



**MARIO NOGUEIRA BARBOSA JUNIOR**

**Propriedades de Revestimento Anticorrosivo Polimérico  
Nanoaditivado com Grafeno**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e de Processos Ambientais, do Departamento de Engenharia Química e Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof<sup>a</sup> Ivani de Souza Bott

Rio de Janeiro  
Abril de 2020



**MARIO NOGUEIRA BARBOSA JUNIOR**

**Propriedades de Revestimento Anticorrosivo Polimérico  
Nanoaditivado com Grafeno**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
graduação em Engenharia Química, de Materiais  
e Processos Ambientais da PUC-Rio.

Aprovado pela Comissão Examinadora abaixo  
assinada.

**Prof<sup>a</sup>. Ivani de Souza Bott**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-Rio

**Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-Rio

**Prof. Omar Ginoble Pandoli**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Maria Del Pilar Hidalgo Falla**

Universidade de Brasília – UnB/FGA

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

## MARIO NOGUEIRA BARBOSA JUNIOR

Graduou-se em Engenharia de Petróleo na Universidade Vila Velha no ano 2009. Engenheiro de Operações na empresa Halliburton Serviços entre os anos de 2012 e 2016.

### Ficha Catalográfica

Barbosa Junior, Mario Nogueira

Propriedades de revestimento anticorrosivo polimérico nanoativado com grafeno / Mario Nogueira Barbosa Junior ; orientador: Ivani de Souza Bott. – 2020.  
170 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.  
Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Corrosão. 3. Resina epóxi. 4. Grafeno. 5. Revestimentos. 6. Nanocompósitos. I. Bott, Ivani de Souza. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

## Agradecimentos

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

Primeiramente a Deus por estar comigo em todos os momentos, mas em especial os mais difíceis onde precisamos ainda mais de Fé para continuar lutando. À Nossa Senhora por sempre me proteger com seu manto sagrado. Obrigado por mais uma conquista.

À toda minha família pelos momentos de apoio merecendo destaque algumas pessoas: Minha avó Maria, já falecida, mas que estará sempre comigo. Minha irmã, Maria Rita, por sempre estarmos juntos (mesmo longe). Minha mãe, Maria Lucia, pelo esforço e dedicação de uma vida ao trabalho para sempre poder dar o melhor possível para mim e minha irmã, principalmente em educação, mas também por abrir mão de tantas coisas pessoais, muitas vezes para que a gente pudesse atingir um objetivo de vida. Isso é amor verdadeiro e, sem isso, eu não conseguiria chegar até aqui.

À minha prezada orientadora, Ivani de Souza Bott por todo conhecimento técnico passado. Na verdade, fica muito difícil de agradecer por tudo porque sou muito feliz em ter a senhora como orientadora. Aprendi todos os dias com nossas conversas sobre diversos assuntos e pretendo continuar aprendendo. Obrigado e sem a senhora esse objetivo de vida também não teria se cumprido.

A todos os meus professores ao longo do curso em especial aos professores Omar Pandoli, Roberto de Avillez e Bojan Marinkovic pela contribuição direta nos meus ensaios de caracterização.

Ao João Arthur Batalha por toda a paciência comigo, sempre que eu precisei tirar dúvidas (e não foram poucas vezes) e por estar sempre disposto a explicar e ajudar.

À equipe UNB – Laboratório de Nanotecnologia (LAB. N-TEC), principalmente a professora Maria del Pilar por toda a ajuda e material fornecido.

À CAPES, PUC-RIO e FAPERJ, pela concessão dos auxílios imprescindíveis na realização desta tese de Mestrado.

À Petrobras, em especial Joaquim Pereira Quintela e Jeferson Leite de Oliveira, pela colaboração experimental e conhecimentos agregados.

À WEG tintas pelo material concedido.

Ao CENPES – Laboratório de Revestimentos Anticorrosivos, em especial ao Silvio por me ajudar nos ensaios de corrosão. Muito obrigado pela paciência e pelo tempo disponibilizado.

Aos amigos que fiz nessa jornada. Camilla Bragança por sempre segurar meus dramas e me trazer à realidade, pelas nossos momentos sociais fora da PUC também, vou sentir sua falta; Maria Clara por me ouvir, trocar experiências, pelas nossos momentos de fé que tanto nos aproximou, nos fizeram sorrir juntos, chorar juntos; Daiana pelas risadas e nossos papos super descontraídos; Fabiana, o que falar da Fabi, ai gente, o xodó do nosso grupo, a gente gosta muito de você; Thiago, Mesquita, James rs, são muitos nomes. Eu falo que eu não consigo trabalhar quando ele está por conta de sua inquietude, mas quando está ausente, ele faz muita falta. Obrigado a todos vocês.

## Resumo

Barbosa Junior, Mario Nogueira; Bott, Ivani de Souza. **Propriedades de revestimento anticorrosivo polimérico nanoaditivado com grafeno**, Rio de Janeiro, 2020. 170p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Revestimentos funcionais ou inteligentes (orgânicos, inorgânicos ou híbridos) são materiais que podem ser adaptados para muitas aplicações em que devem ser capazes de executar um conjunto bem definido de funções, como propriedades químicas, mecânicas, elétricas e magnéticas melhoradas. Um dos objetivos deste projeto foi estudar a eficiência do grafeno nanoaditivado em um revestimento epóxi anticorrosivo. Os compósitos foram sintetizados pela adição de grafeno nos teores de 0,1 e 0,5% (p / p) a um revestimento de dois componentes. Para a caracterização do grafeno, foram obtidos difratogramas de DRX e imagens de AFM. Técnicas de caracterização como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Raman foram aplicadas para obtenção de informações relevantes da estrutura molecular e modo de interação entre moléculas da resina epóxi e do grafeno. A análise térmica foi realizada para avaliar a resistência térmica do material e determinar a temperatura de transição vítrea do nanocompósito curado. Os resultados dos testes de termogravimetria não indicaram uma alteração significativa na Tg (transição vítrea da matriz polimérica) com a adição da nanocarga. Isso pode estar relacionado à uma cura incompleta da resina e/ou defeitos grafíticos presentes na amostra de grafeno utilizada. Os testes de imersão em célula atlas e ensaios cíclicos mostraram que as adições de grafeno promovem melhorias no revestimento epóxi no que diz respeito à resistência à corrosão, especialmente na concentração de 0,1% em peso. Devido à demanda significativa da indústria por proteção contra corrosão do aço, o entendimento da interação entre o revestimento epóxi e o grafeno como carga é muito relevante no sentido de encontrar propriedades anticorrosivas superiores.

## Palavras-chave

Corrosão; Resina Epóxi; Grafeno; Revestimentos; Nanocompósitos

## Abstract

Barbosa Junior, Mario Nogueira; Bott, Ivani de Souza (Advisor). **Properties of a polymeric anticorrosive coating with graphene as nanofiller**, Rio de Janeiro, 2020. 170p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Functional or smart coatings (organic, inorganic, or hybrid) are materials that can be adapted for many applications where they must be able to perform a well-defined set of functions such as improved their chemical, mechanical, electrical and magnetic properties. One of the objectives of this project was to study the efficiency of nanoadditivated graphene in an anticorrosive epoxy coating. The composites were synthesized by the addition of graphene in a polymeric matrix in the contents of 0.1 and 0.5% (w/w). For the graphene characterization, XRD diffractograms and AFM images were obtained. Characterization techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman were applied to obtain relevant information on the molecular structure and interaction between epoxy resin and graphene molecules. Thermal Analysis was performed to analyze the material thermal resistance and to determine the glass transition temperature of cured nanocomposite. The thermogravimetry results did not indicate a significant change in the glass transition temperature of the polymeric matrix when submitted to the addition of the nanocharge. This may be related to an incomplete curing process of the resin and/or the presence of defects in the graphene sample. Atlas cell immersion tests and cyclic tests results indicate that graphene additions promote improvements to the epoxy coating concerning corrosion resistance, especially at the concentration of 0.1% by weight. Because of the significant demand of industry for steel corrosion protection, the understanding of interaction between epoxy coating and graphene as a filler is very relevant in direction to find out superior anticorrosive properties.

## Keywords

Corrosion; Epoxi resin; Graphene; Coating; Nanocomposite .

## Sumário

1. Introdução	24
2. Objetivos	26
3. Revisão bibliográfica	27
3.1. Corrosão	27
3.1.1. Formas de corrosão	30
3.1.2. Métodos de combate à corrosão	31
3.2. Revestimentos orgânicos - Tintas	31
3.2.1. Classificação das tintas	32
3.2.2. Resina epóxi	34
3.2.3. Resina epóxi Novolac	36
3.2.4. Agentes de cura	38
3.3. Grafeno	39
3.3.1. Obtenção do grafeno	45
3.3.2. Oxidação e redução	47
3.3.3. Óxido de grafeno em suspensão	48
3.4. Nanocompósitos como revestimentos protetores anticorrosivos – “smart coatings”	50
3.4.1. Grafeno como nanocarga em revestimentos protetores	51
4. Materiais e métodos	54



4.1. Materiais	54
4.1.1. Grafeno em suspensão	54
4.1.2. Revestimento	55
4.1.3. Substrato	58
4.2. Métodos	61
4.2.1. Caracterização do óxido de grafeno em solução	61
4.2.1.1. Difração de raios-x (DRX)	61
4.2.1.2. Espectroscopia Raman	61
4.2.1.3. Microscopia de força atômica (AFM)	62
4.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG)	62
4.2.1.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	63
4.2.2. Ensaios termodinâmicos	63
4.2.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)	63
4.2.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	64
4.2.2.3. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)	64
4.2.4. Aplicação do revestimento	65
4.2.5. Ensaios para propriedades mecânicas	66
4.2.5.1. Medida de aderência (Pull-off)	66
4.2.6. Ensaios de corrosão	68
4.2.6.1. Imersão em célula atlas	69
4.2.6.2. Ensaios cíclicos	71
4.2.6.2.1. Ensaio cíclico por intemperismo natural	71
4.2.6.2.2. Ensaio cíclico acelerado	72

	10
5. Resultados	74
5.1. Caracterização do grafeno	74
5.1.1. Difração de Raios-X	74
5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	75
5.1.3. Raman	76
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo	76
5.1.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)	78
5.2. Caracterização da resina epóxi na condição de como recebida	83
5.2.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	83
5.2.2. Raman	85
5.3. Ensaaios de Corrosão	87
5.3.1. Imersão em Célula Atlas	87
5.3.1.1. Revestimento sem adição do solvente GTA-220:	88
5.3.1.2. Revestimentos com adição do solvente GTA-220:	93
5.4. Termogravimetria (TGA)	98
5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	101
5.6. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – Módulo Tan Delta (DMA)	102
5.7. MEV- EDS	103
5.7.1. MEV-EDS no revestimento EP0.1OGL – interface líquido/vapor após imersão em célula atlas à 60°C:	103
5.7.2. MEV-EDS do revestimento EP0.1OGL – região submersa em solução durante teste de imersão em célula atlas à 60°C:	106
5.7.3. MEV-EDS do revestimento EP0.1OGL: Interface metal/polímero	

(aderência) – corte transversal	108
5.8. Ensaio de 672 horas (4 semanas) para os revestimentos sem adição do solvente GTA-220 à temperatura de 40°C:	111
5.9. Resultados curvas DSC e TGA após tratamento de pós cura no forno	116
5.10. Ensaio Cíclico Acelerado	117
5.11. Ensaio cíclico por intemperismo natural	136
5.13. Dureza	142
5.14. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – Módulo de Perda (DMA)	143
6. Discussão	144
6.1. Caracterização do Grafeno em Suspensão	144
6.2. Caracterização da Resina na condição como Recebida e Adição de Grafeno na matriz polimérica	146
6.3. Imersão em célula atlas na temperatura de 60°C e análises térmicas dos revestimentos.	147
6.4. Análise através de MEV/EDS no revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas na temperatura de 60°C	149
6.5. Teste de imersão em célula atlas na temperatura de 40°C	150
6.6. Procedimento de pós cura na temperatura de 130°C	151
6.7. Ensaio cíclico acelerado e por intemperismo natural	151
6.8. Propriedades Mecânicas dos Revestimentos através dos testes de Pull-off, Dureza e Módulo de Perda (DMA)	152
6.9. Influência da adição de 5% em massa de solvente GTA-220 no revestimento em condição como recebido e nos revestimentos com	

adição de 0.1 e 0.5% de grafeno	154
6.9.1. Imersão em célula atlas na temperatura de 60°C e análises térmicas dos revestimentos	154
6.9.2. Ensaio cíclico Acelerado e por intemperismo natural	155
6.11. Dureza	156
7. Conclusões	158
8. Sugestões para trabalhos futuros	161
9. Referências bibliográficas	162

## Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de Pourbaix do Ferro (Adaptado Gentil, 1994).	28
Figura 2: Esquemático da reação de oxidação do Ferro e da formação de produtos de corrosão (Adaptado Notas de aula Metalurgia e Materiais Poli-USP, Prof. Augusto Neiva).	30
Figura 3: Classificação geral dos tipos de tintas (ANGHINETTI,2012)	33
Figura 4: Estrutura química e propriedades de uma resina epóxi, formação do DGBEA (Adaptado Chemistry and technology of epoxy resins, 1993).	36
Figura 5: Estrutura química de uma resina epóxi Novolac, formação do DGBEF (Adaptado Chemistry and technology of epoxy resins, 1993).	37
Figura 6: Esquemático da hibridização $sp^2$ do carbono (Desenho do autor e adaptação notas de aula de química orgânica fundamental Prof. Karen Farias – Instituto Federal de Educação do Rio Grande do Norte).	39
Figura 7: Estrutura do grafeno (2D), estrutura do grafite (3D), estrutura do nanotubo (1D) e estrutura de um fulereno (AdaptadoAliofkhazraei,2016).	40
Figura 8: Representação do ponto de Dirac onde há o encontro das bandas de valência e de condução de um material (Araujo,2011).	42
Figura 9: (a) Célula unitária da estrutura cristalina do grafeno e (b) representação da primeira Zona de Brillouin (espaço em azul) (Araujo, 2011).	44
Figura 10: Esquemático da produção de grafeno nos mecanismos de síntese bottom up e top down (Edwards, 2013).	46
Figura 11: Diagrama dos procedimentos de oxidação e redução térmica do grafeno (Adaptado Poh,2012).	48
Figura 12: Composição de um material compósito contendo uma fase dispersante de matriz polimérica e uma fase dispersa constituída de uma nanocarga (Hack,2013).	50

Figura 13: Propriedades dos materiais que podem ser desenvolvidas ou melhoradas através da utilização dos revestimentos funcionais inteligentes – “smart coating” (Montemor,2014).	51
Figura 14: Lâmpada OSRAM-Ultravitaluz utilizada para a redução do grafeno.	54
Figura 15: Aparência da amostra de óxido de grafeno reduzido líquido.	55
Figura 16: Componente A da tinta epóxi Novolac formada por Bisfenol F.	57
Figura 17: Componente B da tinta epóxi Novolac – agente de cura à base de poliamina.	57
Figura 18: Aspecto visual do revestimento nas condições de como recebido e após a aplicação de 0.1% e 0.5% de grafeno em massa.	58
Figura 19: Desenho esquemático da placa utilizada no ensaio de imersão em célula atlas com escala em [mm].	59
Figura 20: Desenho esquemático placa utilizada no ensaio cíclico com escala em [mm].	60
Figura 21: Placa com os dollys colados para a realização do teste de Pull-Off.	67
Figura 22: Equipamento PATTI 100 utilizado para o teste de pull-off.	68
Figura 23: Esquemático do equipamento de imersão em célula atlas.	70
Figura 24: Rack com angulação de 45° onde as placas para ensaio cíclico natural ficam fixadas.	71
Figura 25: DRX da amostra de grafeno em suspensão.	75
Figura 26: FTIR da amostra de grafeno líquido.	76
Figura 27: Raman da amostra de grafeno líquido.	77
Figura 28: Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo da amostra de grafeno.	78
Figura 29: Microscopia de Força Atômica em 3D realizada na amostra de grafeno líquido.	79
Figura 30: Visualização da espessura das folhas de grafeno e sobreposição das camadas.	80
Figura 31: Visualização da espessura das camadas das folhas de grafeno.	81

Figura 32: Visualização de sobreposição de folhas de grafeno resultando em uma camada de 4.5 nm.	82
Figura 33: Descrição da interação química entre a estrutura epoxídica e o componente B da resina (poliamina) – reação de cura do polímero.	83
Figura 34: FTIR da resina epóxi novolac.	84
Figura 35: Espectro Raman da resina epóxi novolac (faixa de comprimento de onda: 3500-2400 cm <sup>-1</sup> ).	86
Figura 36: Espectro Raman da resina epóxi novolac (faixa de comprimento de onda: 3300-150 cm <sup>-1</sup> ).	86
Figura 37: Resultado após 168h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).	89
Figura 38: Resultado após 336h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).	90
Figura 39: Resultado após 672h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).	91
Figura 40: Resultado após 1344h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EP0.1OGL (a) e EP0.5OGL (b).	92
Figura 41: Resultado após 168h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCRSOL (a), EP0.1OGLSOL (b) e EP0.5OGLSOL (c).	94
Figura 42: Resultado após 336h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCRSOL (a), EP0.1OGLSOL (b) e EP0.5OGLSOL (c).	95
Figura 43: Resultado após 672h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCRSOL (a), EP0.1OGLSOL (b) e EP0.5OGLSOL (c).	96
Figura 44: Resultado após 1344h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EP0.1OGLSOL (a) e EP0.5OGLSOL (b).	97

Figura 45: Curvas de perda de massa através de TGA dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.	99
Figura 46: Curvas de perda de massa através de TGA dos revestimentos EPCR, EPCR com 5% e 10% de solvente.	100
Figura 47: Curvas de perda de massa através de TGA dos revestimentos EP0.1OGL, EP0.1OGL com 5%, 10% e 20% de solvente.	100
Figura 48: Curvas de perda de massa através de TGA dos revestimentos EP0.5OGL, EP0.5OGL com 5%, 10% e 20% de solvente.	101
Figura 49: Curvas DSC para os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.	102
Figura 50: Curvas de DMA – Módulo tan delta para os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.	103
Figura 51: Aspecto da superfície (a) da região da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h. Detalhe da região da interface obtida por MEV (b), conforme indicado pela seta.	104
Figura 52: Resultados EDS das regiões 1 e 2 (a), 3(b), 4 (c) e 5 (d) da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h.	105
Figura 53: Aspecto da superfície (a) da região abaixo da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h. Detalhe da região da interface obtida por MEV (b), conforme indicado pela seta.	106
Figura 54: Resultados EDS das regiões 1 (a), 2 (b), e 3 (c) da região abaixo da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h.	107
Figura 55: Micrografia por MEV do corte transversal do revestimento EP0.1OGL para visualização da aderência metal/polímero.	109
Figura 56: Identificação dos pontos analisados no corte transversal do sistema substrato/ EP0.1OGL para visualização da aderência metal/polímero.	109



Figura 57: Resultados EDS das regiões 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4(d) da interface metal/polímero (aderência) após imersão em célula atlas durante 1344h	110
Figura 58: Aspecto do revestimento EPCR após 168h no teste de imersão em célula atlas. Observa-se que a formação de bolhas ocorreu por toda a superfície exposta ao teste inclusive acima da interface líquido/vapor.	112
Figura 59: a) Resultado após 168h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 40°C para o revestimento EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).	113
Figura 60: Resultado após 336h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 40°C para o revestimento EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).	114
Figura 61: Resultado após 672h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 40°C para o revestimento EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).	115
Figura 62: Curvas de perda de massa após o procedimento de pós cura das amostras EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.	116
Figura 63: Curvas DSC após o procedimento de pós cura das amostras EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.	117
Figura 64: Condição inicial para realização do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos: EPCR e EPCRSOL (a); EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL (b).	119
Figura 65: Condição inicial para realização do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos: EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL.	120
Figura 66: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EPCR e EPCRSOL após: 2 ciclos (a); 4 ciclos (b).	121
Figura 67: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EPCR e EPCRSOL após: 8 ciclos (a); 10 ciclos (b)	122
Figura 68: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EPCR e EPCRSOL após: 15 ciclos (a); 20 ciclos (b).	123

- Figura 69: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EPCR e EPCRSOL após: 22 ciclos (a) e 25 ciclos (b). 124
- Figura 70: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL após: 2 ciclos (a); 4 ciclos (b). 125
- Figura 71: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL após: 8 ciclos (a); 10 ciclos (b). 126
- Figura 72: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL após: 15 ciclos (a); 20 ciclos (b). 127
- Figura 73: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL após: 22 ciclos (a) e 25 ciclos (b). 128
- Figura 74: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL após: 2 ciclos (a); 4 ciclos (b). 129
- Figura 75: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL após: 8 ciclos (a); 10 ciclos (b). 130
- Figura 76: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL após: 15 ciclos (a); 20 ciclos (b). 131
- Figura 77: Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL após: 22 ciclos (a) e 25 ciclos (b). 132
- Figura 78: Visualização da área com corrosão após ensaio cíclico e banho de Fenol em Diclorometano dos revestimentos: a) EPCR; b) EPCRSOL. 134
- Figura 79: Visualização da área com corrosão após ensaio cíclico e banho de Fenol em Diclorometano dos revestimentos: a) EP0.1OGL; b) EP0.1OGLSOL; c) EP0.5OGL; d) EP0.5OGLSOL. 135

Figura 80: Estado inicial para realização do teste de intemperismo natural dos revestimentos: a) EPCR; b) EPCRSOL.	137
Figura 81: Estado inicial para realização do teste de intemperismo natural dos revestimentos:	138
Figura 82: Resultados ensaio cíclico de intemperismo natural nos revestimentos: a) EPCR; b) EPCRSOL; c) EP0.1OGL; d) EP0.1OGLSOL;	139
Figura 83: Resultados ensaio cíclico de intemperismo natural nos revestimentos: a) EP0.5OGL; b) EP0.5OGLSOL.	140
Figura 84: Esquema para os tipos de falhas que podem ocorrer no teste de pull-off.	141
Figura 85: Curvas de dureza para as amostras EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL coma a adição de 5,10 e 20% de solvente GTA-220.	142
Figura 86: Curvas de DMA – Módulo de perda para os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.	143
Figura 87: Defeitos estruturais do grafeno originários da sua fabricação. a) vacância simples; b) Vacância dupla; c) Stone-wales; d) Vacâncias múltiplas (Adaptado Li et al, 2018).	144
Figura 88: Esquemático dos caminhos potenciais para a absorção de água de acordo com o alinhamento/orientação das partículas e a formação de interface com a matriz polimérica (Adaptado Wang et al, 2018).	145
Figura 89: Esquemático das possíveis interações entre a matriz polimérica e o grafeno: a) matriz polimérica sem nanocargas e com as ligações cruzadas completas; b) má interação entre a matriz polimérica e o grafeno por conta de ligações cruzadas incompletas; c) apesar da presença de ligações cruzadas completas, não houve interação entre o grafeno e a matriz polimérica; d) boa interação entre a matriz polimérica e a nanocarga de grafeno e as ligações cruzadas da resina epóxi estão completas (Adaptado Putz et al, 2008).	149
Figura 90: Gráfico demonstrando a porcentagem de área com corrosão após ensaio cíclico dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.	152

Figura 91: Gráfico demonstrando a porcentagem de área com corrosão após ensaio cíclico dos revestimentos EPCRSOL, EP0.1OGLSOL e EP0.5OGLSOL.

155

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Condições e nomenclaturas utilizadas para a identificação dos revestimentos durante os testes.	56
Tabela 2: Composição química do aço SAE 1020.	58
Tabela 3: Sequência e descrição do processo de mistura dos componentes da tinta para aplicação no substrato.	66
Tabela 4: Condições do teste de imersão em célula atlas.	70
Tabela 5: Condições dos testes de ensaio cíclico.	72
Tabela 6: Bandas resultantes dos grupos funcionais provenientes do teste FTIR da resina epóxi.	85
Tabela 7: Bandas resultantes dos grupos funcionais provenientes do teste Raman da resina epóxi.	87
Tabela 8: Principais elementos químicos presentes nas regiões 1,2,3,4 e 5 da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h.	104
Tabela 9: Principais elementos químicos presentes nas regiões 1,2, e 3 da região abaixo da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h.	108
Tabela 10: Principais elementos químicos presentes nas regiões 1,2,3 e 4 da interface metal/polímero do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344h.	111
Tabela 11: Identificação das condições de mistura da resina com grafeno para fabricação dos revestimentos para a realização do ensaio cíclico acelerado.	118
Tabela 12: Área que sofreu corrosão (em %) dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.	135
Tabela 13: Área que sofreu corrosão (em %) dos revestimentos EPCRSOL, EP0.1OGLSOL e EP0.5OGLSOL.	135
Tabela 14: Resultados pull-off nas placas EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.	141

Tabela 15: Módulos de perda e temperaturas de transição vítrea dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL obtidos através do teste de DMA.	153
Tabela 16: Apontamento de melhor desempenho entre os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL em cada teste de corrosão realizado.	160

“A mente avança até o ponto onde pode chegar, mas depois passa para uma dimensão superior, sem saber como lá chegou. Todas as grandes descobertas realizaram esse salto.”

Albert Einstein

## 1. Introdução

Uma busca constante pela maximização de desempenho de produtos na engenharia fez com que um novo conceito de materiais surgisse – os “smart materials” ou materiais inteligentes. Materiais inteligentes podem ser considerados materiais multifuncionais que são capazes de reagir diante de um estímulo externo como umidade, campos elétricos ou magnéticos, luz, temperatura, pH ou compostos químicos. Materiais multifuncionais são os materiais que executam várias funções em um sistema devido suas propriedades específicas, como por exemplo alta resistência mecânica. Podem ser modificados em nanoescala para se obter melhores propriedades como absorção de energia, autocura, entre outras.

Na indústria de revestimentos protetores anticorrosivos, esses materiais são chamados de revestimentos funcionais ou inteligentes (“smart coatings”). A utilização de revestimentos protetores em aços carbono é uma das principais técnicas para a prevenção do fenômeno da corrosão. Esses revestimentos podem ser orgânicos (tintas, resinas ou polímeros, etc); inorgânicos (cimento, esmalte, entre outros) e metálicos e podem empregar nanomateriais como a carga a ser adicionada à matriz polimérica.

No presente trabalho, o revestimento orgânico estudado foi uma tinta constituída por uma base de resina epóxi Novolac do tipo II, porém, sem adição de pigmentos e cargas. As resinas epóxi são uma das mais comercializadas na indústria em geral e se destacam pela sua resistência térmica, química, compatibilidade com grande número de materiais, boa adesão, entre outros.

Os nanomateriais são materiais de escala nanométrica com alta relação numérica entre área e volume, tornando-os mais eficientes em comparação com outros materiais de dimensões superiores. A estrutura dos nanomateriais pode ser configurada como unidimensional (nanotubo), bidimensional (grafeno) e tridimensional (nanopartículas de metal). Sendo uma das nanopartículas que podem ser empregadas na matriz polimérica, o grafeno tem como função,



modificar as propriedades de barreira e aumentar a resistência química e térmica desses polímeros.

O objetivo principal deste projeto foi avaliar a influência da adição de nanopartículas de grafeno em uma resina epóxi Novolac a fim de maximizar sua ação como revestimento protetor anticorrosivo. Para isso, foram realizados testes de caracterização da matriz polimérica e do grafeno; estudo de termogravimetria dos nanocompósitos seguidos de testes de corrosão de imersão em célula atlas e ensaios cíclicos acelerados e de intemperismo natural.

## 2. Objetivos

- Caracterização físico-química das folhas de grafeno em solução através dos testes DRX, Raman, FTIR, AFM e MEV/FEG;
- Caracterização físico-química do revestimento na condição de como recebido (sem adição de nanopartículas) e dos nanocompósitos curados, aditivados com grafeno nas concentrações de 0.1% e 0.5% em peso através dos testes FTIR e Raman;
- Estudo por termogravimetria do revestimento na condição como recebido (sem adição de nanopartículas) e dos nanocompósitos curados, aditivados com grafeno nas concentrações de 0.1% e 0.5% através dos testes TGA, DSC e DMA;
- Realizar testes de corrosão (célula-atlas e ensaios cíclicos) para o estudo da influência das partículas de grafeno, adicionadas à uma matriz polimérica, como método anticorrosivo.

### 3. Revisão bibliográfica

#### 3.1. Corrosão

O fenômeno da corrosão é definido como a deterioração de um material metálico por ação física, química ou eletroquímica do meio em que se encontra aliado ou não à esforços mecânicos. Diversas atividades industriais são afetadas, podendo citar, por exemplo, as indústrias químicas e petrolíferas além de meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário; sistemas de telecomunicações e até mesmo em biomateriais metálicos aplicados em odontologia (restaurações dentárias) e medicina (próteses ortopédicas) [1].

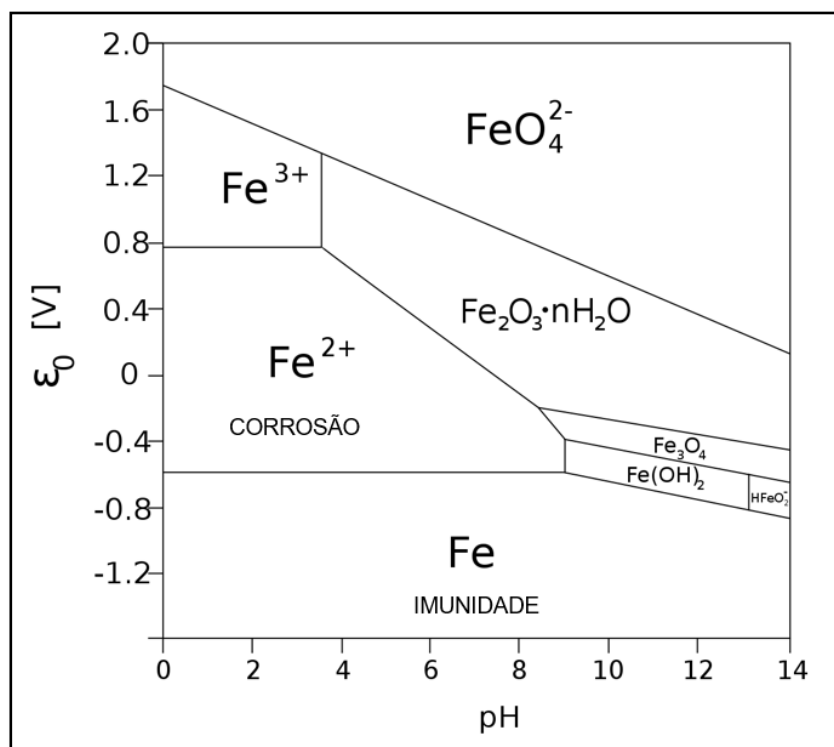
Industrialmente, o aço carbono é o mais utilizado entre os materiais metálicos e conseqüentemente o que mais sofre com o processo de corrosão. Cerca de metade das falhas metálicas ocorridas tem sido atribuída ao fenômeno de corrosão incentivando a busca de novas soluções para redução da corrosão [2].

A degradação dos materiais metálicos por corrosão é um problema para a indústria devido às paradas de produção forçadas, e como consequência perda ou desperdício de fontes e recursos valiosos, perda ou contaminação de produtos, menor eficiência nos processos industriais, e custos em manutenção de processo. Estima-se que o custo da corrosão global seja em torno de 3% do PIB doméstico (cerca de \$ 2.5 trilhões) [3]. Implementações de práticas para prevenir corrosão poderiam resultar em uma economia entre 15 a 35% do custo anual em danos materiais o que justifica financeiramente estudos sobre metodologias na prevenção da corrosão.

O controle do processo de corrosão demanda a compreensão do mecanismo da corrosão o qual depende dos materiais utilizados. Os materiais, individualmente, podem ser resistentes à corrosão, no entanto, quando são parte de um sistema de proteção, como um revestimento aplicado sobre uma placa metálica, se faz necessário testar o sistema de modo a compreender os

mecanismos envolvidos. Os métodos de proteção anticorrosiva, de maneira em geral, envolvem a passivação ou a polarização do material metálico através do uso de um revestimento, inibidores de corrosão, técnicas de modificação do meio e proteção catódica e anódica [4].

Os diagramas de pH ou Pourbaix (Figura 1) são uma maneira conveniente de resumir muitos dados termodinâmicos e fornecer um meio útil de visualização do comportamento termodinâmico de um metal dadas às condições ambientais na qual este material está exposto e mapear a ocorrência da corrosão, imunidade e passividade do material. As condições de temperatura e pressão estabelecidas para essas representações gráficas são 25°C e 1 atm, respectivamente [1].



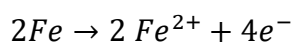
**Figura 1:** Diagrama de Pourbaix do Ferro (Adaptado Gentil, 1994).

A região de imunidade ocorre onde se encontra o elemento Fe, a região de corrosão onde se encontram os íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{FeO}_2\text{H}^-$  e a região de passivação onde se encontram os produtos insolúveis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [5].

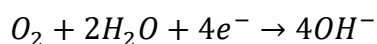
A severidade da corrosão atmosférica tende a variar significativamente entre diversos locais como: ambientes rurais, urbanos, industriais, marinhos ou combinações destes ambientes, os quais podem ser descritos de forma

generalista da seguinte forma: no ambiente rural o tipo de atmosfera é geralmente o menos corrosivo e normalmente não possui poluentes químicos mas contém particulados orgânicos e inorgânicos; Já no ambiente urbano é semelhante ao tipo rural porém com contaminantes adicionais como  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  a partir de emissões de veículos automotores e combustíveis; No ambiente industrial, estas atmosferas estão associadas à instalações de processamento e podem conter concentrações de dióxido de enxofre, cloretos, fosfatos e nitratos; No ambiente marinho, a atmosfera é altamente corrosiva e possui variáveis de controle com a direção e velocidade dos ventos e distância à costa. A corrosão nesses ambientes pode ser classificada como, corrosão atmosférica úmida e corrosão atmosférica molhada. Na corrosão atmosférica úmida, o valor de umidade relativa é menor que 100% e há a formação de um filme de eletrólito, depositado na superfície metálica. Neste caso, a velocidade de corrosão é dependente da umidade relativa, poluentes atmosféricos, gases, temperatura, tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica. No caso da corrosão atmosférica molhada a umidade relativa está próxima de 100% e ocorre condensação na superfície metálica deixando-a molhada com o eletrólito como por exemplo a chuva e a névoa salina [6].

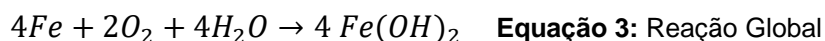
Na presença de eletrólitos de película fina, a corrosão atmosférica equilibrando reações anódicas e catódicas onde a oxidação anódica (Equação 1) é uma reação que envolve a dissolução do metal enquanto a reação catódica é a redução de oxigênio (Equação 2).



**Equação 1:** Reação Anódica (oxidação do Ferro).

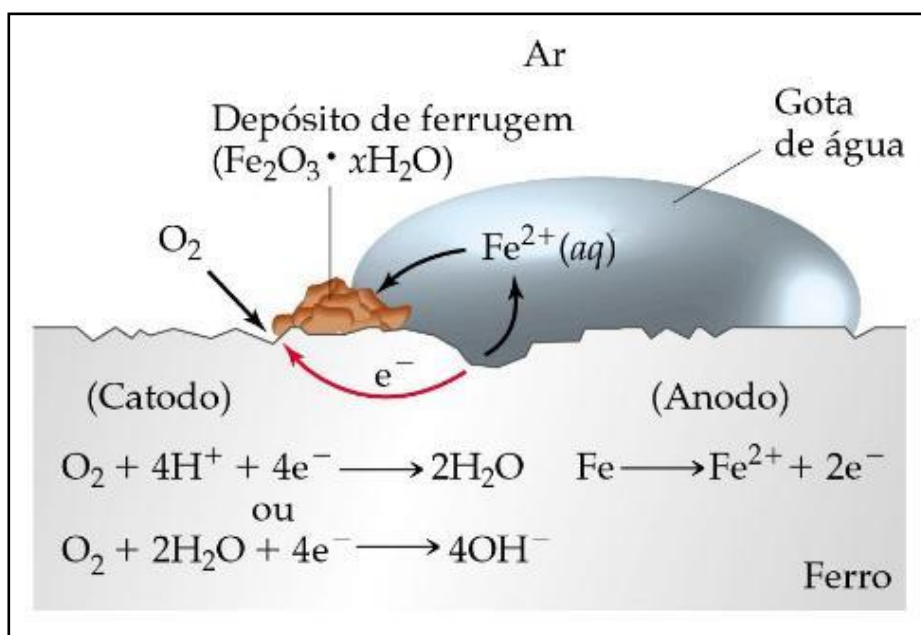


**Equação 2:** Reação Catódica (Redução do Oxigênio).



**Equação 3:** Reação Global

A Figura 2 mostra a reação de oxidação do Ferro, que é termodinamicamente instável na presença de água (presente na atmosfera como umidade do ar) e oxigênio, formando o produto de corrosão chamado de ferrugem (Equação 3) [5].



**Figura 2:** Esquemático da reação de oxidação do Ferro e da formação de produtos de corrosão (Adaptado Notas de aula Metalurgia e Materiais Poli-USP, Prof. Augusto Neiva).

### 3.1.1. Formas de corrosão

As formas de corrosão podem ser apresentadas de acordo com a aparência e/ou forma de ataque e auxiliam a esclarecer o mecanismo do processo de corrosão, assim como as medidas adequadas a serem tomadas para a proteção. Dentre os diferentes tipos de corrosão podemos destacar:

- Uniforme: A corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura;
- Por placas: A corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão;
- Alveolar: Se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações com fundo arredondado e profundidade menor que seu diâmetro;
- Puntiforme ou por pite: Se processa em pontos ou pequenas áreas na superfície metálica apresentando um fundo em formato de cones onde a profundidade é maior que seu diâmetro.
- Filiforme: Se processa sob a forma de filamentos finos e não profundos. Ocorre preferencialmente em superfícies metálicas revestidas por tintas;

- Esfoliação: Se processa paralelamente à superfície metálica;

### **3.1.2. Métodos de combate à corrosão**

A metodologia de redução da taxa de corrosão de materiais metálicos podem ser divididas entre: Modificação do processo em que se tem a alteração do projeto da estrutura, das condições de superfície ou aplicação de uma proteção catódica; Modificação do meio corrosivo purificando ou diminuindo a umidade do ar, deaeração da água ou utilização de solução neutra ou adição de inibidores de corrosão; Modificação do metal onde o mesmo passará por processos para aumentar sua pureza podendo ser realizado através da adição de elementos de liga e tratamentos térmicos; Revestimentos protetores com a utilização de revestimentos orgânicos (tintas, resinas ou polímeros, etc); inorgânicos (cimento, esmalte, entre outros); metálicos e revestimentos protetores temporários [7].

Esta dissertação estudou um revestimento orgânico (tinta à base de resina epóxi) como método de proteção anticorrosiva, com a adição de nanopartículas carbonosas, aplicadas à uma superfície metálica. Nos capítulos que seguem, serão descritos os tipos de tinta, sua classificação, assim como a adição da nanopartícula de grafeno aos revestimentos. Assim como a descrição do grafeno desde sua oxidação, redução e caracterização.

## **3.2. Revestimentos orgânicos - Tintas**

Segundo a norma ABNT NBR 15156, a tinta é definida como um produto que pode estar na forma líquida, pastosa ou em pó. Possui a propriedade de formar películas após a secagem ou cura, e quimicamente é composto por uma mistura de resinas, pigmentos, solventes, cargas e aditivos [8] [9].

De um modo geral, os pigmentos são dispersos em um aglomerado líquido chamado veículo o qual é o responsável pelo processo de cura no qual um filme opaco e aderente ao substrato é formado. Os pigmentos são substâncias

insolúveis e que podem ser classificadas em orgânicas e inorgânicos. Os pigmentos orgânicos possuem a finalidade de conferir cor e opacidade, apresentam baixa solubilidade, alto brilho pouca resistência química e à ação de raios ultravioleta. Já os inorgânicos podem ser utilizados juntamente com carga e proteção anticorrosiva apresentando maior densidade em relação aos orgânicos, menor brilho e maior resistência química [9].

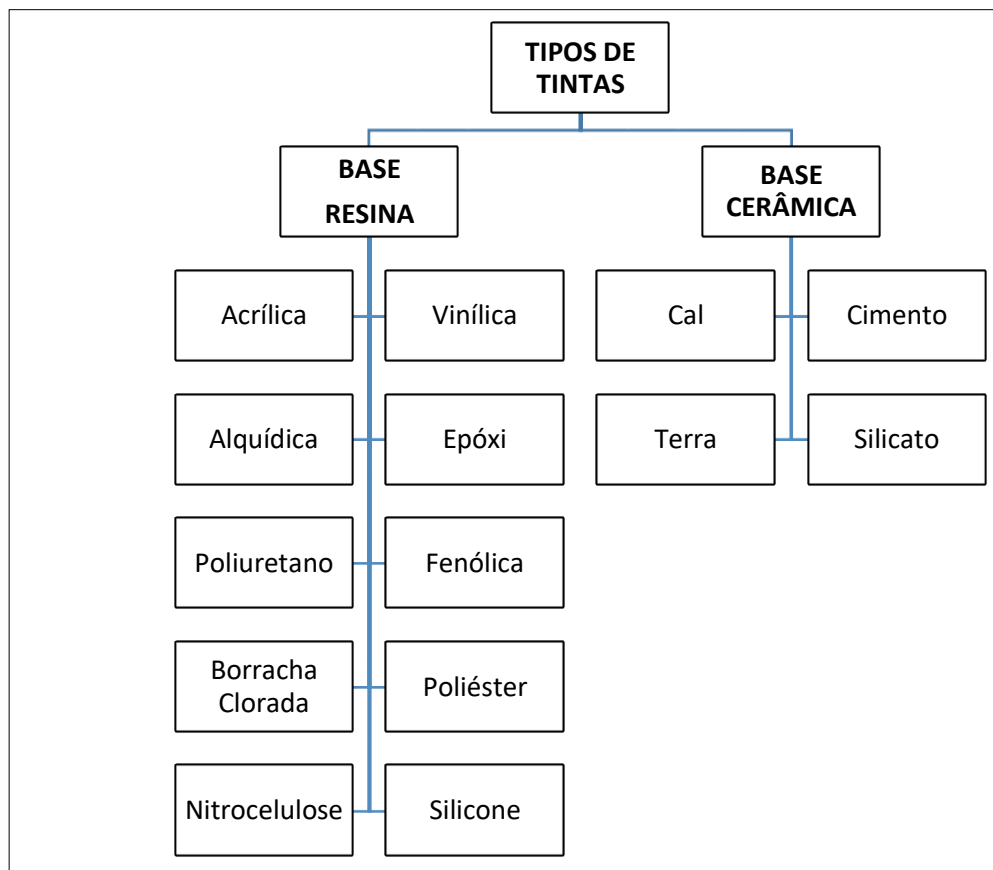
O veículo é um constituinte fundamental da tinta sendo composto por resina e solvente, e se divide em duas classificações: veículo volátil e não volátil. O solvente é o componente volátil da tinta, facilitando a aplicação e evaporando durante a mesma ou durante a secagem e não faz parte do filme seco final. A resina, por sua vez, é o componente não volátil e tem a propriedade de ser o ligante das partículas do pigmento, mantendo o mesmo junto ao substrato. A resina deve formar uma película contínua e impermeável que evita o contato entre o substrato e os agentes corrosivos do meio [10].

Aditivos são produtos químicos que envolvem componentes que conferem propriedades às tintas como: aumento da proteção anticorrosiva, bloqueadores dos raios UV, catalisadores de reações, dispersantes e umectantes de pigmentos e cargas, antiespumante entre outros.

### **3.2.1. Classificação das tintas**

A classificação das tintas é realizada de acordo com a base utilizada (resina ou cerâmica). O fluxograma (Figura 3) ilustra a classificação. Esta dissertação de mestrado irá utilizar a base da tinta epóxi NOVOLAC Tipo II, isto é, somente a resina pura, sem pigmentos e sem cargas [11].





**Figura 3:** Classificação geral dos tipos de tintas (ANGHINETTI,2012)

As tintas (base resina ou base cerâmica) também podem ser divididas em: verniz, laca, esmalte e tinta-base de acordo com os constituintes presentes em sua fórmula. O verniz é uma tinta transparente sem pigmento (característica que a difere das outras tintas); A laca é uma tinta opaca, pigmentada ou colorida e seu componente base é um polímero ou uma resina com elevado peso molecular; O esmalte é uma tinta opaca, pigmentada ou colorida e seu componente base é um polímero ou uma resina reativa e com peso molecular relativamente baixo. Durante a evaporação do solvente ocorre uma reação química que reticula o polímero originando uma película infusível; Tinta-base é uma tinta que possui alto teor de pigmentos e é utilizada para proteção contra corrosão pois apresenta uma melhor adesão entre o substrato metálico e a camada de tinta [12].

### 3.2.2. Resina epóxi

Resina é o componente não volátil da tinta e pode ser classificada como termorrígida e termoplástica. As termorrígidas são aquelas que sofrem um processo de polimerização e evaporação dos solventes e as termoplásticas são obtidas exclusivamente pela evaporação do solvente. Em termos de qualidade do filme gerado, como por exemplo, brilho, resistência mecânica e química e durabilidade. As resinas termorrígidas possuem propriedades superiores às termoplásticas, não se fundem, não amolecem e são mais estáveis termicamente [13]. Através das especificações da resina, surgem as classificações que determinam os tipos de tinta presentes hoje no mercado que são: epóxi, poliéster, fenólica, vinílica, poliamida, poliuretana e resina à base de silicone. [14]

A Resina Epóxi apresenta propriedades excelentes ao ser utilizada como matriz de um compósito, em função da boa estabilidade térmica e baixa retração durante a cura. No caso da Resina Poliéster, a cura pode ocorrer à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas e os compósitos fabricados com esta resina possuem boas propriedades químicas e elétricas. Os pontos negativos de sua aplicação residem no fato de gerar um produto inflamável, além de apresentar retração durante a cura. A utilização da Resina Fenólica dá origem a compósitos com excelentes propriedades químicas e elétricas além de ser resistentes à chama. A Resina Éster Vinílica apresenta boa resistência à fadiga, ótima resistência química e tenacidade. Os pontos negativos de sua aplicação como matriz em um compósito são retração durante sua cura e ser um produto inflamável. A Resina Poliamida possui excelentes propriedades térmicas e elétricas quando aplicadas como matriz. Já a Resina Poliuretana apresenta boa resistência química, alta tenacidade e resistência à abrasão. No caso da Resina à base de Silicone as propriedades térmicas e elétricas são excelentes, possuindo boa resistência química, sendo também resistente à chama, à hidrólise e à oxidação, apresentando ausência de toxicidade. Entre os pontos negativos pode ser destacado a necessidade de cura a altas temperaturas o que eleva o tempo de cura do compósito [15].

