

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PROTETIVAS E DE BLINDAGEM
ELETROMAGNÉTICA DE UM SISTEMA DE PINTURA A BASE DE
TINTA POLIURETÂNICA COM NANOTUBOS DE CARBONO
APLICADOS SOBRE A LIGA DE ALUMÍNIO AA7075

Gabriela Gobbi

Caxias do Sul, 2018

Gabriela Gobbi

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PROTETIVAS E DE BLINDAGEM
ELETROMAGNÉTICA DE UM SISTEMA DE PINTURA A BASE DE
TINTA POLIURETÂNICA COM NANOTUBOS DE CARBONO
APLICADOS SOBRE A LIGA DE ALUMÍNIO AA7075**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientada por Dr. Ademir José Zattera e coorientada por Dra. Lílian Vanessa Rossa Beltrami.

Caxias do Sul, 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

G574a Gobbi, Gabriela

Avaliação das propriedades protetivas e de blindagem
eletromagnética de um sistema de pintura a base de tinta poliuretânica
com nanotubos de carbono aplicados sobre a liga de alumínio
AA7075 / Gabriela Gobbi. – 2018.

85 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2018.

Orientação: Ademir José Zattera.

Coorientação: Lillian Vanessa Beltrami.

1. Ligas de alumínio. 2. Nanotubos. 3. Resistência de materiais. 4.
Inovações tecnológicas. I. Zattera, Ademir José, orient. II. Beltrami,
Lillian Vanessa, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 669.715

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

Avaliação das propriedades protetivas e de blindagem eletromagnética de um sistema de pintura a base de tinta poliuretânica com nanotubos de carbono aplicados sobre a liga de alumínio AA7075.

Gabriela Gobbi

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais

Caxias do Sul, 03 de outubro de 2018

Orientadores:

Prof. Dr. Ademir José Zattera
Orientador
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Lílían Vanessa Rossi Beltrami
Coorientadora
Universidade de Caxias do Sul

Banca examinadora:

Prof. Dr. Diego Piazza
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Lisete Cristine Scienza
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Eu poderia escrever uma dissertação com os meus agradecimentos e com tudo que passei/ultrapassei nesses anos de mestrado, pois é nas dificuldades que adquirimos os melhores ensinamentos e nesse percurso árduo cruzei com pessoas que me apoiaram, me compreenderam, me ajudaram, me ensinaram, me auxiliaram, me inspiraram e, é por tudo isso que acredito que ninguém conquista nada sozinho. A todos, que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos, em especial:

À Deus que é o Supremo, é guardião, é protetor, o meu sentimento é que o Teu amor cobre as minhas fraquezas e a Tua fidelidade é maior do que todos os obstáculos na minha vida. Obrigada, Deus.

Àqueles que me deram o dom da Vida, meus pais, Mário e Suzana Maria Nicoletti Gobbi, que hoje por uma força maior não se encontram mais na Terra, mas que certamente estão orgulhosos de mim lá de cima e muito felizes por eu nunca desistir.

Ao meu companheiro de Vida, amigo, esposo, marido Nereo Junior Pelissari - Zulu, que sempre teve compreensão e entendimento dos momentos “estressada” que eu me encontrava em vista de conciliar diferentes trabalhos, ser dona de casa, ser Engenheira nas horas vagas, ser esposa e ainda me dedicar a pesquisa, que muitas vezes ele foi “a dona de casa” para que eu pudesse dispendar tempo para concluir meus afazeres, sempre me dando força e motivação. Obrigada Zu, você é espetacular e eu te amo do meu jeito Gabriela de ser.

À minha estimada Tia Rosa, que me criou desde a partida da minha Mãe, que sempre esteve presente nos momentos bons e ruins da minha vida, nos momentos de dificuldade em encontrar forças para chegar ao final com êxito de um objetivo/sonho, mas ela sempre foi uma grande motivadora e inspiradora, ao mesmo tempo meus irmãos, Letícia e Luís Felipe, que entre “tapas e beijos” possuímos uma ligação muito forte de Família, estão presente em todos momentos e são essenciais na minha existência. Seguindo no agradecimento de Família chega a vez dos meus amados seis sobrinhos, dentre eles, dois afilhados, Luiz Miguel e Ana Carolina, peço-lhes desculpas pela minha ausência nesse período, a qual eu sempre me esforcei mas nem sempre era possível a minha presença, mas iremos recompensar com muita diversão e amor.

Obrigada querido Orientador Dr. Ademir José Zattera, que tive o privilégio de ser sua bolsista de iniciação científica, aluna da graduação, aluna da pós-graduação e ainda sua orientada nessa dissertação, à você Dr. Ademir, minha eterna gratidão pela sua paciência, auxílio e compreensão de todos os momentos conturbados vividos e superados nesse período.

À Dra. Lílian Vanessa Rossa Beltrami, minha Co-orientadora, que sempre esteve presente me auxiliando em tudo, em tudo mesmo, minha gratidão é sem tamanha à você.

Não posso jamais deixar de agradecer o Professor Dr. Ghunter, o qual foi um dos grandes incentivadores desse projeto, mas que não pôde nos acompanhar até o final do trabalho devido a um problema de saúde, mas quero que fique aqui registrado minha gratidão a sua pessoa e meu desejo de melhoras. Assim como ele, muitos outros professores opinaram, participaram e engrandeceram esse trabalho, muito obrigada a todos.

À Universidade de Caxias do Sul pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa, pela disponibilidade dos laboratórios e equipamentos.

À *Axalta Coating System* pela tecnologia do revestimento orgânico disponibilizada e acima de tudo ao apoio que eles dão à pesquisa e compreensão nas minhas ausências. Ao colega de trabalho Cristiano Rafael dos Santos o qual eu tenho um carinho enorme e um agradecimento imenso nesse trabalho, sinceramente, gratidão Cris.

À pesquisadora e Doutoranda Marielen Longhi por todos os ensinamentos, pelas dicas e instruções, muito obrigada. Agradecendo a Mari, estendo o agradecimento a todos os colegas da pós-graduação, todo o pessoal do LCOR-P, do Laboratório de Polímeros, do Laboratório da Randon e da Marcopolo, que de uma forma ou outra contribuíram com esse trabalho seja com algum teste, seja com uma orientação de norma, seja pela palavra amiga também, muito obrigada.

Aos meus amigos de longa data por toda força, motivação, risadas e companheirismo, não podendo deixar de citar o nome dela que é minha fiel amiga, Suelen Basso, você é muito mais que amiga, é uma irmã que posso contar sempre, és um amuleto para mim, é aquela amiga que ora junto contigo, que agradece junto contigo, que chora junto contigo, se preocupa junto contigo e tudo isso, com muita sinceridade, você é daquelas pessoas que devo agradecer todos os dias por existir.

*“ O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis.”*

José de Alencar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 LIGAS DE ALUMÍNIO PARA AVIAÇÃO	18
3.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA	19
3.2.1 Processo corrosivo em alumínio	20
3.3 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE	21
3.3.1 Pré-tratamento à base de precursores alcóxidos de silício (silanos)	23
3.3.2 Revestimentos orgânicos (pintura)	27
3.4 NANOTECNOLOGIA	32
3.4.1 Nanotubo de carbono	33
3.5 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA	36
3.5.1 Eficiência de blindagem	39
4 MATERIAIS E MÉTODO	41
4.1 MATERIAIS	41
4.2 MÉTODO	44
4.2.1 Preparação do substrato	44
4.2.2 Elaboração e aplicação dos filmes híbridos	44
4.2.3 Elaboração e aplicação da tinta	45
4.2.4 Preparação e aplicação do nanocompósito (nanotubos de carbono)	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS	48
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo	49
4.3.2 Microscopia de força atômica	49
4.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica	49
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COM REVESTIMENTO ORGÂNICO (TINTA)	50
4.4.1 Névoa salina	51
4.4.2 Flexibilidade	51
4.4.3 Resistência ao impacto	51
4.4.4 Espessura de camada	50
4.4.5 Aderência	50
4.4.6 Blindagem eletromagnética	52
4.4.7 Perfilometria	52
4.4.8 Microscopia óptica	51
4.4.9 Condutividade elétrica	52
4.5 DESCRIÇÃO E NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 ENSAIOS DOS FILMES HÍBRIDOS	53
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)	53
5.1.2 Microscopia de força atômica (AFM)	54
5.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	56
5.2 ENSAIOS DOS FILMES HÍBRIDOS COM REVESTIMENTO ORGÂNICO (TINTA)	57
5.2.1 Ensaios mecânicos	57
5.2.2 Ensaio de névoa salina	59

