica (AFM) foi realizada com o objetivo de avaliar a rugosidade do FBE após a cura. Para tal foi utilizado microscópio da marca Park Systems modelo Xe70, em modo contato, com software analisador de imagens da marca XEI. A ponteira apresentou uma constante de força de 0,2 N/m e foi analisada uma região de 40 x 40 μm .

Análises químicas de FTIR foram realizadas com o intuito de identificar os componentes presentes na amostra de FBE e avaliar o processo de cura. Tal análise foi realizada em instrumento da marca Thermo Scientific modelo Nicolet iN10 na faixa de número de onda entre 7900-670 cm^{-1} . Análises de microscopia de FTIR (MI-FTIR) foram realizadas na superfície do revestimento FBE após incorporação de nanoreforços de sílica, utilizando-se o equipamento Nicolet iN10 Infrared microscope (Thermo Scientific).

Análise térmica foi realizada com o intuito de identificar os eventos térmicos associados à cura do FBE. Termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas utilizando-se SDT Q-600 simultaneamente com instrumento TGA/DSC (TA Instruments, New Castle, DE, USA). As amostras utilizadas foram aquecidas a 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até temperaturas acima de 800 $^{\circ}\text{C}$. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e sem tampa de platina.

O teor de umidade foi determinado gravimetricamente após secagem da amostra em pó a 110 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ durante 12 h. O resíduo obtido (teor de sólidos) foi calcinado em mufla à temperatura de 610 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 h, sendo o resíduo desta calcinação associado às cargas presentes no material. O teor de resina foi obtido pelo cálculo da diferença entre teor de sólidos (100 %) e teor de cargas. Os resultados foram expressos em percentual (% mássica) de material obtido em cada uma das etapas do ensaio.

Difração de raios X (DRX) foi realizada com o intuito de identificar a morfologia e caracterizar as fases cristalinas e amorfas presentes no FBE em pó e no resíduo do ensaio de degradação. Os difratogramas foram obtidos por meio de difratômetro da marca PANalytical

X'Pert diffractometer (Cu-K α , $\lambda=1,5406$ Å, Almelo, The Netherlands). As medidas foram realizadas na faixa de 2θ entre 15° e 75° utilizando-se passo de $0,06^\circ$.

4.3.9. Caracterização do nanoreforço

A dimensão e o índice de polidispersividade foram identificados por espalhamento de luz dinâmico (DLS, ZETA PLUS). A morfologia das nanopartículas foi identificada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV, FEI-INSPECTTM S50) acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, EDAX GENESIS) e por microscopia de transmissão eletrônica (TEM, Tecnai G2 – Spirit – FEI) também acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia, após diluição de aproximadamente 0,0005 g de material em 1 mL de etanol, seguido por ultrassonificação por 30 minutos, e deposição em grid (3 vezes) utilizando seringa de 1 mL. As nanopartículas em pó foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Nicolet 6700, Thermo Fischer) por refletância difusa (DRIFTS) na faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ utilizando-se 64 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} com subtração do background de KBr. As amostras em pó foram misturadas a uma taxa de 1% (m/m%) de KBr em pó seco a $110\pm 5^\circ\text{C}$ por 2 horas. Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram realizadas utilizando-se SDT Q-600 acoplado a TGA/DSC (TA Instruments, New Castle, DE, USA). As amostras foram utilizadas em experimentos com a temperatura ultrapassando 600°C com aquecimento à taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e foram analisadas em cadinho aberto de platina. As curvas de TGA e DSC foram registradas simultaneamente com $0,1\text{ }\mu\text{g}$ de sensibilidade. As análises foram realizadas sob fluxo contínuo de gás nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.3.10. Caracterização do agente *antifouling*

Foram realizadas análise de TGA, DTA, DSC utilizando-se o equipamento TA Instruments Co., New Castle, DE, USA utilizando-se atmosfera de nitrogênio com fluxo de $100\text{ mL}/\text{min}$, de modo a observar o comportamento térmico e calcular o teor de umidade da amostra. $3,095\text{ mg}$ de amostra foram colocadas em cadinho de alumina e aquecidas da temperatura ambiente até 400°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, e o fluxo de calor foi registrado em função da temperatura.

Análise de MEV foi realizada para observar a morfologia do pó de quitosana, seu estado de aglomeração e para medir a sua distribuição granulométrica. Filme de carbono foi depositado no revestimento antes da colocação no microscópio.

O pó de quitosana foi analisado pelo método de espectroscopia de reflectância difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) utilizando-se equipamento Thermo Fisher, Nicolet 6700, de modo a identificar os grupos químicos presentes na quitosana. O material foi misturado com brometo de potássio em pó (Sigma Aldrich, USA, $\geq 99\%$, KBr, grau espectroscópico) previamente seco a 110 ± 5 °C por 2 horas, na proporção de 1% m/m. A varredura de número de onda foi realizada na faixa de $400-4000$ cm^{-1} , utilizando-se 64 varreduras, e resolução de 4 cm^{-1} .

A quitosana foi caracterizada quanto ao seu grau de desacetilação (GD), analisando-se seu espectro de FTIR segundo protocolo relatado por BRUGNEROTTO *et al.* (2001). BRUGNEROTTO e colaboradores apresentaram um resumo sobre os métodos utilizados para avaliar o grau de desacetilação de quitina e quitosana onde se verifica a utilização das bandas de referência como sendo as de 3450 , 2878 , 1430 , 1070 e, 1030 cm^{-1} , e as bandas características como as de 1655 , 1630 e 1560 cm^{-1} , além de sugerir que, para qualquer GD de quitina ou quitosana, as bandas de 1420 e 1320 cm^{-1} , como de referência (dobramento CH) e a característica de estiramento de $-\text{CN}$ (amida III), respectivamente, são mais estáveis independente da técnica, estado ou estrutura secundária. Este protocolo utiliza a seguinte equação (Eq. 4.3), determinada a partir de uma curva de calibração, para a obtenção do grau de desacetilação:

$$A_{1320}/A_{1420} = 0,3822 + 0,03133 (1 - \text{GD}) \quad \text{Eq. (4.3)}$$

Onde

A_{1320} = absorvância em 1320 cm^{-1} ;

A_{1420} = absorvância em 1420 cm^{-1} .

4.3.11. Caracterização do *fusion bonded epoxy coating*

A morfologia do revestimento foi avaliada utilizando-se microscopia de varredura eletrônica (MEV, FEI-INSPECTTM S50) acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, EDAX GENESIS). Antes do exame, as amostras depositadas em placas de vidro foram fraturadas criogênicamente com nitrogênio líquido, de modo a expor os agentes de reforço presentes no material. Tais regiões foram subsequentemente revestidas com filme fino de carbono utilizando-se o método de *sputtering* sob uma taxa de deposição lenta, resfriamento do substrato e máxima distância entre o alvo e a amostra de modo a evitar danos

na amostra. Imagens de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE) foram obtidas com uma aceleração de voltagem de 15 kV.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, Nicolet 6700, Thermo Fischer) foi realizada na faixa de 4000–675 cm^{-1} e na faixa de 7000-4000 cm^{-1} , de modo a identificar os grupos químicos presentes no revestimento. Microscopia no infravermelho foi realizada em microscópio Nicolet iN10 (Thermo Scientific) acoplado a software OMNIC Picta (Thermo Scientific) para mapear grupos químicos presentes na superfície dos revestimentos depositados em placa de vidro.

Medidas de nanoindentação foram realizadas em nanoindentador MFP3D (Asylum Research, CA, USA) equipado com ponteira indentadora de diamante do tipo Berkovich, na temperatura ambiente. O revestimento foi depositado em suporte de vidro e a amostra foi colada em porta amostra. Como a espessura dos revestimentos produzidos é próxima de 350 μm , a contribuição do suporte de vidro no resultado final é considerada desprezível. A carga máxima foi de 2 mN e a taxa de carga e descarga foi de 0,13 mN s^{-1} . De forma a minimizar o efeito de deformação viscosa, na carga máxima, o indentador foi mantido por 15 s nesta posição antes de começar a descarregar. Um total de 36 indentações em uma área de 50 μm x 50 μm foram aplicadas em cada amostra. As curvas foram analisadas de acordo com o método de Oliver-Pharr [OLIVER e PHARR, 1992], e os valores médios de dureza (H) e módulo de elasticidade (E), além da razão entre esses valores, foram reportados. Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram coletadas nas áreas indentadas, utilizando-se o microscópio MFP-3D-SA SPM (Asylum Research, CA, USA).

Medidas de módulo de elasticidade, também foram coletadas utilizando-se microscópio de força atômica ScanAsyst-Air em um MultiModo 8 (Bruker) e a técnica de *Peak Force quantitative nanomechanical measurements*.

Medidas de rugosidade e as respectivas imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram coletadas utilizando-se o microscópio Park Systems/XE70 em modo não-contato e cantilever com uma constante de força igual a 42 N/m.

4.3.12. Caracterizações da interface aço API 5L X42/ *fusion bonded epoxy coating*

Análise de MEV foi realizada com o objetivo de observar a morfologia da seção transversal do sistema. A análise foi realizada em microscópio da marca Fei modelo Inspect S50 com uma tensão de aceleração de 15 kV.

Os testes de Adesão ASTM D3359-09 e ASTM D4541-09 foram realizados com o intuito mensurar a aderência na interface FBE/aço após limpeza e após modificação química com

silanos. Para tal foi utilizado bisturi e fita adesiva 3M Scotch 8809, um adesivo à base de resina e borracha, e com adesão à placa de aço no valor de 800 gf/12 mm de largura (65 N/100 mm de largura), no caso do teste ASTM D3359-09; e equipamento portátil da marca POSITEST (AT-M Manual Adhesion Tester) com limite máximo de detecção de $23,36 \pm 0,01$ MPa, no caso do teste ASTM D4541-09. Os resultados foram registrados utilizando-se MO e câmera fotográfica.

4.3.13. Teste de desempenho do sistema aço API 5L X42/fusion bonded epoxy coating modificado com organossilano e nanoreforço

Os seguintes materiais foram utilizados para realização do ensaio de delaminação catódica:

- Potenciostato da marca Princeton acoplado ao software Versa Studio;
- Superfície aquecida contendo uma bandeja contendo areia;
- Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata saturado;
- Fio de platina;
- Recipiente cilíndrico de vidro, com 75 ± 3 mm de diâmetro e contendo dois orifícios de 1 cm de diâmetro em sua base, e o topo, aberto;
- Solução de cloreto de sódio a 3,0 % m/v em água deionizada;
- Bisturi contendo lâmina cirúrgica de aço inoxidável da marca Krammer;
- Termômetro;
- Amostra de aço recoberta com dimensão de aproximadamente 100 x 100 mm;
- Medidor de pH.

De modo a avaliar diferenças na delaminação entre os diferentes sistemas aço/revestimento, foram utilizados os seguintes parâmetros apresentados na Tabela 4.5:

Tabela 4.5. Parâmetros utilizados no ensaio de delaminação catódica.

Temperatura da solução teste	64,5 °C
Temperatura do substrato	64,5 °C
Pressão de teste	atmosférica
Concentração da solução teste	3,0 % m/v NaCl/água destilada
Espessura do revestimento	aproximadamente 350 µm
Dimensão das amostras	100 x 100 mm
Tempo de teste	24 horas ou 71 horas
Potencial aplicado	$3,543 \pm 0,15$ V em relação ao eletrodo de referência

Baseado na norma CSA Standard Z245.20-10 o ensaio apresentou os seguintes passos:

- a) utilizando-se broca, foi feito um defeito de 3,0 a 3,2 mm de diâmetro no centro da amostra de aço revestida, até expor o substrato;
- b) o topo do recipiente cilíndrico foi centralizado ao redor do defeito e foi aplicado silicone ao seu redor, de modo a formar uma barreira contra a água;
- c) foi adicionado ao recipiente 300 mL de solução de cloreto de sódio através de um dos orifícios presentes no recipiente da solução;
- d) inseriu-se o eletrodo de referência e o fio de platina nos orifícios presentes no recipiente, fazendo-se as devidas conexões no potenciostato;
- e) ligou-se o fio negativo do potenciostato em um ponto da base do suporte metálico e aplicou-se o potencial desejado, no tempo desejado e mantendo a temperatura desejada (Tabela 4.5);
- f) após o ensaio, a célula foi desmontada e a amostra foi resfriada com ar até 20 ± 3 °C;
- g) após 1,5 hora foram realizados 8 cortes radiais utilizando-se bisturi com lâmina nova, igualmente espaçados e de 20 mm de comprimento, através do revestimento até atingir o substrato;
- h) a extremidade da lâmina do bisturi foi inserida por baixo do revestimento adjacente ao defeito circular criado inicialmente;
- i) utilizando-se a ação de levantamento, o revestimento foi retirado até que ele mostrasse resistência ao destacamento;
- j) o raio de delaminação máximo foi determinado utilizando-se paquímetro digital.

A Figura 4.8 ilustra a avaliação feita após o ensaio e destaca as principais regiões observadas.

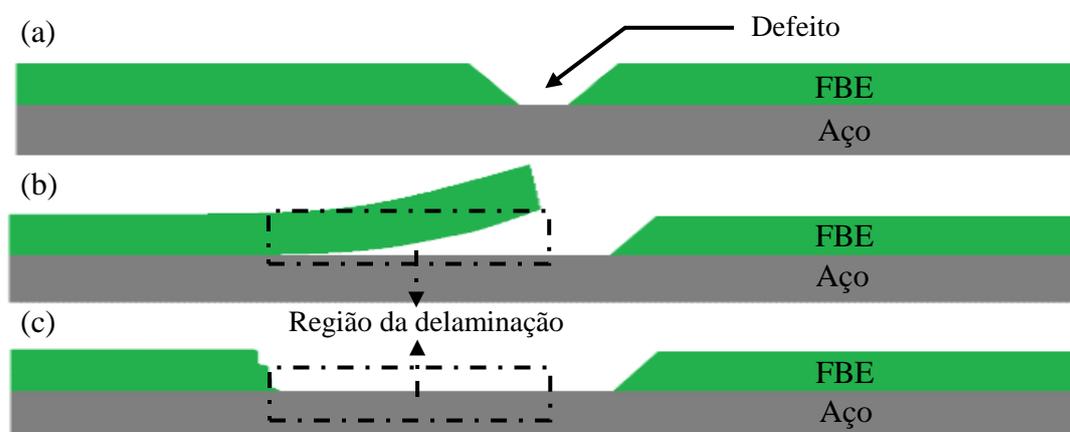


Figura 4.8. Desenho esquemático das regiões avaliadas após o ensaio de delaminação catódica.

4.3.14. Teste de adsorção de BSA do *fusion bonded epoxy coating* modificado com agente *antifouling*

A solução de BSA foi preparada em água destilada na concentração de 0,5 mg/L. Posteriormente, a solução foi agitada por 30 min a 10000 rpm. Em seguida, as placas de sílica revestidas foram imersas na solução por 3 horas sob agitação de 5000 rpm. Finalmente, as amostras foram lavadas em cascata de água destilada por 3 vezes e secas em temperatura ambiente. Foram realizadas medidas de ângulo de contato através do goniômetro e utilizando-se medidas manuais. As gotas d'água foram obtidas com água deionizada utilizando-se seringa de 1 µL. No caso das medidas manuais, a coleta de imagens foi realizada utilizando-se câmera fotográfica da marca Canon modelo Rebel T3 sendo que as fotos foram adquiridas dentro do tempo máximo de 1 minuto. As medições foram conduzidas em temperatura ambiente de 26 ± 2 °C. A medida do ângulo foi realizada por meio do software IMAGEJ® a partir do tratamento da imagem digitalizada da gota. Foram realizadas 30 medidas para cada amostra. No caso das medidas realizadas através do goniômetro a aquisição das medidas foi realizada no equipamento Pixelink acoplado ao programa Visiodrop. As gotas foram obtidas com seringa de 1 µL, sendo que as fotos foram adquiridas dentro do tempo máximo de 1 minuto. As medições foram conduzidas em temperatura ambiente de 26 ± 2 °C. Foram realizadas 100 medidas para cada amostra

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Efeito do processo de limpeza na superfície do aço API 5L X42

De acordo com a AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (2004), o aço API 5L X42 apresenta um baixo teor de carbono (0,13 % m/m). Aços baixo carbono apresentam baixa resistência à corrosão e possuem em sua microestrutura os constituintes ferrita e perlita predominantemente, como apresentado nas Figuras 5.1a e 5.1b [GODEFROID *et al.*, 2014].

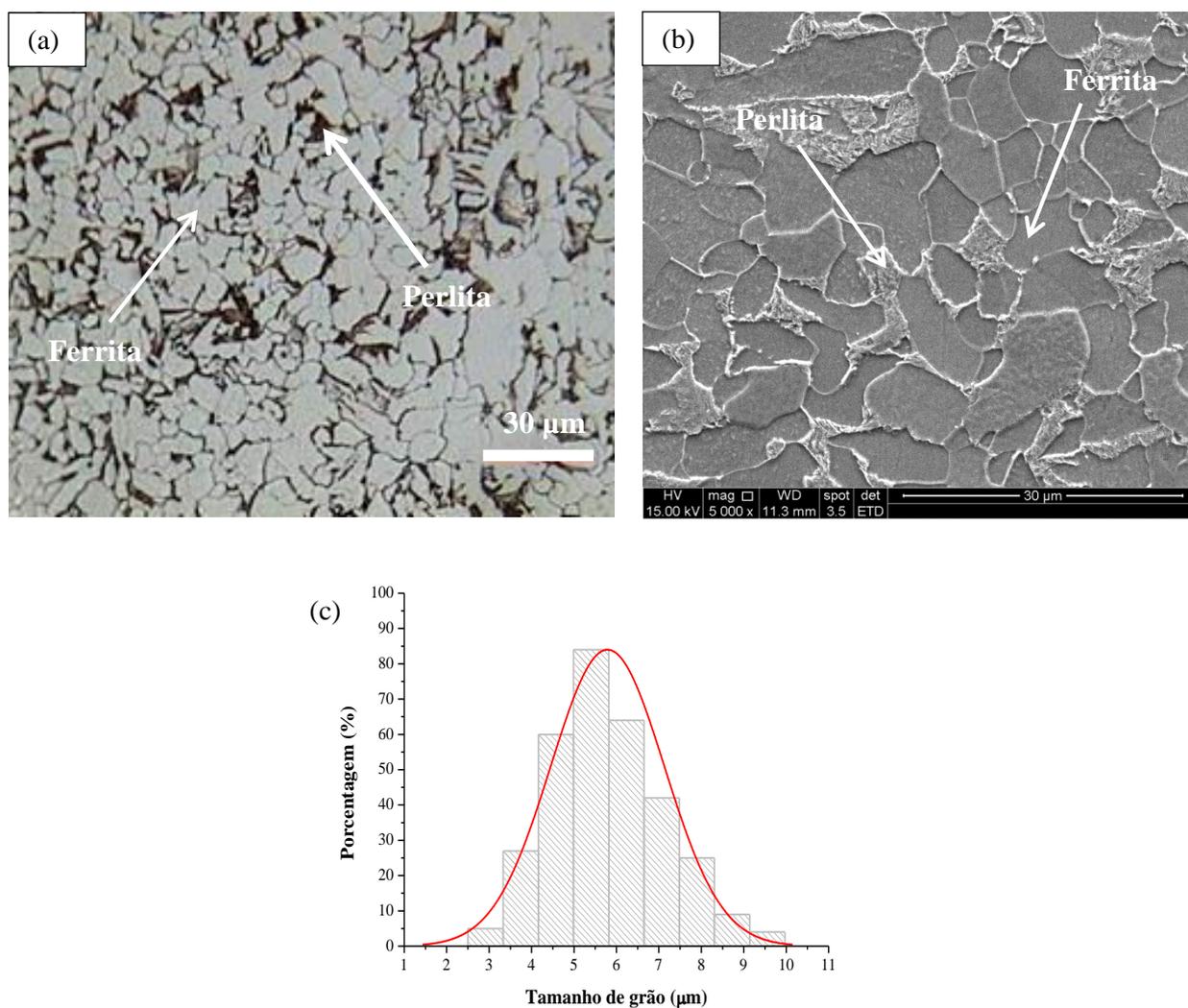


Figura 5.1. (a) Micrografia da superfície do aço API 5L X42 revelada com Nital 2% - aumento de 200x. (b) Respectiva microscopia eletrônica - aumento de 5000x. (c) Histograma da distribuição de tamanho de grãos da ferrita.

As regiões claras apresentadas na imagem de MO na Figura 5.1a estão associadas à ferrita, e as escuras, à perlita. Na imagem de MEV apresentada na Figura 5.1b, as regiões claras estão associadas à perlita, e as áreas escuras representam a ferrita [MOHSIN *et al.*, 2013, GUAN e YU, 2012].

A distribuição de tamanho de grãos da ferrita é apresentada na Figura 5.1b, e indicou um tamanho médio de grão de $6 \pm 1 \mu\text{m}$, que corresponde a um tamanho de grão ASTM 11. Esta dimensão, aliada à composição química do material, é característica de refinamento do grão, que acarreta aumento da resistência mecânica do material [ASTM E112, 2013; OGATA, 2009, GODEFROID *et al.*, 2014; CALLISTER e WILLIAM, 2012].

As amostras de aço API 5L X42 adquiridas apresentaram uma camada externa formada de produtos de corrosão e contaminações, denominada carepa (Figura 5.2a). Esta carepa geralmente é proveniente da laminação a quente, processo industrial realizado no aço.

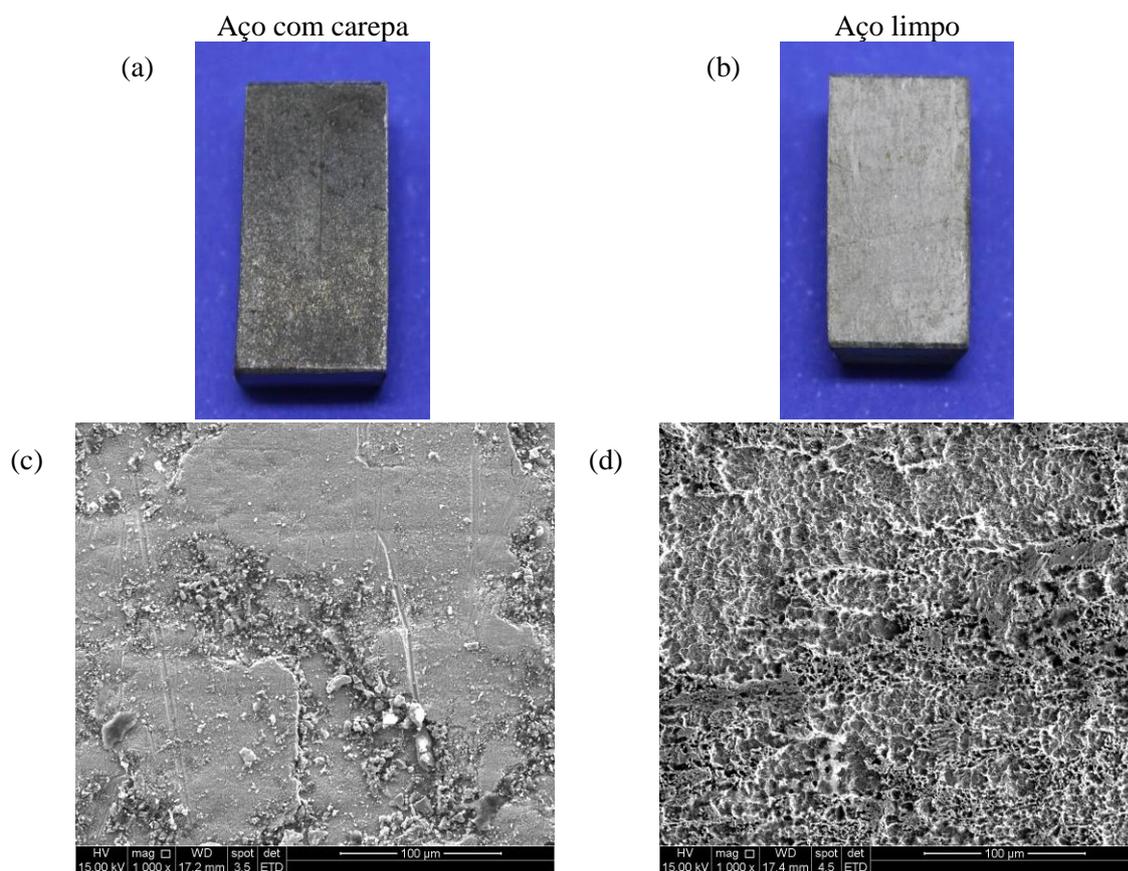


Figura 5.2. Aspecto visual da superfície do aço API 5L X42: (a) como recebido, (b) após a limpeza. Imagens de MEV de amostras representativas de aço API 5L X42: (c) com carepa - aumento 1000x, (d) após limpeza - aumento 1000x.

Pela análise visual do aço (Figura 5.2a e 5.2b) percebe-se uma alteração nítida de aspecto da superfície do metal após a limpeza: esta se tornou opaca e pouco refletiva, atributo comum causado pela reação entre o ácido e a superfície do aço [VOGES *et al.*, 2008]. Pela análise de MEV apresentada na Figura 5.2c, percebeu-se uma falta de uniformidade da carepa, apresentando “vales”, regiões de deslocamento e trincas em sua estrutura, o que favorece a penetração de agentes agressivos por difusão. Tal observação indica que a carepa não é protetiva, reforçando a necessidade de limpeza do suporte sólido metálico [LU e CHUNG, 1998]. Após a limpeza (Figura 5.2d), percebeu-se a remoção dos defeitos superficiais, revelando uma superfície com rugosidade maior. A análise de AFM, que fornece uma visão 3D da rugosidade, confirmou o aumento da rugosidade do aço após a limpeza, conforme ilustrado na Figura 5.3. Os valores de rugosidade (R_q) estão apresentados na Tabela 5.1.

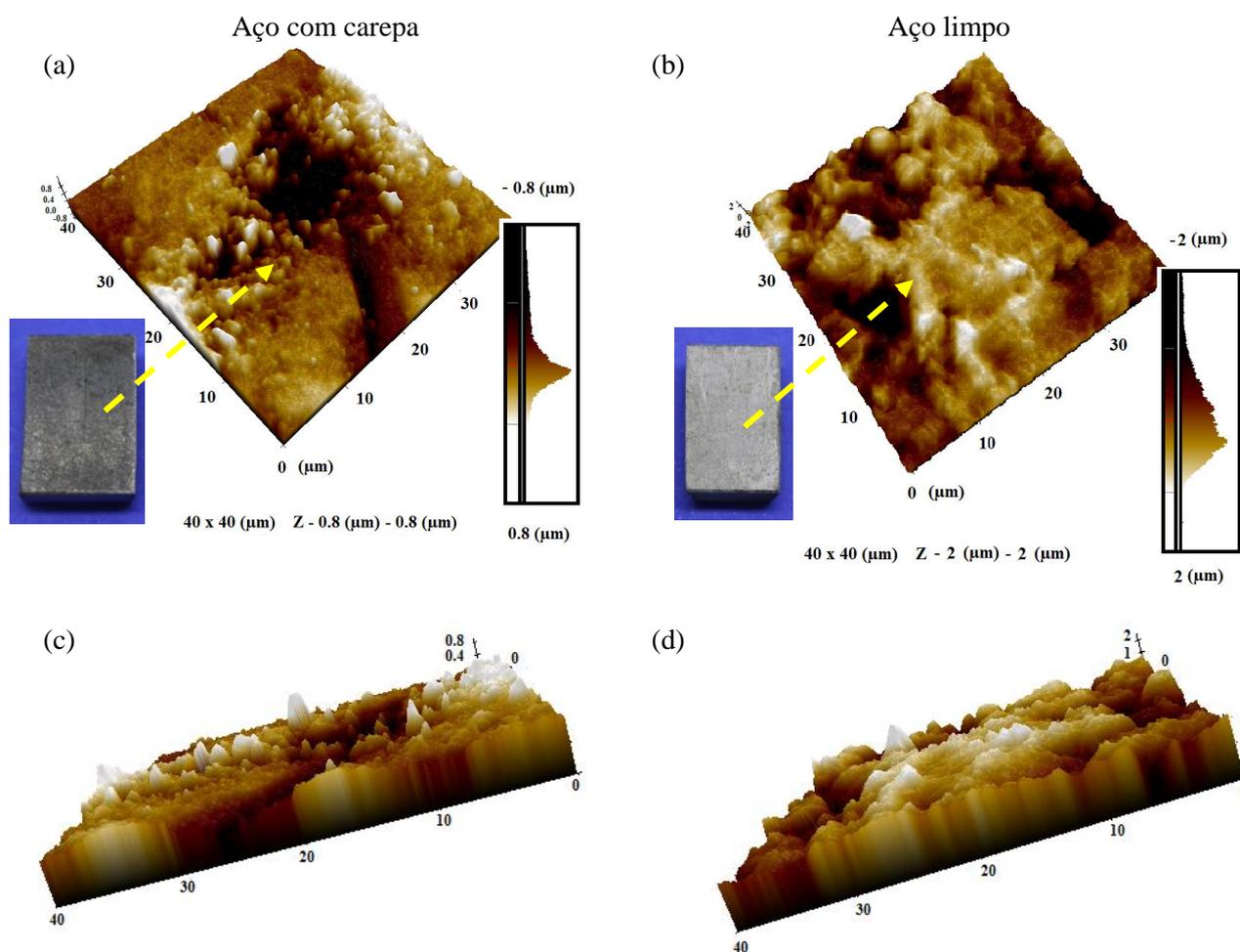


Figura 5.3. Imagens em 3D de AFM da superfície do aço API 5L X42: (a) e (c) com carepa, (b) e (d) após a limpeza.

Tabela 5.1. Rugosidade quadrática média (R_q) para o aço com carepa e aço limpo.

Amostra	Aço com carepa	Aço limpo
R_q (μm)	$0,6\pm 0,3$	$1,9\pm 0,3$

Pela análise da Tabela 5.1, observou-se um aumento de 217% da rugosidade do aço após o processo de limpeza. Este aumento é benéfico para uma posterior deposição do filme de silano, visto que aumenta a superfície de contato na interface aço/silano, aumentando a interação entre os grupos hidrolisados da solução de silano e da superfície do aço.

Segundo SANTOS *et al.* (2004), o aumento da rugosidade é consistente com o tratamento de decapagem ácida. Supõe-se que a imersão do metal em HCl provoque um comportamento de dissolução não uniforme, ou seja, corrosão localizada no aço, visto que não foi utilizado inibidor de corrosão durante o processo de decapagem. Desse modo, sugere-se que tal dissolução ocorra preferencialmente nos contornos de grão fornecendo uma estrutura superficial granular e heterogênea característica de rugosidade [SANTOS *et al.*, 2004].

Ao realizar análise de perda de massa percebeu-se uma variação de $0,004\pm 0,001$ % em massa, indicando que tal processo não consumiu excessivamente o material e é reprodutível, sendo adequado como limpeza química [LI *et al.*, 2008].

A análise de EDS apresentada na Figura 5.4a confirmou a presença de óxidos na amostra como recebida, visto que o pico de oxigênio é proeminente no respectivo espectro.

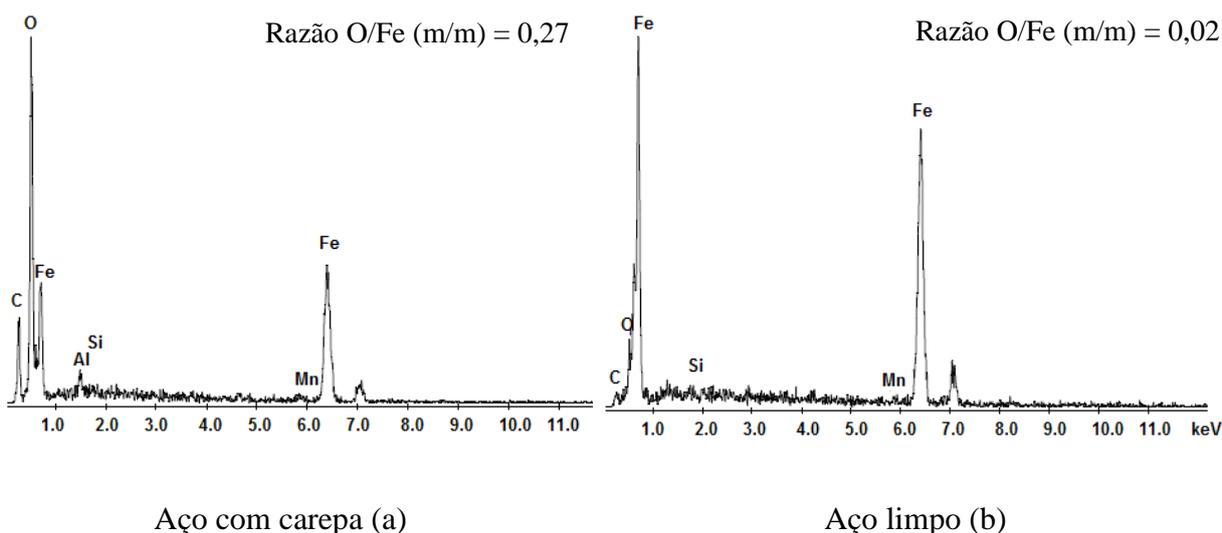


Figura 5.4. Análise por EDS da superfície do aço API 5L X42: (a) com carepa - aumento 100x, (b) após a limpeza - aumento 100x.

Após a limpeza, o pico relacionado ao oxigênio diminui consideravelmente (mas não desaparece) e há um aumento do pico relativo ao ferro, o que está relacionado à remoção dos produtos de corrosão, que causa o aumento da porcentagem de átomos de ferro na superfície do material (Figura 5.4b).

Segundo TANG *et al.* (2012), as reações de corrosão em decaagem ácida podem ser expressas genericamente pelas seguintes equações:



As reações expressas pelas Equações 5.1, 5.2 e 5.3 revelam os efeitos da remoção de produtos de corrosão da superfície do metal, enquanto que a Equação 5.4 relata a corrosão extra do metal base durante a limpeza [TANG *et al.*, 2012]. Segundo GENTIL, (2011), os produtos de corrosão são solubilizados na solução de HCl, formando sais de cloreto. Segundo PERES *et al.* (2008) o peróxido de hidrogênio, por ser também um composto oxidante, favorece a formação de produto de corrosão, porém insolúvel, segundo o mecanismo:



Porém, como o aço apresenta uma tendência natural a sofrer corrosão, devido à energia livre de Gibbs favorável para o processo, sugere-se que o pico de baixa intensidade relativo ao elemento oxigênio, presente na amostra limpa, seja associado tanto à corrosão do metal base causada pelo oxigênio e umidade presentes no ar, quanto pelo produto proveniente da imersão em H_2O_2 (Eq. 5.5). Além disso, sugere-se que o hidróxido de ferro formado sobre o metal base é produzido rapidamente e de maneira uniforme agindo assim como uma película protetora (camada passivante), visto que este metal se apresenta muito reativo após a imersão em HCl [GENTIL, 2011]. Assim, há uma preservação da superfície metálica após o processo de limpeza, de forma a não prejudicar os processos subsequentes de deposição de silano.

Em relação ao pico de carbono presente nos espectros de EDS (Figura 5.4), a presença em maior intensidade do pico relativo ao carbono no aço com carepa está associada a possíveis resíduos orgânicos presentes na superfície de tal amostra que, após o processo de limpeza foram praticamente removidos, diminuindo consideravelmente a intensidade deste pico. A

remanescência deste pico nas amostras de aço limpo se deve à susceptibilidade da superfície do metal de se contaminar com o ar atmosférico durante seu processamento ou manuseio [SANTOS *et al.*, 2004].

A Figura 5.5 apresenta a análise de FTIR da superfície do aço após a limpeza.

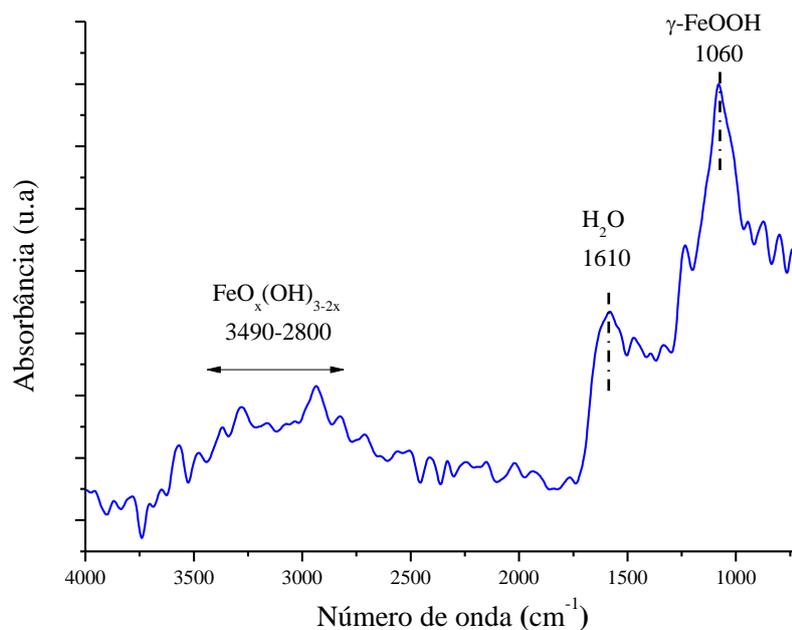


Figura 5.5. Análise de FTIR da superfície do aço API 5L X42, após a limpeza.

Sugere-se que os óxidos presentes no espectro de FTIR da superfície do aço limpo sejam provenientes de uma possível transformação do hidróxido de ferro, gerado durante a oxidação do metal utilizando-se peróxido de hidrogênio, devido ao contato com a água durante a lavagem do metal, etapa finalizadora do processo de passivação, por meio do seguinte mecanismo [GENTIL, 2011; MISAWA *et al.* 1971; MISAWA *et al.*, 1974].



Sugere-se que a umidade presente no espectro seja devido à umidade presente na atmosfera, durante a análise do metal.

As medidas de ângulo de contato da superfície metálica, antes e após a limpeza, estão apresentadas na Figura 5.6.

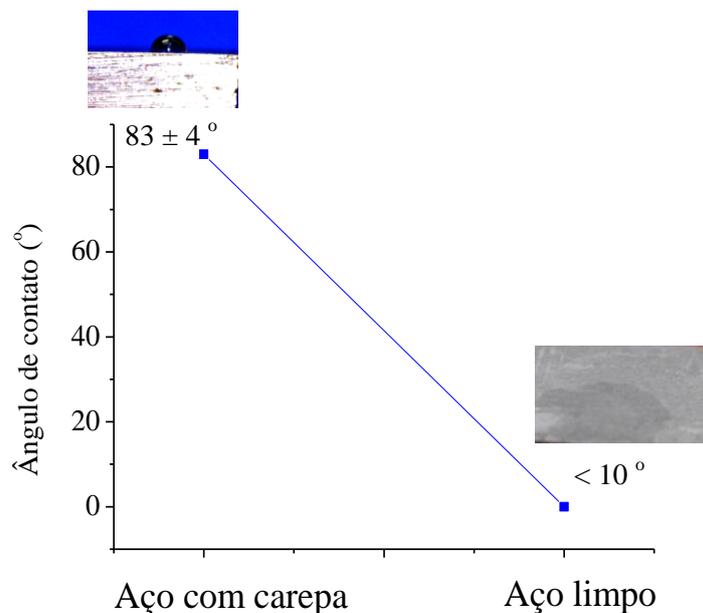


Figura 5.6. Medidas de ângulo de contato da superfície do aço API 5L X42, antes e após a limpeza.

De uma forma geral, percebeu-se uma diminuição do ângulo de contato (aumento da hidrofiliabilidade) do aço após a limpeza, sendo que não foi possível quantificar o ângulo de contato da amostra de aço limpa. Supõe-se que esta diminuição esteja associada à remoção de resíduos orgânicos presentes na superfície do aço como recebido, aliada à formação de uma camada de óxido passivante na superfície do material, após imersão em H_2O_2 , pois a literatura relata que a diminuição do ângulo de contato após a limpeza pode ser devido à formação de um filme passivo com caráter hidrofílico na superfície do aço. Este filme, além de causar tal redução, estabiliza a superfície do aço após a limpeza [LU e CHUNG, 1998; BOULANGE-PETERMANN *et al.*, 1993]. O aumento do caráter hidrofílico é benéfico para uma posterior deposição do filme de silano, visto que o 3-APTÉS, após o processo de hidrólise, possui três grupos -OH que podem se ligar ao suporte sólido de aço, facilitando esta interação.

5.2. Efeito do processo de modificação química com organossilanos nas propriedades superficiais do aço API 5L X42

O ângulo de contato da superfície do aço foi determinado antes e após as deposições dos filmes de 3-GPTMS e 3-APTÉS, conforme ilustrado na Figura 5.7.

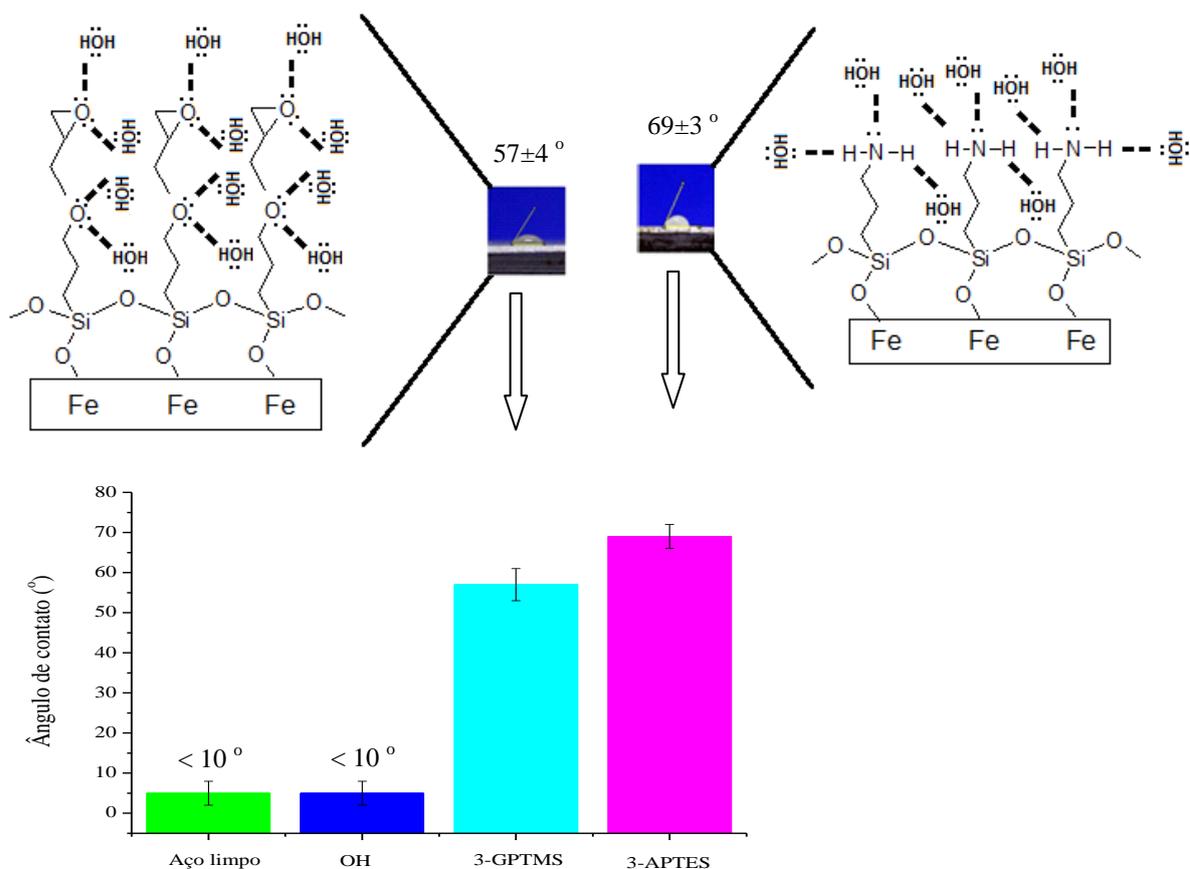


Figura 5.7. Representação esquemática das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na interface gota d'água/filme de silano e medidas de ângulo de contato da superfície do aço API 5L X42: após limpeza, após hidrofilição com grupos -OH, após modificação química com 3-GPTMS, e após modificação química com 3-APTES.

Após a hidrofilição da superfície do aço limpo, não foi possível quantificar o ângulo de contato. A inserção de grupos OH na superfície do aço limpo foi realizada com o intuito de tornar uniforme a distribuição desses grupos ao longo do material. Houve aumento do ângulo de contato para os valores de 57° e 69° , após os processos de funcionalização do aço com 3-GPTMS e 3-APTES, respectivamente, o que evidencia a deposição dos silanos e pode ser explicado pelo caráter hidrofóbico dos espaçadores propil presentes nas moléculas dos silanos. Além disso, os valores encontrados estão em concordância com os da literatura que indicam um valor de ângulo de contato maior para o 3-APTES em relação ao 3-GPTMS, considerando-se superfícies planas modificadas com esses dois tipos de silanos [MARQUES *et al.*, 2013; GELEST, 2015; MANSUR *et al.*, 2008]. O comportamento hidrofílico do 3-GPTMS, ligeiramente maior que em relação ao 3-APTES, pode estar associado ao número de

ligações de hidrogênio que pode ser estabelecido entre a gota d'água e o grupo organofuncional (Figura 5.7). Desde que o número de sítios de ligação de hidrogênio pode ser estimado em 4 por molécula para o grupo organofuncional glicidóxi e 3 por molécula para o grupo organofuncional amino, a água líquida irá se espalhar mais intensamente sobre a superfície modificada com 3-GPTMS [SALIBA *et al.*, 2015].

Pela análise de MEV (Figuras 5.8a, 5.8c, 5.8d) foi observada que a superfície do aço apresentou pequena alteração morfológica após a deposição dos filmes de silano.

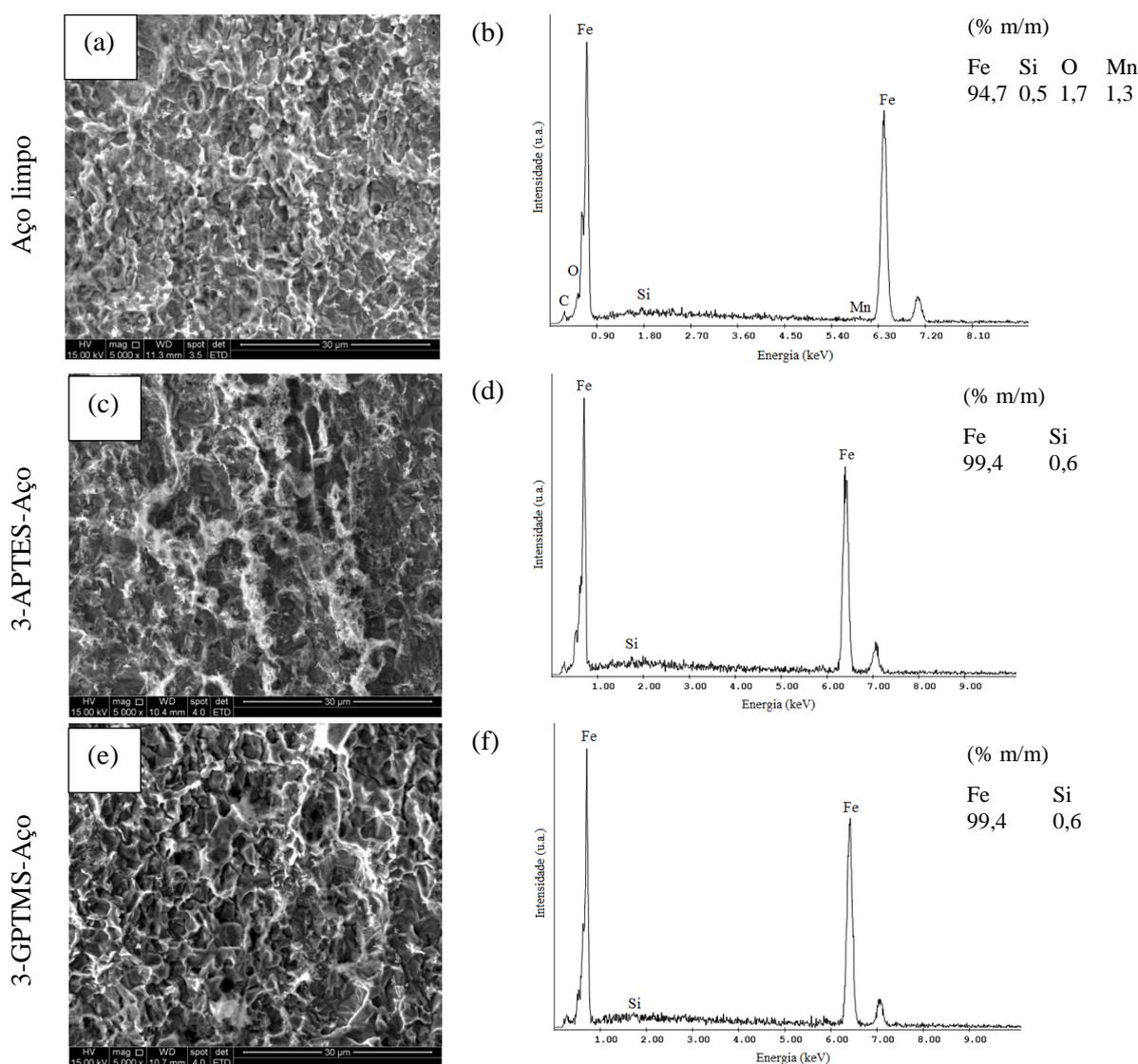


Figura 5.8. Análise morfológica obtida por MEV do aço API 5L X42: a) após limpeza, c) modificado quimicamente com 3-APTES, e) modificado quimicamente com 3-GPTMS - aumento de 5000x. Análise química semiquantitativa, obtida por EDS do aço API 5L X42: b) após limpeza, d) modificado quimicamente com 3-APTES, f) modificado quimicamente com 3-GPTMS - aumento de 1000x.