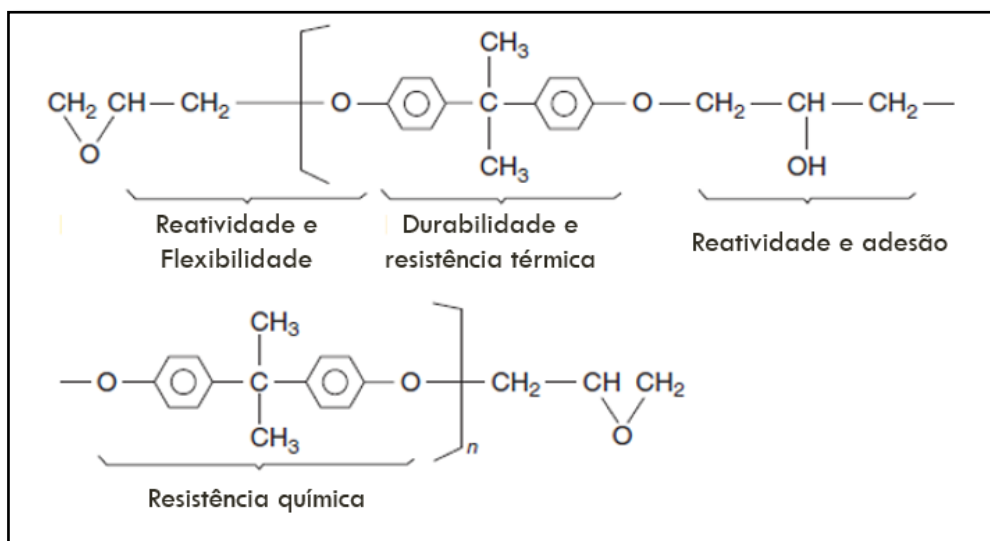
A palavra epóxi vem do grego “EP” (sobre ou entre) e do inglês “OXI”(oxigênio), literalmente o termo significa oxigênio entre carbonos. O termo refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. Resinas epóxi são polímeros caracterizados pela presença de pelo menos dois anéis de três membros conhecidos como epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi [16].

As resinas epóxi são classificadas como termorrígidas de alto desempenho. Estas resinas são comercializadas há quase meio século sendo indiscutivelmente um dos polímeros mais versáteis da indústria [17]. As excelentes propriedades físicas exibidas pelas resinas epóxi incluem: Baixa contração de cura; nenhum volátil emitido na cura; Compatibilidade com um grande número de materiais; Força e durabilidade; Adesão; Resistência química e anticorrosiva; Isolamento elétrico.

Podem curar tanto em temperatura ambiente ou elevada. Podem ser aplicados e curados sob condições adversas incluindo ar livre. Possuem propriedades que podem oferecer grande valor agregado na manufatura de produtos, podendo ser utilizado como reforço em estruturas de concreto danificadas, ligantes em nanocompósitos com reforço com grafite como por exemplo na fabricação de raquetes de tênis, varas de pesca, esquis, snowboards, para citar alguns exemplos [18].

As resinas epóxi transformam-se em um sólido termorrígido a partir estado líquido, sendo a viscosidade um parâmetro dependente da temperatura e que determina os parâmetros de processo. A reação de condensação entre a epicloridrina e o Bisfenol A dá origem a resina mais comum e conhecida como DGEBA - diglicidil éter de bisfenol A (Figura 4). As resinas epóxi mais utilizadas são à base de epicloridrina e bisfenol A, resinas cicloalifáticas, resinas à base de novolacas, resinas à base de bisfenol F, resinas bromadas ou cloradas, e resinas derivadas de fenóis e glicidil éter polinucleares. A reação entre a epicloridrina e o bisfenol A apresenta uma faixa de temperatura entre 50 a 95°C. Essas reações são da hidrólise da epicloridrina com os grupos hidroxila do polímero ou impurezas. As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos por um processo chamado reação de cura pela ação de endurecedores (agentes de cura – Componente B). A reação de cura pode ser realizada tanto à temperatura

ambiente como à altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais utilizados no processo ou das propriedades desejadas do produto final. [19] [20]

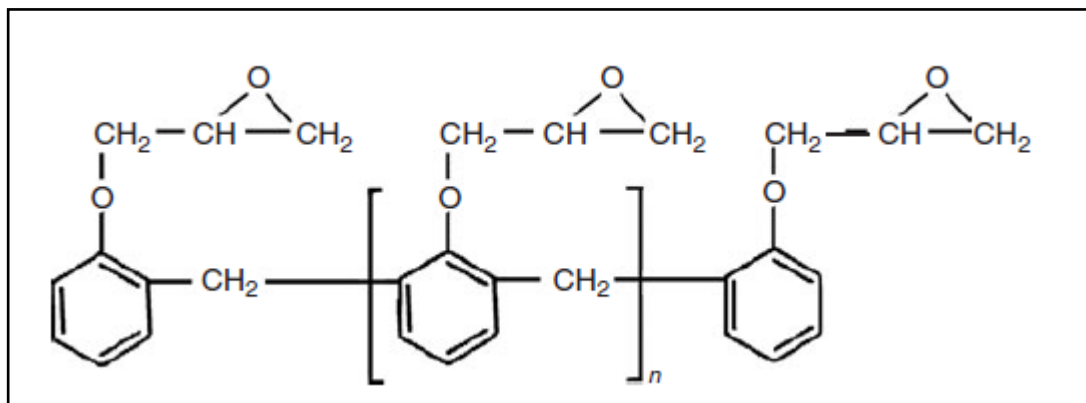


**Figura 4:** Estrutura química e propriedades de uma resina epóxi, formação do DGBEA (Adaptado Chemistry and technology of epoxy resins, 1993).

### 3.2.3. Resina epóxi Novolac

As resinas epóxi à base de bisfenol F (DGEBF) são produzidas por condensação de fenol com formaldeído resultando em uma mistura de isômeros e produtos de condensação de alto peso molecular, baixa viscosidade e alta resistência química e térmica por possuírem um maior número de ligações cruzadas (“cross-link”). Por conta de seu alto custo, são frequentemente misturadas com as resinas epóxi DGEBA. São sintetizadas pela reação de novolacs fenólicos com epiclorigrina da mesma forma que as resinas bisfenol A. Os novolacs epoxídicos são líquidos ou semi-sólidos de alta viscosidade e são misturados com outras resinas epóxi para melhorar as propriedades de manipulação e formulação. Possuem um tempo de cura mais rápido do que as resinas epóxi DGEBA e exotermas mais elevadas. A estabilidade térmica inerente da composição química do fenol formaldeído é preservada, porém por conta da alta densidade de reticulação, são formados polímeros muito rígidos e frágeis quando totalmente curados [21]. A Figura 5 ilustra a estrutura química do DGEBF onde nota-se um maior número de ramificações do que no DGBA

impedindo um empilhamento ordenado dos anéis benzênicos tornando a cadeia mais flexível.



**Figura 5:** Estrutura química de uma resina epóxi Novolac, formação do DGBEF (Adaptado Chemistry and technology of epoxy resins, 1993).

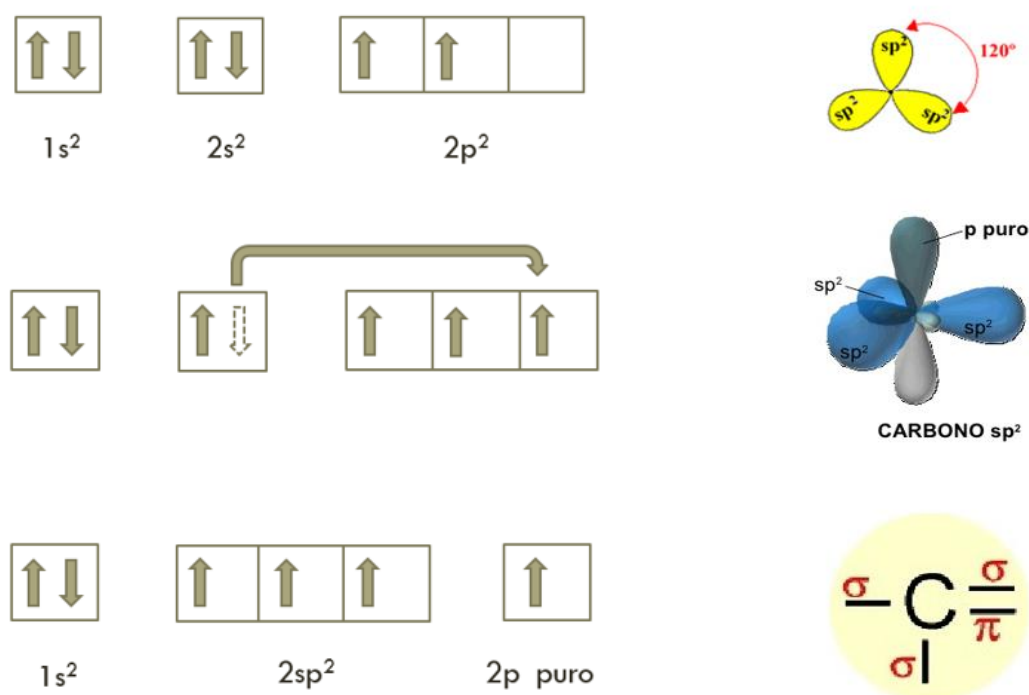
As tintas epóxi Novolac podem ser classificadas em tipo I, II e III: **A Tipo I** é caracterizada por possuir um alto teor de sólidos e baixos teores de compostos orgânicos voláteis, apresenta película com aspecto final liso com o objetivo de redução de atrito. Pode ser utilizada para escoamento em dutos e é apropriada tanto para revestimento interno como externo. Apresenta alta resistência química à solventes orgânicos e produtos derivados do petróleo. A tinta **Tipo II** é isenta de solventes orgânicos voláteis e reforçada com cargas cerâmicas, esse tipo de tinta epóxi Novolac é utilizada para revestimento interno e externo de tanques de armazenamento e de equipamentos onde a resistência química é requisitada. Apresenta uma película final com aspecto liso e semibrilhante. A tinta **Tipo III** é utilizada em equipamentos de processo como separadores de gases operam em temperaturas elevadas (120°C a 150°C) por obter superior impermeabilidade e resistência química em imersão total de líquidos e exposição a gases ou vapores corrosivos. Não oferece riscos de incêndio ou explosão em locais confinados pois não libera solventes voláteis durante sua aplicação [22].

### 3.2.4. Agentes de cura

As tintas geralmente são constituídas de dois componentes A e B. Onde um é o pré-polímero epóxi e o outro o agente de cura (amina, amida ou isocianato), também chamado de catalisador ou endurecedor. Estes catalisadores são de suma importância na reação pois são os catalisadores que dão as resinas epóxis as propriedades que permitem a aplicação das tintas. Existem diferentes agentes de cura, como por exemplo **Poliamida, Poliamina, Poliisocianato, Fenolkamina e Acetimina**. As tintas epóxis curadas com **poliamidas** e **poliaminas** são utilizadas como primer, intermediário ou acabamento na indústria. Sendo as poliamidas utilizadas em plataformas marítimas, áreas portuárias. Já as poliaminas em acabamento de interiores de tanques e tubulações de produtos químicos e solventes. Possui resistência a produtos químicos, ácidos, bases fracas, solventes, combustíveis e lubrificantes e excelente resistência físico-química. Ambas resinas apresentam alta resistência à umidade, imersão em água. As tintas epóxis curadas com **poliisocianato** são muito utilizadas como promotoras de aderência ao aço carbono galvanizado, alumínio, metais não ferrosos e compósitos e/ou poliéster reforçados com fibras de vidro. A resina reage com os isocianetos devido ao seu número elevado de oxidrilas. A fenolkamina é sintetizada a partir da casca da castanha do caju, resina líquida de cor marrom escuro avermelhado, quase preto, viscoso, tendo o Cardanol como o principal composto químico da formulação. As tintas curadas com **fenolkamina** possuem a vantagem de controle do tempo de cura ("pot-life") mesmo a baixas temperaturas (0°C), excelente resistência à umidade durante a cura, apresentam boa resistência química e flexibilidade. O agente de cura **acetimina** proporciona à resina um tempo de cura e resistência similares às aminas alifáticas, mas oferecem maiores tempos de vida útil da mistura e aplicação. Esse agente de cura é indicado para utilização em tintas que serão aplicadas em ambientes com elevada umidade relativa do ar (até mesmo acima de 85%) e superfícies úmidas [23].

### 3.3. Grafeno

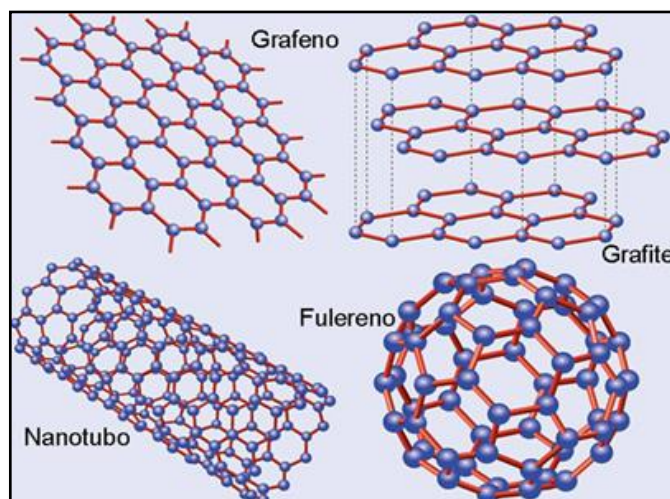
Grafeno (do inglês Graphene) é originário do radical “grafite” (grafite) e pode ser caracterizado como um átomo de folhas bidimensionais (2D) com hibridização do carbono  $sp^2$ . Possui quatro elétrons de valência onde três deles participam de uma ligação sigma ( $\sigma$ ) com seus vizinhos mais próximos. Suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas se devem ao seu quarto elétron de valência que participa de uma ligação  $\pi$  de longo alcance, o que faz com que o grafeno se torne uma área muito visada nas pesquisas do mundo atual [24] [25].



**Figura 6:** Esquemático da hibridização  $sp^2$  do carbono (Desenho do autor e adaptação notas de aula de química orgânica fundamental Prof. Karen Farias – Instituto Federal de Educação do Rio Grande do Norte).

A disposição estrutural de um grafite está em forma de “empilhamento” para que se obtenha um grafite de rede tridimensional (3D); “enrolado” para se obter nanotubos de grafeno (1D) e “embrulhado” para formar Fullerenos (0D) ou no caso do grafeno se observa uma disposição estrutural 2D – Figura 7. Este possui sua conhecida como “honeycomb” (estrutura entrelaçada como favos de mel) e possui hibridização dos carbonos formando uma ligação muito forte –

ligação covalente –  $sp^2$  dando origem às ligações entre os átomos de Carbono com um ângulo de  $120^\circ$  como mostrado na Figura 6. O orbital p que restou em cada carbono, sobrepõe-se com os outros três carbonos vizinhos para formar as bandas com orbitais  $\pi$ , chamadas de banda de valência e as bandas com orbitais  $\pi^*$ , que são os vazios que constituem a banda de condução [26] [27].



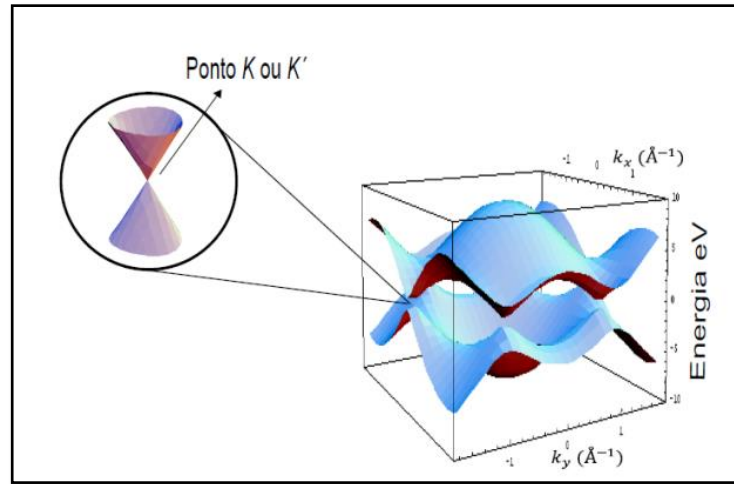
**Figura 7:** Estrutura do grafeno (2D), estrutura do grafite (3D), estrutura do nanotubo (1D) e estrutura de um fulereno (Adaptado Aliofkhazraei, 2016).

A densidade de elétrons em um material condutor ou em um material semiconductor está relacionada à densidade dos estados disponíveis e à probabilidade de que cada um desses estados seja ocupado. Como buracos correspondem a estados vazios na banda de valência, a probabilidade de haver um vazio é igual à probabilidade de que um determinado estado não seja preenchido. A função de densidade de probabilidade Fermi-Dirac fornece a probabilidade de que um nível de energia seja ocupado por férmions que obedecem ao princípio de exclusão de Pauling. Na temperatura de zero absoluto ( $T=0K$ ), os níveis de energia são todos preenchidos até a energia máxima que recebe o nome de nível de Fermi. Em temperaturas mais altas, a transição entre estados completamente preenchidos e estados completamente vazios é gradual e não abrupta [28] [29].



Isto está diretamente relacionado com o fato do grafeno possuir um efeito de campo elétrico ambipolar (que é a mudança da concentração de portadores entre elétrons e vazios pela aplicação de uma tensão) e mobilidade atômica ( $\mu$ ), que sob condições de temperatura ambiente (300K), pode exceder o valor de  $15.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , mesmo com a limitação de espalhamento de impurezas. Esse número pode ser melhorado significativamente e chegar até  $100.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  o que faz com que o grafeno realmente se destaque pois para um semicondutor esse número está próximo de  $77.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Essa mobilidade permanece alta mesmo que a concentração de portadores de carga (elétrons na banda de condução e vazios na banda de valência) seja elevada, o que permite ao elétron um salto da banda de valência para a banda de condução por simples agitação térmica, gerando uma condução elétrica [30].

Considerando haver pouco espalhamento, o que caracteriza um transporte balístico (circulação de elétrons sem resistência ao seu movimento em temperatura ambiente, diferente dos materiais condutores que apresentam tal característica somente em temperaturas criogênicas), o seu tratamento não poderia ser mais realizado pela Equação de Dirac. Portanto, a estrutura eletrônica do grafeno é constituída pela primeira Zona de Brillouin, segunda Zona de Brillouin e as seis pontas provenientes da primeira Zona que são chamados de “Dirac Points” (também referenciados como pontos  $k$ ). Os pontos de Dirac são a transição entre as camadas de valência e as camadas condutoras de um material. A Figura 8 mostra que as bandas de valência e condução se tocam nos pontos de Dirac, que é exatamente onde se passa o nível de Fermi com dois elétrons  $\pi$  por célula unitária que ocupam completamente a banda de valência deixando a banda de condução vazia [31].



**Figura 8:** Representação do ponto de Dirac onde há o encontro das bandas de valência e de condução de um material (Araujo,2011).

Portanto, representa-se uma rede hexagonal de um cristal de grafeno através de duas redes triangulares de pontos não equivalentes sobrepostas com dois átomos na base. A célula unitária possui dois átomos equivalentes A e B e os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  em coordenadas cartesianas descritas abaixo onde  $a$  é aproximadamente 1,42 Å, sendo a última distância entre dois átomos de carbono mais próximos no cristal de grafeno. Os vetores que representam a zona de Brillouin (Figura 9) são representados pelos vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  [32].

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3})$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3})$$

Os pontos de Dirac estão posicionados em:

$$K = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right)$$

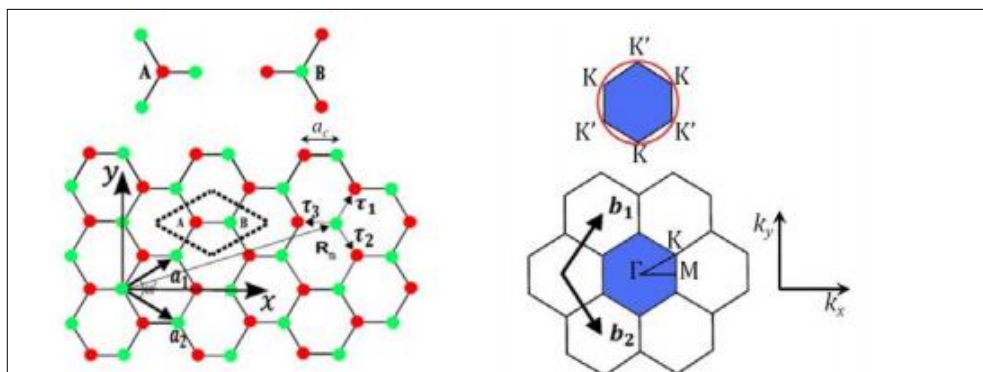
$$K' = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right)$$

No espaço real os três vizinhos mais próximos são dados por:

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3})$$

$$\delta_2 = \frac{a}{2} (1, -)$$

$$\delta_3 = -a (1, 0)$$



**Figura 9:** (a) Célula unitária da estrutura cristalina do grafeno e (b) representação da primeira Zona de Brillouin (espaço em azul) (Araujo, 2011).

Outro fenômeno importante no grafeno é o Efeito Hall Quântico. Em outubro de 1879, o físico americano Edwin Herbert Hall realizou, na Universidade Johns Hopkins, EUA, uma experiência na qual observou que quando uma longa lâmina de ouro (Au), percorrida longitudinalmente por uma corrente  $I$ , é colocada em uma posição normal às linhas de força de um campo magnético  $\vec{B}$  constante, surge, entre as laterais dessa lâmina, uma diferença de potencial  $V_H$ . Essa diferença de potencial foi interpretada como sendo devida ao acúmulo de cargas elétricas de sinais contrários e essa observação realizada por Hall é conhecida até hoje como Efeito Hall Clássico [33].

Um campo magnético muito intenso obriga os elétrons a ocupar bandas de energia (conhecidas como bandas de Landau) separadas por intervalos finitos e que contêm apenas alguns níveis de energia isolados. Desse modo, os elétrons são forçados a se deslocar em um plano paralelo à superfície do semiconductor.

As propriedades que mais se destacam neste tipo de material são: flexibilidade da cadeia de grafeno; alta mobilidade atômica; efeito campo ambipolar e efeito Hall Quântico em temperatura ambiente. Porém, mesmo com todo interesse do meio acadêmico e da indústria assim como experimentos realizados com sucesso, a implementação do grafeno ainda está por ocorrer. Um dos motivos para que isso ocorra é que seu desempenho está relacionado ao número de camadas presentes em cada amostra de grafeno fabricada. Cada grafeno possui uma característica final de amostra, ou seja, ainda não existe um padrão de fabricação para que o produto seja fabricado em lotes. Suas melhores

propriedades são atingidas quando sua estrutura está disposta em um formato de poucas folhas (*single layer*), com uma espessura nanométrica, sem a presença de camadas empilhadas ou aglomeradas. Outra dificuldade no estudo de materiais grafiticos é que os mesmos são anisotrópicos, ou seja, suas propriedades variam de acordo com as diferentes direções cristalográficas observadas. Portanto, boa parte dos estudos nesse assunto, está direcionada em se obter uma estrutura de grafeno mais próxima de uma só camada, mantendo uma qualidade de sua rede cristalina através das melhores técnicas de esfoliação que serão discutidas mais à frente nesse presente trabalho [8] [34].

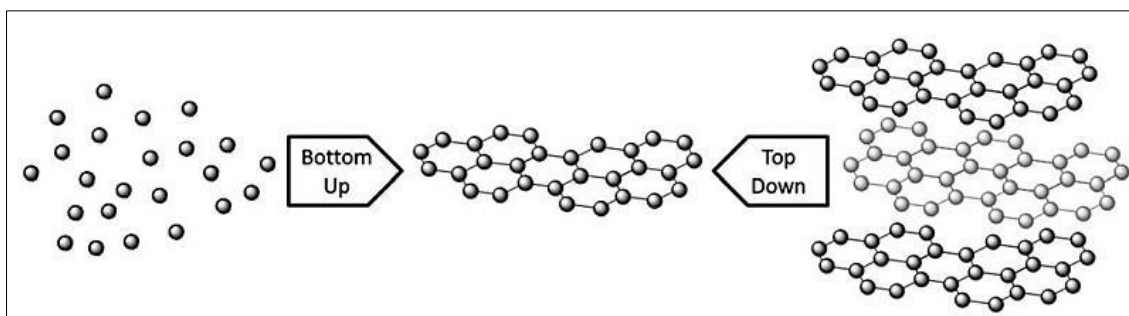
### 3.3.1. Obtenção do grafeno

A obtenção de grafeno pode ser dividida em duas abordagens principais, *top-down* e *bottom-up* (Figura 10). Enquanto os métodos *bottom-up* incluem crescimento epitaxial sobre substratos de SiC e deposição de vapor químico (CVD), os métodos *top-down* incluem esfoliação mecânica e esfoliação por oxidação química seguida por redução dos derivados de grafeno, tais como óxido de grafeno. No método CVD se faz necessidade a utilização substratos, tais como Si, Ni ou Cu, além de necessitar de altas temperaturas e processos de transferência do material para os substratos pretendidos [35] [36].

Os métodos *bottom-up* resultam em grafenos com menor grau de defeitos, porém, não são aplicáveis em nanocompósitos poliméricos, pois requererem grandes quantidades de material. Já os métodos *top-down* possuem baixo custo e elevado rendimento. Todavia, como já comentado neste trabalho, deve-se considerar que o uso de grafeno ainda não está disseminado como se esperava pois a reprodutibilidade e a produção em larga escala, com controle de processo, permanecem desafiando pesquisadores e a indústria [37] [38]. O histórico percorrido até hoje nas técnicas de análise e caracterização das nanofolhas de grafeno foi longo e árduo. No ano de 1999, Ruoff apresentou uma abordagem para o grafite utilizando o Microscópio de Força Atômica (AFM) manipulando pequenas camadas, porém, para aquela época, finas camadas eram da ordem de 200 nm.

Kim e seu grupo de estudo da Universidade de Columbia conseguiram melhorar a técnica de visualização do grafeno depositando-o em um substrato de óxido de Silício o que possibilitou a observação de camadas menores, na ordem de 10 nm. Em 2004, na Universidade de Manchester, Geim conseguiu pela primeira vez, isolar uma folha de grafeno (single layer) com o método que consiste em remover finas camadas de grafite utilizando uma fita adesiva tecnicamente conhecido como microesfoliação mecânica. Esta técnica apresenta resultados satisfatórios, pois fornecem, na maior parte das vezes, amostras de alta qualidade. Porém, se manipulada de forma incorreta, pode apresentar baixo rendimento por conta da contaminação da amostra de grafeno pela cola presente na fabricação da fita. Este trabalho é reconhecido até hoje como um marco na caracterização de grafeno e estabeleceu que a espessura das folhas de grafeno deve ser em torno de 2nm [24] [26] [25].

A técnica mais utilizada até os dias atuais para se obter uma monocamada de grafeno foi descrita por Hummers [39] e possui alto rendimento e baixo custo comparada às outras. O material base grafite em pó é oxidado e subsequentemente reduzido a óxido de grafeno por ação química e influência térmica ou de radiação ultravioleta.

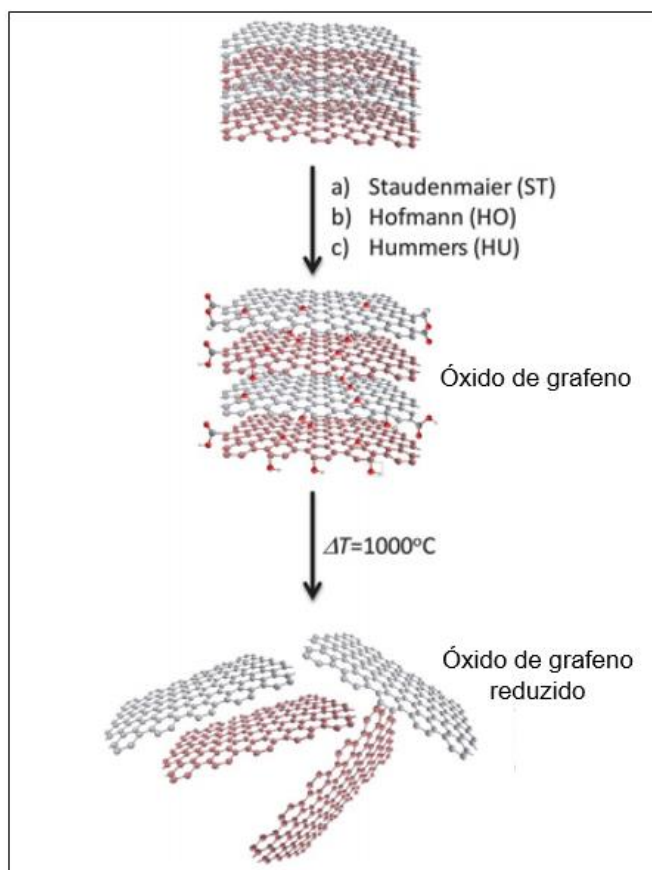


**Figura 10:** Esquemático da produção de grafeno nos mecanismos de síntese bottom up e top down (Edwards, 2013).

### 3.3.2. Oxidação e redução

Existem três métodos principais de oxidação do grafite para a obtenção do grafeno oxidado. O primeiro método é o de Staudenmaier envolvendo ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado e cloreto de potássio ( $\text{KClO}_3$ ), o segundo método é o de Hofmann envolvendo ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado e  $\text{KClO}_3$ , por último o método de Hummers que utiliza ácido sulfúrico concentrado em vez de ácido nítrico,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{KMnO}_4$  (Figura 11) [40].

Poh e seus colaboradores [41] compararam as propriedades e o desempenho eletroquímico dos grafenos reduzidos termicamente a partir de óxido de grafite. Os três métodos diferem na escolha de oxidação, porém todos impõe posteriormente um choque térmico a  $1000^\circ\text{C}$ . Os óxidos de grafeno reduzidos exibiram propriedades finais similares, exceto o realizado pelo método de Hummers, que apresenta uma maior taxa de transferência de elétrons e a presença de nitrogênio. Outra importante observação foi uma maior resposta eletroquímica quando da utilização de  $\text{KMnO}_4$  para a oxidação do grafite. Esses resultados mostram claramente que o tipo de método de oxidação utilizado influencia profundamente nas propriedades eletroquímicas do óxido de grafeno reduzido resultante.



**Figura 11:** Diagrama dos procedimentos de oxidação e redução térmica do grafeno (Adaptado Poh,2012).

### 3.3.3. Óxido de grafeno em suspensão

O óxido de grafeno possui um denso grupo funcional de oxigênio em seu plano basal apresentando uma alta estabilidade quando em solução aquosa podendo formar assim o óxido de grafeno líquido (OGL). O OGL proporcionou um novo patamar de utilização, desenvolvimento e aplicação de técnicas em produtos nanotecnológicos (dispositivos de exibição para comutação de birrefringência óptica, aramidas extremamente fortes, termografia para a medição de temperaturas superficiais por variação cromática, entre outras aplicações) em função da facilidade de controle de alinhamento em escala molecular e pela estabilidade termodinâmica [42] [43] [44].



O alinhamento parcial das partículas dentro da solução aumenta significativamente a entropia total do sistema por conta do arranjo das partículas que estão com sua liberdade translacional retida. Com essa perda de orientação e acima de uma concentração crítica, as partículas tendem a se orientar paralelamente umas às outras, maximizando a entropia e favorecendo uma ordenação nemática (as moléculas estão orientadas paralelamente entre si) em concentrações tão baixas quanto 0,05% em massa de óxido de grafeno em solução. Esse tipo de alinhamento faz com que o material apresente propriedades mecânicas e de transporte de elétrons diferenciado em comparação aos sem alinhamento [45] [34] [43].

O valor empírico desta concentração crítica de partículas foi deduzido da teoria de Onsagers com o seguinte equacionamento:

$$\Phi = \frac{4T}{W}$$

**Equação 4:** Concentração crítica de cristais líquidos.

Onde:  $\Phi$  é a fração volumétrica; T e W denotam a espessura e o diâmetro das partículas coloidais.

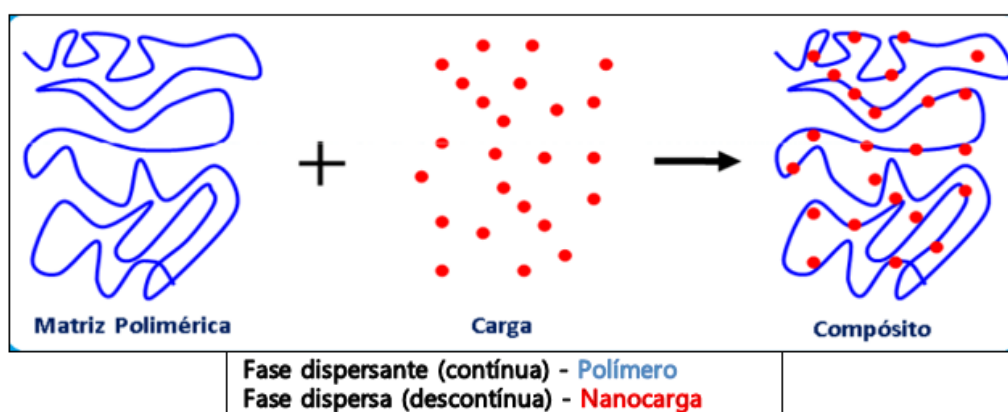
A estabilidade das soluções é equilibrada por duas interações: fortes forças eletrostáticas repulsivas de longo alcance e forças mais fracas de atração entre as partículas. Segundo Narayan et al [46], estudos mostram a existência de gelificação no estado sólido (“solid-like”) devido à variação das concentrações de sais na solução, onde para concentrações baixas de sais, as forças dominantes são repulsivas, portanto, a viscosidade do fluido é aumentada e o sistema em solução passa a se comportar como um sistema sólido (“solid-like”). Quando o limite de solubilidade do sal é atingido na solução (excesso de sal), há uma diminuição da viscosidade da solução pois agora as forças de Van der Waals dominam a dispersão do fluido deixando-o com a consistência de gel [47] [48].

A dispersão das partículas também depende do pH da solução. Logo, para valores de pH de 6 a 9 há um domínio nemático com partículas com o comportamento semelhante ao de emulsões óleo-água. Nesse caso, o pH do

óxido de grafeno em solução (OGL) torna-se maior que o dos grupos carboxílicos do OG e a densidade de superfície é aumentada gerando uma interação de depleção que segrega as folhas de OG dentro da fase nemática. Mas, apesar de se comprovar que a utilização de sais e ácidos auxilia na esfoliação e espalhamento das partículas de óxido de grafeno na solução, deve-se ficar atento na utilização dos mesmos no procedimento de síntese pois estes acompanham impurezas iônicas que podem deteriorar as interações eletrostáticas e causar a aglomeração de partículas de OG quando do pH é ácido [49] [50] [51].

### 3.4. Nanocompósitos como revestimentos protetores anticorrosivos – “smart coatings”

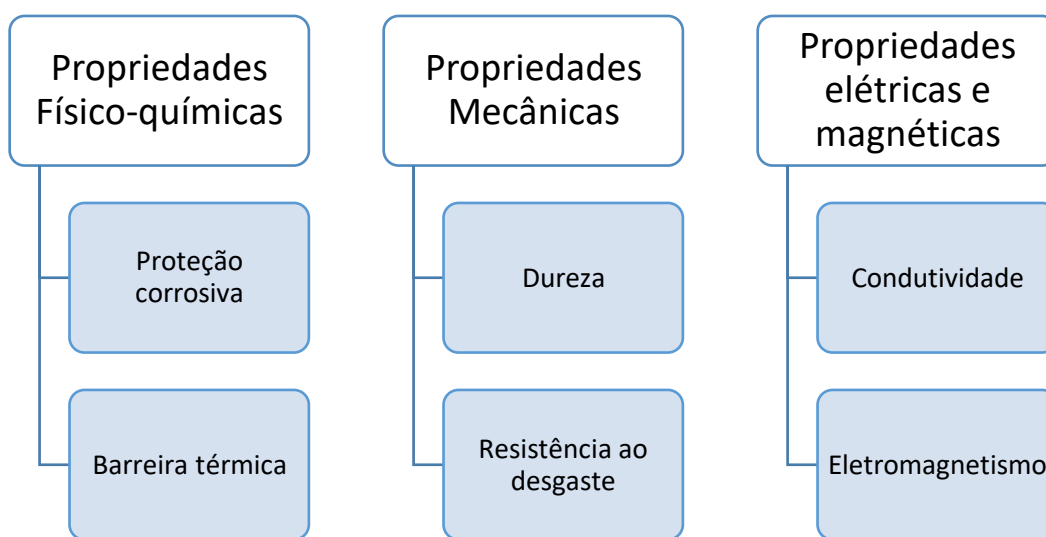
Um material compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que possui propriedades de ambas as fases que o compõe, obtendo assim, uma melhor combinação de propriedades. No caso do presente trabalho, teremos como matriz do compósito, um material polimérico (resina epóxi) e a fase dispersa é uma nanocarga carbonosa [52].



**Figura 12:** Composição de um material compósito contendo uma fase dispersante de matriz polimérica e uma fase dispersa constituída de uma nanocarga (Hack,2013).

Hoje em dia, os avanços em engenharia de nanotecnologia e nanomateriais permitem uma manipulação da composição dos materiais em um nível de escala molecular, abrindo caminhos para novos materiais funcionais de alta tecnologia. Revestimentos funcionais ou inteligentes – (“smart coating”) podem ser

orgânicos, inorgânicos ou híbridos [53]. São materiais que podem ser adaptados para diversas aplicações nas quais devem executar um conjunto bem definido de funções em função da melhora nas propriedades físico-químicas, mecânicas; elétricas e magnéticas como mostrado na Figura 13. A presença destes materiais no nosso dia a dia, é abrangente seja nos móveis para residências, automóveis, laptops, telefones celulares, painéis para energia solar, dispositivos médicos e ortopédicos, implantes, tintas, satélites, entre outros [54] [55].



**Figura 13:** Propriedades dos materiais que podem ser desenvolvidas ou melhoradas através da utilização dos revestimentos funcionais inteligentes – “smart coating” (Montemor,2014).

#### 3.4.1. Grafeno como nanocarga em revestimentos protetores

O grafeno vem sendo muito utilizado em estudos científicos como nanocarga em compósitos de base polimérica para aumentar a eficiência de revestimentos na ação anti-corrosiva. O grafeno possui uma flexibilidade e pode seguir uma curvatura ou rugosidade da superfície de um substrato. Outras características que podem ser citadas são a estabilidade termodinâmica e a impermeabilidade do plano basal quando este está livre de defeitos [56] [57] [58].

Liu et al [18] chegaram à conclusão que a melhora na performance de revestimentos protetores com base polimérica e com nanocarga carbonosa depende de três fatores: I) das propriedades intrínsecas da nanocarga; II) dispersão da nanocarga; III) das interações químicas entre a matriz polimérica e

a nanocarga. Estas interações necessitam de estudos mais aprofundados, pois ainda não está claro como estas interações ocorrem.

Kyhl et al [59] utilizaram grafeno em finas camadas como proteção anticorrosiva em testes de imersão em célula atlas. O grafeno foi obtido pelo método CVD (deposição de vapor químico) sendo portanto depositado diretamente sobre uma placa de aço comum formando uma película protetora. Essas placas foram mergulhadas em uma solução de NaCl por um tempo de 75 minutos à uma temperatura de 60°C. Em um outro teste realizado nesse mesmo estudo, as placas de aço ficaram expostas em um ambiente controlado com temperatura de 60°C por 75 minutos e em ambiente controlado com temperatura ambiente por 6 meses. O filme de grafeno obteve bons resultados em todos os testes com exceção daquele à temperatura de 60° C em solução salina. Os autores especulam que isso ocorra por conta das ligações entre os átomos de carbono “livres” e os íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>, provocando uma diminuição na proteção anticorrosiva. Essas ligações exigem uma certa energia de reação que não é possível de ser alcançada quando o teste é realizado em temperatura ambiente.

Rajabi et al [60] mostraram curvas de potencial eletroquímico de nanocompósitos de matriz polimérica de resina epóxi com nanocarga de grafeno. Os resultados confirmaram uma melhora na resistência à corrosão quando da adição de grafeno no revestimento sendo a melhor concentração de nanocarga a de 0.25% em peso.

Shuan Liu et al [61] utilizou em seu trabalho uma resina epóxi à base de água. Esse tipo de resina vem ganhando espaço no mercado devido ao aumento de legislação ambiental que restringe o uso de componentes orgânicos voláteis. Para o teste de névoa salina foram utilizadas amostras com aplicação de resina pura e aditivada com 0.5% em peso de grafeno em suspensão aquosa. Essas amostras foram expostas durante 15 e 30 dias e o resultado mostrou que a placa sem adição de grafeno apresentou pites de corrosão após os ensaios que seguiram a ISO 12944-9. Já na placa com adição de 0.5% de grafeno, não houve indícios aparentes de corrosão localizada e nem aparecimento de bolhas após exposição à névoa salina. Portanto, a adição de grafeno melhorou o desempenho da resina epóxi à base de água utilizada como revestimento protetor anticorrosivo

No trabalho de Alhumade et al [62] foram feitas caracterizações de nanocompósitos com adição de 0.1, 0.5 e 1% em massa de grafeno através dos testes de DRX e imagens de MEV/FEG. O teste de DRX mostrou que o grau de cristalização da resina epóxi não se alterou após a adição de grafeno. Através das imagens de MEV/FEG pôde-se visualizar uma boa dispersão para a concentração de 0.1% de grafeno e uma aglomeração para a adição de 0.5%. Também foram realizados testes de análise termogravimétrica – TGA, onde foi possível apontar uma influência da adição de grafeno na estabilidade da resina através de um aumento da TG. Esse aumento é atribuído ao fato de uma forte interação entre a matriz polimérica e o grafeno. Sabe-se que a radiação UV degrada os materiais poliméricos. Imagens obtidas através do MEV reportaram pites de corrosão e rachaduras nas amostras de resina sem adição da nanocarga. Na amostra com adição de 0.1% de grafeno houve rachaduras, porém não ocorreram pites. Quando da adição de 0.5% de grafeno, os pites foram prevenidos e o número de rachaduras diminuiu significativamente, ou seja, o aumento da concentração de grafeno, aumentou a estabilidade e proteção do polímero quando exposto à radiação UV.

Além do estudo sobre corrosão e barreira térmica, pode-se destacar outros trabalhos [63] [64] que investigam e caracterizam as propriedades térmicas e mecânicas dos revestimentos com grafeno. Shiu & Tsai [65], por exemplo, reportam, através de simulação numérica (Dinâmica Molecular), o aumento do módulo de Young, maiores valores de Tg (temperatura de transição vítrea) e menores valores do coeficiente de expansão térmica dos nanocompósitos de grafeno. Para o módulo de Young, primeiramente, foi construído por modelagem a estrutura atômica das folhas de grafeno e posteriormente aplicada uma força para simular uma deformação do material. A Tg foi calculada por modelagem onde a temperatura variou de 200 a 600 K a uma taxa de 20 K por passo.

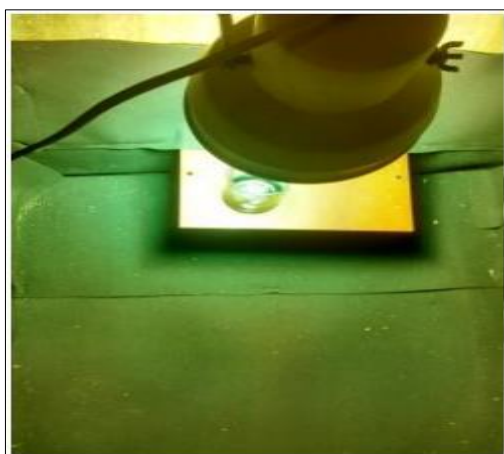
## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Materiais

#### 4.1.1. Grafeno em suspensão

O grafeno utilizado neste trabalho foi produzido pelo Laboratório de Nanotecnologia (LAB N-TECH) da Universidade de Brasília – UNB e foi sintetizado quimicamente por oxidação e redução do grafite comercial micrograf 99503UJ.

O óxido de grafite foi obtido através da esfoliação química do grafite em pó utilizando o método Hummers onde se utilizou 2,3g de grafite, 2,5g de  $\text{NaNO}_3$ , 115ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%), 15g de  $\text{KMnO}_4$  e 110ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50%). A redução do grafeno é obtida por ação direta de radiação ultravioleta (lâmpada OSRAM-Ultravitalux 300W – Figura 14) por 5 horas em ambiente fechado.



**Figura 14:** Lâmpada OSRAM-Ultravitalux utilizada para a redução do grafeno.

A Figura 15 ilustra o aspecto da amostra de óxido de grafeno reduzido líquido utilizado.



**Figura 15:** Aparência da amostra de óxido de grafeno reduzido líquido.

#### 4.1.2. Revestimento

A tinta epóxi Novolac Tipo II fabricada pela Weg Tintas, foi utilizada como a matriz epóxi do compósito. Essa tinta é um primer epóxi bi-componente de alta espessura (400-500 $\mu$ m). A resina utilizada nesse trabalho foi fornecida sem teores de sólidos (sem cargas) e sem pigmentos. O objetivo desta condição foi para que se pudesse estudar, isoladamente, o efeito das nanocargas de grafeno no desempenho do revestimento anti-corrosivo nos testes de corrosão. O componente A (Figura 16) deste revestimento é constituído pelo bisfenol F com formaldeído 1,3-benzenodimetanamina e fenol e o componente B (Figura 17) como agente de cura fabricado com poliamina. A relação da tinta foi de 5,5 componente A por 1 de componente B em massa.

Foi avaliado o efeito de diferentes parâmetros, como por exemplo a influência da adição do solvente e interação do grafeno com adição de solvente. Foram avaliados diferentes valores de percentagens de adição de grafeno. As seguintes condições (Tabela 1) foram avaliadas.

Condição	Descrição	Identificação
I	Placas revestidas com a tinta na condição de como recebida.	EPCR
II	Placas revestidas com a tinta preparada com uma concentração de 5% em massa do solvente comercial GTA 220 da marca International.	EPCRSOL
III	Placas revestidas com a tinta aditivada com 0.1% em massa de óxido de grafeno.	EP0.1OGL
IV	Placas revestidas com a tinta aditivada com 0.1% em massa do óxido de grafeno mais 5% em massa do solvente GTA 220.	EP0.1OGLSOL
V	Placas revestidas com a tinta mais adição de 0.5% em massa de óxido de grafeno.	EP0.5OGL
VI	Placas revestidas com a tinta aditivada com 0.5% em massa de óxido de grafeno mais 5% em massa do solvente GTA 220.	EP0.5OGLSOL

**Tabela 1:** Condições e nomenclaturas utilizadas para a identificação dos revestimentos durante os testes.





**Figura 16:** Componente A da tinta epóxi Novolac formada por Bisfenol F



**Figura 17:** Componente B da tinta epóxi Novolac – agente de cura à base de poliamina.

O solvente adicionado foi o GTA 220 da marca *International* composto por aromáticos sendo a sua proporção em peso predominante de xileno e nafta.

Após a aditivação com 0.1% e 0.5% em massa de nanocarga, o aspecto visual do revestimento (Figura 18), apresentou escurecimento gradual, quando comparada à condição de como recebida.



**Figura 18:** Aspecto visual do revestimento nas condições de como recebido e após a aplicação de 0.1% e 0.5% de grafeno em massa.