5.3 ENSAIOS DOS FILMES HÍBRIDOS COM REVESTIMENTO ORGÂNICO (TINTA) E NANOTUBOS DE CARBONO	60
5.3.1 Ensaios mecânicos	60
5.3.2 Ensaio de névoa salina	63
5.3.3 Microscopia óptica	64
5.3.4 Perfilometria.....	65
5.3.5 Condutividade elétrica	66
5.3.6 Blindagem eletromagnética.....	67
6 CONCLUSÃO	70
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
8 REFERÊNCIAS.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da chapa de alumínio da liga AA7075 em percentual mássico.	41
Tabela 2: Dimensões dos corpos de prova.	41
Tabela 3: Informação técnica dos reagentes utilizados. Fonte: boletim técnico dos fornecedores.	42
Tabela 4: Informação sobre a composição e ingredientes da tinta base solvente (componente A).	42
Tabela 5: Informação sobre a composição e ingredientes do catalisador (componente B).	43
Tabela 6: Informação sobre a composição e ingredientes do solvente (componente S).	43
Tabela 7: Descrição das amostras.	48
Tabela 8: Informação quanto aos ensaios realizados para cada sistema estudado.	48
Tabela 9: Valores de rugosidade obtidos pela análise de AFM.	55
Tabela 10: Classificação das amostras após os ensaios de espessura de camada, adesão, flexibilidade e resistência ao impacto da tinta, de acordo com as respectivas normas ASTM.	58
Tabela 11: Classificação das amostras quanto ao grau de enferrujamento e empolamento após 1680 horas de ensaio de névoa salina, de acordo com as respectivas normas ASTM.	60
Tabela 12: Classificação das amostras após os ensaios de espessura de camada, adesão e resistência ao impacto da tinta, de acordo com as respectivas normas ASTM.	62
Tabela 13: Classificação das amostras quanto ao grau de enferrujamento e empolamento após 1680 horas de ensaio de névoa salina, de acordo com as respectivas normas ASTM.	63
Tabela 14: Valores de rugosidade obtidos pela análise de perfilometria.	66
Tabela 15: Valores médios de condutividade obtidos.	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo dos metais.....	20
Figura 2: Comparação entre perfis de rugosidade.	23
Figura 3: Estrutura de um (a) mono-silano e um (b) bis-silano.	25
Figura 4: Dupla camada de silanos formada pela reação entre BTSE e VS (viniltrietoxisilano) sobre uma camada de óxido metálica.	27
Figura 5: Composição das tintas.....	29
Figura 6: Reação de formação do polímero poliuretano.....	30
Figura 7: Composição da tinta poliuretânica.....	31
Figura 8: Ilustração das diferentes formas de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.....	33
Figura 9: Representação de onda eletromagnética.	37
Figura 10: Tipos de interação de uma onda eletromagnética incidente em um material.....	38
Figura 11: Ilustração dos parâmetros S, de transmissão e reflexão (S11, S22, S21 e S12)	39
Figura 12: Ilustração das etapas de preparação do substrato.....	44
Figura 13: Ilustração das etapas de elaboração e aplicação dos filmes híbridos.....	45
Figura 14: Ilustração da elaboração e aplicação da tinta.	46
Figura 15: Ilustração das etapas de preparação do compósito tinta/NTC.....	47
Figura 16: Micrografias obtidas por MEV-FEG da superfície das amostras estudadas.	54
Figura 17: Imagens 3D obtidas por AFM da superfície das amostras estudadas.....	55
Figura 18: Diagramas de Bode para as amostras estudadas após 24 horas de imersão em solução de 3,5 M NaCl.....	56
Figura 19: Imagens das amostras após os ensaios de (a) adesão, (b) flexibilidade e (c) impacto.....	59
Figura 20: Imagens das amostras após o ensaio de 1680 horas de névoa salina.....	60
Figura 21: Imagens da superfície das amostras estudadas após teste de adesão (a) D120-NTC, (b) D120-COOH e (c) D120-NH ₂	62
Figura 22: Imagens da superfície das amostras estudadas após teste de impacto direto (a) D120-NTC, (b) D120-COOH e (c) D120-NH ₂	63
Figura 23: Imagens da superfície das amostras estudadas após 1680 horas do teste de névoa salina (a) D120-NTC, (b) D120-COOH e (c) D120-NH ₂	64
Figura 24: Imagens fotográficas da superfície das amostras estudadas (a) D120-NTC. (b) D120-COOH e (c) D120-NH ₂	65
Figura 25: Microscopia óptica da superfície das amostras estudadas (a) D120-NTC, (b) D120-COOH e (c) D120-NH ₂	65
Figura 26: Monitoramento da condutividade elétrica das amostras líquidas estudadas.	67
Figura 27: Curvas das medidas de refletividade indicando a intensidade de atenuação das amostras com incorporação de diferentes nanotubos de carbono, todos na mesma concentração, em massa.	69
Figura 28: Curvas das medidas de refletividade indicando a porcentagem de atenuação das amostras com incorporação de diferentes nanotubos de carbono, todos na mesma concentração, em massa.	69

RESUMO

O uso de ligas de alumínio AA7075 no setor aeroespacial está aumentando devido a sua boa resistência mecânica, corrosiva e térmica, sendo ideal para peças que sofrem alto estresse. Um método eficiente na proteção contra a corrosão destes substratos, que é um ponto que deve ser melhorado, são as camadas de cromato. No entanto, esses processos estão sendo abandonados devido à utilização de cromo hexavalente, que é carcinogênico. Assim, alternativas ambientalmente favoráveis estão sendo estudadas, entre elas os revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos obtidos através do processo sol-gel foram apresentados como uma alternativa ecologicamente correta e promissora. Além disso, para uma excelente resistência à corrosão, o filme híbrido tem que estar combinado com o um bom revestimento orgânico (tinta) e, indo mais além, ao encontro da inovação tecnológica, os quais se enquadram materiais nanoestruturados que melhoram diversas propriedades e estão contribuindo muito para o desenvolvimento de áreas como a aeroespacial, pois atuam como barreira contra a poluição eletromagnética. Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi obter um filme híbrido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato - $C_{10}H_{20}O_5Si$ e TEOS (Tetraetoxisilano - $C_8H_{20}O_4Si$) sobre a liga de alumínio AA7075, e, posteriormente, obter um sistema combinado de tinta poliuretânica e nanotubo de carbono (NTC), visando a proteção de ligas de alumínio contra a corrosão e blindagem eletromagnética. O trabalho seguiu uma sequência de ensaios, iniciando no pré-tratamento (filme híbrido) o qual teve variação de temperatura de cura e de múltiplas aplicações que, após avaliados seus resultados, que nortearam o melhor desempenho do pré-tratamento sobre a liga AA7075 considerando as condições variadas, partiu-se para aplicação do revestimento orgânico sobre o filme híbrido. O revestimento orgânico foi aplicado sobre as mesmas variações do pré-tratamento e avaliado a melhor combinação de filme híbrido com a tinta, os quais foram submetidos a ensaios mecânicos e de névoa salina. Os resultados somente do filme híbrido e filme híbrido mais tinta tenderam ao mesmo resultado, isto é, os melhores resultados foram para a mesma aplicação D120 (dupla aplicação de filme híbrido curada a 120°C). Três diferentes tipos de nanotubos de carbono foram incorporados na tinta a base de resina poliuretânica e aplicados no substrato com o melhor filme híbrido. Os resultados mostraram que o NTC funcionalizado com o grupo amina (NH_2) apresentou uma boa interação com a resina PU, favorecendo a formação de um filme nivelado e uniforme. As amostras apresentaram baixo desempenho eletromagnético; no entanto, com potencial emergente para blindagem eletromagnética.

Palavras-chave: AA7075, filmes híbrido, resina poliuretânica, nanotubos de carbono, blindagem eletromagnética.

ABSTRACT

The use of AA7075 aluminum alloys in the aerospace industry is increasing due to its good mechanical, corrosive and thermal resistance and is ideal for parts that suffer from high stress. An efficient method in the corrosion protection of these substrates, which is a point to be improved, are the chromate layers. However, these processes are being abandoned due to the use of hexavalent chromium, which is carcinogenic. Thus, environmentally favorable alternatives are being studied, among them the organic-inorganic hybrid coatings obtained through the sol-gel process were presented as an ecologically correct and promising alternative. In addition, for excellent corrosion resistance, the hybrid film has to be combined with a good organic coating (paint) and, further, to meet technological innovation, which are embedded in nanostructured materials that improve various properties and are contributing greatly to the development of areas such as aerospace, as they act as a barrier against electromagnetic pollution. In this context, the aim of the present work was to obtain a hybrid film from a precursor consisting of the precursors silanes 3- (trimethoxysilylpropyl) methacrylate - $C_{10}H_{20}O_5Si$ and TEOS (Tetraethoxysilane - $C_8H_{20}O_4Si$) on the aluminum alloy AA7075, and after that, to obtain a combined system of polyurethane paint and carbon nanotube (CNT), aiming at the protection of aluminum alloys against corrosion and electromagnetic shielding. The work had a sequence of tests, starting from the part of the pre-treatment (hybrid film) which had curing temperature variation and multiple layers that, after evaluating its results, which guided the best pre-treatment performance on the alloy AA7075 considering varied conditions, it was started to apply the organic coating on the hybrid film. The organic coating was applied over the same pre-treatment variations and the best combination of hybrid film and paint was evaluated, which were subjected to mechanical and salt spray tests. The results only of hybrid film and hybrid film plus paint tended to the same result, and the best results were for the same D120 application (double application of hybrid film cured at 120 °C). Three different types of carbon nanotubes were incorporated in a polyurethane-based resin and applied on the substrate with the best hybrid film. The results showed that the CNT functionalized with the amine group (NH_2) presented a good interaction with the PU resin, favoring the formation of a level and uniform film. The samples presented low electromagnetic performance; however, with emerging potential for electromagnetic shielding.