Pela análise de EDS (Figuras 5.8b, 5.8d, 5.8e) percebeu-se que o pico relativo ao elemento silício praticamente não alterou em ambas as amostras funcionalizadas, sendo um indicativo de deposição de filmes muito fino. A espessura reduzida favorece o aumento na adesão na interface FBE/aço visto que, além de atuar como agente de acoplamento na interface, impede que o filme de silano se torne quebradiço [WANG *et al.*, 2007].

De modo a confirmar a deposição dos filmes de 3-GPTMS e 3-APTES na superfície do aço API 5L X42, foram realizadas análises de FTIR na superfície metálica, após as modificações químicas, conforme apresentado na Figura 5.9. As bandas encontradas nos espectros são bandas comumente usadas para caracterizar os filmes de silano, e estão apresentadas na Tabela 5.2.

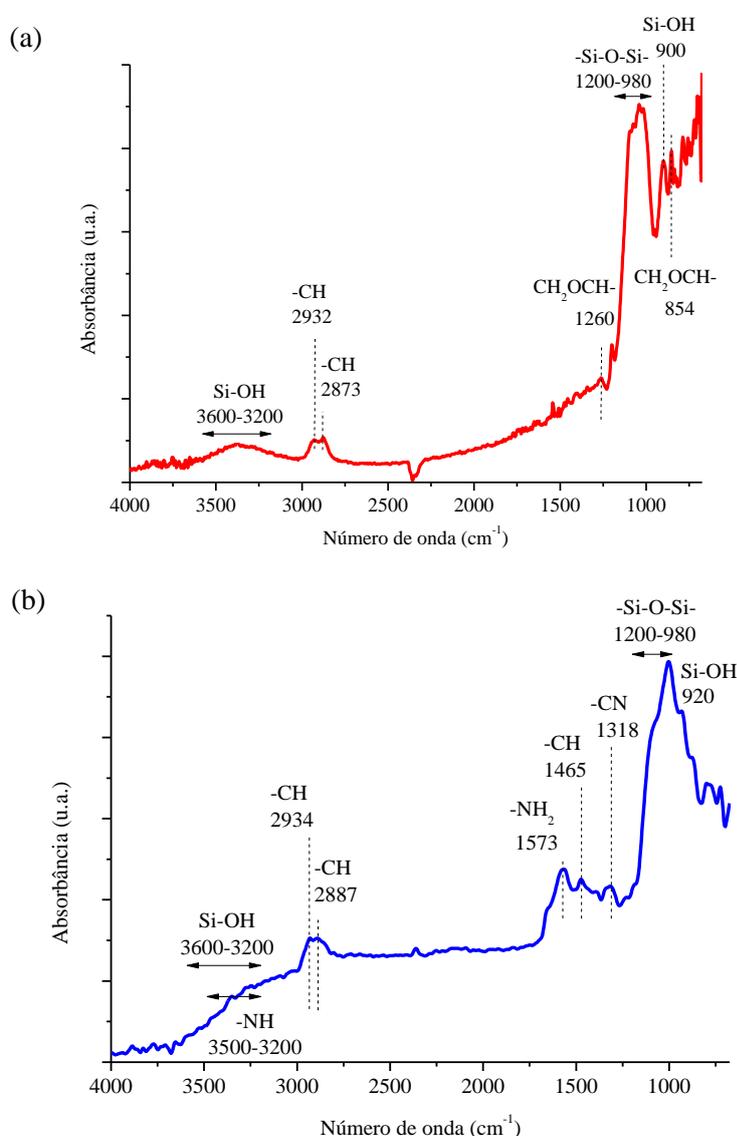


Figura 5.9. Análise de FTIR: (a) do aço API 5L X42 após modificação química com 3-GPTMS, (b) do aço API 5L X42 após modificação química com 3-APTES.

Tabela 5.2. Bandas características de absorção dos filmes de 3-GPTMS e de 3-APTES que comumente aparecem em análise de FTIR.

Organosilano	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referências
3-GPTMS	3400-3200	Estiramento O-H	[WANG <i>et al.</i> , 2007]
	2930-2920	Estiramento assimétrico -CH ₂	[MARQUES <i>et al.</i> , 2013]
	2870-2860	Estiramento simétrico -CH ₂	[MARQUES <i>et al.</i> , 2013]
	1260	CH ₂ OCH-	[YANG <i>et al.</i> , 2010, WANG <i>et al.</i> , 2007]
	1100-1030	Estiramento Si-O-Si	[YANG <i>et al.</i> , 2010, WANG <i>et al.</i> , 2007]
	900	Dobramento Si-OH	[YANG <i>et al.</i> , 2010]
	854	CH ₂ OCH-	[WANG <i>et al.</i> , 2007]
3-APTES	3500-3200	Estiramento simétrico N-H	[MARQUES <i>et al.</i> , 2013]
	2930-2920	Estiramento assimétrico -CH ₂	[MARQUES <i>et al.</i> , 2013]
	2870-2860	Estiramento simétrico -CH ₂	[MARQUES <i>et al.</i> , 2013]
	1650-1550	Flexão ou dobramento -NH ₂	[DIODJO <i>et al.</i> , 2013a e 2013b, MARQUES <i>et al.</i> , 2013]
	1200-980	Estiramento assimétrico Si-O-Si	[DIODJO <i>et al.</i> , 2013a e 2013b, DIODJO, 2014]

Analisando o espectro do filme de 3-GPTMS, Figura 5.9a, é possível identificar os picos em 1260 e 854 cm⁻¹ relativos ao grupo epóxi, sugerindo que o anel de oxirano permanece não reagido [WANG *et al.*, 2007]. As bandas em 2932 e 2873 cm⁻¹ estão relacionadas aos espaçadores propil presentes na molécula do silano [MARQUES *et al.*, 2013]. A banda entre 3600-3200 cm⁻¹ está relacionada ao modo vibracional de estiramento do grupo Si-OH formado durante a hidrólise do organosilano [WANG *et al.*, 2007]. As bandas localizadas entre 1200-980 cm⁻¹ são associadas à vibração de estiramento do grupo Si-O-Si formado durante a condensação do organosilano na superfície do suporte sólido de aço [YANG *et al.*, 2010]. A Figura 5.10 apresenta o mecanismo de deposição do filme de 3-GPTMS em aço.

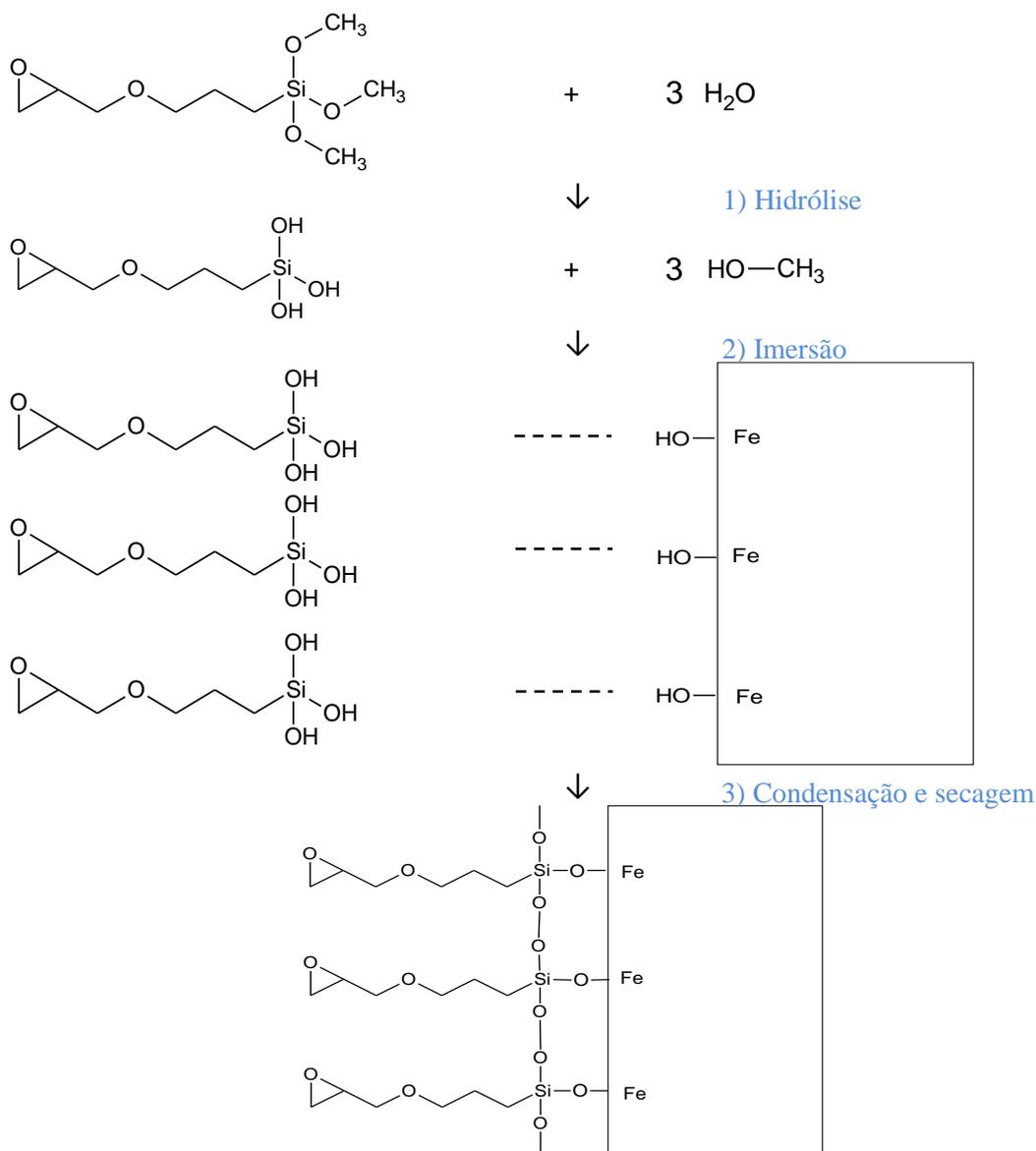


Figura 5.10. Representação esquemática das etapas de modificação química do aço API 5L X42 com 3-GPTMS: 1) hidrólise da solução de silano, 2) imersão do suporte na solução hidrolisada, 3) Condensação dos monômeros provenientes da solução de silano e secagem do filme formado.

De acordo com o espectro do filme de 3-APTES (Figura 5.9b), a banda mais intensa presente na amostra funcionalizada ($1200\text{-}980 \text{ cm}^{-1}$) está relacionada à rede de siloxano Si-O-Si formada quando o filme foi submetido ao processo de cura. Para as condições de deposição utilizadas, o aquecimento durante a etapa de secagem deixa o grupo amino na forma de amina secundária ($-\text{NH}_2$) como pode ser observado pela presença da banda entre $1650\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$, característica de dobramento de $-\text{NH}_2$. Além disso, a banda localizada entre $3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração de estiramento simétrico dos grupos N-H, e apresenta-se sobreposta à

banda localizada entre $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ relativa ao grupo silanol obtido durante a hidrólise do organosilano. As bandas relativas ao grupo -CH_2 , em 2934 cm^{-1} e 2887 cm^{-1} , são atribuídas respectivamente ao estiramento assimétrico e simétrico dos espaçadores propil, presentes na molécula de silano [DIODJO, 2014; MARQUES *et al.*, 2013]. A Figura 5.11 apresenta o mecanismo de deposição do filme de 3-APTES em aço.

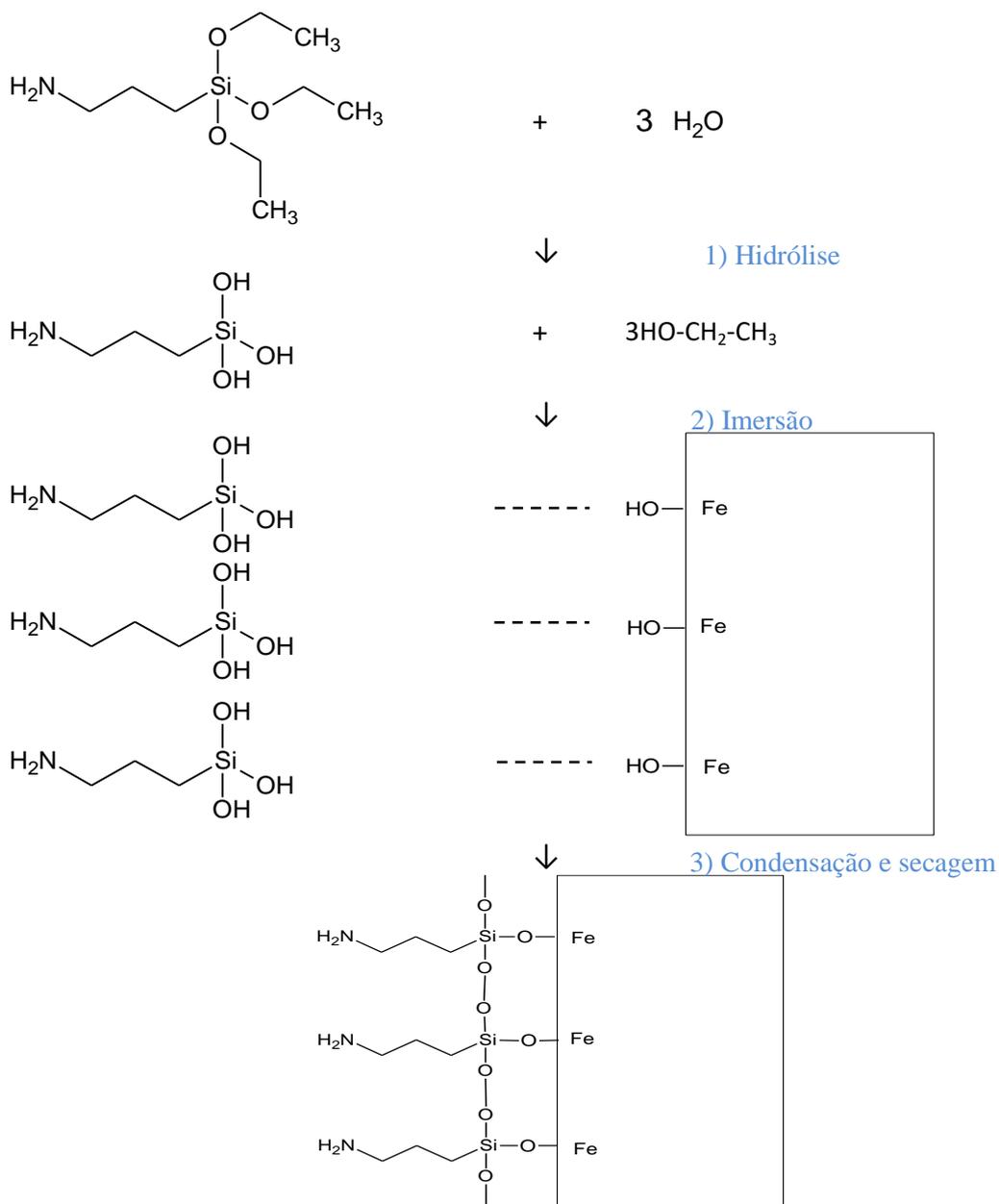


Figura 5.11. Representação esquemática das etapas de modificação química do aço API 5L X42 com 3-APTES: 1) hidrólise da solução de silano, 2) imersão do suporte na solução hidrolisada, 3) Condensação dos monômeros provenientes da solução de silano e secagem do filme formado.

De forma a avaliar a qualidade da distribuição do organossilano na superfície do aço API 5L X42, microscopia de FTIR foi realizada nas amostras de aço modificadas com 3-APTES (Figura 5.12). Foram monitoradas as bandas associadas aos grupos -NH_2 , Si-O-Si e -CH_2 , principais grupos presentes no filme de silano, e que indicaram uma relativa uniformidade deste através da superfície do aço, apesar das diferenças de absorbância, uma vez que a técnica de ATR não é diretamente qualitativa.

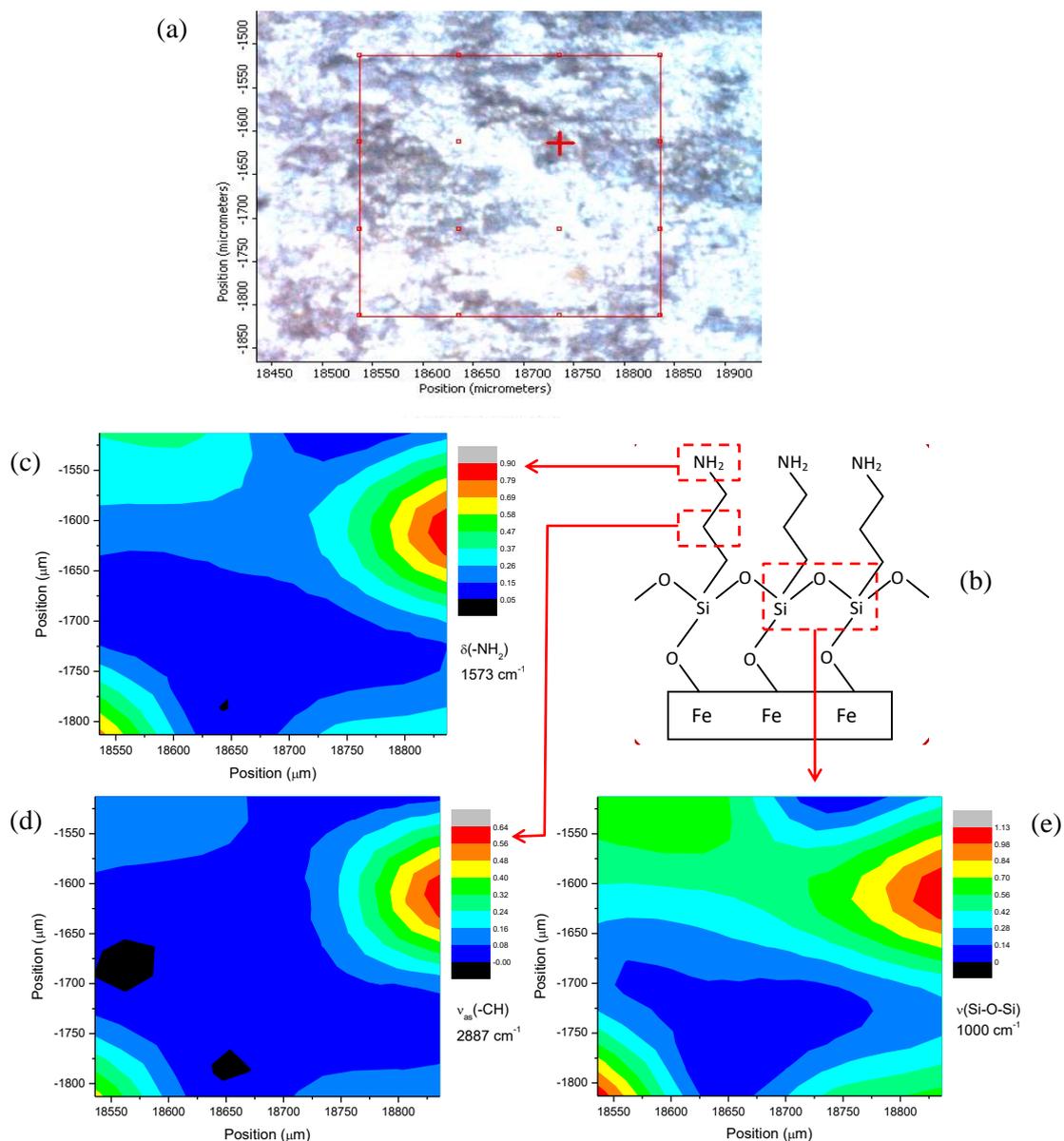


Figura 5.12. (a) Microscopia óptica, (b) representação esquemática e correspondente mapeamento de FTIR relativo aos grupos detectados na superfície do aço API 5L X42 modificado com 3-APTES: (c) -NH_2 , (d) -CH_2 , (e) Si-O-Si .

5.3. Efeito do processo de modificação química com organossilanos nas propriedades adesivas da interface aço API 5L X42/fusion bonded epoxy coating

O teste de adesão ASTM D3359-09, mais conhecido como teste da fita, realizado na amostra de aço API 5L X42 revestida com FBE, indicou que nenhum revestimento conseguiu ser removido pela fita (Classe 5B ASTM D3359-09). O mesmo foi observado para as amostras na qual houve modificação da interface aço/revestimento com 3-APTES e 3-GPTMS (Figura 5.13).

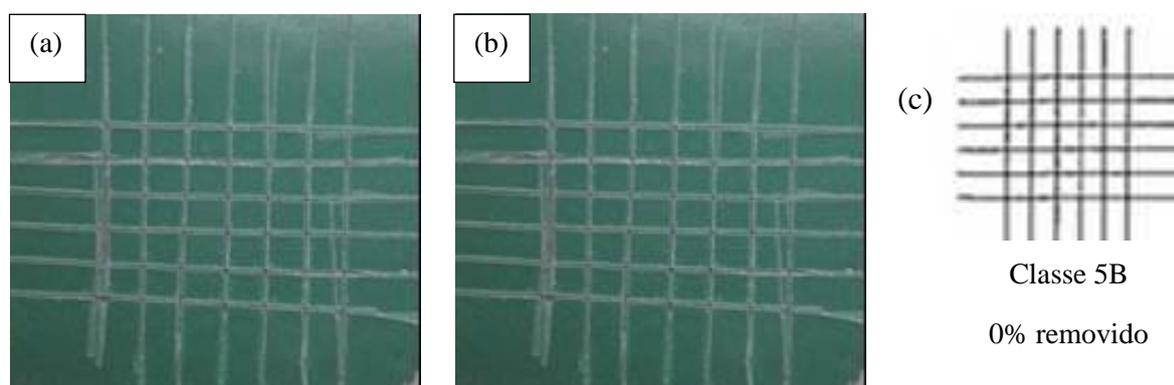


Figura 5.13. Imagens representativas, (a) antes e (b) após o teste de adesão ASTM D3359-09, da superfície dos sistemas: aço API 5L X42 sem modificação, modificado com 3-APTES e revestido com FBE, e modificado com 3-GPTMS e revestido com FBE. (c) Resultado dos experimentos baseado na norma ASTM D3359-09.

Como a fita adesiva utilizada possui aderência a placas de aço no valor de 65 N/100 mm de largura, segundo especificação do produto, supõe-se que a aderência na interface aço API 5L X42/revestimento FBE seja maior que este valor, pois a ruptura em um sistema adesivo ocorre na interface onde há menor adesão.

O teste de adesão ASTM D4541-09, mais conhecido como teste *pull-off* ou *dolly test*, indicou que nenhum dos sistemas avaliados romperam sob tensão aplicada até o valor limite de 23 MPa, indicando que a aderência na interface aço/revestimento é maior que este valor, sendo superior ao mínimo especificado pela norma da Petrobrás (17 MPa, PETROBRAS, 2015). De forma a observar diferenças no comportamento dos sistemas adesivos estudados, estes foram então submetidos a carregamento por cisalhamento (sem monitoramento da carga) com o intuito de remoção do *dolly*, e o modo de ruptura na superfície do aço foi avaliado. Foram observados os dois tipos de ruptura possíveis: ruptura coesiva no revestimento FBE e ruptura adesiva na interface aço/revestimento FBE, dependendo do tratamento do aço e

funcionalização. A Figura 5.14 mostra os registros fotográficos que revelam os modos de ruptura na superfície do aço em contato com o revestimento.

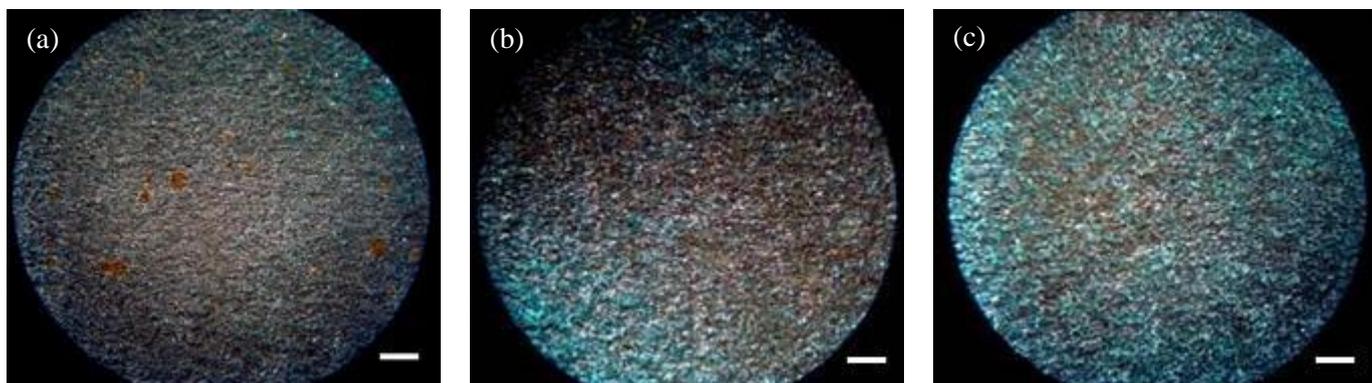


Figura 5.14. Imagens obtida por lupa da superfície do aço API 5L X42 após a remoção do *dolly* por carregamento de cisalhamento da superfície do sistema: (a) aço revestido com FBE, (b) aço API 5L X42 modificado com 3-GPTMS e revestido com FBE, (c) aço API 5L X42 modificado com 3-APTES e revestido com FBE. Aumento de 40x, escala de 1 mm.

Pode-se observar uma mudança no modo de ruptura na sequência apresentada na Figura 5.14, desde uma falha adesiva em grande escala na interface do sistema revestimento aço/FBE até uma falha coesiva em grande escala na interface do sistema aço/FBE modificada com 3-APTES. Desse modo, o comportamento coesivo foi observado em maior medida para o aço modificado com amina. O deslocamento da ruptura de adesivo na interface aço/FBE para coeso no *bulk* do FBE indicou que a resistência de aderência na interface aumentou em relação às forças coesivas presentes no FBE. Por conseguinte, comparando-se o aço de referência e o aço modificado com grupos amino, a melhoria da resistência de ligação do FBE ao suporte metálico modificado com este organosilano pode estar associada a um maior acoplamento interfacial, como descrito anteriormente na literatura para os aminosilanos [DIODJO *et al.*, 2013a e 2013b].

As Figuras 5.15 e 5.16 mostram uma representação esquemática das possíveis interações entre as superfícies do aço ativadas com 3-GPTMS e com 3-APTES, respectivamente, e o FBE. Estas interações podem aumentar a adesão através do desenvolvimento de ligações covalentes entre o grupo organofuncional do modificador de superfície e o FBE curado.

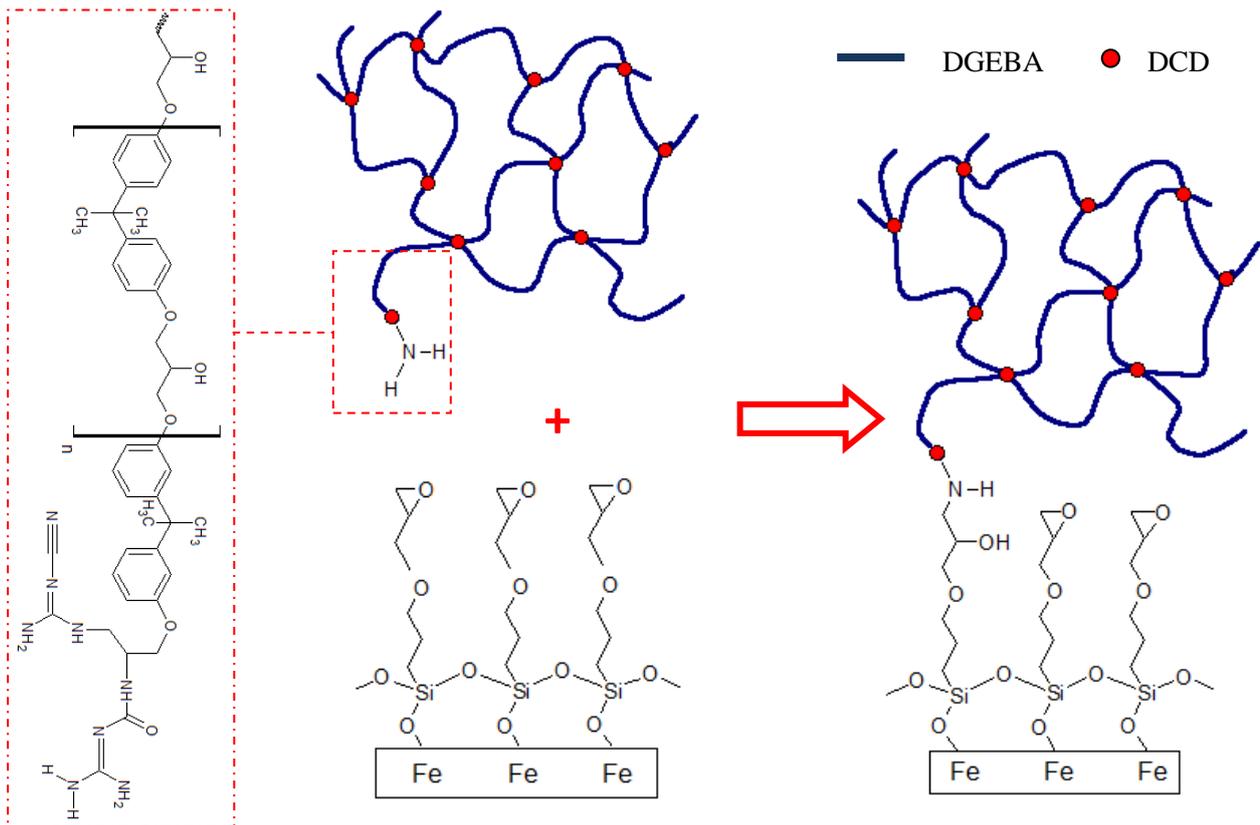


Figura 5.15. Modelo de interação entre o revestimento FBE e a superfície do aço API 5L X42 ativada com grupos oxirano provenientes do filme de 3-GPTMS.

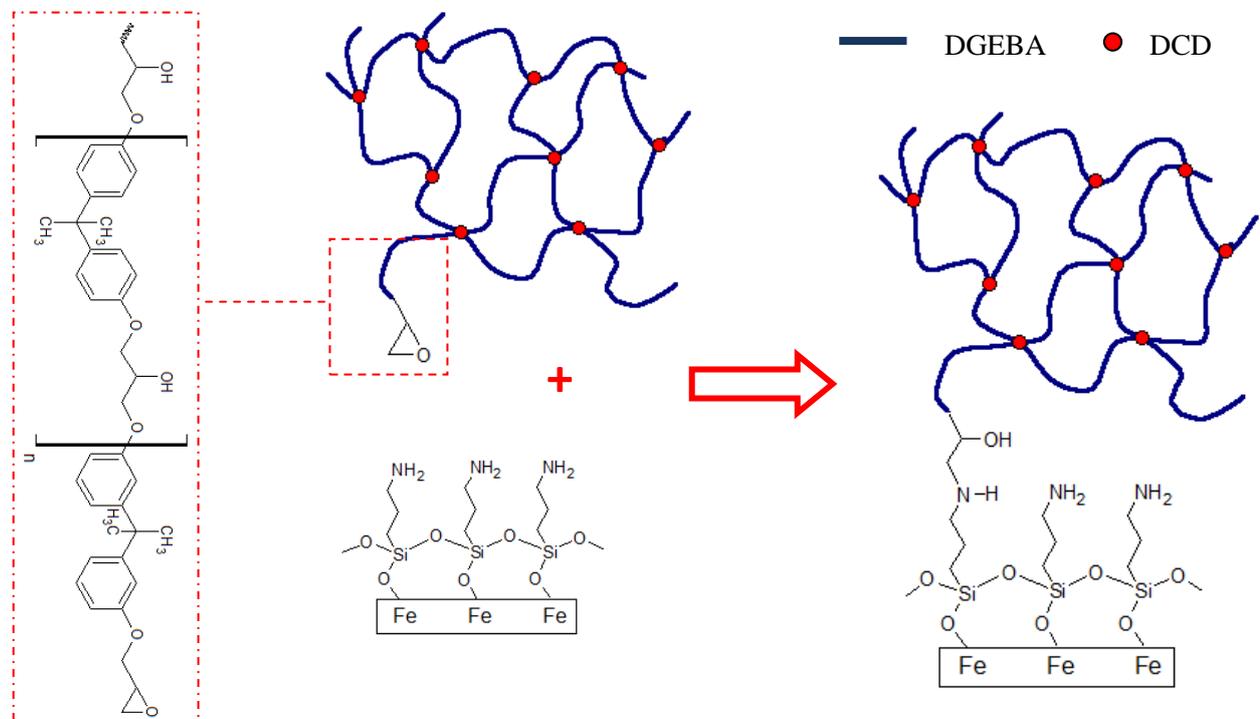


Figura 5.16. Modelo de interação entre o revestimento FBE e a superfície do aço API 5L X42 ativada com grupos amino provenientes do filme de 3-APTMS.

5.4. Caracterização do *Fusion Bonded Epoxy*

Pela análise morfológica e de distribuição de tamanho do FBE em pó, naturalmente de cor verde (Figura 5.17a), percebeu-se que este apresenta grãos de vários tamanhos e formato irregular, mas que são limitados pelo diâmetro de partícula de 130 μm , conforme pode ser observado nas Figuras 5.17b, 5.17c e 5.17d.

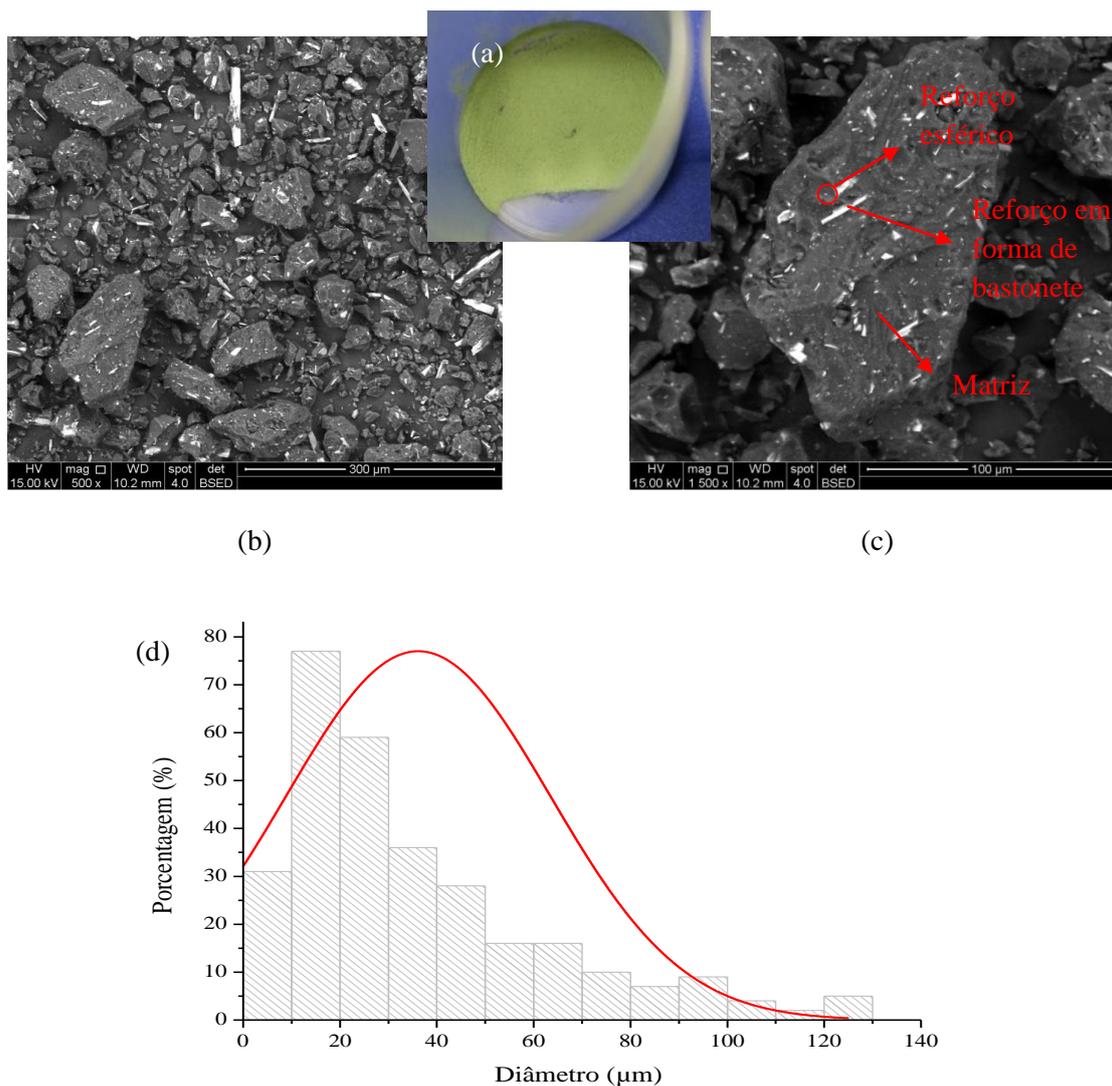


Figura 5.17. Fotografia do FBE em pó (a); Imagens de MEV do FBE em pó: (b) aumento de 500x, (c) aumento de 1500x; e distribuição de tamanho de partículas do FBE em pó: (d) 300 medidas.

Pela análise da distribuição de tamanho (Figura 5.17d), pode-se observar que o material apresenta uma ampla faixa de distribuição de tamanho com uma amplitude variando entre 0–130 μm , e o valor mais frequente de diâmetro para a população estudada está situado entre

10–20 μm . Além disso, podem-se perceber reforços incorporados à matriz epoxídica de forma a se obter três fases com formas distintas: matriz, bastonetes e esferas, sendo tal sistema característico de material compósito. A Figura 5.18 apresenta a distribuição de tamanho dos reforços, presentes nas imagens de MEV do material (Figura 5.17), indicando que o reforço em forma de esferas não possui dimensão nanométrica com uma ampla faixa de distribuição de tamanho com amplitude variando entre 100 – 265 nm. Já o reforço em forma de bastonete apresentou uma ampla faixa de distribuição de tamanho com amplitude variando entre 0–90 μm , e o valor mais frequente de diâmetro para a população estudada está situado entre 5–10 μm .

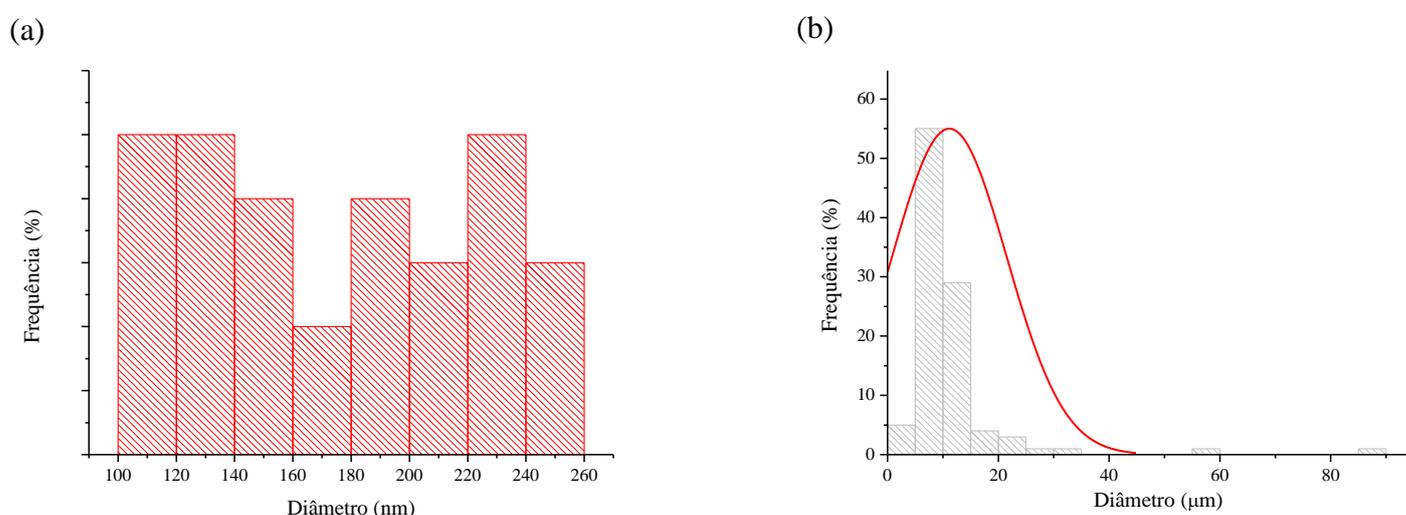


Figura 5.18. Distribuição de tamanho de partículas das cargas presentes no FBE em pó: (a) esferas – 30 medidas, (b) bastonete – 100 medidas.

Após ensaio de degradação térmico realizado com o intuito de determinar o teor de sólidos, resina, carga e umidade presentes no FBE em pó, obteve-se um resíduo em pó esbranquiçado com a morfologia e distribuição de tamanho apresentadas na Figura 5.19. Pela análise da distribuição de tamanho, verificou-se que este apresenta uma ampla faixa de distribuição de tamanho com uma amplitude variando entre 0–70 μm , e o valor mais frequente de diâmetro para a população estudada está situado entre 5–10 μm .

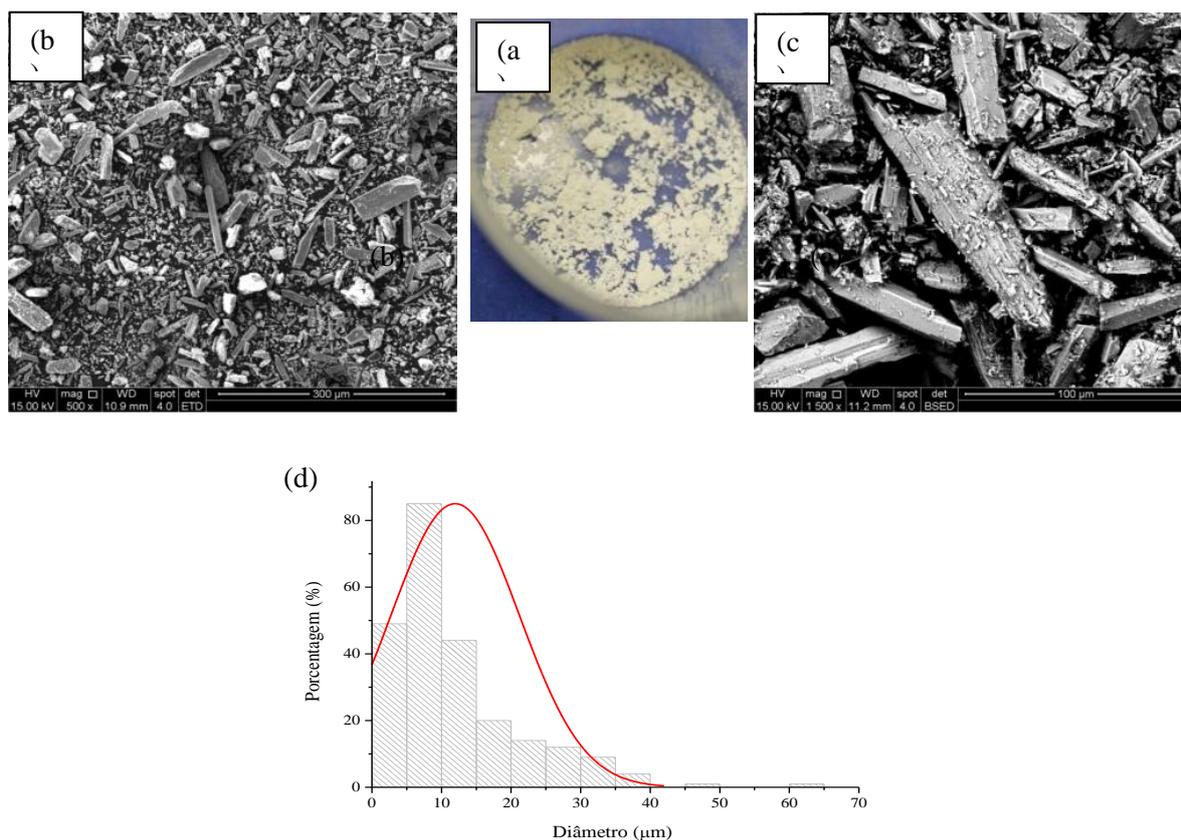


Figura 5.19. Fotografia do FBE após ensaio de degradação (a); imagens de MEV do resíduo de FBE em pó: (b) aumento de 500x, (c) aumento de 1500x, (d) distribuição de tamanho de partículas do resíduo de FBE após 239 medidas.

Após realização da determinação do teor de sólidos, resina, carga e umidade da amostra de FBE em pó, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 5.3. Os dados indicaram que o teor de umidade está de acordo com a especificação do material que estabelece um valor limite de 0,6% [BREDERO SHAW, 2014]. Além disso, o material apresentou uma quantidade elevada de carga ou reforço (33% da massa do material que restou após o ensaio de degradação térmica).

Tabela 5.3. Fração dos componentes presentes no FBE em pó.

TEMPERATURA (°C)	COMPONENTE	FRAÇÃO (% MÁSSICA)
110±5	Teor umidade	0,5±0,1
110±5	Teor de sólidos	99,5±0,1
610±5	Teor de cargas	33±3
610±5	Teor de resina	67±3

Devido à elevada temperatura utilizada no ensaio de degradação (~600 °C) supõe-se que todo o material resultante deste processo esteja associado a cargas inorgânicas presentes no FBE em pó, havendo degradação do material de origem orgânica. Assim, estes reforços devem estar associados a picos em um difratograma, devido à origem cristalina destes. Já o material orgânico deve estar associado à presença de um halo no difratograma, devido à origem não-cristalina deste. Tais associações podem ser visualizadas claramente no difratograma do FBE, antes e após o ensaio de degradação (Figura 5.20a) onde estão presentes picos e um halo, revelando que o material é um compósito formado de uma fase orgânica e de fase inorgânica. Além disso, percebeu-se que este halo desaparece após o ensaio de degradação, confirmando a degradação do material orgânico, restando apenas os mesmos picos relativos ao material de origem inorgânica (Figura 5.20b). Por último, a mudança de cor do FBE em pó, após o ensaio de degradação térmica, deve estar associada à presença de pigmentos orgânicos no material que também se degradaram após o ensaio (Figura 5.20b).

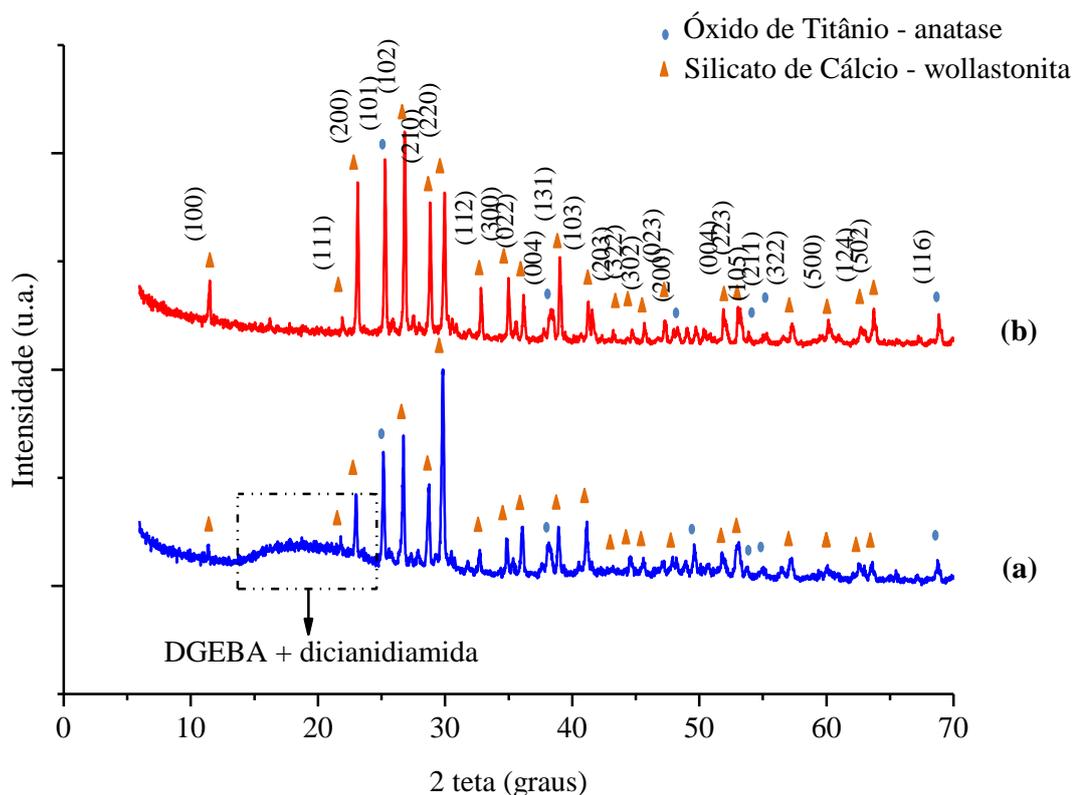


Figura 5.20. Difratograma do FBE em pó: a) antes e b) após o ensaio de degradação.

Os difratogramas do FBE em pó e do resíduo de FBE obtido após o ensaio de degradação deste (Figura 5.20a e 5.20b), indicaram que o reforço (carga) presente no material é

constituído basicamente das fases cristalinas: óxido de titânio (TiO_2), na forma de anatase, e silicato de cálcio (CaSiO_3), na forma wollastonita. Isto se deve à presença dos principais picos característicos em 2 teta, dentre outros de menores intensidades: 11,38 ° (100), 23,10 ° (200), 26,92 ° (102), 28,83 ° (210), 29,98 ° (220), 39,28 ° (131), para o CaSiO_3 ; 25,26 ° (101), 38,26 ° (004), 48,33 ° (200), 54,06 ° (105), 55,20 ° (211), 68,85 ° (116), para o TiO_2 (INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA).