#### 4.1.3. Substrato

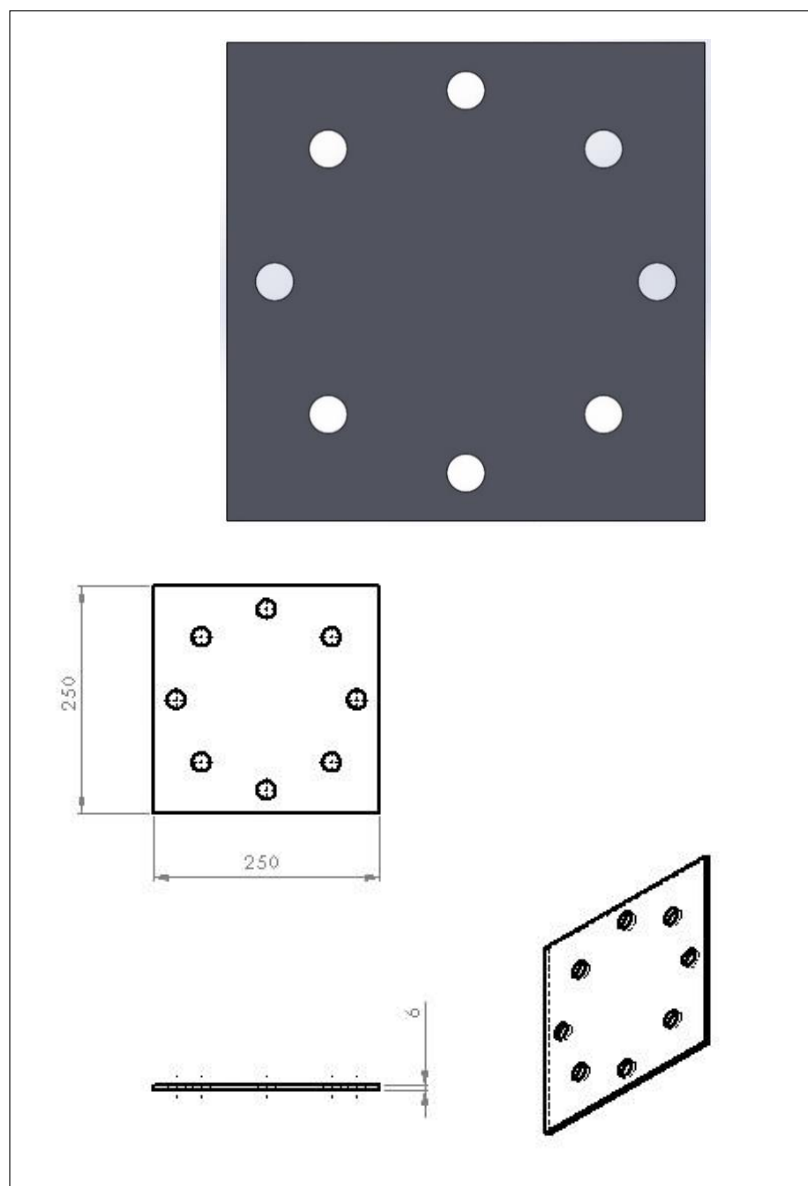
O substrato utilizado para os ensaios de corrosão foi o aço carbono AISI 1020 cuja composição química genérica em percentual está detalhada na tabela XX.

ABNT/SAE/AISI	C	Mn	P máx	S máx	Fe
<b>AÇO 1020</b>	0.18-0.23	0.30-0.60	0.04	0.05	Bal.

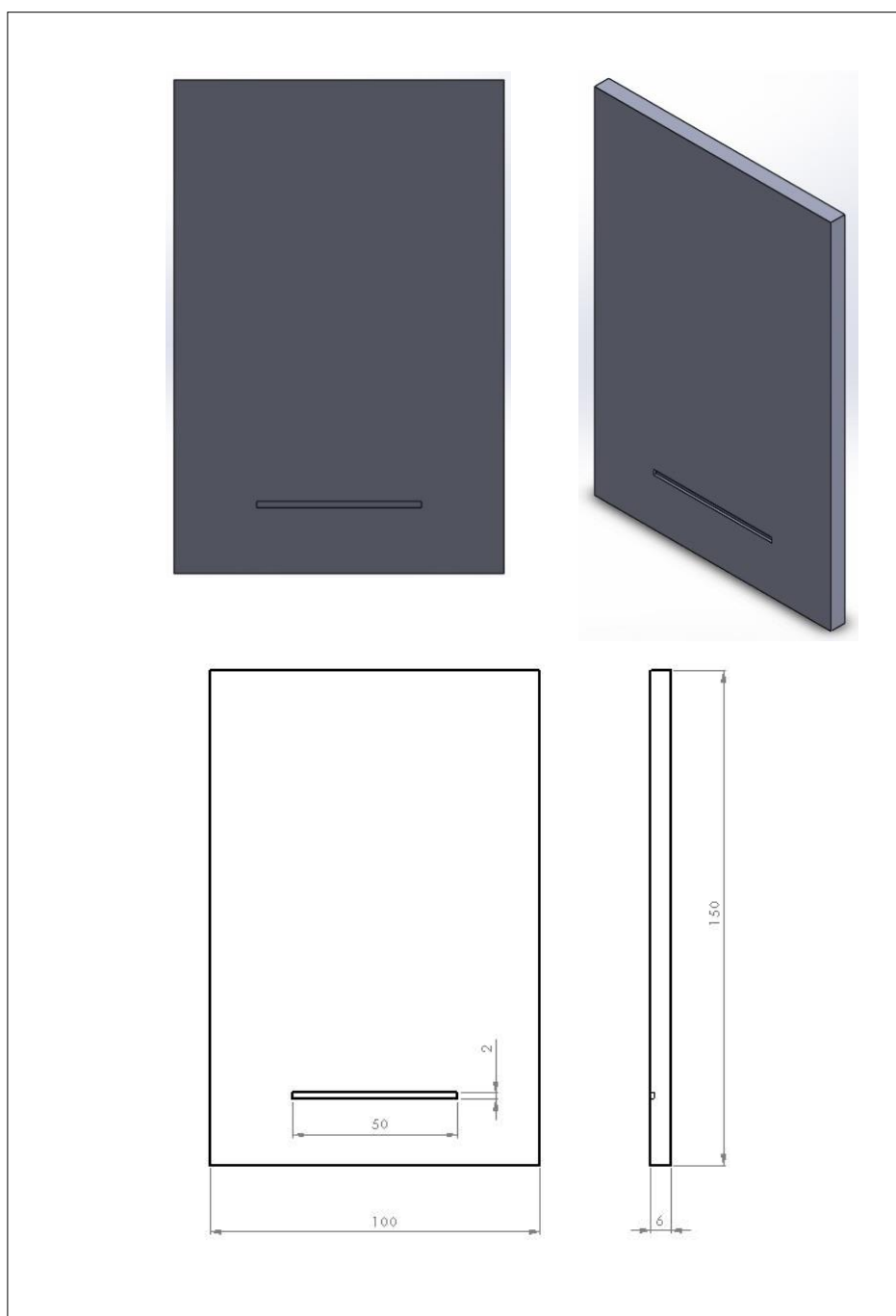
**Tabela 2:** Composição química do aço SAE 1020.

Para os ensaios de corrosão de imersão em célula-atlas, foram utilizadas placas de aço com 25 cm de comprimento, 25 cm de largura e 0,6 cm de espessura (Figura 19). Para os ensaios cíclicos de corrosão foram usinadas placas com dimensões de 15 cm de comprimento, 10 cm de largura e 0,6 cm de

espessura (Figura 20). Para cada placa utilizada no ensaio cíclico, foi inserido um entalhe paralelo à aresta de menor dimensão, com 50 mm de comprimento e 2 mm de largura.



**Figura 19:** Desenho esquemático da placa utilizada no ensaio de imersão em célula atlas com escala em [mm].



**Figura 20:** Desenho esquemático placa utilizada no ensaio cíclico com escala em [mm].

Para todos os testes mencionados utiliza-se apenas uma das faces da placa de aço, com áreas de  $625\text{cm}^2$  para célula-atlas e  $150\text{cm}^2$  para os ensaios cíclicos.

## **4.2. Métodos**

Neste item serão descritas as técnicas e os parâmetros utilizados nos procedimentos experimentais.

### **4.2.1. Caracterização do óxido de grafeno em solução**

#### **4.2.1.1. Difração de raios-x (DRX)**

A técnica de difração por Raios-X mede a distância interplanar de pontos do reticulado cristalino do grafeno.

No caso da amostra líquida, o procedimento é realizado pipetando-se uma gota de grafeno em um substrato metálico seguido de secagem em um pote hermético.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X e análises térmicas da PUC-RIO, em um difratômetro D8-Discover da marca Bruker utilizando um tubo de cobre, com comprimento de onda ( $\text{Cu-}\alpha$ )  $1,54 \text{ \AA}$ , operando a 40kV e 40mA. Foram utilizados porta amostra de safira, ângulo  $2\theta$  com varredura de  $10^\circ$  a  $60^\circ$ , passo de 0.05 em temperatura ambiente.

#### **4.2.1.2. Espectroscopia Raman**

A Espectroscopia Raman é uma técnica, não destrutiva, realizada em função da detecção de luz espalhada inelasticamente pelo material em análise. Esta luz é proveniente da interação de uma radiação monocromática e está ligada às transições vibracionais e rotacionais das moléculas. Esta análise nos

fornece dados detalhados sobre as bandas de energia da amostra [66]. As análises para o grafeno líquido utilizado neste trabalho foram efetuadas no laboratório CAPLH – Central Analítica Pe Leopoldo Hainberguer do Departamento de Química da PUC-Rio em temperatura ambiente em um Microscópio Confocal Raman da marca Horiba, utilizando um laser verde com comprimento de onda de 532 nm como fonte de excitação, o tempo de aquisição das medidas foi de 5s.

#### **4.2.1.3. Microscopia de força atômica (AFM)**

O equipamento utilizado para obter as imagens por AFM foi o modelo Multimode 8 da marca Bruker do Laboratório Nanosurface Chemistry Laboratory da PUC-RIO. O software de análises das imagens foi o Nanoscope\_9 Analyses. Para a análise de topografia, altura e morfologia, as imagens foram capturadas no modo peak force QNM e frequência de ressonância de 79kHz.

A preparação da amostra de grafeno líquido foi realizada utilizando diluição em água destilada em uma proporção 1/100 ml. sendo essa solução posteriormente filtrada em um CHROMAFIL Xtra PTFE-20/25 0.20µm para que somente as partículas de dimensão nano pudessem permanecer. Após esta preparação, a amostra líquida é pipetada em um substrato de Silício para observação no AFM.

#### **4.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG)**

A caracterização morfológica foi realizada por meio de análises de microscopia de varredura com emissão de campo no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da PUC-RIO, o equipamento utilizado foi o Field Emission Scanning Electron Microscope, marca Jeol JSM-6701F, operando a 1kV e 9µA.

Para realização das imagens no FEG, a amostra de grafeno líquido foi depositada diretamente sobre a fita de carbono após secagem por 24 horas.

#### **4.2.1.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho é devida à interação da radiação, no caso IV, com o material que está sendo analisado. Ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e da radiação incidente. Para que uma determinada molécula apresente absorção no infravermelho, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração do momento dipolar. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. Através da análise minuciosa do espectro observado, podemos obter informações relevantes da estrutura molecular e modo de interação entre moléculas do material estudado [67].

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio (4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ ) foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum 400 FT-IR 2000, no Laboratório de Biocombustíveis (LABIO)- Departamento de Química - PUC/Rio. Os espectros foram obtidos com as amostras dos nanocompósitos em estado sólido, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 4 varreduras.

#### **4.2.2. Ensaios termodinâmicos**

##### **4.2.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica pode ser definida como uma técnica analítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa de um material em função da temperatura programada de teste [68]. O equipamento é constituído por uma termobalança que realiza a pesagem contínua da amostra em função do aumento da temperatura. Esta técnica pode ser aplicada para o estudo da decomposição térmica de substâncias inorgânicas além do estudo de corrosão

em metais; velocidade de destilação e evaporação de líquidos e sublimação em sólidos.

Os testes de TGA foram realizados no Laboratório de Difração de Raios-X e análises térmicas utilizando um equipamento STA 6000 do fabricante Perkin Elmer com taxa de aquecimento de 10 °C.

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

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) permite avaliar as variações entálpicas que ocorrem em uma dada substância durante o processo de aquecimento ou resfriamento da mesma. Essa técnica possibilita acompanhar e obter os dados quantitativos de alterações físicas ou químicas das amostras como por exemplo: mudanças de estado físico, transições de fase, reações de desidratação, decomposição e oxi-redução, entre outras [69].

Existem dois tipos de testes de DSC: compensação de potência e fluxo de calor. Na DSC de compensação, a amostra e a referência são aquecidas em compartimentos separados. Já na DSC com fluxo de calor (que foi utilizada no presente trabalho), a amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas, localizadas sobre um disco termoelétrico e aquecidos por uma única fonte de calor [70].

Os testes de DSC foram realizados no Laboratório de Difração de Raios-X e análises térmicas utilizando um equipamento STA 6000 do fabricante Perkin Elmer com taxa de aquecimento de 10 °C.

#### **4.2.2.3. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)**

A técnica DMA, análise térmica dinâmico-mecânica, faz parte da caracterização de polímeros através do processo de relaxação molecular ao se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória (normalmente senoidal) e medindo-se a deformação sofrida pelo material. Em um material com comportamento perfeitamente elástico, a defasagem de fase  $\delta$  entre a tensão



aplicada e a deformação do material é nula, as componentes estão em fase e o teste nos fornece como resultado um módulo de armazenamento que representa a energia elástica armazenada e recuperada. Em um material com comportamento perfeitamente viscoso, esta defasagem é igual a  $90^\circ$ , as componentes estão fora de fase e o teste nos fornece um módulo de perda que está associado ao processo de absorção de energia. No caso de materiais viscoelásticos, a defasagem fica entre esses dois valores. A taxa da energia perdida pela energia armazenada resulta no módulo de amortecimento definido como  $\tan \delta$ . Esse módulo é de suma importância para a caracterização da matriz polimérica pois a temperatura no pico de suas curvas representa a transição vítrea ( $T_g$ ) do mesmo.

O teste de DMA foi realizado no CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello da Petrobras) utilizando o equipamento DMA Q800 V7.5 da empresa TA Instruments; uma temperatura de início do teste de  $-100^\circ\text{C}$ ; rampa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura de  $150^\circ\text{C}$ .

#### **4.2.3. Rugosidade superficial do substrato**

O aumento na rugosidade superficial do substrato metálico (aço 1020) com o jateamento abrasivo tem como objetivo aumentar a aderência entre o revestimento e o metal (substrato) e para isso a superfície dos corpos de prova para os ensaios de corrosão foram jateadas com granalhas de aço inox G25, na cabine jateadora da marca Polo Ar, com tratamento superficial SA21/2, que significa limpeza por jato abrasivo. As medidas de rugosidade superficial foram realizadas no rugosímetro analógico da marca Elcometer.

#### **4.2.4. Aplicação do revestimento**

O processo de aplicação das tintas como revestimento anticorrosivo, passa primeiramente por um processo de homogeneização de seus componentes como mostra a sequência a seguir (Tabela 3):

Sequência	Descrição
I	Homogeneização do componente A da tinta
II	Homogeneização do componente B da tinta
III	Adição do componente B no componente A respeitando a relação de mistura de 1:5
IV	Homogeneização da mistura com agitação mecânica
V	Após a homogeneização a tinta está pronta para o uso

**Tabela 3:** Sequência e descrição do processo de mistura dos componentes da tinta para aplicação no substrato.

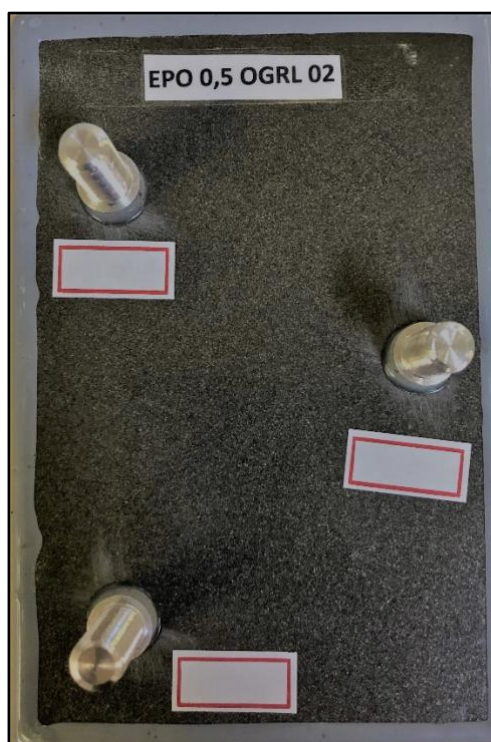
A aplicação do revestimento (tinta) na superfície do aço estudado foi realizada por meio de trincha alcançando uma espessura por demão entre 400 – 500  $\mu\text{m}$ . Após a aplicação do revestimento, o tempo de cura do sistema (substrato + revestimento) foi de 168h (7 dias) a 25°C, respeitando o tempo definido pelo manual do fabricante para secagem e posterior manuseio.

#### 4.2.5. Ensaios para propriedades mecânicas

##### 4.2.5.1. Medida de aderência (Pull-off)

Um dos ensaios mais utilizados para se medir a aderência de revestimentos orgânicos é conhecido como Pull-Off. Esta técnica consiste em colar um pino metálico (dolly) na superfície do revestimento e aplicar uma força trativa até que este descole do substrato ou até o limite da força trativa do equipamento – 100

psig (Figura 21). Os resultados obtidos pela aplicação da força trativa é convertido no valor da tensão de ruptura em MPa. As falhas observadas podem ser de natureza adesiva ou coesiva e podem estar configuradas da seguinte maneira: desprendimento entre o substrato metálico e o revestimento (A/B); falha entre a primeira e a segunda demão do revestimento (B/C); entre a segunda demão do revestimento e cola (C/Y) ou entre o pistão e a cola (Y/Z). Este teste é regulamentado através da **Norma ASTM D 4541-2** [71].



**Figura 21:** Placa com os dollys colados para a realização do teste de Pull-Off.

O ensaio de Pull-Off foi realizado utilizando o equipamento PATTI 100 com gás CO<sub>2</sub> de linha a 100 psi, pistão F-8, à temperatura ambiente 23°C e umidade 81%, regulado numa taxa de 1 MPa/s (Figura 22).



**Figura 22:** Equipamento PATTI 100 utilizado para o teste de pull-off.

#### **4.2.5.2. Dureza**

O durômetro Shore D é um instrumento de medição destinado a medir dureza de materiais termoplásticos e borrachas onde a escala de dureza varia de 0 a 100 shore D. O durômetro Shore D tem um penetrador cônico de 30° acoplado a um sistema de molas que exerce uma força no material em que se deseja medir a dureza e o sistema digital do instrumento irá medir este deslocamento e converter para a unidade de dureza Shore D conforme a norma ASTM D2240.

#### **4.2.6. Ensaios de corrosão**

Os ensaios de corrosão por imersão foram realizados em células atlas e os ensaios cíclicos foram realizados no CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello da Petrobras) em parceria com o laboratório de Revestimentos Anticorrosivos da PUC-Rio.

#### 4.2.6.1. Imersão em célula atlas

O ensaio de corrosão de imersão em célula atlas é um teste que avalia a resistência térmica de um revestimento por meio da aplicação de um gradiente de temperatura entre a superfície interna da célula e o ambiente externo à mesma. Esta diferença de temperatura, promove o “efeito de parede fria”, com a formação de bolhas e até deslocamentos na superfície dos substratos. Este efeito simula o interior de tanques de armazenamentos, dutos e vasos industriais não isolados [72].

Segundo a Norma Petrobras N2912 [22], a composição da solução deve ser de 70.000 ppm de íons cloreto, 21g de acetato de sódio tri hidratado em 1L de água destilada, com pH 5, controlado com ácido clorídrico.

O aquecimento da solução é sustentado por uma resistência de alta carga tipo cartucho com potência de 500 W. Essa resistência é ligada a um controlador que fornece a tensão necessária para realizar o aquecimento, o qual é obtido por meio de uma serpentina resistente a altas temperaturas. O calor obtido pela serpentina é dissipado gradativamente aquecendo solução até esta atingir a temperatura de 60 °C. Para manter o sistema na temperatura correta, um termopar tipo J protegido por um tubo fino de vidro é mergulhado na solução salina. A caixa controladora fornece a tensão necessária para aquecer o sistema e mantém a solução na temperatura de operação e evitando qualquer oscilação de valor. A evaporação da solução é controlada pelo condensador acoplado no orifício superior do sistema, que estará ligado diretamente a um reservatório, evitando qualquer perda. A Figura 23 é um desenho esquemático de todo o sistema envolvendo o teste de célula atlas. O revestimento em contato com a solução possui 2/3 da sua área circular em contato com a solução líquida salina e o 1/3 restante, entrará em contato com o vapor da solução aquecida. O tempo mínimo para a execução completa do teste é de 2000 h (83 dias) com monitoramento diário da temperatura. A metodologia utilizada na execução do teste em célula atlas desta dissertação está de acordo com a Norma Petrobras N2912.



**Figura 23:** Esquemático do equipamento de imersão em célula atlas.

A tabela 4 mostra condições avaliadas nos ensaios de corrosão por imersão em de célula-atlas.

TESTE	REVESTIMENTOS	TEMPO	SOLUÇÃO	CONDIÇÕES
CÉLULA ATLAS	EPCR EPCRSOL EP0.1OGL EP0.1OGLSOL EP0.5OGL EP0.5OGLSOL	83 DIAS	Solução salina com 70.000 ppm + 21g de C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	T <sub>Interna</sub> = 60 °C T <sub>Externa</sub> = 20 °C
	EPCR EP0.1OGL EP0.5OGL	45 DIAS	Solução salina com 70.000 ppm + 21g de C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	T <sub>Interna</sub> = 40 °C T <sub>Externa</sub> = 20 °C

**Tabela 4:** Condições do teste de imersão em célula atlas.

#### 4.2.6.2. Ensaios cíclicos

Os ensaios cíclicos realizados neste trabalho foram os de intemperismo natural e o ensaio cíclico acelerado em câmaras fechadas.

O ensaio de intemperismo natural é a maneira mais confiável (porém demorada) de analisar revestimentos de substratos metálicos pois este é exposto a inúmeros fatores agressivos como luz solar, chuva, poluentes atmosféricos e flutuações de temperatura e umidade [73].

##### 4.2.6.2.1. Ensaio cíclico por intemperismo natural

Para a realização desse ensaio, os corpos de prova foram posicionados em um rack (espécie de moldura fixa mostrada na Figura 24) com um ângulo de 45° em relação à horizontal (solo). Este ângulo é considerado o ângulo típico de exposição para muitos revestimentos industriais e, conseqüentemente, é o mais utilizado para os ensaios de intemperismo natural.



**Figura 24:** Rack com angulação de 45° onde as placas para ensaio cíclico natural ficam fixadas.



#### 4.2.6.2.2. Ensaio cíclico acelerado

O ensaio cíclico acelerado foi realizado respeitando a norma **ISO 12944-9** [74] que determina que sejam feitos 25 ciclos de 168h cada, totalizando 4200h. As placas foram expostas à 72h à névoa salina neutra utilizando solução de cloreto de sódio (NaCl) a 5% à temperatura de 40 °C; 24h de exposição à baixa temperatura (-10 °C) e 72h de exposição à radiação UV-A sendo 36h exposto à condensação e 36h exposto a radiação ultravioleta, ambas à 40 °C, de acordo com a Tabela XX.

TESTE	PLACAS	TEMPO	SOLUÇÃO	CONDIÇÕES
ENSAIOS CÍCLICOS	EPCR EPCRSOL EP0.1OGL EP0.1OGLSOL EP0.5OGL EP0.5OGLSOL	175 DIAS (25 CICLOS)	Ciclo: 72h Salt Spray +24h à -10 °C + 72h à radiação UV	TSalt Spray = 40 °C TFreezer = -11 °C TRadiação UV = 40 °C
	EPCR EPCRSOL EP0.1OGL EP0.1OGLSOL EP0.5OGL EP0.5OGLSOL	12 meses	-----	Condições atmosféricas

**Tabela 5:** Condições dos testes de ensaio cíclico.

Em cada placa utilizada para o ensaio cíclico, é realizado um entalhe paralelo à aresta de menor dimensão, com 50 mm de comprimento e 2 mm de



largura. O entalhe deve ser feito, criando uma fresta por meio de uma incisão e removendo o revestimento até a exposição do substrato metálico.

O objetivo desse procedimento é para ao final do tempo de ensaio avaliar quantitativamente a propagação da corrosão e das fendas decorrentes das falhas no revestimento ensaiado. Para a medição do avanço da corrosão no entalhe posicionado no revestimento, devem ser realizadas leituras da largura total da região do revestimento afetado pelo processo de corrosão ou com empolamento a partir da incisão. São medidos 9 pontos ao longo do comprimento do entalhe, sendo 1 no centro e 8 (oito) medidas equidistantes 5 mm do centro. O avanço da corrosão é calculado através da equação abaixo:

$$A = \frac{P - L}{2}$$

**Equação 5:** Cálculo de avanço da corrosão para ensaios cíclicos acelerados.

Sendo:

A= Avanço da corrosão/degradação na incisão em mm;

P= Valor médio da largura do revestimento afetado pela corrosão ou empolamento (média do avanço da corrosão das 9 medidas, em mm);

L= Largura do entalhe (2mm).

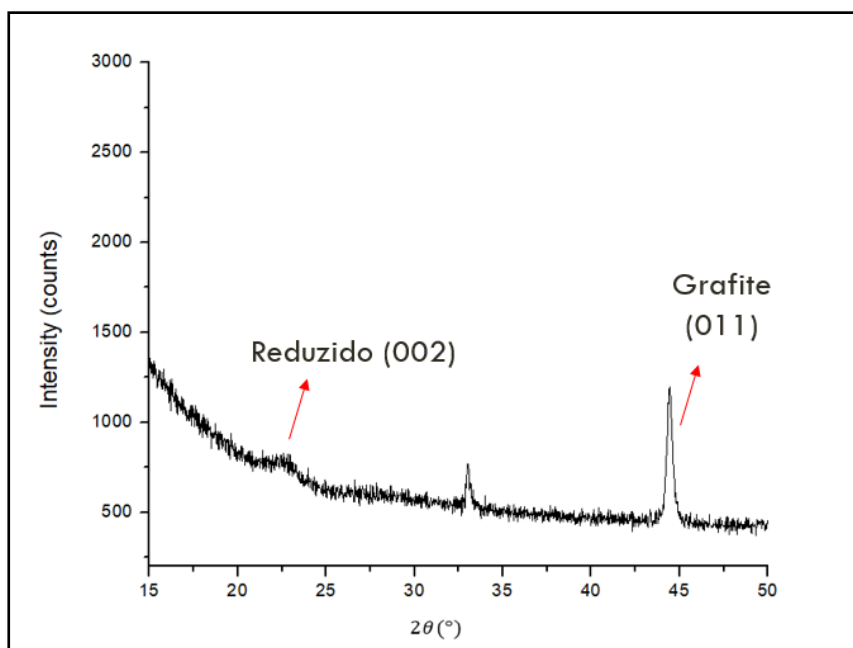
Após o ensaio cíclico, não deve ser constatada a presença de bolhas ou de pontos de corrosão superficial, nem avanço do processo corrosivo no entalhe superior a 10 mm.

## 5. Resultados

### 5.1. Caracterização do grafeno

#### 5.1.1. Difração de Raios-X

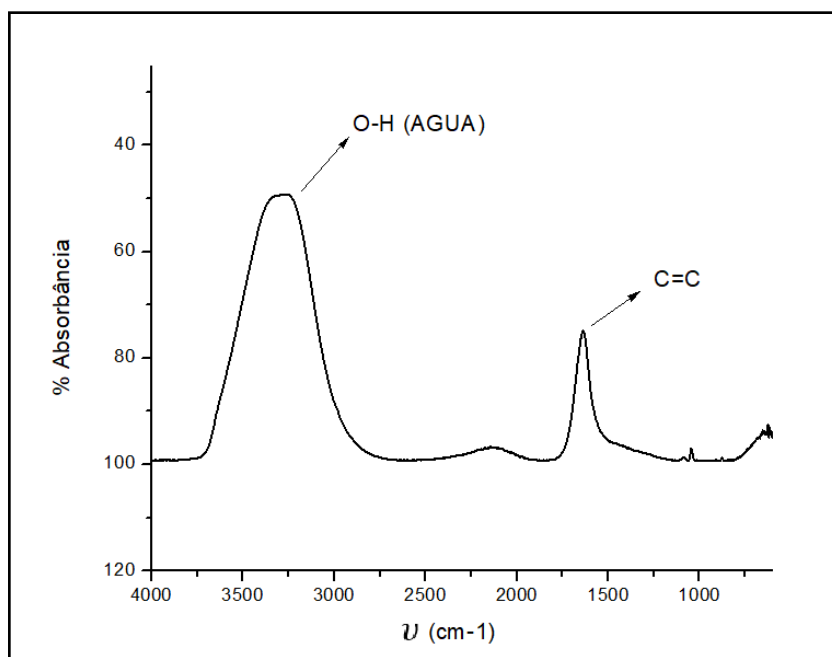
Observa-se no difratograma picos em, aproximadamente,  $23^\circ$ ,  $33^\circ$  e  $43^\circ$  (Figura 25) referentes aos ângulos de difração ( $2\theta$ ) dos feixes de radiação de cobre emitidos pelo equipamento durante o teste. Os testes de DRX realizados em amostras de grafite normalmente apresentam um pico bem definido em  $26^\circ$  e picos menores em  $33^\circ$  e  $43^\circ$ . Portanto, o pico em  $43^\circ$  desse resultado representa o plano (011) e, assim como o pico de  $33^\circ$ , é relativo à presença de carbono com simetria de grafite. O ângulo de  $23^\circ$  pode ser o ângulo de  $26^\circ$  com um pequeno deslocamento. Este, representa o plano (002) e é resultado da redução do óxido de grafeno formando um óxido de grafeno reduzido. O fato de se ter um pico de intensidade elevada em  $43^\circ$ , mostra a presença de uma quantidade significativa de grafite devido à um baixo desempenho na técnica de oxidação do mesmo. Já a largura dos picos (picos mais alargados) comprova que se trata de uma amostra de um nanomaterial [75] [76] [77].



**Figura 25:** DRX da amostra de grafeno em suspensão.

### 5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

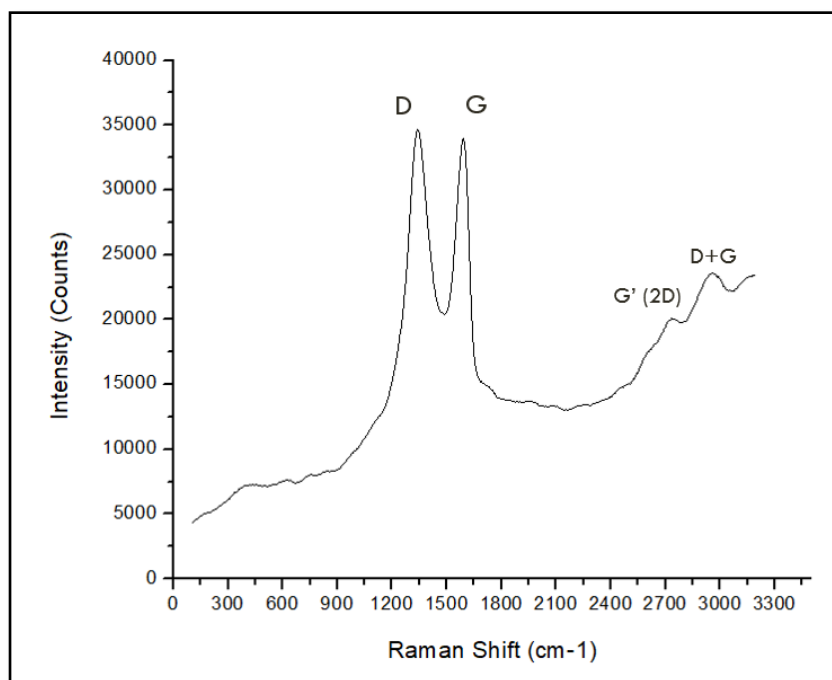
Os resultados obtidos de espectroscopia no infravermelho do grafeno (Figura 26) estão em acordo com a literatura [78] [79] e mostram uma banda na região de  $3200\text{ cm}^{-1}$  característica do grupo funcional O-H (proveniente da presença de água no grafeno). Os alcenos (C=C) característicos da estrutura de grafeno apresentadas na banda  $1600\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 26:** FTIR da amostra de grafeno líquido.

### 5.1.3. Raman

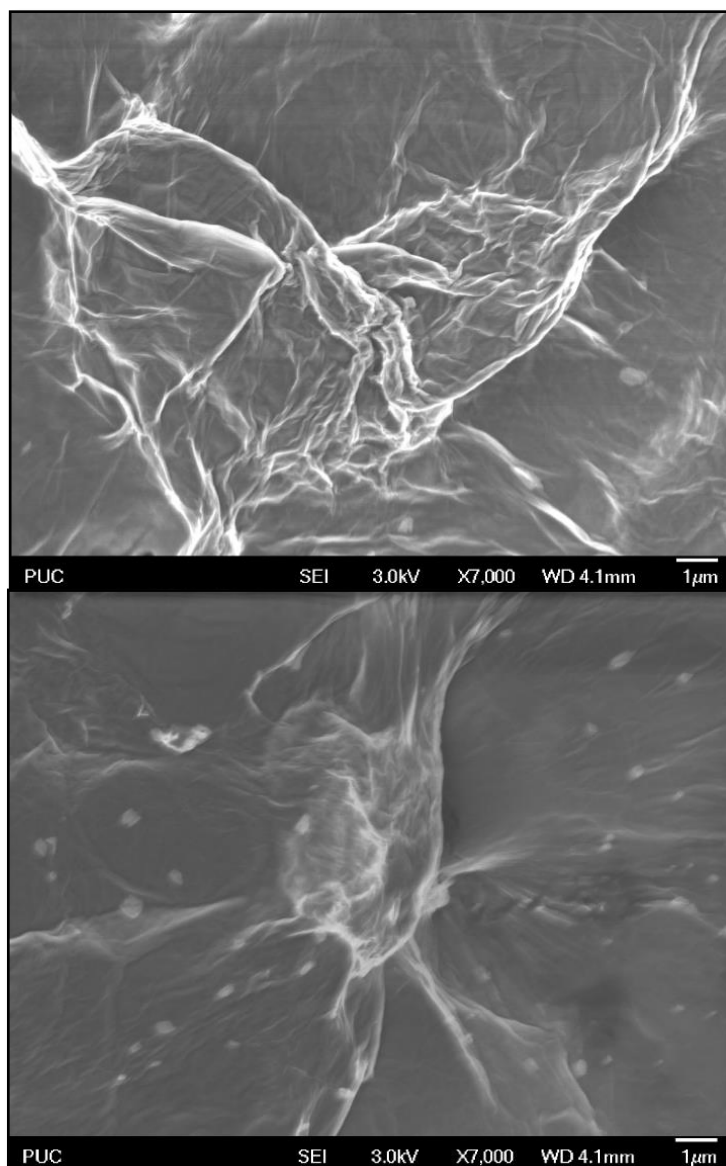
A espectroscopia Raman do grafeno, Figura 27, apresenta três bandas características desse material. A primeira banda, chamada de banda D, está associada às falhas em estruturas gráficas e o seu pico correspondente está próximo de 1350 cm<sup>-1</sup>. As ligações duplas entre os elementos de carbono (C=C) são exibidas através da banda G com pico em 1600 cm<sup>-1</sup>. Em 2700 cm<sup>-1</sup> está localizada a banda G' que é relacionada à estrutura organizacional em duas dimensões do grafeno [80].



**Figura 27:** Raman da amostra de grafeno líquido.

#### 5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG)

Para caracterizar morfologicamente as nanofolhas de grafeno, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG). A Figura 28 mostra a imagem das folhas de grafeno que estão empilhadas e entrelaçadas entre si. Outra característica, já esperada para folhas de grafeno depositadas em substrato, é a presença de uma superfície rugosa e de vincos em sua estrutura.



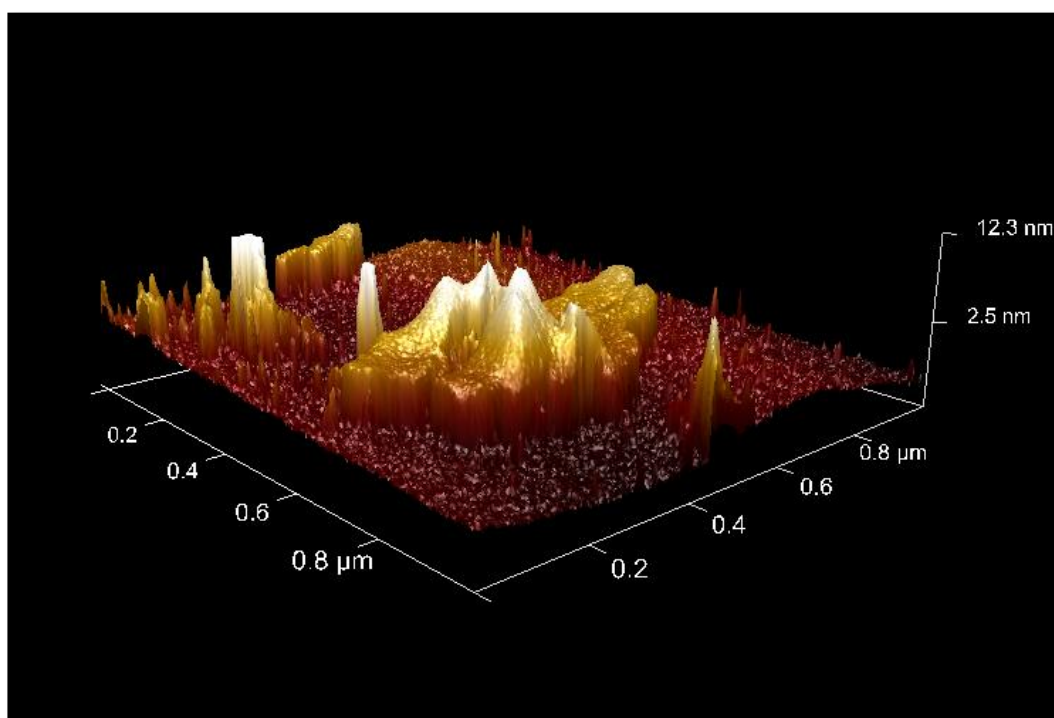
**Figura 28:** Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo da amostra de grafeno.

#### 5.1.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

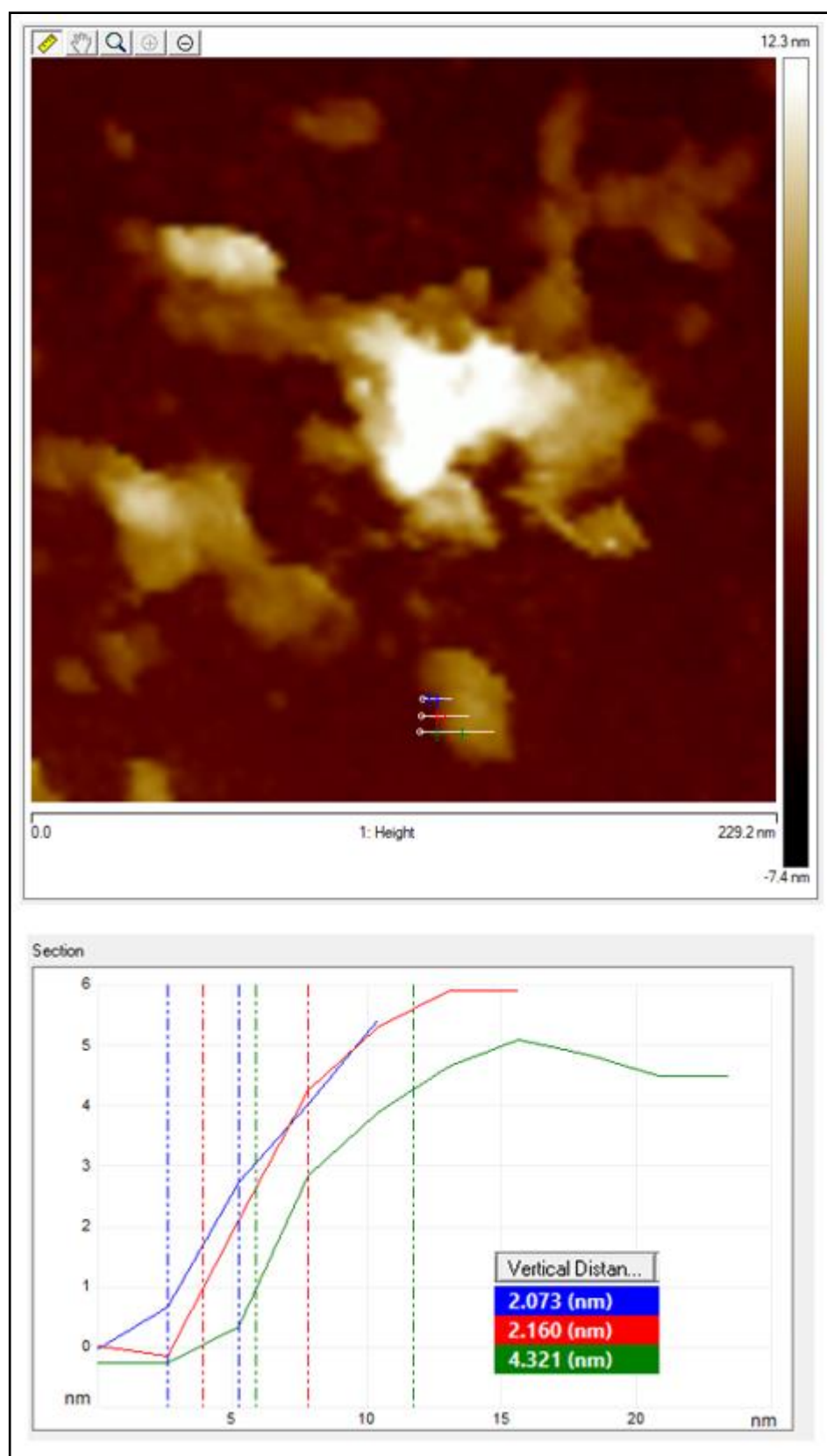
Através da análise AFM se observa a distribuição, morfologia e estrutura das partículas de grafeno depositadas em um substrato de silício. A Figura 29 mostra a distribuição em 3D e a média calculada uma média para a espessura da folha, onde o valor encontrado foi de 2 nm. Segundo a literatura [24], este valor de espessura (2nm) é coerente com a classificação de nanomaterial, portanto se trata de uma nanofolha de grafeno.

A análise de uma folha de grafeno confirma a espessura média, obtida em 3D, Figura 30, em torno de 2 nm indicado pelos marcadores e as linhas em azul e vermelho. É possível visualizar nesta imagem uma escala na coloração, onde a parte mais alta (marcadores e linhas verdes) indica uma espessura de aproximadamente 4.3 nm, o que aponta a ocorrência de sobreposição das camadas de grafeno.

Imagens de outra região mostram um escalonamento das folhas de grafeno desde as mais próximas ao substrato, com aproximadamente 2.38 nm de espessura (marcação azul), e as camadas intermediárias medindo 2.8 nm (marcação vermelha). A espessura média ao longo da região observada (Figura 31) indica camadas com espessura de 4.57 nm, indicando aglomeração e empilhamento, uma vez que a média de espessura de uma monocamada é de 2 nm (Figura 32).