Keywords: AA7075, hybrid films, polyurethane resin, carbon nanotubes, electromagnetic shielding.

1 INTRODUÇÃO

A utilização do alumínio como matéria-prima de produtos e equipamentos vem crescendo ano a ano, no mundo e no Brasil. O atrativo do alumínio como matéria-prima é por ser de fácil obtenção, menor densidade, permitir maior gama de acabamentos, maior maleabilidade em relação a outros metais, auto proteção, leveza, força, flexibilidade e durabilidade, além de ser 100% reciclável (ABAL, 2005; ESPOSITO et al., 2014). Entretanto, a utilização de ligas de alumínio no setor aeroespacial foi dominante nos aviões com mais de 80 anos, onde cerca de 60% de um avião (% em peso) era constituído de alumínio, o qual era utilizado basicamente na fuselagem e nas asas (DURSUN, SOUTIS, 2014). Atualmente essa situação foi alterada, dando vazão para a utilização dos materiais compósitos devido as suas propriedades específicas altas, tolerância a danos, resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas (RIOJA, LIU, 2012).

Alguns aviões com projetos modernos de altas altitudes estão estruturados com ligas a base de Al – Li ou com uma liga especial de alumínio (AU2GN) que é mais leve e suporta variações térmicas maiores quando comparado ao titânio, minimizando os problemas de tensão na aeronave (BOUJADJRA et al., 2015). Contudo, para aviões de baixas altitudes ainda emprega-se a utilização de ligas de alumínio AA7075, que são também suscetíveis à ação da corrosão em meios agressivos tais como cloretos e fluoretos, mesmo apresentando uma barreira auto protetiva (RACICOT et al., 1997). Pesquisas sobre novos materiais que atuem como barreira de difusão nos processos corrosivos têm sido motivadas pela necessidade de substituir os pré-tratamentos a base de cromo, principalmente na forma Cr^{6+} e de fosfatos (ZUBIELEWICZ et al., 2005) utilizadas atualmente. O uso de pré-tratamentos a base de fosfatização e cromatização hexavalente vem sendo desaconselhados e até mesmo proibidos devido à grande quantidade de resíduos produzidos ou à presença do cromo hexavalente que são tóxicos ao homem e agressivos ao meio ambiente.

Neste sentido, pré-tratamentos à base de precursores alcóxidos de silício vêm sendo uma alternativa muito promissora para substituir as camadas à base de cromatos, as quais possuem efeito tóxico e carcinogênico (BETOVA et al., 2002). Os pré-tratamentos à base de precursores alcóxido de silício atendem as questões ambientais e de aderência, contudo, a questão resistência à corrosão pode ser comparada aos cromatos devido a sua rede tridimensional siloxano (responsável pela formação do filme barreira) (FEDEL et al., 2009; BAJAT et al., 2010; CAMBON et al., 2012).

Recentemente várias linhas de pesquisa (MITTAL et al., 2015; PEPONI et al., 2014) em nanotecnologia apresentaram soluções satisfatórias para setores como automotivo, têxtil, de alimentos, eletrônicos. A avaliação do desempenho dos materiais utilizados na produção de aviões e equipamentos para a aviação é o método mais adequado para a previsão da durabilidade de um aparelho. A vida útil prevista para um avião é de 30 anos, entretanto, este fator é diretamente proporcional à qualidade, eficiência e confiabilidade operacional (ABAL, 2005).

A camada de tinta é um revestimento orgânico que durante um longo período de tempo foi utilizada apenas com o intuito de melhorar o aspecto estético, ou seja, decorativo, dos materiais por eles recobertos. O quesito proteção à corrosão tornou-se importante com a introdução das tintas e vernizes em países da América do Norte e da Europa, onde as condições climáticas eram mais severas, principalmente devido às temperaturas negativas. A partir desse momento, as formulações de tintas tornaram-se mais complexas, e atualmente os revestimentos têm por finalidade, além de embelezar e proteger os substratos, de conferir ou incrementar propriedades tais como antiderrapante, isolantes, condutoras e ignífugas, entre outras (FAZENDA, 2009; POPOV, 2015; ESPOSITO et al., 2014; ADAMI, 2002).

A inovação tecnológica dos revestimentos orgânicos visa desenvolver materiais que atuem na blindagem contra a interferência eletromagnética, e que sejam leves, resistentes à corrosão e a variações térmicas (PAUL, 1996; HODGKIN et al., 1998; JIN et al., 2015). A utilização de materiais nanoestruturados ou contendo nanotubos de carbono é uma das alternativas promissoras desta área. Os nanotubos de carbono apresentam boa condutividade elétrica, além de boa condutividade térmica, o que pode gerar uma dissipação de calor da blindagem (HU et al., 2015; DING et al., 2015). Nesse sentido, os compósitos poliméricos condutores estão contribuindo muito para o desenvolvimento de áreas como a aeroespacial, pois com o avanço da tecnologia os compósitos condutores podem ainda, atuar na proteção ambiental frente a um problema que está cada vez maior, a poluição eletromagnética. Esta poluição provém da proliferação de equipamentos e dispositivos móveis emissores de radiação eletromagnética, fazendo com que seja necessário o desenvolvimento de materiais capazes de reduzir ou eliminar essa radiação (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009).

Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi obter um filme híbrido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato - $C_{10}H_{20}O_5Si$) e TEOS (Tetraetoxisilano - $C_8H_{20}O_4Si$) sobre a liga de alumínio AA7075, visando, posteriormente obter um sistema combinado de tinta poliuretânica e nanotubo de

carbono (NTC), para a proteção de ligas de alumínio contra a corrosão e características de blindagem eletromagnética.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar os efeitos da adição de diferentes tipos de nanotubos de carbono nas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e magnéticas de um sistema de pintura à base de tinta poliuretânica aplicada sobre a liga de alumínio AA7075 pré-tratada com revestimento híbrido à base de silano, visando ampliar a proteção da liga de alumínio contra a corrosão e obter um efeito da blindagem eletromagnética do sistema.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a influência da temperatura e do processo de cura dos filmes híbridos com o intuito de obter um filme protetivo na resistência à corrosão e sem fissuras;
- Analisar a influência da mono e dupla aplicação do filme híbrido a fim de obter um filme com boa proteção contra a corrosão e adesão ao substrato metálico;
- Investigar os aspectos morfológicos e eletroquímico do filme híbrido com o intuito de avaliar a condição onde o filme é o mais protetivo contra à corrosão;
- Investigar o desempenho mecânico e químico dos sistemas híbridos, mono e dupla aplicação, juntamente com o revestimento orgânico para encontrar a melhor combinação de filme híbrido com revestimento em termos de adesão e proteção;
- Estudar a influência da adição de NTC no revestimento orgânico (tinta);
- Investigar o melhor nanotubo de carbono quando disperso no revestimento orgânico (tinta), no quesito futuro potencial para blindagem eletromagnética, protetiva e condutiva.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 LIGAS DE ALUMÍNIO PARA AVIAÇÃO

As ligas de alumínio de alta resistência são empregadas pela indústria aeronáutica como materiais estruturais devido à combinação das suas propriedades mecânicas. São usadas principalmente na produção de fuselagens do avião em que até 80% do peso é composto de alumínio e, devido às propriedades físicas do alumínio, caso o avião receba um relâmpago, ele dissipará a eletricidade ao longo da fuselagem protegendo os passageiros. Outras aplicações estruturais de aeronaves dessa liga incluem a fabricação de asa, longarinas e estabilizadores horizontais/verticais e moldura do painel do favo de mel de aeronaves supersônicas sendo que a liga AA7075 é indicada para vôos de baixas altitudes (BOUJADJRA *et. al.*, 2015; MOURITZ, 2012).