Segundo VIRTÁ (2000), supõe-se que a fase em forma de bastonete incorporada ao material polimérico, como apresentado na Figura 5.21a, seja associada à wollastonita; e a fase em forma de pequena esfera seja associada ao anatase. Tal suposição é suportada pela análise de EDS das diferentes fases presentes no FBE em pó (Figura 5.21b e 5.21c), onde existem picos relativos a silício e cálcio na região de bastonete, e existem picos relativos a titânio e oxigênio na região de esfera. Além disso, supõe-se que a região que se apresenta como um halo amorfo, largo e de baixa intensidade entre os ângulos 2 teta iguais a 14 ° e 25 ° (Figura 5.20a) seja relativa a um pré-polímero formado pela reação entre resina epóxi e o agente de cura, dentre outros compostos orgânicos [SILVA *et al.*, 2013].

Supõe-se que a principal função do silicato de cálcio (CaSiO_3), na forma wollastonita, presente no FBE em estudo, seja como agente extensor, visto que o material apresenta uma elevada quantidade de cargas (~33 % em massa – Tabela 5.3) e possui qualitativamente uma fração maior de silicato de cálcio em comparação ao óxido de titânio (Figura 5.21). Assim, é possível obter grandes volumes de polímero com reduzida quantidade de resina, o que diminui o custo de fabricação do produto. Além disso, a wollastonita é um material muito versátil, pois é relativamente inerte promovendo aumento da resistência química do compósito e atua como agente de reforço, devido ao seu peculiar formato de bastonetes, agindo como obstáculo à propagação de trinca no material curado [BAUER *et al.*, 1994; VIRTÁ, 2000; WETZEL *et al.*, 2003].

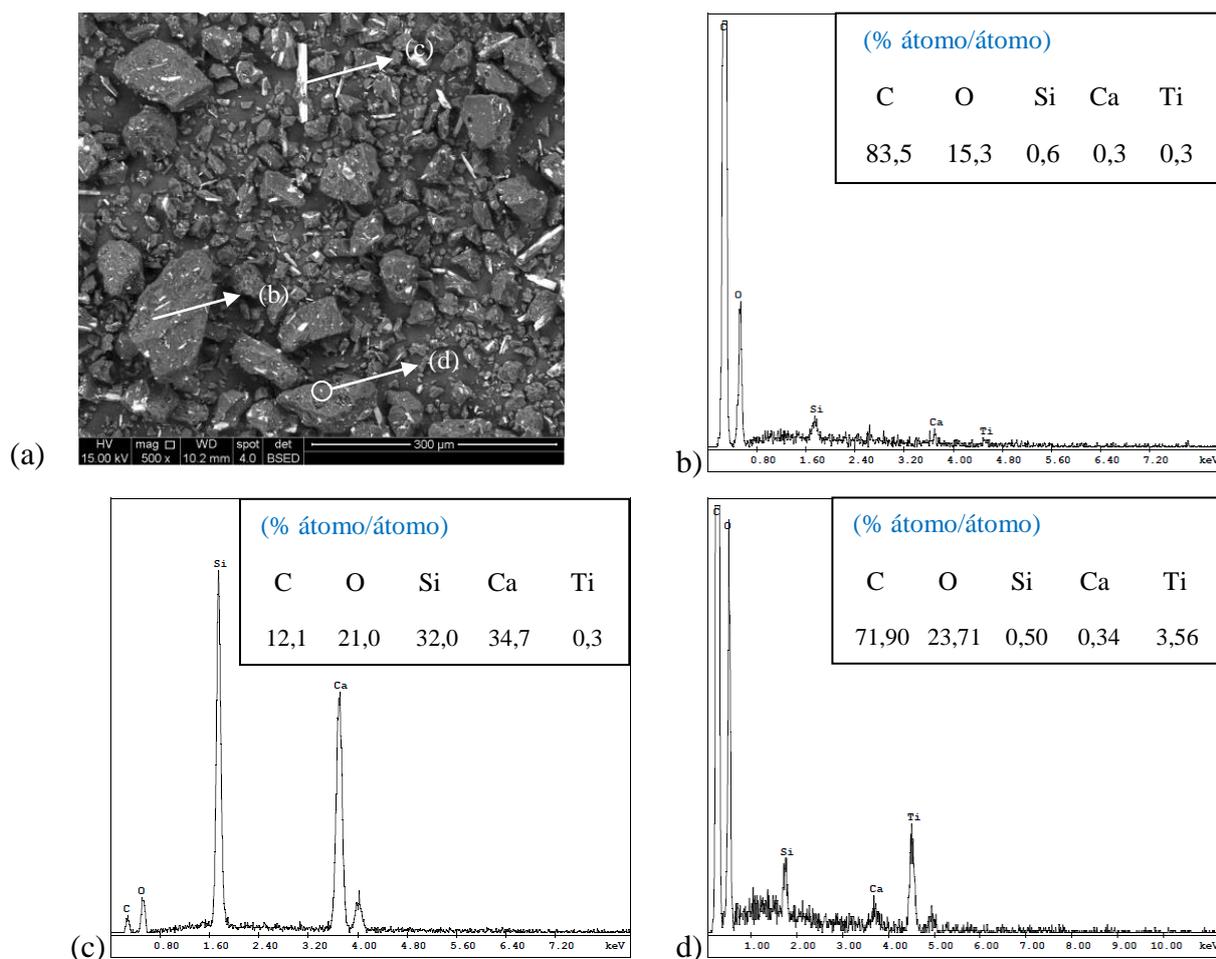


Figura 5.21. (a) Imagem de MEV; análise química semiquantitativa obtida por EDS do FBE em pó - aumento de 500 vezes: (b) da matriz, (c) da fase em formato de bastonete, (d) da fase em formato de ponto.

Sugere-se que a principal função do óxido de titânio (TiO_2), na forma de anatase seja de promover um acabamento adequado para a aplicação à que o revestimento se destina. Assim, este aditivo pode influenciar, por exemplo, na opacidade do material [www.sachtleben.com].

A análise química de FTIR do resíduo de FBE em pó também revelou a presença de material de origem inorgânica após o ensaio de degradação térmica (Figura 5.22b). Foi possível identificar as bandas relativas à flexão de Si-O-Si e O-Si-O (480 cm^{-1}), ao estiramento de grupos O-Si-O (800 cm^{-1}) e Si-O-Si ($1020\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$), e de estiramento de grupos Si-O-Ca ($910\text{-}940 \text{ cm}^{-1}$) característicos de silicato de cálcio (CaSiO_3) [ANJANEYULU e SASIKUMAR, 2014]. Além disso, identificou-se a principal banda relativa a óxido de titânio (TiO_2) em 450 cm^{-1} . Tais bandas também aparecem no espectro de FTIR do FBE em pó (Figura 5.22a), porém, com menor intensidade. As principais bandas relativas a estes compostos inorgânicos estão apresentadas na Tabela 5.4.

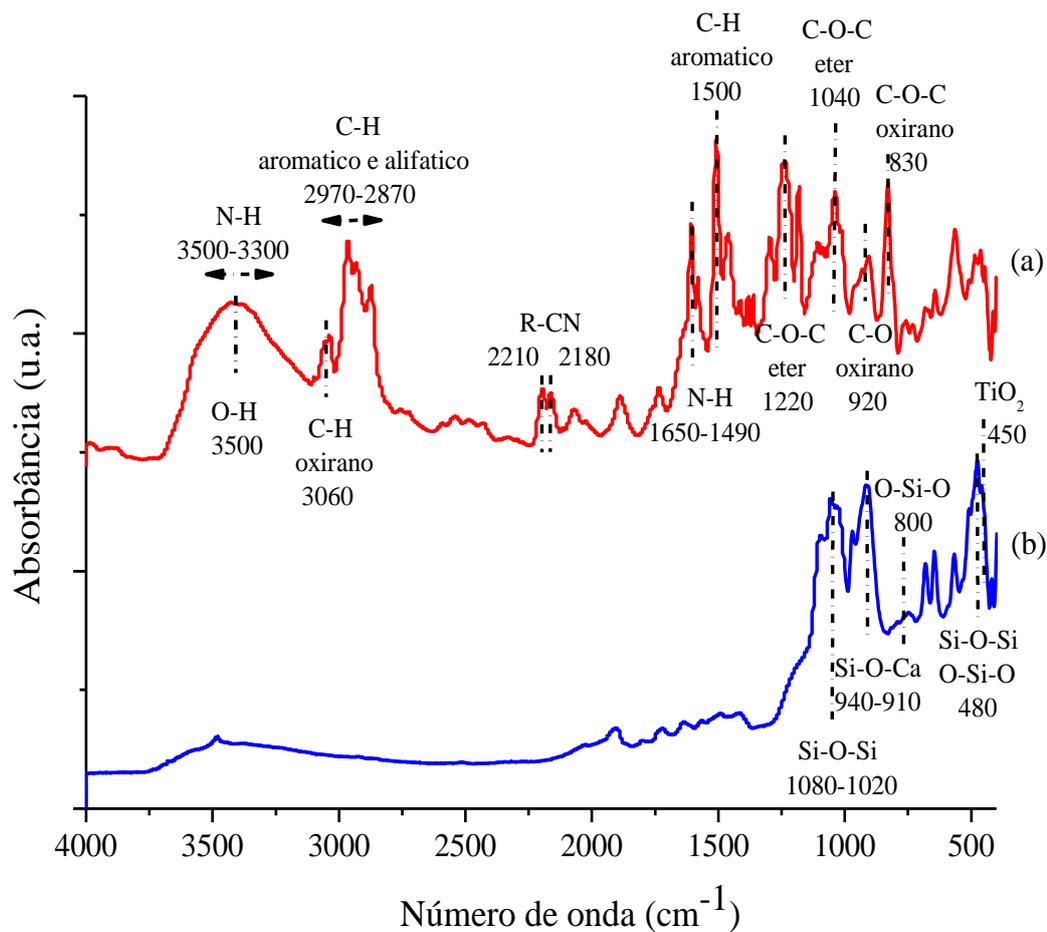


Figura 5.22. Análise de FTIR na região do médio do FBE em pó: a) antes do ensaio de degradação, b) após o ensaio de degradação.

Tabela 5.4. Bandas características de absorção no infravermelho do óxido de titânio (TiO_2) e silicato de cálcio (CaSiO_3).

ESPÉCIE	NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO	REFERÊNCIAS
Silicato de cálcio	480	Flexão Si-O-Si e O-Si-O	[ANJANEYULU e SASIKUMAR, 2014]
	800	Estiramento O-Si-O	[ANJANEYULU e SASIKUMAR, 2014]
	910-940	Estiramento Si-O-Ca	[ANJANEYULU e SASIKUMAR, 2014]
	1020-1080	Estiramento simétrico Si-O-Si	[ANJANEYULU e SASIKUMAR, 2014]
Óxido de titânio	450	Ti-O	[NOLAN <i>et al.</i> , 2009]

As bandas adicionais que aparecem no espectro de FTIR do FBE em pó (Figura 5.22a) estão associadas à matriz de origem orgânica. Na Figura 5.22a é possível visualizar a presença de bandas características de grupo oxirano, principal grupo presente em resinas do tipo epóxi, como o estiramento de C-H em 3060 cm^{-1} , de C-O em 920 cm^{-1} e de C-O-C em 830 cm^{-1} . Já a presença das bandas relativa a estiramento C-C de anéis aromáticos em 1500 cm^{-1} e CH em $2970\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ são um indicativo de resina epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), comumente utilizado em formulações de resinas epóxi e que agrega elevada resistência química a este tipo de epóxi [GONZÁLEZ *et al.*, 2012]. Além disso, é possível visualizar a presença de grupos relacionados à dicianodiamida (DCD), como a intensa banda de estiramento N-H em $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, as bandas em 2210 cm^{-1} e 2180 cm^{-1} relativas ao grupo R-CN, e as bandas em $1650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e $1580\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ relativas à deformação N-H de aminas primárias e secundárias, respectivamente. Este composto é frequentemente utilizado como agente de cura em formulações de polímeros à base de resina epóxi [GONZÁLEZ *et al.*, 2012]. A Tabela 5.5 apresenta os principais grupos químicos associados à matriz polimérica do FBE em estudo. Por fim, novamente é possível visualizar na Figura 5.22a, a presença de bandas relativas a material de origem orgânica e de origem inorgânica, no espectro de FTIR do FBE em pó, confirmando que o material é um compósito formado de fases orgânica e inorgânica. Além disso, as bandas relativas à resina epóxi e ao agente de cura dicianodiamida desaparecem após o ensaio de degradação (Figura 5.22b), corroborando os resultados de DRX (Figura 5.20) e a suposição de que, após o ensaio de degradação, resta apenas um resíduo de origem inorgânica relacionado às cargas presentes no material.

Tabela 5.5. Bandas características de absorção do DGEBA e diacianodiamidas, que comumente aparecem em análise de FTIR médio de resinas epóxi.

ESPÉCIE	NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO	REFERÊNCIAS
DGEBA	3500	Estiramento O-H	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]
	3060	Estiramento do C-H do anel de oxirano	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]
	2970-2870	Estiramento C-H do -CH ₂ e CH aromático e alifático	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]
	1500	Estiramento C-C de anéis aromáticos	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]
	1040	Estiramento C-O-C de éteres	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]
	920	Estiramento C-O do grupo oxirano	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]
	830	Estiramento C-O-C do grupo oxirano	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]
Endurecedor dicianodiamida	3500-3300	Estiramento N-H	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]
	2210	R-CN	[GILBERT <i>et al.</i> , 1991]
	2180	R-CN	[GILBERT <i>et al.</i> , 1991]
	1650-1500	Deformação N-H de aminas primárias	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]
	1580-1490	Deformação N-H de aminas secundárias	[GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012]

A análise térmica via DSC do FBE em pó (Figura 5.23 e Tabela 5.6) indicou que na temperatura de 248±5 °C, utilizada para cura do FBE neste trabalho, o evento de cura praticamente se conclui e não ocorre degradação do material, sendo tal temperatura adequada para a realização desta. Observando-se o segundo ciclo de aquecimento do material (Figura 5.23b) onde o material já se encontrava curado, percebeu-se que a temperatura de transição vítrea se deslocou para valores maiores (de 62,0 °C para 86,9 °C). Com o aumento da densidade de ligação cruzada, após o aquecimento, a liberdade de movimento da rede polimérica diminui, resultando em um deslocamento da T_g para temperaturas maiores [FATA e POSSART, 2006]. Assim, os dois eventos de transição vítrea T_{g1} e T_{g2} podem ser utilizados para mostrar as diferenças na densidade de ligação cruzada ou grau de cura.

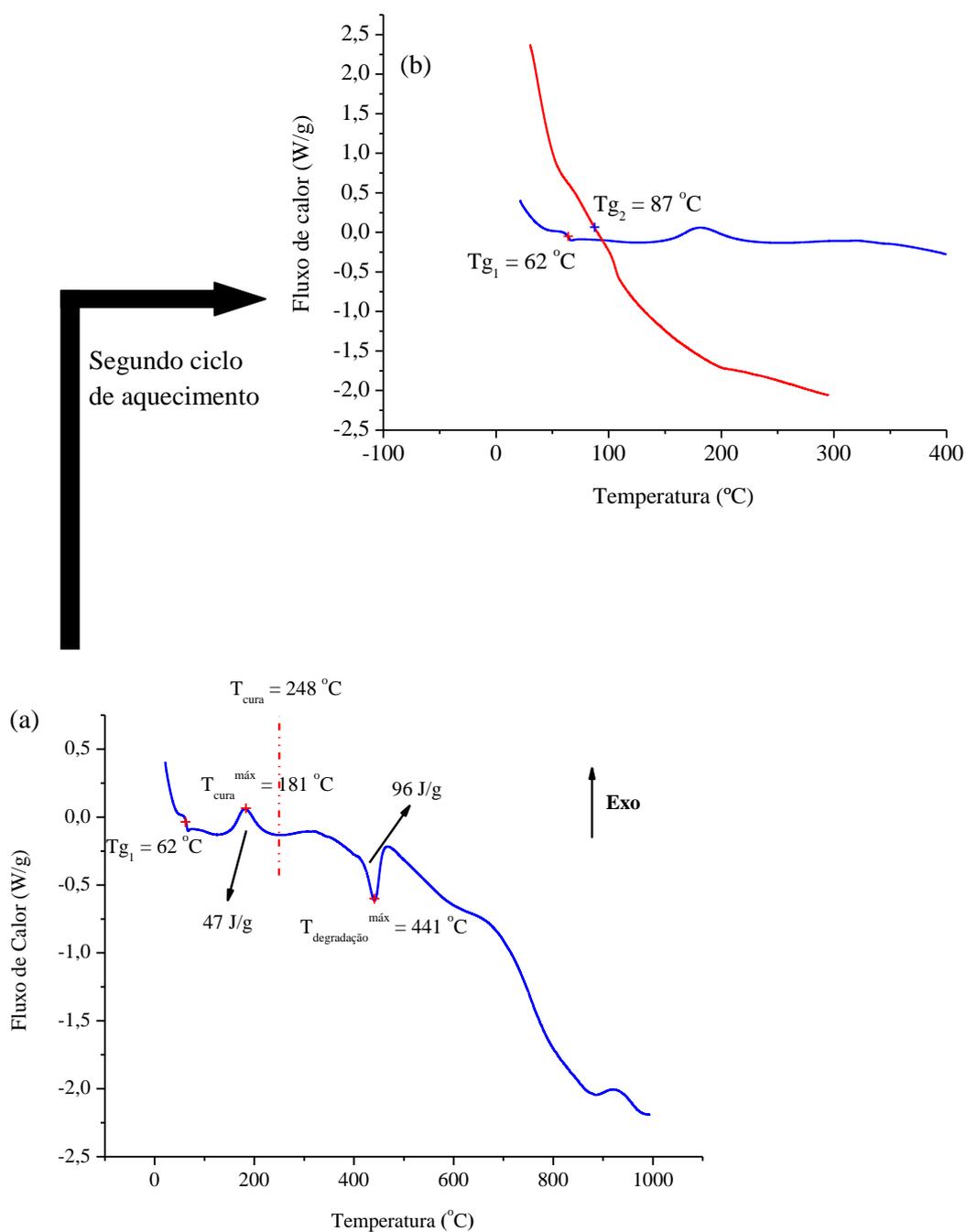


Figura 5.23. Análise térmica obtida por DSC do FBE em pó durante: (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) segundo ciclo de aquecimento.

Como o segundo evento de transição vítrea, T_{g_2} , ocorre somente em 86,9 °C, esta temperatura representa o limite máximo de temperatura de operação deste material como *primer* e revestimento anticorrosivo de tubulações de petróleo destinadas à extração de petróleo. Isso se deve aos seguintes fatores:

1) O petróleo deve permanecer aquecido durante seu trajeto, de forma a manter sua temperatura em um valor acima da temperatura ambiente (25 °C) prevenindo o aumento da viscosidade do petróleo, a formação de hidratos (estruturas cristalinas que podem se formar quando há água em contato com gases de baixo peso molecular ou hidrocarbonetos de cadeias curtas, sob determinadas condições de pressão e temperatura) e deposição de ceras na linha de escoamento, que podem dificultar o escoamento do fluido pela tubulação e, eventualmente, bloquear a sua passagem [BOUCHONNEAU *et al.*, 2010].

2) Se a temperatura de operação encontrar-se próxima ou acima da Tg_2 do material, haverá uma redução no desempenho do FBE, como *primer* e revestimento anticorrosivo, visto que eventos de movimentação de cadeia ou até degradação do material poderão ocorrer, o que eventualmente causará danos mecânicos e químicos ao revestimento de FBE e comprometerá o sistema de revestimento isolante térmico.

Tabela 5.6. Eventos, temperatura e calor associados à análise térmica de DSC do FBE em pó.

TEMPERATURA (°C)	CALOR ENVOLVIDO (W/g)	EVENTO ASSOCIADO
62,0	-	Temperatura de transição vítrea Tg_1 - primeiro ciclo de aquecimento
86,9	-	Temperatura de transição vítrea Tg_2 - segundo ciclo de aquecimento
125,2	-47,0 J/g	Temperatura inicial de cura
181,2	-47,0 J/g	Temperatura associada à máxima velocidade de cura ($T_{cura}^{máx}$)
248	-47,0 J/g	Temperatura final de cura
318,2	+96,0 J/g	Temperatura inicial do primeiro evento de degradação
440,9	+96,0 J/g	Temperatura associada à máxima velocidade do primeiro evento de degradação ($T_{degradação}^{máx}$)
472,2	+96,0 J/g	Temperatura final do primeiro evento de degradação

A análise térmica de perda de massa (Figura 5.24) indicou que não houve variação de massa durante o processo de cura do FBE (125,2– 248 °C), o que era esperado visto que a cura do FBE é caracterizada por gerar poucos produtos orgânicos voláteis [DIODJO *et al.*, 2013a e

2013b]. A 318,2 °C verificou-se o início da variação de massa do material, que é indicativa de início de degradação deste e está associada a uma absorção de calor de 96,0 J/g (Figura 5.23 e Tabela 5.6). Após o término da análise de perda de massa percebeu-se uma variação percentual de massa de aproximadamente 60 % que supõe estar associada à massa de resina (Figura 5.24).

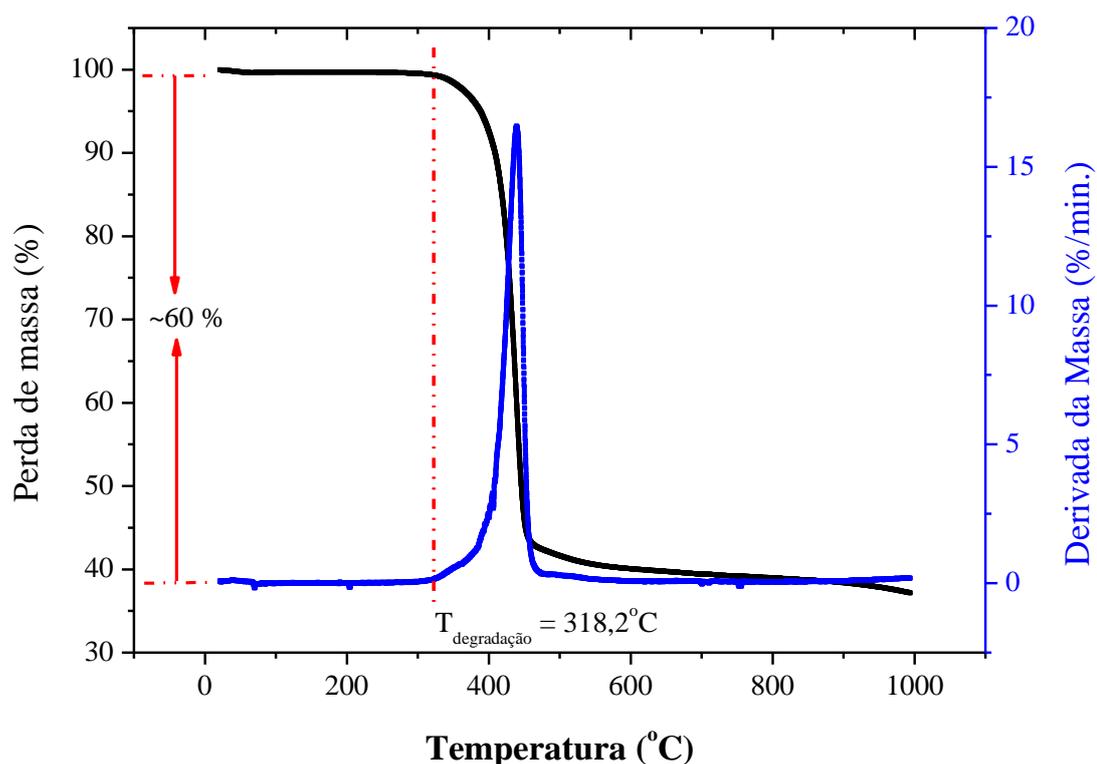


Figura 5.24. Análise térmica obtida por TG e DTG do FBE em pó.

Pelas análises de MO e MEV (Figura 5.25a e 5.25b) percebeu-se que revestimento apresentou-se heterogêneo, com imperfeições provavelmente advindas do reforço de silicato de cálcio, devido a sua dimensão (0–90 μm).

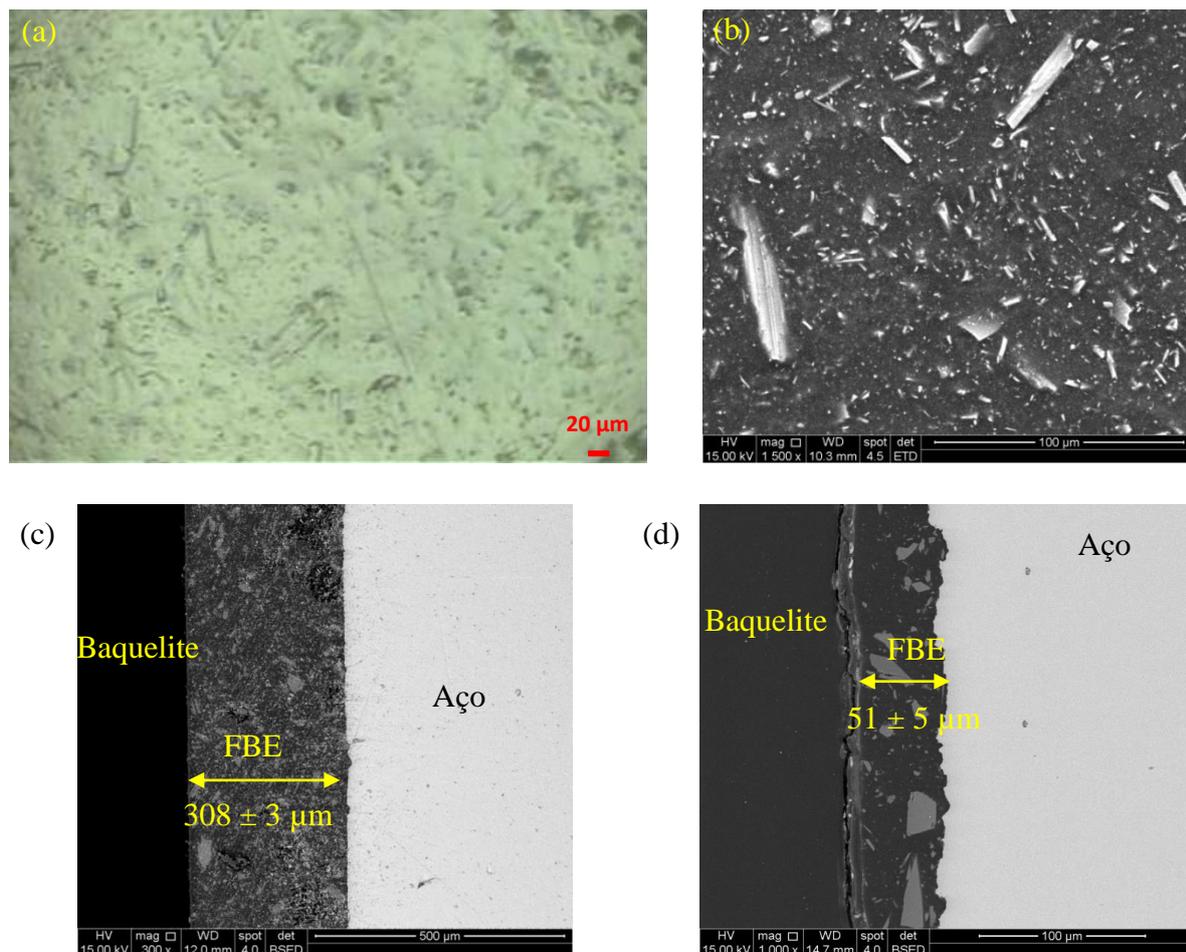


Figura 5.25. (a) Análise morfológica obtida por MO da superfície do revestimento FBE - aumento de 100 vezes; (b) análise morfológica obtida por MEV da superfície do revestimento FBE - aumento de 1500 vezes; análise morfológica obtida por MEV da seção transversal do revestimento FBE: (c) aumento de 300 vezes, (d) aumento de 1000 vezes.

Pela análise das imagens de MEV da superfície do revestimento de FBE (Figura 5.25), pode-se observar que a carga encontra-se distribuída ao longo de todo o material. Ao analisar as imagens de MEV da seção transversal para duas espessuras diferentes de revestimento (Figura 5.25c e 5.25d) percebeu-se que a espessura deste provavelmente tem relação direta com o desempenho do material: se a espessura encontra-se muito abaixo da faixa de especificação, entre 250 e 350 μm [CSA Z245.20-10, 2010], cada região da superfície do revestimento passa a ter propriedades e comportamentos diferentes, visto que a dimensão do reforço de silicato de cálcio pode se aproximar da espessura do revestimento em algumas regiões, e em outras, não. Assim, o material pode vir a ter comportamentos imprevisíveis.

A Figura 5.26a representa a região do revestimento observada por AFM, onde é possível visualizar as diferentes fases do composto. A análise de topografia e de fase da superfície do

FBE por AFM são apresentadas nas Figuras 5.26b e 5.26c. A imagem de topografia (Figura 5.26b) mostra que a superfície é bastante suave e se apresenta com reduzida rugosidade. A imagem de fase (Figura 5.26c) apresenta reduzido contraste de fase o que pode ser relacionado à viscoelasticidade local do material. Supõe-se que as regiões claras estão associadas a regiões com maior dureza e elevada densidade de reticulação cruzada enquanto que as regiões escuras estão associadas a regiões mais viscosas e com menor densidade de reticulação cruzada [DOUGLAS, 2010].

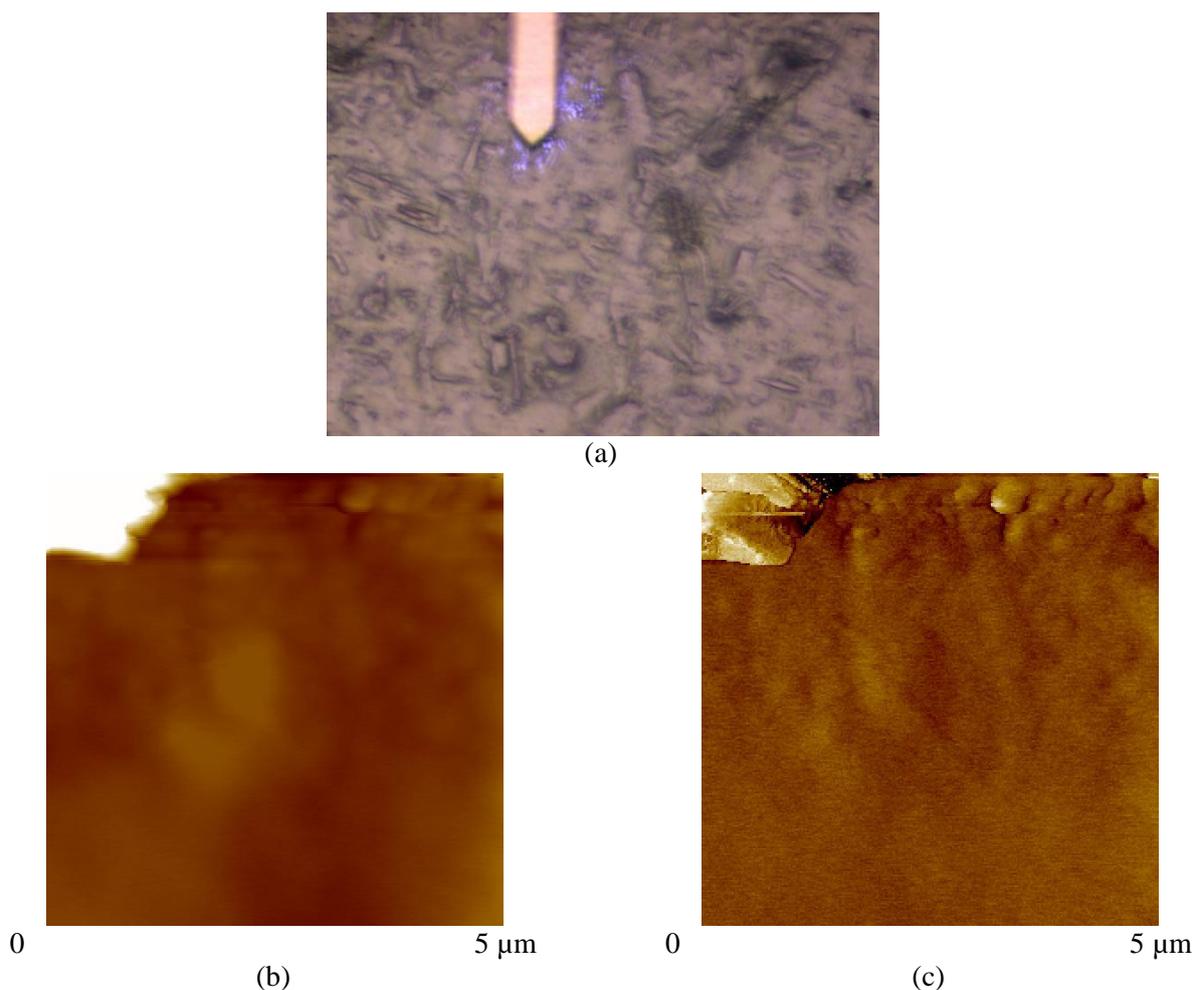
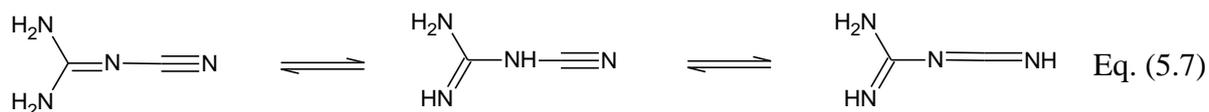


Figura 5.26. Análise de AFM da superfície do revestimento FBE: a) região observada por microscopia óptica, b) imagem de topografia, c) imagem de fase.

A cura do FBE durante a deposição do revestimento se dá pela reação do agente de cura dicianodiamida (DCD) com o monômero diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). Em temperaturas reduzidas a DCD é insolúvel no DGEBA. Adicionalmente, os grupos aminas são estabilizados pela estrutura tautomérica da molécula de dicianodiamida (Equação 5.7) [FATA e POSSART, 2006].



Conseqüentemente, nenhuma reação de cura ocorre em temperaturas reduzidas e misturas de DGEBA e DCD são estáveis em temperatura ambiente (assim, é denominado de sistema com cura latente). Contudo, o processo de cura inicia-se bem abaixo do ponto de fusão da dicianodiamida a 213 °C porque o endurecedor se difunde para o interior da resina. No interior da zona de difusão uma variedade de reações químicas se inicia. Primeiramente, os anéis de oxirano do DGEBA são adicionados a grupos amina primários e secundários do DCD formando grupos hidroxila (conseqüência da abertura do anel de oxirano) e, finalmente, a aminas terciárias, assim que a difusão inicia-se. Em segundo lugar, os grupos hidroxila reagem com os grupos ciano e produzem grupos éteres a elevadas temperaturas (acima de ~170 °C). Contudo, o exato mecanismo de reação permanece uma matéria de debate na literatura. A diversidade de mecanismos propostos são provavelmente associados à temperatura de cura utilizada, variações na razão de mistura resina/agente de cura e pela presença de diferentes aceleradores. Contudo, há uma concordância geral que os grupos ciano reagem com os grupos hidroxila e formam mais de um tipo de reticulação cruzada. Alguns acreditam que essas reticulações cruzadas resultam de adições intermoleculares de grupos ciano e hidroxilas. Outros trabalhos concluem que uma adição intramolecular de entidades adjacentes é mais provável e supõem a formação de 2-amino oxazolininas e/ou 2-imino-oxazolininas tautoméricas, como anéis de cinco membros. Independentemente do detalhe de mecanismos de reação, reticulação cruzada é formada, o que inclui um grupo imina [FATA e POSSART, 2006]. A Figura 5.27 apresenta o mecanismo de cura proposto por SAUNDERS *et al.* (1967), relatado por FATA e POSSART (2006), para a cura do DGEBA com DCD. Já a Figura 5.28 apresenta o mecanismo de cura proposto por ZAHIR (1962), relatado por FATA e POSSART (2006), para a cura do DGEBA com DCD.

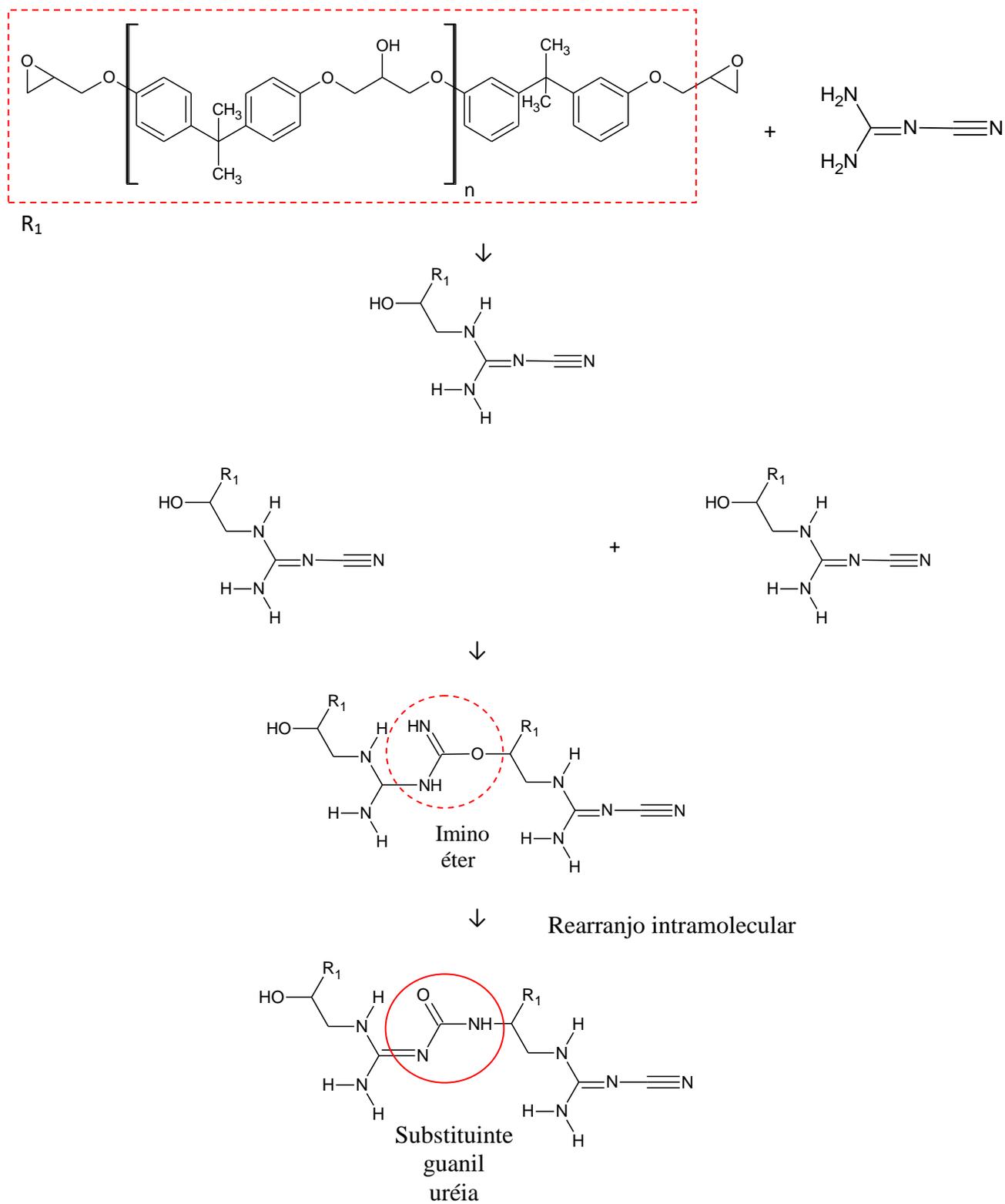


Figura 5.27. Mecanismo de cura do FBE proposto por SAUNDERS *et al.* (1967) para a cura do DGEBA com DCD [FATA e POSSART, 2006]

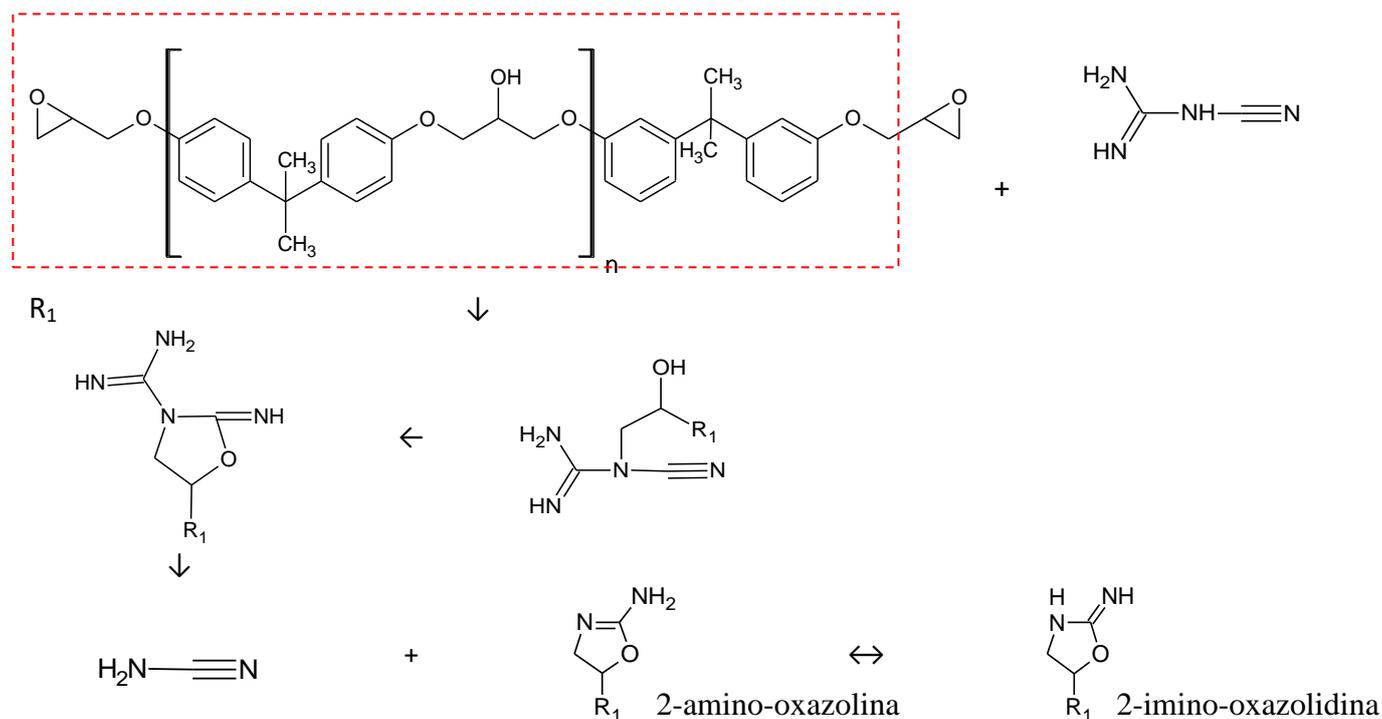


Figura 5.28. Mecanismo de cura do FBE proposto por ZAHIR (1962) para a cura do DGEBA com DCD [FATA e POSSART, 2006].

Considerando-se que a etapa inicial da reação de cura de resinas epóxi com dicianodiamidas é composta pela reação de um grupo epóxi com uma amina primária produzindo uma amina secundária, que reage com outro grupo epóxi formando uma amina terciária, o processo pode ser monitorado através da evolução da concentração de grupos epóxi, aminas primárias ou aminas secundárias. O FTIR é uma poderosa ferramenta para o monitoramento da cura, porém, na região do infravermelho médio, a banda de epóxi apresenta-se pouco sensível a mudanças na concentração como consequência da sua baixa intensidade, e sua banda próxima a 920 cm^{-1} poder ser afetada por distorções nesta região [GONZÁLEZ *et al.*, 2012]. Porém, a quantificação de aminas primárias e secundárias não é possível para este sistema desde que a banda correspondente às aminas primárias sobrepõem-se à banda correspondente às aminas secundárias ($3500\text{-}330\text{ cm}^{-1}$) e à banda correspondente aos grupos hidroxila (3500 cm^{-1}), que são espécies que aparecem como consequência do avanço da reação. Entretanto, na região do FTIR próximo, as bandas são bem definidas e livres de sobreposições relacionadas a grupos epóxi (4530 cm^{-1}) e a aminas primárias (6530 cm^{-1} e $5000\text{-}4900\text{ cm}^{-1}$), sendo mais usual no monitoramento de cura de epóxi [GONZÁLEZ *et al.*, 2012]. Ao monitorar a cura por meio de análise de FTIR na região do infravermelho próximo, Figura 5.29a, pode-se observar com nitidez a evolução dos grupos químicos envolvidos na reação de cura.

Na Figura 5.29 foi possível visualizar bandas bem definidas livres de sobreposição relacionadas a grupo epóxi e amina. Os mecanismos de reação especificados por FATA e POSSART (2006) indicam que a concentração de epóxi diminui com o avanço da cura. Tal evidência pode ser observada nas ampliações das regiões I e II da Figura 5.29, como diminuições das bandas centradas em 6069 cm^{-1} , 5885 cm^{-1} e 4528 cm^{-1} . Além disso, a combinação de bandas de amina primária e secundária em $6850\text{-}6450\text{ cm}^{-1}$ e a banda de amina em 5050 cm^{-1} também diminui (Figura 5.29 - III e IV). Embora a banda correspondente ao sobretom de O-H (6985 cm^{-1}) deva aumentar durante a cura como consequência da abertura do anel de oxirano, o espectro indica o contrário (Figura 5.29 – III). Tal divergência pode ser associada à baixa razão sinal/ruído tornando esta banda inadequada para quantificação de cura [GONZÁLEZ *et al.*, 2012]. A Tabela 5.7 apresenta as principais bandas observadas na cura do DGEBA com DCD, na região do infravermelho próximo.

Tabela 5.7. Bandas características de absorção no infravermelho próximo do DGEBA curado com DCD [GONZÁLEZ *et al.*, 2012].

ESPÉCIE	NÚMERO DE ONDA REFERENCIADO (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
DGEBA	7100	Sobretom O-H
	6070	Primeiro sobretom do $-\text{CH}_2$ terminal no modo de estiramento
	5990-5890	Sobretom de $-\text{CH}$ e estiramento $-\text{CH}_2$
	5240	Combinação de estiramento assimétrico e flexão de O-H
	4620	Sobretom de estiramento C-H do anel aromático
	4530	Combinação da banda do segundo sobretom do estiramento do anel de epóxi com o fundamental do estiramento C-H
	4070	Estiramento C-H do anel aromático
DCD	6530	Amina primária e secundária
	5000-4900	Estiramento e dobramento do N-H

5.5. Caracterização do nanoreforço de sílica funcionalizado com 3-APTES

Os resultados de TEM das nanopartículas de sílica sintetizadas, apresentados na Figura 5.30, evidenciaram que as nanopartículas de sílica apresentaram-se em forma esférica e razoavelmente monodispersas com o tamanho médio de 53 ± 13 nm. Não foi detectado efeito significativo da funcionalização com grupos amina, através de rota sol-gel utilizando-se 3-APTES, nos aspectos morfológicos e na distribuição de tamanho das nanopartículas de sílica. Além disso, a análise química de EDS mostrou que os elementos predominantes são o silício e o oxigênio, além dos outros constituintes da grade (por exemplo, cobre e carbono). Estes resultados demonstraram que as partículas de sílica foram produzidas com sucesso de forma reprodutiva e com dimensões nanométricas, através de uma rota de processamento sol-gel.

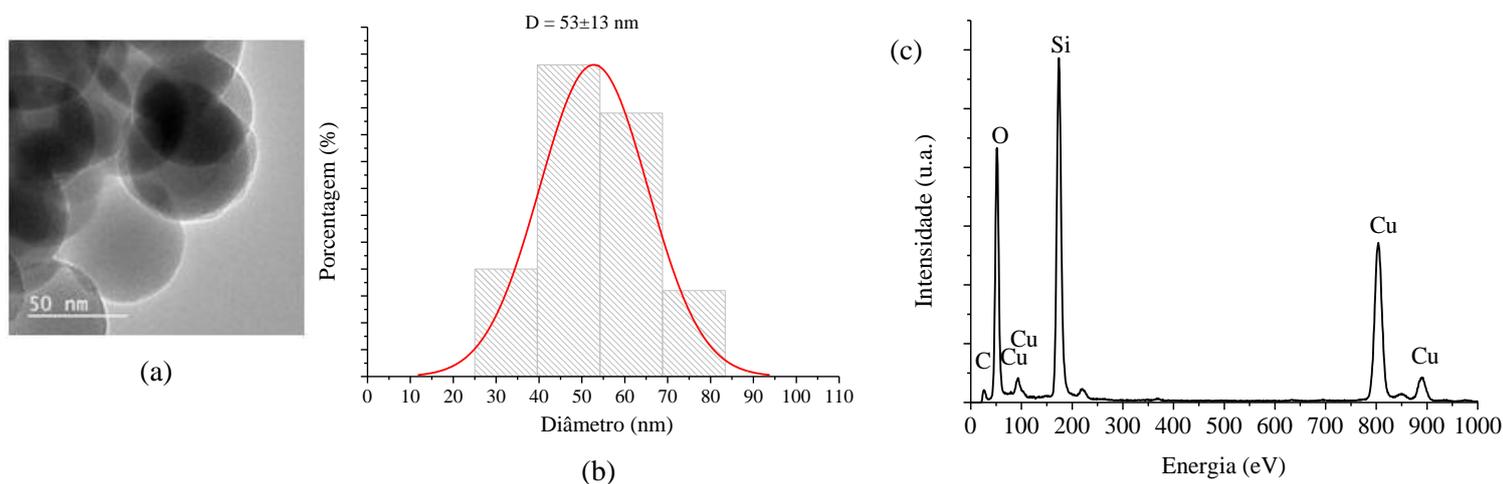


Figura 5.30. (a) Imagem típica de TEM, (b) distribuição de tamanho, e (c) análise química semiquantitativa de EDS das nanopartículas de sílica sintetizadas.