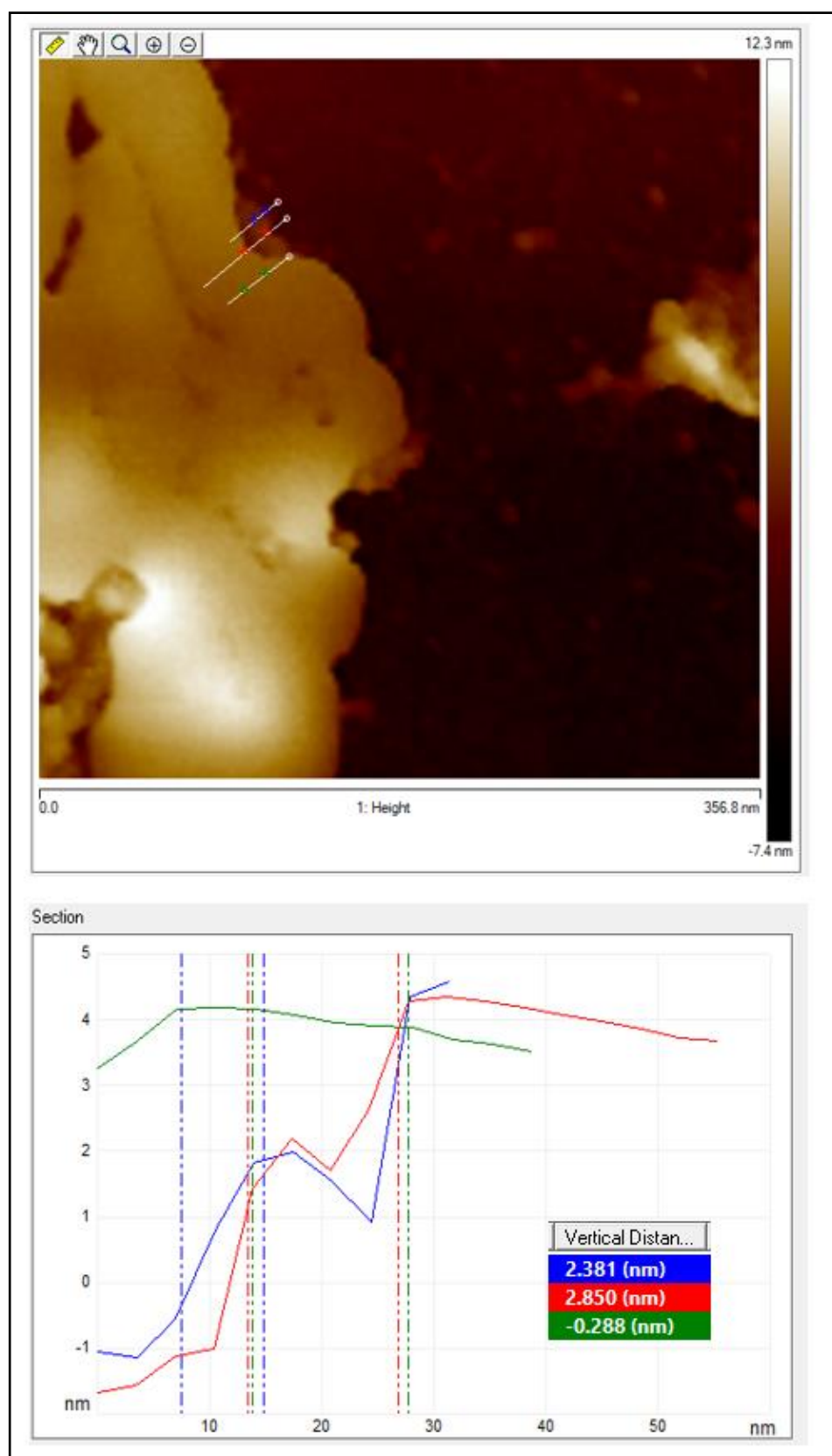


**Figura 29:** Microscopia de Força Atômica em 3D realizada na amostra de grafeno líquido.

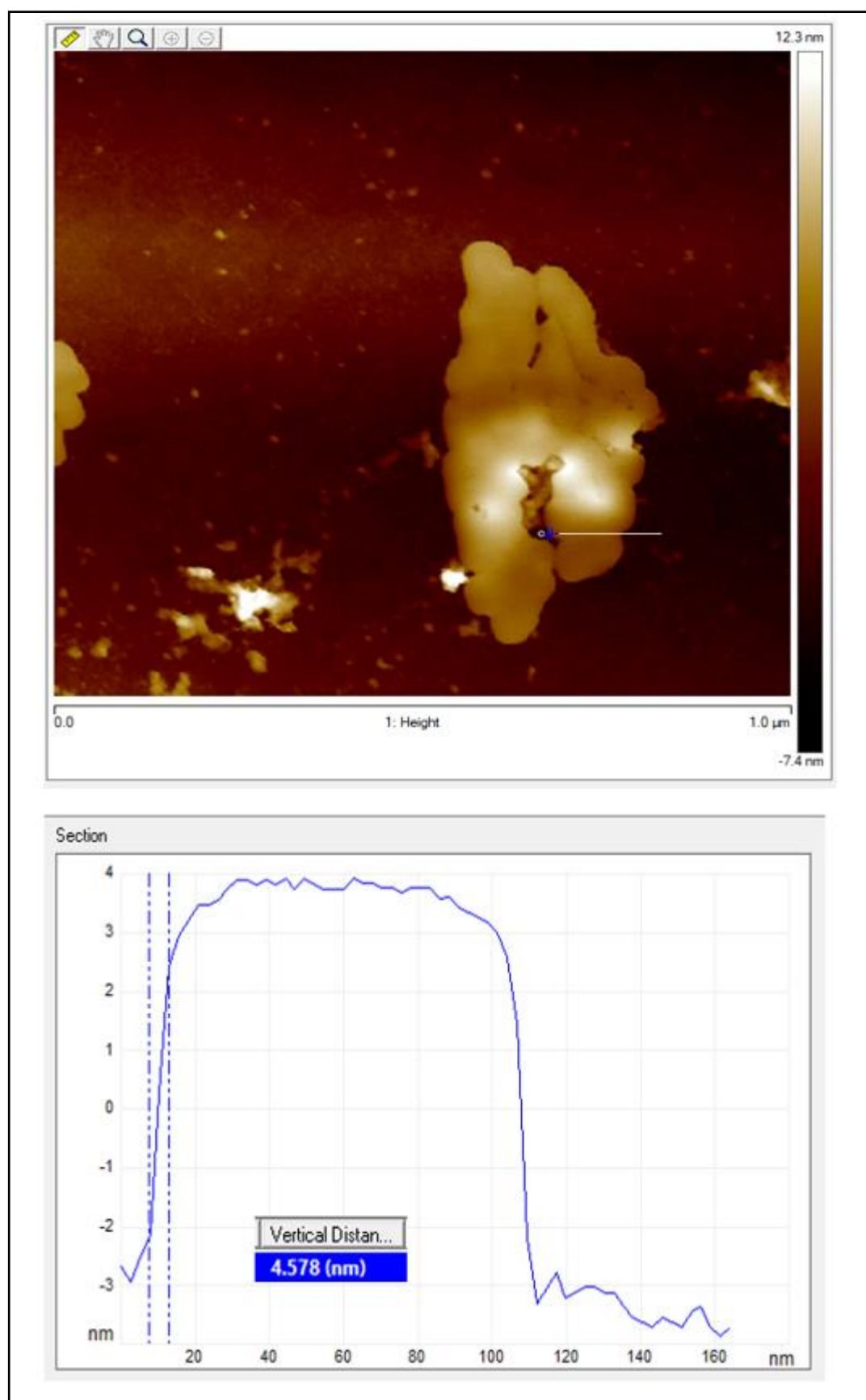


**Figura 30:** Visualização da espessura das folhas de grafeno e sobreposição das camadas.





**Figura 31:** Visualização da espessura das camadas das folhas de grafeno.

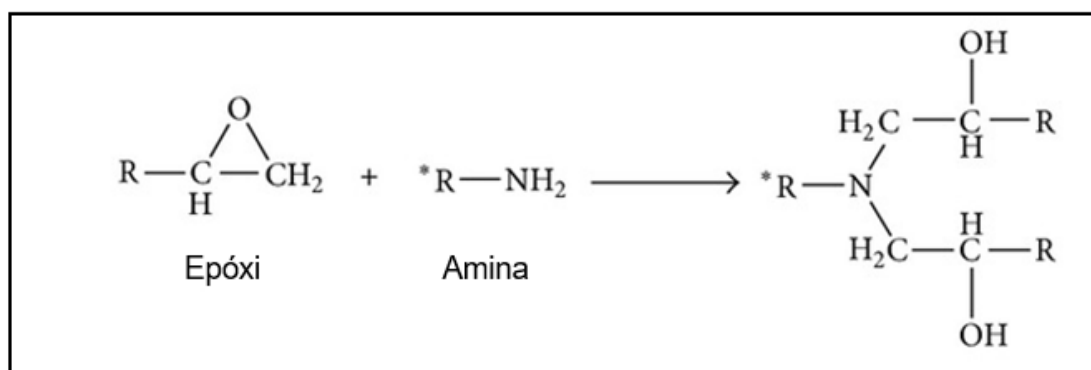


**Figura 32:** Visualização de sobreposição de folhas de grafeno resultando em uma camada de 4.5 nm.

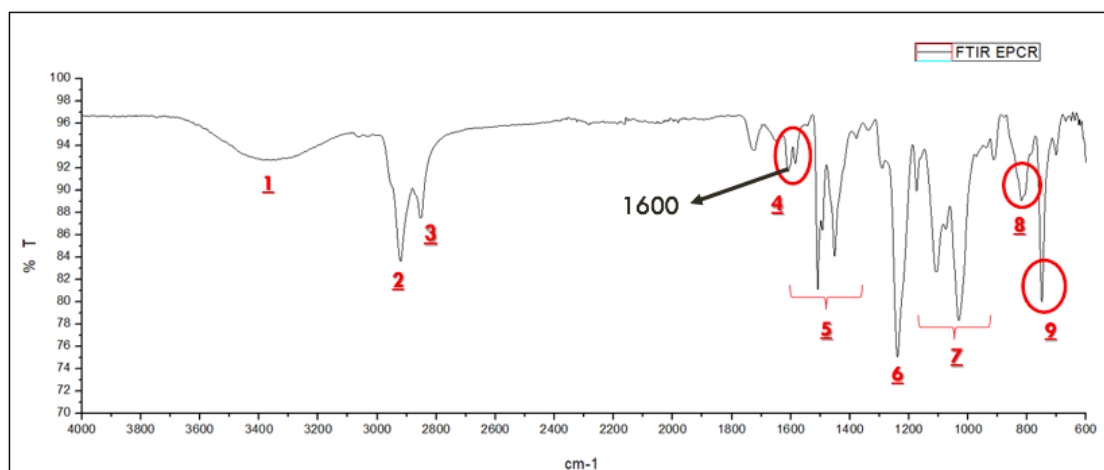
## 5.2. Caracterização da resina epóxi na condição de como recebida

### 5.2.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para uma melhor análise dos picos no teste de FTIR do material na condição como recebida, é importante destacar que se trata de uma resina epóxi do tipo Novolac, ou seja, com a estrutura química de um bisfenol A (resultando em um DGBA – Figura 4) misturado com um bisfenol F (formando um DGBF – Figura 5). Além disso o componente B (elemento adicionado ao componente A para promover a cura da resina) possui a estrutura química de uma amina. A Figura 33 descreve a interação química entre a cadeia epoxídica e essa amina, resultando em aminas terciárias. Observa-se que estas aminas não possuem absorção nos espectros de FTIR e Raman.



**Figura 33:** Descrição da interação química entre a estrutura epoxídica e o componente B da resina (poliamina) – reação de cura do polímero.



**Figura 34:** FTIR da resina epóxi novolac.

Os picos resultantes da análise FTIR (Figura 34) da resina epóxi curada mostram uma banda desde 3200  $\text{cm}^{-1}$  até 3600  $\text{cm}^{-1}$  típica de estiramento do grupo funcional O-H, como indicado pelo número 1. O pico de número 2 tem como número de onda o valor de 2925  $\text{cm}^{-1}$  e é a representação do estiramento das ligações C-H contidas no anel epoxídico do material. Nesse caso as ligações são do tipo  $\text{sp}_2$ , ou seja, ligações duplas. Normalmente esse pico está representado em 3100  $\text{cm}^{-1}$ , portanto, pode ter acontecido um deslocamento do mesmo. As ligações simples (alcanos), do tipo  $\text{sp}_3$ , estão representadas no pico de número 3 (2853  $\text{cm}^{-1}$ ). Este pico também pode estar deslocado pois normalmente está localizado em 2900  $\text{cm}^{-1}$ . O conjunto de picos 4 e 5 representam o estiramento das ligações duplas entre os carbonos contidos nos anéis epoxídicos da resina; possuem intensidade média e são compostos pelos comprimentos de onda de 1448; 1506; 1583. O estiramento das ligações entre carbono e oxigênio resultam em um pico de intensidade forte em 1210  $\text{cm}^{-1}$  (número 6). Os picos característicos de estiramento das ligações entre carbono e nitrogênio (C-N) e do estiramento C-O ocorrem a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , no entanto, como a intensidade para (C-N) é menor que para C-O há uma provável sobreposição no espectro. A deformação angular no plano das ligações entre o carbono e hidrogênio (número 7); possui uma intensidade forte e é constituído por picos entre 1200-950  $\text{cm}^{-1}$ . O número de onda de 800  $\text{cm}^{-1}$  (número 8) apresenta intensidade fraca representando o dobramento fora do plano (out of plane - oop) das ligações carbono e nitrogênio (N-H). O dobramento fora do plano das

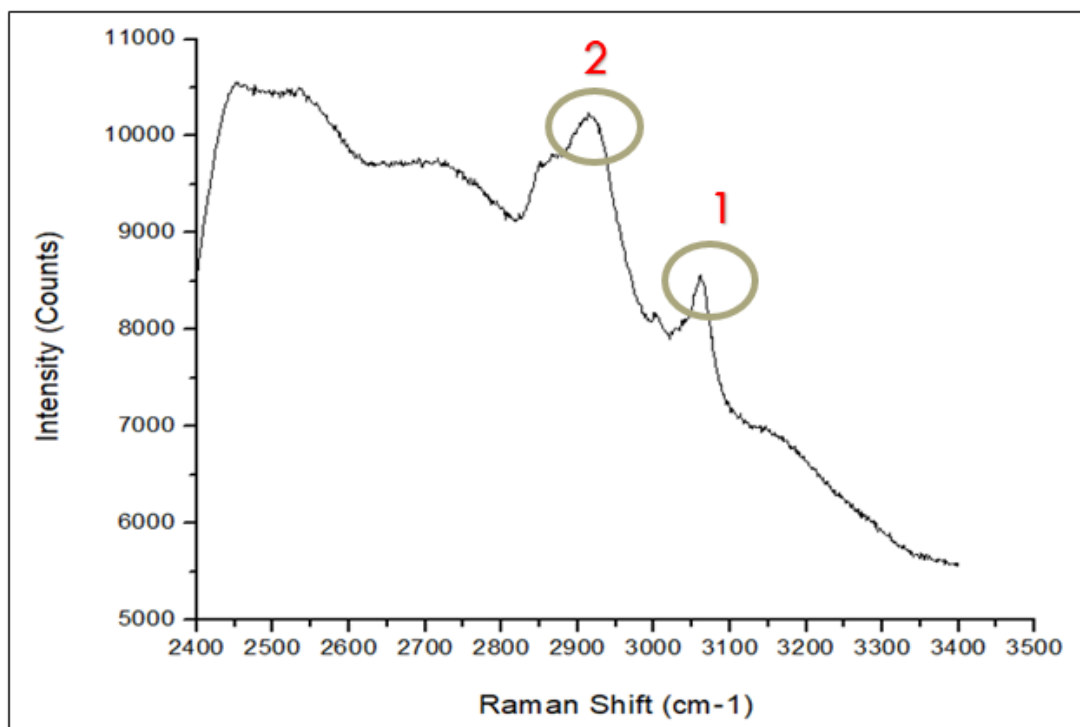
ligações carbono e hidrogênio dos anéis epoxídicos (número 9) os quais dispõem classificação ortho, ou seja, são anéis di- substituídos nas ramificações 1 e 2 (DI-1,2) [81] [82] [83]. A Tabela 6 mostra o resumo das bandas resultantes dos grupos funcionais da análise realizada para a resina epóxi curada e na condição de como recebida.

Pico	Grupo Funcional	cm <sup>-1</sup>
1	O-H ( <i>v, f, pico largo</i> )	3600 - 3200
2	( <i>vCsp<sup>2</sup> - H, m</i> )	2925
3	( <i>vCsp<sup>3</sup> - H, m</i> )	2853
4/5	C = C ( <i>v, m, 3 bandas</i> ) aromáticos	1448; 1506; 1583
4	N-H ( <i>v</i> )	1600
6	C-O ( <i>v, F</i> ) C-N	1210
7	C-H ( <i>δ no plano. F</i> )	1200 - 950
8	N-H ( <i>δoop, f</i> )	800
9	C-H ( <i>δoop. F, DI - 1, 2</i> ) ortho	735

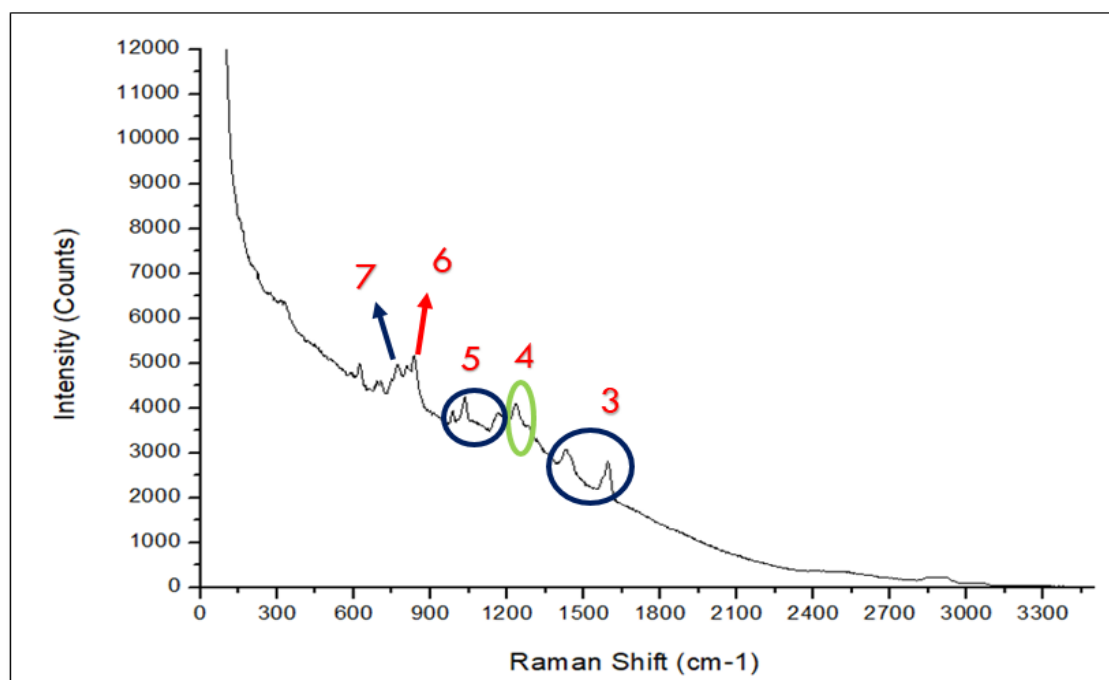
**Tabela 6:** Bandas resultantes dos grupos funcionais provenientes do teste FTIR da resina epóxi.

### 5.2.2. Raman

A resina epóxi curada na condição de como recebida (Figuras 35 e 36) apresentou os espectros Raman os quais estão resumidos na Tabela 7. Observa-se que os comprimentos de onda dos principais grupos funcionais presentes no Raman, se assemelham aos picos do FTIR apresentados anteriormente (Tabela 6).



**Figura 35:** Espectro Raman da resina epóxi novolac (faixa de comprimento de onda: 3500-2400 cm⁻¹).



**Figura 36:** Espectro Raman da resina epóxi novolac (faixa de comprimento de onda: 3300-150 cm⁻¹).

Pico	Grupo Funcional	cm <sup>-1</sup>
1	$(\nu Csp^2 - H, m)$	3061
2	$(\nu Csp^3 - H, m)$	2915
3	$C = C (\nu, m, 2 \text{ a } 4 \text{ bandas})$ <i>aromáticos</i>	1430; 1594
4	<b>C-O (<math>\nu</math>)</b>	1231
5	<b>C-H (<math>\delta</math> no plano)</b>	1200 - 950
6	<b>C-N (<math>\delta_{oop}</math>)</b>	837
7	<b>C-H (<math>\delta_{oop}</math>. DI – 1, 2)</b> <b>ortho</b>	760

**Tabela 7:** Bandas resultantes dos grupos funcionais provenientes do teste Raman da resina epóxi.

### 5.3. Ensaios de Corrosão

#### 5.3.1. Imersão em Célula Atlas

Os resultados dos testes de corrosão em célula atlas serão apresentados no formato de horas, correspondente a um mês (720 horas) e dois meses (1.440 horas). Segundo a literatura [84] [85], o tempo de 504 horas (21 dias) até 672 horas (28 dias) é a faixa de tempo padrão para a realização desse teste, podendo ser estendido caso haja necessidade.

Por meio de análise visual é determinada a presença ou não de pites e/ou bolhas em toda a área da superfície do revestimento que estava submersa em solução. Porém, a área do entorno da interface líquido/vapor é considerada uma região crítica devido a maior instabilidade termodinâmica.

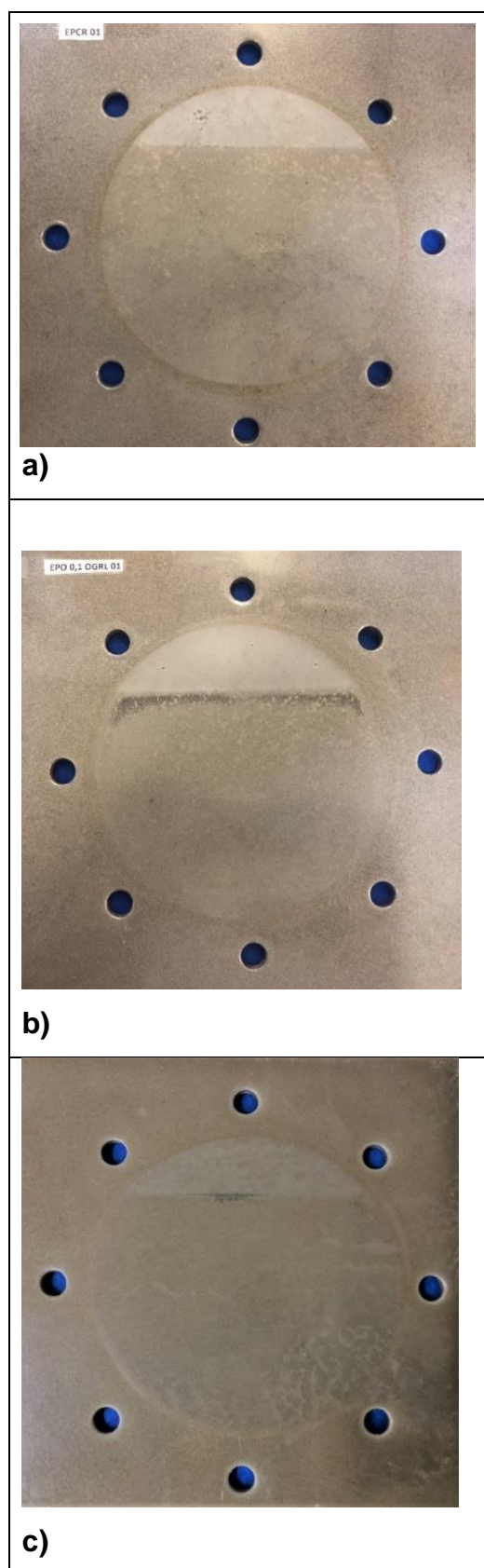
### 5.3.1.1. Revestimento sem adição do solvente GTA-220:

**Semana 1 (168 horas):** Nas primeiras 168h de ensaio, as três condições do revestimento estudadas começaram a apresentar uma instabilidade na interface líquido/vapor. Houve também o aparecimento de um domínio mais escuro principalmente na interface da célula EP0.1OGL (Figura 37b).

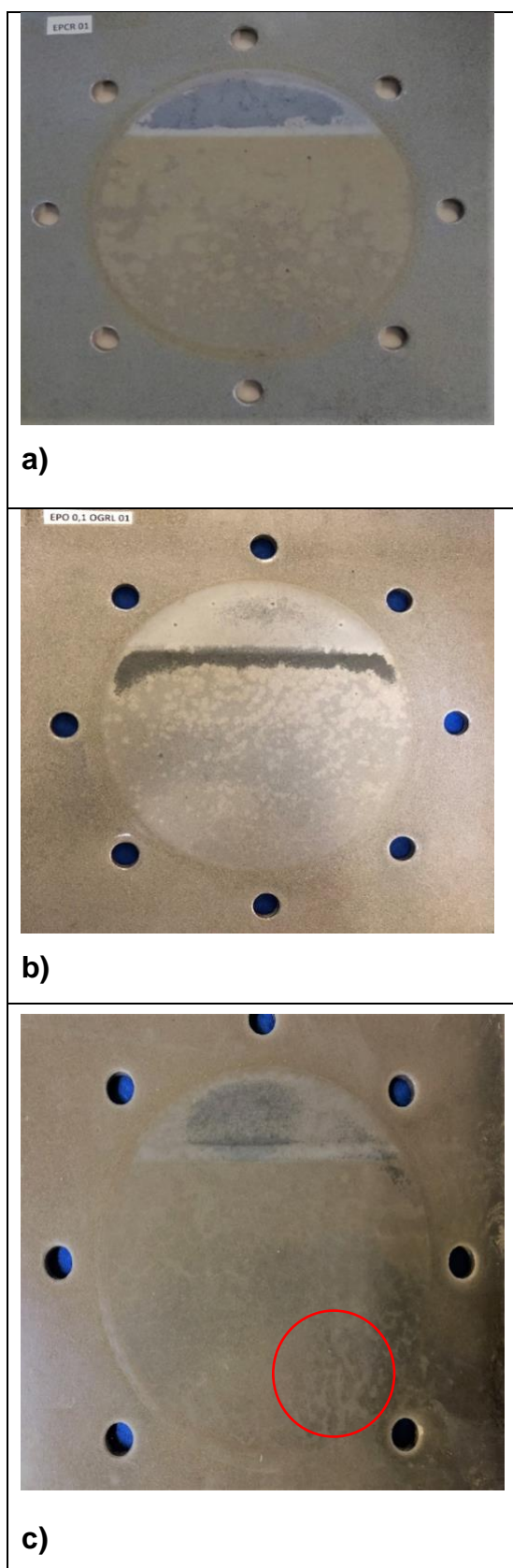
**Semana 2 (336 horas):** Após 336h, no revestimento EPCR (Figura 38a), é possível observar alguns pontos de pite (corrosão) espalhados na célula. No caso do revestimento EP0.1OGL (Figura 38b) ocorreram alguns pontos de corrosão, principalmente na interface líquido/vapor. Sendo essa região a de maior desequilíbrio termodinâmico, com diferentes gradientes de temperatura para o gás e líquido presente no processo. Houve o aparecimento de bolhas tanto na parte da célula que fica imersa em solução quanto na parte superior. Foi observada mudança de coloração do revestimento que pode estar ligada à uma degradação química e/ou térmica em função da temperatura do teste de 60°C e da solução salina altamente agressiva para o polímero. A ação da umidade no revestimento também pode ter sido um fator, pois as moléculas de água podem ter penetrado no polímero em função da presença do grafeno interferir na interação epóxi-epóxi. No caso do revestimento EP0.5OGL (Figura 38c), além da diferença de coloração, no canto direito inferior, ocorreu o aparecimento de “ranhuras”, como circulado na imagem, o que pode significar defeitos no revestimento.

**Semana 4 (672 horas):** Na quarta semana de teste, o revestimento EPCR (Figura 39a) apresentou uma evolução dos pontos de corrosão e um aumento na quantidade de bolhas. No revestimento EP0.1OGL (Figura 39b) pôde-se notar, além do aparecimento de novas bolhas, uma piora nos pites concentrados na interface líquido/vapor. O revestimento EP0.5OGL (Figura 39c) não apresentou mudanças significativas.

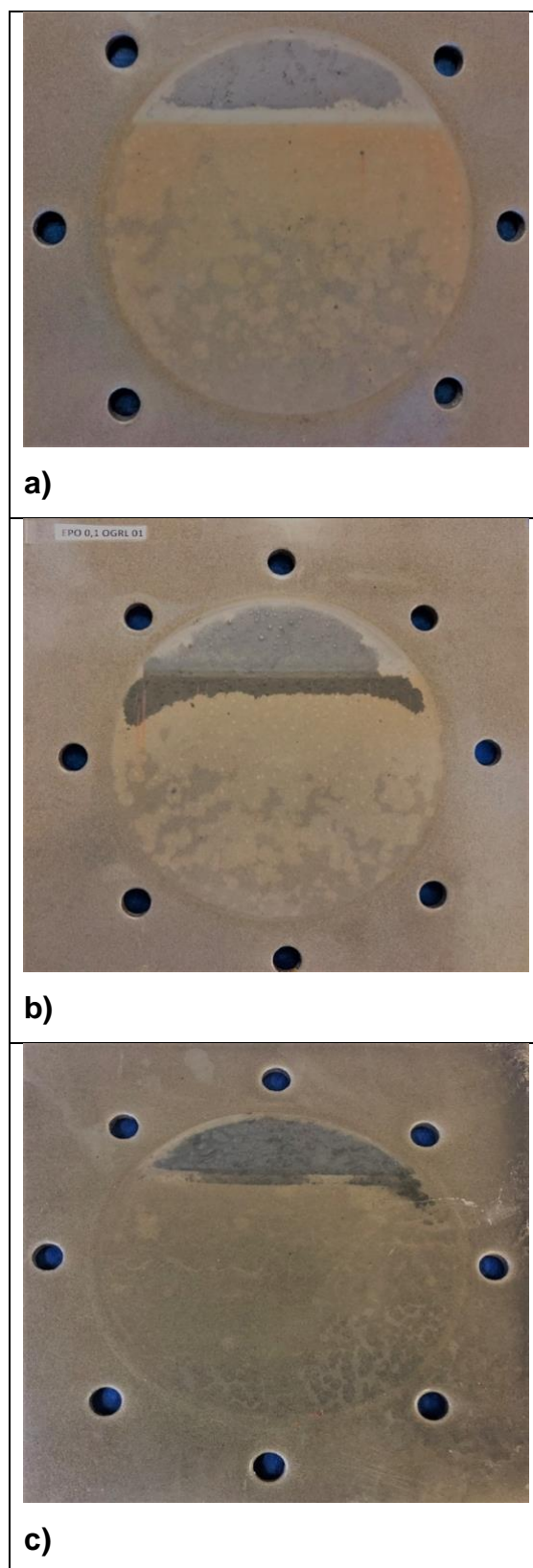




**Figura 37:** Resultado após 168h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).

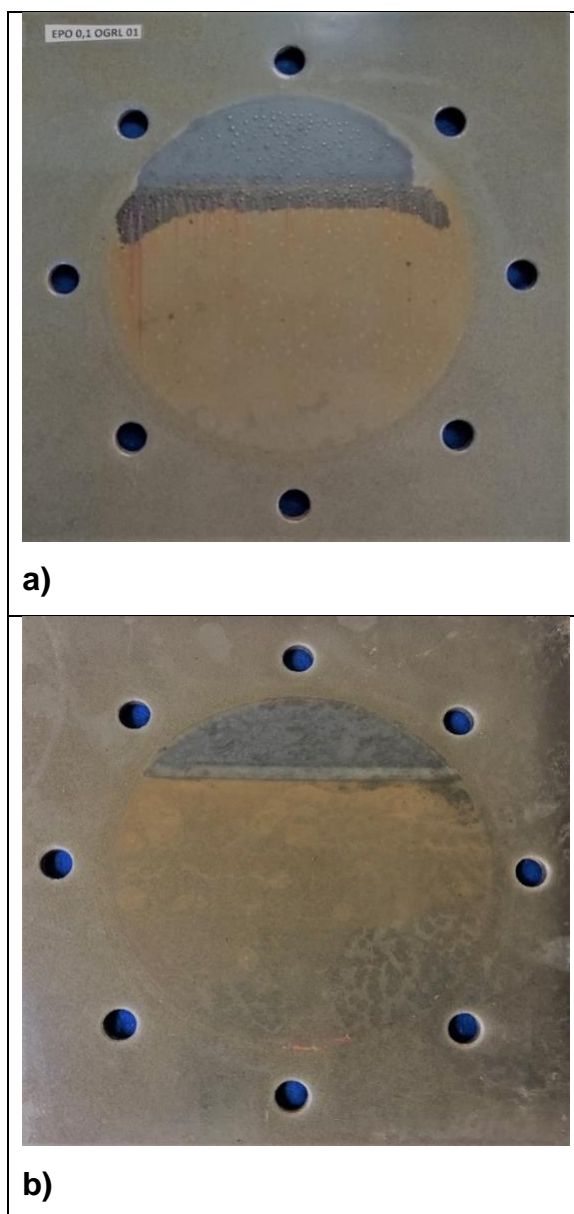


**Figura 38:** Resultado após 336h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).



**Figura 39:** Resultado após 672h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).

**Semana 8 (1344 horas):** Os revestimentos EP0.1OGL e EP0.5OGL foram mantidos por 1344h, em célula atlas correspondente a oito semanas para que melhor fosse acompanhada a evolução da instabilidade dos mesmos principalmente na interface líquido/vapor. No caso do revestimento EP0.1OGL observou-se uma grande quantidade de pites de corrosão nessa interface com escorrimento de produtos de corrosão, havendo também o aparecimento de bolhas espalhadas por toda a área do revestimento, inclusive na região que não estava exposta à solução salina durante o teste. Já o revestimento EP0.5OGL não apresentou mudanças significativas com relação às semanas anteriores.



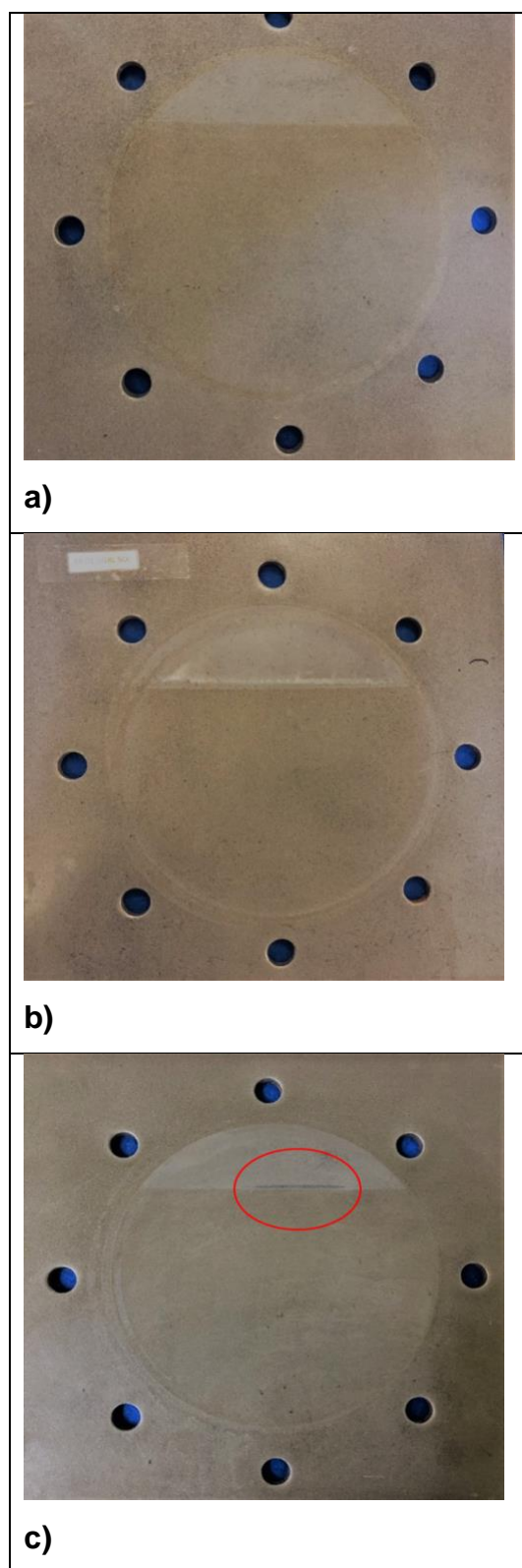
**Figura 40:** Resultado após 1344h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EP0.1OGL (a) e EP0.5OGL (b).

### 5.3.1.2. Revestimentos com adição do solvente GTA-220:

**Semana 1 (168 horas):** Para 168h, os revestimentos EPCRSOL e EP0.1OGLSOL (Figuras 41a e 41b, respectivamente) não mostraram nenhum aspecto relevante que indicasse o início do fenômeno de corrosão. O revestimento na condição EP0.5OGLSOL (Figura 41c) mostrou uma instabilidade com aparecimento de um domínio mais escuro principalmente na interface líquido/vapor, como circulado na imagem.

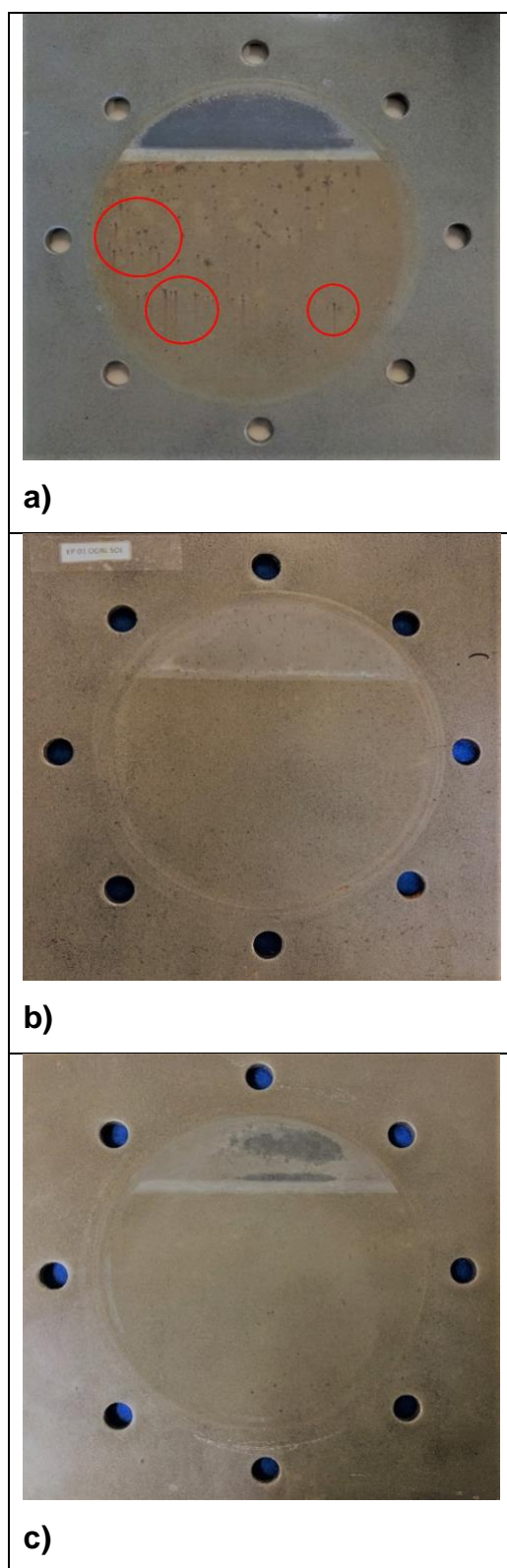
**Semana 2 (336 horas):** Após 336h, o revestimento EPCRSOL (Figura 42a) apresentou uma evolução significativa em relação ao aparecimento de pontos de corrosão por toda a interface, como circulado na imagem, que ficou exposta à solução salina durante o teste. O revestimento EP0.1OGLSOL não apresentou mudanças em relação à primeira semana (168h), no entanto, o revestimento EP0.5OGLSOL se manteve instável tanto na interface líquido/vapor, como indicado nas primeiras horas de ensaio, como na interface que não estava exposta à solução salina durante o teste.

**Semana 4 (672 horas):** Após 672h, o revestimento EPCRSOL apresentou um aparente aumento dos pontos de corrosão que agora se mostram (como circulado na Figura 43a) espalhados por toda a interface com aparecimento e escorrimento de produtos de corrosão. Para o revestimento EP0.1OGLSOL foram observados pites de corrosão e escorrimento de produtos de corrosão principalmente na área do limite esférico da interface (indicado por setas) que ficou exposta à solução salina durante o teste. No caso do revestimento EP0.5OGLSOL não foram observadas mudanças significativas.

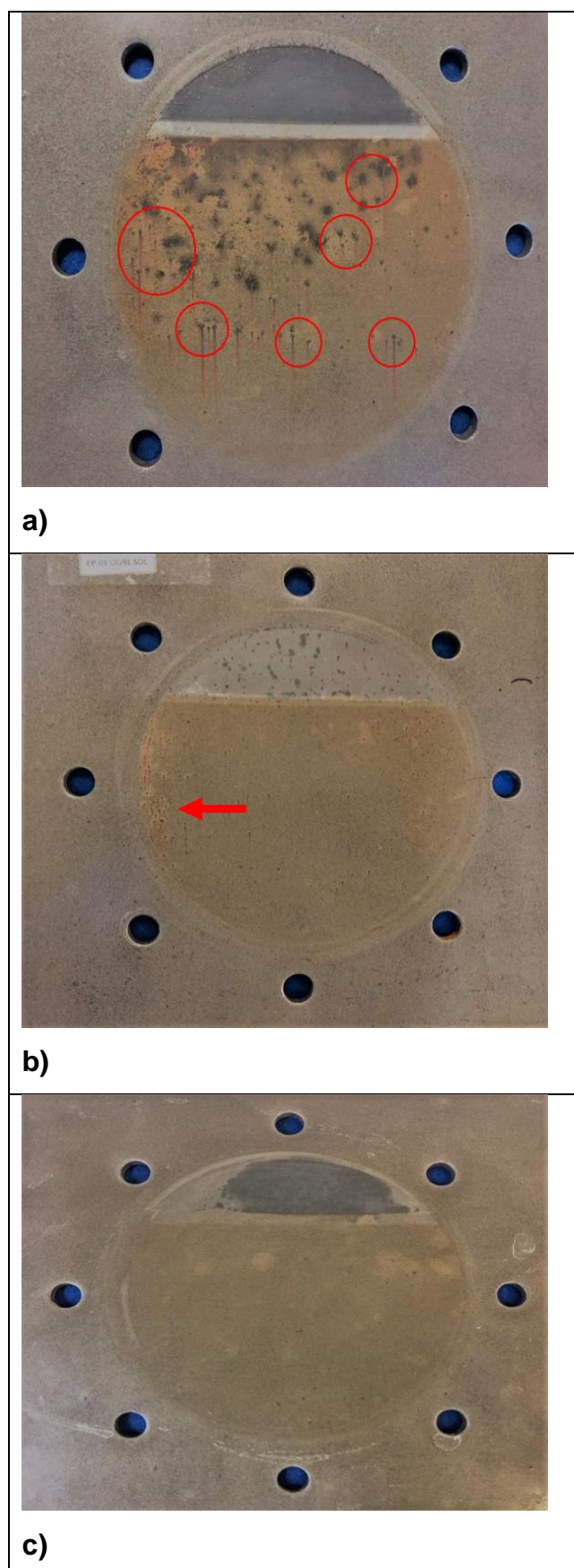


**Figura 41:** Resultado após 168h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCRSOL (a), EP0.1OGLSOL (b) e EP0.5OGLSOL (c).





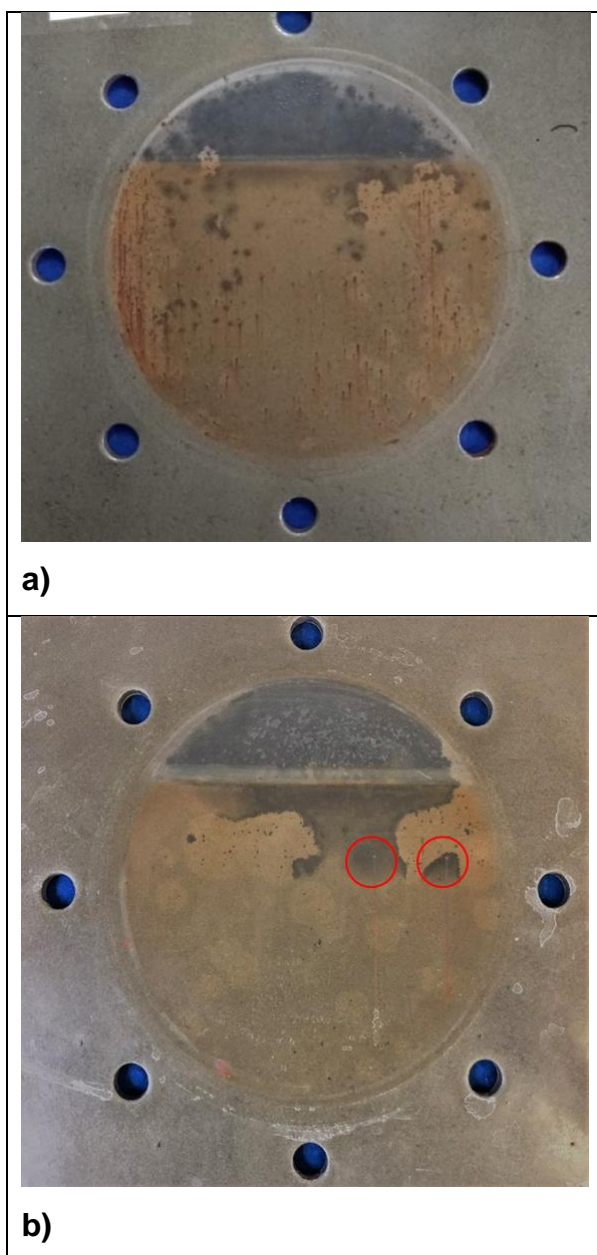
**Figura 42:** Resultado após 336h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCRSOL (a), EP0.1OGLSOL (b) e EP0.5OGLSOL (c).



**Figura 43:** Resultado após 672h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EPCRSOL (a), EP0.1OGLSOL (b) e EP0.5OGLSOL (c).



**Semana 8 (1344 horas):** Os revestimentos EP0.1OGLSOL e EP0.5OGLSOL foram mantidos no teste de imersão em célula atlas até a semana oito (totalizando dois meses de teste). No revestimento EP0.1OGLSOL além da evolução dos pites de corrosão espalhados na interface da placa exposta à solução salina, ocorreram manchas indicando que, possivelmente, ocorreu evaporação do solvente causando uma degradação da cadeia polimérica. Esse mesmo fenômeno também foi observado para o revestimento EP0.5OGLSOL que apresentou, também, novos pontos de corrosão (circulados na Figura 44b) na interface exposta à solução salina durante o teste.



**Figura 44:** Resultado após 1344h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C para os revestimentos EP0.1OGLSOL (a) e EP0.5OGLSOL (b).

Os testes realizados a 60°C apresentaram instabilidade termodinâmica manifestada pelo comportamento dos diferentes revestimentos e tempos de testagem. Análises de termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMA) para determinação da perda de massa e temperaturas de transição, principalmente a de transição vítrea ( $T_g$ ), temperaturas essas onde a cadeia polimérica apresenta grande flexibilidade, foram realizadas para melhor caracterizar o revestimento.

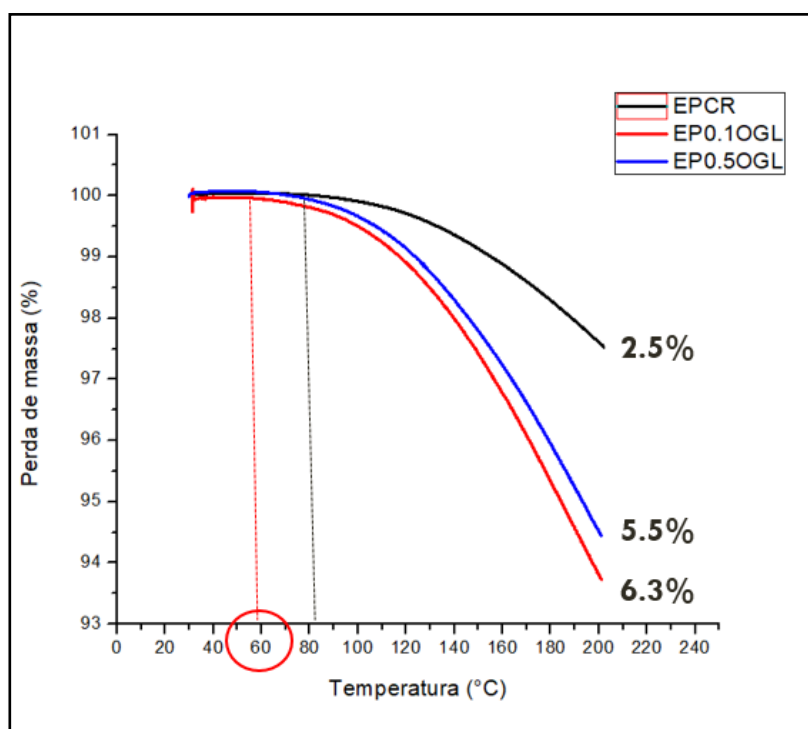
#### 5.4. Termogravimetria (TGA)

O ensaio de termogravimetria, Figura 45, mostra que o revestimento EP0.1OGL começa a perder massa na temperatura de aproximadamente 60°C (temperatura essa mantida durante todo o teste de imersão em célula atlas). No caso dos revestimentos EPCR e EP0.5OGL, a perda de massa ocorre a partir de 80°C. Analisando a quantidade de massa perdida ao final do teste, se verifica que o revestimento na condição de como recebido apresentou a menor perda de massa (2.5%) comparativamente aos revestimentos aditivados. O revestimento com 0.1% de grafeno apresentou uma perda de massa de 6.3% e o com adição de 0.5% de grafeno perdeu 5.5% em massa.