Nos desenvolvimentos preveem 30 anos de vida útil para um avião, porém, isto depende muito da qualidade, eficiência e confiabilidade operacional, e, na maioria das vezes, é pouco provável que eles durem tanto tempo devido a todas as variações sejam climáticas ou operacionais as quais o avião fica exposto. Durante sua vida útil, as falhas devem ser minimizadas ora por terem vôos cada vez mais frequentes, não ficando muito tempo parados, ora pela manutenção preventiva a que são submetidos (AEROBUSINESS, 2006).

A arte da metalurgia consiste em projetar novas ligas através da adição de teores específicos de elementos químicos, tais como, cobre, zinco, manganês, silício, magnésio e ferro ao alumínio primário, obtendo melhorias ou modificações em algumas propriedades do metal base (SANTOS, 2012).

Com essas modificações, consegue-se uma ampla variedade de ligas, com propriedades mecânicas diversas, cada qual específica para uma determinada gama de aplicações e classificadas de acordo com ASTM Handbook (METALS, 1990), porém apenas as mais utilizadas na indústria aeroespacial estão elencadas:

2XXX – esta série de ligas tem como principal elemento de liga o Cu, e as principais características desta família são: maior resistência (na condição T6), reduzida taxa de propagação de Trincas (na condição T4), resistência térmica e facilidade de usinagem.

7XXX – as ligas desta série são ligadas com Zn e são aquelas que possuem maiores resistência mecânicas, e são subdivididas em duas categorias: com ou sem adição de Cu. As

ligas com adição de cobre são as mais fortes de alumínio que podem ser produzidas, em termos de resistência mecânica, na condição T6. São largamente utilizadas na indústria aeroespacial, na fabricação de moldes para conformação de termoplásticos e em estruturas onde se necessita de leveza e alta resistência mecânica.

Dentre as ligas de alumínio mais utilizadas nas indústrias automobilística e aeronáutica encontra-se as ligas da série 7XXX, a qual foi estudada a liga de alumínio AA7075, pois essa liga apresenta boa resistência à corrosão, boa resistência à fadiga e, boa resistência à temperatura elevada, pois em sua composição possui zinco o que o torna mais forte (BOUJADJRA et al., 2015).

A liga AA7075 tem em média em sua composição: (1,2-2,0) % Cu, (2,1-2,9) % Mg, (0,18-0,28) % Cr, (5,1-6,1) % Zn, 0,4 % Si, 0,5 % Fe, 0,3 % Mn, 0,2 % Ti, e o restante de alumínio (METALS, 1990). Sabe-se que a liga em questão ao ter sua resistência mecânica melhorada com adição de cobre, têm um decréscimo de sua resistência à corrosão devido à presença de intermetálicos que atuam como sítios catódicos na superfície metálica (BOUJADJRA et al., 2015; KUMAR et al., 2015).

Apesar de a liga AA7075 apresentar resistência à corrosão, a corrosão localizada (por pites) precisa ser melhorada, pois em sua microestrutura possui distribuição heterogênea de fases ricas em cobre e isso é a causa principal para a sua baixa resistência à corrosão localizada. Porém, o mesmo também precipita sob a forma de intermetálicos maiores que apresentam atividade eletroquímica diferente da matriz, formando micropilhas galvânicas, e aumentando à incidência dessa corrosão (KUMAR et al., 2015).

3.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

A corrosão pode ser entendida como a reação do material com os elementos que constituem o meio em que ele se encontra em contato com o eletrólito. Quando isso ocorre, geralmente com materiais metálicos, tem-se perda de qualidades essenciais, como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, além de gerar alterações indesejáveis e prejudiciais, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais (GENTIL, 2011; YE et al., 2015; RAMANTHAN, 19--; DEYÁ, 2015).

Alguns autores destacam que o processo corrosivo não ocorre apenas em materiais metálicos, mas também em polímeros, borrachas, concreto, madeira, cerâmicas, e outros

materiais não metálicos, como no caso da deterioração da pintura e borracha pela luz solar ou produtos químicos (GENTIL, 2011; YE et al., 2015; RAMANTHAN, 19--).

Além disso, no caso específico da aplicação de revestimentos em metais, deve-se salientar que a aplicação direta em substrato com acabamentos inadequados, a utilização de tintas incompatíveis ou presença de impurezas no revestimento são alguns dos motivos que resultam em problemas prematuros na pintura, favorecendo a corrosão (GENTIL, 2011; RAMANTHAN, 19--; DEYÁ, 2015; CASIMIRO, 2010).

Há um grande número de formas de corrosão, dependendo do tipo de materiais envolvidos e da natureza dos meios a que estão submetidos. Dentre os tipos de corrosão que ocorrem com alumínio, destaca-se a corrosão por pites, intergranular, filiforme, além da corrosão associada a solicitações mecânicas (GENTIL, 2011; CASIMIRO, 2010).

3.2.1 Processo corrosivo em alumínio

A reação de corrosão geralmente é espontânea, e corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos de obtenção do metal. Enquanto na metalurgia adiciona-se energia ao processo para obtenção do metal, na corrosão observa a volta espontânea do metal à forma combinada com consequente liberação de energia, conforme a Figura 1. Caso não existisse o emprego de revestimentos protetores, a destruição dos materiais metálicos seria total, pois estes retardam a velocidade das reações de deterioração do metal (BONATO, 2003).

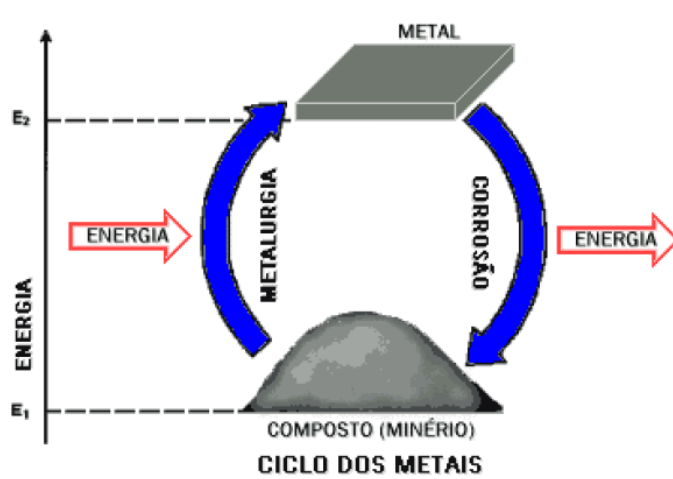


Figura 1: Ciclo dos metais. Fonte: BONATO, 2003.

Do ponto de vista econômico, a corrosão causa prejuízos e atingem custos extremamente altos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento, além de causar acidentes e perdas de vidas humanas provocadas por contaminações, poluição e falta de segurança dos equipamentos (BONATO, 2003).

Existem diversos fatores que influenciam a corrosão, e dependendo da combinação destes, um determinado metal pode apresentar diferentes comportamentos. Os meios corrosivos mais frequentemente encontrados são: umidade, temperatura, particulados, agentes como Cl^- e SO_4^{2-} , concentração, pH, velocidade do eletrólito, pressão, esforços cíclicos, tensões mecânicas e a superfície metálica (PANNONI, 2004).

O processo corrosivo em alumínio é algo que não é tão perceptível a olho nu como no aço carbono (YE et al., 2015), sendo que, as ligas de alumínio de alta resistência são muito mais suscetíveis ao ataque de corrosão que o alumínio puro, porém, o alumínio é um material extremamente reativo e, em contato com o ar, reage instantaneamente formando uma película de óxido sobre sua superfície. No entanto, apesar de extremamente reativo, o alumínio apresenta uma elevada resistência à corrosão devido a um fenômeno chamado passivação. Basicamente, o alumínio fica mais nobre (menor atividade) por ação dessa película óxida, que tem uma boa aderência à superfície e acaba impedindo que um volume maior do material seja corroído. Contudo, a passivação sobre a superfície do alumínio não o torna imune à corrosão, sendo que a mesma pode se manifestar como: corrosão galvânica, corrosão uniforme, corrosão por *pitting*, corrosão intergranular, corrosão por fadiga e corrosão microbiológica (GENTIL, 2011; CASIMIRO, 2010).

Devido a esses problemas de corrosão, revestimentos orgânicos têm sido usados extensivamente como barreira contra a corrosão impedindo a entrada da água e de espécies agressivas e inibindo as reações catódicas. Porém, para que esse papel possa ser eficientemente desempenhado, a boa adesão ao substrato é de importância fundamental, a qual está interligada com uma boa preparação da superfície (PALANIVEL et al., 2003; EPPENSTEINER, JENKINS, 1999).

3.3 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A preparação da superfície de um metal é um fator importante a ser considerado no processo de interação dos silanos com o substrato metálico (OOIJ, 2005) e é realizada com

duas finalidades. A primeira consiste na limpeza e remoção de impurezas presentes na superfície do material, que podem dificultar a aderência do revestimento com a mesma. A segunda condiz à necessidade de obter um perfil de rugosidade, proporcionando o aumento da superfície de contato e a ancoragem mecânica da tinta (NUNES; LOBO, 1990).