Análise química de FTIR confirmou a inserção de grupos amina na superfície das nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES (3-APTES-Nanosil) (Figura 5.31). Comparando-se os espectros das nanopartículas antes (Nanosil) e após a funcionalização (3-APTES-Nanosil), percebe-se a presença de intensa banda em $1130\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, que aparece em todas as análises, correspondente ao estiramento assimétrico de Si-O-Si e da banda em 800 cm^{-1} associada ao estiramento simétrico de Si-O-Si [LU, 2013]. A banda em 950 cm^{-1} pode ser associada à vibração de estiramento de Si-OH devido à condensação incompleta dos grupos silanol formados durante a hidrólise [LU, 2013]. A banda característica em $3700\text{-}3200$

cm^{-1} está relacionada ao estiramento de Si-OH e de grupos hidroxilas de ligações de hidrogênio (água e álcool), para as nanopartículas sem funcionalização [LU, 2013]. A banda característica em $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, que aparece no espectro das nanopartículas funcionalizadas, está relacionada ao estiramento e dobramento de grupos amina N-H, contudo, não pode ser muito bem distinguida devido à sobreposição da banda de vibração de estiramento de grupos silanol [MARQUES *et al.*, 2013]. Por comparação do espectro das nanopartículas, com e sem funcionalização, há um alargamento maior da banda relativa ao silanol ($3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) para as amostras funcionalizadas, o que é um indício do surgimento de novas bandas em 2925 e 2853 cm^{-1} , relacionadas à presença de vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de $-\text{CH}_2$, associadas à inserção de grupos aminopropil na superfície dessas nanopartículas. Porém, tais bandas também não podem ser muito bem distinguidas devido à sobreposição da banda de vibração de estiramento de grupos silanol [MARQUES *et al.*, 2013]. Por fim, as bandas em 1573 e 1318 cm^{-1} , que aparecem nos espectros das nanopartículas funcionalizadas podem ser associadas a estiramento e dobramento de aminas alifáticas, e a banda em 1465 cm^{-1} está associada aos espaçadores propil, o que confirma a funcionalização dessas [SALIBA *et al.*, 2015; LU, H., 2013, MARQUES *et al.*, 2013].

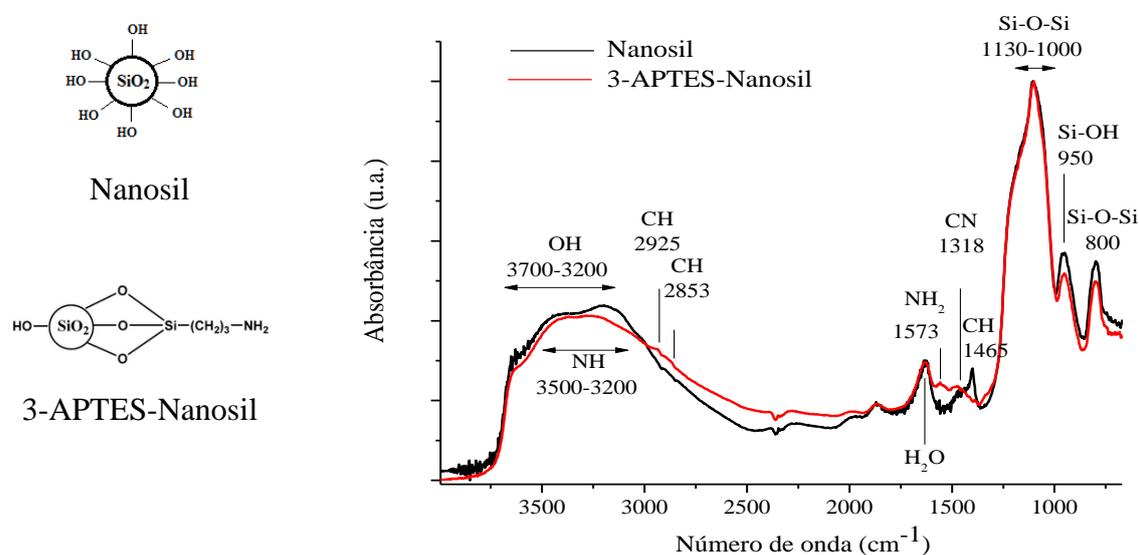


Figura 5.31. Análise de FTIR das nanopartículas de sílica: (a) antes (Nanosil) e (b) após funcionalização com 3-APTES (3-APTES-Nanosil).

A análise térmica indicou que as nanopartículas sintetizadas, antes e após a funcionalização, apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 8% abaixo de $144\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Região A - Figura 5.32A), que está associada à evaporação de etanol e água adsorvidos na superfície das

nanopartículas [WU *et al.*, 2006]. A posterior perda de massa associada à nanopartículas de sílica, de aproximadamente 5% (Regiões B e C - Figura 5.32A), está associada, em parte, à evaporação de moléculas de água provenientes da condensação de grupos silanóis (-Si-OH) presentes na superfície das nanopartículas [PRAMANIK *et al.*, 2013]. Segundo PRAMANIK *et al.* (2013), a condensação predominantemente ocorre na superfície das nanopartículas de sílica, causando agregação das nanopartículas próximas umas das outras. O aparecimento do largo pico exotérmico (Figura 5.32B) é indicativo de um processo de densificação que resulta na formação de novas ligações siloxano (-Si-O-Si-) entre as superfícies das nanopartículas por condensação na superfície de grupos silanol. Devido à formação de novas ligações -Si-O-Si- o produto se torna mais ordenado o que provoca uma redução na entropia (ΔS negativo). Esta mudança de entropia causa uma diminuição na entalpia ($\Delta H = T \Delta S$), por sua vez, de forma que um pico exotérmico aparece na curva de DSC. Além disso, foi observada uma perda de massa adicional de aproximadamente 2% para as nanopartículas de sílica funcionalizadas (Figura 5.32A), que, segundo LU (2013), está associada à decomposição de grupos aminopropil ligados à superfície das nanopartículas. Tal valor é similar ao obtido por LU, H. (2013) e está diretamente relacionado ao grau de modificação das nanopartículas com 3-APTES, apesar de apresentar um pequeno erro associado à condensação de grupos silanol e decomposição de grupos alcóxi não hidrolizados.

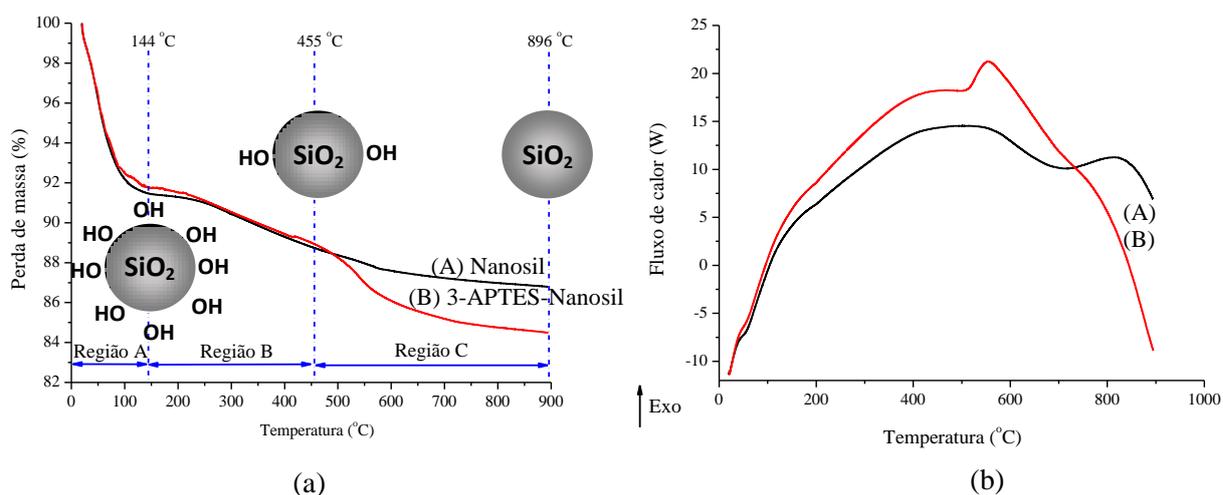


Figura 5.32. (a) Análise termogravimétrica comparativa das nanopartículas de sílica sintetizadas: (A) Nanosil e (B) 3-APTES-Nanosil; (b) análise calorimétrica comparativa das nanopartículas de sílica sintetizadas: (A) Nanosil e (B) 3-APTES-Nanosil.

Ao calcular-se o rendimento da síntese das nanopartículas de sílica obteve-se 52% em massa, e obteve-se 76% em massa para as nanopartículas funcionalizadas, valor também similar ao obtido com LU (2013). A quantidade de mols de grupos amina incorporados na superfície das nanopartículas foi de 0,4 mmol/g, valor também similar ao obtido com LU (2013), podendo-se estimar que aproximadamente 7,2% em mol do 3-APTES adicionados inicialmente ao meio reagente foram incorporados ao material. A Tabela 5.8 apresenta os parâmetros associados ao rendimento das nanopartículas sintetizadas.

Tabela 5.8. Parâmetros associados ao rendimento das nanopartículas de sílica sintetizadas.

Amostra	Rendimento (%)	Mols de grupos aminopropil por massa de nanopartícula (mmol/g)	Porcentagem em mol de grupos aminopropil incorporados por mol de 3-APTES presente inicialmente (% mol/mol)	Porcentagem em massa de grupos superficiais provenientes dos grupos aminopropil incorporados por massa de nanopartícula (% m/m)
Nanosil	52	0	0	0
3-APTES-Nanosil	76	0,4	7,2	2,4

A Figura 5.33A apresenta o espectro de FTIR das nanopartículas após tratamento térmico a 120 °C, por 6 horas, e a 400 °C, por 2 horas. Após tratamento térmico à 120 °C, foi possível visualizar de forma mais clara as bandas relativas ao grupo -CH₂ em 2934 e 2887 cm⁻¹, presentes nas nanopartículas de sílica submetidas à funcionalização (Figura 5.33A – Ampliações I e II). Tal evento pode ser associado à remoção de grupos silanóis, presente na superfície das nanopartículas funcionalizadas, removendo as bandas que se superpõem às bandas relativas a grupos amina (Figura 5.33B). Além disso, de acordo com o espectro das nanopartículas com e sem funcionalização, tratadas termicamente à 400 °C, houve desaparecimento das bandas relativas à -CH₂ e aparecimento de banda em 3722 cm⁻¹ que, segundo PRAMANIK *et al.* (2013), está associada a grupos hidroxila livres, gerados pela condensação da água e de grupos silanóis. Desse modo, sugere-se que o tratamento térmico a 400 °C não é adequado no caso das nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES, pois há uma degradação dos grupos amina. Segundo DIODJO *et al.* (2013a e 2013b) temperaturas acima de 120 °C causam a oxidação de grupos amina a grupos imina.

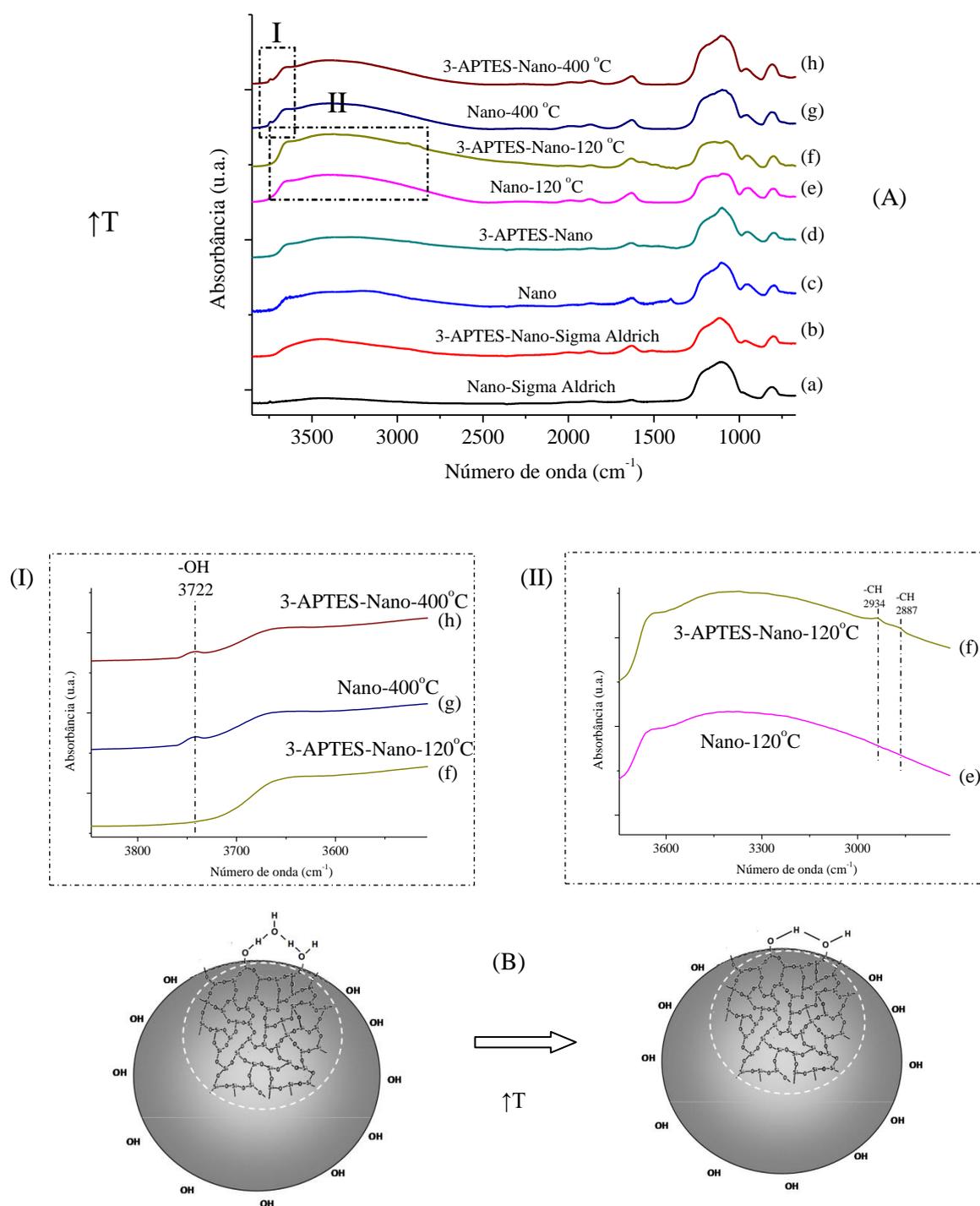


Figura 5.33. (A) Espectros de FTIR das nanopartículas de sílica estudadas: (a) nanopartículas de referência, (b) nanopartículas de referência funcionalizadas com 3-APTES, (c) Nanosil, (d) 3-APTES-Nanosil, (e) Nanosil aquecidas a 120 °C, (f) 3-APTES-Nanosil aquecidas a 120 °C, (g) Nanosil aquecidas a 400 °C, (h) 3-APTES-Nanosil aquecidas a 400 °C; (I) ampliação da região entre 3850 e 3500 cm^{-1} , (II) ampliação da região entre 3750 e 2700 cm^{-1} . (B) ilustração esquemática da perda de grupos silanóis após tratamento térmico das nanopartículas.

A Figura 5.34 apresenta o efeito do tratamento térmico na agregação das nanopartículas de sílica, antes e após a funcionalização, indicando que houve um aumento da dispersão dessas.

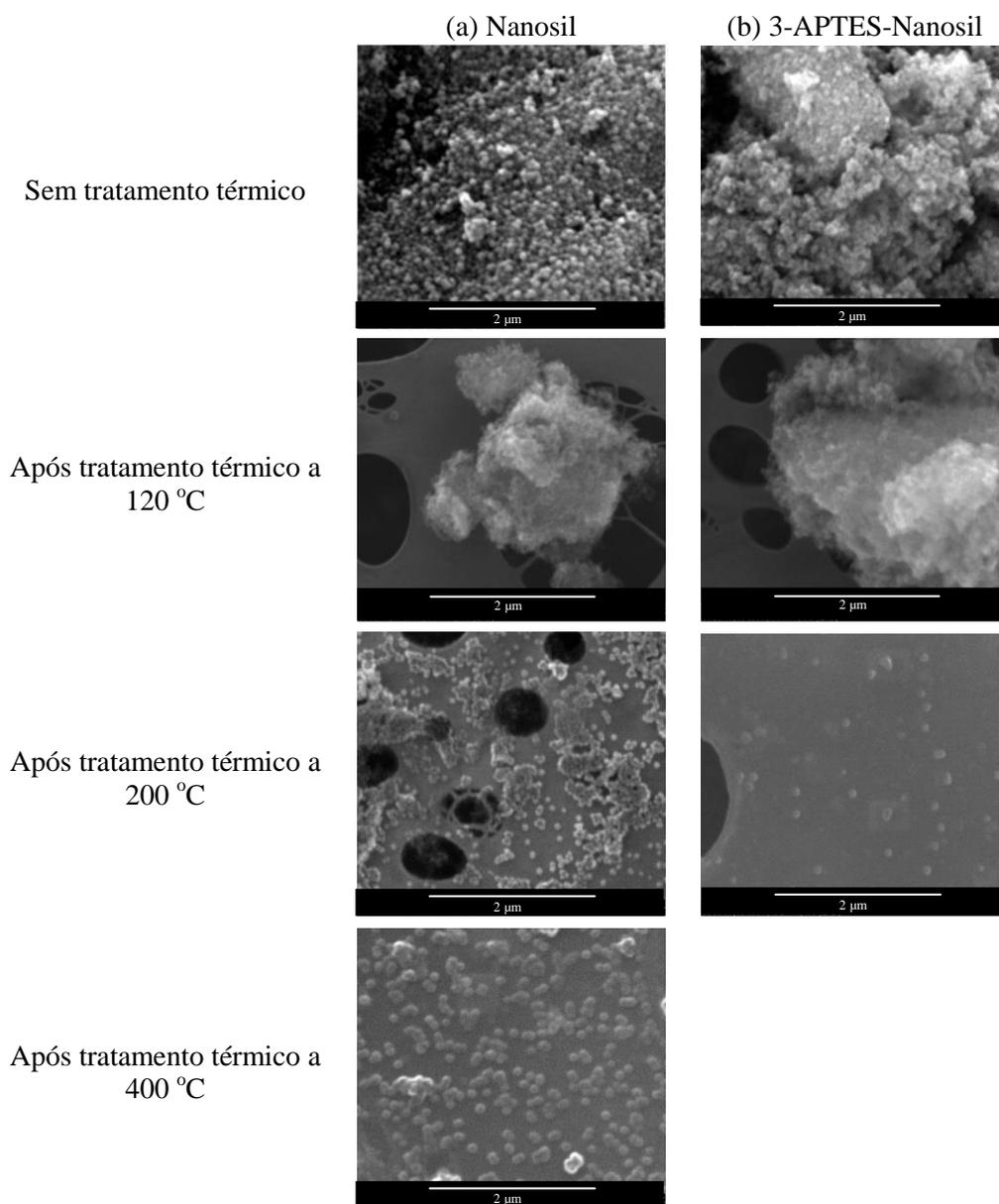


Figura 5.34. Análise morfológica de MEV: (a) Nanosil e (b) 3-APTES-Nanosil, nas seguintes condições de tratamento térmico: sem tratamento térmico, após tratamento térmico de 120 °C, após tratamento térmico de 200 °C e após tratamento térmico de 400 °C.

Como o tratamento térmico nas temperaturas indicadas retira a água adsorvida na superfície das nanopartículas, há uma diminuição das ligações de hidrogênio entre as nanopartículas, reduzindo a aglomeração entre elas, como apresentado no diagrama ilustrativo da Figura 5.35 [PARK *et al.*, 2002].

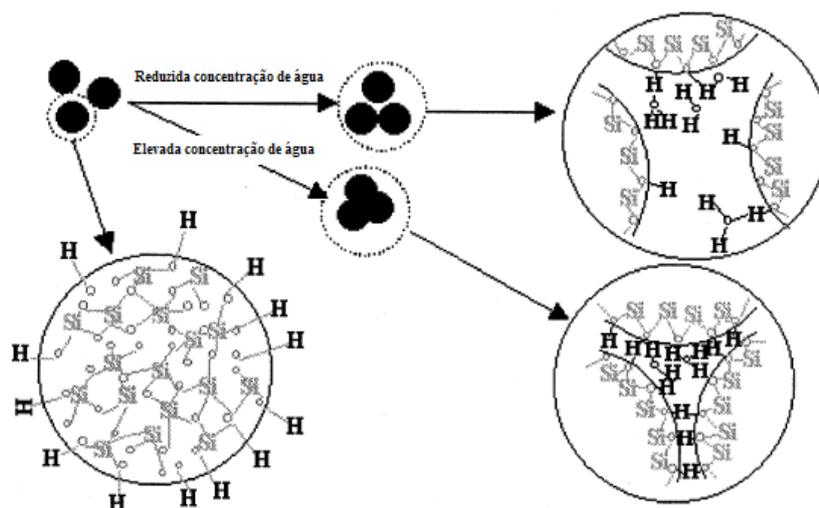


Figura 5.35. Efeito da concentração de água na agregação das nanopartículas [PARK *et al.*, 2002].

A vasta gama de aplicações de nanopartículas de sílica é frequentemente determinada pelo tamanho de partícula nos meios coloidais. A dispersão dinâmica de luz (DLS) é uma técnica de caracterização que fornece dados de tamanho de nanopartículas de forma rápida, precisa e repetitiva e, portanto, é uma ferramenta essencial para a investigação preliminar de nanopartículas de sílica produzidas pela química do sol-gel e o efeito da funcionalização superficial por espécies orgânicas. Dessa forma, neste estudo, as medidas de DLS foram realizadas para avaliar o raio hidrodinâmico (HD) das nanopartículas de sílica como sintetizadas e após a funcionalização de superfície com aminopropil silano. Os resultados são apresentados na Figura 5.36, com valores médios de HD de 93 ± 9 nm e 152 ± 65 nm (índice de polidispersidade = 0,032) para nanopartículas de sílica (Figura 5.36a) e nanopartículas de sílica APTES (Figura 5.36b), respectivamente. Estas parcelas de distribuição de tamanhos indicaram a formação de sistemas razoavelmente monodispersos [PÉREZ *et al.*, 2009; www.nanocomposix.com]. Além disso, os resultados demonstraram a efetiva funcionalização química das superfícies das nanopartículas de sílica, o que causou o aumento drástico do HD das nanopartículas modificadas com sílica, isto é, aumento do espaçamento interparticular, provavelmente devido ao impedimento estérico e repulsão de grupos hidrofóbicos aminopropil presentes na superfície das partículas dispersas no meio hidrofílico composto de água. A representação esquemática sugerida dos sistemas coloidais de nanopartículas de sílica sintetizados neste trabalho está representada na Figura 5.36.

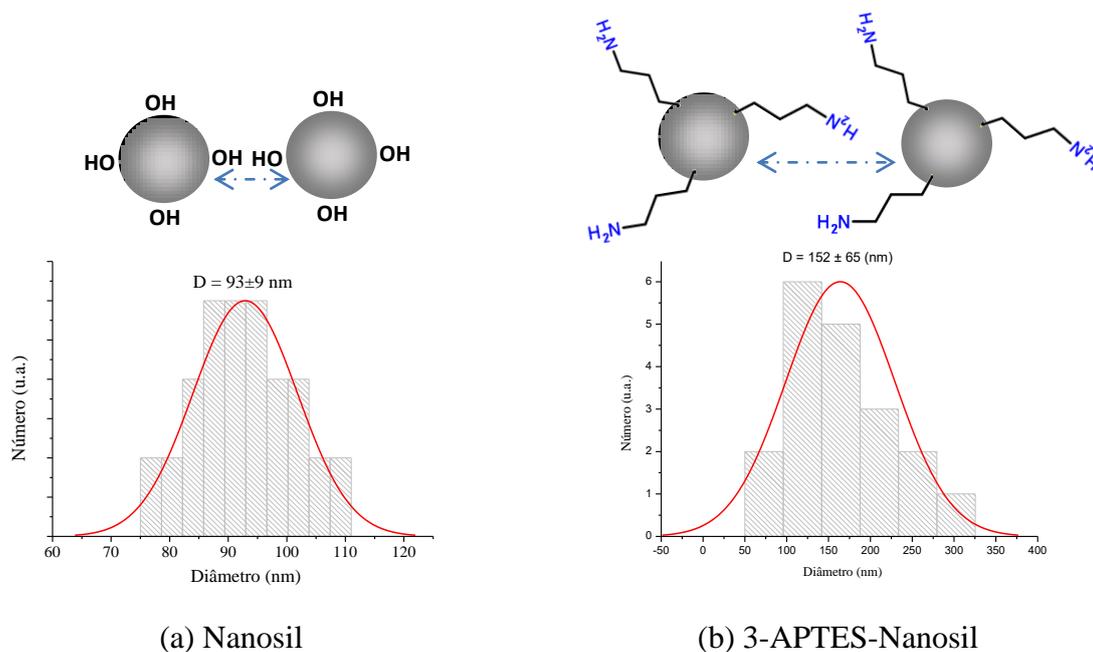


Figura 5.36. Análise de DLS das nanopartículas de sílica sintetizadas: (a) Nanosil e (b) 3-APTES-Nanosil.

5.6. Efeito na incorporação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES nas propriedades do revestimento FBE

A Figura 5.37 apresenta o efeito do tratamento térmico das nanopartículas de sílica nas propriedades do revestimento FBE (Nano-FBE). O aumento da temperatura de tratamento térmico diminui a quantidade de grupos hidroxilas presente na superfície de tais nanopartículas. Estes grupos ancorados externamente ao nanoreforço, quando aquecidos durante a cura do nanocompósito, liberam moléculas de água, gerando bolhas na matriz epoxídica, que podem prejudicar o desempenho do revestimento [PRAMANIK *et al.*, 2013; FURUKAWA e KANAI, 2013]. Assim, o aumento da temperatura de tratamento térmico das nanopartículas evita deformações no revestimento que podem comprometer seu desempenho.

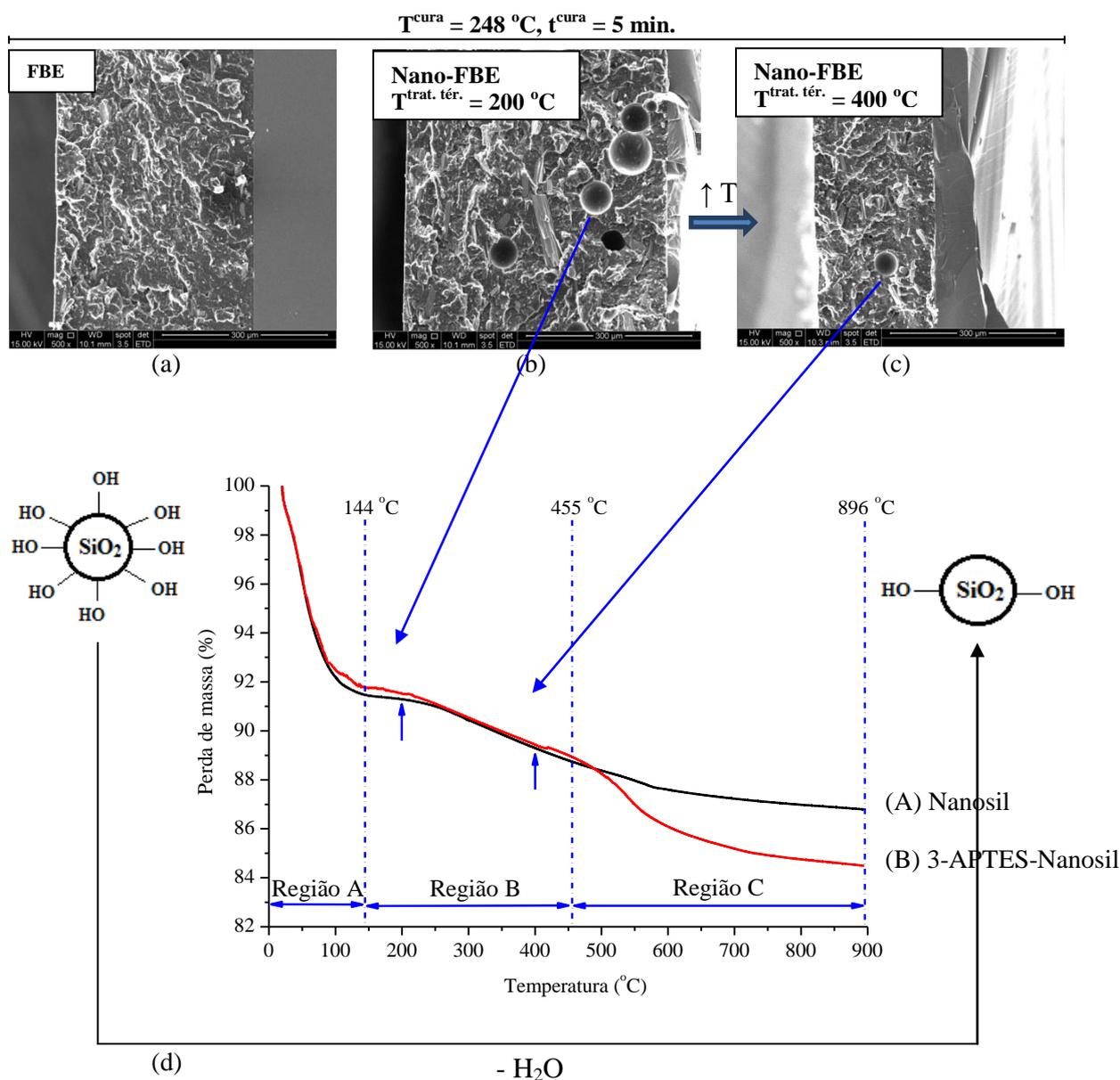


Figura 5.37. Análise morfológica de MEV comparativa dos nanocompósitos sintetizados: (a) FBE, (b) Nano-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 2 horas à 3500 rpm, (c) Nano-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 2 horas à 3500 rpm, (d) análise de TGA das nanopartículas sintetizadas: (A) Nanosil, (B) 3-APTES-Nanosil.

A Figura 5.38a apresenta a morfologia do revestimento NANO-FBE obtida por elétrons retroespalhados. As análises de mapeamento químico dos elementos silício e cálcio, obtidas por Raios X, revelam a presença de nanopartículas dispersas na matriz e a presença de poucos

agregados dessas, dimensionalmente da mesma ordem de grandeza dos agentes de preenchimento presentes ao longo do material. As regiões onde o mapeamento acusa a presença de silício, mas não acusa a presença de cálcio estão associadas à presença desses agregados uma vez que se exclui a possibilidade de estarem associadas a agentes de preenchimentos à base de silicato de cálcio contidos na matriz do FBE conforme relatado por SALIBA *et al.* (2015).

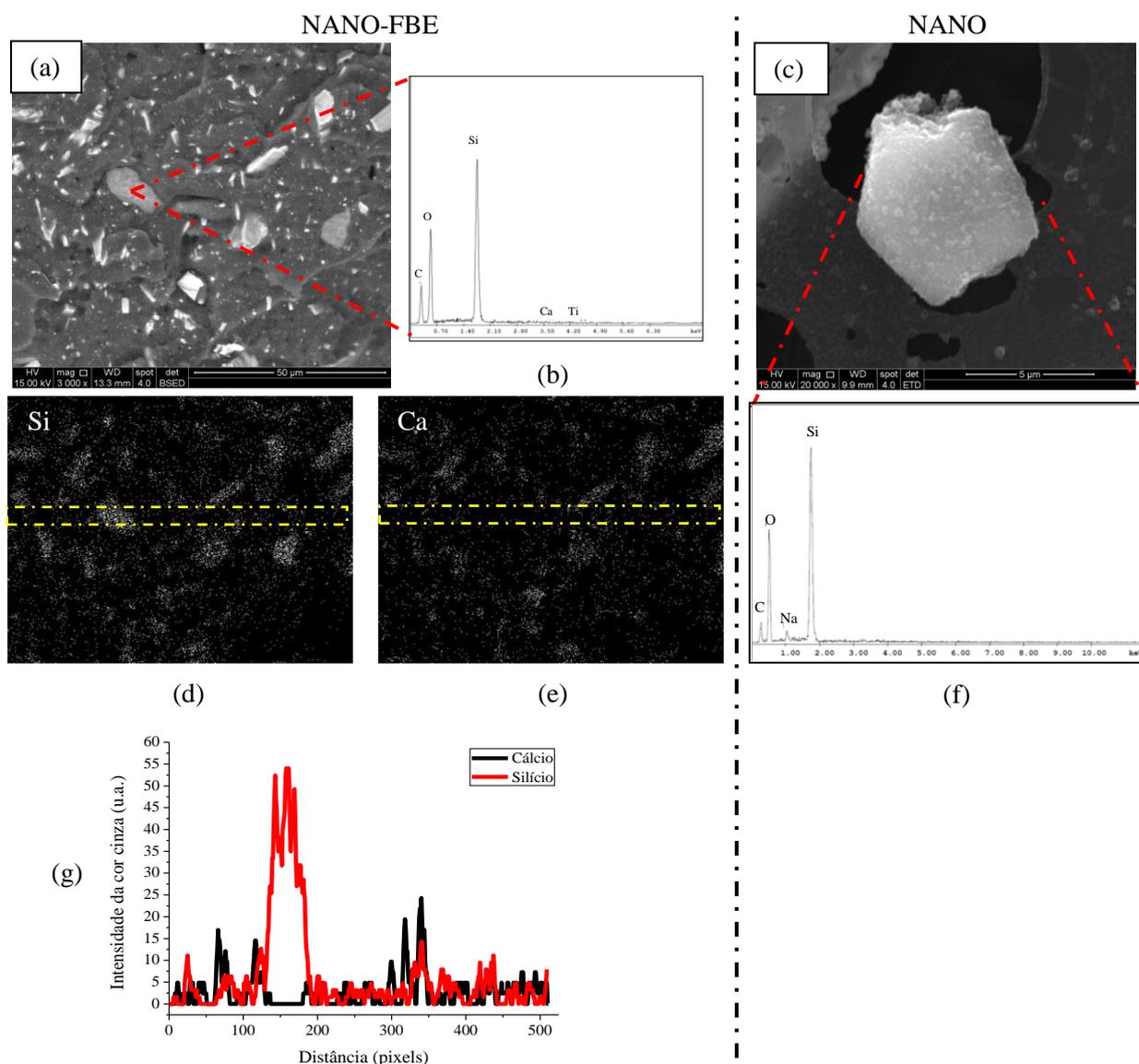


Figura 5.38. (a) Imagem de MEV do NANO-FBE após aquecimento das nanopartículas de sílica a 400 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 24 horas a 3500 rpm, (b) análise química de EDS da região de aglomerado, (c) imagem de MEV do aglomerado de nanopartículas, (d) e (e) mapeamento químico elementar obtido por Raios X do NANO-FBE (silício e cálcio), (f) análise química de EDS das nanopartículas, (g) análise de distribuição de cálcio e silício no Nano-FBE.

A Figura 5.39 apresenta o efeito do tempo de mistura das nanopartículas de sílica no FBE em pó, nas propriedades do revestimento NANO-FBE. É possível observar a diminuição do tamanho dos agregados de nanopartículas com o aumento do tempo de agitação. Como a agitação provoca atrito entre as partículas, quanto maior o tempo de agitação, maior o cisalhamento a que as nanopartículas são submetidas, acarretando sua desagregação e conseqüentemente melhor dispersão ao longo do revestimento.

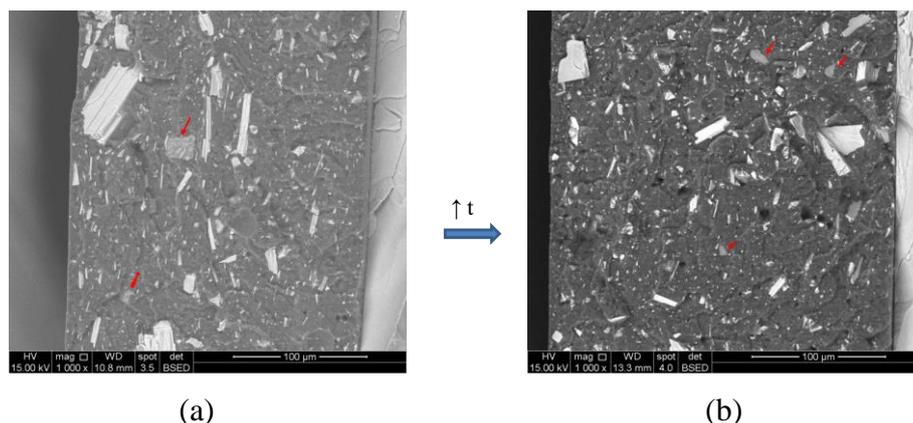


Figura 5.39. Análise morfológica de MEV: (a) NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 400 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm; (b) NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 400 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 24 horas a 3500 rpm.

A Figura 5.40 apresenta o efeito da porcentagem de nanopartículas na morfologia do revestimento Nano-FBE. Levando em consideração que a espessura do revestimento Nano-FBE com 0,5% de nanopartículas é aproximadamente o dobro da espessura do Nano-FBE com 1,0% de nanopartículas, a densidade de bolhas na região do primeiro é menor que na região do segundo. Assim, o aumento da porcentagem de nanopartículas provavelmente aumenta a quantidade de bolhas geradas pela condensação de grupos silanóis durante a cura do material. Em relação à dimensão dos aglomerados, tal parâmetro não foi sensível ao aumento da quantidade de nanopartículas incorporadas.

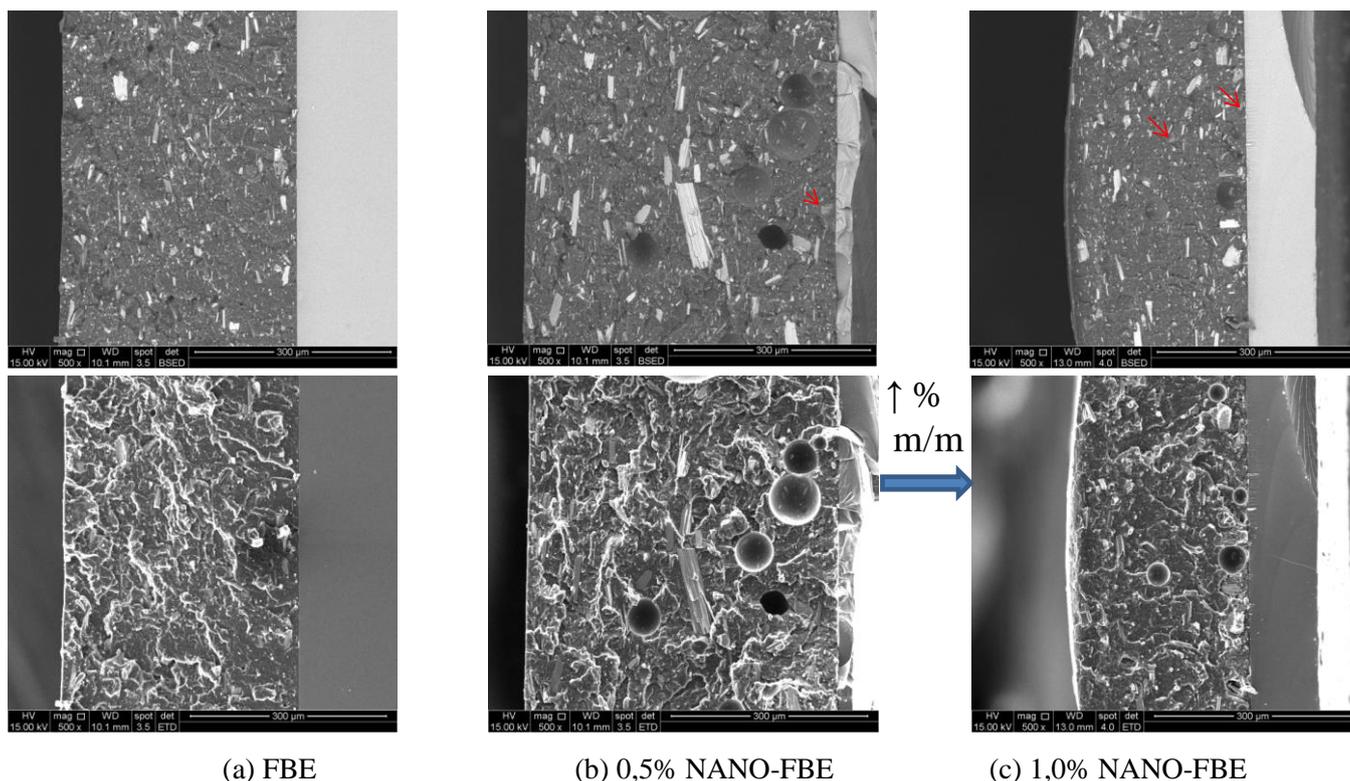
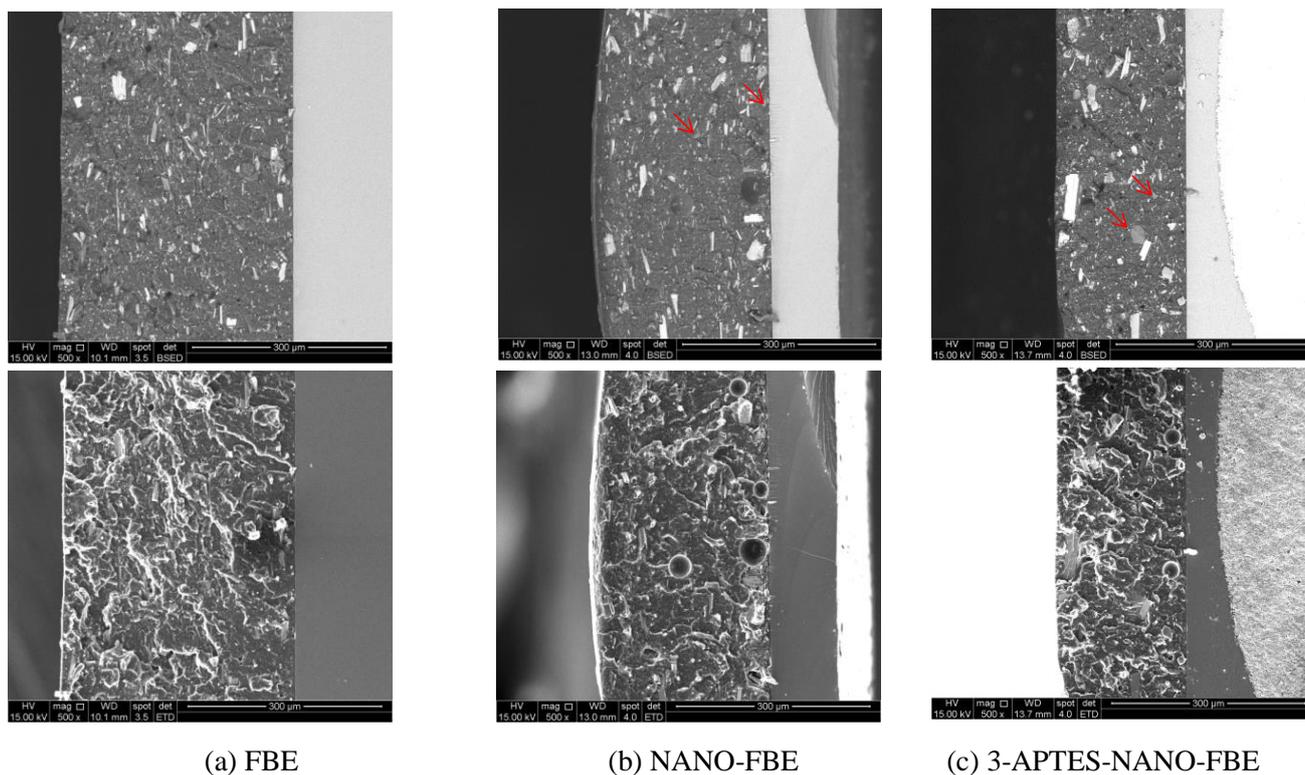


Figura 5.40. Análise morfológica de MEV: (a) FBE, (b) NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 200 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (0,5% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm, (c) NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 200 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1,0% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm.

A Figura 5.41 apresenta o efeito da incorporação de nanopartículas de sílica funcionalizada com 3-APTES na morfologia do 3-APTES-NANO-FBE. A princípio, não houve alteração morfológica evidente após a incorporação dessas nanopartículas funcionalizadas, e foi também observada a presença de poucos agregados ao longo do revestimento. Além disso, esses agregados apresentaram-se dimensionalmente da mesma ordem de grandeza dos agentes de preenchimento presentes ao longo do material.



(a) FBE

(b) NANO-FBE

(c) 3-APTES-NANO-FBE

Figura 5.41. Análise morfológica de MEV: (a) FBE, (b) NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 200 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm, (c) 3-APTES-NANO-FBE após tratamento térmico das nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES a 200 °C por 2 horas e após agitação mecânica dos seus componentes (1% m/m do nanoreforço) por 2 horas a 3500 rpm.

A Figura 5.42 apresenta uma ampliação da região de agregado, confirmando a presença deste no material por mapeamento de raio X dos elementos cálcio e silício.

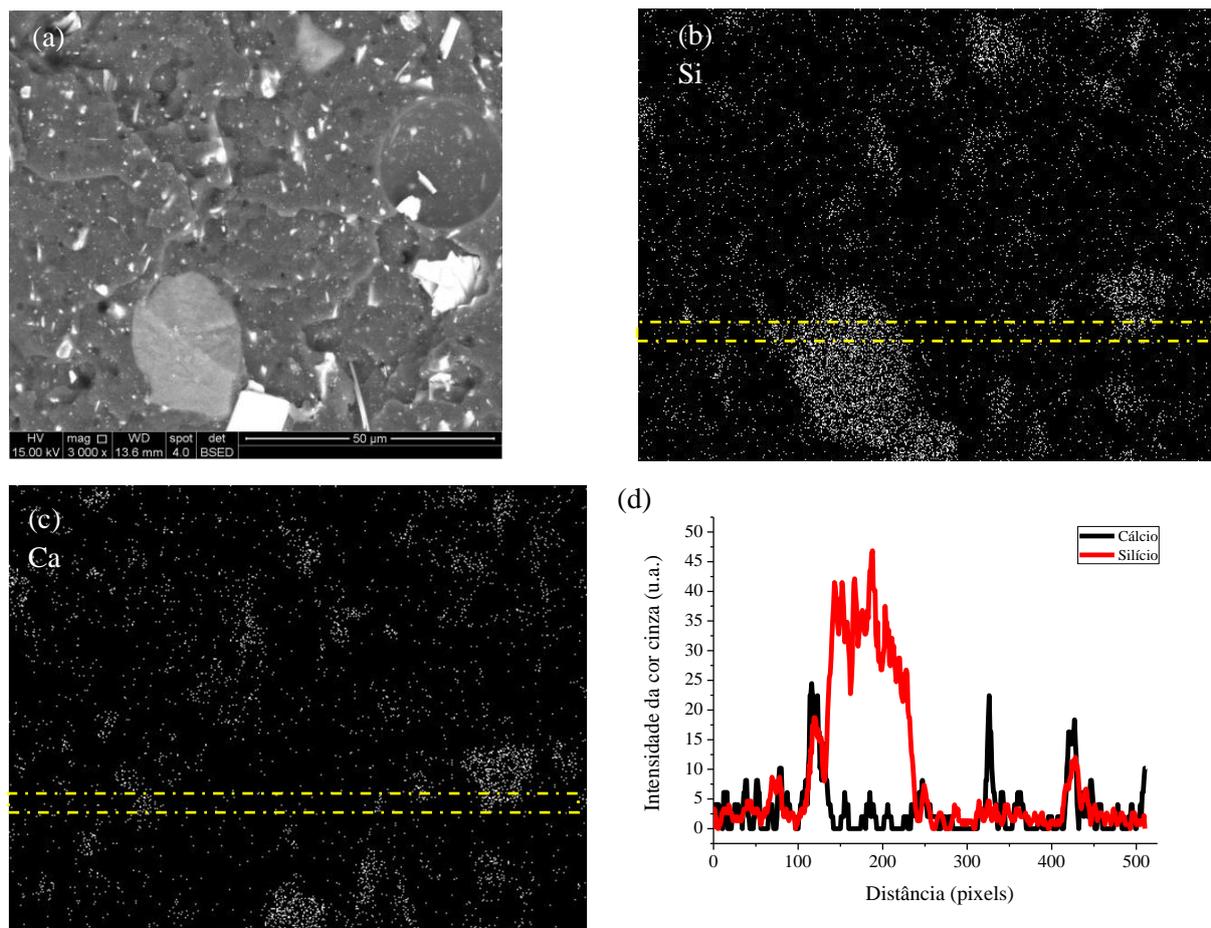


Figura 5.42. Análise morfológica obtida por MEV do 3-APTES-NANO-FBE após agitação mecânica dos seus componentes (1% m/m do nanoreforço) por 2 horas e após tratamento térmico do 3-APTES-Nanosil a 200 °C (a); e mapeamento químico elemental obtido por Raios X do 3-APTES-Nano-FBE (silício e cálcio) (b) e (c); e análise de distribuição de cálcio e silício (d).

Diante das observações morfológicas realizadas nos revestimentos, após variação dos parâmetros temperatura de tratamento térmico das nanopartículas, porcentagem de nanopartículas incorporadas e tempo de agitação do sistema particulado, optou-se por prosseguir com análises de FTIR dos seguintes revestimentos:

- FBE;
- NANO-FBE após agitação mecânica dos seus componentes (1% m/m do naoreforço) por 2 horas e após tratamento térmico das nanopartículas de sílica a 200 °C;
- 3-APTES-NANO-FBE após agitação mecânica dos seus componentes (1% m/m do nanoreforço) por 2 horas e após tratamento térmico das nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES a 200 °C.

A Figura 5.43 apresenta o espectro de FTIR dos revestimentos estudados. As principais bandas relativas aos grupos amino e oxirano que supostamente reagem durante a cura dos revestimentos em estudo, à base de FBE são: 3060 cm^{-1} e 830 cm^{-1} , relativas ao grupo oxirano, e $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ relativa ao grupo amino [FATA e POSSART, 2006]. A banda localizada em 1608 cm^{-1} refere-se ao anel aromático proveniente do DGEBA, que é considerada como uma banda de referência que não varia, pois não participa da reação de cura.