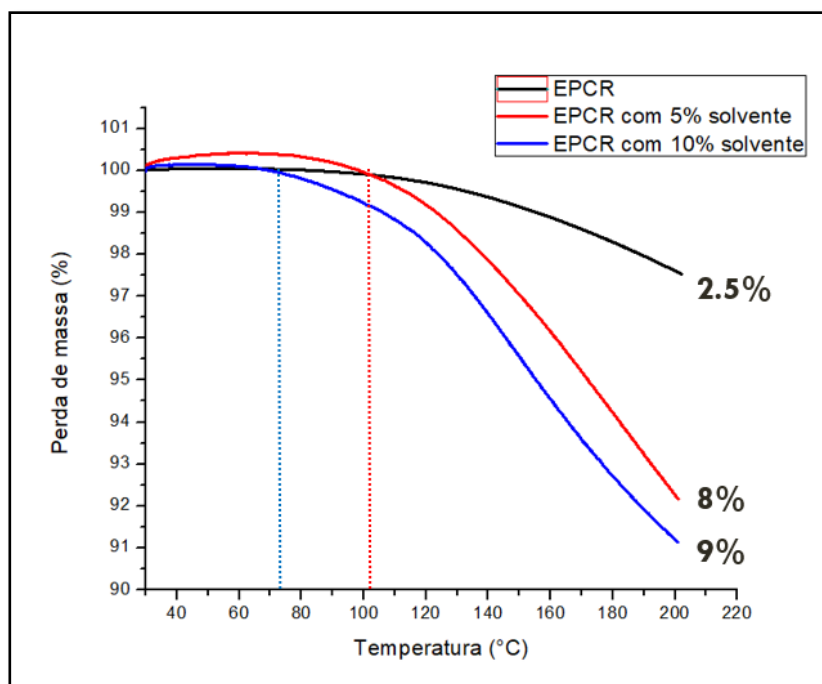
Observa-se para os revestimentos produzidos com a adição do solvente comercial GTA – 220 que o revestimento EPCR (Figura 46) apresenta maior perda de massa do que os revestimentos com a adição de 5% e 10% do solvente, os quais apresentam perda de massa de 8% e 10%, respectivamente. Deve ser ressaltado que o aumento da temperatura na qual o revestimento começa a perder massa coincide com o aumento da concentração de solvente, sendo acima de 70°C para o revestimento EPCR com 10% de solvente e a partir de 100°C para o revestimento EPCR com 20% de solvente.

Os resultados para o revestimento EP0.1OGL (Figura 47) mostram que entre o revestimento sem solvente e aquele com concentração de 10% de solvente, a diferença de perda de massa não é considerada significativa sendo menos de 1%. A concentração de solvente que promoveu uma maior perda mássica foi a de 5%.

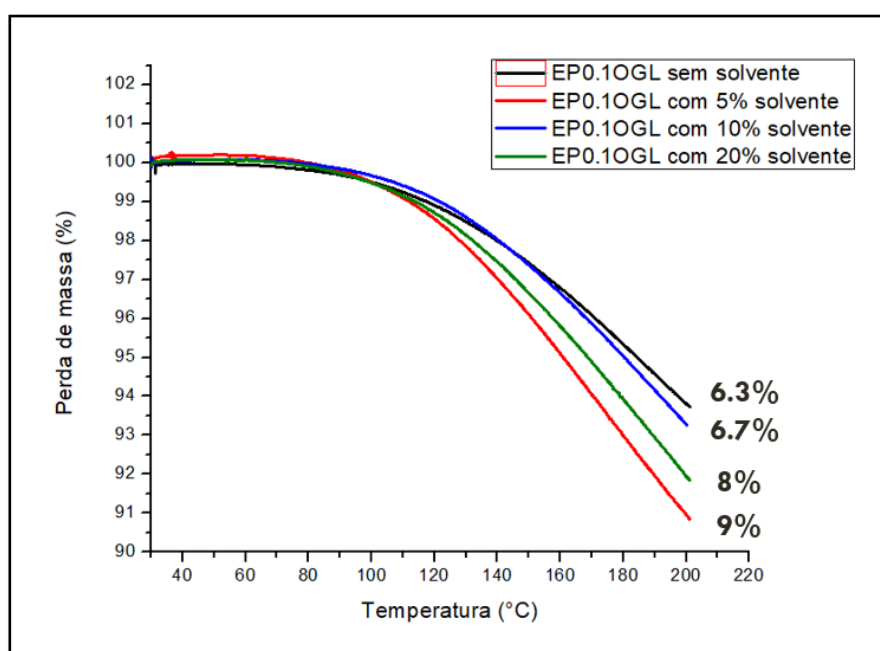
Para o revestimento EP0.5OGL (Figura 48), a concentração com maior perda de massa foi a de 10% de solvente. A diferença de temperatura em que se observa uma alteração da curva de perda de massa também é considerável. No caso da concentração de 10% essa temperatura está por volta de 70°C contra 105°C para as outras concentrações de solvente. Isso significa que resistência térmica da resina é menor quando adicionados os 10% de solvente.



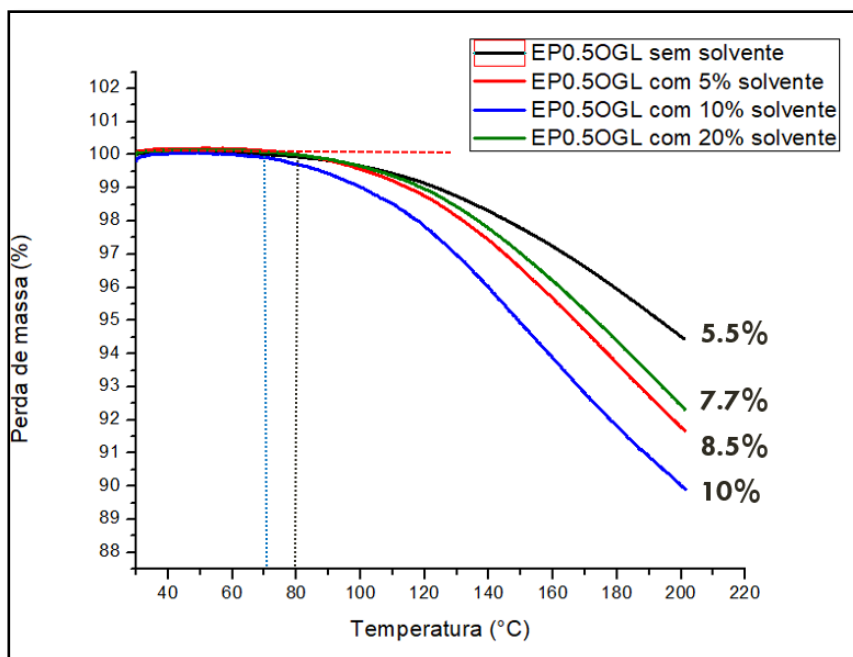
**Figura 45:** Curvas de perda de massa através de TGA dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.



**Figura 46:** Curvas de perda de massa através de TGA dos revestimentos EPCR, EPCR com 5% e 10% de solvente.



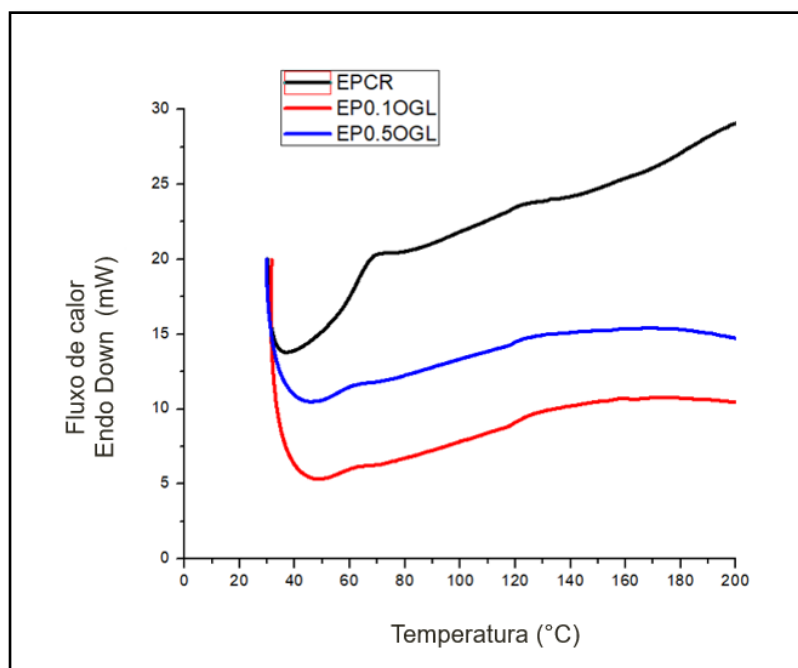
**Figura 47:** Curvas de perda de massa através de TGA dos revestimentos EP0.1OGL, EP0.1OGL com 5%, 10% e 20% de solvente.



**Figura 48:** Curvas de perda de massa através de TGA dos revestimentos EP0.5OGL, EP0.5OGL com 5%, 10% e 20% de solvente.

### 5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

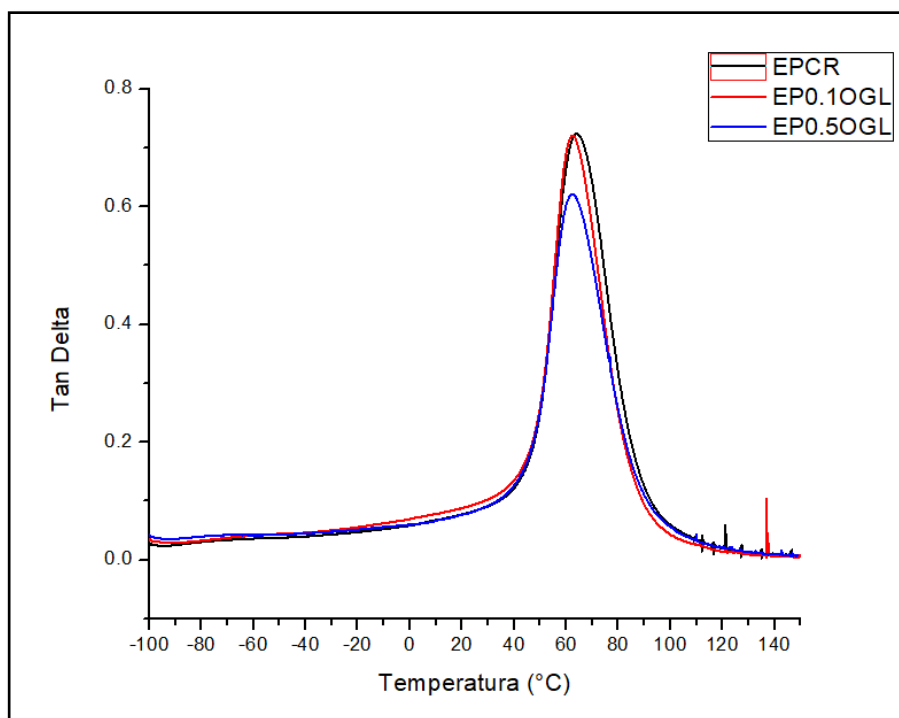
O pico exotérmico, representando a  $T_g$  do polímero, está plotado em aproximadamente  $65^\circ\text{C}$  para o revestimento EPCR e sofre um leve deslocamento para a esquerda da curva, para a temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , tanto para a adição de 0.1% como para 0.5% em massa de grafeno. Portanto, a adição de grafeno na resina reduziu a temperatura de transição vítrea do polímero, o que significa o aumento da flexibilidade e mobilidade das cadeias. A presença do pico exotérmico pode indicar um grau de cura incompleto do revestimento avaliado [20] [86].



**Figura 49:** Curvas DSC para os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.

## 5.6. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – Módulo Tan Delta (DMA)

Como já descrito nos Materiais e Métodos, a análise mais importante a ser realizada em um teste de DMA (Módulo Tan Delta) é encontrar em qual temperatura se dá o pico das curvas plotadas, pois nele se encontra a temperatura de transição vítrea do revestimento. Nos resultados da Figura 50, observa-se que os picos das curvas estão todos por volta da temperatura de 60°C e que não houve um deslocamento expressivo das curvas (como era esperado) com a adição de grafeno.



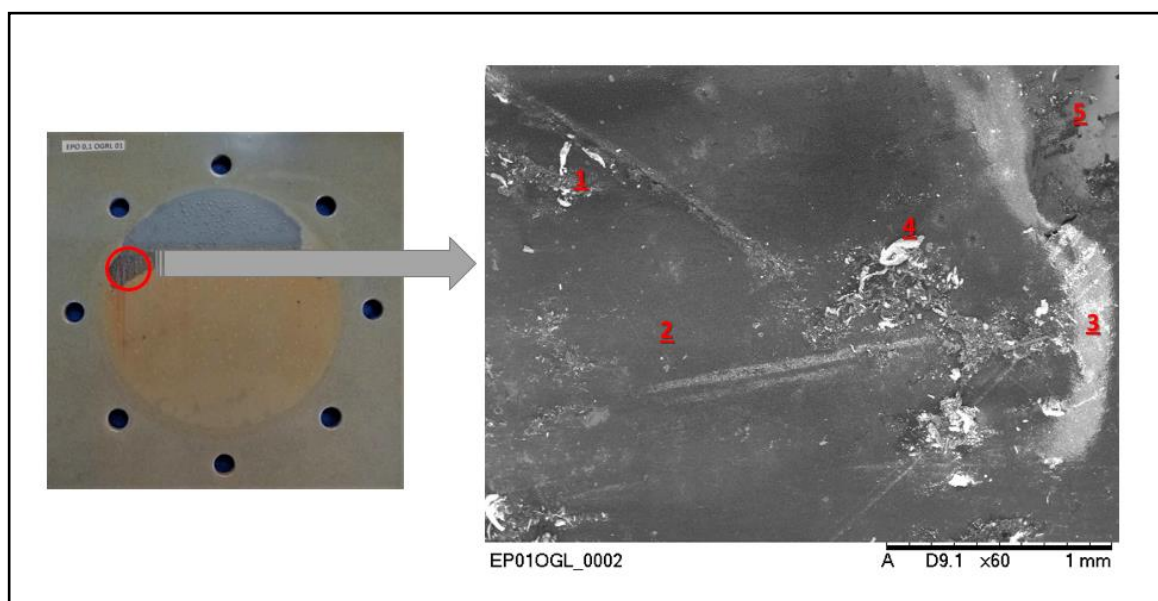
**Figura 50:** Curvas de DMA – Módulo tan delta para os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.

## 5.7. MEV- EDS

### 5.7.1. MEV-EDS no revestimento EP0.1OGL – interface líquido/vapor após imersão em célula atlas à 60°C:

Foi obtida a imagem da interface líquido/vapor, Figura 51, do revestimento EP0.1OGL (adição 0.1% em massa de grafeno), mantida em imersão em célula atlas à temperatura de 60°C por 1344 horas. Quantificação dos elementos químicos presentes na superfície do revestimento permitiu a identificação do material existente no mesmo assim como dos produtos de corrosão. Análises pontuais 1 (Figura 52a e Tabela 8), 2 (Figura 52b e Tabela 8) e 3 (Figura 52c e Tabela 8) indicam a presença dos elementos Carbono e Oxigênio que, obviamente, fazem parte da estrutura polimérica. Já nas regiões 4 (Figura 52d e Tabela 8) e 5 (Figura 52d e Tabela 8), a porcentagem do elemento Ferro aumenta consideravelmente e a do elemento Carbono reduz ressaltando a presença, portanto, de produtos de corrosão. Também nas regiões 4 e 5 pôde-

se observar alguns elementos que estavam presentes na solução do teste de imersão por célula atlas (cloro por exemplo) indicando uma absorção da solução causando umidade o que pode ter levado a formação de bolhas no revestimento. Outro elemento que aparece nessas regiões é o Potássio, sal utilizado na oxidação do grafeno que foi adicionado na matriz polimérica.

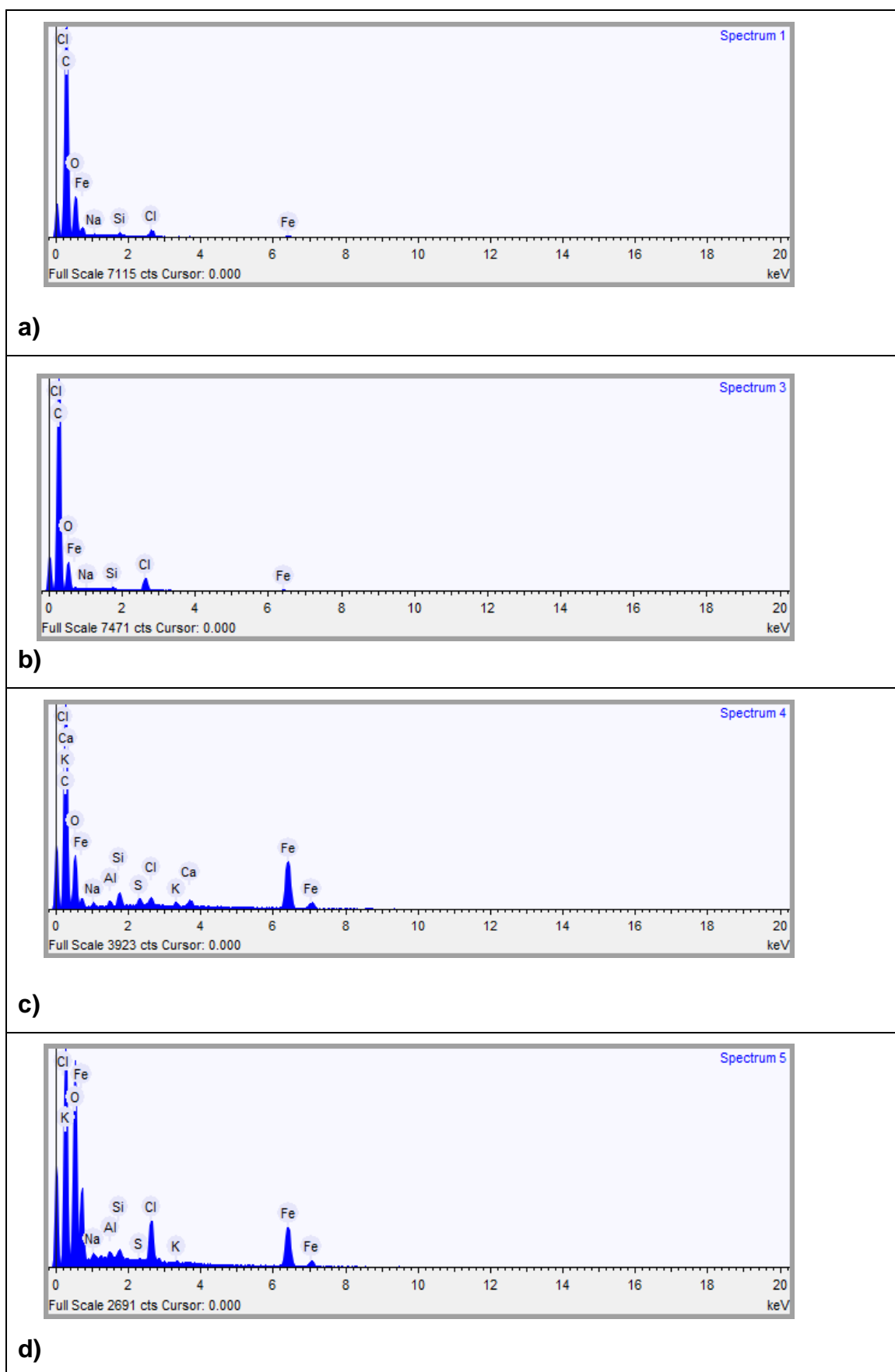


**Figura 51:** Aspecto da superfície (a) da região da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h. Detalhe da região da interface obtida por MEV (b), conforme indicado pela seta.

Elemento	Peso (%)				
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Região 5
Carbono	66.98	60.23	72.69	51.96	-
Oxigênio	30.49	38.03	24.58	21.45	56.53
Sódio	0.127	0.148	0.095	0.41	1.75
Cloro	0.91	0.64	1.71	0.77	7.33
Ferro	1.21	0.57	0.80	22.22	31.49
Potássio	-	-	-	0.48	0.41

**Tabela 8:** Principais elementos químicos presentes nas regiões 1,2,3,4 e 5 da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h.

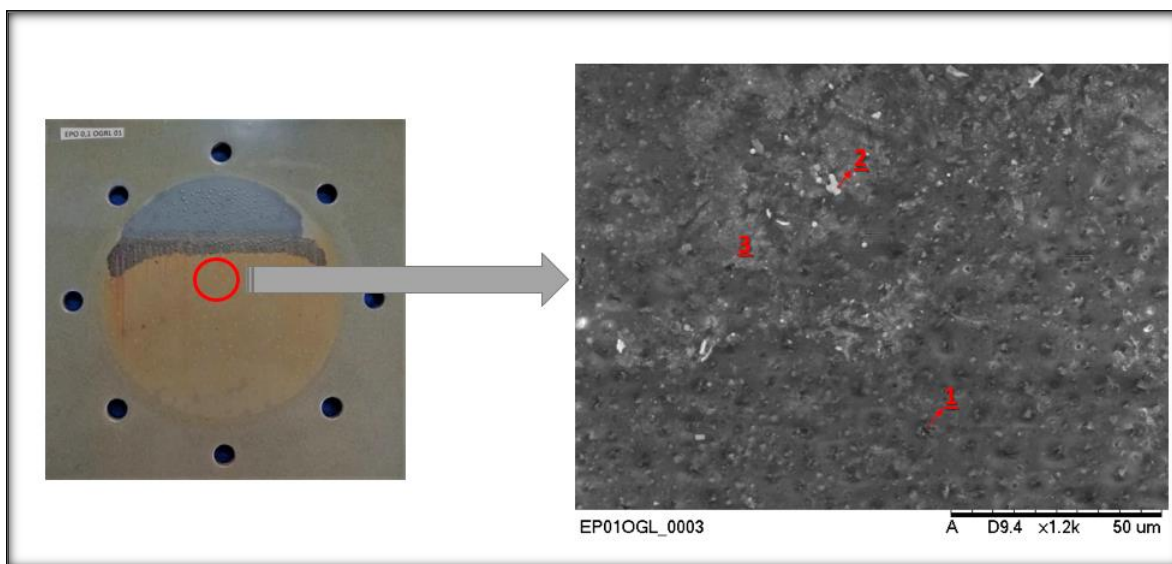




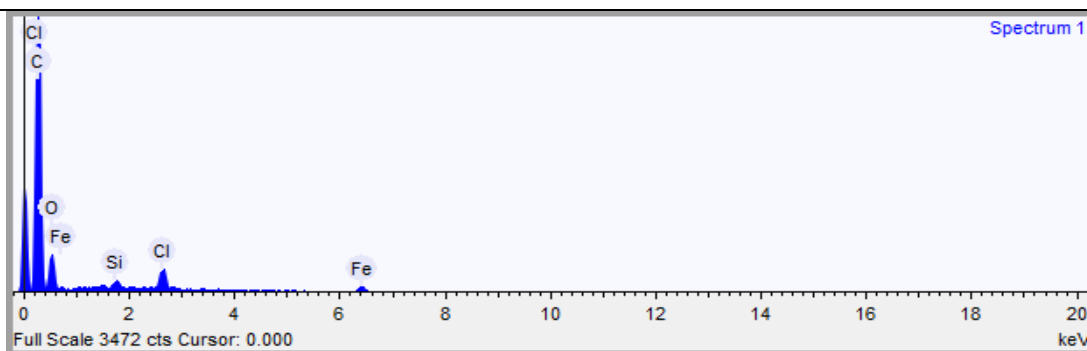
**Figura 52:** Resultados EDS das regiões 1 e 2 (a), 3(b), 4 (c) e 5 (d) da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h.

### 5.7.2. MEV-EDS do revestimento EP0.1OGL – região submersa em solução durante teste de imersão em célula atlas à 60°C:

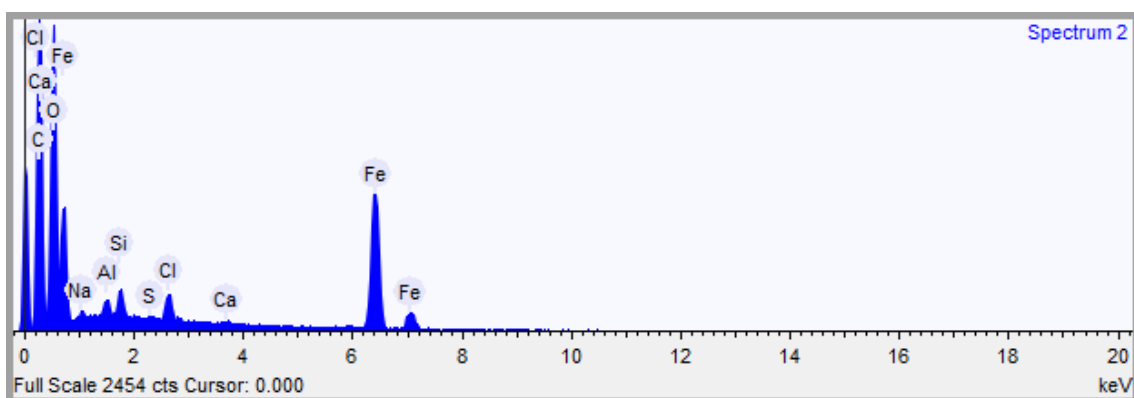
A Figura 53 mostra o detalhe do aspecto da superfície para a região abaixo da interface líquido/vapor, área imersa na solução de teste de imersão por célula atlas à 60°C por 1344 horas. Visualmente era possível observar uma quantidade significativa de bolhas no revestimento, assim como a presença de pites de corrosão. Espectros de EDS mostram os elementos químicos presentes em três regiões distintas (Figura 54 e Tabela 9). Na parte mais escura, região 1, pôde-se notar a presença de elementos característicos da matriz polimérica do revestimento. Em contrapartida, nas regiões mais claras, regiões 2 e 3, a concentração do elemento Ferro aumenta substancialmente, evidenciando, portanto, a presença de produtos de corrosão. Ainda podemos destacar nessas regiões alguns elementos que estavam presentes na solução do teste de imersão por célula atlas (cloro por exemplo) indicando uma absorção da solução pelo polímero. Na região 3, encontra-se presente também, o elemento Potássio utilizado na oxidação do grafeno.



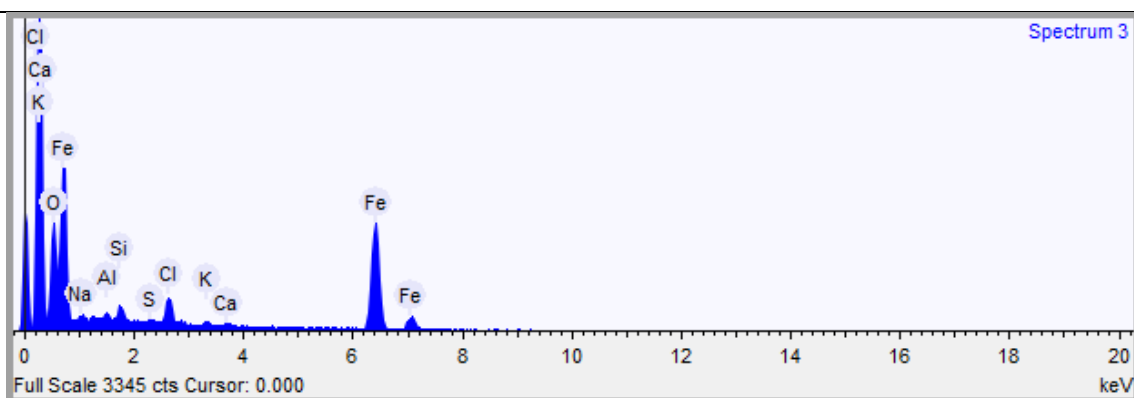
**Figura 53:** Aspecto da superfície (a) da região abaixo da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h. Detalhe da região da interface obtida por MEV (b), conforme indicado pela seta.



a)



b)



c)

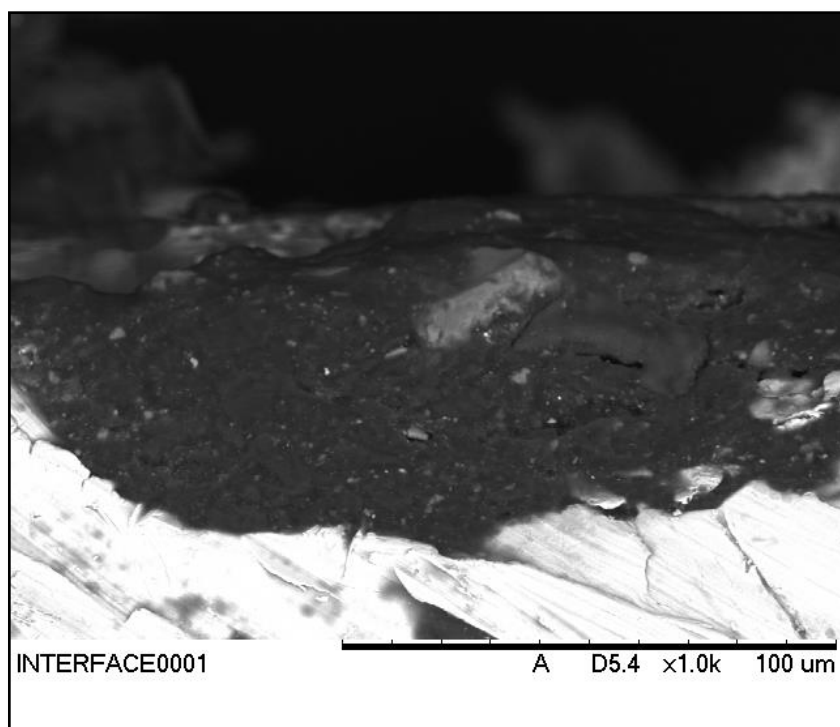
**Figura 54:** Resultados EDS das regiões 1 (a), 2 (b), e 3 (c) da região abaixo da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h.

Elemento	Peso (%)		
	Região 1	Região 2	Região 3
Carbono	<b>72.74</b>	<b>39.99</b>	-
Oxigênio	<b>22.31</b>	<b>33.77</b>	<b>24.14</b>
Sódio	<b>0.49</b>	<b>0.33</b>	<b>1.55</b>
Cloro	<b>2.12</b>	<b>0.97</b>	<b>4.09</b>
Ferro	<b>2.31</b>	<b>23.46</b>	<b>65.7</b>
Potássio	-	-	<b>0.66</b>

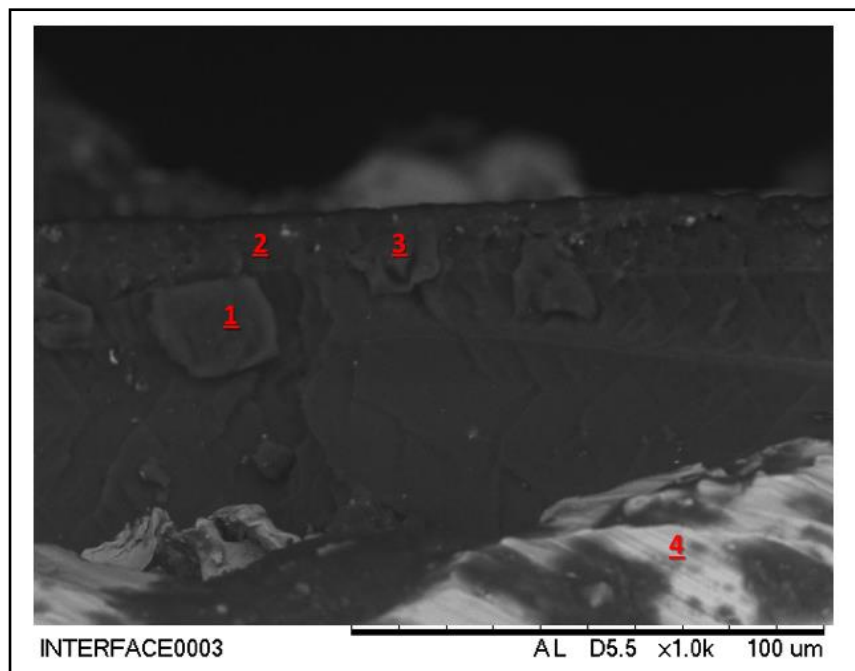
**Tabela 9:** Principais elementos químicos presentes nas regiões 1,2, e 3 da região abaixo da interface líquido/vapor do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344 h.

### **5.7.3. MEV-EDS do revestimento EP0.1OGL: Interface metal/polímero (aderência) – corte transversal**

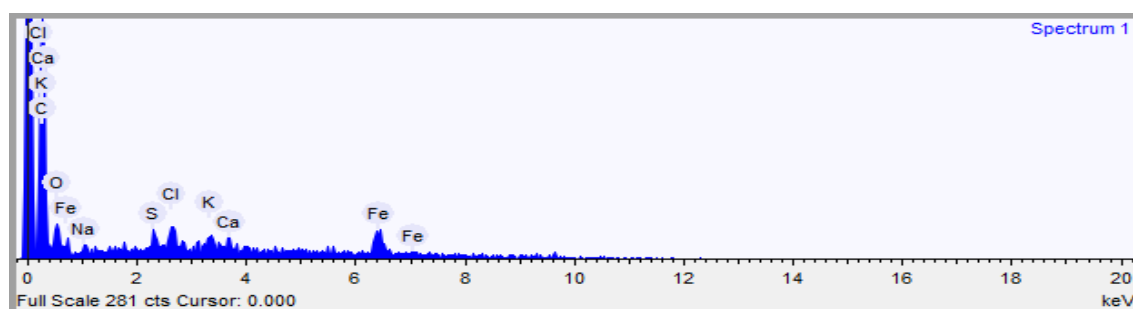
Foi observada a interface do metal/polímero de modo a se determinar a qualidade da aderência da matriz polimérica ao substrato metálico. Para o revestimento EP0.1OGL foi observado (Figuras 55 e 56) uma boa aderência da resina uma vez que é possível observar as lâminas do revestimento sobre o substrato metálico. Por meio de análise por EDS nas regiões 1,2 e 3 do revestimento, pôde-se observar uma quantidade pequena do elemento Ferro (12; 2 e 1 % respectivamente). Já no resultado da região 4 (aço 1020) encontra-se uma concentração de 54% de Ferro.



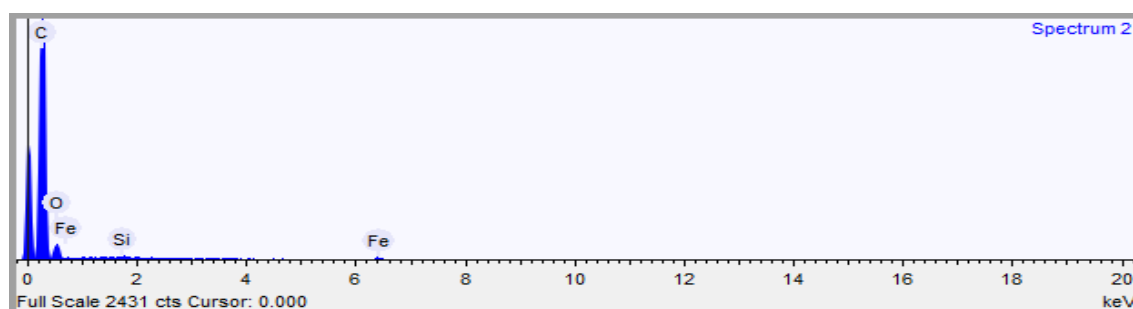
**Figura 55:** Micrografia por MEV do corte transversal do revestimento EP0.1OGL para visualização da aderência metal/polímero.



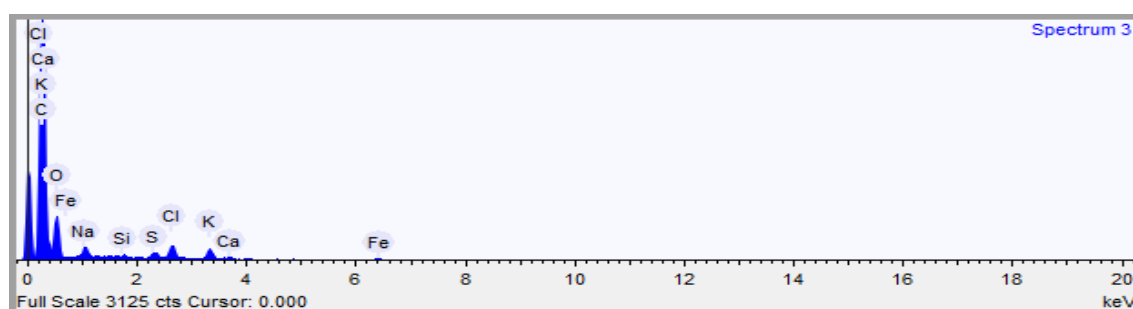
**Figura 56:** Identificação dos pontos analisados no corte transversal do sistema substrato/EP0.1OGL para visualização da aderência metal/polímero.



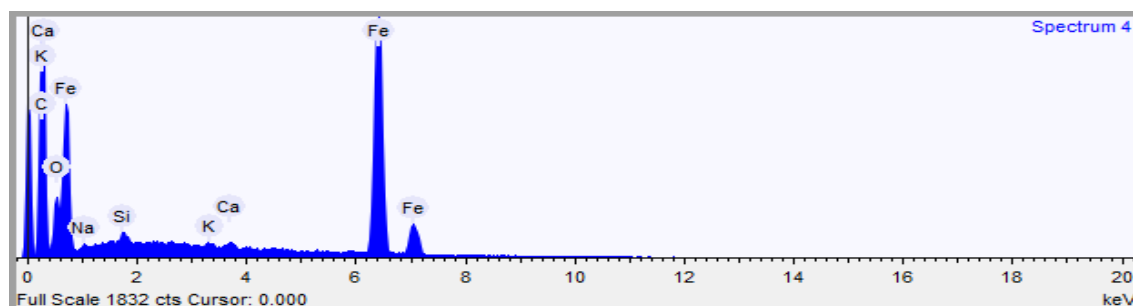
a)



b)



c)



d)

**Figura 57:** Resultados EDS das regiões 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4(d) da interface metal/polímero (aderência) após imersão em célula atlas durante 1344h

Elemento	Peso (%)			
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4
Carbono	63.85	80.56	62.90	35.96
Oxigênio	16.6	17.36	29.99	8.94
Sódio	1.11	-	1.37	0.31
Cloro	2.56	-	1.77	-
Ferro	1.40	1.78	1.10	53.73
Potássio	11.82	-	1.72	0.23

**Tabela 10:** Principais elementos químicos presentes nas regiões 1,2,3 e 4 da interface metal/polímero do revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas durante 1344h.

As análises dos revestimentos por TGA, DSC e DMA, mostraram a presença de uma região de transição na cadeia polimérica ( $T_g$ ) na temperatura de 60°C, indicando que os resultados obtidos seriam no mínimo conservativos. De modo a avaliar a resistência à corrosão do revestimento fora da região de transição, novos testes a 40°C foram realizados. A sequência de testes consistiu em testes de imersão em célula atlas a 40°C durante um período de 672 horas (um mês), somente para os revestimentos sem adição de solvente (EPCR, EP0.1OGL, EP0.5OGL).

#### **5.8. Ensaios de 672 horas (4 semanas) para os revestimentos sem adição do solvente GTA-220 à temperatura de 40°C:**

**Semana 1 (168 horas):** O revestimento EPCR (Figura 58) apresentou uma quantidade significativa de bolhas indicando que houve absorção de moléculas de água durante o teste. No caso do revestimento EP0.1OGL (Figura 59b), não ocorreram alterações significativas desde o início do teste, e nenhuma bolha foi formada não havendo corrosão do substrato. O revestimento EP0.5OGL (Figura 59c) apresentou resultado similar ao EP0.1OGL não ocorrendo pites de corrosão, porém foram observadas manchas mais escuras, com formato de uma circunferência, indicado por setas, por toda a superfície do revestimento. Estas manchas podem representar aglomeração de partículas, sendo nesse caso,

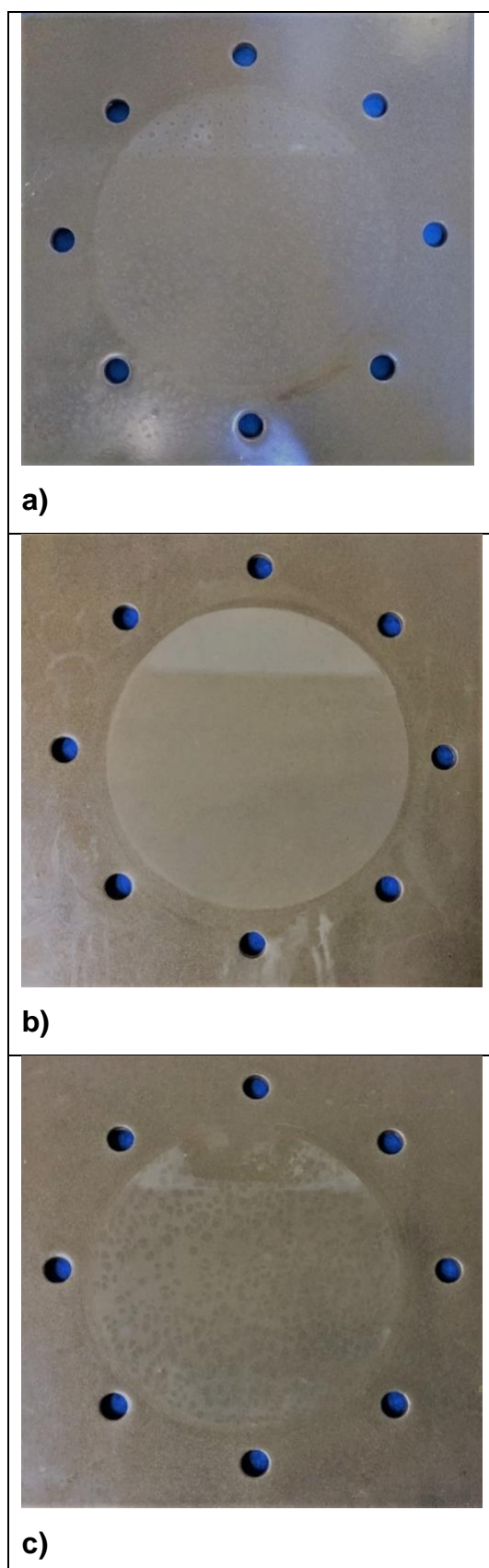
muito provavelmente, o grafeno. Importante salientar também, à 40°C não ocorreu de forma expressiva a instabilidade na região de interface líquido/vapor como na temperatura de 60°C.

**Semana 2 (336 horas) e Semana 4 (672 horas):** As Figuras 60 e 61 representam os resultados após 336 e 672 horas de teste. Não foram observadas mudanças significativas quando comparados com os resultados de 168h de teste. O revestimento EPCR continuou demonstrando a ocorrência de muitas bolhas; o revestimento EP0.1OGL se mostrou o melhor em termo de eficiência térmica e o revestimento EP0.5OGL continuou apresentando manchas que, possivelmente, representam partículas de grafeno aglomeradas.

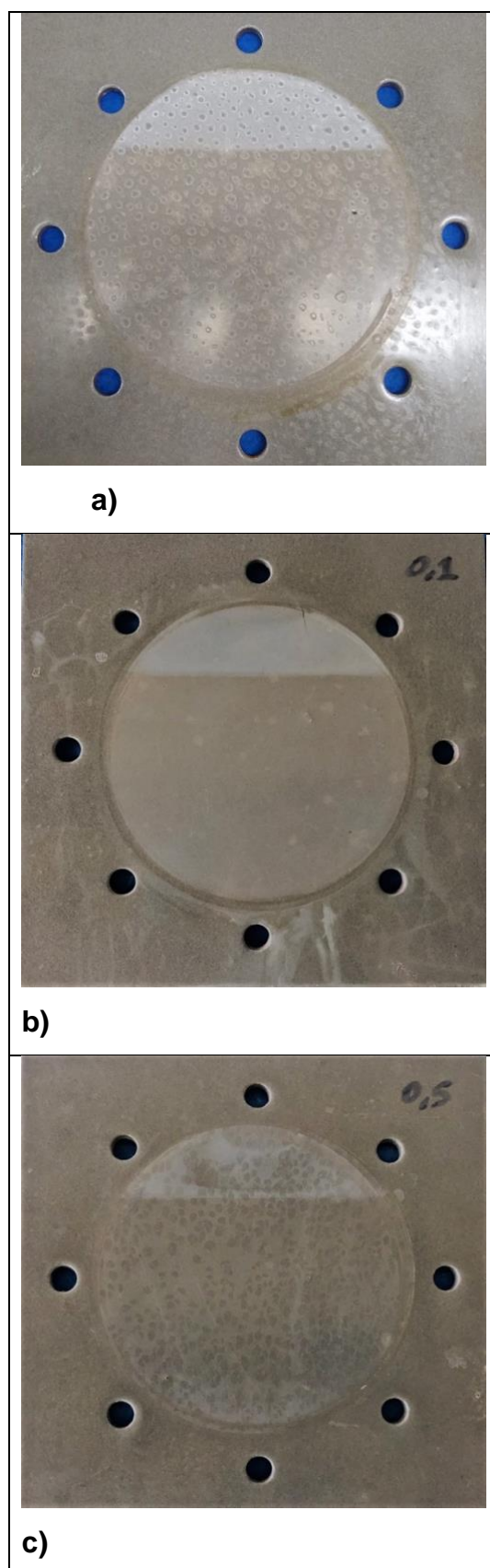


**Figura 58:** Aspecto do revestimento EPCR após 168h no teste de imersão em célula atlas. Observa-se que a formação de bolhas ocorreu por toda a superfície exposta ao teste inclusive acima da interface líquido/vapor.

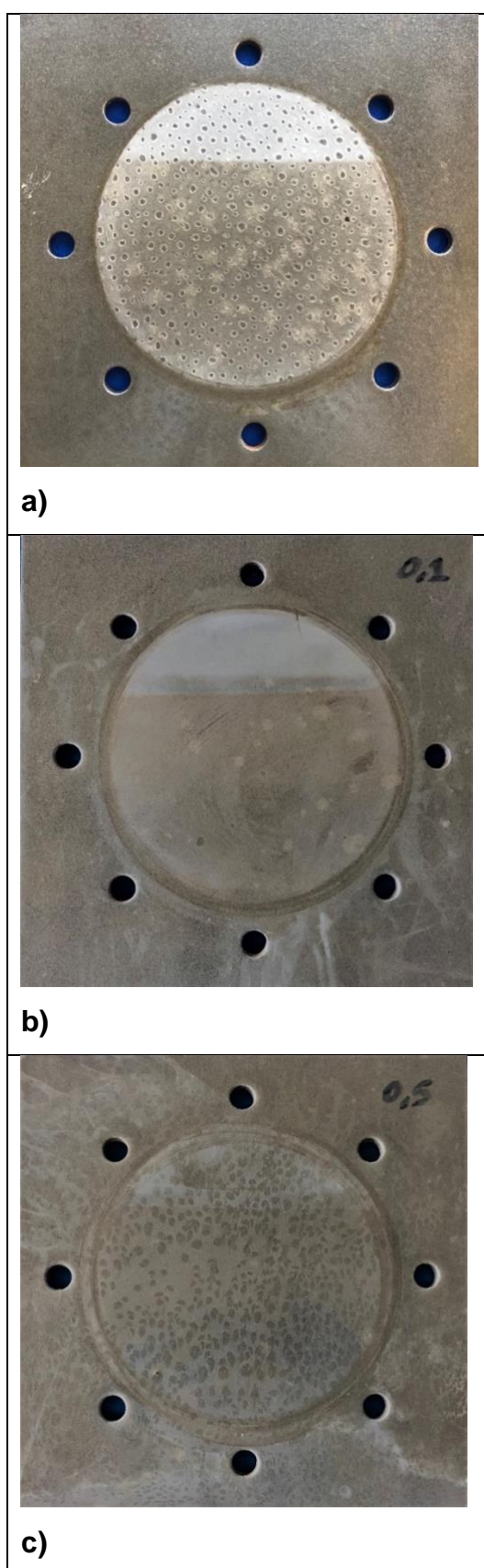




**Figura 59:** a) Resultado após 168h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 40°C para o revestimento EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).