As superfícies metálicas de um modo geral podem conter impurezas ou sujidades, que se não forem retiradas, podem provocar falhas no revestimento aplicado posteriormente e dificultar a aderência do revestimento no substrato. As impurezas são enquadradas nos seguintes tipos:

- a) oleosas - óleos minerais, óleos graxos, emulsões óleo-graxa, óleos de laminação, estampagem, além dos protetores oleosos contra à corrosão;
- b) semi-sólidas – parafina, graxas, ceras, sabões e protetivos anticorrosivos comuns, provenientes do desengraxamento alcalino à quente ou processos de jateamento;
- c) sólidas – partícula residuais de massas de polimento e massas de estampagem, sais como cloreto, sulfatos, carbonatos e outros (GENTIL, 2003).

Os métodos mais comuns de remoção das sujidades são: limpeza com solventes, por ação química ou mecânica. O uso de solventes é eficiente na limpeza de óleos, de natureza simples, graxas e gorduras. Além da limpeza, os solventes são usados em casos especiais em que o caráter hidrofílico da superfície não é desejado ou quando deseja-se um tratamento rápido (GENTIL, 2003).

A limpeza por ação mecânica é outra forma de remover contaminantes e óxidos da superfície metálica, baseado no uso de ferramentas manuais e mecânicas. O lixamento é uma forma de limpeza por ação mecânica, podendo ser realizada de forma manual ou com o uso de ferramentas mecânicas. Seu uso é indicado para a remoção de camada de óxidos e outros materiais não muito aderentes, além de proporcionar uma certa rugosidade para melhor aderência das tintas (GNECCOet al., 2003).

O perfil de rugosidade provocada pelo abrasivo deve ser controlado. Caso a rugosidade seja excessiva, picos do substrato podem ficar fora da camada de tinta, proporcionando o início da corrosão nestas áreas. Por outro lado, se a rugosidade for baixa, a aderência da tinta pode ser prejudicada, conforme ilustra a Figura 2 (GNECCOet al., 2003).

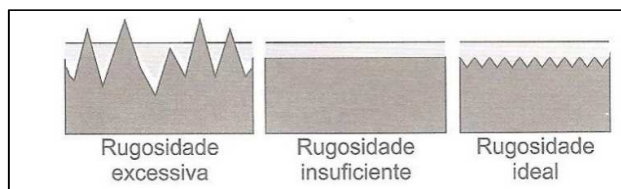


Figura 2: Comparação entre perfis de rugosidade. Fonte: GNECCO et al., 2003.

Estudando a questão da limpeza da superfície para a aplicação de pré-tratamento híbrido à base de silano, encontra-se estudos onde autores consideram que a limpeza alcalina parece ser o melhor tratamento da superfície metálica, pois mostram que a limpeza alcalina proporciona o aumento da concentração de hidroxilas (Me-OH) na superfície metálica, o que a torna mais ativa (ZHU, 2005). Esse tratamento deve ser feito após a etapa de lixamento e desengraxe com solventes (álcool, cetonas e outros) e antes da aplicação com silano. Conforme descrito por Van Ooij et al. as limpezas ácidas ou neutras não favorecem o aumento das hidroxilas quando comparadas à limpeza alcalina.

Por outro lado, estudo realizado com pré-tratamentos ácidos mostrou que estes são capazes de remover as impurezas da superfície metálica, diminuindo a taxa de corrosão destes (SUPPLIT et al., 2007). Deflorian et al. (2006) concluíram que pré-tratamentos ácidos não apresentam bons resultados para o substrato de cobre, pois apesar de remover as impurezas, removem também a camada de hidróxido superficial, diminuindo a adesão do silano.

Na indústria aeroespacial o pré-tratamento mais efetivo aplicado sobre as ligas de alumínio para conferir adesão aos revestimentos orgânicos é a cromatização e, por restrições ambientais que vem sendo impostas, devido aos cromatos serem tóxicos e cancerígenos (EPPENSTEINER, JENKINS, 1999), tratamentos alternativos estão sendo estudados, por exemplo, os filmes híbridos à base de precursores alcóxidos (silanos), que são revestimentos livres de poros, obtidos através do sistema sol-gel e oferecem uma barreira física eficaz e também boa adesão ao material (TRABELSI et al., 2006).

3.3.1 Pré-tratamento à base de precursores alcóxidos de silício (silanos)

O bom desempenho dos pré-tratamentos à base de silanos tem se mostrado promissor como alternativa a outros tratamentos, o que tem chamado a atenção da indústria. A possibilidade de funcionalizar estas moléculas com grupos que possuam elevada afinidade

química com tintas torna esta opção ainda mais atraente sob o ponto de vista industrial (ZHU, OOIJ, 2004; OOIJ, 2005; SUN et al., 2003).

Os silanos são compostos usados em uma larga escala de aplicações e atualmente são empregados nas indústrias não apenas por fornecer boa proteção à corrosão, mas também, por sua excelente propriedade de adesão em revestimentos orgânicos, sendo considerados como bons agentes de acoplamento e ainda por ocasionar impactos ambientais bem menores que os cromatos (TRABELSI et al., 2005).

Estudos mostraram resultados positivos sobre o alumínio e ligas de alumínio (OOIJ, ZHU, 2001; WU et al., 2010), cobre (ZUCHI et al., 2004) ferro e aço (SUBRAMARIAN, OOIJ, 1998; CIÉSLIK et al., 2011), zinco (YUAN, OOIJ, 1997; WANG et al., 2011) e até mesmo para ligas de magnésio (ZUCHI et al., 2005). Os revestimentos silanos podem ser utilizados de duas maneiras: (1) como um filme simples (pode proteger um metal da corrosão atmosférica entre 6 meses e 1 ano) e/ou (2) como pré-tratamento superficial de metais antes da pintura, visto que promove fortes ligações entre o substrato metálico e o revestimento (PALANIVEL, 2003a).

Dentre as classes de silanos, os organosilanos são compostos híbridos, pois apresentam na sua estrutura grupos orgânicos e inorgânicos. Os grupos orgânicos fornecem propriedades de materiais poliméricos, conferindo maiores flexibilidade, densidade e compatibilidade funcional com camadas de tintas. Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência química, durabilidade e adesão ao substrato metálico (OOIJ, 2005; TRABELSI et al., 2005).

Dois grupos de organosilanos podem ser diferenciados quando comparado entre os diferentes organosilanos existentes: os mono-trialcoxilanos e os bis-trialcoxilanos. Os mono-silanos contêm somente um átomo de Si por molécula, ligado a 3 grupos OR, ao passo que os bis-silanos têm dois átomos de Si por molécula e 6 grupos OR no total. O grupo OR é hidrolisável; em virtude de que os mono-silanos possuem no máximo 3 ligações SiOH (Figura 3a), enquanto que os bis-silanos podem apresentar até 6 ligações SiOH por molécula (Figura 3b) após a hidrólise. Os silanos também podem ser classificados com base nos seus grupos funcionais: amino, vinil e metóxi, entre outros. Tais grupos encontram-se inseridos na cadeia orgânica e permitem classificar os silanos como não funcionais e funcionais (OOIJ, 2005; TRABELSI et al., 2005).

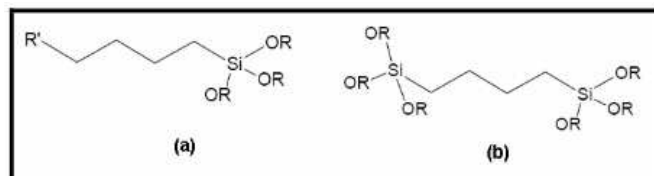


Figura 3: Estrutura de um (a) mono-silano e um (b) bis-silano. Fonte: TRABELSI et al., 2005.

Uma vantagem dos compósitos organicamente modificados é a formação de camadas, dependendo da quantidade de aplicações, serem finas e homogêneas, além de que organosilanos funcionais melhoram as propriedades mecânicas e adesão de tintas em comparação com organosilanos não-funcionais. Assim, normalmente a primeira camada fornece proteção à corrosão e adesão ao metal e as demais fornecem a adesão necessária na interface silano/tinta (KUNST, 2011). Além disso, esses revestimentos híbridos podem otimizar as propriedades mecânicas e a resistência à abrasão. Ono et al. (2004) prepararam híbridos SiO_2 -PMMA e depositaram em aço inoxidável, ligas de zinco-ferro e ligas de alumínio por *dip-coating* seguido de tratamento térmico. Os revestimentos apresentaram homogeneidade e ausência de trincas, melhorando a resistência à corrosão destes metais e aumentando a dureza da liga de alumínio em 7% em relação à liga sem revestimento.