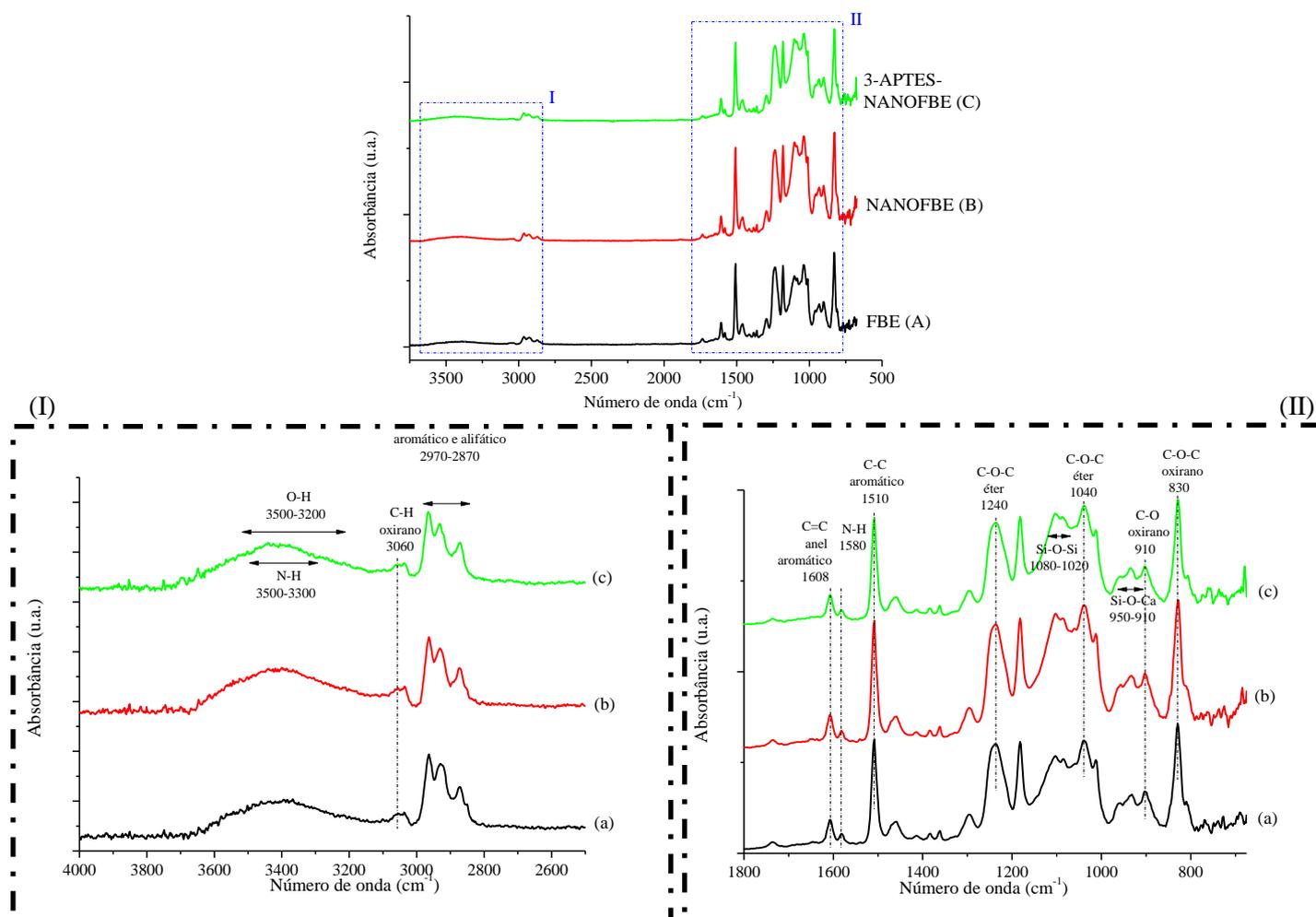


Figura 5.43. Análise química de FTIR dos revestimentos: (A) FBE, (B) NANO-FBE e (C) 3-APTES-NANO-FBE. I) ampliação da região entre 1900 e 700 cm^{-1} , II) ampliação da região entre 3800 e 2700 cm^{-1} .

A Figura 5.44 representa as razões entre as bandas associadas aos grupos oxirano (3060 cm^{-1} e 830 cm^{-1}) e 1608 cm^{-1} banda de referência proveniente do DGEBA.

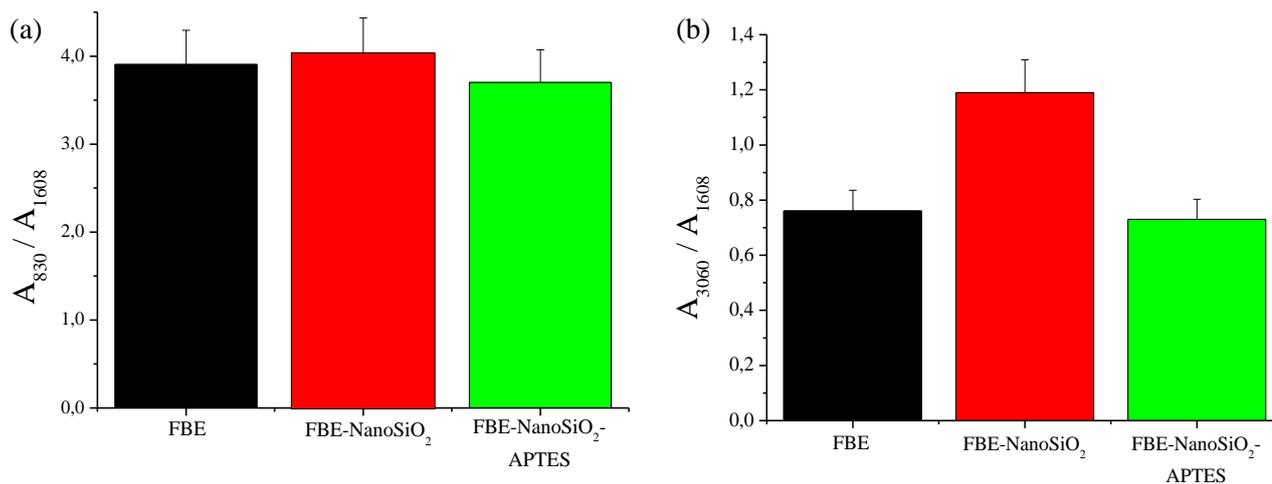


Figura 5.44. Razão entre as intensidades das bandas relativas aos grupos: a) oxirano (830 cm^{-1}) e anel aromático (1608 cm^{-1}), b) oxirano (3060 cm^{-1}) e anel aromático (1608 cm^{-1}), para os revestimentos em estudo.

Após o evento de cura, verificou-se pela análise da Figura 5.44 que o 3-APTES-NANO-FBE teve seu grau de cura aumentado em 4%, em relação à banda de oxirano em 830 cm^{-1} , e de 5%, em relação à banda de oxirano em 3060 cm^{-1} ; e que o NANO-FBE teve seu grau de cura diminuído de 30%, em relação à banda de oxirano em 830 cm^{-1} , e de 57% em relação à banda de oxirano em 3060 cm^{-1} , tomando como referência o FBE e considerando o grau de cura proporcional ao consumo de grupos oxirano. Nas imagens de mapeamento de FTIR das superfícies dos revestimentos em relação à banda de oxirano em 830 cm^{-1} percebeu-se a mesma tendência (Figura 5.45).

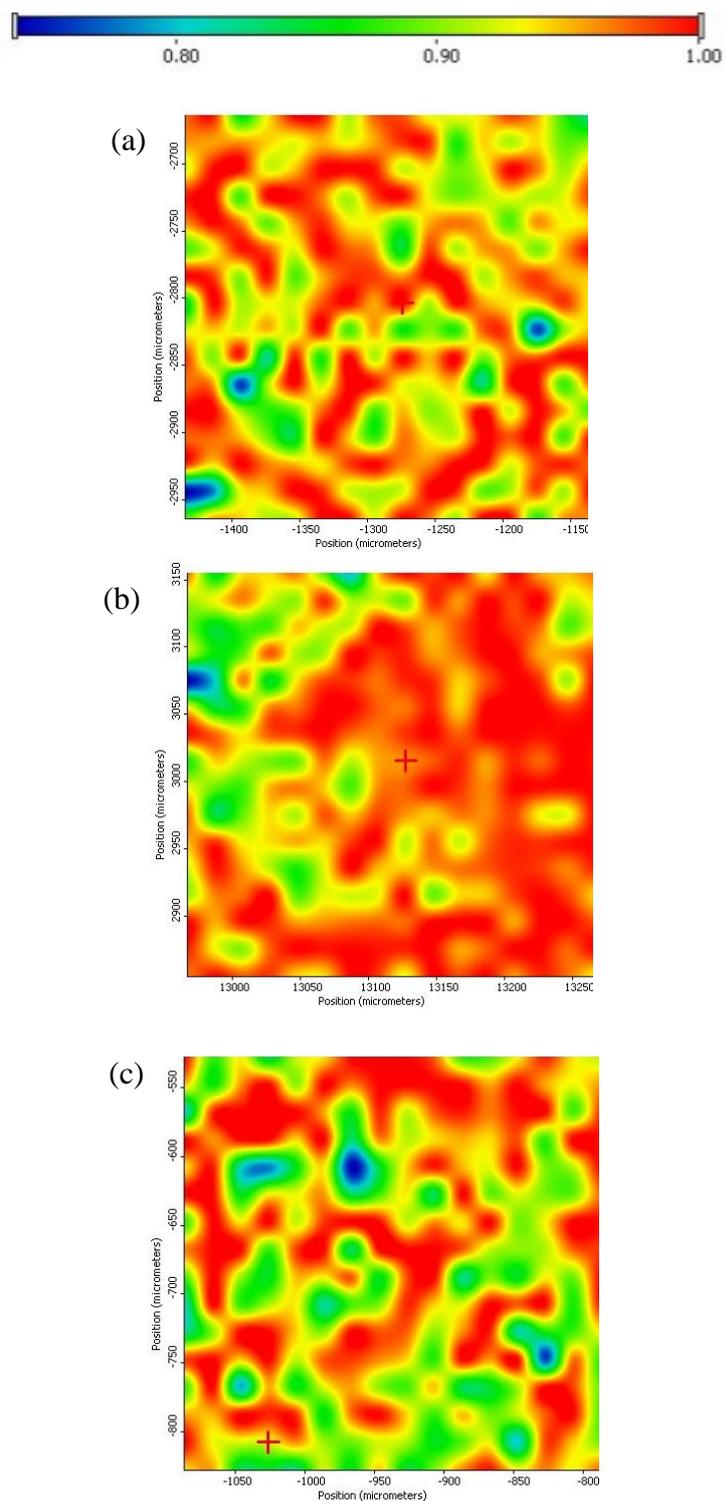


Figura 5.45. Mapeamento de FTIR, em relação à banda de oxirano em 830 cm^{-1} , dos revestimentos: (a) FBE, (b) NANO-FBE e (c) 3-APTES-NANO-FBE.

A Figura 5.46 apresenta o espectro de FTIR do FBE, do NANO-FBE e do 3-APTES-NANO-FBE, na região do infravermelho próximo.

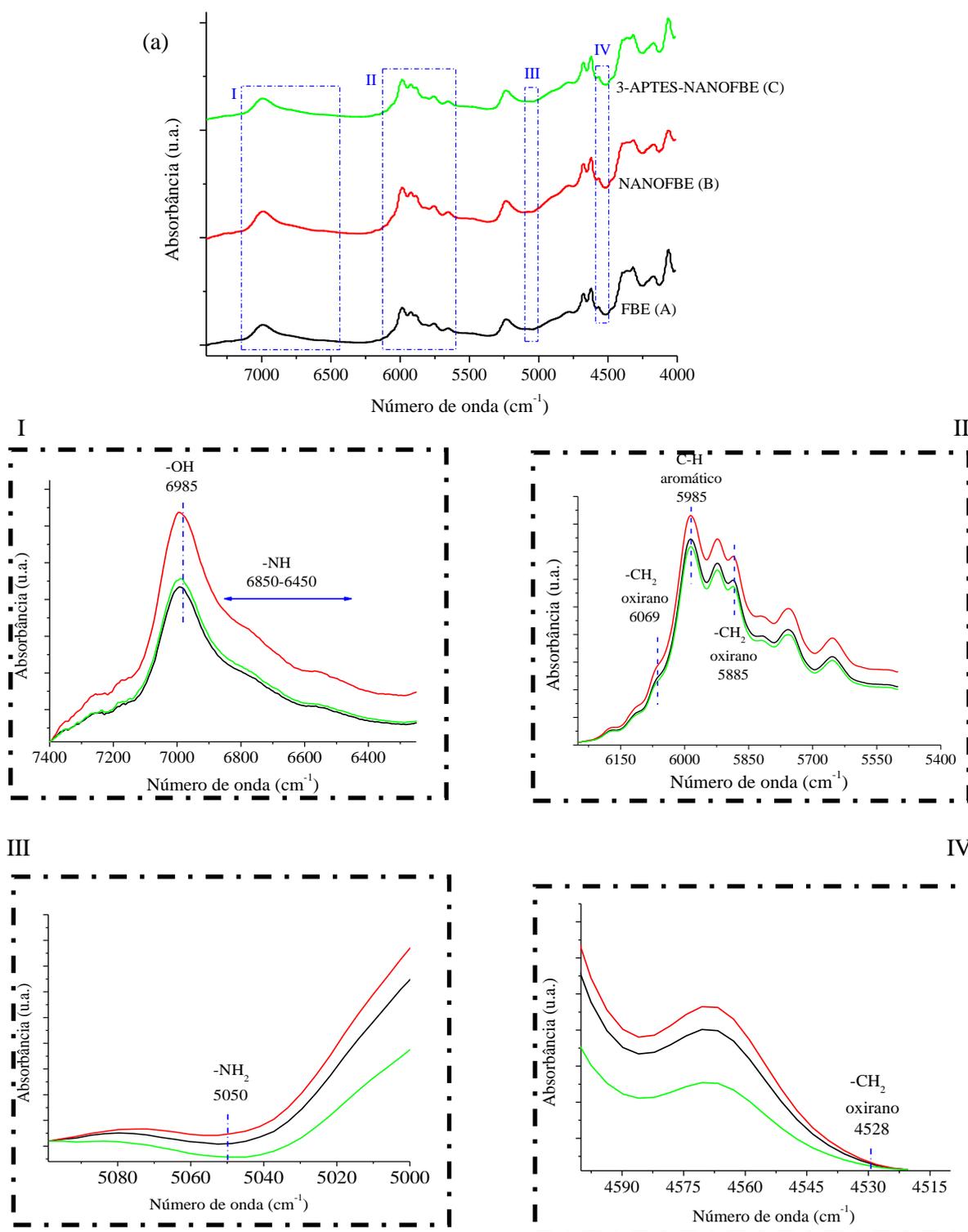


Figura 5.46. (a) Análise química de FTIR na região do próximo para os revestimentos: (A) FBE, (B) Nano-FBE e (C) 3-APTES-Nano-FBE. I) ampliação da região entre 7400 cm^{-1} e 6500 cm^{-1} , II) ampliação da região entre 6200 cm^{-1} e 5400 cm^{-1} , III) ampliação da região entre 6000 cm^{-1} e 5000 cm^{-1} , IV) ampliação da região entre 5000 cm^{-1} e 4515 cm^{-1} .

De acordo com a análise da Figura 5.46, as intensidades das vibrações dos grupos epóxi a 4528 cm^{-1} (Figura 5.46 - Detalhe IV), 6069 cm^{-1} (Figura 5.46 - Detalhe II), e 5885 cm^{-1} (Figura 5.46 - Detalhe II) diminuíram com ao incorporar nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES e aumentaram ao incorporar nanopartículas de sílica. Assim, tomando-se como base a intensidade da banda em 5885 cm^{-1} , relativa ao grupo oxirano, houve um aumento do grau de cura do 3-APTES-NANO-FBE em 0,23% e uma diminuição do grau de cura do NANO-FBE em 3,72%, em relação ao FBE, conforme apresentado na Figura 5.47.

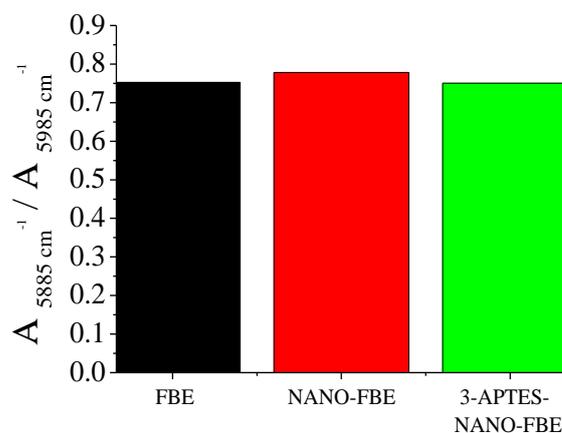


Figura 5.47. Razão entre as intensidades das bandas relativas aos grupos oxirano (5885 cm^{-1}), e anel aromático (5985 cm^{-1}), para os revestimentos em estudo.

Assim, confirmou-se a tendência observada utilizando-se a análise de FTIR na região do médio (Figura 5.43). Com relação à banda relativa ao grupo amina, em 5050 cm^{-1} (NH_2 , combinação de estiramento e dobramento, Figura 5.46 - Detalhe III) e na faixa de $6850\text{--}6450\text{ cm}^{-1}$ (estiramento simétrico e primeiro estiramento antissimétrico de aminas primárias e banda simples de aminas secundárias Figura 5.46 - Detalhe I), foi possível verificar um aumento do consumo de grupos amina para o 3-APTES-NANO-FBE e uma diminuição do consumo para o NANO-FBE, sendo um indicativo de que houve uma maior interação entre grupos oxirano e grupos amina no 3-APTES-NANO-FBE e uma menor interação entre grupos oxirano e grupos amina no NANO-FBE, ainda que utilizando-se temperatura de tratamento térmico das nanopartículas de sílica funcionalizadas à $200\text{ }^\circ\text{C}$, considerado elevado para manutenção dos grupos amina na superfície das partículas [DIODJO *et al.*, 2013a e 2013b]. Supõe-se que, no caso do NANO-FBE, as nanopartículas funcionem como barreiras para o evento de reticulação cruzada, pois não existem grupos químicos na superfície das nanopartículas de sílica que possam reagir com os anéis de oxirano, impedindo a formação de

redes entre as cadeias poliméricas adjacentes. No caso do 3-APTES-NANO-FBE, as nanopartículas funcionem como pontes para o evento de *crosslink*, pois os grupos amino presentes na superfície das nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES supostamente reagem com os anéis de oxirano, promovendo a formação de redes entre as cadeias poliméricas adjacentes [JI *et al.*, 2006]. A Figura 5.48 ilustra o efeito desses agregados na reação de cura do FBE.

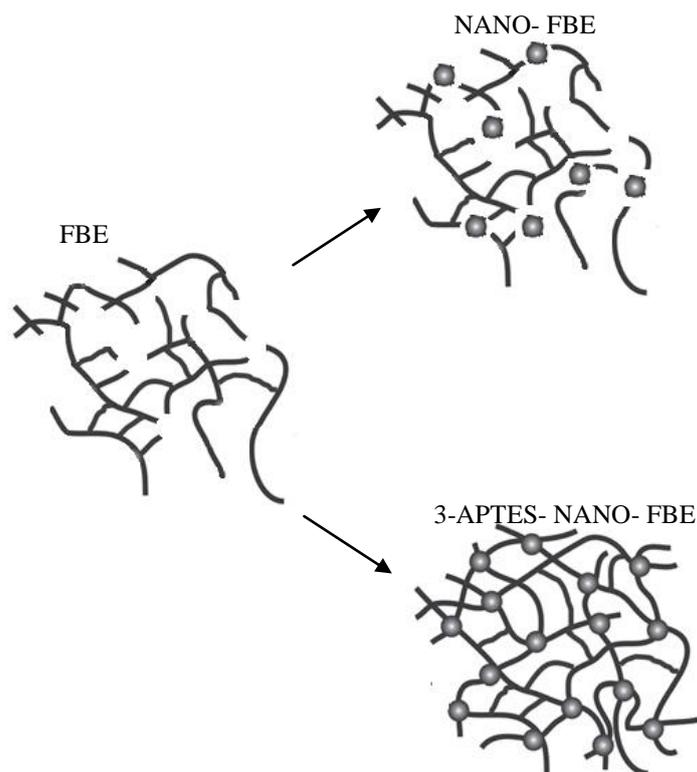


Figura 5.48. Desenho esquemático do efeito dos agregados de nanopartículas de sílica e de agregados de nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES na reação de cura do FBE.

Em adição às análises de FTIR, as alterações na temperatura de transição vítrea (T_g) do revestimento FBE (referido a T_{g2}) podem ser utilizadas para caracterizar o grau de cura da resina epóxi. Na Figura 5.49, são exibidos os resultados de T_{g2} de revestimentos após o tratamento de cura obtido a partir de curvas DSC, onde o nanocompósito 3-APTES-NANO-FBE apresentou T_{g2} superior ao FBE. À medida que o processo de cura com epóxi evolui, o grau de reticulação aumenta e o movimento das cadeias torna-se mais restringido. Como consequência, a temperatura de transição vítrea desloca para valores mais elevados, que podem ser facilmente observados por análise DSC. Estes resultados estão de acordo com a

análise FTIR indicando que, além da reticulação promovida pela reação entre DGEBA e a dicianodiamida, a resina epóxi pode ter também reagido com o nano-reforço amina-modificado. O efeito oposto foi observado para o NANO-FBE revelando uma reticulação incompleta na presença de partículas de sílica sem funcionalização.

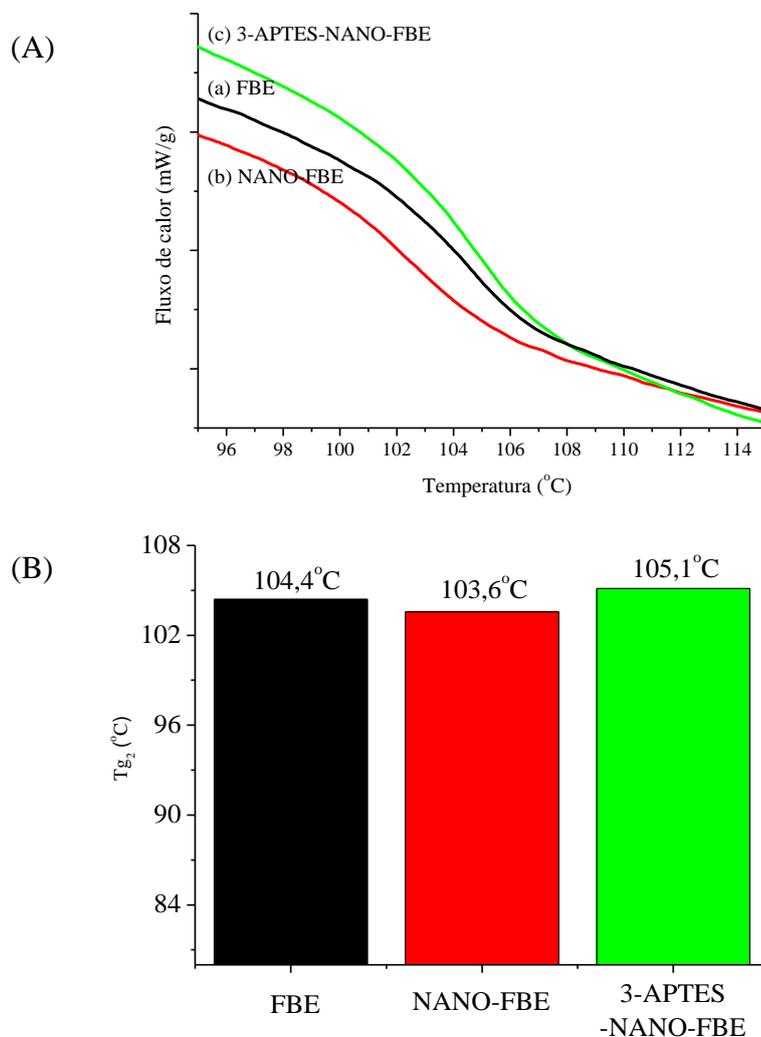


Figura 5.49. (A) Curvas de DSC para (a) FBE, (b) Nano-FBE e (c) 3-APTES-Nano-FBE. (B) Histograma dos valores de T_{g_2} para as amostras dos nanocompósitos.

A Figura 5.50a representa as curvas de deformação em função da carga para os testes de nanoindentação realizados em amostras de revestimento FBE, Nano-FBE e 3-APTES-Nano-FBE. As Figuras 5.50c, 5.50d e 5.50e mostram a variação dos principais parâmetros obtidos pelo teste, e a Tabela 5.9, esses valores. Pela análise da Figura 5.50a, percebe-se que houve um deslocamento para a esquerda da curva de carregamento referente à amostra Nano-FBE, e um deslocamento mais acentuado ainda para a esquerda da amostra 3-APTES-Nano-FBE.

Além disso, as inclinações das respectivas curvas de descarregamento aumentaram obedecendo a mesma sequência. Segundo SHOKRIEH *et al.* (2013), o deslocamento da curva de carregamento para a esquerda está associado à redução da profundidade máxima atingida pela indentação, devido ao aumento da dureza do material. Adicionalmente, o módulo de elasticidade e a inclinação da curva de descarregamento são diretamente proporcionais, assim, o aumento da rigidez resulta em elevação do valor do módulo.

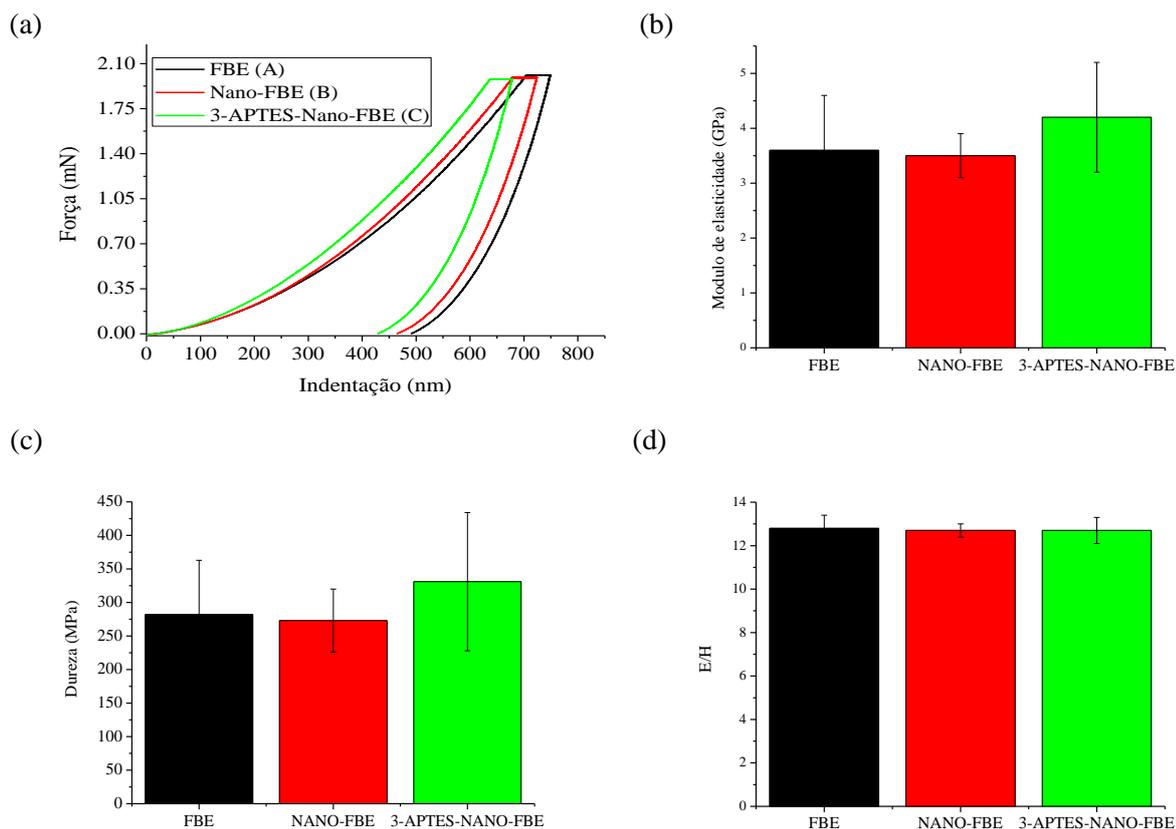


Figura 5.50. (a) Curvas de força-deformação durante a nanoindentação, (b) módulo de elasticidade - E, (c) dureza - H e (d) razão E/H para os revestimentos: (A) FBE, (B) Nano-FBE e (C) 3-APTES-Nano-FBE.

Tabela 5.9. Módulo de elasticidade (E), dureza (H) e razão (E/H) das amostras testadas.

Amostra	E (GPa)	H (MPa)	E/H
FBE	$3,6 \pm 1,0$	282 ± 81	$12,8 \pm 0,6$
NANO-FBE	$3,5 \pm 0,4$	273 ± 47	$12,7 \pm 0,3$
3-APTES-NANO-FBE	$4,2 \pm 1,0$	331 ± 103	$12,7 \pm 0,6$

métodos, a tenacidade à fratura é determinada a partir da impressão residual da indentação como a apresentada na Figura 5.52, obtida no presente estudo.

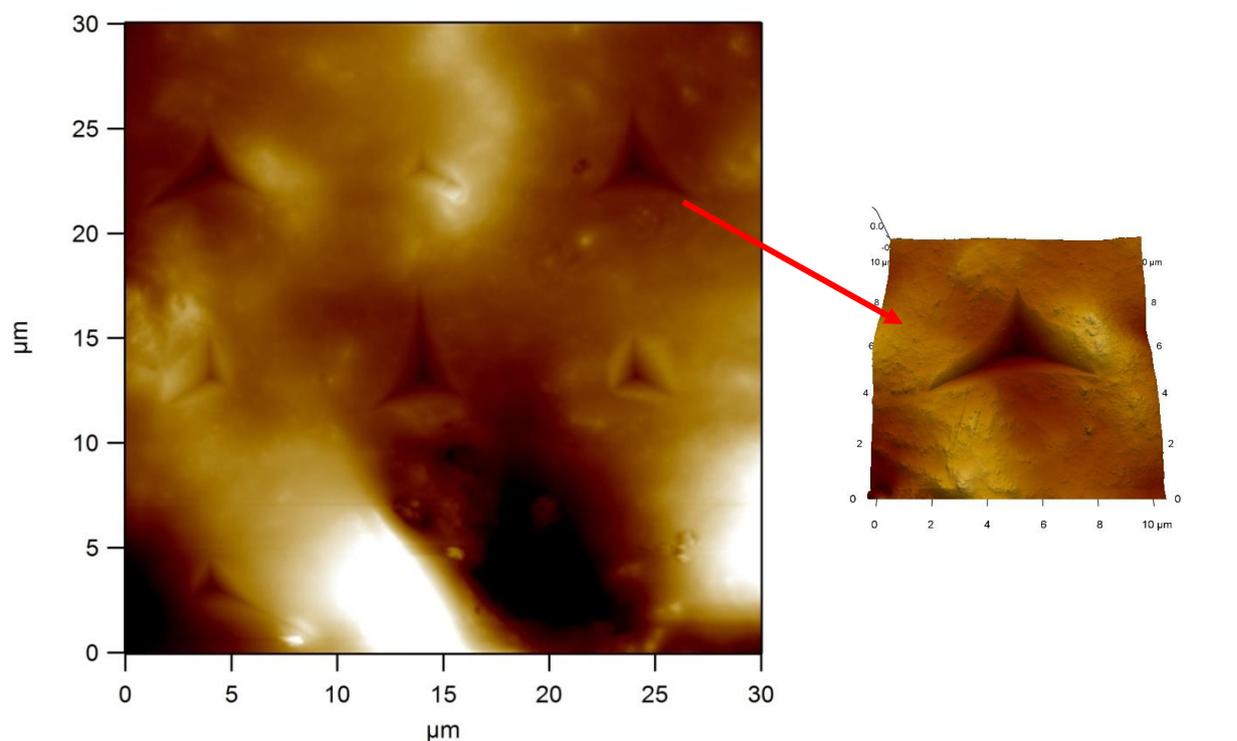


Figura 5.52. Marcas de nanoindentação representativas na superfície dos revestimentos em estudo.

A escolha do modelo para determinar a tenacidade à fratura pela indentação depende do tipo da fratura do sistema e da geometria do indentador piramidal. Geralmente, equações relacionando a tenacidade à fratura à carga aplicada e ao comprimento da marca de entalhe piramidais têm a forma de:

$$K_c = \frac{P_{\max}}{c^{3/2}} \prod \left(\frac{E}{H}, \nu, \psi, \frac{c}{a} \right) \quad \text{Eq. (5.8)}$$

Onde:

K_c é a tenacidade à fratura;

P_{\max} é a carga máxima de indentação;

c e a são o comprimento da fenda entalhada e tamanho do contato (distância do centro da marca de indentação até o canto do contato, respectivamente);

E é o módulo de elasticidade;

H é a dureza;

ν é o coeficiente de Poisson;

ψ é o ângulo formado entre as faces do indentador piramidal.

Foi possível observar, pela análise da Tabela 5.9, que os valores de propriedades mecânicas apresentaram-se relativamente dispersos, o que é inerente à técnica de medição adotada e devido à natureza desses materiais caracterizados como nanocompósitos, onde há incorporação de silicato de cálcio e óxido de titânio, além das nanopartículas de sílica, como apresentado na Figura 5.53.

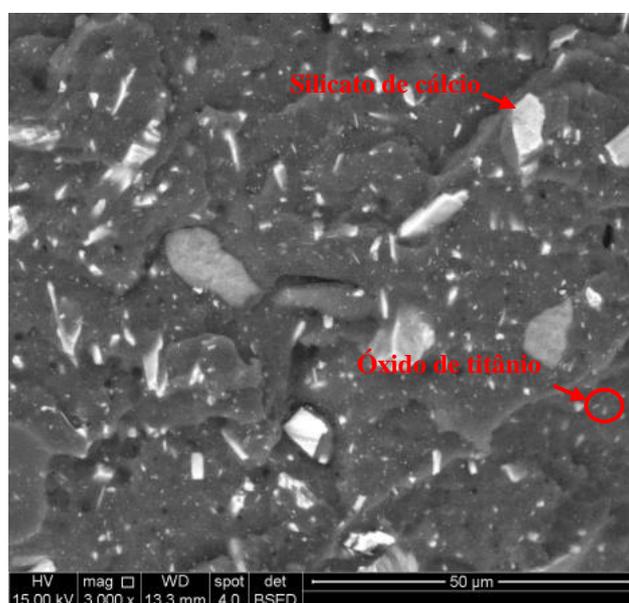


Figura 5.53. Imagem representativa da análise morfológica, obtida por MEV dos nanocompósitos em estudo.

A Tabela 5.10 apresenta valores de módulo de elasticidade e de dureza disponíveis na literatura [TZETZIS e MANSOUR, 2016; ASHRAF *et al.*, 2016; GHEEWALA *et al.*, 2008; ZOU e YANG, 2006], obtidos por análise de nanoindentação, para os componentes das amostras em estudo.

Tabela 5.10. Valores aproximados de módulo de elasticidade e de dureza típicos dos componentes em estudo obtidos pela técnica de nanoindentação.

COMPONENTE		MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	DUREZA (GPa)	REFERÊNCIAS
Matriz	Epóxi (DGEBA)	4	0,220	[TZETZIS e MANSOUR, 2016]
Reforço	Silicato de cálcio (Wollastonita)	135	11	[ASHRAF <i>et al.</i> , 2016]
	Óxido de titânio (Anatase)	170	8	[GHEEWALA <i>et al.</i> , 2008]
	Sílica (nanopartícula)	69	2,8	[ZOU e YANG, 2006]

Pela comparação dos valores apresentados na Tabela 5.9 e na Tabela 5.10, percebe-se que os valores obtidos de módulo de elasticidade e de dureza praticamente estão situados na faixa de 4-170 GPa e de 0,22-11 GPa, respectivamente. Estas faixas levam em consideração os valores mínimos e máximos, apresentados na Tabela 5.10, para cada parâmetro. Assim, os resultados obtidos estão em acordo com a teoria de compósitos que afirma que as propriedades do compósito estarão situadas entre as propriedades de cada fase em separado [CAMPBELL, 2010].

5.7. A avaliação do desempenho frente à delaminação catódica do sistema Aço API 5L X42 modificado superficialmente com 3-APTES, revestido com FBE modificado com nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES

Para a avaliação do desempenho frente à delaminação foi escolhido o seguinte sistema: (3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço) - aço API 5L X42 modificado superficialmente com 3-APTES, que ofereceu o melhor resultado frente ao teste de adesão ASTM D4541-09, e FBE modificado com nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES, que promoveu o melhor resultado de propriedades mecânicas e químicas do revestimento. Além disso, amostras de referência (FBE/Aço e 3-APTES-Nano-FBE/Aço) foram utilizadas para comparação. A Tabela 5.11 apresenta as amostras avaliadas.

Tabela 5.11. Sistemas avaliados no ensaio de delaminação catódica.

Aço		Funcionalizado com 3-aminopropiltrietóxisilano (3-APTES)
Revestimento	Sem modificação superficial	
FBE	x (FBE/Aço)	-
FBE/nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES (1% m/m)	x (3-APTES-Nano-FBE/Aço)	x (3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço)

Durante o tempo de realização dos ensaios de delaminação catódica nas amostras em estudo, foi possível observar liberação de bolhas provenientes da superfície do metal exposto, conforme representado na Figura 5.54a. Segundo AKVAN *et al.* (2015), as bolhas estão associadas à liberação de gás hidrogênio. Assim, este evento surge como um indício de mecanismo de redução na superfície do aço exposto. A região do aço, exposta à solução salina através do defeito intencional, apresentou-se praticamente não-corroída, para todas as amostras em estudo (Figura 5.54b). Tal observação é outro indício de que o metal permaneceu protegido catodicamente durante os ensaios, visto que a corrosão do aço carbono inicia-se rapidamente, quando exposto ao ambiente salino [MELCHERS e JEFFREY, 2005].

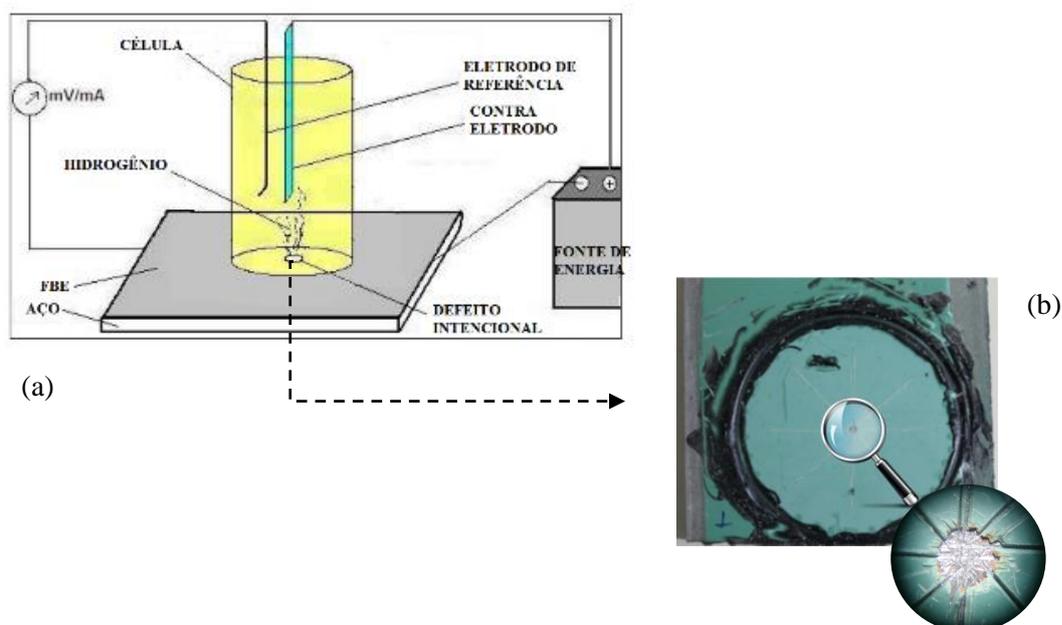


Figura 5.54. (a) Representação esquemática da observação visual do ensaio de delaminação realizado (Adaptado de AKVAN *et al.*, 2015), (b) análise visual representativa da região do defeito após ensaio de delaminação catódica das amostras em estudo.

Após os ensaios, não foi possível detectar alteração significativa do nível das soluções salinas, mas percebeu-se que houve aumento do pH destas (Figura 5.55). Este aumento do pH do meio está de acordo com a literatura para *fusion bonded epoxy coating*, quando submetido a ensaio de delaminação catódica [KUANG e CHENG, 2015].

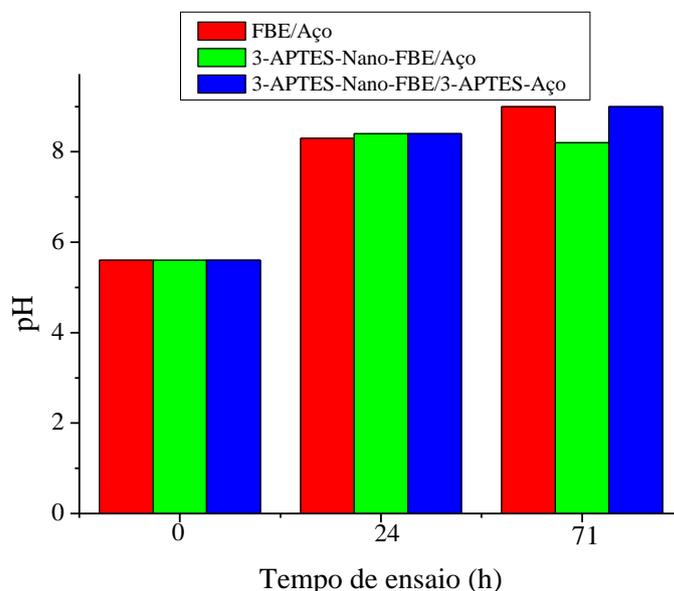


Figura 5.55. Medidas de pH das soluções salinas após os ensaios de delaminação catódica.

Segundo ASHWORTH (2010), o aumento do pH está associado à redução da água e do oxigênio, presentes no meio agressivo, aumentando a concentração de íons OH^- . O potenciostato fornece a corrente elétrica necessária ao sistema para manter a diferença de potencial de $-3,543 \text{ V}$. Assim, os átomos de ferro passam a não participar do processo corrosivo, permanecendo protegidos catodicamente (Figura 5.56).

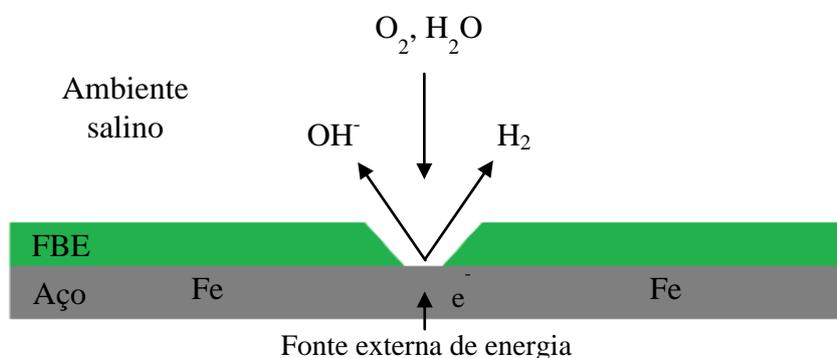


Figura 5.56. Ilustração esquemática do evento de proteção catódica do aço API 5L X42 [Adaptado de ASHWORTH, 2010].

Segundo AKVAN *et al.* (2015) e ASHWORTH (2010), a delaminação catódica de revestimentos orgânicos é induzida pela ação química de produtos alcalinos formados na interface aço/revestimento e pela ação mecânica do gás hidrogênio gerado. Estas espécies são provenientes da reação catódica na região do defeito. A Figura 5.57 apresenta um esquema deste mecanismo de degradação.

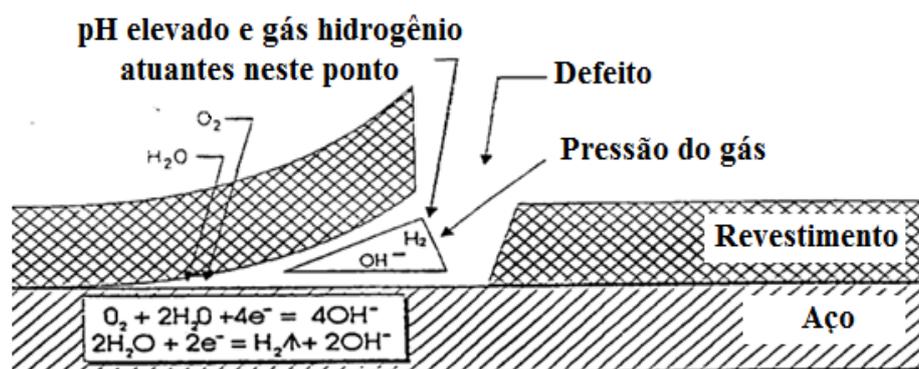


Figura 5.57. Mecanismo de delaminação catódica proposto por AKVAN *et al.* (2015) [Adaptado de AKVAN *et al.*, 2015].

Desse modo, as seguintes semi-reações de redução e potenciais de redução descrevem matematicamente o processo em questão [AKVAN *et al.*, 2015; GENTIL, 2011].



$$E_1 = 0,40 - \frac{0,0592}{4} \cdot \log \frac{[OH^-]^4}{[O_2] \cdot 1} \quad \text{Eq. (5.10)}$$



$$E_2 = -0,83 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[OH^-]^2 \cdot [H_2]}{1} \quad \text{Eq. (5.12)}$$

No entanto, de acordo com o diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 5.58, em potencial próximo de -3,345 V, valor do potencial aplicado no sistema em estudo em relação ao eletrodo de hidrogênio, a reação de redução da água, Equação (5.11), liberando gás hidrogênio, é mais favorável que a reação de redução do oxigênio, Equação (5.9) [MCCAFFERTY, 2010]. Além disso, esta reação é compatível com a observação de liberação de bolhas durante o ensaio.

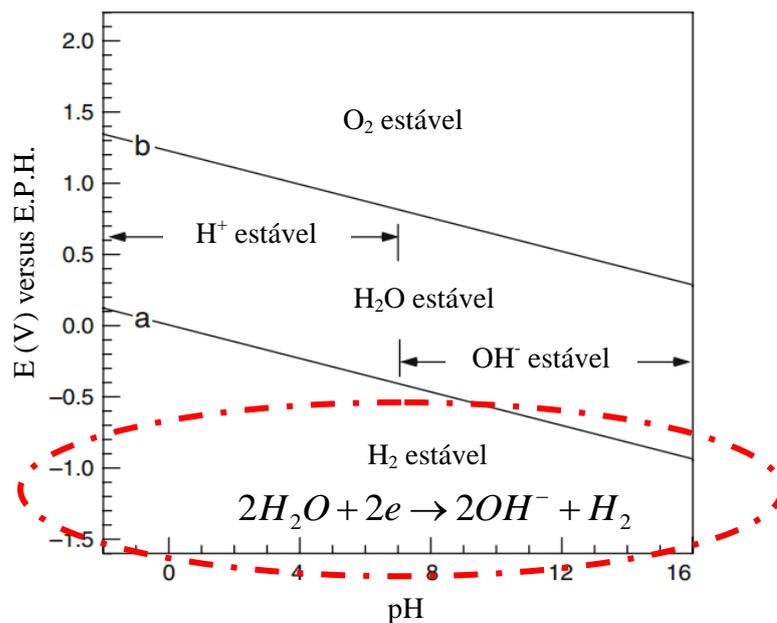


Figura 5.58. Diagrama de Pourbaix da água [Adaptado de MCCAFFERTY, 2010].

A Figura 5.59 apresenta os resultados de delaminação, após 24 horas e 71 horas de ensaio.

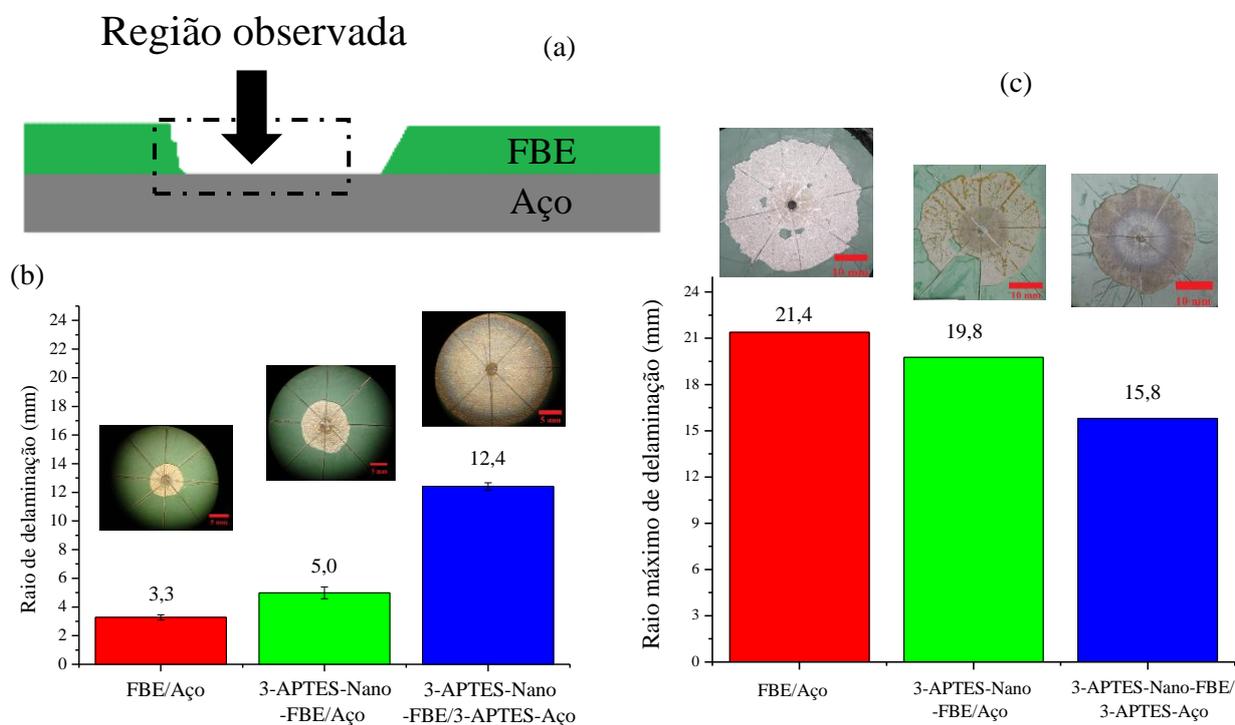


Figura 5.59. (a) Desenho esquemático da região observada e resultados de raio máximo de delaminação, (b) após 24 horas e (c) após 71 horas de ensaio de delaminação catódica, da superfície das amostras FBE/Aço, 3-APTES-Nano-FBE/Aço e 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço.