**Figura 60:** Resultado após 336h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 40°C para o revestimento EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).

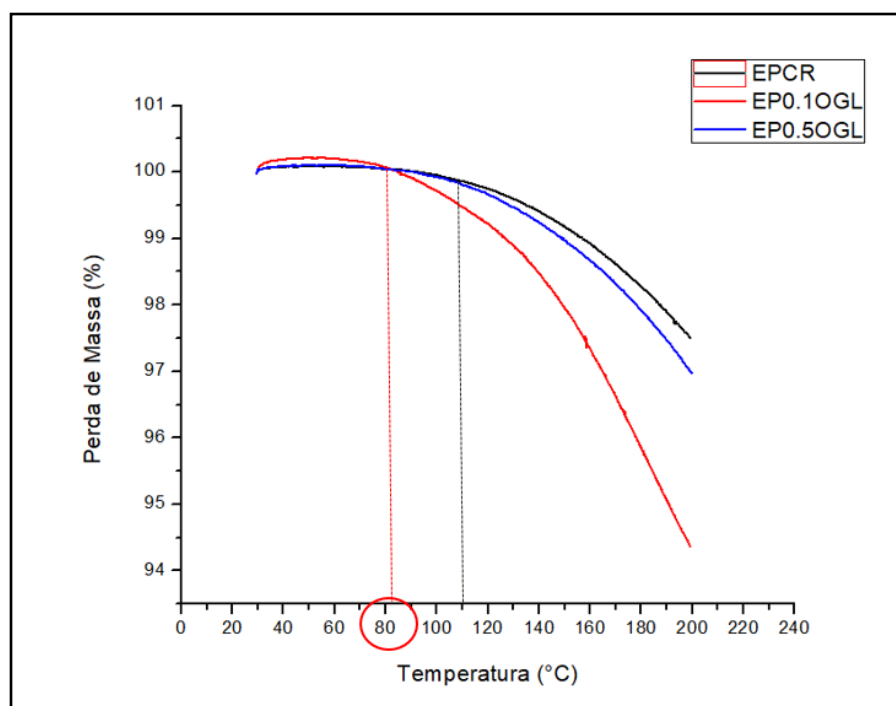


**Figura 61:** Resultado após 672h no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 40°C para o revestimento EPCR (a), EP0.1OGL (b) e EP0.5OGL (c).

De modo a excluir a possibilidade de cura incompleta da resina, foi realizado tratamento pós cura à 130°C durante 5 horas e testes de TGA e DSC.

### 5.9. Resultados curvas DSC e TGA após tratamento de pós cura no forno

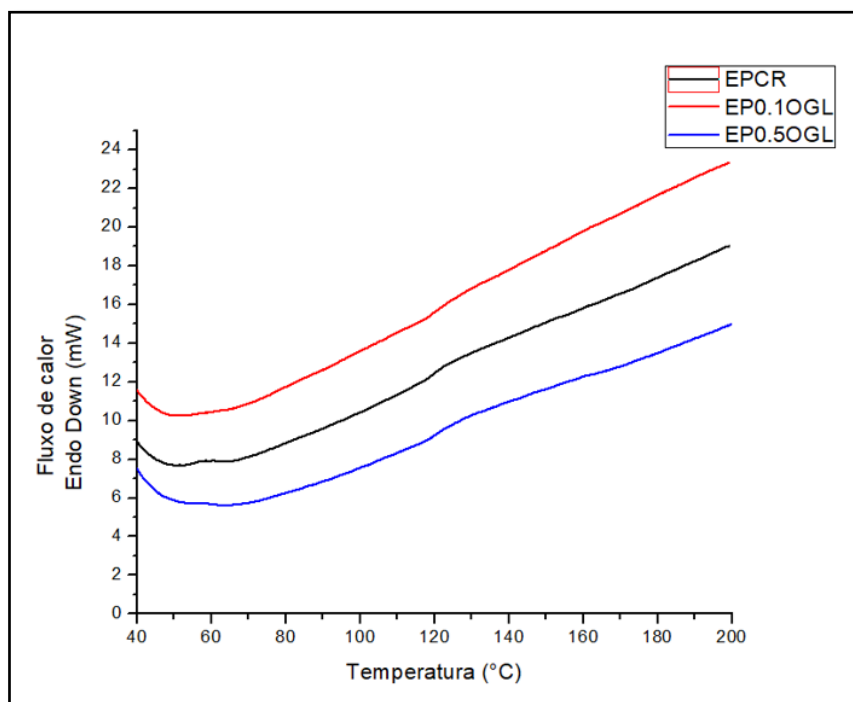
Os resultados de TGA para os revestimentos tratados a 130°C por um período de 5 horas (Figura 62), mostra que o início da perda de massa ocorre na temperatura de, aproximadamente, 80°C para o revestimento EP0.1OGL. Para os revestimentos EPCR e EP0.5OGL a perda de massa ocorre a partir de, aproximadamente, 110°C.



**Figura 62:** Curvas de perda de massa após o procedimento de pós cura das amostras EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.

No gráfico de DSC para os revestimentos tratados a 130°C por um período de 5 horas (Figura 63), observam-se pequenos picos exotérmicos na

temperatura de 60°C que podem indicar que a cura do revestimento ainda não se encontra completa. Essa temperatura também representa a Tg do polímero.



**Figura 63:** Curvas DSC após o procedimento de pós cura das amostras EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.

### 5.10. Ensaio Cíclico Acelerado

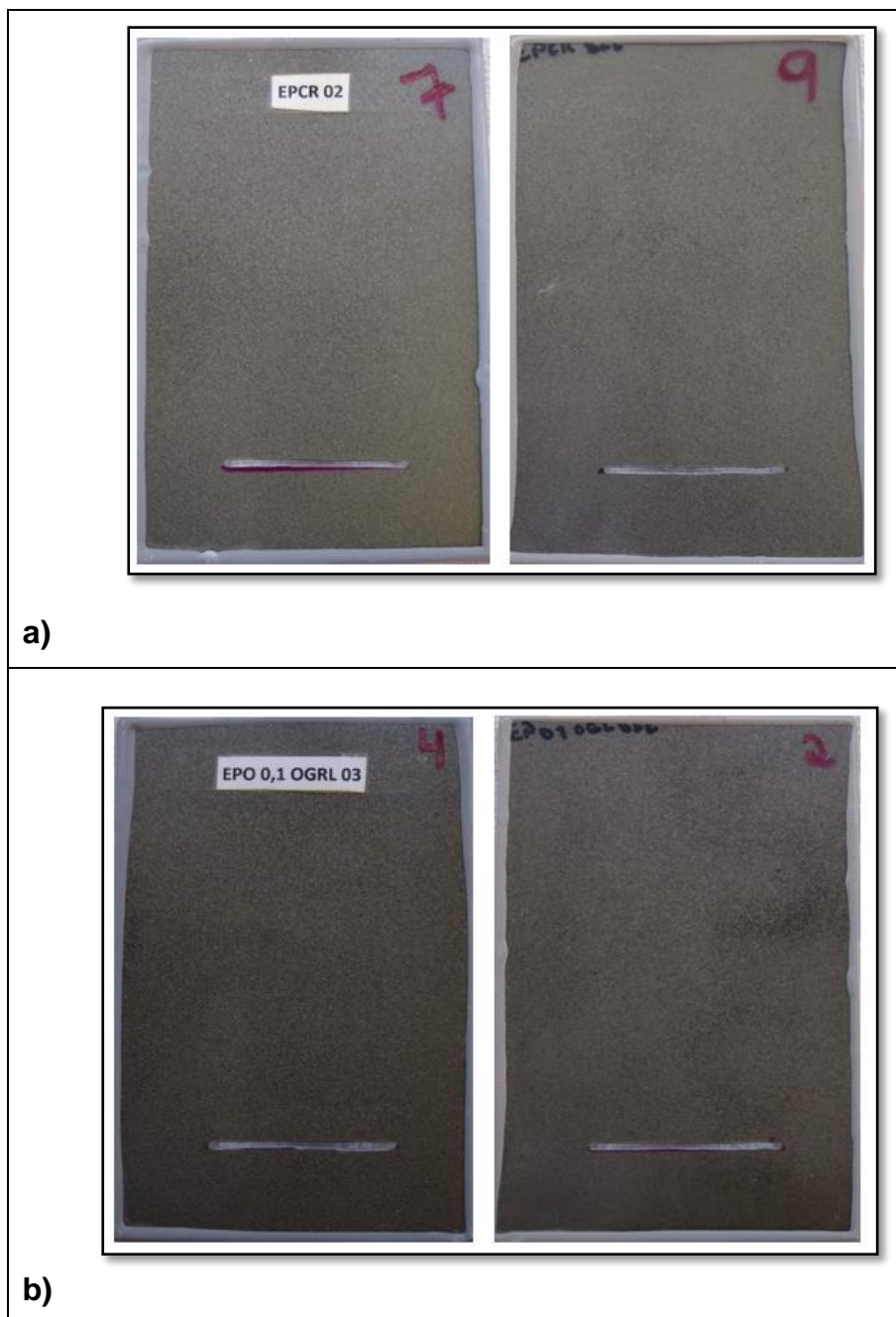
O ensaio Cíclico Acelerado durou 4200h (25 ciclos), onde o estado inicial dos revestimentos ERPCR, EPCRSOL, EP0.1OGL, EP0.1OGLSOL, EP0.5OGL e está representado na Figura 64 (a), (b) e Figura 65, respectivamente.

A identificação das condições de mistura do polímero com o grafeno para fabricação do revestimento está discriminada na Tabela 11.

Número do Revestimento	Descrição	Identificação
2	Aditivação com 0.1% em massa do óxido de grafeno em suspensão mais 5% em massa do solvente GTA 220.	EP0.1OGLSOL
4	Adição de 0.1% em massa do óxido de grafeno em suspensão.	EP0.1OGL
6	Adição de 0.5% em massa do óxido de grafeno em suspensão.	EP0.5OGL
7	Como Recebido	EPCR
9	Como Recebido mais uma concentração de 5% em massa do solvente comercial GTA 220.	EPCRSOL
10	Adição de 0.5% em massa do óxido de grafeno em suspensão mais 5% em massa do solvente GTA 220.	EP0.5OGLSOL

**Tabela 11:** Identificação das condições de mistura da resina com grafeno para fabricação dos revestimentos para a realização do ensaio cíclico acelerado.

- **Condição inicial dos Revestimentos:**



**Figura 64:** Condição inicial para realização do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos: EPCR e EPCRSOL (a); EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL (b).

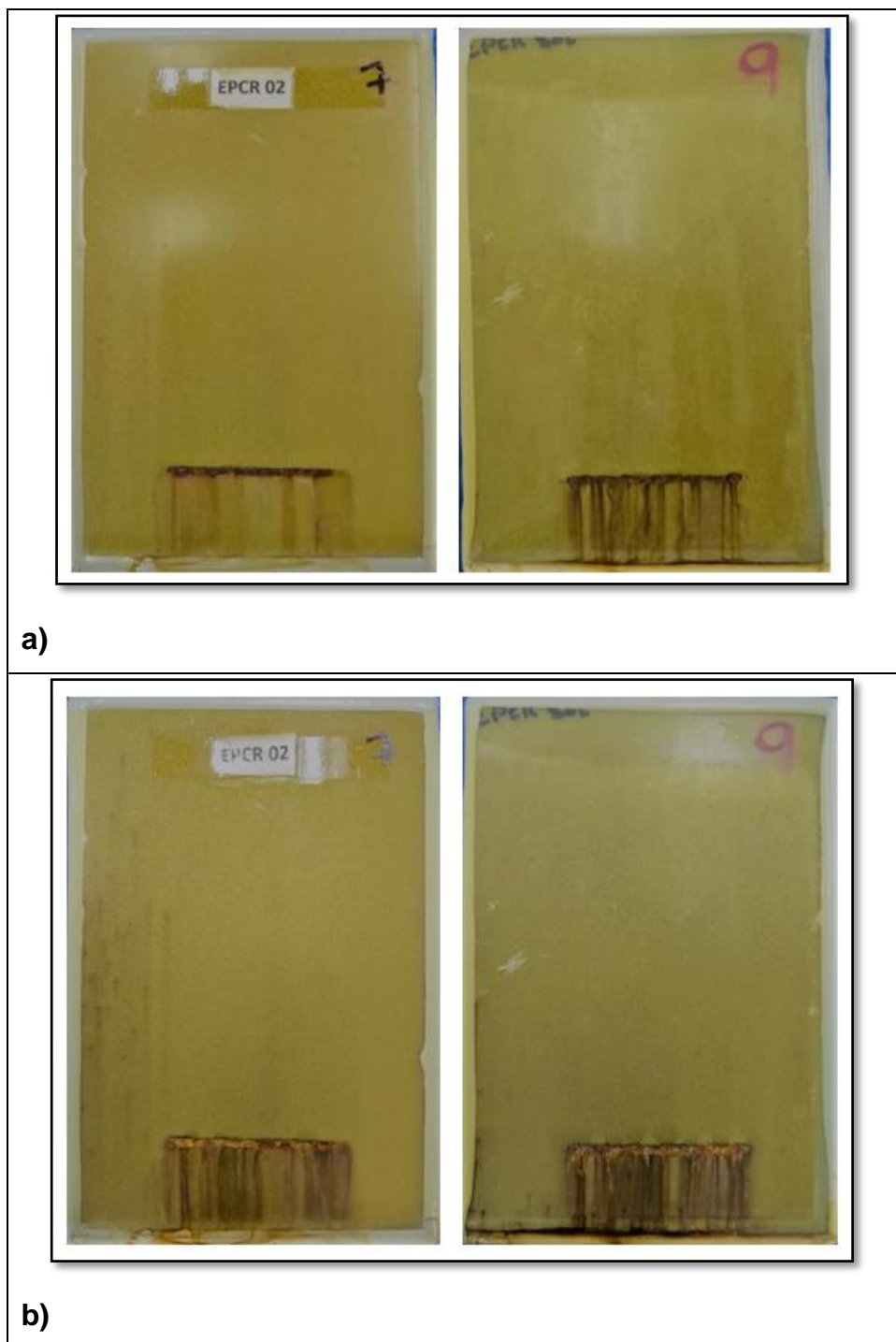




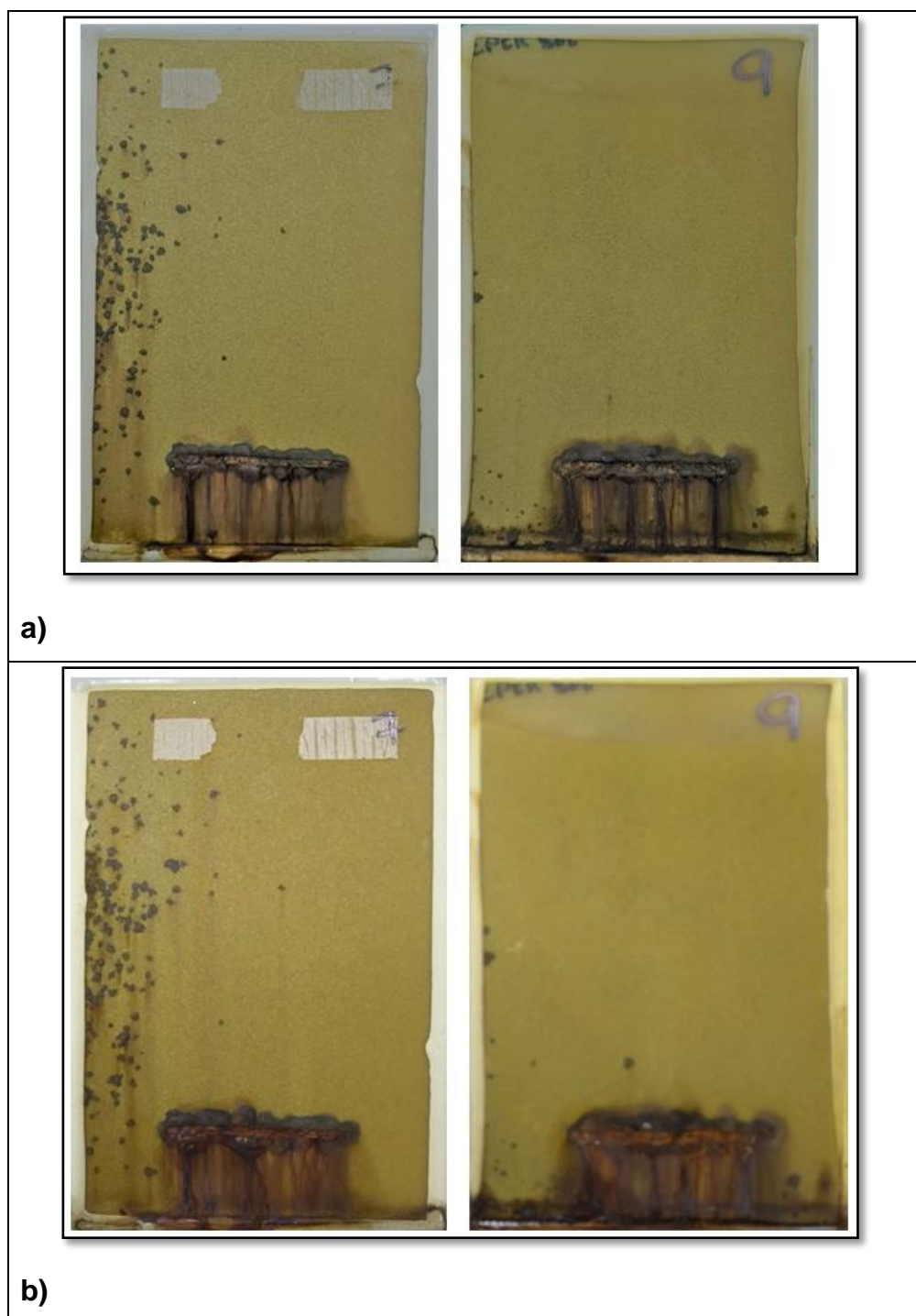
**Figura 65:** Condição inicial para realização do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos: EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL.



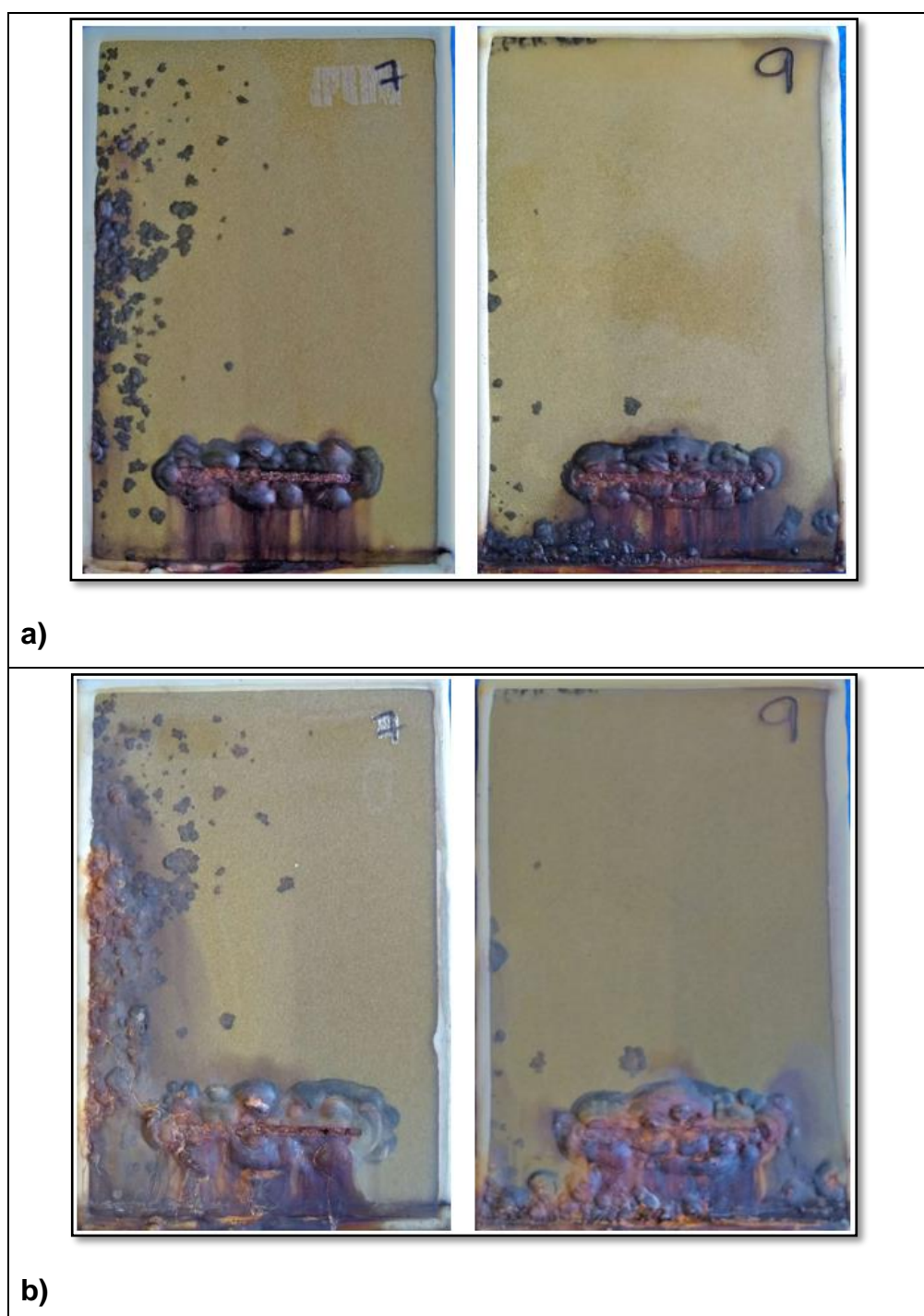
- Resultados para os Revestimentos EPCR (número 7) e EPCRSOL (número 9):



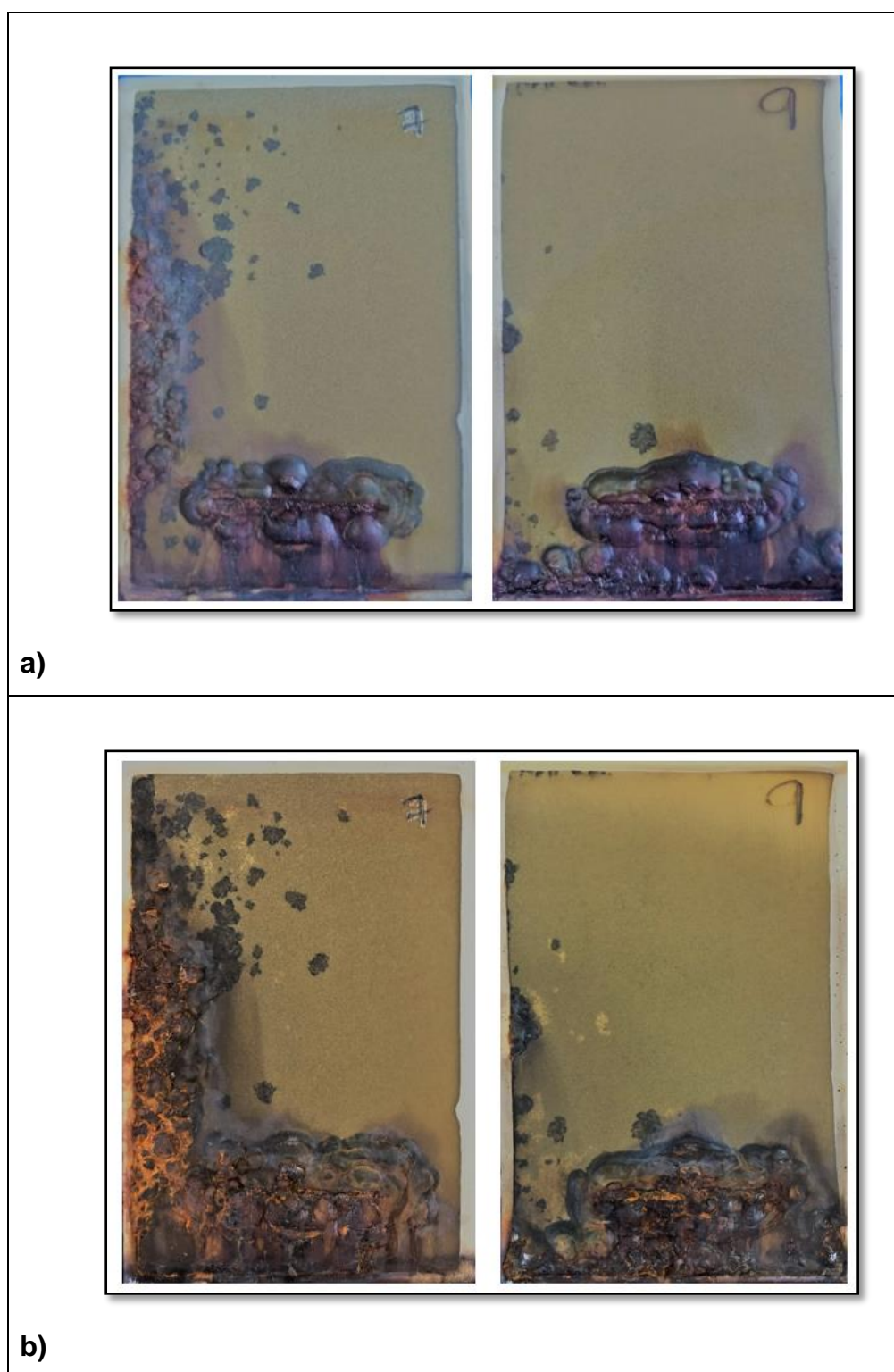
**Figura 66:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EPCR e EPCRSOL após: 2 ciclos (a); 4 ciclos (b).



**Figura 67:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EPCR e EPCRSOL após: 8 ciclos (a); 10 ciclos (b)

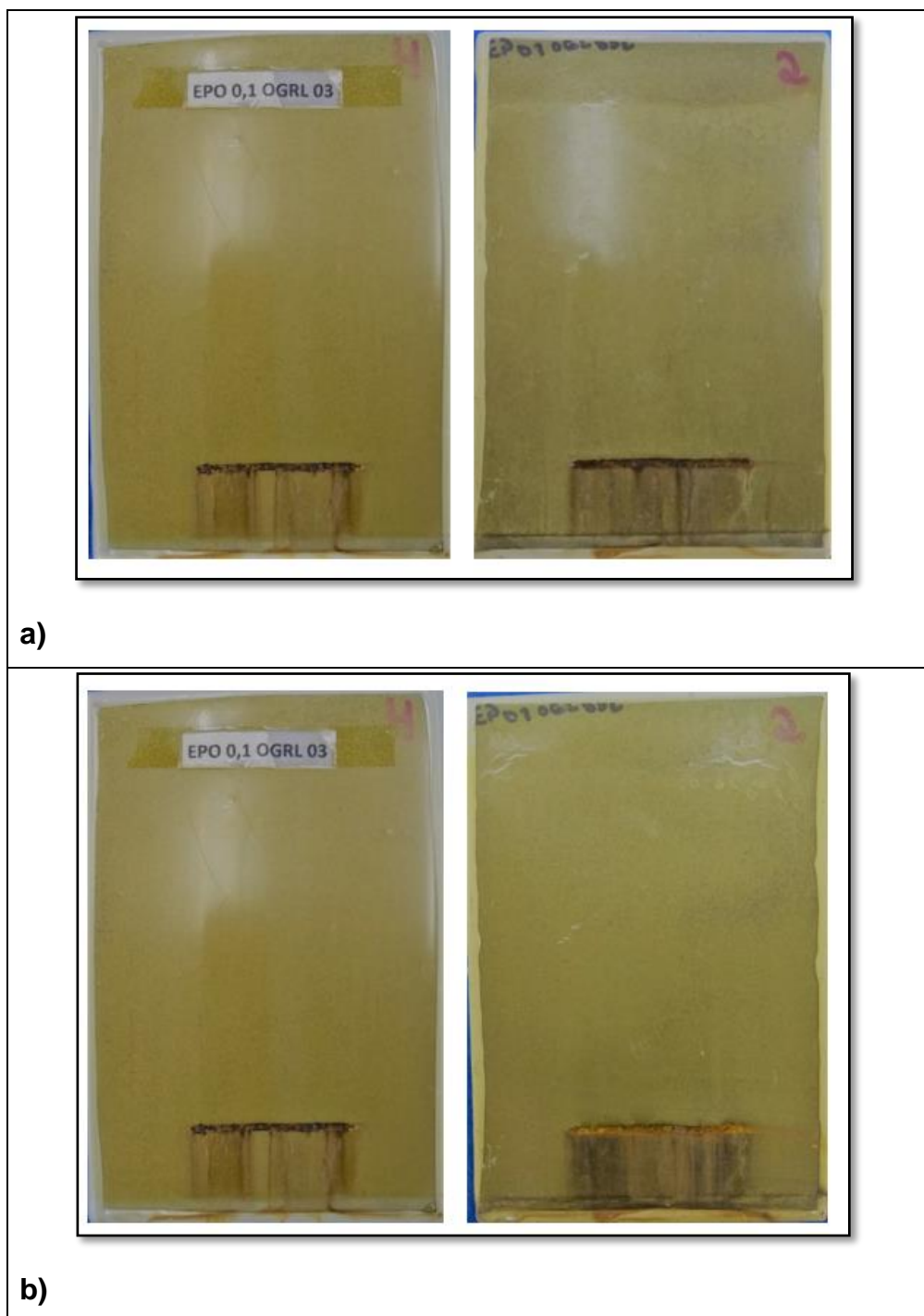


**Figura 68:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EPCR e EPCRSOL após: 15 ciclos (a); 20 ciclos (b).



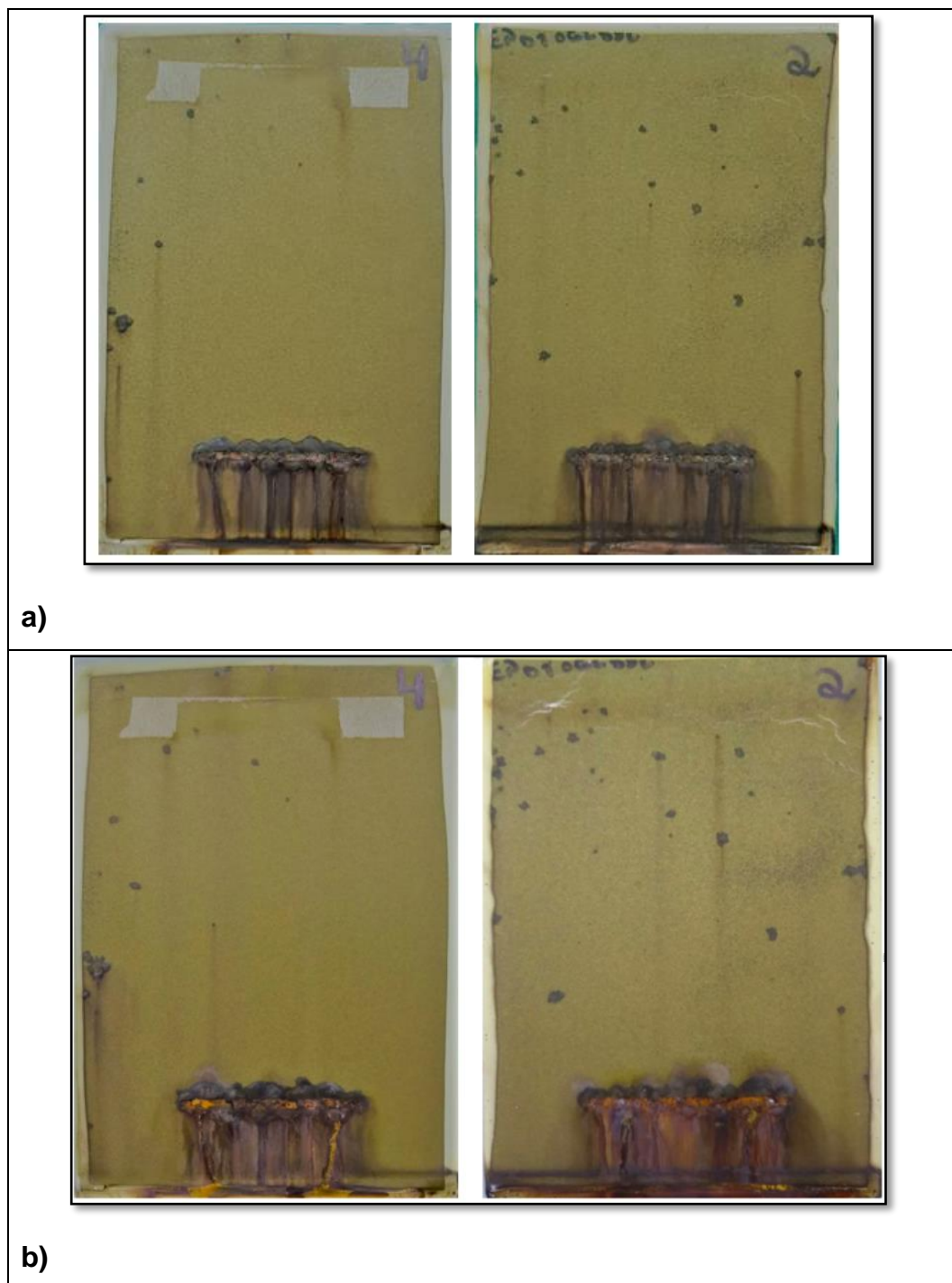
**Figura 69:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EPCR e EPCRSOL após: 22 ciclos (a) e 25 ciclos (b).

- Resultados para os Revestimentos EP0.1OGL (número 4) e EP0.1OGLSOL (número 2):

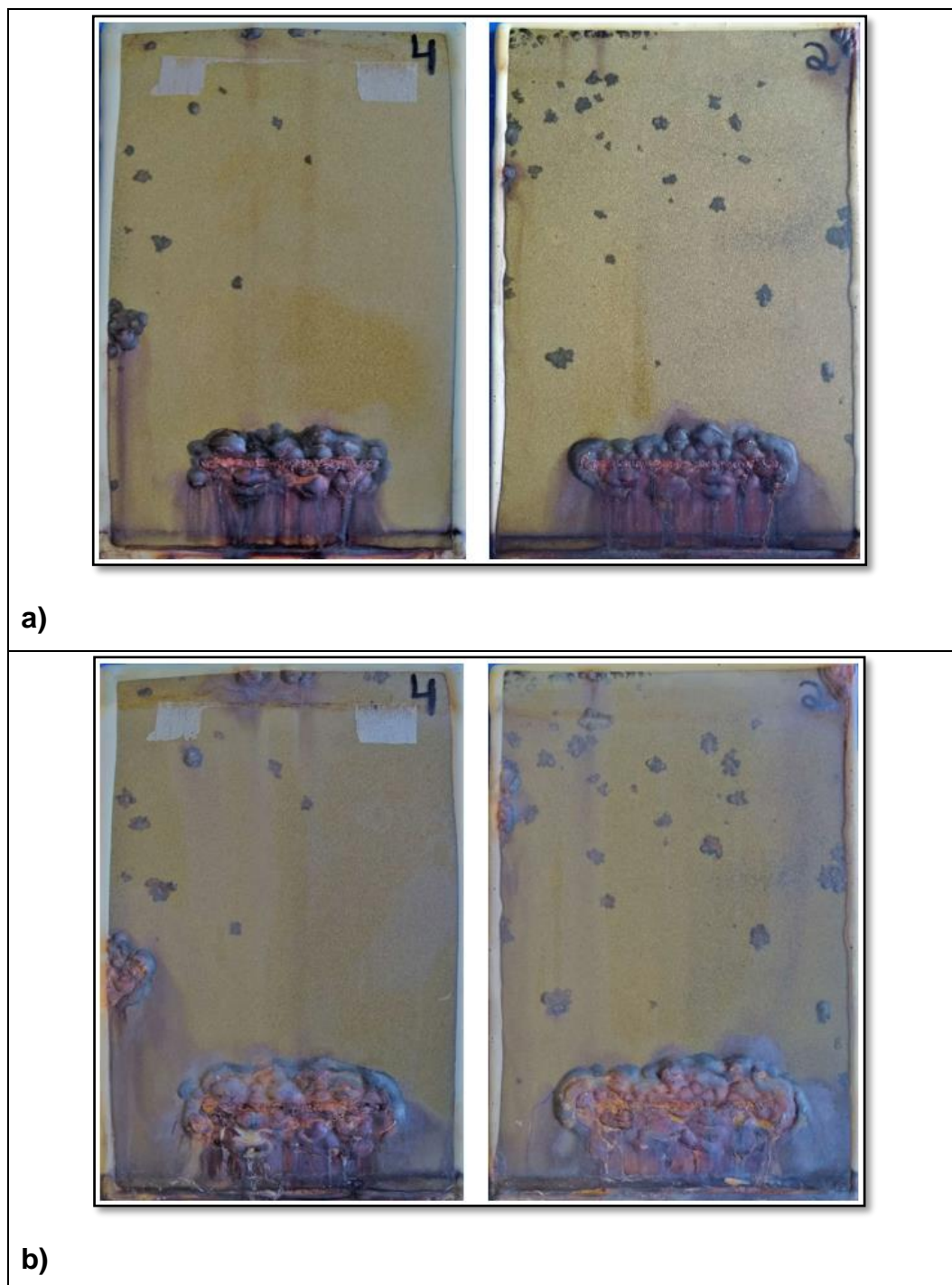


**Figura 70:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL após: 2 ciclos (a); 4 ciclos (b).

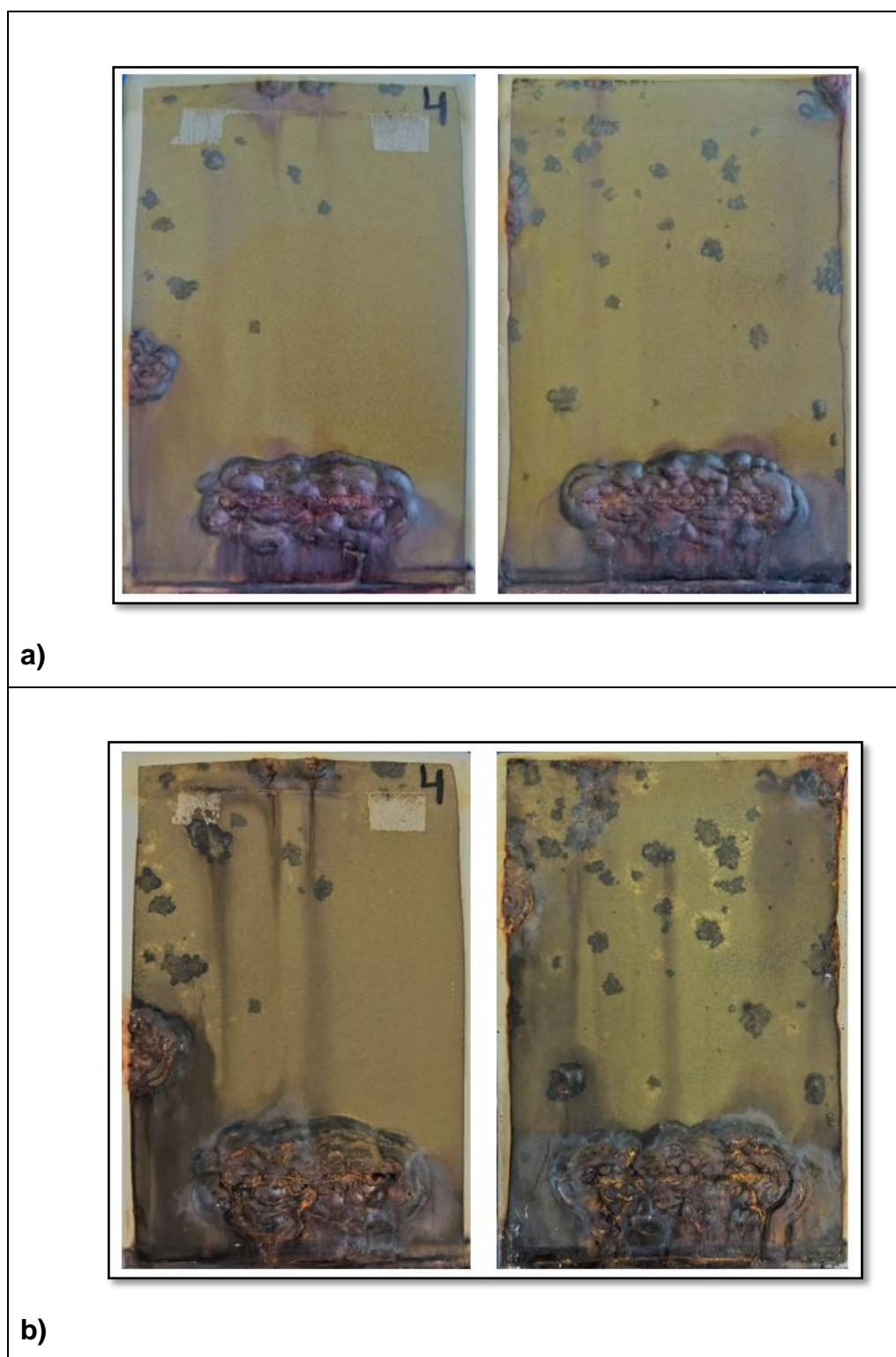




**Figura 71:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL após: 8 ciclos (a); 10 ciclos (b).



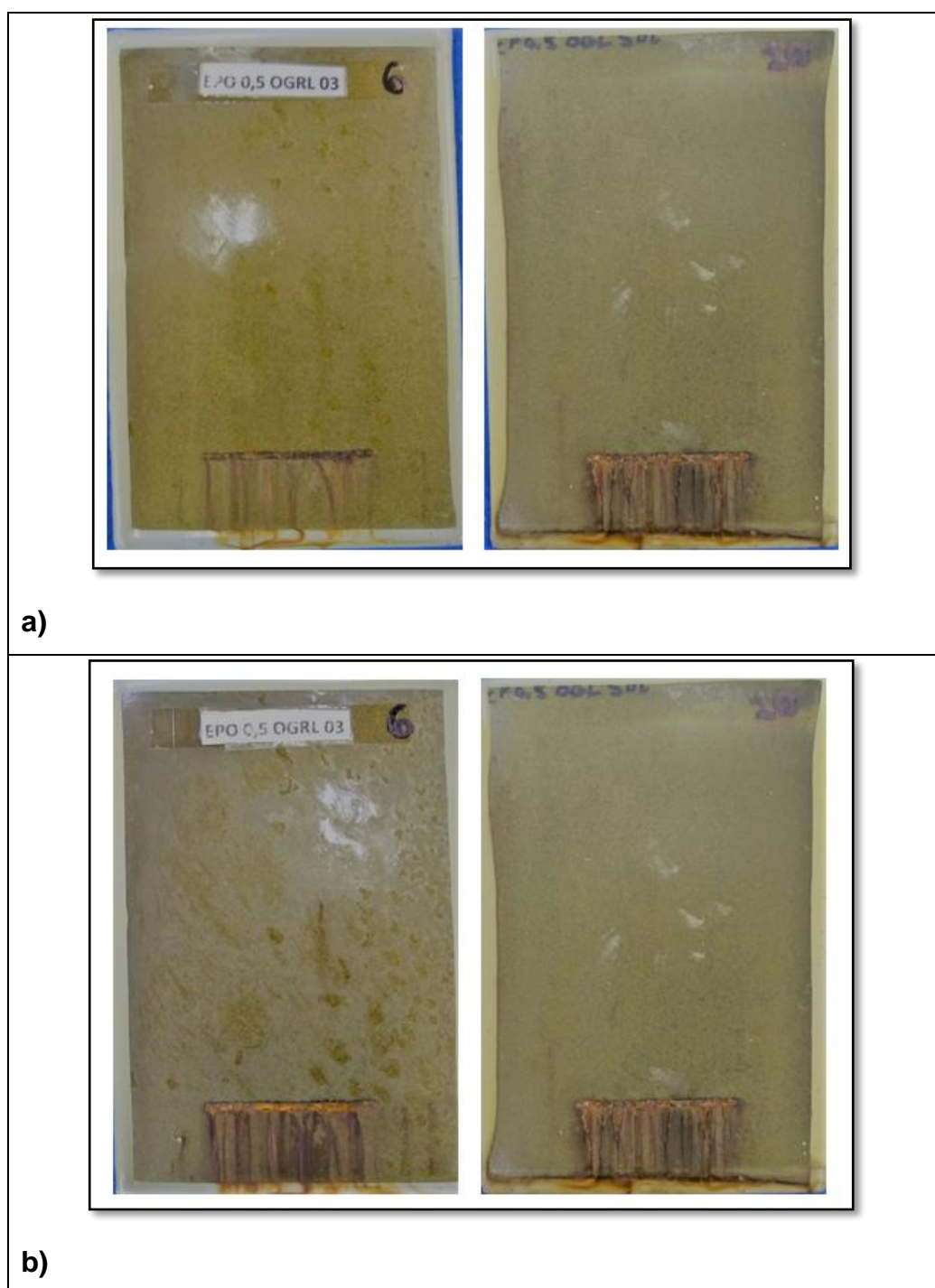
**Figura 72:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL após: 15 ciclos (a); 20 ciclos (b).



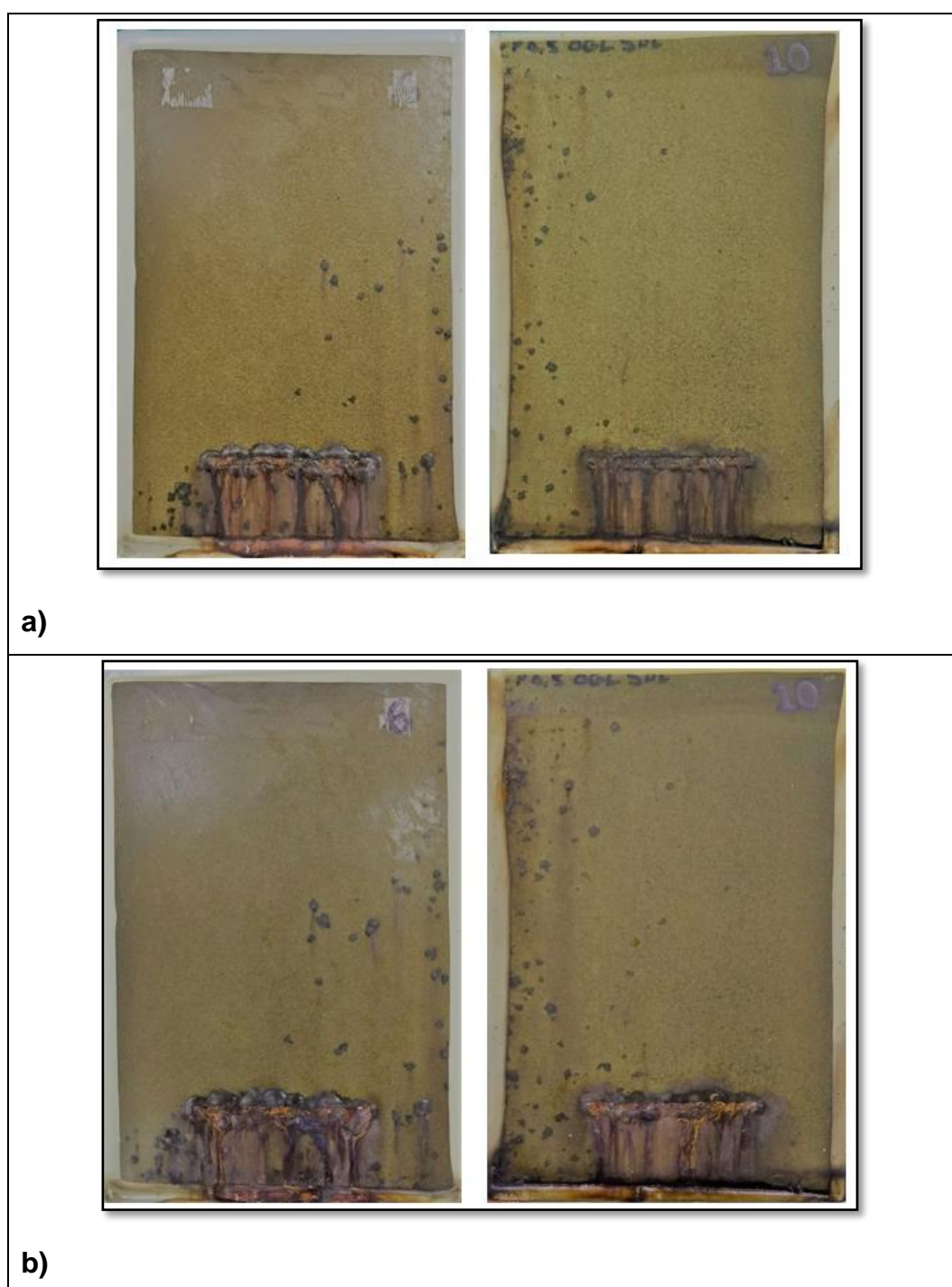
**Figura 73:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.1OGL e EP0.1OGLSOL após: 22 ciclos (a) e 25 ciclos (b).