Embora já tenha sido demonstrado que os silanos são relativamente eficientes para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão, a eficiência da proteção conferida pela camada depende de alguns parâmetros como: a concentração de silanos na solução, pH das solução de silano, tempo de hidrólise, temperatura e tempo de cura, e condições de preparação do substrato (YU et al., 2006; FRANQUET et al., 2003a; ZHU, OOIJ, 2004).

Para a proteção contra a corrosão um filme silano deve apresentar uma espessura na faixa de 50 a 100 nm, além de ser covalentemente ligado ao metal através de ligações metalosiloxano, serem livres de poros e homogêneos (OOIJ, CHILD, 1998).

3.3.1.1 Temperatura de cura

Pesquisadores estudaram a temperatura de cura de camada de silano e identificaram que o processo de cura contribui para diminuir a espessura do filme além de proporcionar uma boa formação e desempenho da camada de silano, melhorando com isso a proteção contra a corrosão devido à camada menos porosa originada pela densa reticulação. A faixa de

temperatura na qual a cura de silanos é investigada, tipicamente, é de 0°C – 250°C e tempos de cura que variam de 0 – 180 minutos (FRANQUET et al., 2001; FRANQUET et al., 2003b; FRANQUET et al., 2003c). Nas condições utilizadas pelos autores as propriedades barreira são melhoradas após 30 minutos de cura a 200°C.

Contudo, o excesso de calor no processo de cura do silano causa um aumento das reações de “*cross-linking*”, reduzindo sua reatividade. Esta perda de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxanos. Como resultado a reação com polímeros se torna mais difícil e o filme se torna denso (THOMPSON, CAMPEBELL, 1994).

3.3.1.2 Dupla aplicação

O uso da dupla aplicação é aconselhado pois em alguns casos ocorre a adsorção invertida, que é quando pode ocorrer a interação entre o grupo funcional da molécula de silano e o substrato metálico, isso ocorre quando usa-se aminosilanos, como por exemplo, BTSPA ou γ – APS. Além disso, o grupo amina protona-se ao reagir com a água, atraindo os íons cloreto para o interior do filme, quando o filme é exposto a uma solução de NaCl (SUBRAMARIAN, 1999; FRANQUET et al., 2001).

Outra razão pelo qual se deve usar uma dupla aplicação é que estudos realizados por Van Ooij (1999) e Van Ooij et al. (2000) mostraram que uma monocamada de silano não é suficiente para fornecer ao substrato uma boa proteção contra a corrosão, sendo assim, recomenda-se um tratamento em duas etapas. Sendo que a primeira camada consiste de um silano não funcional (bissilano) e a segunda camada de um silano funcional, isto é, tentativa de formar duas camadas, recobrando os metais com dupla aplicação de silano.

Segundo Van Ooij et al. (2000), a camada formada pelo bissilano é ligada mais fortemente ao substrato metálico e não pode ser removida por solvente. Teo et al. (2004), em suas pesquisas, também escolheram o bissilano como primeira camada, pois um bissilano é um silano não funcional e por este motivo, não há possibilidade de ocorrer a adsorção invertida. A segunda razão deve-se ao fato de que um bissilano possui maior probabilidade de formar ligações com o alumínio (Al-O-Si) conforme pode ser observado na Figura 4.

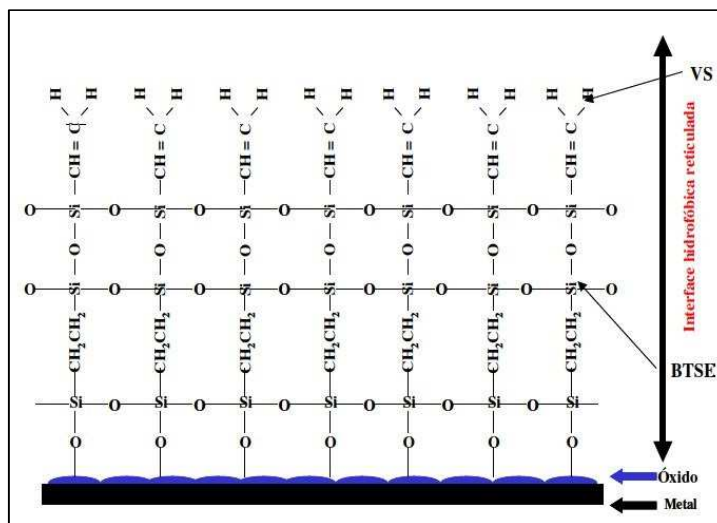


Figura 4: Dupla camada de silanos formada pela reação entre BTSE e VS (viniltrióxido de silano) sobre uma camada de óxido metálica. Fonte: OLIVEIRA, 2003.

Simultâneo a estudos de dupla aplicação, pesquisadores fizeram importantes considerações quanto ao tempo de imersão. Segundo Subramarian e Van Ooij (1998), o aumento do tempo de imersão não influencia na espessura da camada de silano. Porém, no caso da formação da dupla camada, o tempo de imersão é um parâmetro que influencia na deposição da segunda camada, pois o aumento do tempo de imersão pode causar a dissolução da primeira camada de silano. A dissolução pode causar a contaminação da solução do silano que irá formar a segunda camada e também o empobrecimento do efeito protetor contra a corrosão. Dessa forma, a dissolução pode ser minimizada curando a primeira camada por um curto tempo. Porém, mesmo com a cura branda há problemas devido à formação das ligações Si-O-Si que por fim diminui o número de ligações Si-OH disponíveis para reagir com o segundo silano.

A primeira camada fornece proteção contra a corrosão e adesão ao substrato metálico, enquanto que a função da segunda camada é reagir com a camada polimérica (tinta), de modo a fornecer uma boa adesão ao sistema silano/tinta. A segunda camada é formada pela reação entre os grupos Si-OH de cada camada, resultando em uma rede de siloxano na interface. Assim, o tratamento em duas camadas supera todos os problemas mencionados acima.

3.3.2 Revestimentos orgânicos (pintura)

Os revestimentos poliméricos orgânicos são comumente utilizados para separar superfícies metálicas de meios corrosivos. Entretanto, esse tipo de revestimento, em sua maioria, é isolante e higroscópico, e apresenta-se com propriedades anticorrosivas limitadas. Para incrementar as propriedades dos revestimentos, utilizam-se aditivos e cargas em sua composição. As propriedades finais do revestimento são definidas, principalmente, pelo tipo de resina, cargas, solventes e aditivos utilizados na formulação (FAZENDA, 2009; POPOV, 2015; YE et al., 2015; NUNES; LOBO, 1998).

A pintura é um dos métodos disponíveis para proteção anticorrosiva dos materiais. A aplicação consiste na deposição de uma película, em geral orgânica, sobre a superfície do material, formando uma barreira entre o meio corrosivo e a peça que se deseja proteger (NUNES; LOBO, 1990). Além desta finalidade, a pintura exerce as funções:

- a) estética;
- b) impermeabilização;
- c) diminuição de rugosidade;
- d) permitir maior ou menor absorção de calor, através do uso correto das cores (GENTIL, 2003).

“Estes revestimentos são aplicados sob forma de tintas, que são composições líquidas ou pastosas capazes de formar película sólida após a secagem ou cura”, explica Nunes e Lobo (1990; p.36). Hoje possuímos tintas sólidas também, as tintas pó.

De uma forma geral o revestimento orgânico é a última camada aplicada no substrato, pois o sistema normalmente, nas indústrias automobilísticas e aeronáuticas, é formada pela ordem de aplicação de *primer*, seguida de tinta de acabamento. O *primer* ou tinta de fundo, é composto por pigmentos com propriedades anticorrosivas, que em contato com a superfície metálica garantem maior eficácia na proteção contra à corrosão. Além da proteção, seu uso, tem como objetivo facilitar a adesão ou a aplicação do esquema de pintura (NUNES; LOBO, 1990).

A tinta de acabamento é aplicada com a finalidade de atribuir a cor final do material e para agir como barreira entre o eletrólito e o *primer*. É conveniente que as películas da tinta de acabamento sejam bastante impermeáveis, para que o sistema de proteção seja efetivo (NUNES; LOBO, 1990).

As tintas no sistema de pintura de acabamento são aplicadas em diferentes formas, as de forma líquida são compostas de: resinas, pigmentos, solventes e aditivos, como segue na Figura 5 (GNECCO et al., 2003).

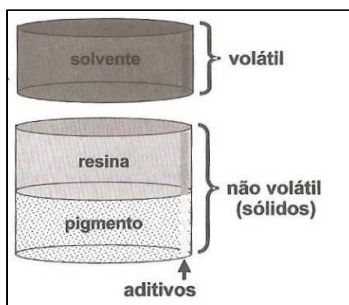


Figura 5: Composição das tintas. Fonte: GNECCO et al., 2003.