Analisando-se a Figura 5.59, percebeu-se que todos os revestimentos apresentaram delaminação catódica. De acordo com a norma CSA Standard Z245.20-10, os resultados para as amostras FBE/Aço e 3-APTES-Nano-FBE/Aço estão em conformidade com a especificação, que permite um raio máximo de delaminação de 6,5 mm, após 24 horas de ensaio. O mesmo não ocorreu para a amostra 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço. Vale ressaltar que, a norma CSA Standard Z245.20-10 não apresenta uma especificação para este ensaio envolvendo um tempo maior que 24 horas de delaminação.

Foi observado que as superfícies de todas as amostras de FBE em contato com o eletrólito apresentaram alteração da tonalidade do revestimento, similar à observada para o FBE após 24 horas ensaio de delaminação (Figuras 5.60b e 5.60c), sendo uma evidência de degradação química. A análise da topografia do revestimento FBE (Figuras 5.60d e 5.60e), utilizando-se AFM, identificou aparecimento de defeitos na superfície do revestimento após o ensaio de delaminação, em contraste com uma superfície suave, com rugosidade nanométrica e livre de imperfeições anterior ao ensaio. Desse modo, sugere-se que a degradação química do revestimento resultou em uma degradação mecânica, que facilita o ingresso de agentes agressivos através do revestimento até a interface aço/FBE. As respectivas imagens de fase (Figuras 5.60f e 5.60g) aumentaram a resolução entre diferentes regiões do revestimento, revelando diferentes propriedades mecânicas do revestimento após o ensaio. As regiões mais claras estão associadas a áreas com maior dureza, enquanto que as regiões mais escuras estão associadas a áreas mais viscosas [DOUGLAS, 2010; SCHMITZ *et al.*, 1997].

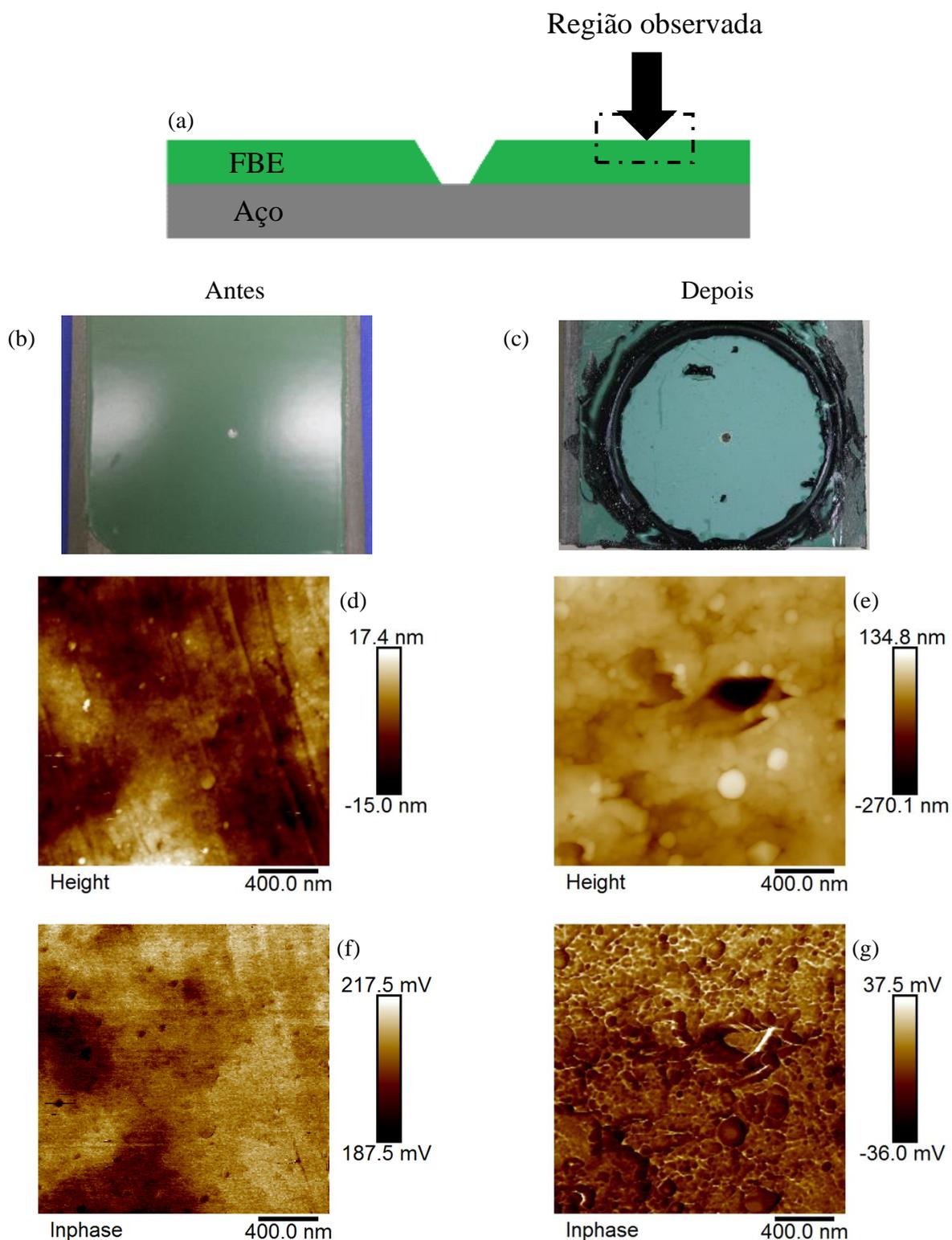


Figura 5.60. a) Desenho esquemático da região observada. Imagem da superfície do revestimento FBE: b) antes do ensaio de delaminação, c) após 24 horas de ensaio. Análise topográfica de AFM do revestimento FBE: d) antes do ensaio, e) após 24 horas de ensaio. Imagem de fase obtida por AFM da superfície do revestimento do FBE: (f) antes do ensaio, (g) após 24 horas de ensaio.

Sugere-se que a geração de íons OH^- no meio aquoso, onde ocorre a delaminação, pode desenvolver um ataque químico, tanto no revestimento quanto na interface aço/revestimento, gerando defeitos na matriz polimérica. Utilizando-se a análise de FTIR, uma poderosa ferramenta para acessar os grupos químicos presentes no revestimento, percebeu-se uma variação de intensidade em bandas relativas à matriz polimérica na interface não-delaminada das amostras FBE/Aço e 3-APTES-Nano-FBE/Aço submetidas a 71 horas de ensaio de delaminação (Figura 5.61).

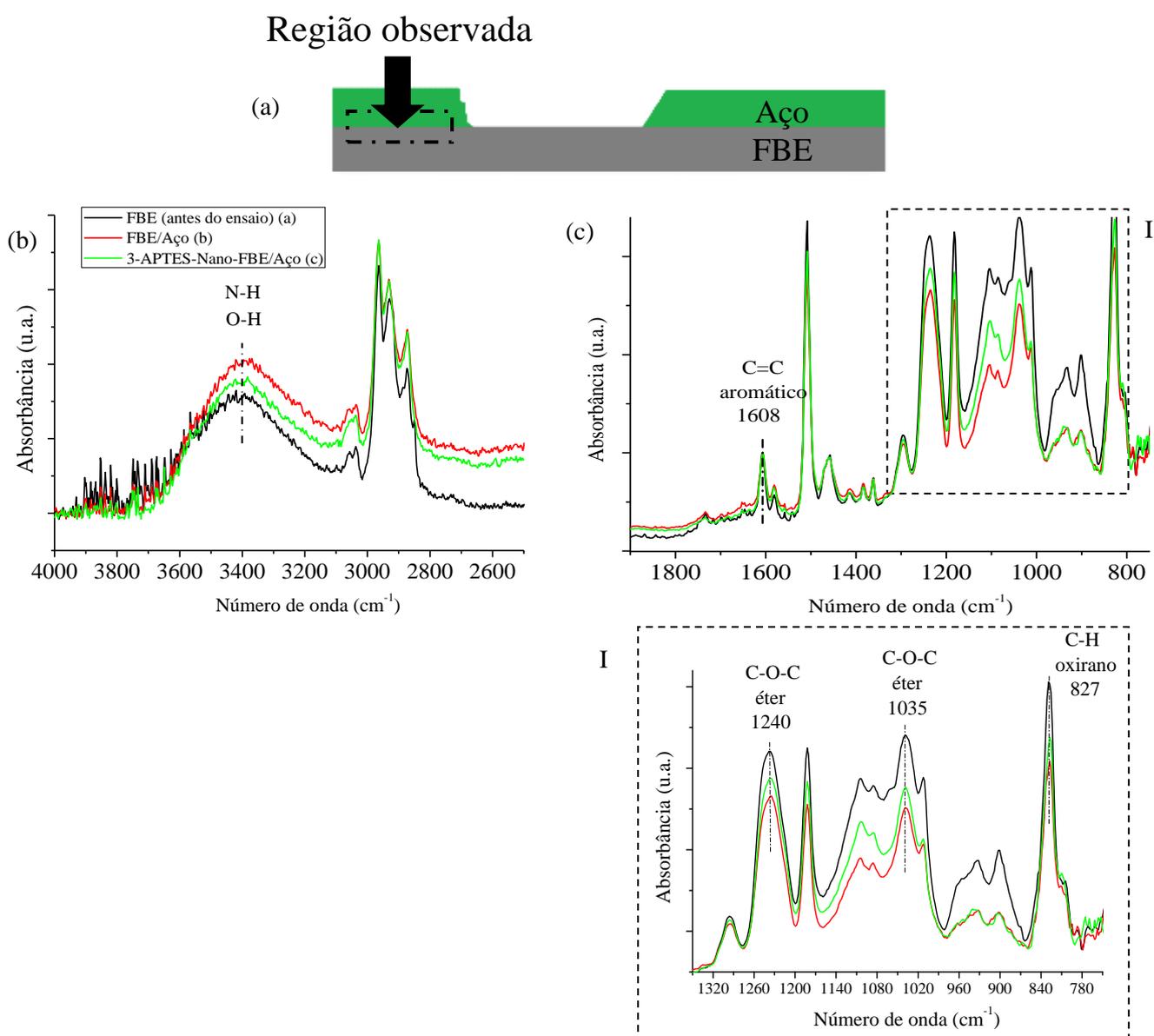


Figura 5.61. (a) Desenho esquemático da região da interface aço/FBE observada, (b) espectro de FTIR na faixa entre $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, (c) espectro de FTIR na faixa entre $1900\text{-}750\text{ cm}^{-1}$. I) Ampliação da região entre $1350\text{ e }750\text{ cm}^{-1}$.

Foi observado que a intensidade da banda em 827 cm^{-1} , relativa à ligação C-H do anel oxirano presente na molécula de DGEBA, diminuiu após ensaio de delaminação do sistema FBE/Aço (Figura 5.62a). Tal observação é um indício de degradação do revestimento por quebra do anel oxirano presente na matriz epoxídica, contribuindo para formação de defeitos no recobrimento. Porém, ao incorporar nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES no FBE e submeter o revestimento ao ensaio de delaminação, observou-se que esta banda não apresentou alteração de intensidade. Desse modo, sugere-se que os nanoreforços funcionalizados alteram a matriz do FBE limitando a degradação do anel oxirano durante o ensaio.

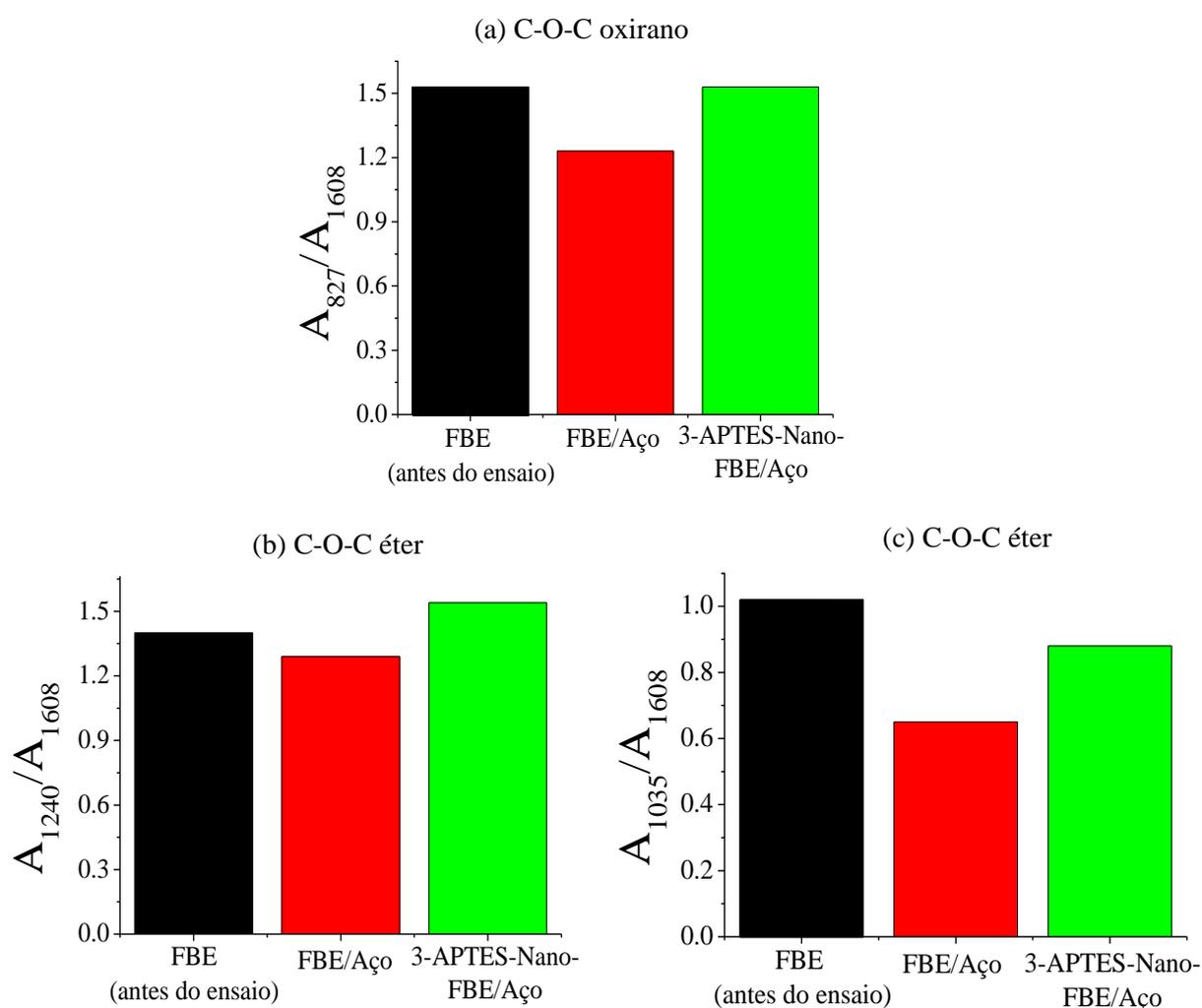


Figura 5.62. (a) Razão entre as intensidades da banda relativa a grupo oxirano e da banda relativa a anel benzênico, (b) razão entre as intensidades da banda relativa a grupo éter e da banda relativa a anel benzênico, (c) razão entre as intensidades da banda relativa a grupo éter e da banda relativa a anel benzênico.

Pela análise das Figuras 5.62b e 5.62c, percebeu-se que as bandas em 1240 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} , relativas ao grupo éter, diminuíram após o ensaio de delaminação do FBE e aumentaram ao incorporar nanoreforços na matriz do FBE e submetê-lo ao ensaio de delaminação. Segundo NGUYEN e MARTIN (2004), RAMEZANZADEH e ATTAR (2011) e ZHU *et al.* (2011), um mecanismo possível para a delaminação catódica de aço revestido com material epoxídico à base de DGEBA, exposto à ambiente salino e submetido a potencial catódico é a hidrólise alcalina do polímero, conforme ilustrado na (Figura 5.63).

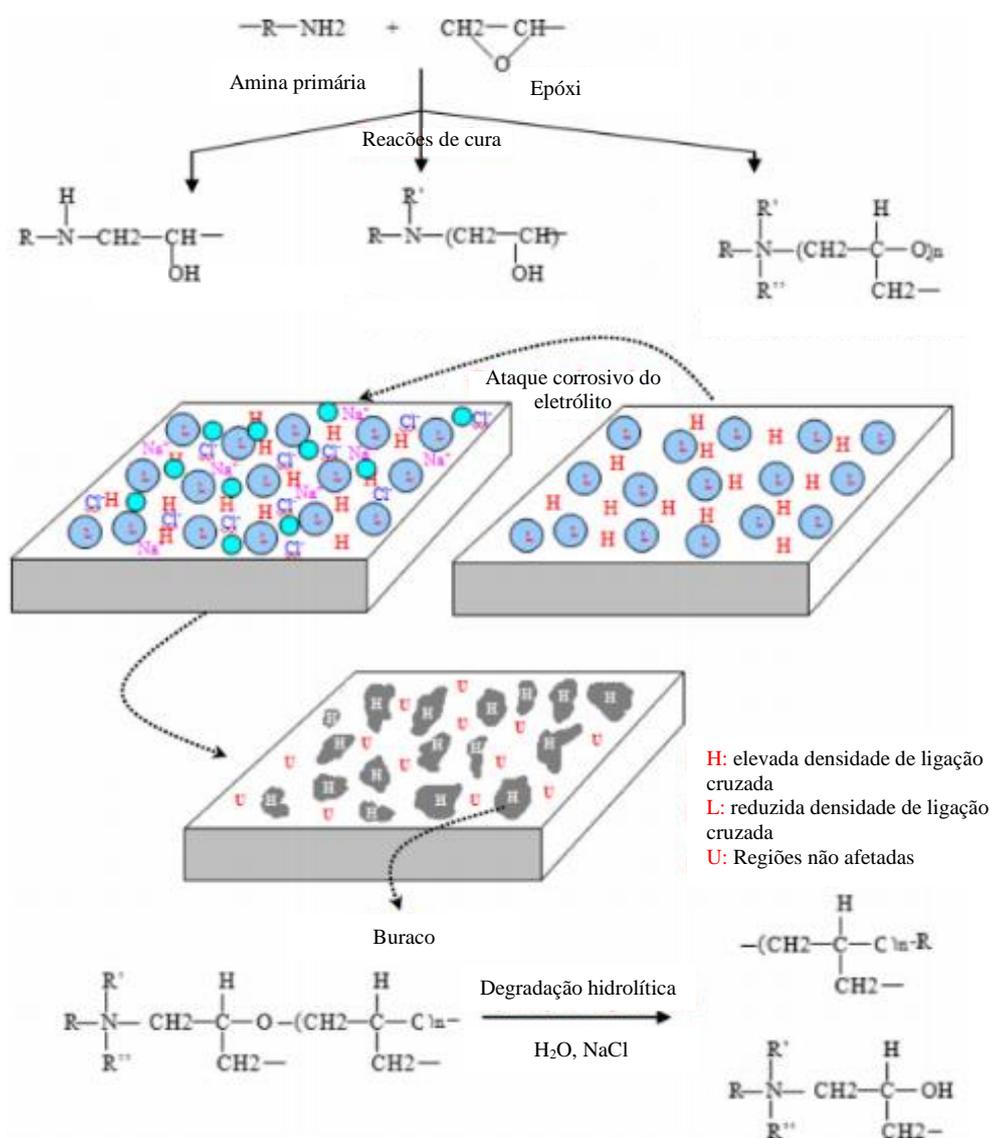


Figura 5.63. Mecanismo químico de degradação do FBE durante a delaminação catódica [RAMEZANZADEH e ATTAR, 2011].

O mecanismo de geração de defeitos no revestimento FBE, após ensaio de delaminação foi relatado por RAMEZANZADEH e ATTAR (2011): revestimentos epoxídicos possuem

agrupamentos éteres (-C-O-C-) cujas ligações são extremamente sensíveis a condições de umidade; desse modo, a clivagem das ligações (hidrólise) deste grupo pode ocorrer durante a exposição a eletrólitos. Pela observação da Figura 5.60f, existem áreas na superfície do revestimento que possuem reduzida densidade de ligação cruzada que em outras partes. Segundo DOUGLAS (2010), as regiões claras estão associadas a regiões com maior dureza e elevada densidade de ligação cruzada enquanto que as regiões escuras estão associadas a regiões mais viscosas e com menor densidade de ligação cruzada. Conforme relatado por RAMEZANZADEH e ATTAR (2011), a degradação do revestimento tem grandes chances de se iniciar nestas regiões, resultando em poros ou defeitos na superfície deste (Figura 5.59). O aumento do tamanho e do número de poros é esperado em tempos mais longos de exposição. Associada à degradação química em meio alcalino, a força mecânica desenvolvida pela liberação de gás hidrogênio pode contribuir para a perda de adesão na interface aço/revestimento, como ilustrado na Figura 5.58.

Analisando-se a ampliação da face do revestimento removida, após 24 horas de ensaio, que estava em contato com o aço antes da sua delaminação, foi observada a presença de alguns pontos marrons adjacentes ao defeito intencional (Figura 5.64). As imagens ampliadas e de MEV indicaram uma correlação destes pontos marrons com os pontos brancos detectados nas imagens de MEV. Foi observada uma maior concentração desses pontos nas amostras FBE/aço e 3-APTES-Nano-FBE/Aço. Na amostra 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço foi detectada uma quantidade mínima de tais pontos. As análises de EDS (Figura 5.64 e Tabela 5.12) nestas regiões indicaram picos evidentes de oxigênio e de ferro, sendo um indício de produtos de oxidação do ferro presente no aço. Estes produtos provavelmente se romperam adesivamente na interface aço/produto de oxidação, permanecendo aderidos ao revestimento.

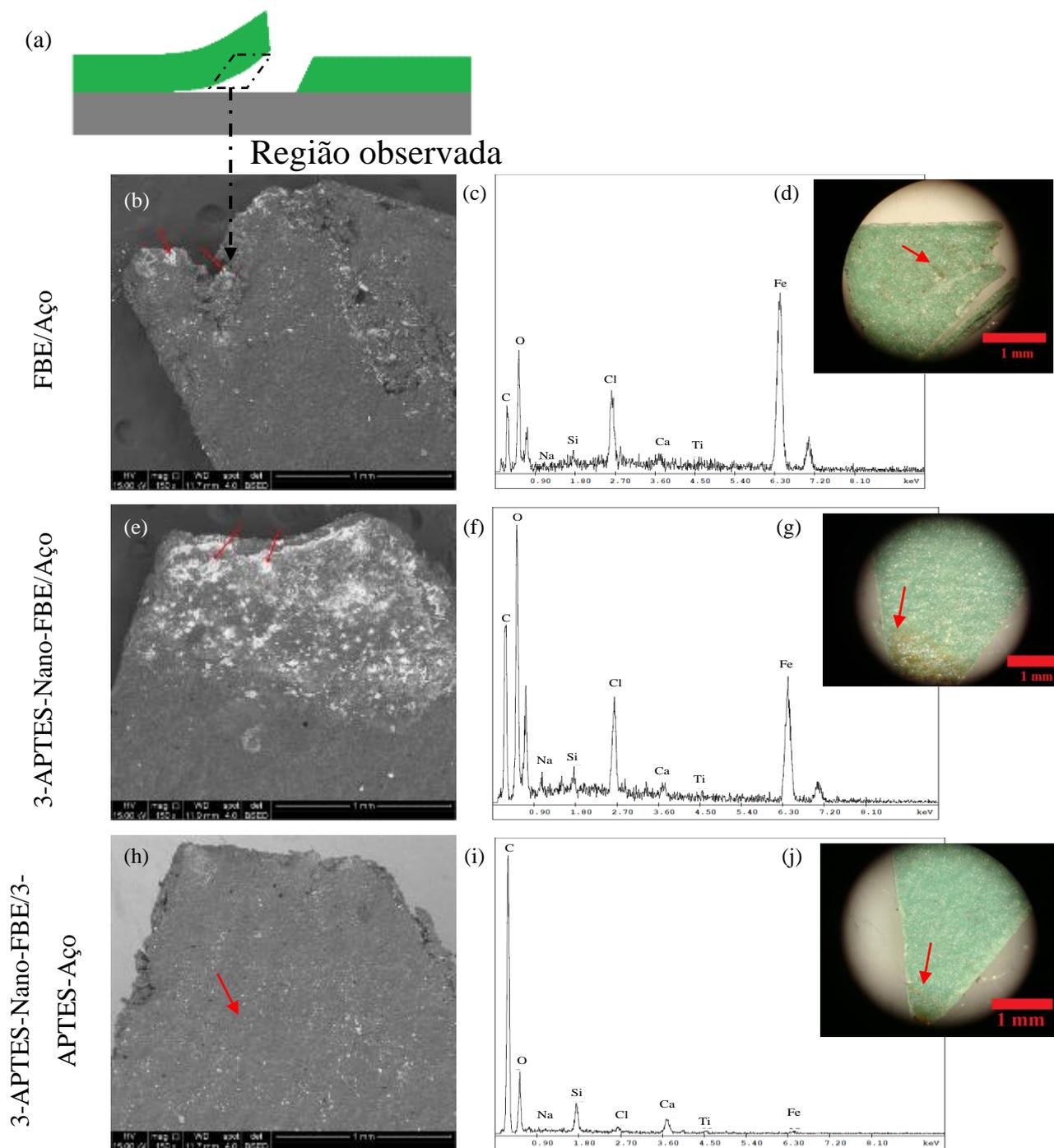


Figura 5.64. a) Desenho esquemático da região observada. Análise de MEV dos sistemas: (b) FBE/Aço, (e) 3-APTES-Nano-FBE/Aço e (h) 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço. Análise de EDS (das regiões indicadas com seta) dos sistemas: (c) FBE/Aço, (f) 3-APTES-Nano-FBE/Aço e (i) 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço. Ampliação face do revestimento removida, que estava em contato com o aço antes da sua delaminação para os sistemas: dos sistemas: (d) FBE/Aço, (g) 3-APTES-Nano-FBE/Aço e (j) 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço. Tempo de ensaio: 24 horas.

Tabela 5.12. Valores percentuais dos átomos detectados, por análise de EDS, na face interna dos revestimentos, para os diferentes sistemas em estudo, após 24 horas de ensaio de delaminação.

Elemento	Quantificação (% m/m)		
	FBE/Aço	3-APTES-Nano-FBE/Aço	3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço
C	13,8	28,6	65,3
O	9,4	22,1	22,5
Na	0,5	1,3	0,3
Si	0,8	0,9	3,6
Cl	5,7	5,6	1,0
Ca	1,4	1,3	4,3
Ti	0,6	0,7	1,0
Fe	67,8	39,7	1,9
Total	100	100	100

Sugere-se que a corrosão da superfície do aço começou a ocorrer imediatamente após a retirada da proteção catódica do aço, já que a interface continuou úmida por pelo menos 1,5 horas, momento em que se iniciou a avaliação da delaminação. O aparecimento de alguns pontos de corrosão na região do defeito intencional, apresentado na Figura 5.64, também pode ser explicado pelo mesmo motivo. A menor concentração de pontos de corrosão na amostra 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço levanta a hipótese de proteção anticorrosiva do aço pelo filme de organosilano depositado, ainda que a delaminação tenha sido mais severa nesta amostra após 24 horas de ensaio.

A característica de proteção anticorrosiva oferecida por organosilanos a materiais metálicos tem sido comumente relatada em vários trabalhos [CECCHETTO *et al.*, 2008; OOIJ *et al.*, 2005]. Conforme observado na Figura 5.7, a funcionalização com 3-APTES, do aço API 5L X42, aumentou sua hidrofobicidade. Segundo OOIJ *et al.* (2005), o caráter hidrofóbico do grupo organofuncional presente na superfície do aço funcionalizado com 3-APTES impede o contato da água com a superfície do aço, reduzindo sua corrosão em ambientes úmidos. A Figura 5.65 ilustra a diminuição da concentração de átomos de ferro na face do revestimento 3-APTES-Nano-FBE depositado no suporte de aço funcionalizado com 3-APTES após o

ensaio de delaminação. Assim, mesmo que o revestimento falhe e não haja proteção catódica, ainda sim haverá proteção do aço contra agentes corrosivos.

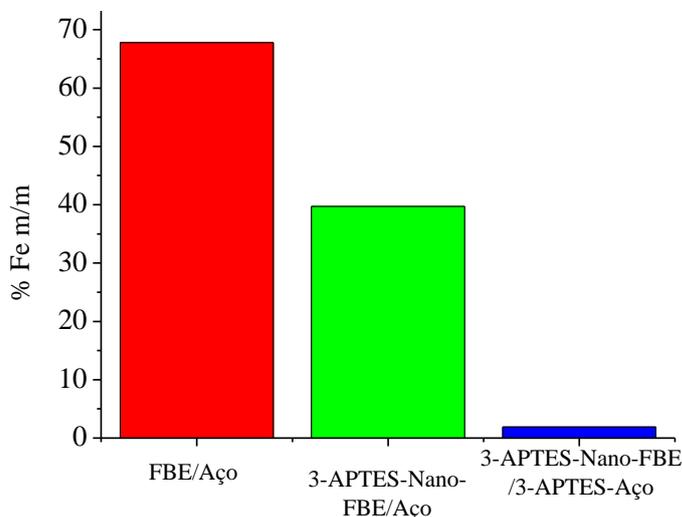


Figura 5.65. Porcentagem de átomos de ferro presente na face interna dos revestimentos em estudo.

Além dos elementos ferro e oxigênio, observados na Figura 5.64 e na Tabela 5.12, outros elementos, já esperados, foram identificados nas análises de EDS: silício, carbono, titânio, cálcio, cloro e sódio. A presença de silício e de cálcio, em todas as amostras está associada ao reforço de silicato de cálcio, presente no FBE. Outra possibilidade é a presença do silício estar associada às nanopartículas de sílica ou ao filme de organossilano eventualmente aderido ao revestimento. A presença de átomos de titânio no espectro de EDS também está associada à existência de reforço de óxido de titânio, componente do FBE.

O pico relativo ao carbono, presente nos espectros de EDS da Figura 5.64 está associado à matriz polimérica de DGEBA. Os picos relativos ao cloro e ao sódio indicam que houve difusão dos íons Na^+ e Cl^- , presentes no eletrólito, através do revestimento até a interface aço/revestimento. Segundo KUANG e CHENG (2015), o FBE é um revestimento que apresenta grupos hidroxila. A água é uma molécula polar e capaz de formar ligações de hidrogênio com grupos hidroxila. Diante desta observação, KUANG e CHENG (2015) propuseram três etapas de ingresso dos íons sódio através do revestimento. Numa primeira etapa, uma monocamada de água é formada na superfície do revestimento por interação com espécies polares presentes no revestimento. Numa segunda etapa, as moléculas de água difundem através de microporos e vazios existentes na estrutura do FBE. Ao se acumularem

nos microporos, as moléculas de água se difundem ainda mais para dentro da estrutura polimérica, adentrando em regiões com elevada densidade de ligações cruzadas através de conexões adjacentes aos microporos. As interações da água ao longo destes poros causam ruptura das ligações de hidrogênio, resultando em criação de microvazios e poros acessíveis à água. Então, com o aumento do tempo, a água pode se difundir para dentro da matriz polimérica via outros microporos, que servem como efetivos canais iônicos. Então, numa terceira etapa, sob aplicação de proteção catódica, água e íons podem permear através do revestimento via os canais gerados pelos microporos e podem ser dirigidos pelo efeito da eletroosmose. Como ilustrado na Figura 5.66, íons com cargas opostas ao do Fe^{2+} podem passar através dos canais, e alcançar a superfície do aço. Com o passar do tempo, mais microporos são preenchidos com estes íons, resultando em uma dramática diminuição da resistência do revestimento.

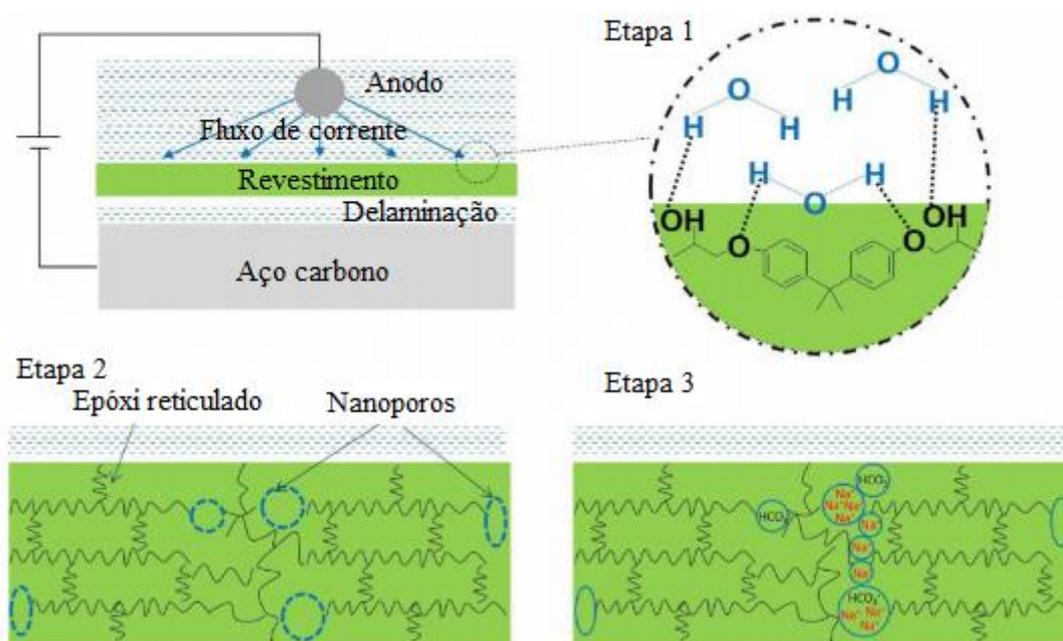


Figura 5.66. Diagrama esquemático do modelo para ilustrar o ingresso dos íons sódio ao longo do revestimento FBE protegido catódicamente [KUANG e CHENG, 2015].

Por último, sugere-se que o ingresso de íons cloreto possa ser facilitado pelos canais gerados no revestimento e obedeça a um processo de osmose. Segundo MALIK *et al.* (2002), uma solução contendo cloreto possui uma pressão osmótica elevada contribuindo para o ingresso de umidade, perda de aderência e formação de bolhas no revestimento.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 5.12 indica que a modificação do revestimento FBE com nanoreforços aminofuncionalizados diminuiu o ingresso dos íons cloreto e sódio após 24 horas de ensaio de delaminação catódica, conforme representado na Figura 5.67. Segundo RAMEZANZADEH e ATTAR (2011), a presença de nanoreforços pode aumentar a resistência do revestimento contra a difusão de eletrólitos para o interior do revestimento. Duas principais razões podem ser responsáveis pelo aumento dessa resistência: primeiro, as nanopartículas podem aumentar as propriedades de barreira do revestimento; segundo, nanopartículas podem melhorar a resistência do revestimento contra a degradação hidrolítica.

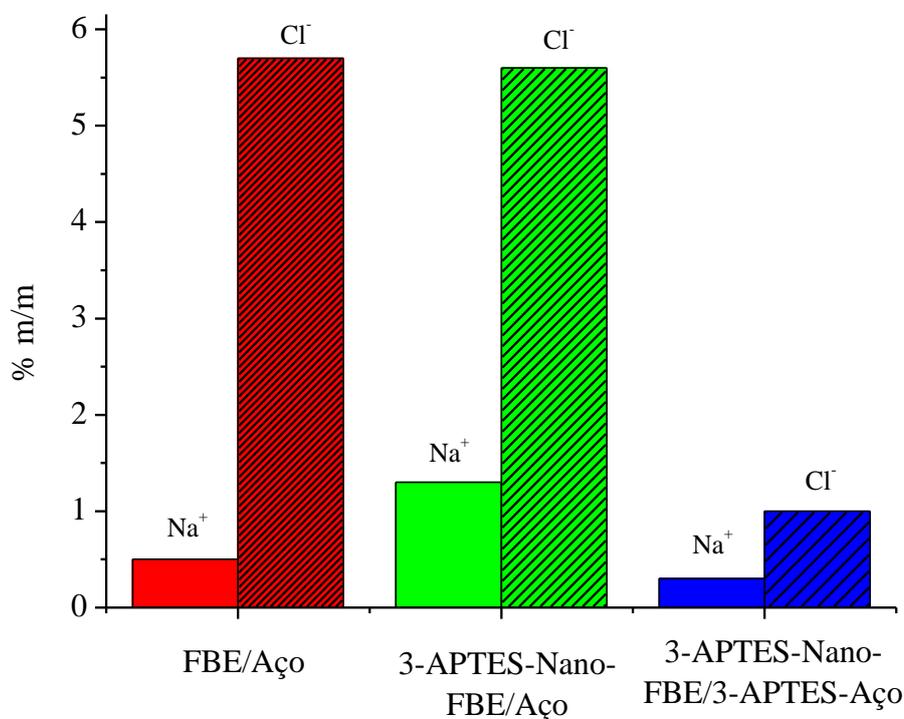


Figura 5.67. Porcentagem de átomos de sódio e de cloro presentes na face interna dos revestimentos em estudo.

Observando-se a Figura 5.68a, percebeu-se que o aumento do tempo de ensaio de 24 h para 71 h promoveu o aumento do raio de delaminação para todas as amostras em estudo. Porém, houve uma inversão no grau de delaminação, com o sistema 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-aço apresentando uma tendência à estabilização da delaminação após períodos mais longos de ensaio, ao contrário dos outros sistemas. Esta inversão de comportamento indica uma mudança de mecanismo de delaminação catódica do revestimento epoxídico com o tempo.

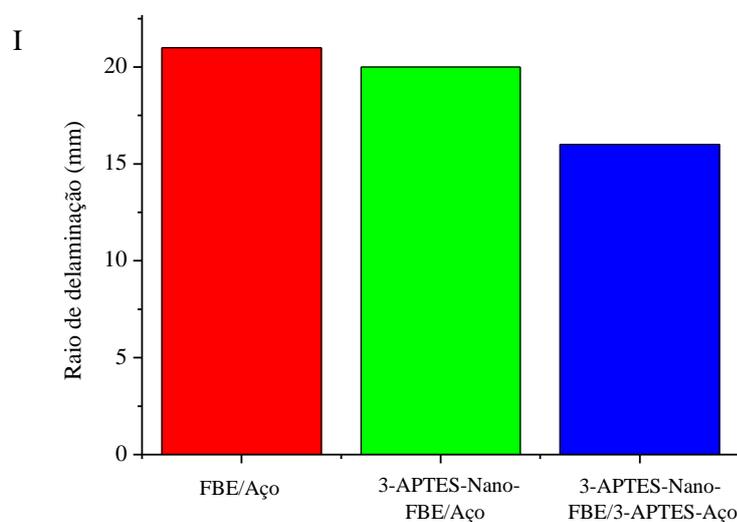
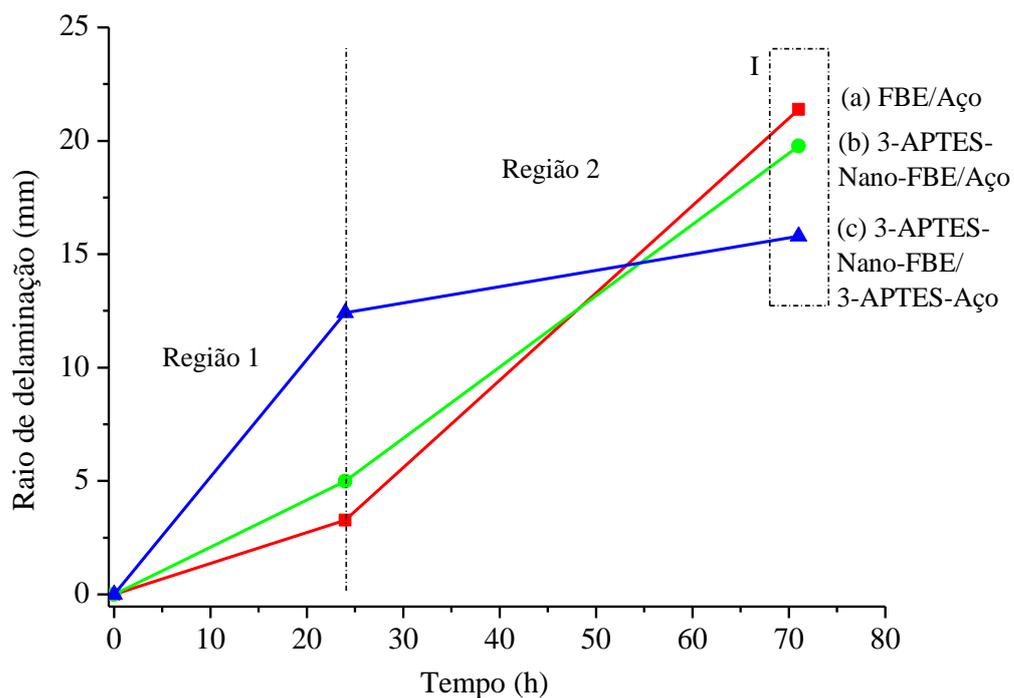


Figura 5.68. Evolução com o tempo do raio de delaminação para os sistemas: (a) FBE/aço, (b) 3-APTES-Nano-FBE/Aço, (c) 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço. I) Valores de raio de delaminação em função do sistema observado.

As imagens ampliadas da superfície do aço onde houve a ruptura do revestimento (Figura 5.57) indicaram que não foi possível detectar produtos de oxidação associados ao ingresso de íons cloreto até a interface aço/revestimento, e percebeu-se uma falha adesiva na interface

aço/revestimento para todas as amostras, a curto e a longo prazos. Desse modo, a modificação do revestimento e da superfície do aço não altera o modo de ruptura do sistema, mas altera em alguma extensão a cinética de delaminação do sistema. A Figura 5.69 apresenta a cinética das delaminações observadas, após as primeiras 24 horas de ensaio e após as 47 horas subsequentes.

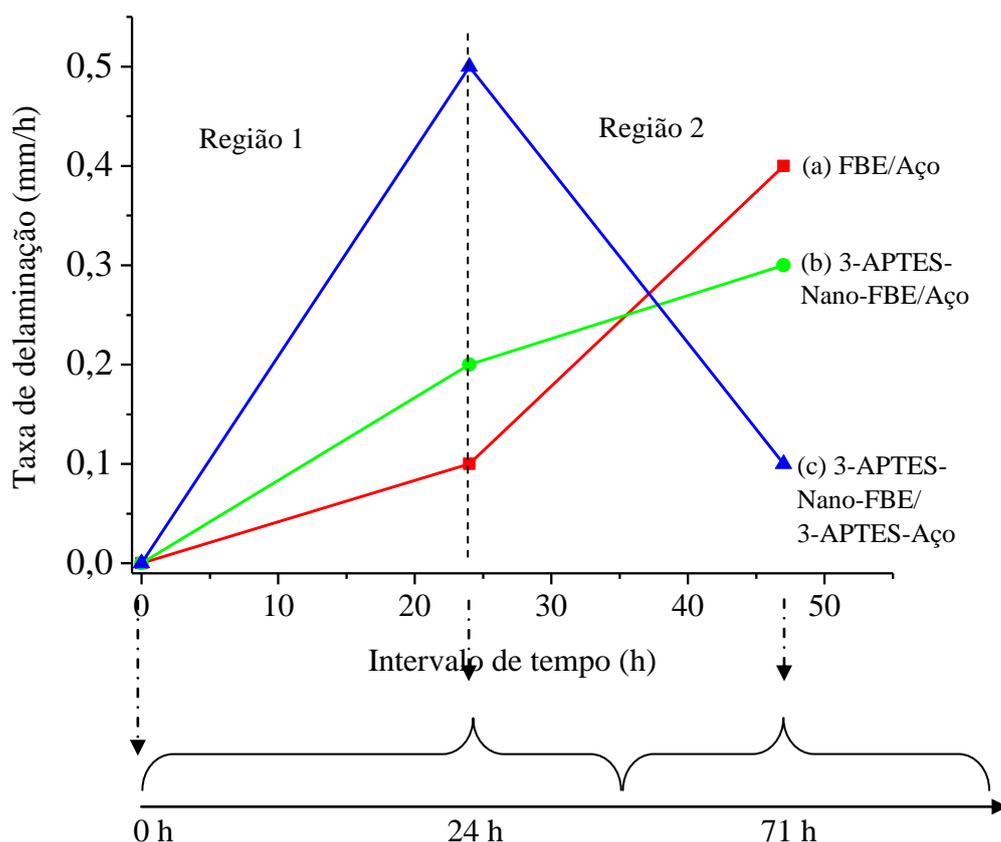


Figura 5.69. Cinética da delaminação catódica em função do intervalo de tempo considerado para os sistema: (a) FBE/aço, (b) 3-APTES-Nano-FBE/Aço, (c) 3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço.

Novamente foi possível notar uma inversão no grau de delaminação, após períodos mais longos, sendo um indício de mudança gradual de mecanismo de delaminação catódica, em relação ao tempo, com a modificação do revestimento e da interface aço/revestimento: a taxa de delaminação cresce exponencialmente para o sistema sem modificação (FBE/Aço), cresce assintoticamente com tendência à estabilização ao modificar apenas o revestimento (3-APTES-Nano-FBE/Aço), e passa por um ponto de máximo reduzindo drasticamente ao

modificar o revestimento e a interface aço/revestimento (3-APTES-Nano-FBE/3-APTES-Aço).

Segundo JI *et al.* (2007), em estágios iniciais de imersão do sistema em meio aquoso, pode haver diminuição da resistência do revestimento ao ingresso de agentes agressivos devido à presença de caminhos preferenciais desenvolvidos no revestimento. Como o processo de incorporação dos nanoreforços foi realizado a seco e manualmente no FBE em pó, supõe-se que o processo possa ter gerado tais rotas, inicialmente, facilitando o ingresso de agentes agressivos. Porém, componentes ativos advindos do 3-APTES, presentes na interface nanopartícula/FBE podem sofrer condensação durante tempos mais longos de imersão em água aquecida (64,5 °C), aumentando o acoplamento na interface nanoreforço/matriz e reduzindo a porosidade. Assim, tem-se o aumento do comprimento do caminho percorrido pela água e oxigênio até a superfície do aço, fator que ajuda a diminuir a cinética da delaminação catódica. Já no caso do FBE não-modificado, a dinâmica dos poros segue um caminho inverso: há um aumento progressivo da porosidade, processo natural causado pela presença de água no revestimento, o que aumenta a cinética da delaminação [KUANG e CHENG, 2015].

Na interface FBE/aço, modificada quimicamente com 3-APTES, a mesma suposição também pode ser feita: componentes ativos advindos do 3-APTES podem sofrer condensação durante tempos mais longos de imersão em água aquecida (64,5 °C). Assim, há um aumento do acoplamento na interface metal/revestimento epóxi, fator que ajuda a diminuir a cinética da delaminação. No caso da interface aço/revestimento, sem modificação superficial, a perda de adesão na interface segue aumentando devido à presença de agentes agressivos na interface, difundidos através do revestimento.

Desse modo, sugere-se neste trabalho a presença de dois mecanismos atuantes de forma sinérgica para o melhor desempenho, frente à delaminação catódica com o avanço do tempo, do revestimento FBE modificado com nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES depositado em substrato metálico funcionalizado com 3-APTES: um atuante na interface aço/revestimento e outro atuante no *bulk* do revestimento. Vale ressaltar que a proteção catódica passa a não ser economicamente viável a longo prazo, pois, com o avanço da delaminação do revestimento, a corrente necessária para se manter a proteção catódica aumenta. Desse modo, o comportamento do revestimento após ensaio de delaminação catódica mais longo é mais importante que em ensaios mais curtos [NEAL, 2000].

5.8. Caracterização do agente *antifouling* quitosana

A análise morfológica de MEV da quitosana em pó indicou que esta apresenta grãos de vários tamanhos e formato irregular com o aspecto de folhas (Figura 5.70a e 5.70b).