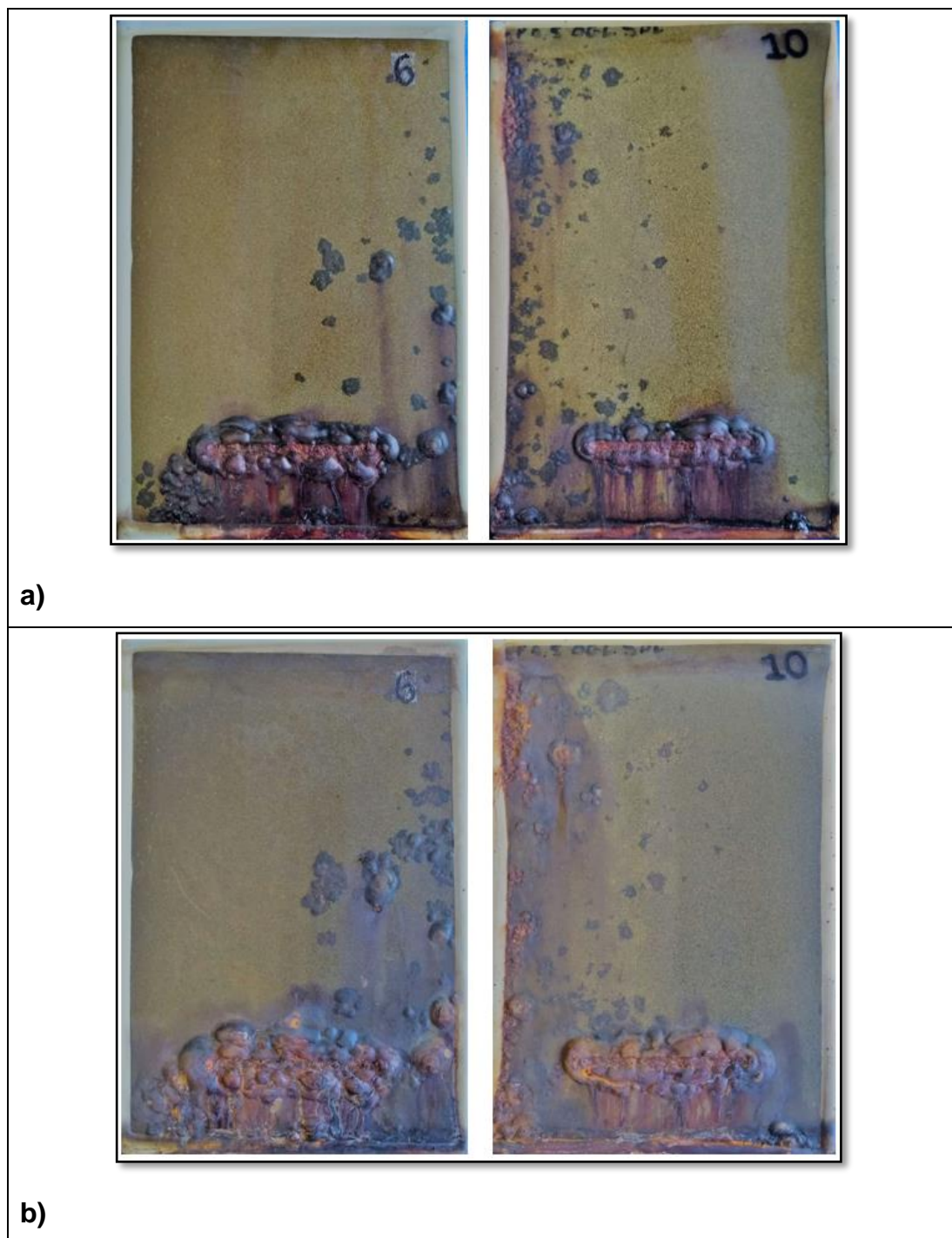
- Resultados para os Revestimentos EP0.5OGL (número 6) e EP0.5OGLSOL (número 10):



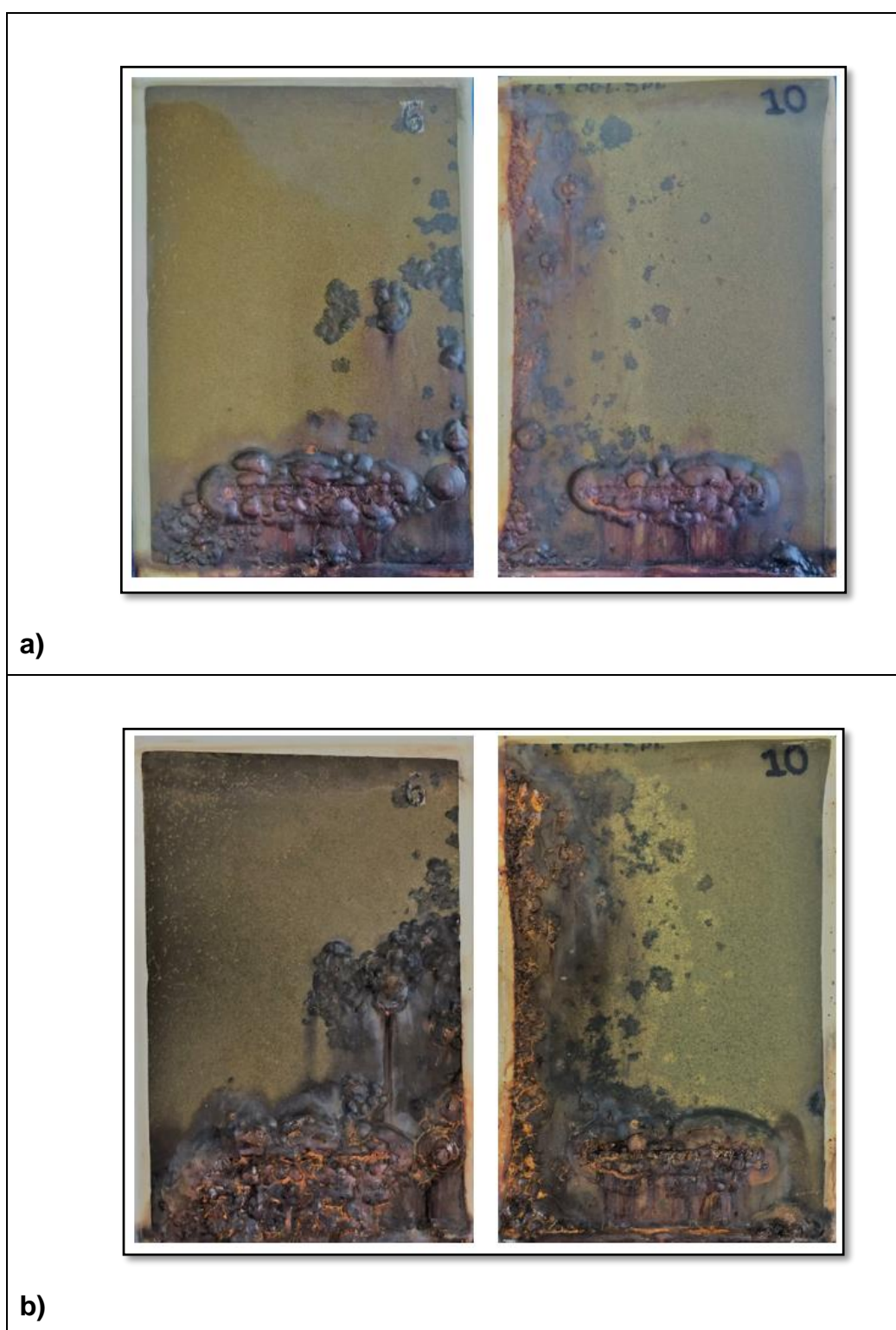
**Figura 74:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL após: 2 ciclos (a); 4 ciclos (b).



**Figura 75:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL após: 8 ciclos (a); 10 ciclos (b).



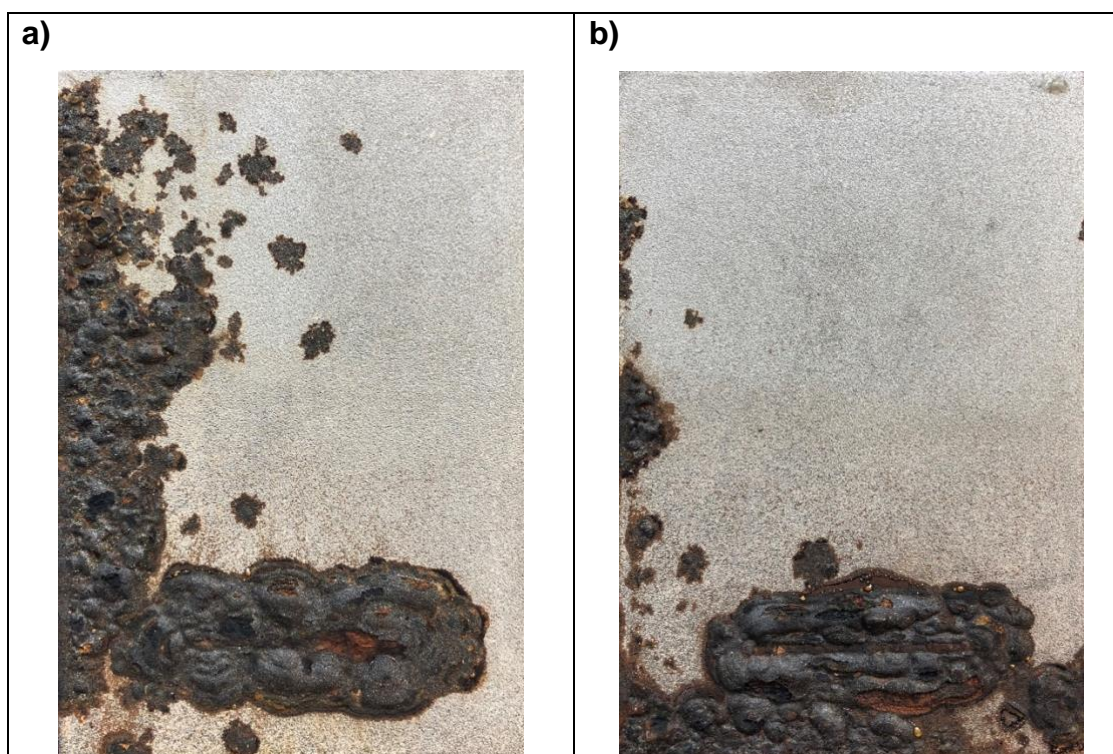
**Figura 76:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL após: 15 ciclos (a); 20 ciclos (b).



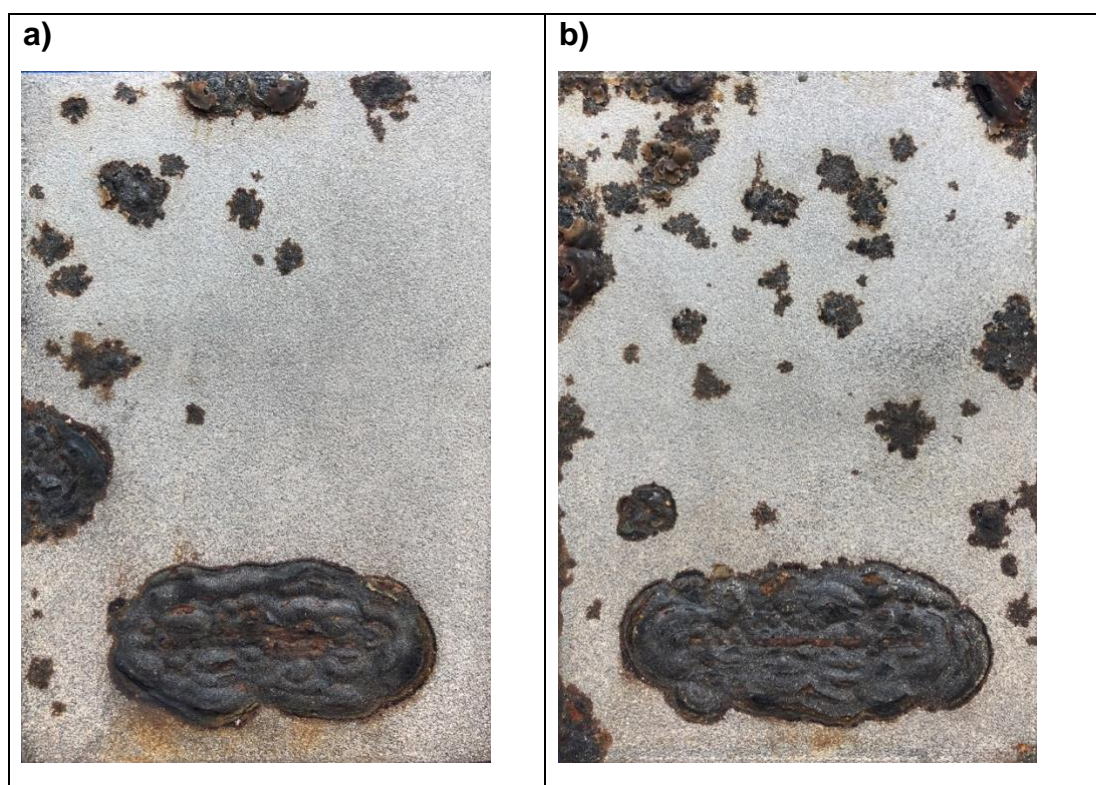
**Figura 77:** Resultados do teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado dos revestimentos EP0.5OGL e EP0.5OGLSOL após: 22 ciclos (a) e 25 ciclos (b).



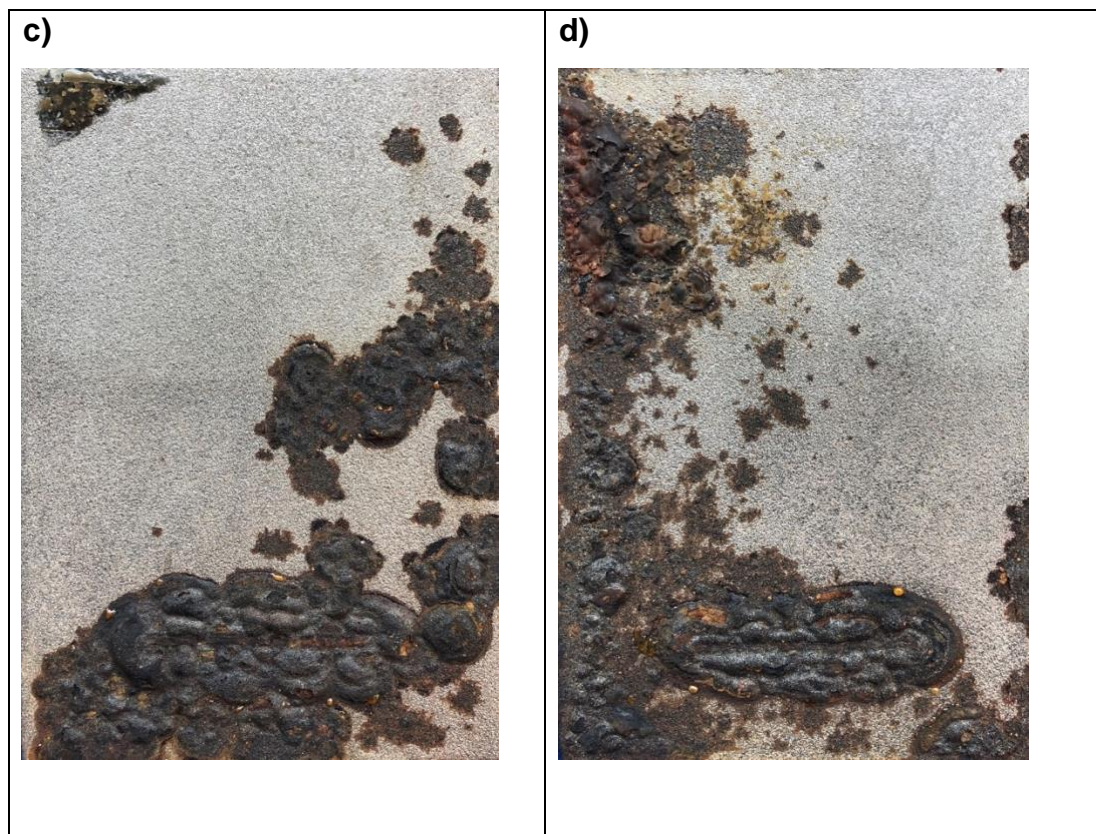
Considerando que os resultados do teste cíclico acelerado são, em geral, avaliados apenas visualmente (Figuras 65 a 77), ou seja, qualitativo, foi realizada uma análise por região afetada pela corrosão. Deste modo foi executada a retirada da carepa dos revestimentos através de solução de Fenol em Diclorometano. Imagens das superfícies foram adquiridas para um tratamento de imagem no software Fiji. Utilizou-se a técnica de Threshold para a separação das áreas que tinham sofrido corrosão perante as áreas não afetadas por esse fenômeno. Foram testados três tipos de técnicas de Threshold para se retirar uma média dos resultados, avaliando assim, um desvio padrão dos mesmos. Essas técnicas foram “Default”; “Mean” e “Otsu”. Desta forma, foi possível se obter a porcentagem da área total corroída, obtendo-se um resultado quantitativo. O aspecto do substrato após o banho em Fenol em Diclorometano está mostrado na Figura 78. Os resultados após o tratamento de imagem para os revestimentos sem adição de solvente podem ser vistos na Tabela 12. O revestimento EP0.1OGL sofreu corrosão em 23% de sua área e apresentou o melhor resultado comparado com as amostras EPCR (34% de área com corrosão) e EP0.5OGL (41% da área com corrosão). Já entre os revestimentos com solvente, o EPCRSOL demonstrou o melhor desempenho com 27% de área com corrosão perante 30% e 53% dos revestimentos EPCRSOL e EP0.5OGLSOL, respectivamente, como mostra a Tabela 13.



**Figura 78:** Visualização da área com corrosão após ensaio cíclico e banho de Fenol em Diclorometano dos revestimentos: a) EPCR; b) EPCRSOL.







**Figura 79:** Visualização da área com corrosão após ensaio cíclico e banho de Fenol em Diclorometano dos revestimentos: a) EP0.1OGL; b) EP0.1OGLSOL; c) EP0.5OGL; d) EP0.5OGLSOL.

REVESTIMENTOS SEM SOLVENTE	ÁREA COM CORROSÃO (%)
7- EPCR	<b>34</b>
4- EP0.1OGL	<b>23</b>
6- EP0.5OGL	<b>40</b>

**Tabela 12:** Área que sofreu corrosão (em %) dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.

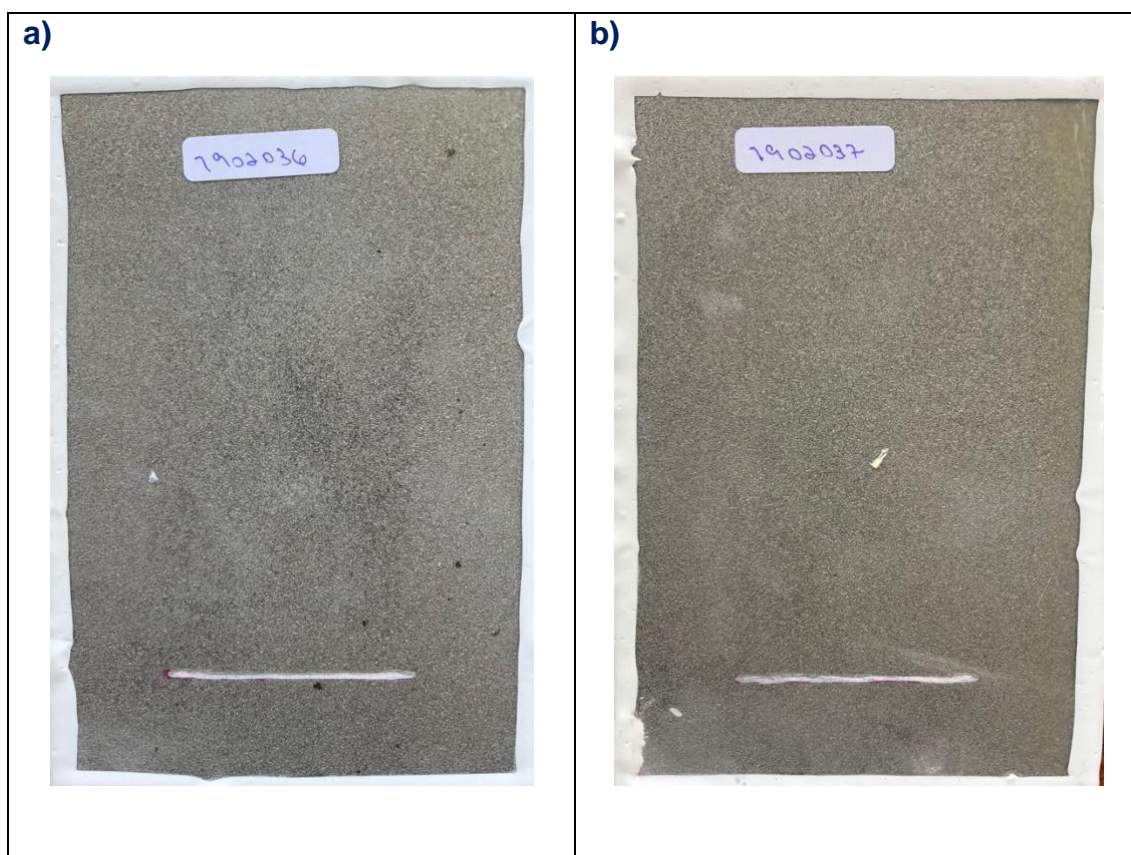
REVESTIMENTOS COM SOLVENTE	ÁREA COM CORROSÃO (%)
9- EPCRSOL	<b>27</b>
2- EP0.1OGLSOL	<b>30</b>
10- EP0.5OGLSOL	<b>53</b>

**Tabela 13:** Área que sofreu corrosão (em %) dos revestimentos EPCRSOL, EP0.1OGLSOL e EP0.5OGLSOL.

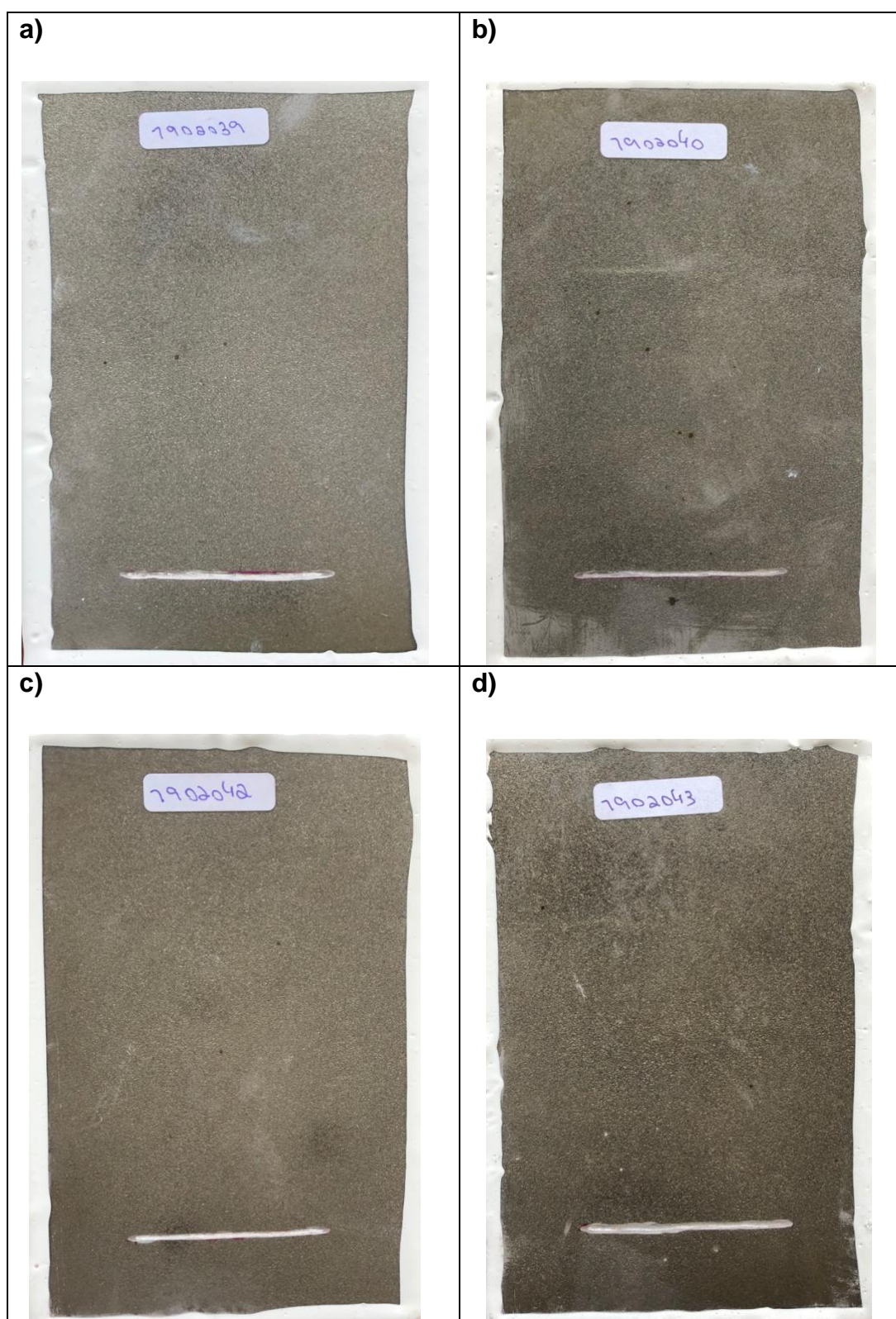
### 5.11. Ensaio cíclico por intemperismo natural

Nas Figuras 80 e 81 estão representados os estados iniciais de cada revestimento antes de ser realizado o teste de intemperismo natural. As Figuras 82 e 83 apresentam os resultados do ensaio cíclico natural onde os revestimentos ficaram expostos às condições ambiente (sol, chuva, maresia, entre outros) durante o período de 1 ano. Em todos os revestimentos houve uma mudança na coloração devido à degradação do polímero exposto aos raios UV do sol. Observa-se nos revestimentos EPCR e EP0.1OGL (Figura 82a e 82c) um início de corrosão em volta da incisão realizada na parte inferior e também pequenos pontos de corrosão espalhados pelo revestimento (além dos que já existiam na condição inicial), como mostrado nas figuras. No revestimento EP0.5OGL (Figura 83a) pode-se notar um fenômeno similar com o que ocorreu no teste de imersão em célula atlas onde há o aparecimento de manchas pelo revestimento que, possivelmente, indicam a aglomeração das partículas de grafeno. Porém, comparados aos do revestimento EP0.1OGL, há uma impressão visual de que foram mais suaves. Quando da adição de solvente, EPCRSOL (Figura 82b), a corrosão pelo revestimento se acentua significativamente (como indicado pelas setas). No revestimento EP0.1OGLSOL (Figura 82d) percebe-se poucos pontos de corrosão. No revestimento EP0.5OGLSOL (Figura 83b) há uma grande área em volta da incisão onde se começa a perceber o fenômeno da corrosão. Não há pites de corrosão espalhados pelo revestimento, porém nota-se formação de bolhas e possível delaminação, ou seja, separação do revestimento com o substrato.



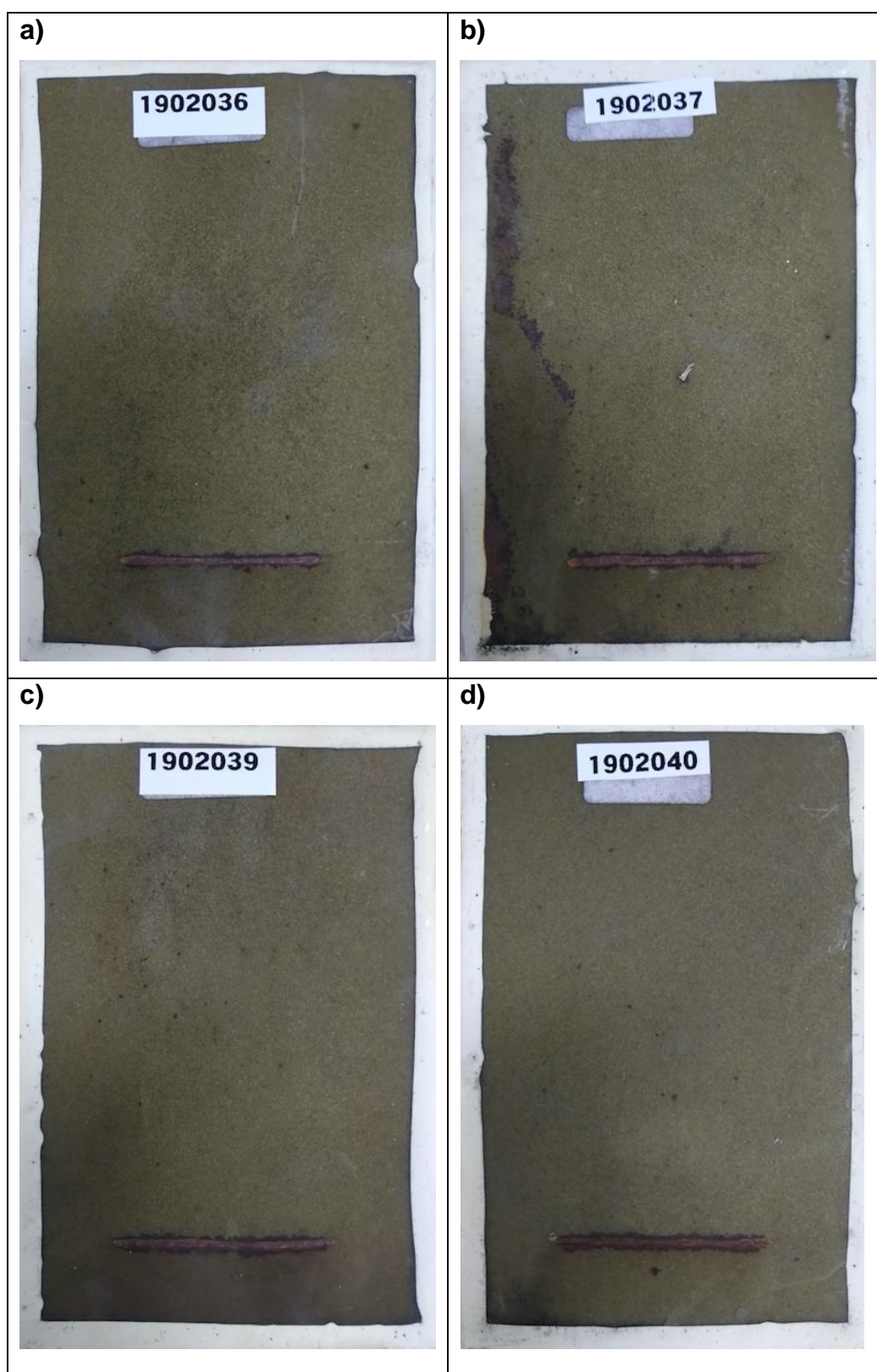


**Figura 80:** Estado inicial para realização do teste de intemperismo natural dos revestimentos: a) EPCR; b) EPCRSOL.

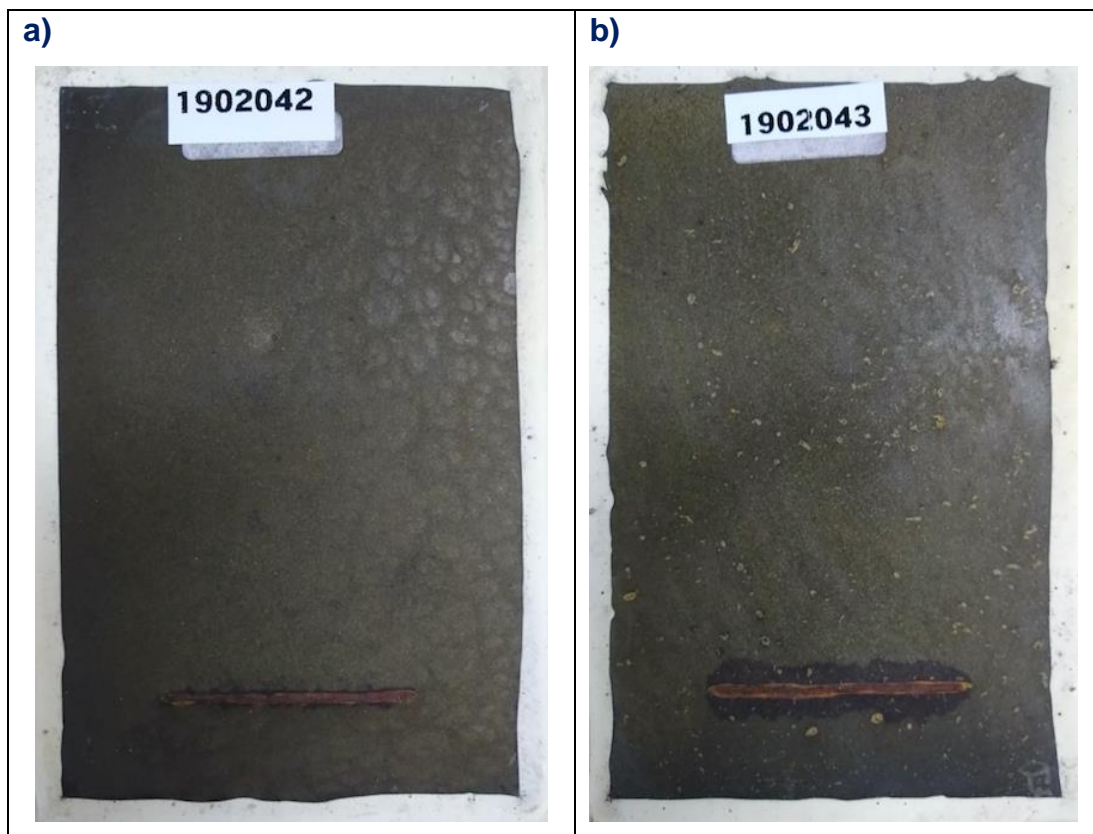


**Figura 81:** Estado inicial para realização do teste de intemperismo natural dos revestimentos: a) EP0.1OGL; b) EP0.1OGLSOL; c) EP0.5OGL; d) EP0.5OGLSOL.





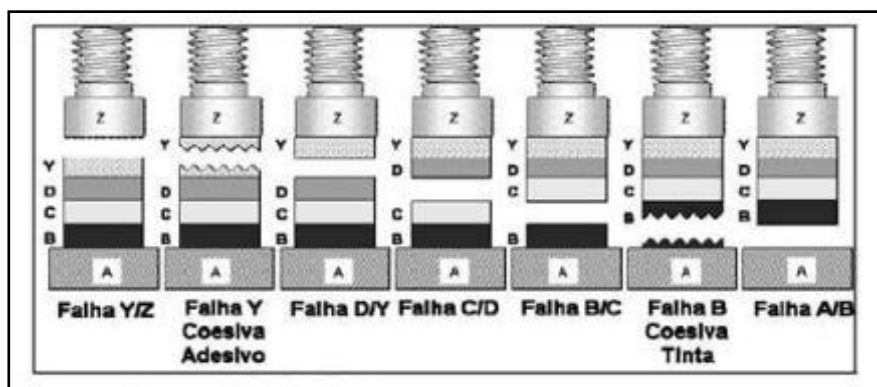
**Figura 82:** Resultados ensaio cíclico de intemperismo natural nos revestimentos: a) EPCR; b) EPCRSOL; c) EP0.1OGL; d) EP0.1OGLSOL;



**Figura 83:** Resultados ensaio cíclico de intemperismo natural nos revestimentos: a) EP0.5OGL; b) EP0.5OGLSOL.

## 5.12. PULL-OFF NOS REVESTIMENTOS ANTES DO ENSAIO CÍCLICO

Os resultados do teste de pull-off, Tabela 14 e a Figura 84, mostram em sua maioria, falhas Y/Z, que são as falhas entre a cola e o pistão indicando uma excelente aderência do revestimento ao substrato. Além disso, para todos os revestimentos a média das pressões de ruptura do dolly com os revestimentos ficou acima de 15 MPa, o qual é exigido como mínimo pela norma N2912 da Petrobras para o teste de aderência. O resultado da pressão de ruptura também não variou de forma significativa quando da análise realizada para os revestimentos com adição de grafeno o que significa que as adições de grafeno efetuadas não modificaram a resistência nem a aderência do revestimento ao substrato.



**Figura 84:** Esquema para os tipos de falhas que podem ocorrer no teste de pull-off.

AMOSTRA	REPETIÇÕES	PRESSÃO DE RUPTURA		TIPOS DE FALHA
		PSIG	MPa	
CR	1ª	78,6	21,9	100% Y
	2ª	87,4	24,5	100% Y
	3ª	94,7	26,4	100% Y
EP0.1OGL	1ª	90,5	26,7	30% Y / 70% Z
	2ª	95,3	26,7	30% Y / 70% Z
	3ª	86,0	24,2	30% Y / 70% Z
EP0.5OGL	1ª	88,0	24,7	100% Z
	2ª	87,1	24,4	50% Y / 50% Z
	3ª	97,0	27,3	30% Y / 70% Z

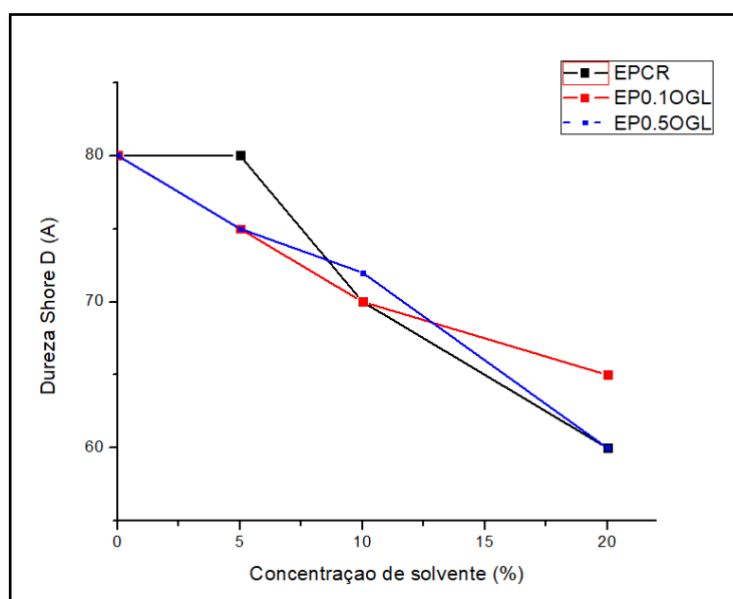
**Tabela 14:** Resultados pull-off nas placas EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.

Não foi possível realizar o teste de pull-off nos revestimentos após o ensaio cíclico devido à corrosão sofrida nas mesmas. Outro motivo que inviabilizou a realização desse teste foi que, após o banho de fenol em diclorometano, o revestimento se descolou do substrato.

### 5.13. Dureza

Todos os revestimentos testados inicialmente apresentam um valor de 80 shore D. Com a adição de grafeno e o aumento da concentração de solvente GTA-220 ocorreu uma queda no valor da dureza para todos os revestimentos testados.

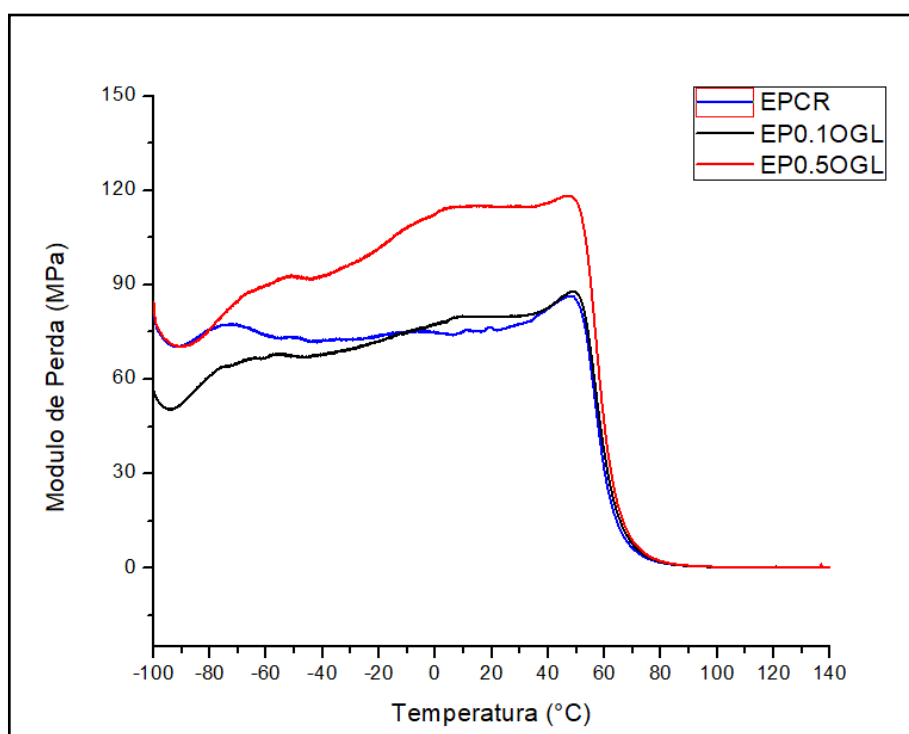
Para o revestimento na condição de como recebido (EPCR), o valor de dureza se manteve o mesmo até a adição de 10% de solvente, onde o valor cai de 80 para 70 shore D. O valor final de dureza para essa amostra (quando adicionado 20% de solvente) foi de 60 shore D. Para o revestimento EP0.1OGL o valor de dureza apresenta queda desde da adição de 5% de solvente, onde o valor está próximo de 75 shore D. Com o aumento para 10% de solvente, o valor cai para, aproximadamente, 70 shore D, e para 20% de solvente a dureza é reduzida atingindo 65 shore D. No caso do revestimento EP0.5OGL a redução no valor de dureza foi de 80 shore D para 75 shore D com a adição de 5% de solvente. O aumento da adição de solvente para 10% promove redução para 70 shore D, tendência que é evidenciada quando do aumento para 20% de solvente, onde a dureza cai para 60 shore D. A evolução dureza em função da concentração de solvente e adição de grafeno está apresentada na Figura 85.



**Figura 85:** Curvas de dureza para as amostras EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL com a adição de 5, 10 e 20% de solvente GTA-220.

#### 5.14. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – Módulo de Perda (DMA)

A Figura 86 mostra as curvas do módulo de perda dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL obtidas através do teste de DMA. A temperatura de 48°C é apontada como a de início de transição de um estado vítreo para um estado viscoso dos revestimentos representando, assim, uma relaxação primária do material. O valor do módulo de perda (em MPa) para o revestimento EPCR foi de 86.5 MPa. Para o EP0.1OGL foi de 88 MPa e para o revestimento EP0.5OGL foi de 118.35 MPa.



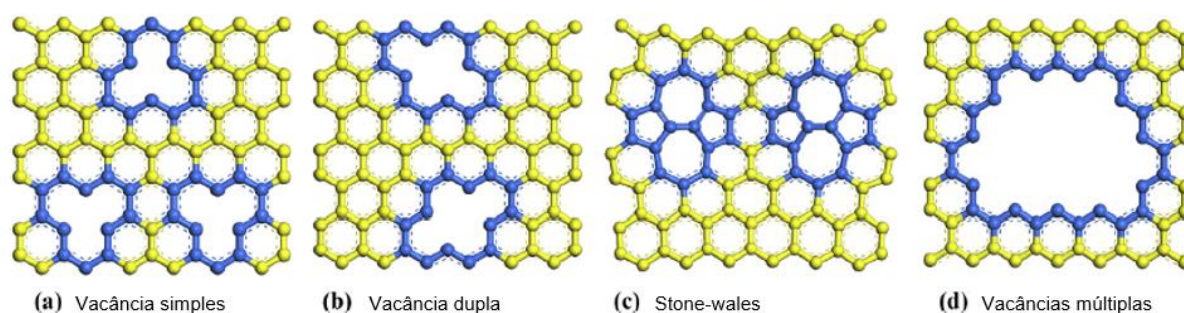
**Figura 86:** Curvas de DMA – Módulo de perda para os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.

## 6. Discussão

### 6.1. Caracterização do Grafeno em Suspensão

Um dos principais motivos para que a adição de grafeno não obtenha um desempenho satisfatório em fornecer uma barreira de proteção anticorrosiva para o revestimento é a presença de defeitos na estrutura do grafeno provenientes do processo de fabricação. Os tipos de defeitos podem ser vacância simples, “stone-wales”, vacâncias duplas e múltiplas vacâncias como ilustradas na Figura 87. Um problema que também é originário da fabricação do grafeno, mais especificamente por baixa performance na oxidação, é a obtenção de óxido de grafeno com quantidades significativas de grafite [84] [87].

O grafeno utilizado para esse estudo apresentou os dois tipos de defeitos descritos acima. Difratogramas (Figura 25) indicaram a presença de quantidade significativa de grafite através da presença de um pico de intensidade elevada a  $43^\circ$ . No ensaio Raman (Figura 27) pode-se visualizar um pico em  $1350\text{ cm}^{-1}$  associado às falhas de estruturas gráficas.