A resina é o composto fundamental da tinta, sendo responsável pelas características físico-químicas da película. As partículas de pigmentos são incorporadas às tintas com o objetivo de conferir: cor, proteção anticorrosiva e propriedades mecânicas. Os solventes constituem o veículo volátil da tinta, sendo usado para a solubilização da resina e para o controle da viscosidade. Os aditivos são adicionados, para conferir características específicas à tinta ou à película, que sem eles seriam inexistentes (GENTIL, 2003).

De um modo geral, a resistência dos revestimentos orgânicos é limitada, dependendo da espessura da camada de filme aplicada, do tipo de substrato, de revestimento e a interface metal/revestimento, do meio em que se encontra, além de que os revestimentos orgânicos podem apresentar permeabilidade à água, oxigênio e a íons (POPOV, 2015; NUNES; LOBO 1998; JÈGDIC et al., 2011). Estudos indicam que o uso de cargas adequadas e dimensões condizentes ao meio, tais como nanocargas, mesmo que em baixas concentrações, podem apresentar propriedades barreira superiores às convencionais (JÈGDIC et al., 2011; BEHZADNASAB et al., 2011; ROMANZINI et al., 2015).

3.3.2.1 Resinas Poliuretânicas

As resinas poliuretânicas (PU), comumente utilizada para pinturas na qual se requer uma boa resistência química e ao intemperismo, são compostas pelos polímeros poliuretanos, obtidos através da reação de compostos poli-hidroxilados (polióis) com poliisocianatos, conforme Figura 6 (GENTIL, 2003). Há uma vasta gama de diisocianatos e polióis que podem ser utilizados na preparação do PU, e devido a esta versatilidade estrutural, diferentes

propriedades podem ser alcançadas, podendo assim, serem utilizados em diversas aplicações (SILVA et al., 2012).

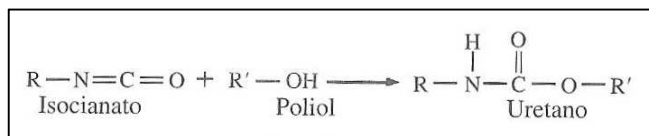


Figura 6: Reação de formação do polímero poliuretano. Fonte: GENTIL, 2003.

As propriedades dos PUs e portanto sua aplicação final, dependem do isocianato e diol empregados (e da proporção entre eles), além de outros reagentes como extensores de cadeia, agentes de cura, aditivos, bem como do processo envolvido na sua síntese. Esse processo pode acontecer em uma etapa (*oneshot*), no qual todos os reagentes são adicionados no início da reação ou em duas etapas, via produção de um pré-polímero (reação entre o isocianato e polioliol) que é posteriormente reagido com o extensor de cadeia ou agente de cura (sistemas com um ou dois componentes) (PRISACARIU, 2011; DIETERICH et al., 1993). Podem ser produzidos poliuretanos termoplásticos ou termorrígidos, preparando-se desde espumas rígidas ou flexíveis, passando por revestimentos resistentes a produtos químicos, adesivos especiais, selantes, pequenos componentes de máquinas como engrenagens, rodízios e roldanas, até grandes peças industriais de alto desempenho mecânico (PRISACARIU, 2011; DIETERICH et al., 1993; CLEMITSON, 2008).

As resinas são o principal componente que fornecem muitas características, tais como molhabilidade, força de adesão, propriedade térmica, resistência química, e resistência ambiental. A palavra “resina” significa uma secreção de hidrocarbonetos de muitas plantas, particularmente árvores coníferas. Na indústria, a resina primária significa um polímero que é a cadeia principal na estrutura molecular do adesivo, da tinta entre outros. O entendimento das resinas primárias é essencial para a cura da tinta, aplicação, confiabilidade e análise de falha de adesão. Por exemplo, um acrilato de epóxi modificado é uma das principais resinas para os principais selantes do cristal líquido display (LCD) (PARK et al., 2009).

As tintas PU são bicomponentes, formada da reação do componente A e B. O componente A, normalmente, é constituído da substância polihidroxilada à base de resina poliéster ou acrílica. Já o componente B (agente de cura), contém poliisocianato alifático ou aromático. A Figura 7 esquematiza a composição da tinta PU (GNECCO et al., 2003).

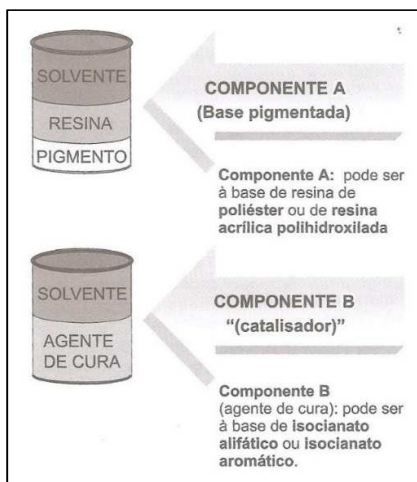


Figura 7: Composição da tinta poliuretânica. Fonte: GNECCO et al., 2003.

As tintas poliuretânicas possuem excelentes propriedades anticorrosivas em meios de alta agressividade, boa resistência química e notáveis propriedades físicas da película, como dureza e resistência à abrasão (GENTIL, 2003). Os isocianatos, os quais são imprescindíveis para a reação de formação do polímero poliuretano acontecer, podem ser classificados em aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou policíclicos e possuem um átomo de carbono deficiente de elétrons (eletrofílico) que reage com compostos que possuem átomos de hidrogênio ativos (nucleofílicos), como hidroxilas de alcoóis primários e secundários (MONTEAVARO, 2005; LIMA, 2007). As tintas PU curadas com isocianato alifático apresentam melhor resistência aos raios ultravioleta em comparação às tintas curadas com isocianato aromático. Devido à essa característica “são as tintas de acabamento que apresentam melhor retenção de cor e brilho quando expostas ao intemperismo natural”, explica Gentil, 2003.

A resina poliuretânica, nesse caso, é uma resina termorrígida que é um pré-polímero em estado sólido ou viscoso que muda irreversivelmente em uma rede polimérica insolúvel pela cura, que pode ser induzida pela ação de calor ou radiação. Materiais termorrígidos são geralmente mais fortes que materiais termoplásticos devido à rede 3-D de ligações, e também são mais adequados para alta resistência e aplicações de alta temperatura (DOSTAL, 1990).

Os solventes utilizados para diluir uma tinta poliuretânica, são líquidos que compreendem um ou mais componentes que são voláteis sob as condições de secagem e pode dissolver agentes formadores de filme puramente e fisicamente sem reações químicas (DIN EN 971-1, 1996). Os solventes podem diminuir a viscosidade da formulação para torná-la

mais fácil de aplicar e para ajudar a liquefazer a resina primária para que os outros aditivos possam ser facilmente incorporada na formulação (PETRIE, 2000).

Partindo da resina poliuretânica, que com ela é possível obter diferentes produtos, para os adesivos condutores, os enchimentos devem estar em contato físico com cada constituinte entre si. Assim, a condutividade elétrica aumenta acentuadamente quando o enchimento condutor estiver bem disperso (PETRIE, 2008). A grafite é normalmente usada como um preenchimento eletro-condutor devido ao seu baixo custo e condutividade elétrica. Também tem uma influência positiva nas propriedades mecânicas, bem como estabilidade térmica e dimensional (LIN et al., 2009). Substituição do negro de fumo por renovável enchimento tem sido investigado nos últimos anos. O negro de fumo tem algumas vantagens, como baixo custo, baixa densidade, alta condutividade elétrica e, em particular, estruturas específicas que promovem a formação de rede condutiva (WAN et al., 2005; JONG, 2007).

3.4 NANOTECNOLOGIA

O desenvolvimento da nanotecnologia é apontado como uma nova revolução tecnológica pelo seu enorme potencial de inovação para o desenvolvimento industrial e econômico. Por se tratar de um campo científico que abarca uma multidisciplinaridade técnica (incluindo a área de engenharia e ciência dos materiais), a nanotecnologia surge como uma ferramenta que, no segmento dos tratamentos superficiais, permite uma maior investigação, por exemplo, do estudo do comportamento termoquímico e mecânico de filmes poliméricos, além da produção de revestimentos em nanoescala (PISTOR et al., 2012; PAUL, ROBESON, 2008; TEGART, 2004).

O princípio básico da nanotecnologia é a construção e modificação de estruturas a partir da manipulação atômica. No caso do acabamento superficial, surge a possibilidade de se alterar as propriedades da superfície metálica com a deposição de camadas nanométricas de uma variedade de revestimentos que, de modo geral, demandem um menor consumo energético, apresentem um tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, além de proporcionarem aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico (BEZERRA et al., 2007; PISTOR et al., 2012; PAUL, ROBESON, 2008; TEGART, 2004).