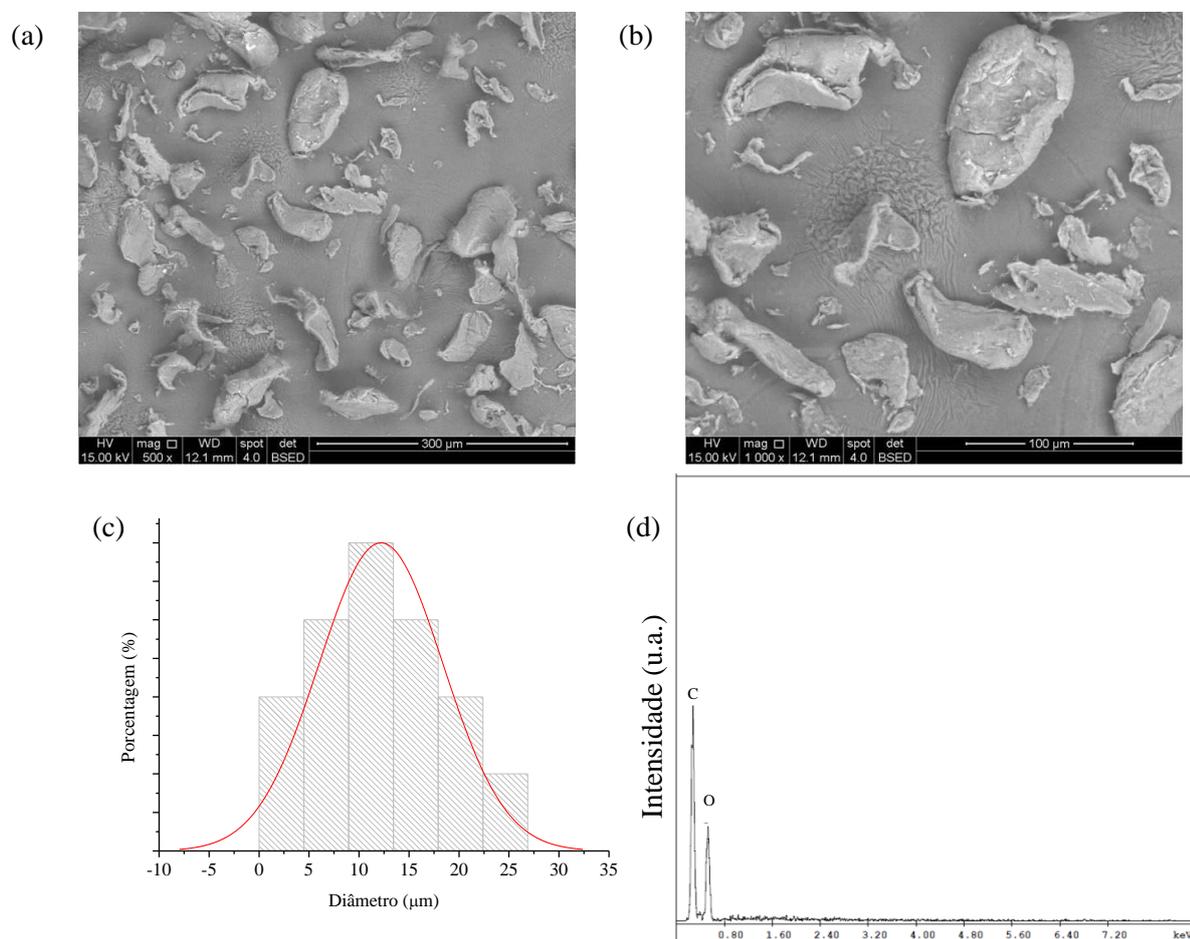


Figura 5.70. Análise morfológica e elementar da quitosana em pó: (a) MEV- aumento de 500x, (b) MEV com aumento 1000x e (d) EDS - aumento de 500x.

Pela análise de distribuição de tamanho (Figura 5.70c), pode-se observar que o material apresenta uma faixa de distribuição de tamanho com uma amplitude variando entre 3-27 µm, e o valor mais frequente para a população estudada está situado entre 10-15 µm. A análise de EDS (Figura 4.1d) indicou um composto rico em carbono e oxigênio, plenamente compatível com a estrutura orgânica da quitosana na qual predominam hidroxilas ligadas a carbonos saturados [ASSIS e PATERNO, 2011].

A análise química de FTIR identificou os principais grupos químicos presentes na estrutura da quitosana (Figura 5.71). As características de cada banda estão apresentadas na Tabela 5.13.

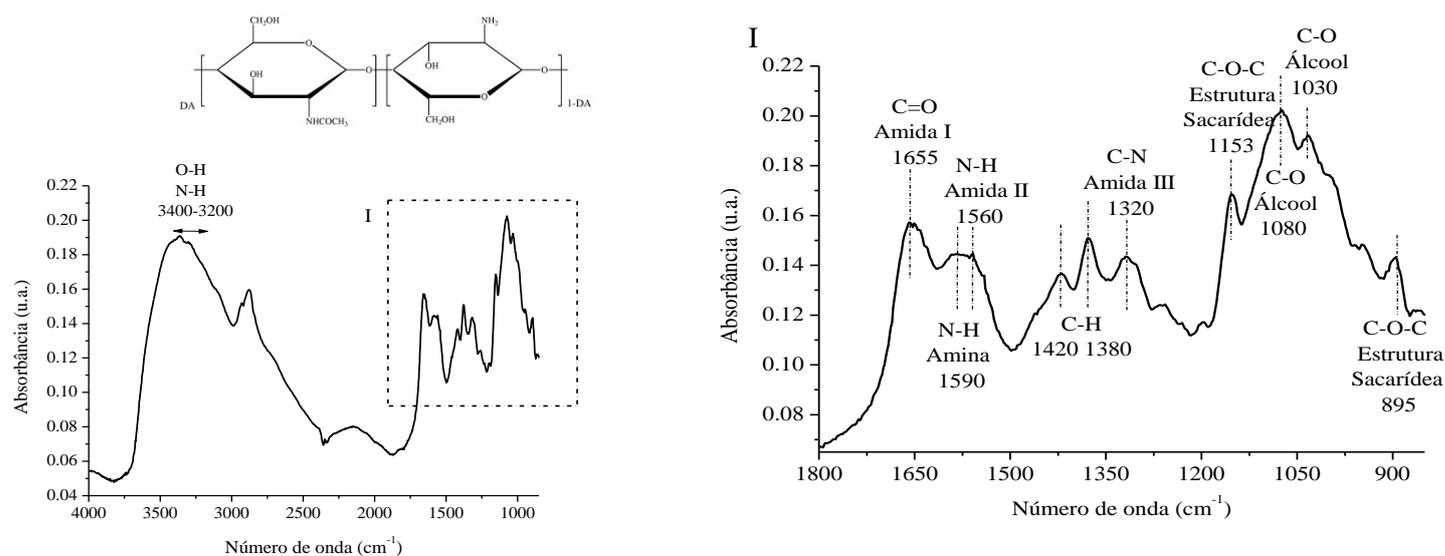


Figura 5.71. Análise de FTIR da quitosana utilizada. I) ampliação da região entre 1800-850 cm^{-1} .

Tabela 5.13. Principais bandas grupos presentes na quitosana [DUMONT *et al.*, 2016; MANSUR e MANSUR, 2015; SATHEESH *et al.*, 2014].

Número de onda (cm^{-1})	Grupo químico
1650 - 1630	Estiramento da carbonila de amida I
1590 - 1570	Dobramento do N-H de amina primária desacetilada
1560 - 1550	Dobramento do N-H de amida II
3400 - 3200	Estiramento do N-H
3400 - 3200	Estiramento do O-H do anel sacarídeo
1420 - 1380	Dobramento do C-H
1320	Estiramento de -CN (amida III)
1030	Estiramento de C-O da quitosana que está associada com o C6-OH de álcool primário
1080	Estiramento de C-O da quitosana que está associada com o C3-OH de álcool secundário
1155	Estiramento de -C-O-C-devido ao anel sacarídeo
895	Estiramento de -C-O-C-devido ao anel sacarídeo

Pela análise da região ampliada do FTIR da quitosana (Figura 5.71-I), percebeu-se bandas de absorção em 1650–1630 cm^{-1} , que podem ser associadas ao estiramento de amidas (banda de amida I). A presença de banda de amida está associada ao grau de desacetilação da quitosana,

que sempre se apresenta menor do que 100%. As bandas em 1420 e 1380 cm^{-1} são associadas às vibrações de dobramento de $-\text{CH}$, e à vibração de estiramento de $-\text{CN}$ (amida III) pode ser observada em aproximadamente 1320 cm^{-1} [DUMONT *et al.*, 2016]. Adicionalmente, as absorções em 1030 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} indicaram vibração de estiramento de $\text{C}-\text{O}$ da quitosana, que são associadas com o álcool primário $\text{C}6-\text{OH}$ e com o álcool secundário $\text{C}3-\text{OH}$, respectivamente [DUMONT *et al.*, 2016]. Os picos em 1155 cm^{-1} e 895 cm^{-1} são típicos de estiramento de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ do anel sacarídeo. Foram identificadas bandas de vibração de dobramento de $\text{N}-\text{H}$ da amina primária desacetilada ($-\text{NH}_2$, 1590–1570 cm^{-1}) e da amida II (1560–1550 cm^{-1}) são sobrepostas na faixa de 1590–1550 cm^{-1} . Adicionalmente, estiramento do grupo NH ocorreu na faixa de 3400 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , sobrepondo-se ao estiramento de OH do anel de carboidrato [MANSUR e MANSUR, 2015].

As bandas em 2884 e 2143 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico e antisimétrico de $-\text{CH}$, respectivamente [ABIRAMAN *et al.*, 2016]. O grau de desacetilação (GD) calculado por meio do FTIR, tomando como base a Eq. 4.3 e a razão entre as áreas em 1320 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} , características de estiramento de $-\text{CN}$ (amida III) e de dobramento do $\text{C}-\text{H}$, respectivamente, foi de 86 % [BRUGNEROTTO, 2001; DUMONT *et al.*, 2016]. Este grau de desacetilação indica a elevada presença de grupos amina na cadeia da quitosana, aumentando a disponibilidade desses grupos para participarem da reação de cura do FBE, por meio da ligação ao grupo oxirano presente neste material [FATA e POSSART, 2006].

Observando-se as curvas de perda de massa (TGA) e derivada da perda de massa (DTG) (Figura 5.72a) da quitosana, verificou-se a existência de duas inflexões: a primeira, centrada em 61 $^{\circ}\text{C}$, correspondente ao processo de desidratação com vaporização de água, cuja área depende do histórico de secagem da amostra; e a segunda, centrada em 297 $^{\circ}\text{C}$, corresponde ao processo de decomposição com evaporação de componentes voláteis, que continua além do limite de temperatura do experimento. A análise termogravimétrica também indicou um teor de umidade de 10 % e perda de água até 125 $^{\circ}\text{C}$, o que justifica a temperatura e o tempo utilizado para a secagem da quitosana (100 $^{\circ}\text{C}$, 6 h) anteriormente à sua incorporação no FBE. Nesta condição de secagem, há remoção da umidade do polissacarídeo, o que evita a geração de bolhas no revestimento durante sua cura. LOPEZ *et al.* (2008) explicou que a degradação da quitosana ocorre em três etapas entre 42-125, 268-312 e 387-417 $^{\circ}\text{C}$. A primeira etapa não é realmente uma degradação, mas ao invés disso perda de água. A degradação entre 268 e 312 $^{\circ}\text{C}$ (segunda etapa) é associada com a ruptura da cadeia polimérica. Finalmente o terceiro efeito (387-471 $^{\circ}\text{C}$) corresponde a degradação das ligações cruzadas residuais da quitosana.

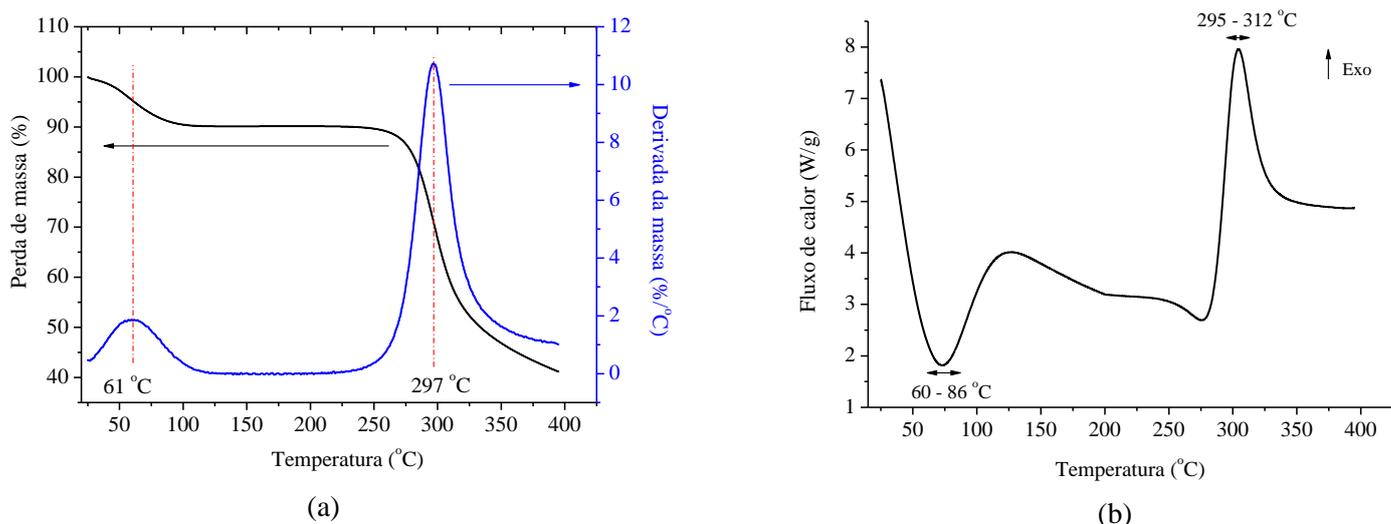


Figura 5.72. Análise térmica de: (a) TG e DTG, (b) curva de DSC da quitosana.

A Figura 5.72b mostra a curva de DSC da quitosana, onde se observaram as duas regiões correspondentes aos eventos apresentados na termogravimetria: o primeiro pico endotérmico, na faixa de 60-86 °C, correspondente ao processo de desidratação; o segundo pico exotérmico, na faixa de 295-312 °C, corresponde ao processo de decomposição. Estes valores estão compatíveis com os valores observados na análise termogravimétrica, e as características dos picos, em relação à absorção ou liberação de calor, são compatíveis com as observações de LOPEZ *et al.* (2008). A determinação da temperatura de transição vítrea (Tg) não foi eficaz, pois o pico associado à desidratação da quitosana interfere na visualização da alteração da inclinação da linha de base e as propriedades inerentes a quitosana, como cristalinidade e volume específico, provocam pouca alteração nesta linha [SAKURAI *et al.*, 2000; DONG *et al.*, 2004]. Desse modo, uma segunda varredura de temperatura possibilita uma visualização um pouco mais definida do evento de transição vítrea.

Com relação à solubilidade da quitosana, esta é solúvel apenas em meio ácido, sendo compatível com sua aplicação como componente da blenda formada pelo polissacarídeo e o FBE. Tendo em vista que o revestimento polimérico atua como uma barreira impedindo o contato da superfície metálica da tubulação de aço com o ambiente marinho, este revestimento deve ser insolúvel neste meio.

5.9. Avaliação da modificação do FBE com quitosana nas propriedades do revestimento

As imagens de MEV do material particulado obtido após a mistura de quitosana e FBE nas proporções 2,5% m/m de quitosana (2,5%BIOFBE) e 5,0% m/m de quitosana (5,0%BIOFBE) indicaram que houve boa homogeneização do sistema, com a dimensão das partículas variando entre 4-45 μm , com o valor mais frequente situado entre 15-25 μm (Figura 5.73).

2,5%BIOFBE

5,0%BIOFBE

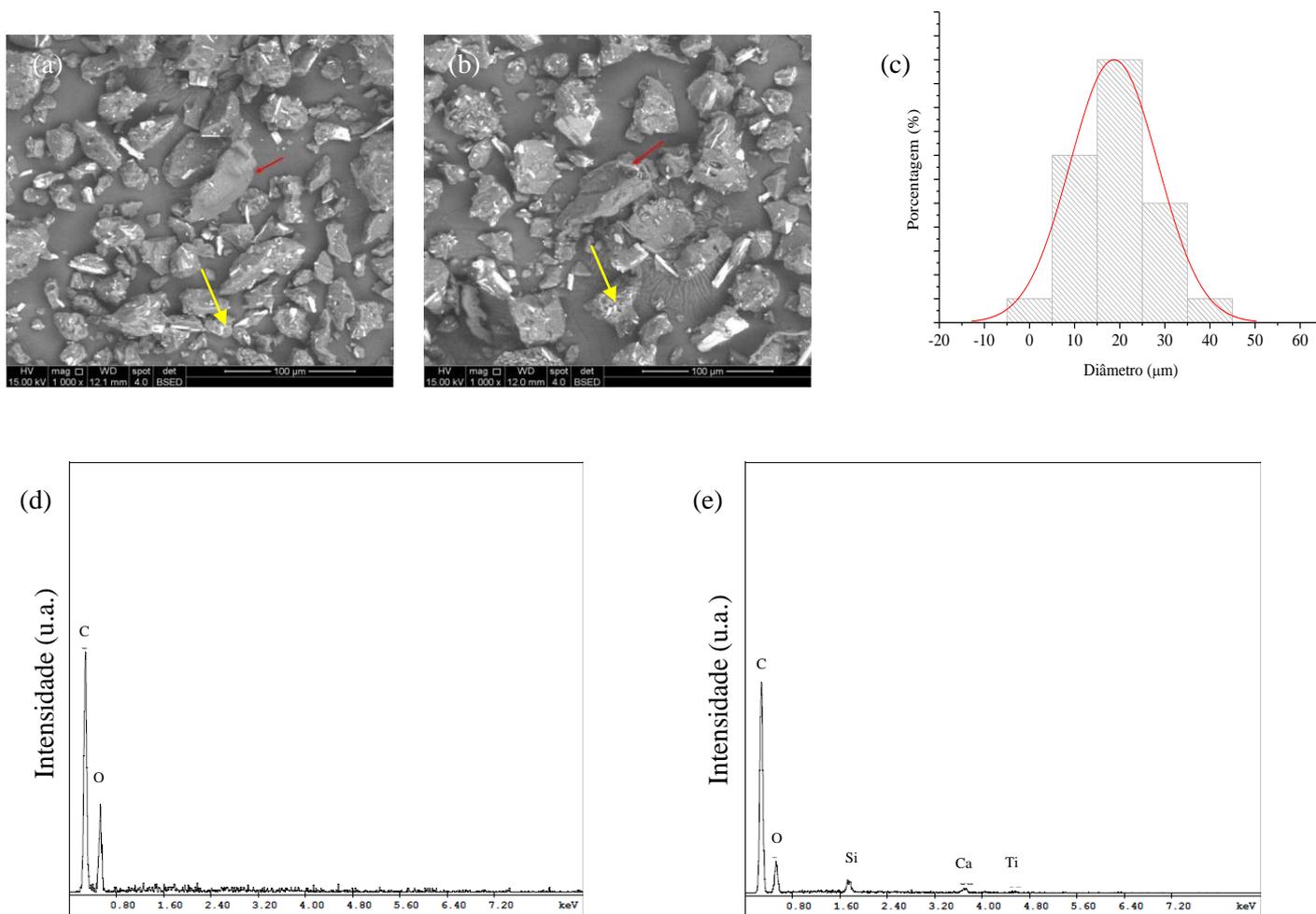


Figura 5.73. Imagens de MEV dos sistemas particulados: (a) 2,5%BIOFBE, (b) 5,0%BIOFBE, com aumento de 1000x; análise de EDS do material particulado obtido após a mistura dos componentes: (c) grão de quitosana, indicado com setas vermelhas, (d) grão de FBE, indicado com setas amarelas; distribuição de tamanho do material particulado.

Desse modo, a granulometria da quitosana utilizada foi adequada, pois está situada dentro da faixa de granulometria da mistura, não proporcionando uma mudança de faixa granulométrica do FBE, que deve ser controlada.

A análise de EDS (Figura 5.73c) das partículas destacadas com seta vermelha indicou ser grãos de quitosana, devido ao aparecimento dos picos relativos apenas ao carbono e oxigênio. A análise de EDS (Figura 5.73d) das partículas destacadas com seta amarela indicou ser grãos de FBE, devido ao surgimento de picos relacionados aos elementos silício, cálcio e titânio, que estão associados aos reforços silicato de cálcio e óxido de titânio, comumente adicionados à matriz de DGEBA durante a fabricação do FBE em pó, além da presença dos elementos carbono e oxigênio, integrantes da estrutura orgânica do DGEBA, principal componente do FBE [SALIBA *et al.*, 2015].

A análise comparativa de MEV da seção transversal e longitudinal dos revestimentos BIOFBE desenvolvidos por meio da incorporação de quitosana no FBE (Figura 5.74) indicou que houve a incorporação de partículas de quitosana na matriz epoxídica do FBE, formando uma fase contínua. Como não houve uma prévia otimização da quantidade de quitosana incorporada no FBE, os efeitos da adição de 2,5% e 5,0% em massa de quitosana nas propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas e *antifouling* do revestimento foram avaliados. Não foram observadas alterações na morfologia do revestimento com a incorporação de 2,5% em massa de quitosana. Porém, a incorporação de 5,0% em massa de quitosana prejudicou as propriedades mecânicas do revestimento, devido ao aparecimento de trincas e fácil destacamento do suporte vítreo durante a fratura criogênica. Segundo SATHEESH *et al.* (2014), o aumento da porcentagem de quitosana incorporada à matriz epoxídica faz com que as partículas do aditivo comecem a se aglomerar, promovendo separação de fases ao longo da matriz. Desse modo, os aglomerados formados dificultam a cura do material, comprometendo suas propriedades mecânicas.

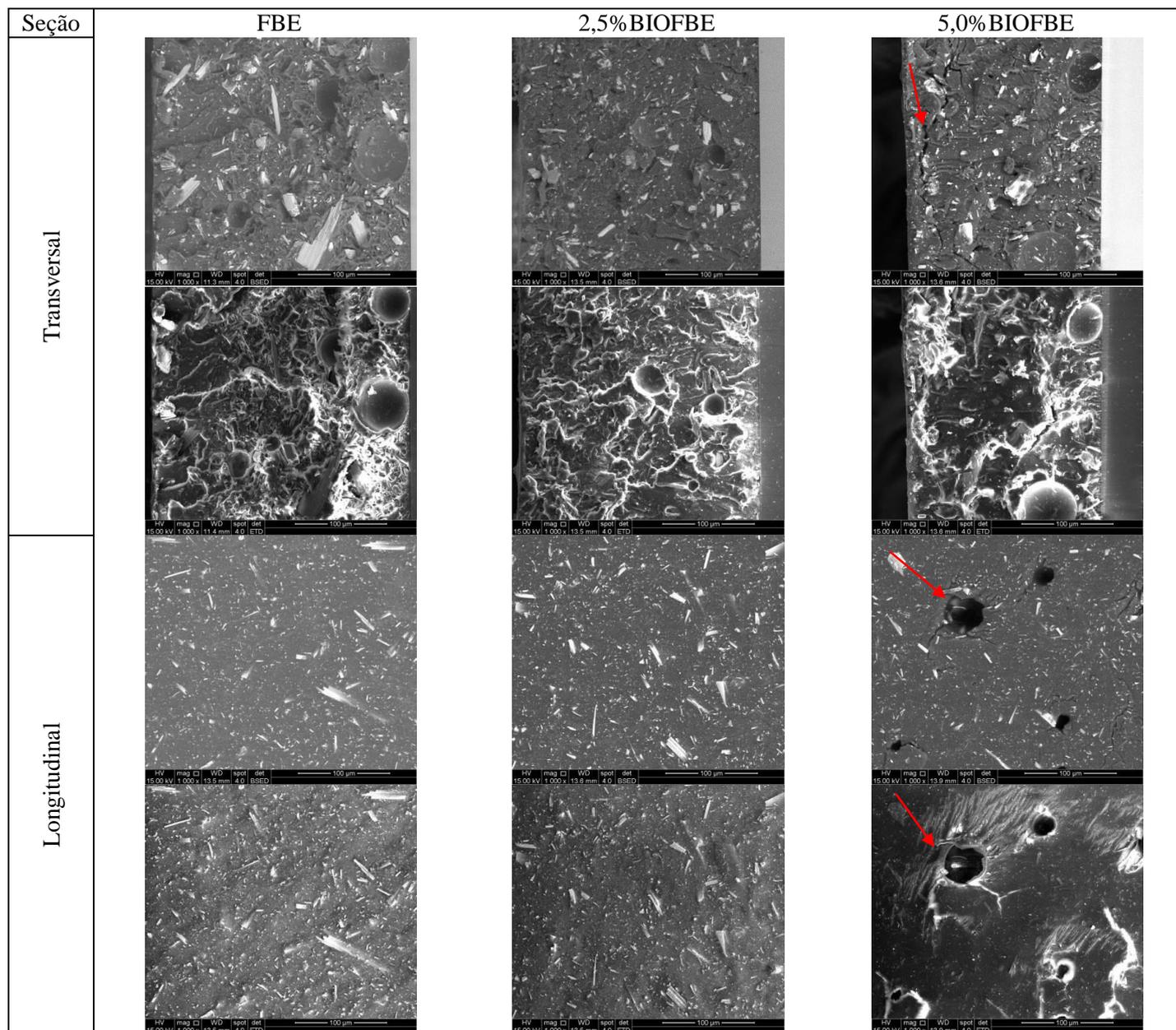


Figura 5.74. Imagens de MEV da seção transversal e longitudinal dos revestimentos em estudo: FBE, 2,5%BIOFBE, 5,0%BIOFBE. As setas vermelhas indicam as regiões com defeitos no revestimento.

O espectro de FTIR dos revestimentos BIOFBE desenvolvidos por meio da incorporação de quitosana no FBE (Figura 5.75-I) revelaram o surgimento de absorção em $1560-1550\text{ cm}^{-1}$, relacionada à amida II presente na estrutura quitosana [MANSUR e MANSUR, 2015; JÚNIOR e MANSUR, 2008; DUMONT *et al.*, 2016].

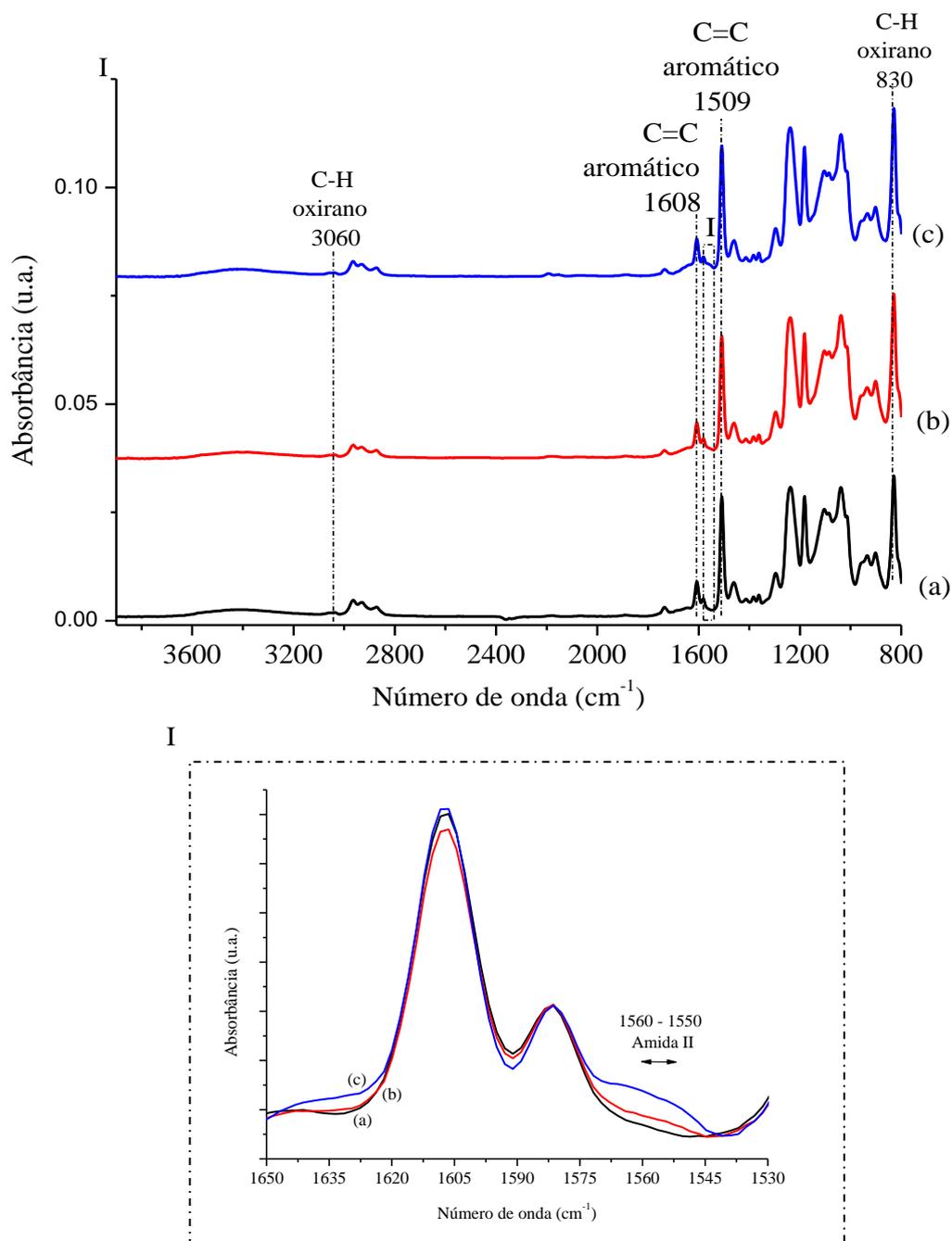


Figura 5.75. Espectro de FTIR dos revestimentos: (a) FBE, (b) 2,5%BIOFBE e (c) 5,0%BIOFBE. I) Ampliação da região entre 1650 cm⁻¹ e 1530 cm⁻¹.

As bandas adicionais identificadas no espectro de FTIR (Figura 5.75) são as bandas mais importantes e menos sobrepostas para a observação do evento de cura do biomaterial. Estas bandas estão associadas ao anel oxirano e ao anel aromático, grupo funcional que reage durante a cura e grupo funcional que permanece não reagido durante a cura, respectivamente. A Tabela 5.14 apresenta as principais características das bandas identificadas nos espectros de FTIR da Figura 5.75.

Tabela 5.14. Principais bandas associadas à modificação de FBE com quitosana [GONZÁLEZ *et al.*, 2012; MANSUR e MANSUR, 2015; JÚNIOR e MANSUR, 2008].

Espécie	Número de onda referenciado médio (cm ⁻¹)	Atribuição
FBE	3060	Estiramento do C-H do anel de oxirano
	1608	Estiramento C=C de anéis aromáticos
	1509	Estiramento C-C de anéis aromáticos
	830	Estiramento C-O-C do grupo oxirano
QUITOSANA	1560-1550	Dobramento do N-H de amida II

Utilizando-se as bandas de anel aromático do FBE (1608 cm⁻¹ e 1509 cm⁻¹), grupo não reativo durante a cura do FBE, e as bandas do grupo oxirano (3060 e 830 cm⁻¹), possível grupo reativo, percebeu-se que a razão entre a banda de oxirano e a banda de anel aromático, praticamente não alterou com o aumento da porcentagem de quitosana (Figura 5.76).

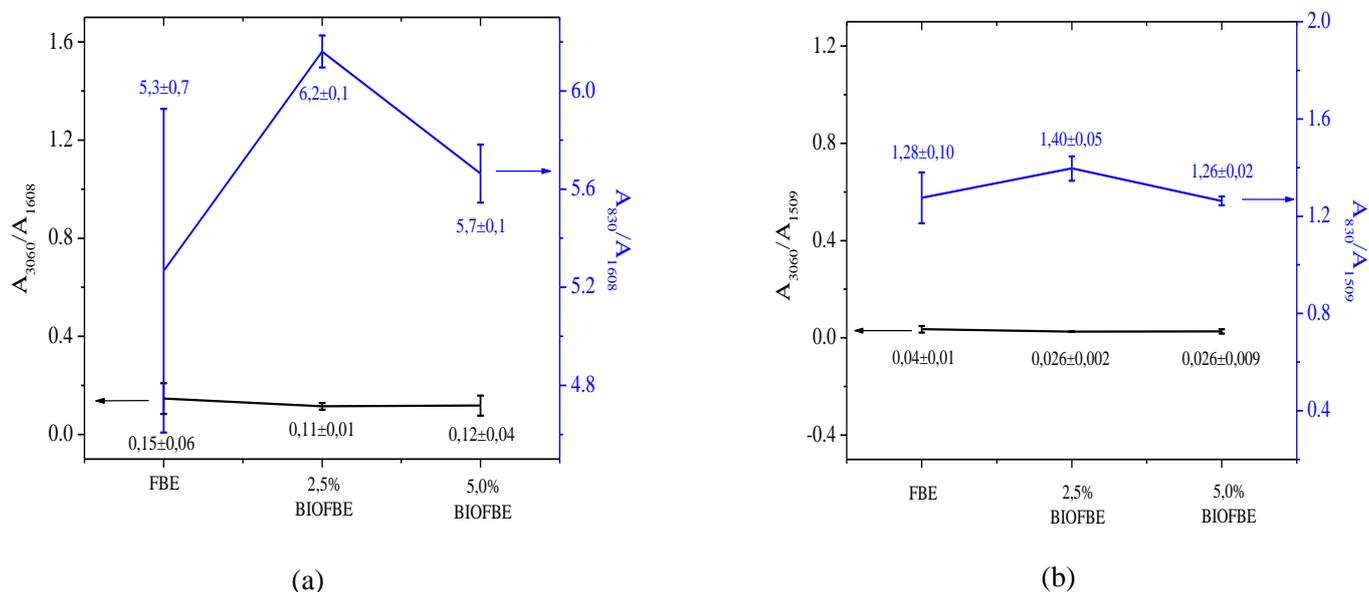


Figura 5.76. (a) Razão entre as bandas relativa ao grupo oxirano (3060 cm⁻¹) e ao anel benzênico (1059 cm⁻¹), e entre as bandas relativas ao grupo oxirano (830 cm⁻¹) e ao anel benzênico (1509 cm⁻¹); (b) razão entre as bandas relativas ao grupo oxirano (3060 cm⁻¹) e ao anel benzênico (1608 cm⁻¹), e entre as bandas relativas ao grupo oxirano (830 cm⁻¹) e ao anel benzênico (1608 cm⁻¹) para as amostras FBE, 2,5%BIOFBE e 5,0%BIOFBE.

Conforme relatado em SATHEESH *et al.* (2011), os grupos funcionais $-NH_2$, presentes na molécula de quitosana, são capazes de agir como sítios reacionais durante a cura do epóxi, proporcionando uma similaridade com o mecanismo de ligação cruzada entre o epóxi e um agente de cura aminofuncional (Figura 5.77). Desse modo, era esperado haver uma diminuição nesta razão com o aumento da porcentagem de quitosana incorporada. Sugere-se que o processo a seco de incorporação da quitosana no FBE em pó dificultou a sua dispersão no compósito, promovendo separação de fases, o que dificulta a reação dos agrupamentos amina da quitosana com os grupos oxirano do DGEBA durante o processo de cura [SATHEESH *et al.*, 2011].

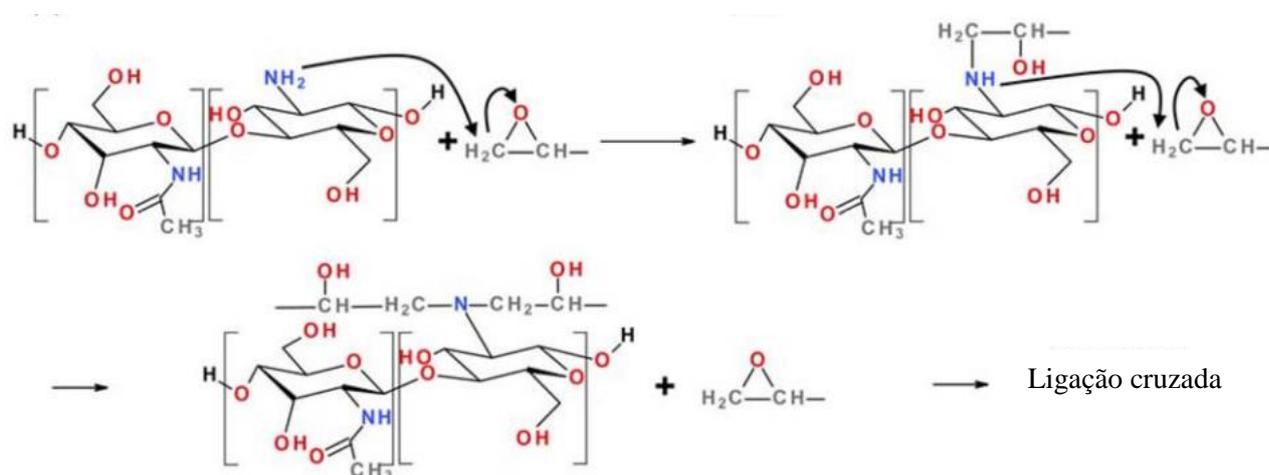


Figura 5.77. Mecanismo de cura do sistema DGEBA-quitosana [KUMAR e IROH, 2016].

A análise térmica dos revestimentos BIOFBE produzidos (Figura 5.78) indicou que não houve aparecimento de novos eventos térmicos ao incorporar a quitosana. Além disso, considerando-se a derivada do fluxo de calor em relação à temperatura, não houve alteração evidente nem na temperatura de transição vítrea após o primeiro ciclo de aquecimento (T_{g1}) nem na transição vítrea após o segundo ciclo de aquecimento (T_{g2}) do FBE, conforme apresentado na Tabela 5.15.

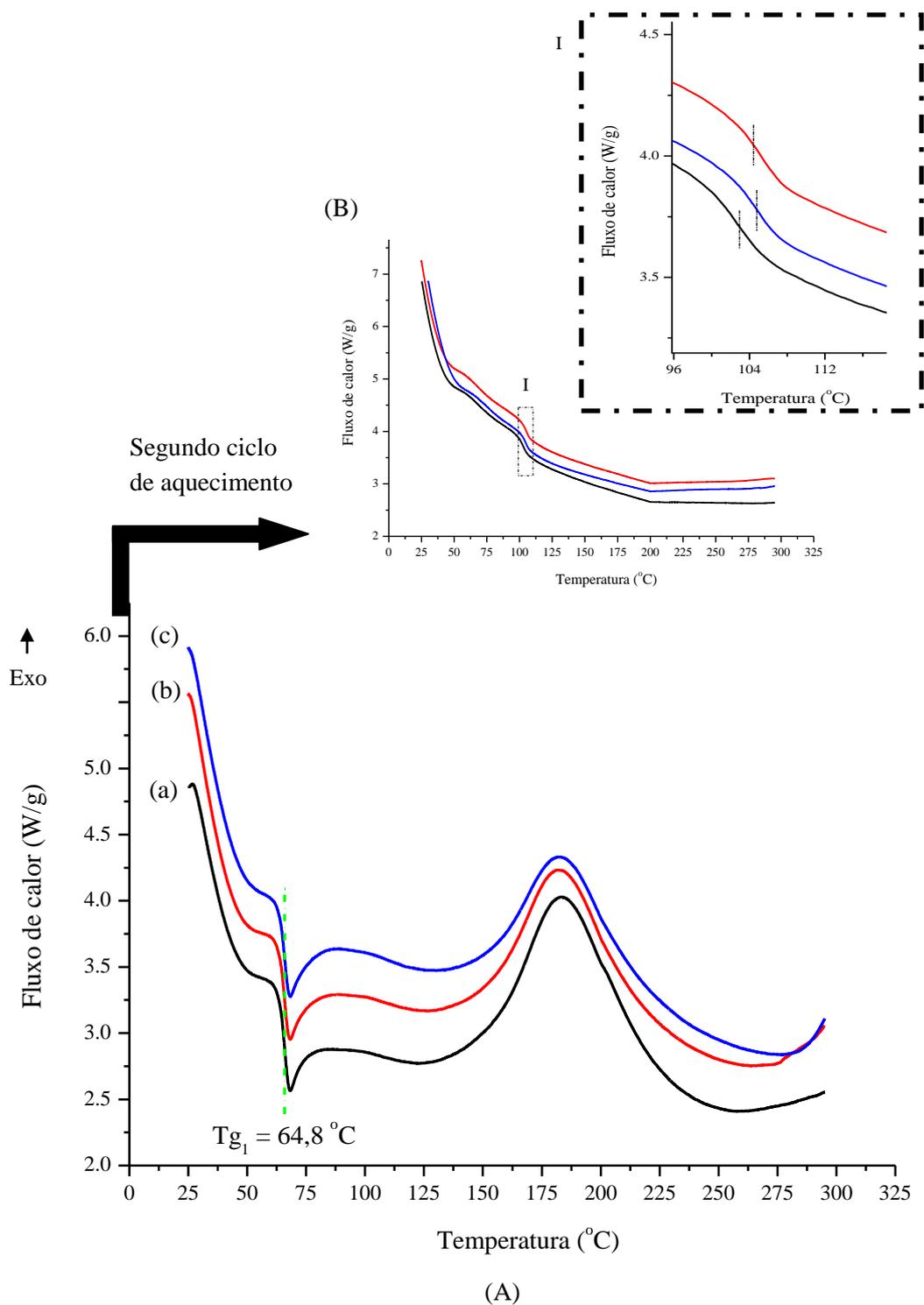


Figura 5.78. Análise térmica de DSC dos revestimentos depositados: (a) FBE, (b) 2,5%BIOFBE, (c) 5,0%BIOFBE. (A) primeiro ciclo de aquecimento, (B) segundo ciclo de aquecimento. I) Ampliação da região da análise térmica do segundo ciclo de aquecimento.

Tabela 5.15. Medidas de Tg dos revestimentos depositados, obtidas após a primeira corrida térmica (T_{g1}) e após a segunda corrida térmica (T_{g2}). As medidas de Tg foram obtidas por meio da primeira derivada da curva de DSC.

Revestimento \ Tg	FBE	2,5% BIOFBE	5,0% BIOFBE
T_{g1}	65	65	65
T_{g2}	103	105	104

Segundo SATHEESH *et al.* (2014) e EL-FATTAH *et al.* (2016), a adição de quitosana à matriz epoxídica promove uma redução do volume livre com o aumento do grau de cura, promovendo uma restrição adicional ao movimento molecular e sua rotação, e aumentando a estabilidade térmica do revestimento. Desse modo, era esperado haver um aumento na T_{g2} com a incorporação de quitosana. Sugere-se a dificuldade de reação dos agrupamentos amina da quitosana com os grupos oxirano do DGEBA, devido a uma possível separação de fases, não influencie extensamente no grau de reticulação do compósito, que está relacionado à mobilidade das cadeias poliméricas e, em última instância, à estabilidade térmica do material [SATHEESH *et al.*, 2011; SALIBA *et al.*, 2016].

As medidas de ângulo de contato dos revestimentos, após incorporação de quitosana, indicaram aumento do valor médio do ângulo de contato com o aumento da porcentagem deste polímero (Figura 5.79). Considerando-se o teste t-Student para os resultados obtidos pelo goniômetro, observou-se que os valores obtidos para as três amostras diferem entre si e que o ângulo de contato aumentou com o aumento da porcentagem de quitosana incorporada, com um nível de confiança de 95%.

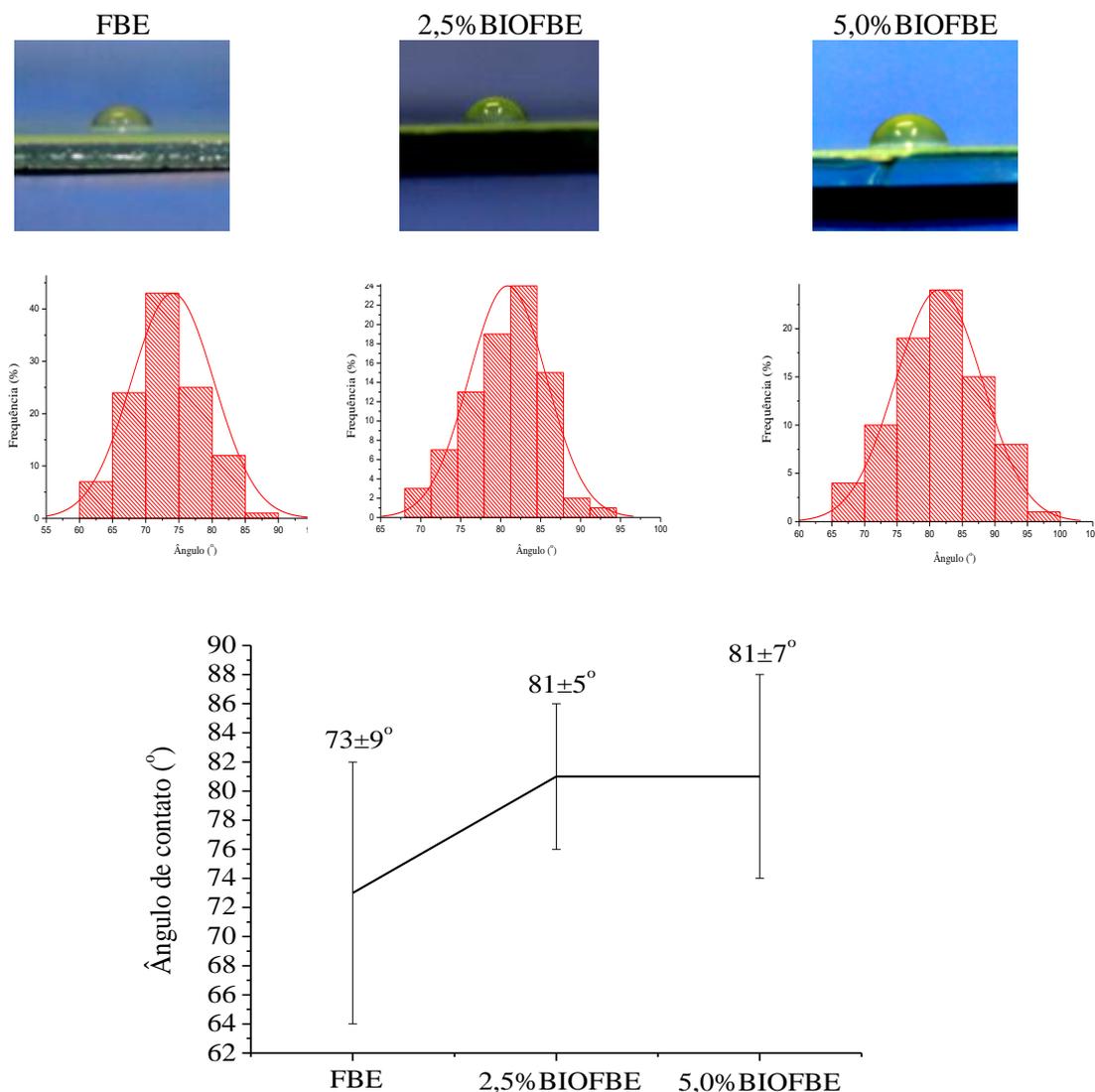


Figura 5.79. Medidas manuais de ângulo de contato dos revestimentos, sem incorporação de quitosana (FBE), após a incorporação de 2,5% de quitosana (2,5%BIOFBE) e após a incorporação de 5,0% de quitosana (5,0%BIOFBE).

O aumento de ângulo de contato do revestimento com a incorporação de quitosana era esperado devido ao fato do revestimento apresentar sítios de quitosana, pois esta não se dissolve no revestimento, e devido ao fato de filmes de quitosana apresentarem ângulo de contato de aproximadamente 90° [YANG *et al.*, 2011; FARRI *et al.*, 2011]. Assim, o ângulo de contato resultante permaneceu entre o valor referente ao FBE puro e à quitosana pura, como era de se esperar visto que o revestimento foi obtido por meio de uma blenda de frações dos dois componentes.

Baseado nos resultados preliminares de ângulo de contato como um parâmetro associado a hidrofobicidade de uma superfície, segundo BIXLER e BHUSHAN (2012), os

microorganismos de um modo geral preferem colonizar superfícies hidrofílicas, embora alguns realmente preferem superfícies hidrofóbicas. Por exemplo, *Ulva linza* prefere superfícies hidrofóbicas, enquanto *Balanus Amphitrite* prefere superfícies hidrofílicas. Assim, o revestimento FBE sem incorporação de quitosana apresenta de um modo geral maior tendência à colonização por microorganismos. ABIRAMAN *et al.* (2016) também relatou esta preferência sobre superfícies hidrofílicas.

5.10. Avaliação da atividade *antifouling* do BIOFBE *in vitro* utilizando-se modelagem de adsorção de proteína BSA

Antes da imersão dos revestimentos na solução aquosa de BSA, estes foram imersos em água destilada à temperatura ambiente, de modo a observar apenas o efeito da água nas propriedades dos revestimentos em estudo. A Figura 5.80 apresenta a morfologia dos revestimentos FBE, FBE modificado com 2,5% em massa de quitosana (2,5%BIOFBE), e FBE modificado com 5,0% em massa de quitosana (5,0%BIOFBE), após 3 horas de imersão em água.

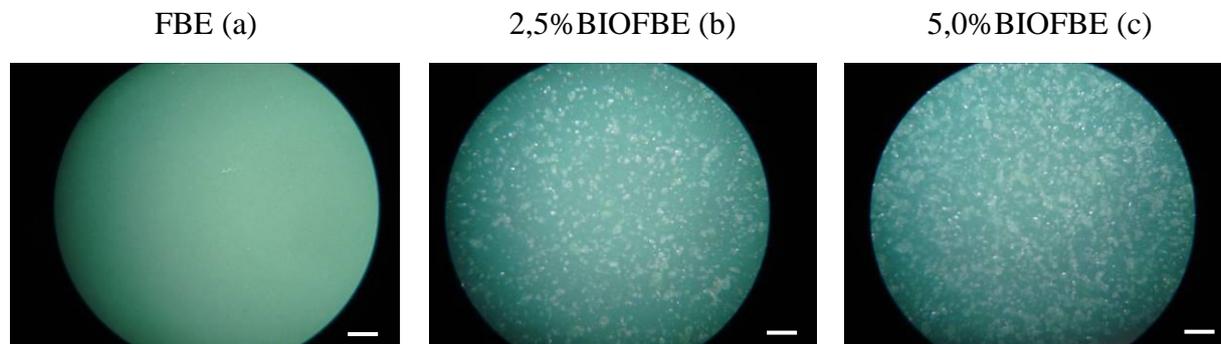


Figura 5.80. Microscopia óptica dos revestimentos (a) FBE, (b)2,5%BIOFBE e (c) 5,0%BIOFBE, após 3 horas de imersão em água (aumento de 40x, escala 1 mm).

Observou-se que a água interagiu com os compósitos 2,5%BIOFBE e 5,0%BIOFBE devido à alteração de coloração da superfície dessas amostras nas quais há quitosana incorporada, sugerindo que esta alteração seja devido ao intumescimento da quitosana [JABEEN *et al.*, 2015]. Uma análise da superfície das amostra utilizando-se AFM forneceu os seguintes resultados de rugosidade (Tabela 5.16):

Tabela 5.16. Medidas de rugosidade superficial das amostras de revestimento em estudo, após imersão em água por 3 horas, obtidas por AFM.