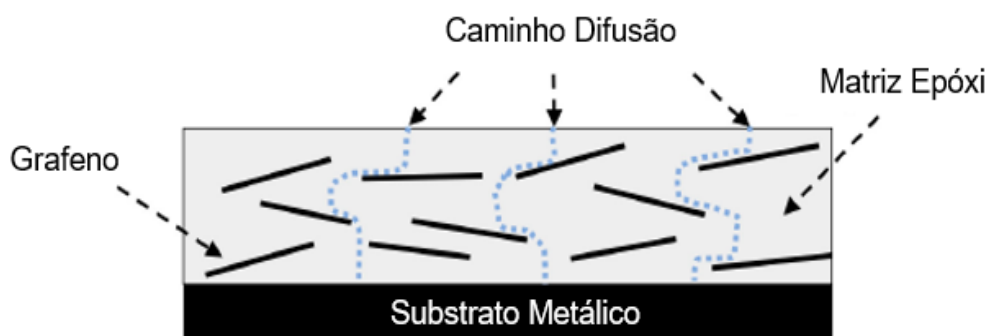


**Figura 87:** Defeitos estruturais do grafeno originários da sua fabricação. a) vacância simples; b) Vacância dupla; c) Stone-wales; d) Vacâncias múltiplas (Adaptado Li et al, 2018).



No aspecto morfológico (Figura 28) foi possível identificar a superfície rugosa e o empilhamento das folhas de grafeno, assim como seu entrelaçamento. Por Microscopia de Força Atômica (Figuras 29, 30 e 31) foram determinadas as espessuras das folhas de grafeno obtendo-se uma média de 2nm. Porém, em alguns pontos da superfície analisada o valor apresentado chegou a até 4,57nm (Figura 32) mostrando que um provável empilhamento e aglomeração ocorrem. Esta tendência é altamente prejudicial quando do processo de mistura da nanocarga na matriz polimérica, onde o ideal é a dispersão da carga na matriz.

Os potenciais caminhos para a absorção de água pelo polímero estão localizados na interface entre a matriz polimérica e as partículas adicionadas à matriz. De acordo com a literatura [88] [89], a taxa de absorção de água pela resina é mais elevada quando as partículas adicionadas estão aglomeradas e/ou empilhadas. Isso ocorre porque a aglomeração/empilhamento das partículas promovem a existência de caminhos que facilitam a difusão do líquido como mostrado no desenho esquemático (Figura 88). Esse efeito não ocorrerá se essas cargas estiverem bem dispersas na matriz.



**Figura 88:** Esquemático dos caminhos potenciais para a absorção de água de acordo com o alinhamento/orientação das partículas e a formação de interface com a matriz polimérica (Adaptado Wang et al, 2018).

## 6.2. Caracterização da Resina na condição como Recebida e Adição de Grafeno na matriz polimérica

Através dos testes FTIR e Raman (Figuras 34, 35 e 36) foram analisadas as bandas características de cada grupo funcional (Tabela 6 e 7) da resina epóxi na condição de como recebida e curada. Também foi possível confirmar a interação química entre a estrutura epoxídica (componente A da tinta) com a poliamina, que tem a função de agente de cura da resina (componente B) onde há a abertura do anel epoxídico para a sua ligação com a amina. Outra informação importante foi a presença do pico no comprimento de onda em 735  $\text{cm}^{-1}$  característico de um dobramento fora do plano de uma ligação C-H com classificação ortho, ou seja, anéis benzênicos di-substituídos nas posições 1 e 2. Estes resultados confirmam a natureza da resina utilizada como sendo uma resina epóxi Novolac pois há a formação de um diglicidil éter de bisfenol F - DGBF (Figura 5).

De modo geral, todos os materiais poliméricos absorvem uma certa quantidade de fluido, assim como os íons presentes quando imersos em soluções ou quando expostos às condições de alta umidade. Esta absorção de umidade está correlacionada com a estrutura do polímero e a porosidade do mesmo.

Os testes de imersão em célula atlas realizados na temperatura de 60°C, geraram um gradiente de térmico entre o sistema fechado do teste e o ambiente externo (parede externa dos revestimentos submetidos ao teste). Esse gradiente de temperatura acelera a taxa de permeabilidade de água presente no sistema, ou seja, o fluxo de solução que está penetrando no revestimento podendo promover uma delaminação, que é a separação física do revestimento com o substrato, acarretando a corrosão do substrato. A delaminação promove defeitos entre o substrato e o revestimento (resina), onde o líquido permeado promove o aparecimento de bolhas no revestimento [72].

Um dos objetivos de se adicionar grafeno à uma matriz polimérica é modificar suas propriedades de barreira, aumentando assim sua resistência térmica [90]. Um dos objetivos desse trabalho é analisar o desempenho da

adição de grafeno em uma resina epóxi Novolac utilizada como revestimento anticorrosivo. Porém, a eficiência do grafeno em modificar as propriedades do polímero está diretamente ligada à quantidade de carga adicionada na matriz, boa dispersão das partículas e orientação/alinhamento das mesmas dentro do polímero [91]. Para este trabalho as adições utilizadas foram de 0.1% (revestimento EP0.1OGL) e 0.5% (revestimento EP0.5OGL) de grafeno em peso.

### **6.3. Imersão em célula atlas na temperatura de 60°C e análises térmicas dos revestimentos.**

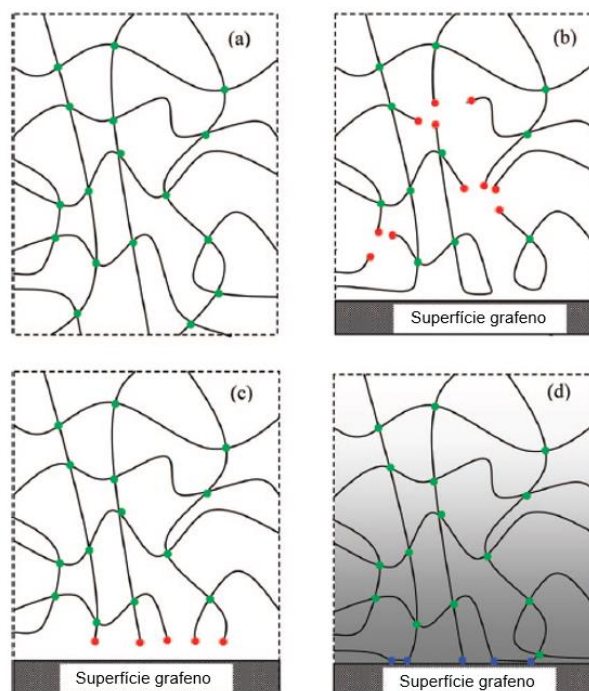
Após imersão em célula atlas na temperatura de 60°C, o revestimento EPCR (Figura 39a) mostra o aparecimento de bolhas e de alguns pites de corrosão. O revestimento EP0.1OGL (Figura 40a) apresentou um número significativo de bolhas, principalmente na interface líquido/vapor, por conta de uma maior instabilidade termodinâmica dessa região. Também é possível visualizar muitas bolhas na região acima da interface líquida, isto é, na região que não esteve em imersão durante o teste. É sugerido que esta região pode ter sido atingida por gotículas que evaporaram da solução durante o teste. Para o revestimento EP0.5OGL (Figura 40b), que possui 0,5% de grafeno, mostrou melhor desempenho quando comparado à adição de 0.1% de grafeno, muito embora apresente ranhuras características de defeitos poliméricos.

Devido à alta instabilidade manifestada pelos revestimentos no teste de imersão em célula atlas foi estabelecida a necessidade da realização de testes para análise térmica dos revestimentos através de TGA, DSC e DMA.

A Figura 45 mostra as curvas de perda de massa (obtidas pelo teste TGA) dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL. A adição de grafeno fez com que os revestimentos perdessem mais massa comparado com o revestimento em condição como recebido. Esse fato pode ser explicado pelo aumento de entropia do sistema quando da adição de partículas no mesmo. Outra análise interessante a ser realizada é que a diferença de perda de massa entre o revestimento EP0.1OGL e EP0.5OGL não é relevante. A temperatura do início de perda de massa, para o revestimento EP0.1OGL é, aproximadamente, 60°C e para os revestimentos EPCR e EP0.5OGL está por volta de 80°C. Este

resultado referente ao início de perda de massa à 60°C justifica o comportamento do revestimento EP0.1OGL, o qual mostrou um desempenho inferior ao revestimento EP0.5OGL no teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C. O teste de DSC (Figura 49) mostra que a Tg é próxima de 60°C para os revestimentos com adição de grafeno (tanto para 0,1% quanto para 0,5%) e perto de 65°C para a resina na condição de como recebida. Ou seja, não foi observada variação significativa do valor de Tg, sendo que era esperado que as adições de grafeno aumentassem a resistência térmica do revestimento, aumento, dessa forma, o valor da Tg. Além dos defeitos existentes no grafeno adicionado, este fato também mostra que a interação entre a matriz polimérica e a nanocarga é um fator a ser considerado. Observa-se que, na temperatura de 60°C, um pico exotérmico na curva DSC, indicando um grau incompleto de cura da resina. Este fato pode ter dificultado a interação da resina com o grafeno. Nos testes de DMA – módulo tan delta (Figura 50), a Tg para a resina sem adição de grafeno foi de 64°C, com adição de 0.1% de grafeno foi de 63°C e para adição de 0.5% de grafeno foi de 62°C. Esses resultados validam os resultados obtidos para DSC onde os valores encontrados para a Tg não apresentaram variações significativas após a adição da nanocarga.

Discussões sobre o aumento ou não da Tg quando da adição de nanopartículas é um ponto frequente na literatura. Trabalhos, como o de Ramanathan et al [92], reportam um aumento na Tg do polímero a-PPMMA em até 30°C (sendo sua Tg inicial por volta de 100°C ) com a adição de 0.05% em peso de grafeno. Já o trabalho de Liao et al [93], utilizando a mesma matriz polimérica, não encontrou um aumento nem redução significativa na Tg. Esse resultado indica uma não interação ou uma interação fraca entre o aditivo e a matriz. Ou seja, não há uma compatibilidade entre os dois elementos, tão pouco uma ligação covalente entre o grafeno e o polímero. Essa interação está correlacionada, também, ao grau de cura da resina e a formação das ligações cruzadas (“cross-link”) na cadeia polimérica. Esses “cross-links” impedem a presença de grupos terminais soltos na cadeia, ou seja, grupos que não contemplaram ligações químicas com outros elementos, como mostra a Figura 89. Quanto maior for o grau de cura da resina, maior será a probabilidade de interação do grafeno com a matriz polimérica, proporcionando assim, uma maior resistência térmica ao nanocompósito [94].



**Figura 89:** Esquemático das possíveis interações entre a matriz polimérica e o grafeno: a) matriz polimérica sem nanocargas e com as ligações cruzadas completas; b) má interação entre a matriz polimérica e o grafeno por conta de ligações cruzadas incompletas; c) apesar da presença de ligações cruzadas completas, não houve interação entre o grafeno e a matriz polimérica; d) boa interação entre a matriz polimérica e a nanocarga de grafeno e as ligações cruzadas da resina epóxi estão completas (Adaptado Putz et al, 2008).

#### 6.4. Análise através de MEV/EDS no revestimento EP0.1OGL após imersão em célula atlas na temperatura de 60°C

Imagens obtidas por MEV e espectros EDS (Figura 51) do revestimento EP0.1OGL na área da interface líquido/vapor após o teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C, indentificaram os principais elementos químicos presentes em alguns pontos selecionados aleatoriamente. Na Tabela 8 é possível mostrar que em algumas regiões apresentam basicamente uma composição de carbono e oxigênio, porém em outras nota-se a elevada concentração do elemento ferro causada por ocorrência de pites de corrosão. Além disso, é identificada a presença de elementos químicos utilizados no processo de oxidação do grafeno como o potássio e também de elementos químicos presentes na preparação da solução para o teste de imersão em célula atlas como o cloro (foram utilizados 70.000ppm de íons cloreto e ácido clorídrico) e o sódio (foram utilizados 21g de acetato de sódio tri hidratado). Resultados

compatíveis com os anteriores foram reportados na Tabela 9 onde a região analisada foi a abaixo da interface líquido/vapor do revestimento em questão.

A caracterização por MEV/EDS do revestimento EP0.1OGL comprovam a presença dos pites de corrosão na interface líquido/vapor e identificam a presença de quantidades significativas de elementos químicos utilizados na preparação da solução do teste de imersão em célula atlas o que indica elevada permeabilidade da matriz polimérica.

### **6.5. Teste de imersão em célula atlas na temperatura de 40°C**

Após os resultados de imersão em célula atlas à 60°C e das análises térmicas dos revestimentos, se fez necessário a repetição do teste de imersão em uma temperatura abaixo da Tg da matriz polimérica, ou seja, abaixo de 60°C. A nova temperatura de teste foi estabelecida em 40C.

O teste de imersão em célula atlas à 40°C (Figura 61a), para o revestimento EPCR apresentou uma quantidade elevada de bolhas o que indica uma alta permeabilidade como esperado para qualquer material polimérico. Comparativamente ao resultado à 60°C, à 40°C o revestimento não apresentou pites de corrosão. O revestimento EP0.1OGL (Figura 61b) obteve a melhor performance no teste com ausência de formação de bolhas e pites de corrosão. Estes resultados contrastam radicalmente com o obtido na temperatura de 60°C onde o mesmo revestimento apresentou uma grande instabilidade na região da interface líquido/vapor e a presença de uma quantidade significativa de bolhas e pites de corrosão. O revestimento EP0.5OGL também obteve um resultado satisfatório por não manifestar o aparecimento de bolhas e pites de corrosão. Porém, notam-se pequenas manchas espalhadas pelo revestimento que podem indicar um má dispersão e aglomeração das partículas de grafeno. Portanto, a adição de grafeno nos revestimentos EP0.1OGL e EP0.5OGL criou uma barreira de proteção, diminuindo a permeabilidade do polímero e, consequentemente, desempenhou um papel importante na prevenção da ocorrência do fenômeno de corrosão. As manchas ocorridas no revestimento EP0.5OGL não impediram o bom desempenho da adição de 0.5% de grafeno, contudo abrem uma discussão de qual seria o valor ótimo para a adição de nanopartículas sem que essas fiquem aglomeradas e provoquem caminhos preferenciais de acesso ao

substrato metálico. Outro ponto relevante é a melhora na estabilidade térmica dos revestimentos quando submetidos à uma temperatura de 40°C o que aponta para o rendimento insatisfatório dos revestimentos nos testes de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C ser justificado pelo fato do teste ter sido realizado na temperatura de Tg do polímero, ou seja, em uma temperatura em que há uma flexibilização da cadeia polimérica.

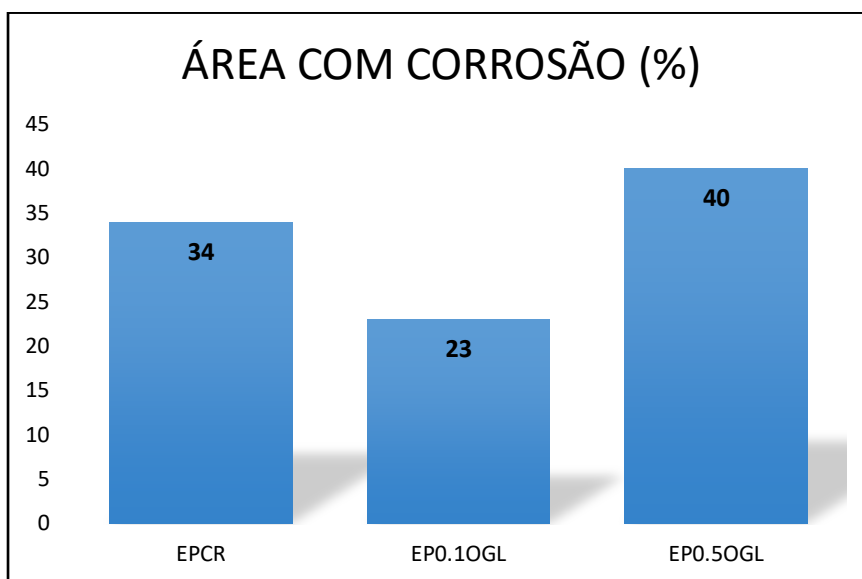
#### **6.6. Procedimento de pós cura na temperatura de 130°C**

Considerando as análises por TGA e DSC para os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL após processo de pós cura no forno à uma temperatura de 130°C por um período de 5 horas, é observada uma melhora substancial na resistência térmica dos revestimentos. A temperatura na qual o processo de perda de massa se inicia nos revestimentos que passaram pelo procedimento de pós cura (Figura 62) foi de 80°C para o revestimento EP0.1OGL e de 110°C para os revestimentos EPCR e EP0.5OGL. Este procedimento mostra um ganho de 20°C a 30°C para o revestimento EP0.1OGL e EPCR/EP0.5OGL, respectivamente. Na curva de DSC (Figura 63), o pico exotérmico que estava presente nos resultados anteriores obteve uma redução significativa, transparecendo um maior grau de cura da resina após a pós cura.

#### **6.7. Ensaio cíclico acelerado e por intemperismo natural**

Os ensaios cíclicos acelerados demonstraram uma sequência de resultados ainda mais severos do que os de imersão em célula atlas. A corrosão, que deveria ocorrer preferencialmente ao redor da incisão localizada na parte inferior de cada revestimento, ocorreu de forma generalizada dificultando o cálculo de avanço da corrosão apenas pela Equação 5. Para um resultado mais confiável, os revestimentos passaram por um banho de Fenol em Diclorometano para a remoção do excesso de carepa. Para um resultado menos qualitativo e mais quantitativo, os revestimentos passaram por tratamento de imagem no software Fiji que possibilitou o cálculo da área total do revestimento que apresentou corrosão. O revestimento EP0.1OGL obteve melhor desempenho apresentando 23% de sua área com corrosão. Os revestimentos EPCR e

EP0.5OGL apresentaram 34% e 40% de suas áreas corroídas, respectivamente, como mostrado pela Figura 90.



**Figura 90:** Gráfico demonstrando a porcentagem de área com corrosão após ensaio cíclico dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL.

Nos ensaios por intemperismo natural pôde-se notar que a degradação dos revestimentos não foi tão severa devido à baixa agressividade da atmosfera em que os corpos de prova foram expostos durante o período de 1 ano. Visualmente, dentre os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e o EP0.5OGL, não é possível grande distinção dos resultados, porém o revestimento EP0.5OGL, assim como no teste de imersão em célula atlas, apresenta manchas que possivelmente representam partículas de grafeno aglomeradas.

#### **6.8. Propriedades Mecânicas dos Revestimentos através dos testes de Pull-off, Dureza e Módulo de Perda (DMA)**

Os resultados de pull-off não demonstraram diferenças relevantes nas pressões de ruptura entre os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL. Todos os valores obtidos ficaram acima de 15 MPa que é o mínimo exigido pela Norma Petrobras N2912 para aprovar os revestimentos nesse tipo de teste. O revestimento EPCR apresentou um tipo de falha Y que representa uma falha



coesiva no adesivo (cola). Os substratos EP0.1OGL e EP0.5OGL exibiram uma falha Y/Z que é uma falha entre o dolly e a cola. Portanto, pode-se chegar à conclusão que todos os revestimentos possuem uma ótima aderência ao substrato. O teste de dureza nos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL apontaram um único valor de 80A. Desse modo, pode-se dizer que a adição de grafeno não modificou a dureza dos revestimentos. O teste DMA, Figura 86, aponta uma queda no módulo de perda a partir da temperatura 48°C para todos os revestimentos analisados, portanto pode-se dizer que nessa temperatura o material deixa de estar em um comportamento elástico (vítreo) e passa a escoar em um regime plástico (viscoso), ou seja, houve uma relaxação do revestimento. Essa queda brusca no valor do módulo de perda até atingir o patamar de 0 MPa indica a região de transição vítrea do revestimento (entre 48°C e 60°C). O máximo valor observado no módulo de perda na região vítrea deve-se à alta conversão de energia mecânica em calor através dos movimentos da cadeia polimérica [95]. Esse valor foi de 86.5 MPa para o revestimento EPCR, 88 MPa para o revestimento EP0.1OGL e 118.35 MPa para EP0.5OGL (Tabela 15).

REVESTIMENTO	MÓDULO DE PERDA (MPa)	TEMPERATURA (°C)
EPCR	86.5	48.58
EP0.1OGL	88.0	47.57
EP0.5OGL	118.35	48.06

**Tabela 15:** Módulos de perda e temperaturas de transição vítrea dos revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL obtidos através do teste de DMA.

## **6.9. Influência da adição de 5% em massa de solvente GTA-220 no revestimento em condição como recebido e nos revestimentos com adição de 0.1 e 0.5% de grafeno**

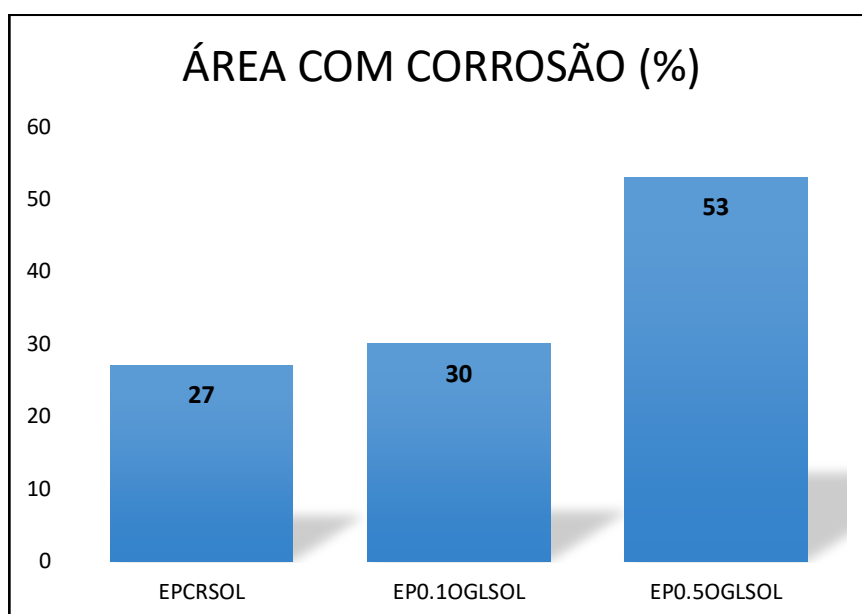
### **6.9.1. Imersão em célula atlas na temperatura de 60°C e análises térmicas dos revestimentos**

O revestimento EPCRSOL exibiu um número elevado de pites de corrosão principalmente na região que ficou imersa em solução durante o teste de célula atlas. Foi observado o aparecimento de um domínio mais escuro na interface líquido/vapor do revestimento que se espalha para sua região central. Essa característica foi recorrente em todos os revestimentos EP0.1OGLSOL e EP0.5OGLSOL. Estes resultados sugerem que a utilização do solvente promove modificações na matriz polimérica, e indicam uma degradação do revestimento. Esta degradação do revestimento EP0.1OGLSOL é manifestada em um número significativo de pites de corrosão. Para o revestimento sem adição de solvente, a interface líquido/vapor foi a região que mais sofreu corrosão e no caso do revestimento contendo solvente a corrosão se manifesta na região imersa na solução do teste. O revestimento EP0.5OGLSOL obteve o melhor resultado no teste de imersão em célula atlas à 60°C, porém no comparativo com o revestimento sem solvente (EP0.5OGL), observa-se uma piora no desempenho por conta da ocorrência de pites de corrosão.

A Figura 46 apresenta os resultados do teste TGA para os revestimentos EPCR, EPCR com 5% de solvente e EPCR com 10% de solvente onde se pode observar que houve um aumento significativo na perda de massa do material quando da adição de solvente (de 2.5% para 9%). Quando realizada a adição de solvente no revestimento EP0.1OGL (Figura 47), não se obtêm uma diferença expressiva na perda de massa do mesmo (de 6.3% no EPCR para 9% no EPCRSOL). A adição de solvente no revestimento EP0.5OGL (Figura 48) provoca uma perda de massa considerável (de 5.5% no EP0.5OGL para 10% no EP0.5OGLSOL).

### 6.9.2. Ensaio cíclico Acelerado e por intemperismo natural

Para obtenção dos resultados quantitativos do ensaio cíclico para os revestimentos com adição de solvente, os mesmos sofreram o mesmo procedimento em banho de Fenol em Diclorometano com posterior tratamento de imagem no software Fiji. O revestimento EPCRSOL obteve melhor desempenho apresentando 27% de sua área com corrosão. Os revestimentos EP0.1OGLSOL e EP0.5OGLSOL apresentaram 30% e 53% de suas áreas corroídas, respectivamente, como mostrado pela Figura 91.



**Figura 91:** Gráfico demonstrando a porcentagem de área com corrosão após ensaio cíclico dos revestimentos EPCRSOL, EP0.1OGLSOL e EP0.5OGLSOL.

### 6.10. Considerações gerais

Ao contrário da presença de solventes hidrofílicos, os solventes hidrofóbicos, como o caso do GTA 220 utilizado nos revestimentos EPCRSOL, EP0.1OGLSOL, EP0.5OGLSOL, causam um efeito de aumento da adesão da resina com o substrato e, também, aumentam a resistência de formação de bolhas. Os resultados do ensaio de imersão em célula atlas mostram que se comparado com os revestimentos sem solventes, a utilização do GTA 220

aumentou a quantidade de pites de corrosão, porém, a formação de bolhas foi nitidamente menor. Entretanto, analisando os resultados de corrosão nos revestimentos com solvente, quanto maior a adição de grafeno maior a área corroída. Esse fato pode ser explicado pela compatibilidade de estrutura química entre a resina e o solvente (estruturas benzênicas). Logo, o solvente pode ter se posicionado entre as camadas poliméricas diminuindo a interação com o grafeno, que já não se manifestava de forma eficiente, causando assim resultados menos satisfatórios na proteção contra o fenômeno da corrosão [96]. Pode-se dizer também, que houve uma formação de um filme (revestimento) de menor densidade prejudicando as propriedades mecânicas do material e uma maior permeabilidade do revestimento o que aumenta a ocorrência de pites de corrosão, como já discutido anteriormente.

Os resultados do teste por intemperismo natural corroboram em parte com os de célula atlas. O revestimento EPCRSOL apresentou um início de ocorrência de corrosão significativo. O revestimento EP0.5OGLSOL possui um número elevado de bolhas, o que não ocorreu em célula atlas. O EP0.1OGLSOL, visualmente, representa o melhor resultado dentre os revestimentos que continham solvente. Portanto, a utilização do solvente novamente prejudicou as propriedades dos revestimentos e causou uma maior permeabilidade dos mesmos. Porém, a ordem de desempenho não se repetiu, uma vez que agora, a adição de 0.1% em massa de grafeno resultou em uma melhor performance do revestimento.

### **6.11. Dureza**

O teste de dureza nos fornece informações importantes sobre os materiais poliméricos prevendo seu comportamento em casos de absorção de choques, resistência ao risco e resistência às solicitações mecânicas de superfície, onde quanto maior for a dureza shore D desses materiais, melhor será seu desempenho nessas situações. A partir da Figura 72 pode-se discutir duas vertentes. A primeira análise é que a adição de grafeno não alterou as condições de dureza dos revestimentos, onde todos obtiveram valores elevados de dureza

(80 shore D). A segunda análise é o fato de que adição do solvente GTA-220 diminuiu os valores de dureza de todos os revestimentos, sendo assim, prejudicial ao material polimérico que passa a ter uma maior probabilidade de danos caso seja submetido às condições já citadas anteriormente.

## 7. Conclusões

A caracterização de um nanomaterial é parte fundamental no processo de utilização do mesmo em nanocompósitos. A melhoria nas propriedades físico-químicas, mecânicas e de barreira desses novos materiais depende, significativamente, da estrutura do nanomaterial e como esse vai interagir com a matriz no qual será adicionado. Através dos testes DRX, Raman e FTIR concluiu-se que a amostra de grafeno utilizada continha presença de grafite e falhas típicas de estruturas grafíticas proveniente da fase de oxidação do material. A microscopia de força atômica (AFM) comprovou que se tratava de um nanomaterial por apresentar nos resultados folhas de grafeno com espessura de 2nm. Pela definição da IUPAC, para que um material seja considerado nano, deve conter pelo menos uma de suas dimensões (x,y,z) na escala entre 1 e 100 nm. Além disso, foi definido por Geim em 2004 que para se classificar um material como nanofolhas de grafeno, este deve possuir folhas com espessuras em torno de 2nm, portanto, o material utilizado neste trabalho também está cumprindo essa definição.

Através dos testes de pull-off e também de análises no MEV/EDS pôde-se concluir uma ótima aderência entre o revestimento e o substrato o que diminui a probabilidade de uma delaminação (separação desses dois componentes) durante os testes de corrosão.

O estudo de termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) foram realizados no revestimento em condição como recebido e nos nanocompósitos com adição de 0,1% e 0,5% em peso de grafeno. Estes testes são extremamente relevantes por se obter dados como a perda de massa das amostras; picos exotérmicos (que podem representar fenômenos como cristalização, cura e decomposição) e endotérmicos (que podem representar fenômenos como fusão, transição vítrea e evaporação) e determinar a Tg desses materiais. Através da TGA foi possível identificar uma maior perda de massa quando da adição de grafeno na matriz polimérica. O teste DSC mostrou um pico exotérmico característico de uma cura

incompleta do material polimérico, o que juntamente com os defeitos grafíticos encontrados no grafeno, prejudicam a interação entre matriz e carga. Pelo teste DMA foi possível concluir que a adição de grafeno não alterou o valor de Tg dos revestimentos (temperatura essa por volta de 60°C). O esperado era que a adição da nanocarga aumentasse o valor de temperatura de transição vítrea dos polímeros tornando-os mais resistentes termicamente.

O procedimento de pós cura na temperatura de 130°C durante 5 horas no forno influenciou nas curvas de DSC dos revestimentos. Nota-se uma diminuição significativa do pico exotérmico apontado antes desse procedimento, o que pode indicar um maior grau de cura do polímero.

Com base nos testes de corrosão, pode-se concluir que realizar o teste de imersão em célula atlas na temperatura de 60°C não era a melhor condição para avaliar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos pois, sendo este um teste de avaliação de resistência térmica, deve ser realizado abaixo da temperatura de transição vítrea do material. Este valor de temperatura foi por volta de 60°C como indicado pelo teste DMA. Portanto, o teste de imersão em célula atlas foi realizado em uma temperatura onde o revestimento se encontrava em condições de maior flexibilidade na cadeia polimérica. Este fator pode ter sido predominante nos resultados negativos demonstrados pelos revestimentos na tentativa de melhorar a proteção do aço 1020 contra o fenômeno da corrosão. Tomada a decisão de se repetir o mesmo teste de imersão em uma temperatura de 40°C, foi possível notar uma expressiva melhora no desempenho dos revestimentos quando da adição de 0.1% e 0.5% de grafeno. Porém, no revestimento com adição de 0.5% em peso de grafeno, apesar de não ter sido visualizado nenhum ponto de corrosão, foi possível perceber alguma instabilidade no filme formado por conta da presença de manchas escuras espalhadas pelo mesmo. Essas manchas podem representar uma maior aglomeração das partículas de grafeno, ou seja, existe a possibilidade de que a quantidade de carga adicionada esteja acima do limite ideal que a matriz polimérica poderia comportar. No teste de corrosão por ensaio cíclico acelerado o revestimento com adição de 0.1% de grafeno obteve o melhor desempenho em termos de ação anticorrosiva. O teste de ensaio cíclico por intemperismo natural se mostrou visualmente inconclusivo entre os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL. Porém, assim como no

teste de imersão em célula atlas, o revestimento EP0.5OGL apresenta manchas que possivelmente representam partículas de grafeno aglomeradas.

Logo, se faz necessário o estudo separado do desempenho dos revestimentos em cada teste de corrosão mencionado pois cada um deles possui condições de testes diferenciadas e que são aplicadas para situações diversas na indústria. Todavia, a Tabela 16 auxilia na conclusão de que, somatizando os desempenhos em todos os testes de corrosão realizados, a adição de 0.1% em peso de grafeno se demonstra mais eficiente em um número maior de casos.

	<b>Célula Atlas 60°C</b>	<b>Célula Atlas 40°C</b>	<b>Ensaio cíclico acelerado</b>	<b>Intemperismo natural</b>
<b>EPCR</b>				X
<b>EP0.1OGL</b>		X	X	X
<b>EP0.5OGL</b>	X			

**Tabela 16:** Apontamento de melhor desempenho entre os revestimentos EPCR, EP0.1OGL e EP0.5OGL em cada teste de corrosão realizado.

Pode-se dizer também que, com a adição do solvente comercial GTA-220, houve uma formação de um filme (revestimento) de menor densidade prejudicando as propriedades mecânicas do material e uma maior permeabilidade do revestimento o que aumenta a ocorrência de pites de corrosão. Isso ocorre porque o solvente se posiciona entre as camadas poliméricas diminuindo a interação com o grafeno, que já não se manifestava de forma eficiente, causando assim resultados menos satisfatórios na proteção contra o fenômeno da corrosão.



## 8. Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar a influência de um procedimento pós-cura na interação grafeno/matriz polimérica, assim como, as propriedades e desempenho dos revestimentos nos testes de corrosão;
- Estudar as propriedades e desempenho dos revestimentos em testes de corrosão modificando as condições de temperatura e pressão;
- Estudar as propriedades e desempenho dos revestimentos submetidos à adição de outras nanopartículas, como por exemplo, partículas metálicas de alumínio.

## 9. Referências bibliográficas

1. GENTIL, V. **Corrosão**. Terceira Edição. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1996.
2. HEIDERSBACH, R. **Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production**. [S.I.]: John Wiley & Sons LTD, 2011.
3. KOCH, G. et al. **International Measures of Prevention, application an economics of corrosion technologies study**. Nace International. Houston, Texas, USA. v. 46, p. 30-38, 2016.
4. SASTRI, V. S.; GHALI, E.; ELBOUJDANI, M. **Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions**. [S.I.]: John Wiley & Sons LTD, 2007.
5. FRAUCHES-SANTOS, C. et al. **A corrosão e os agentes anticorrosivos**. Revista Virtual de Química, v. 6, p. 293-309, 2014.
6. ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. [S.I.]: McGraw-Hill, 2000.
7. KNUDSEN, O.; FORSGREN, A. **Corrosion Control Through Organic Coatings**. Segunda Edição. ed. [S.I.]: CRC PRESS, 2017.
8. GRAFENO faz elétrons voarem como fótons: novo componente eletrônico? **Inovação Tecnológica**. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br>> Acesso 01 Maio. 2020.
9. SILVA, M. L. D. **Tratamento Anticorrosivo da Superfície Interna em Tanques de Armazenamento de Derivados do Petróleo com Resina Epóxi**. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Química [S.I.].
10. ABNT NBR 15156, **Pintura Industrial - Terminologia**. Disponível em <<http://www.abnt.org.br>> Acesso 01 Maio. 2020. [S.I.].
11. ANGHINETTI, I. C. B. **Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias**. Belo Horizonte. 2012.

12. CARDOSO, R. **Pinturas para metais como proteção anticorrosiva.** Dossiê Técnico - Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas - SBRT [S.I.]. 2013.
13. SOARES, B. G. **As diversas aplicações dos materiais termorrígidos: do barco e avião a componentes eletroeletrônicos.** 7ª Semana de Polímeros - "Instituto de macromoléculas" UFRJ. [S.I.].
14. SCHMIDT, T. D. M. **Soquetagem de Cabos de Fibra Poliéster com Resina Epóxi.** Porto Alegre. 2005.
15. JONES, F. N.; NICHOLS, M.; PAPPAS, S. P. **Organic Coatings Science and Technology.** QUARTA EDIÇÃO. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons LTD, 2017.
16. JIACHENG WEI, T. et al. **Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review.** The Royal Society of Chemistry, p. 73510–73524, 2015.
17. ELLIS, B. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins.** [S.I.]: Springer Science+Business Media Dordrecht , 1993.
18. LIU, S. et al. **A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials.** Composites Part B, p. 197-214, 2017.
19. SUNG-CHIUN SHIU, J.-L. T. **Characterizing thermal and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites.** Composites: Part B, p. 691-697, 2013.
20. PETRIE, E. M. **Epoxy Adhesive Formulations.** [S.I.]: McGraw-Hill , 2006.
21. SILVA, M. D. N. **Grafeno como “Nanofiller” em Compósitos para Proteção Anticorrosiva.** Trabalho de conclusão do curso de Mestrado em Engenharia Química e Materiais da PUC-RIO. Rio de Janeiro. 2018.
22. N2912 Tinta Epoxi Novolac, 2010. Disponível em: <<http://www.resinar.com/tintaepoxinovolac>>. Acesso em 01 Maio. 2020.
23. KRÄNKEL, F. **Desenvolvimento Tecnológico - pintura industrial com tintas líquidas - WEG Tintas.** [S.I.].

24. A.K.GEIM; NOSOSELOV, K. S. **The rise of graphene.** Nature Publishing Group, v. 6, p. 183-191, 2007.
25. COOPER, D. R. et al. **Experimental Review of Graphene.** ISRN Condensed Matter Physics, v. 2012, p. 1-46, 2011.
26. ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. **Honeycomb Carbon: A review of Graphene.** American Chemical Society, p. 132-145, 2009.
27. GHUGE, A. D.; SHIRODE, A. R.; KADAM, V. J. **Graphene: A comprehensive review.** Current Drug Targets, p. 724-733, 2016.
28. RODRIGUES, J.; MURTEIRA, M. **Energia de Fermi. Física Quântica da Matéria - Instituto Superior Técnico,** 2011.
29. MAFRA, D. L. **Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman.** Belo Horizonte - MG. 2008.
30. BARBOSA, T. C. **Emissão de Elétrons por Efeito de Campo em Dispositivos de.** Belo Horizonte - MG. 2012.
31. D.L.MAFRA, G. et al. **Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering.** Phys. Rev. B, v. 76, 2007.
32. COIMBRA, A. O. O. **Estudo de grafeno mono e bi camada sob deformação uniaxial por espalhamento Raman ressonante.** UFMG. Belo Horizonte. 2013.
33. BASSALO, J. M. F. **Curiosidades da Física - Efeito Hall quântico de vale no grafeno e a contribuição de físicos brasileiros, com destaque para a física da UFPA.** Disponível em: <<http://www.bassalo.com.br>>. Acesso em 01 Maio 2020.
34. GUO, F. et al. **Hydration-Responsive Folding and Unfolding in Graphene Oxide Liquid Crystal Phases.** American Chemical Society, v. 5, p. 8019-8025, 2011.
35. ARAÚJO, E. N. D. D. **Fabricação de Estruturas Ordenadas sobre Grafeno Usando a Alumina Porosa como Máscara de Evaporação.** Belo Horizonte - MG. 2011.

36. FIM, F. D. C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012.
37. FERRARI, G. A. **Produção e Caracterização de Membranas Suspensas de Grafeno.** [S.l.]. 2014.
38. MARASCHIN, T. G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável.** Porto Alegre. 2016.
39. JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide**, v. 6, p. 1339-1339, 1958.
40. CORDEIRO, G. L. et al. **Síntese química e caracterização de grafeno.** 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Aracaju, 2015.
41. POH, H. L. et al. **Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties.** The Royal Society of Chemistry, v.4, p.3515-3522, 2012.
42. BECHTOLD, I. H. **Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 27, p. 333 - 342, 2005.
43. IAN A. KINLOCH, S. et al. **Rheological study of concentrated aqueous nanotube dispersions.** Polymer, v. 43, p. 7483–7491, 2002.
44. COSTA, C. M. **Caracterização reológica de fluidos complexos.** Revista Brasileira de Iniciação Científica, v. 4, 2017.
45. FRANCESCO DEL GIUDICE, A. Q. S. **Shear rheology of graphene oxide dispersions.** Current Opinion in Chemical Engineering, v.16, p. 23–30, 2017.
46. NARAYAN, R. et al. **Graphene Oxide Liquid Crystals: Discovery, Evolution and Applications.** Advanced Materials, v. 28, p.3045-3068, 2016.

47. SINA NAFICY, R. et al. **Graphene oxide dispersions: tuning rheology to enable fabrication.** The Royal Society of Chemistry, p. 326–331, 2014.
48. ZHANG, Y. et al. **Characterization and simulation of liquid phase exfoliated graphene - based films for heat spreading applications.** Carbon, v. 106, p. 195-201, 2016.
49. VALLE´S, C. et al. **The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide.** J Mater Sci, v.49, p. 6311–6320, 2014.
50. WAKA TESFAI, P. et al. **Rheology and microstructure of dilute graphene oxide suspension.** J Nanopart Res, v.15, p. 1989-2006, 2013.
51. XU, Z.; GAO, C. **Aqueous Liquid Crystals of Graphene Oxide.** American Chemical Society, v. 5, p. 2908-2915, 2011.
52. WILLIAM D. CALLISTER, J. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução.** [S.l.]: LTC, 2007.
53. YUA, Z. et al. **Fabrication of graphene oxide–alumina hybrids to reinforce the anti-corrosion performance of composite epoxy coatings.** Applied Surface Science, v. 351, p. 986-996, 2015.
54. DINADAYALANE, T. C.; LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI, J. **Graphene: Properties, biomedical applications and toxicity.** RSC Nanoscience & Nanotechnology, v. 25, 2012.
55. MONTEMOR, M. F. **Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances.** Surface & Coatings Technology, v.258, p. 17-37, 2014.
56. JIA, X. et al. **Graphene edges: a review of their fabrication and characterization.** Nanoscale, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 86-95, 2011.
57. KUILA, T. et al. **Chemical functionalization of graphene and its applications.** Progress in Materials Science, v. 57, p. 1061-1105, 2012.

58. MATIN GOLSHANI NASAB, M. K. **Epoxy/graphene oxide/liquid polysulfide ternary nano-composites: rheological, thermal and mechanical, characterization.** The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 45357–45368, 2016.
59. KYHL, L. et al. **Graphene as an anti-corrosion coating layer.** The Royal Society of Chemistry, v. 180, p. 495-509, 2015.
60. RAJABI, M.; RASHED, G. R.; ZAAREI, D. **Assessment of graphene oxide/epoxy nanocomposite as corrosion resistance coating on carbon steel.** Corrosion Engineering, Science and Technology, v. 50, p. 509-516, 2015.
61. LIU, S. et al. **Corrosion resistance of graphene reinforced waterborne epoxy.** Journal of materials science & technology, v. 32, p. 425-431, 2016.
62. ALHUMADE, H. et al. **Enhanced protective properties and UV stability of epoxy/graphene nanocomposite coating on stainless steel.** Polymers Letters, v. 12, p. 1034-1046, 2016.
63. BERTUOLI, P. T. et al. **Caracterização mecânica e de proteção à corrosão do aço carbono revestido com tinta em pó base epoxi contendo montmorilonita funcionalizada com silano.** Tecnol. Metal. Miner, Sao Paulo, v. 11, p. 180-186, 2014.
64. DING, R. et al. **A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide.** Journal of Alloys and Compounds, v. 764, p. 1039-1055, 2018.
65. SHIU, S.-C.; TSAI, J.-L. **Characterizing thermal and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites.** Composites Part B, v. 56, p. 691-697, 2014.
66. HUNG, Y.-J. et al. **Characterization of graphene edge functionalization by grating enhanced Raman spectroscopy.** The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 12398–12401, 2016.
67. FORATO, L. A. et al. **A espectroscopia na região do infravermelho e algumas aplicações.** São Carlos, SP: [s.n.], 2010.

68. BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry - principles and practice**. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 1998.
69. CORCIONE, C. E.; FRIGIONE, M. **Characterization of Nanocomposites by Thermal Analysis**. *Materials*, v. 5, p. 2660-2680, 2012.
70. SHTEIN, M. et al. **Characterization of graphene-nanoplatelets structure via thermogravimetry**. *AmeriCAN Chemical Society*, v. 87, p. 4076-4080, 2015.
71. INTERNATIONAL ASTM D 4541 - **Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers**. [S.l.]. 2009.
72. J.R.KOSEK; J.N.DUPONT; MARDER, A. R. **Effect of porosity on resistance of epoxy coatings to cold-wall blistering**. *Corrosion Science*, v. 51, p. 861-871, 1994.
73. ASSIS, S. L. D. **Estudo comparativo de ensaios acelerados para simulação da corrosão atmosférica**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2000.
74. ISO 12944-9 **Protective paints systems and laboratory performance test methods for offshore and related structures**. [S.l.]. 2018.
75. BLANTON, T. N.; MAJUMDAR, D. **X-Ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide**. *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, New York, v. 27, p. 104-107, 2012.
76. SILVA, L. H. X. D. **Estudo de grafeno e aplicação em células fotovoltaicas para aumento da eficiência de condutividade elétrica**. Brasília. 2017.
77. SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. **Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 204, p. 1-7, 2018.
78. RIBEIRO, H. **Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades**



**Físico-Químicas.** Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2015.

79. RODRÍGUEZ, B. A. G. **Síntese e caracterização de grafeno oxidado e nanofitas de carbono e estudos de suas possíveis aplicações.** Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco. 2015.
80. DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SAITO, R. **Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy.** The Annual Review of Condensed Matter Physics, v. 1, p. 89-108, 2010.
81. CERON, L. P. et al. **Caracterização por espectroscopia no infravermelho de uma resina epóxi DGEBA com um novo agente de cura de poliaminoamida e amina alifática.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Campos do Jordão - SP: [s.n.]. 2010.
82. RUEDA, F. A. M. et al. **Caracterización de los monómeros DGEBA y TMAB, y seguimiento de la reacción de entrecruzamiento por espectroscopia Raman.** Revista Chilena de Ingeniería, v. 21, n. 3, p.414-423, 2013.
83. PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy.** Washington: Thomson Learning, 2001.
84. STOOT, A. C. et al. **Multilayer graphene for long-term corrosion protection of stainless steel bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell.** Journal of Power Sources, v. 293, p. 846-851, 2015.
85. GRAY, L. G. S. et al. **Insights into atlas cell testing for selection of linings for oil and gas production vessels and tanks.** NACE International, Houston, 2008.
86. KERSTING, D. F.; WIEBECK, H.; ESPER, F. J. **Emprego de técnicas de análise térmica e FTIR na avaliação de resinas epóxi curadas através de irradiação de micro-ondas.** 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2016.

87. LI, M. et al. **Effect of defects on thermal conductivity of graphene/epoxy nanocomposites.** Carbon, v. 130, p. 295-303, 2018.
88. WEI, J. et al. **Graphene nanoplatelets in epoxy system: dispersion, reaggregation and mechanical properties of nano composites.** Journal of nanomaterials, v. 3, p. 1-12, 2015.
89. WANG, X. et al. **Graphene reinforced composites as protective coatings for oil and gas pipelines.** Nanomaterials, v. 8, p. 1005-2018.
90. RIBEIRO, H. et al. **Glass transition improvement in epoxy/graphene composites.** J Mater Sci, v. 48, p. 7883-7892, 2013.
91. ATIF, R.; SHYHA, I.; INAM, F. **Mechanical, thermal and electrical properties of graphene - epoxy nanocomposites - a review.** Polymers, v. 8, p. 10-37, 2016.
92. RAMANATHAN, T. E. A. **Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites.** Nature Nanotechnology, v.3, p. 327-331, 2008.
93. LIAO, K.-H. et al. **Does graphene change Tg of nanocomposites?** American Chemical Society, v. 47, p. 8311-8319, 2014.
94. PUTZ, K. W. et al. **Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer nanocomposites.** Macromolecules, v. 41, p. 6752-6756, 2008.
95. CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxação em polímeros e blendas poliméricas.** Química Nova, v. 28, p. 255-263, 2005.
96. POURHASHEMA, S. et al. **Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel.** Corrosion Science, 2017, v. 115, p. 78-92.