Revestimento	Rugosidade - r_a (nm)
FBE	3,1±0,5
Bio 2,5%FBE	1,7±0,2
Bio 5%FBE	1,4±0,3

Percebeu-se uma diminuição relativa da rugosidade em escala nanométrica ao incorporar quitosana, sendo que a adição de quitosana na faixa entre 2,5 e 5,0% não alterou estatisticamente a rugosidade. Segundo ABIRAMAN *et al.* (2016), uma variedade de fatores como temperatura, pH, rugosidade, meio, etc, estão envolvidos na atividade *biofouling* de uma superfície. No caso do crescimento de algas, por exemplo, se a superfície é rugosa o crescimento de algas é maior quando comparado com superfícies lisas. Desse modo, a redução de rugosidade observada nas amostras 2,5%BIOFBE e 5,0%BIOFBE indicam uma possível redução da formação de biofilmes quando da aplicação destes compósitos. Após adsorção de BSA em meio aquoso, a morfologia dos revestimentos apresentaram-se semelhantes à morfologia destes após imersão em água.

A técnica de AFM também foi utilizada com o intuito de determinar o módulo de elasticidade, em escala nanométrica, dos revestimentos em estudo após imersão em meio aquoso. Verificou-se, utilizando-se o teste t-Student com um nível de confiança de 95%, que o módulo não apresentou diferença estatística ao modificar o FBE com 2,5% de quitosana, e apresentou diferença estatística ao incorporar 5,0% do aditivo (Figura 5.81). Foi observada uma tendência à diminuição relativa deste parâmetro ao modificar o FBE com quitosana.

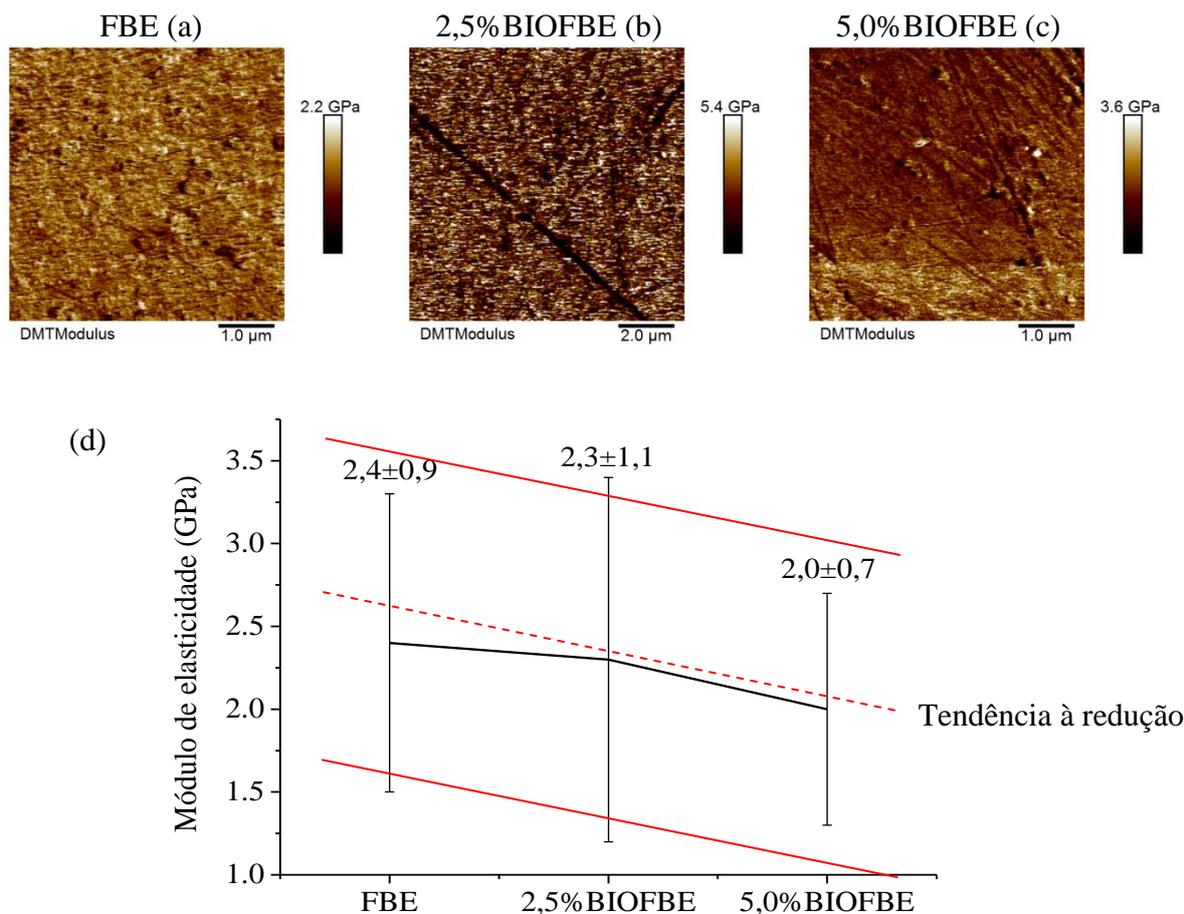


Figura 5.81. Mapeamento do módulo de elasticidade dos revestimentos: (a) FBE, (b) 2,5%BIOFBE e (c) 5,0%BIOFBE, utilizando-se a técnica de AFM. (d) Módulo de elasticidade em função do tipo de revestimento estudado.

O módulo de elasticidade em escala nanométrica, reflete a energia associada às interações entre os átomos ao longo de revestimento [SALIBA *et al.*, 2016]. Sugere-se que a diminuição relativa do módulo de elasticidade esteja associado à separação de fases provocada pela incorporação do aditivo ao revestimento, prejudicando a cura do material [SATHEESH *et al.*, 2014].

Com o intuito de melhor investigar o efeito da incorporação da quitosana na atividade *antifouling* do FBE, foi realizada uma análise comparativa de FTIR dos revestimentos após 3 horas de imersão em solução aquosa de BSA (Figura 5.82). A Tabela 5.17 apresenta as bandas características do BSA.

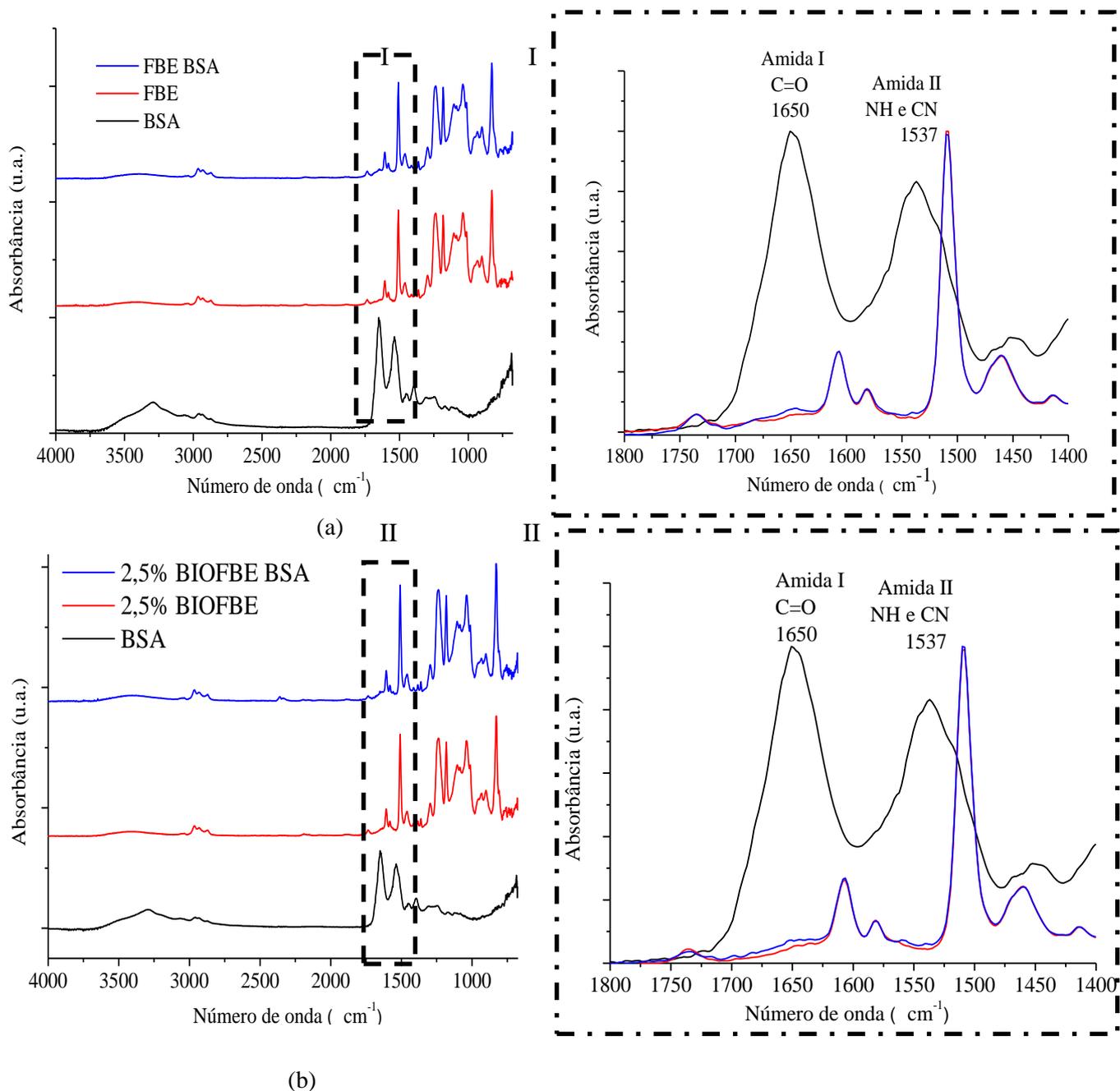


Figura 5.82. Análise comparativa de FTIR dos revestimentos FBE e 2,5%BIOFBE após 3 horas de imersão em solução aquosa de BSA. I) Ampliação da região entre 1800 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} para o FBE. II) Ampliação da região entre 1800 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} para o 2,5%BIOFBE.

Tabela 5.17. Principais bandas do BSA [GRDADOLNIK e MARE´CHAL, 2001; MANSUR *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2013].

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
~3430	Estiramento ν_{N-H}
3335	Estiramento ν_{N-H}
3285	Estiramento ν_{N-H}
3060	Estiramento ν_{N-H}
~1700	Estiramento ν_{C-O}
1695	Estiramento Amida I
1675	Estiramento Amida I
1650	<i>Estiramento Amida I (Banda mais intensa)</i>
1630	Estiramento Amida I
~1570	Estiramento assimétrico ν_{COO^-}
1537	Dobramento Amida II
~1520	Dobramento Amida II
~1500	Dobramento Amida II
1405	Estiramento assimétrico ν_{COO^-}
1390	Estiramento assimétrico ν_{COO^-}

Pela análise da Figura 5.82, foi observado o aparecimento de novas bandas relativas a amida I e amida II em 1650cm⁻¹ e 1537 cm⁻¹, respectivamente. Estas bandas estão associadas à adsorção de BSA [GRDADOLNIK e MARE´CHAL, 2001; MANSUR *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2013]. Porém, não foi possível quantificar a adsorção de BSA nas amostras em estudo, pois as intensidades das bandas detectadas são muito pequenas.

Comparando-se as medidas de ângulo de contato na superfície dos revestimentos, após a imersão em água e após a imersão em solução aquosa de BSA, percebeu-se que a variação foi menor com o aumento da porcentagem de quitosana incorporada (Figura 5.83 e Tabela 5.18).

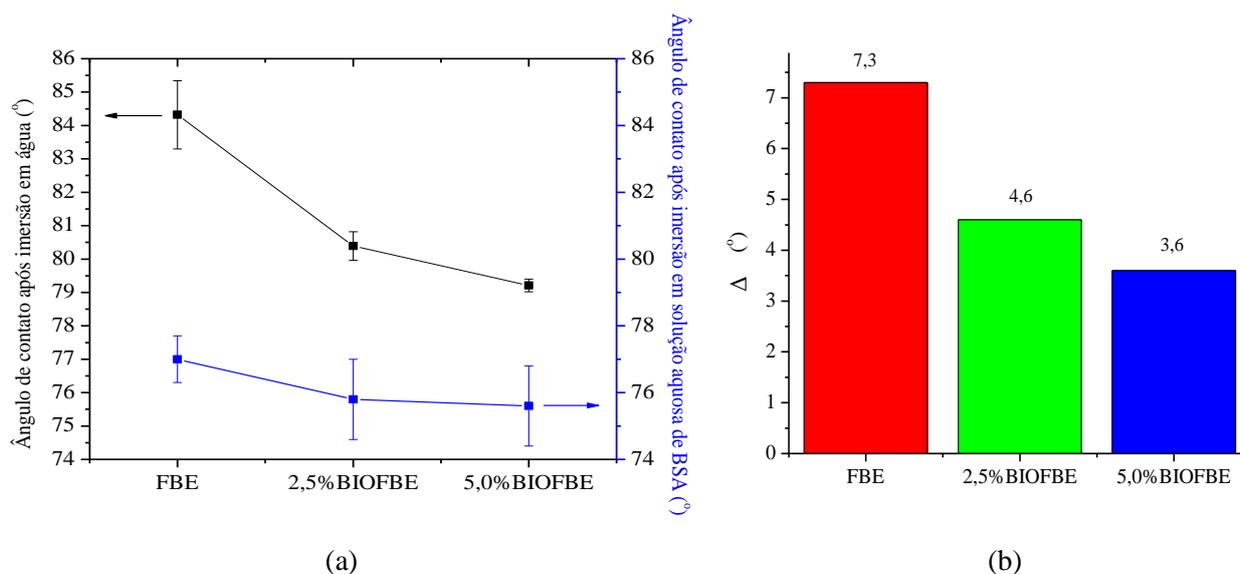


Figura 5.83. (a) Medidas de ângulo de contato e (b) variação do ângulo de contato das amostras de revestimento em estudo, após imersão em água e após a imersão em solução aquosa de BSA, durante 3 horas, obtidas pelo goniômetro.

Tabela 5.18. Medidas de ângulo de contato das amostras de revestimento em estudo, após imersão em água ou após a imersão em solução aquosa de BSA, durante 3 horas, obtidas por técnica de goniometria.

	FBE	2,5%BioBE	5,0%BioFBE
Após imersão em água	84,3±1,0°	80,4±0,4°	79,2±0,2°
Após imersão em solução aquosa de BSA	77,0±0,7°	75,8±1,2°	75,6±1,2°
Variação (Δ)	7,3°	4,6°	3,6°

Supõe-se que esta variação está associada à adsorção de BSA e que a magnitude desta variação seja proporcional à quantidade de BSA adsorvida na superfície, uma vez que a única alteração entre os dois estados foi a incorporação de BSA no meio aquoso. Como a adsorção de BSA é um modelo sugerido para a avaliação preliminar *in vitro* da proliferação de microorganismos em materiais [Yuan *et al.*, 2011], pode-se afirmar que a incorporação de quitosana afetou a atividade *antifouling* do revestimento FBE, seguindo uma redução de formação de biofilme proteico.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO

Foi possível obter uma incorporação relativamente homogênea das nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES na matriz de FBE. A morfologia e forma de fratura do revestimento nanocompósito 3-APTES-Nano-FBE apresentou-se similar à do revestimento FBE. A incorporação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES no FBE melhorou as propriedades térmicas e mecânicas do revestimento e a funcionalização adicional da superfície do aço com 3-APTES diminuiu a delaminação catódica do revestimento em longo prazo. Sugere-se que dois mecanismos estejam atuando de forma sinérgica para a redução com o tempo da delaminação catódica do revestimento FBE modificado com nanopartículas de sílica funcionalizadas com 3-APTES depositado em deste substrato metálico funcionalizado com 3-APTES: um predominante na interface aço/revestimento e outro no sólido estendido (*bulk*) do revestimento. Tal observação é de extrema importância para a aplicação do sistema em tubulações de petróleo em elevadas profundidades. Foi observado que a incorporação de quitosana no FBE não afetou significativamente a cura do sistema compósito, nem a estabilidade térmica, porém, aumentou a hidrofobicidade do material. Além disto, percebeu-se que houve tendência à redução do módulo de elasticidade do revestimento com a incorporação deste aditivo. Por meio de medidas de ângulo de contato da superfície dos revestimentos antes e após imersão em solução aquosa de BSA, percebeu-se uma menor variação deste parâmetro no revestimento FBE com incorporação de quitosana, o que pode ser correlacionado ao aumento da atividade *antifouling* do revestimento desenvolvido. Este estudo exploratório apresenta novas perspectivas em relação ao uso do *fusion bonded epoxy*, não só como revestimento anticorrosivo, mas também, na redução do fenômeno de *biofouling* causado pela exposição de materiais metálicos a ambientes marinhos.

CAPÍTULO 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da degradação dos revestimentos desenvolvidos por testes de imersão em solução aquosa de NaCl monitorados pela técnica de impedância eletroquímica;
- Incorporação de cobre ao revestimento FBE para avaliação da propriedade *antifouling*.

CAPÍTULO 8. CONTRIBUIÇÕES PARA A LITERATURA

8.1. ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. SALIBA, PATRICIA A.; MANSUR, ALEXANDRA A. P.; MANSUR, HERMAN S. Advanced Nanocomposite Coatings of Fusion Bonded Epoxy Reinforced with AminoFunctionalized Nanoparticles for Applications in Underwater Oil Pipelines. *Journal of Nanomaterials (Print)*, v. 2016, p. 1-16, 2016.

2. SALIBA, PATRÍCIA A.; MANSUR, ALEXANDRA A.; SANTOS, DAGOBERTO B.; MANSUR, HERMAN S. Fusion-bonded epoxy composite coatings on chemically functionalized API steel surfaces for potential deep-water petroleum exploration. *Applied Adhesion Science*, v. 3, p. 1/3-22, 2015.

8.2. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. SALIBA, P. A.; MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. Modificação química superficial de aço API 5L X42 com glicidóxi-propil-trimetóxi-silano e sua influência nas propriedades da interface fusion bond epoxy/aço. *Anais do 13°. CBPol*, 2015, Natal, Brasil. p. 1-5.

2. SALIBA, P. A.; SANTOS, D. B.; MANSUR, H. S. Modificação de superfície do aço API 5L X42 utilizado na extração de petróleo. *Anais do 21°. CBECIMAT*, 2014, Cuiabá, Brasil. p. 5925-5932.

8.3. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. SALIBA, P.A.; MANSUR, H.S. Modificação de nanopartículas de sílica para aplicação em nanocompósitos epoxídicos. 22°. *CBECIMAT*, 2016, Natal, Brasil. SALIBA, P.A., MANSUR, A.A.P., MANSUR, H.S. Surface modified silica nanoparticles for reinforcement of fusion bonded epoxy: toward high performance nanocomposite coatings for potential applications in undersea oil pipelines. *Anais do NANOSMAT 2016*, 2016, Aveiro, Portugal. p. 203-204.

2. SALIBA, P. A.; MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. Fusion bond epoxy coating for pipes used in oil and gas industry: thermal behavior and silane/epoxy interphase chemistry. *Anais do XIV SBPMAT*, 2015, Rio de Janeiro, Brasil. p. 929-929.
3. SALIBA, P. A.; MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. Fusion bond epoxy: interfacial, morphological and mineralogical characterization. *Anais do XIV SBPMAT*, 2015, Rio de Janeiro, Brasil. p. 883
nanoparticle on the toughness of fusion bonded epoxy. *Anais do 10^o. ICCST*, 2015, Lisboa, Portugal. v. 1. p. 225-225.
4. SALIBA, P. A.; SANTOS, D. B.; MANSUR, H. S. Evaluation of epoxy coating deposition on steel API 5L X42 surface functionalized with organosilano and used in oil extraction. *Anais do XIII SBPMAT*, 2014, João Pessoa, Brasil. p. 1522
MANSUR, H. S. Influence of silica nanoparticles on the toughness of fusion bonded epoxy. *Anais do 2nd World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering*, 2014, Las Vegas, Estados Unidos. v. 5. p. 180.

CAPÍTULO 9. REFERÊNCIAS

- 3M (1998). Scotchkote 226N Fusion bonded Epoxy Coating Application Specification. CorrosionProtectionDepartment.
- ABIRAMAN, T., KAVITHA, G., RENGASAMY, R., BALASUBRAMANIAN, S. (2016). Antifouling behavior of chitosan adorned zinc oxide nanorods. *RSC Adv.*, 6, 69206.
- AKVAN, F., NESHATI, J., MOFIDI, J. (2015). An Electrochemical Measurement for Evaluating the Cathodic Disbondment of Buried Pipeline Coatings under Cathodic Protection. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 34.
- ALLAIN, C., AUSSERRE, D. e RONDELEZ, F. (1985). A new method for contact-angle measurements of sessile drops. *Journal of Colloid and Interface Science*: 107, 5-13.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (2004). API 5L: Specification for line pipe. New York: American Petroleum Institute.
- ANJANEYULU, U., SASIKUMAR S. (2014). Bioactive nanocrystalline wollastonite synthesized by sol–gel combustion method by using eggshell waste as calcium source. *Bull Mater Sci.* 2014;37:207–12. doi:10.1007/s12034-014-0646-5.
- ASHRAF, W., OLEK, J., TIAN, N. (2016). Multiscale characterization of carbonated wollastonite paste and application of homogenization schemes to predict its effective elastic modulus. *Cement and Concrete Composites*, 72, 284-298.
- ASHWORTH, V. (2010), Principles of Cathodic Protection. Elsevier B.V., 2, 10:3–10:28.
- ASTM D3359-09. Standard test methods for measuring adhesion by tape test. American Society for Testing and Materials. 2009. doi: 10.1520/D3359-09E02.
- ASTM D4541-09. Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers. American Society for Testing and Materials. 2009. doi: 10.1520/D4541-09E01.
- ASTM E112 (2013). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM International.
- ATAY, H. Y., DOGAN, L. E., ÇELIK, E. (2013). Investigations of Self-Healing Property of Chitosan-Reinforced Epoxy Dye Composite Coatings. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Materials*: 2013.
- AUVERGNE, R., J. (2012). Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future. *American Chemical Society*: 114, 1082–1115.

- BAECKMANN, W. V. (1997). Handbook of Cathodic Corrosion Protection. Elsevier Science (USA).
- BAUER, R.R., COPELAND, J.R., SANTINI, K. (1994). Wollastonite, in Carr, D.D., ed., Industrial minerals and rocks, 6th Edition: Littleton, Colo., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., p. 1119–1128.
- BIXLER, G. D., BHUSHAN B. (2012). Biofouling: lessons from nature. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* 2012 May 28;370(1967):2381-417. doi: 10.1098/rsta.2011.0502.
- BOUCHONNEAU, N., SAUVANT-MOYNOT, V., CHOQUEUSE, D., GROSJEA, F., PONCET, E., PERREUX, D. (2010). Experimental Testing and Modelling of an Industrial Insulated Pipeline for Deep Sea Application. *Journal of Petroleum Science and Engineering:* 73, 1-12.
- BOULANGE-PETERMANN, L. BAROUX, B., BELLON-FONTAINE, M. (1993). The Influence of Metallic Surface Wettability on Bacterial Adhesion. *Journal of Adhesion Science:* 7, 221-230.
- BOULOURI H, MACALLISTER JMR, PETHRICK RA, AFFROSSMAN S. (1985). Study of epoxy resins: sensitivity of a diglycidyl ether to X-Ray electron irradiation. *Applied Surface Science:* 24, 18-24.
- BRACCINI, M., DUPEUX, M. (2012). *Mechanics of Solid Interfaces.* Wiley,
- BRAUN, U., BRADEMANN-JOCK, K., STARK, W. (2014). Cure Monitoring of Epoxy Films by Heatable In Situ FTIR Analysis: Correlation to Composite Parts. *Journal of Applied Polymer Science.*
- BREDERO SHAW [Online] [Citado em: 17 de março de 2017] [http://www.brederoshaw.com/non_html/pds/Bredero Shaw_PDS_Thermotite.pdf](http://www.brederoshaw.com/non_html/pds/Bredero%20Shaw_PDS_Thermotite.pdf).
- BREDERO SHAW [Online] [Citado em: 17 de março de 2017] http://www.brederoshaw.com/solutions/offshore/cca_side_wrap.html
- BRUGNEROTTO, J., LIZARDI, J., GOYCOOLEA, F.M., ARGUÈELLES-MONAL, DESBRIÉÁRES, W., RINAUDO, J. M. (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer:* 42, 3569:3580.
- BRUTIN, D., ZHU, Z. Q., RAHLI, O., XIE, J. C. e LIU Q. S. e TADRISH L. (2009). Sessile drop I microgravity: creation contact angle and interface. *Microgravity Science technology*, p. 1-10.
- BRYLEE, D., RIGOBERTO, C. (2015). Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: design principles and mechanism. *React Funct Polym.*, 95:25–45.

- CALLISTER JR., WILLIAM D. (2012). *Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, LTC.
- CAMPBELL, F. C. (2010). *Structural Composite Materials*. ASM International.
- CAMPS M., BRIAND J. F., GUENTAS-DOMBROWSKY L., CULIOLI G., BAZIRE A., BLACHE Y. (2011). Antifouling activity of commercial biocides vs. natural and natural-derived products assessed by marine bacteria adhesion bioassay. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1032-40.
- CASTRO, C. E., MATTEI, B., RISKE, K. A., JÄGER, E., JÄGER, A., STEPÁNEK, P., GIACOMELLI, F. C. (2014). Understanding the Structural Parameters of Biocompatible Nanoparticles Dictating Protein Fouling. *American Chemical Society*.
- CECCHETTO, L., DENOYELLE, A., DELABOUGLISE, D., PETIT, J. (2008). A silane pre-treatment for improving corrosion resistance performances of emeraldine base-coated aluminium samples in neutral environment. *Applied Surface Science Volume 254, Issue 6, Pages 1736–1743*.
- COATINGS GROUP [Online] [Citado em: 17 de março de 2017] www.coatingsgroup.com.
- CRINI, Grégorio, Nadia Morin-Crinia, Nicolas Fatin-Rougeb, Sébastien Déonb, Patrick Fievet (2014). Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan. *Arabian Journal of Chemistry Available online 6 June 2014*
- CSA Z245.20 series-10 (2010). Plant-applied external coatings for steel pipe. *Canadian Standards Association – CSA*.
- Diodjo MRT, Belec L, Aragon E, Joliff Y, Lanarde L, Perrin FX (2013a). Silane coupling agent for attaching fusion-bonded epoxy to steel. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 6751–61.
- DIODJO, M. R. T. (2014). Amélioration de l'adhésion de revêtements épais sur acier: étude expérimentale et numérique. *TESE EM QUÍMICA APRESENTADA À UNIVERSIDADE TOULON, França*. 278p.
- DIODJO, M. R. T., BELECA, L., ARAGONA, E., JOLIFFA, Y., LANARDEB, L., MEYERB, M., BONNAUDET B, M., PERRINA, F. X. (2013b). Influence of silane-based treatment on adherence and wet durability of fusion bonded epoxy/steel joints. *Progress in Organic Coatings*.

- DONG, Y., RUAN, Y., WANG, H., ZHAO, Y., BI, D. (2004). Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques. *Journal of Applied Polymer Science*.
- DOUGLAS, E. P. (2010) *Kinetic Control of Epoxy Morphology and Its Effect on Moisture Diffusion*. American Chemical Society. 55th Annual Report on Research.
- DU, M., ZHENG, Y. (2007). Modification of silica nanoparticles and their application in UDMA dental polymeric composites. *Polymer Composites*, 28, 198–207.
- DUMONT Vitor C., Alexandra A.P. Mansur, Sandhra M. Carvalho, Fernanda G.L. Medeiros Borsagli, Marivalda M. Pereira, Herman S. Mansur (2016). Chitosan and carboxymethyl-chitosan capping ligands: Effects on the nucleation and growth of hydroxyapatite nanoparticles for producing biocomposite membranes. *Materials Science and Engineering*: 59, 265–277.
- DUPONT [Online] [Citado em: 17 de março de 2017] www2.dupont.com.
- EBNESAJJAD, S. e LANDROCK, A. H. (2008). *Adhesives Technology Handbook*. William Andrew Inc.
- EL-FATTAH, M. A., SAEED, A., EL, M., AZZAM, A., ABDUL-RAHEIM, M., ABDUL-RAHEIM, HEFNID, H. H. H. (2016). Improvement of corrosion resistance, antimicrobial activity, mechanical and chemical properties of epoxy coating by loading chitosan as a natural renewable resource. *Progress in Organic Coatings*: 101, 288–296.
- FANGKANGWANWONG, J., YOKSAN, R., CHIRACHANCHAI, S. (2006). Chitosan gel formation via the chitosane epichlorohydrin adduct and its subsequent mineralization with hydroxyapatite. *Polymer*, 47, 6438e6445.
- FARRI, S., INTROZZI, L., BIAGIONI, P., HOLZ, T., SCHIRALDI, A., PIERGIOVANNI, L. (2011). *Wetting of Biopolymer Coatings: Contact Angle Kinetics and Image Analysis Investigation*. American Chemical Society.
- FATA, D., POSSART, W. (2006). Aging behavior of a hot-cured epoxy system. *Journal of Applied Polymer Science*: 99, 2726–36.
- FURUKAWA, H., KANAI, H. (2013). Influence of volatile elements on bubble defect (popping) of thermal hardening type-polyester resin paint film heated on steel sheet. *Tetsu-to-Hagané*, 99, 288-293.
- GANGADOO, S, CHANDRA, S., POWER, A., HELLIO, C., WATSON, G. S., WATSON, J. A., GREEND, D. W., CHAPMAN, J. (2016). Biomimetics for early stage biofouling prevention: templates from insect cuticles. *Journal of Materials Chemistry B*: 4, 5747-5754.

- GENTIL, Vicente. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. xv, 360 p.
- GHEEWALA, I., SMITH, R., KENNY, S. D. (2008). Nanoindentation and nanoscratching of rutile and anatase TiO₂ studied using molecular dynamics simulations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20.
- Gilbert M., SCHNEIDER. N, MACKNIGHT. W. (1991). Mechanism of the dicyandiamide/epoxide reaction. *Macromolecules*, 24:360–9. doi:10.1021/ma00002a004.
- GITTENS, J. E., SMITH, T. J. A, SULEIMAN, R., AKID, R. (2013). Current and emerging environmentally-friendly systems for fouling control in the marine environment. *Biotechnology Advances Volume 31, Issue 8, December 2013*, 1738–1753.
- GODEFROID. L. B., CÂNDIDO, L. C., TOFFOLO, R. V. B., BARBOSA, L. H.S. (2014). Microstructure and Mechanical Properties of Two Api Steels for Iron Ore Pipelines. *Materials Research*.
- GONZÁLEZ, M. G., CABANELAS, J. C., BASELGA. (2012). Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *J. Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*.
- GRDADOLNIK, J., MARE´CHAL, Y. (2001). Bovine Serum Albumin Observed by Infrared Spectrometry. I. Methodology, Structural Investigation, and Water Uptake. *Biopolymers (Biospectroscopy)*, Vol. 62, 40–53.
- GUAN, M., YU, H. (2013). Fatigue crack growth behaviors in hot-rolled low carbon steels: A comparison between ferrite–pearlite and ferrite–bainite microstructures. *Materials Science & Engineering*: 559, 875–881.
- GUPTA, N., SHUNMUGASAMY, V. C. (2011). High strain rate compressive response of syntactic foams: Trends in mechanical properties and failure mechanisms. *Materials Science and Engineering A*: 528, 7596-7605.
- HARTE, A. M., WILLIAMS, D., GREALISH, F. (2004). A coupled temperature–displacement model for predicting the long-term performance of offshore pipeline insulation systems. *Journal of Materials Processing Technology*: 155–156 1242–1246.
- HOFFMAN, A.S. (1999). Non-fouling surface technologies. *Journal of Biomaterials Science*.
- IJIMA, M., SATO, N., LENGGORO, I. W., KAMIYA, H. (2009). Surface modification of BaTiO₃ particles by silane coupling agents in different solvents and their effect on dielectric properties of BaTiO₃/epoxy composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 352, 88–93.

- INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial [Online] [Citado em: 17 de março de 2017] <https://gru.inpi.gov.br/pePI/jsp/patentes/PatenteSearchBasico.jsp>.
- JABEEN, S., SAEED, S., KAUSAR, A., MUHAMMAD, B., FAROOQ, S. G. (2016). Influence of chitosan and epoxy cross-linking on physical properties of binary blends. *Journal International Journal of Polymer Analysis and Characterization* Volume 21, 2016 - Issue 2 INVERTER
- JI, W., HU, J., LIU, L., ZHANG, J., CAO, C. (2006). Water uptake of epoxy coatings modified with 3-APS silane monomer. *Progress in Organic Coatings*, 57, 439–443.
- JI, W., HU, J., LIU, L., ZHANG, J., CAO, C. (2007). Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. *Surface & Coatings Technology*, 201, 4789–4795.
- JONES, R. E., SIMONETTI, F., LOWE, M. J. S., BRADLEY, I. P. (2012). The Effect of Bends on the Long-Range Microwave Inspection of Thermally Insulated Pipelines for the Detection of Water. *Journal of nondestructive evaluation*: 31, 117 - 127.
- JÚNIOR, E. S. C., MANSUR, H. S. (2008). Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, 1460-1466.
- JUNIOR, J. C. S., ROCHA, D. B., BRANDI, S. D. (2013). Uma breve revisão histórica do desenvolvimento da soldagem dos aços API para tubulações. *Soldagem & Inspeção*, Print version ISSN 0104-9224: 18.
- KATHI, J., RHEE, K., LEE, J. H. (2009). Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubos with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites. *Composites*: 40, 800–809.
- KHOEE, S., HASSANI, N. (2010). Adhesion Strength Improvement of Epoxy Resin Reinforced with Nanoelastomeric Copolymer. *Materials Science and Engineering A*: 527, 6562–6567.
- KIEL, G. L. C. (2011). Homopolymer and Block Copolymer Composites Based on Silica Nanoparticles Coated with Polymeric Single or Double Shells Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO.
- KIRSCHNER, C. M., BRENNAN, A. B. (2012). Bio-Inspired Antifouling Strategies. *Annual Review of Materials Research*, 42:211–29.
- KUANG D., CHENG, Y. F. (2015). Study of cathodic protection shielding under coating disbondment on pipelines. *Corrosion Science*, 249-257.

- KUMAR, B. P, IROH, J. O. (2016). Mechanism and kinetics of curing of diglycidyl ether of bisphenol a (DGEBA) resin by chitosan. *Polymer Engineering & Science*. DOI: 10.1002/pen.24463
- LEE, H., NEVILLE, K. (1967). *Handbook of Epoxy Resins*. McGraw-Hill, New York.
- LEFEBVRE, X., SAUVANT-MOYNOT, V., CHOQUEUSE, D., CHAUCHOT, P. (2009). Durability of Syntactic Foams for Deep Offshore Insulation: Modelling of Water Uptake under Representative Ageing Conditions in Order to Predict the Evolution of Buoyancy and Thermal Conductivity. *Oil & Gas Science and Technology*: 64, 165-178.
- LEGGHE, E., ARAGON, E., BÉLEC, L., MARGAILLAN, A., MELOT, D. (2009). Correlation Between Water Diffusion and Adhesion Loss: Study of an Epoxy Primer on Steel. *Progress in Organic Coatings* : 66, 276–280. doi:10.1016/j.porgcoat.2009.08.001.
- LI, L., CAENEN, P., CELIS, J. (2008). Effect of hydrochloric acid on pickling of hot-rolled 304 stainless steel in iron chloride-based electrolytes. *Corrosion Science*: 50, 804–810.
- Lu, H. (2013). Synthesis and Characterization of Amino-Functionalized Silica Nanoparticles. *Colloid Journal*, 75, 311–318.
- LU, W., CHUNG, D.D.L. (1998). Effect of Rust on the Wettability of Steel by Water. *Cement and Concrete Research*: 28, 477-480.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. (2001). *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro.
- MALIK, A. U., ANDIJANI, I., AHMED, S., AL-MUAILI, F. (2002). Corrosion and mechanical behavior of fusion bonded epoxy 1. (FBE) in aqueous media. *Desalination*, 150, 247-254.
- MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S. (2015). Quantum dot/glycol chitosan fluorescent nanoconjugates. *Nanoscale Research Letters*, 10:172.
- MANSUR, A. A. P., NASCIMENTO, O. L., VASCONCELOS, W. L., MANSUR, H. S. (2008). Chemical functionalization of ceramic tile surfaces by silane coupling agents: polymer modified mortar adhesion mechanism implications. *Mater Res.*: 11:293–302.
- MANSUR, H. S., MACHADO, L. J. C., ORÉFICE, R, LOBATO, Z. I. P. (2005). Biomaterial with Chemically Engineered Surface for Protein Immobilization. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*: 16, 333-340.
- MARQUES, M. E., MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S. (2013). Chemical Functionalization of Surfaces for Building Three-dimensional Engineered Nanosensors. *Applied Surface Science*: 275, 347-360.

- MATERNE, T., BUYL, F., WITUCKI, G. L. (2012). Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives. Dow Corning Corporation.
- MCCAFFERTY, E. (2010). Introduction to Corrosion Science. Spring.
- MELCHERS, R. E., JEFFREY, R. (2005). Early corrosion of mild steel in seawater. *Corrosion Science*, 47, 1678–1693.
- MELLEGÅRD, H., STRAND, S. P., CHRISTENSEN, B. E., GRANUM, P. E., HARDY, S. P. (2011). Antibacterial activity of chemically defined chitosans: Influence of molecular weight, degree of acetylation and test organism. *International Journal of Food Microbiology* 148 (2011) 48–54.
- MISAWA, T., ASAMI, K., HASHIMOTO, K., SHIMODAIRA, S. (1973). The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. *Corrosion Science*: 14, 279-289.
- MISAWA, T., KYUNO, T., SUETAKA, W., SHIMODAIRA, S. (1971). The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels. *Corrosion Science*: 11, 35-48.
- MOHSIN, R., MAJID, Z. A., YUSOF, M. Z. (2013). Multiple failures of API 5L X42 natural gas pipe: Experimental and computational analysis *Engineering Failure Analysis*: 34, 10–23.
- NANOCOMPOSIX. [Online] Guidelines for dynamic light scattering measurement and analysis. [Citado em: 05 de dezembro de 2016].
- NEAL, D. (2000). Pipeline Coating Failure – Not Always What You Think It Is. *Corrosion* 200. NACE.
- Nel, A., Xia, T., M'adler, L., Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel, *Science*: 311, 622–627.
- NETO, J. B. O., COSTA, A. J. D. (2007). A Petrobrás e a exploração de petróleo offshore no Brasil: um approach revolucionário. *Revista Brasileira de Economia*: 61, 95–109.
- NGUYEN, T., MARTIN, J. W. (2004). Modes and mechanisms for the degradation of fusion-bonded epoxy-coated steel in a marine concrete environment. *JCT Research*, 1, 81-92.
- NIU, L., CHENG, Y. F. (2008). Development of Innovative Coating Technology for Pipeline Operation Crossing the Permafrost Terrain. *Construction and Building Materials*: 22, 417–422.

- NOLAN, N.T., SEERY, M.K., PILLAI, S.C. (2009). Spectroscopic investigation of the anatase to rutile transformation of sol-gel synthesized TiO₂ photocatalysts. *J Phys Chem C*;113:16151–7. doi:10.1021/jp904358g.
- OGATA, P. H. (2009). Caracterização Microestrutural do Aço para Tubo API 5L-X65 em Diferentes Regiões da Chapa como Laminada e Após Austenitização e Resfriamento sob Diversas Taxas de Resfriamento. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS APRESENTADA À ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo. 122p.
- OLIVER, W. C., PHARR, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7, 1564-1583.
- OOIJ, W. J. V., D. ZHU, M. STACY, A. SETH, T. MUGADA, J. GANDHI, P. PUOMI (2005). Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An Overview. *TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY* ISSN 1007-0214 01/11 pp639-664 Volume 10, Number 6.
- ORÉFICE, R. L., MANSUR, H. S., PEREIRA, M. M. (2006). Biomateriais – Fundamentos e aplicações. Ed. Guanabara Koogan.
- OU, C., SHIU, M. (2007). Epoxy Composites Reinforced by Different Size Silica Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*.
- PARK, S. K., KIM, K. D., KIM, H. T. (2002). Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 197, 7–17.
- PELLETIER, É., BONNET, C., LEMARCHAND, K. (2009). Biofouling Growth in Cold Estuarine Waters and Evaluation of Some Chitosan and Copper Anti-Fouling Paints. *International Journal of Molecular Sciences*, 10, 3209-3223.
- PERES, F. A. S., TEIXEIRA, L. A. C., CAMPOS, L. Y. J. C. C., MIGUEL, M. A. L. (2008). Tratamento de águas de refrigeração com peróxido de hidrogênio. *Química Nova*: 31, 1851-1855.
- PETROBRAS I-ET-0000.00-6500-217-PPR-003 (2015). External polypropylene anticorrosion coating. Technical Specification of Petrobras.
- PETROBRÁS. [Online]. [Citado em: 05 de dezembro de 2016]. <http://presal.hotspotspetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#1>.

- PHAN, V., T., CHOQUEUSE, D., COGNARD, J. Y., SOHIER, L. (2013). Experimental analysis and modelling of the long term thermo-mechanical behavior of glass/polypropylene syntactic used on thermally insulated offshore pipeline. *Progress in Organic Coatings*: 76, 341-350.
- PRABHAKARAN, S., RAJARAM, R., BALASUBRAMANIAN, V., MATHIVANAN, K. (2012). Antifouling potentials of extracts from seaweeds, seagrasses and mangroves against primary biofilm forming bacteria. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 316-S322
- PRAMANIK, A., BHATTACHARJEE, K., MITRA, M. K., DAS, G. C., DUARI, B. (2013). A mechanistic study of the initial stage of the sintering of sol-gel derived silica nanoparticle. *International Journal of Modern Engineering Research*, 3, 1066-1070.
- RAMEZANZADEH, B., ATTAR, M.M. (2011). Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*: 130, 1208–1219.
- RAMEZANZADEH, B., ATTAR, M.M. (2013). Evaluation of the effects of surface treatments on the cathodic delamination and anticorrosion performance of an epoxy-nanocomposite on steel substrate. *Journal of Coatings Technology and Research*: 10, 47 – 55.
- RASMUSSEN, K.(2001). Marine biofouling - microbial adhesion to non-solids surfaces. Thesis submitted to Department of Biotechnology, Faculty of Chemistry and Biology, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.
- Ribeiro, H., Silva, W. M., Rodrigues, M. F., Neves, J. C., Paniago, R, Fantini, C., Calado, H. D. R., Seara, L. M., Silva, G. G. (2013). Glass transition improvement in epoxy/graphene composites. *Journal of Materials Science*, 48, 7883-7892.
- SALIBA, P. A., MANSUR, A. A. P., SANTOS, D. B., MANSUR, H. S. (2015). Fusion-bonded epoxy composite coatings on chemically functionalized API steel surfaces for potential deep-water petroleum exploration. *Applied Adhesion Science*, 3.
- SALIBA, P. A.; MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. (2016). Advanced nanocomposite coatings of fusion bonded epoxy reinforced with amino-functionalized nanoparticles for applications in underwater oil pipelines. *Journal of Nanomaterials*.
- SANTOS, M. C., CIRILO, A. T., NUNES, M. L. (2011). Determinação do grau de desacetilação de quitosana obtida de camarão “Saburica”. *Scientia Plena*:7.
- SANTOS, O., NYLANDER, T., ROSMANINHO, R., RIZZO, G., YIANTSIOS, S., ANDRITSOS, N., KARABELAS, A., MÜLLER-STEINHAGEM, H., MELO, L.,

BOULANGÉ-PETERMANN, L., GABET, C., BRAEM, A., TRÄGARDH, C., PAULSSON, M. (2004). Modified Stainless Steel Surfaces Targeted to Reduce Fouling – Surface Characterization. *Journal of Food Engineering*: 64, 63-79.

- SATHEESH, B., TSHAI, K. Y., WARRIOR, N. A. (2014). Effect of Chitosan Loading on the Morphological, Thermal, and Mechanical Properties of Diglycidyl Ether of Bisphenol A/Hexamethylenediamine Epoxy System. Hindawi Publishing Corporation *Journal of Composites*, Article ID 250290, 8 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/250290>.
- SATULOVSKY, J., CARIGNANO, M. A., SZLEIFER, I. (2000). Kinetic and thermodynamic control of protein adsorption *Proceedings of National Academy Sciences*:97, 9037–9041.
- SCHMITZ, I., SCHREINER, M., FRIEDBACHER, G., GRASSERBAUER, M. (1997). Phase imaging as an extension to tapping mode AFM for the identification of material properties on humidity-sensitive surfaces. *Applied Surface Science*, 115, 190-198.
- SEBASTIANI, M., JOHANNIS, K. E., HERBERT, E. G., PHARR, G. M. (2015). Measurement of fracture toughness by nanoindentation methods: recent advances and future challenges. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19, 324-333.
- SEKULIC, A., CURNIER, A. (2010). Experimentation on adhesion of Epoxy. *International Journal of Adhesion & Adhesives*: 30, 89–104.
- SHI, X., NGUYEN, T. A., SUO, Z., LIU, Y., AVCI, R. (2009). Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surface & Coatings Technology*, 204, 237–245.
- Shokrieh, M. M., Hosseinkhani, M. R., Naimi-Jamal, M. R., Tourani, H. (2013). Nanoindentation and nanoscratch investigations on graphene-based nanocomposites. *Polymer Testing*, 32, 45–51.
- SICHINA, W. J. (2000). Characterization of Epoxy Resins Using DSC. PerkinElmer, Inc.
- SILVA, M. C. (2004). Caracterização das mecânicas e metalúrgicas do aço API 5L X80 e determinação experimental de curvas J-R para avaliação de tenacidade à fratura. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA NAVAL E OCEÂNICA – ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo, 117p.
- SPEIGHT, J. G. (2014). *Oil and Gas Corrosion Prevention from Surface Facilities to Refineries*, Elsevier Inc. ISBN: 978-0-12-800346-6.
- SPYROU, E. (2012). *Powder Coatings Chemistry and Technology*. Vincentz Network GmbH & Co KG, Hanover.

- TANG, B., LI, D., FU, F., XU, Y., YU, G., ZHANG, J. (2012). A Strategy for Cleaner Pickling: Effect, Mechanism, and Evaluation Method of a Complex-Inhibitor in Hydrochloric Acid Medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research American Chemical Society*: 51, 2615–2621.
- THOMAS, J. E. (2001). *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro.
- TZETZIS, D. AND MANSOUR, G. (2016). Nanoindentation, compression and fractural characterization of highly dispersed epoxy silica nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 35, 541–555.
- VIRTA, R.L. (2000). Wollastonite, in *Minerals Yearbook, metals and minerals 1998*, Volume I: U.S. Geological Survey, p. 83.1–83.2.
- VOGES, K., MUETH, A., LEHANE, B., CRITCHLEY, S. (2008). Eco-Pickled Surface: An Environmentally Advantageous Alternative to Conventional Acid Pickling. *Iron & Steel Technology*.
- WANG, D., BIERWAGEN, G. P. (2009). Sol-gel Coatings on Metals for Corrosion Protection. *Progress in Organic Coatings*: 64.
- WANG, Y, JIANG, X., ZHOU, L., YANG, L., XIA, G., CHEN, Z., DUAN, M. (2013). Synthesis and binding with BSA of a new gemini surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Volume 436, 5 September 2013, Pages 1159–1169
- ZHOU, W., JEFFERS, T.E., DECKER, O.H. (2007). Properties of a New High-Tg FBE Coating for High Temperature Service. *COATINGS & LININGS*.
- WIPO-World Intellectual Property Organization [Online] [Citado em: 17 de março de 2017n] <http://www.wipo.int>.
- WU, Z., XIANG, H., KIM, T., CHUN, M., LEE, K. (2006). Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 119-124.
- YANG, W. J., CAI, T., NEOH, K.G., KANG, E.T., DICKINSON, G.H., TEO, S.L., RITTSCHOF, D. (2011). Biomimetic anchors for antifouling and antibacterial polymer brushes on stainless steel. *Langmuir*. 2011 Jun 7;27(11):7065-76. doi: 10.1021/la200620s. Epub 2011 May 13.
- YUAN, Y, CHESNUTT, B. M. HAGGARD, W.O., BUMGARDNER, J.D. (2011). Deacetylation of Chitosan: Material Characterization and in vitro Evaluation via Albumin

Adsorption and Pre-Osteoblastic Cell Cultures. *Materials* 2011, 4, 1399-1416; doi:10.3390/ma4081399

- YUE, H., HU, Y., HUANG, H., JIANG, S., TU, B. (2014). Development of morin-conjugated Au nanoparticles: Exploring the interaction efficiency with BSA using spectroscopic methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Volume 130, 15 September 2014, Pages 402–410.
- ZHAI, L. L., LING, G. P., WANG, Y. W. (2007). Effect of Nano-Al₂O₃ on Adhesion Strength of Epoxy Adhesive and Steel. *International Journal of Adhesion & Adhesives*: 28, 23–28.
- ZHU, H., LEUNG, C. K. Y., KIM, J., LIU, M. (2011). Degradation of glass fiber-reinforced plastic composites containing nanoclay in alkaline environment. *Journal of Composite Materials*, 45(21) 2147–2156.
- ZOU, M., YANG, D. (2006). Nanoindentation of silica nanoparticles attached to a silicon substrate. *Tribology Letters*, Vol. 22, No. 2.

CAPÍTULO 10. ANEXO

Os artigos publicados estão localizados na página seguinte.

RESEARCH

Open Access



Fusion-bonded epoxy composite coatings on chemically functionalized API steel surfaces for potential deep-water petroleum exploration

Patrícia A. Saliba, Alexandra A. Mansur, Dagoberto B. Santos and Herman S. Mansur*

Hindawi Publishing Corporation
Journal of Nanomaterials
Volume 2016, Article ID 7281726, 16 pages
<http://dx.doi.org/10.1155/2016/7281726>



Research Article

Advanced Nanocomposite Coatings of Fusion Bonded Epoxy Reinforced with Amino-Functionalized Nanoparticles for Applications in Underwater Oil Pipelines

Patrícia A. Saliba, Alexandra A. P. Mansur, and Herman S. Mansur