O mecanismo de proteção contra corrosão da pintura foi estudado pelo método B3LYPGD3/6-31G (d, p) usando o programa Gaussian09. O estudo quântico-químico

demonstra o crescimento das propriedades da pintura anticorrosiva pela adição de nanotubos de carbono (NTC) na composição do revestimento. Cálculos químicos quânticos mostraram que os nanotubos de carbono têm uma alta afinidade com as partículas que suportam o processo de corrosão (ânions, moléculas de oxigênio, grupos hidroxila). Assim, os NTCs atuam nos adsorventes de partículas que suportam o processo de corrosão (BUTYRSKAYA et al., 2016).

Diferentes trabalhos também mostraram melhorias efetivas na proteção contra corrosão de revestimentos compósitos usando NTCs distribuindo a corrente elétrica para evitar ataques localizados na superfície do metal. Além disso, os NTCs podem fornecer proteção de barreira para revestimentos compósitos como preenchedores de poros dentro do revestimento de epóxi (JEON et al., 2013; CHEN et al., 2005; YANG et al., 2005).

3.4.1 Nanotubo de carbono

O carbono, um dos elementos mais abundantes da natureza, é encontrado em diversas formas alotrópicas, carbono diamante, carbono amorfo (formas impuras do elemento carbono, como por exemplo carvão), grafite, fulereno, grafeno e o nanotubo de carbono (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013; SOUZA, FAGAN, 2007).

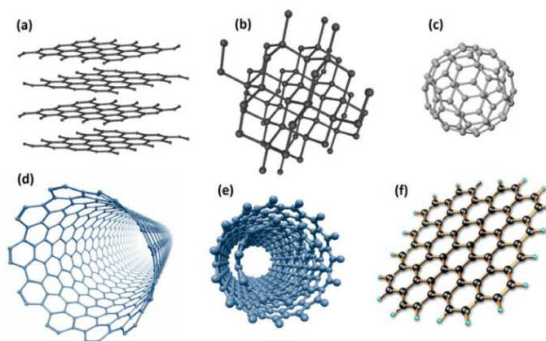


Figura 8: Ilustração das diferentes formas de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno. Fonte: ZARBIN, OLIVEIRA, 2013; SOUZA, FAGAN, 2007.

A Figura 8 representa as formas alotrópicas do carbono. Grafeno é a folha bidimensional formada por átomos hexagonais de carbono. Os diferentes arranjos do grafeno dão origem as demais formas, como o nanotubo o grafite e o fulereno. Por exemplo, o

empilhamento das folhas de grafeno formam o grafite e através do enrolamento das folhas tem-se o nanotubo e o fulereno.

O termo “nanotubo de carbono” corresponde, na verdade, a uma grande família de materiais com características diferentes entre si, formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno a partir do seu próprio eixo, formando estruturas cilíndricas (tubulares) com diâmetros na faixa dos nanômetros (nanotubos), e comprimentos que variam de alguns micrometros até vários micrometros (ZARBIN, OLIVEIRA, 2013). Os nanotubos de carbono (NTC) têm uma estrutura unidimensional única, grande área superficial específica e são óleo fílicos e hidrofóbicos (GUI et al., 2011). Essas nanoestruturas de carbono possuem excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, assim como o grafeno (BRESSANIN et al., 2015).

A estrutura básica de um nanotubo de carbono pode ser representada esquematicamente pelo enrolamento de forma cilíndrica e concêntrica de uma folha de grafeno, de modo a apresentar diâmetro nanométrico e comprimento na ordem de micrômetros ou centímetros.

Os nanotubos de carbono apresentam excepcionais propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas. Os nanotubos de carbono (NTCs) possuem estabilidade térmica até 2800°C no vácuo e apresentam excelentes propriedades físicas e químicas, com uma ampla gama de aplicações potenciais. No entanto, apenas algumas dessas propriedades e aplicações têm sido exploradas. Em grande parte, esta situação é atribuída às dificuldades na obtenção de nanotubos de carbono com um alto grau de pureza (SOUZA, FAGAN, 2007; HERBST et al., 2004).

Os NTCs são considerados como um dos materiais mais resistentes já sintetizados pelo homem. Devido às extraordinárias propriedades os NTCs vêm despertando grande interesse na sua utilização em diversas aplicações, principalmente no preparo de compósitos poliméricos com elevada resistência mecânica, por exemplo à tração e flexão, assim como grande estabilidade térmica (WANG, TSENG, 2007; WEI et al., 2001).

As estruturas mais importantes são os NTCs de paredes simples (NTCPSs) e os NTCs de paredes múltiplas (NTCPMs). Um NTCPS é formado por um cilindro com apenas uma folha de grafeno enrolada e os NTCPM são semelhantes, porém com mais de três folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica. O comprimento e o diâmetro dessas estruturas diferem muito dos NTCPS, bem como suas propriedades (BELIN; EPRON, 2005). Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) possuem características elétricas entre metal e semicondutor, apresentam módulo de elasticidade de 0,27-0,95 TPa, resistência à

tração de 11-63 GPa e condutividade entre 200-3000 W/mK (NTCPMs isolados) (YANG et al., 2004; MONIRUZZAMAN, WINEY, 2006). Autores como Yuet al., Silva et al. e De Volder et al. (2013), também verificaram que a adição de NTCs em matrizes poliméricas permite melhorias nas suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas e, o uso dos NTCPMs em maior escala proporcionando a redução no preço e consequentemente abrindo oportunidades de utilização.

Como o processamento dos poliuretanos termorrígidos é completamente distinto ao dos poliuretanos termoplásticos, a dispersão de NTCs nessa matriz para o preparo de compósitos exige técnicas de misturas específicas e seu estudo ainda encontra-se em fase incipiente quando comparado às pesquisas com PUs termoplásticos. Além das características relacionadas ao nanotubo e ao poliuretano, o processo empregado na dispersão dos NTCs é determinante para as propriedades finais do compósito obtido. Os poucos trabalhos voltados para o preparo de nanocompósitos NTCs/PUs termorrígidos encontrados na literatura são baseados na síntese do polímero em duas etapas (via pré-polímero) com a dispersão dos nanotubos no isocianato ou no poliol com o auxílio de dispersores de alto cisalhamento ou ultrassom (KANTHETI et al., 2014; XIA, SONG, 2006). Outras pesquisas de nanocompósito com poliuretano foram utilizados nanotubos do tipo NTCPs (nanotubos de carbono de parede simples) e NTCPMs, purificados, modificados e não modificados quimicamente (MCCLORY et al., 2007; KARABANOVA et al., 2012).

Como descrito na literatura, o grande desafio no preparo de nanocompósito poliméricos é a dispersão eficiente dos nanotubos de carbono na matriz, tanto em suspensão quanto no estado sólido (MA et al., 2010).

Infelizmente, os NTCs sem funcionalização são insolúveis em todos os solventes, sendo assim, sua interação, ligação e/ou adesão com polímero é muito pobre. A funcionalidade química é a maneira mais fácil de melhorar a interação dos NTCs, através de grupos funcionais compatíveis com a matriz polimérica, tais como -OH, -COOH e -NH₂ (SINGH et al., 2015). A funcionalização ocorre geralmente em defeitos presentes das laterais do NTC, ou ainda nas extremidades (HOU, 2015; KESHAVARZ et al., 2015).

Estudos recentes apontam o uso de materiais alternativos como fibra natural, nanotubos de carbono entre outros como promissores no uso em blindagem eletromagnética devido às excelentes propriedades destes materiais (BOUJADJRA et al., 2015; TRABELSI et al., 2006; VETTIGER, 2003).

3.5 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

A poluição eletromagnética, ou seja, a emissão de radiações eletromagnéticas, tornou-se uma preocupação global, pois é potencialmente prejudicial à saúde humana. Além dos malefícios à saúde, a radiação eletromagnética de um equipamento interfere em outros equipamentos e sensores (BOUJADJRA et. al., 2015).

Com a finalidade de reduzir o campo eletromagnético num espaço, a técnica de blindagem eletromagnética vem sendo muito utilizada para bloquear esse campo e, para isso, utilizam-se barreiras feitas de materiais condutores ou magnéticos. Utilizando-se dessa técnica de blindagem eletromagnética onde a energia da onda é reduzida para evitar a interferência com os componentes eletrônicos de trabalho, encontra-se o metal, que é o material mais utilizado em aplicações de blindagem eletromagnética.

Considerando-se aplicações desses materiais no setor militar e, falando de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE), pode-se chamar de MARE o objeto que, revestido com esses materiais, atenua a energia espalhada por um alvo (eco-radar), torna-se mais difícil de ser detectado. As aplicações de MARE no setor civil da sociedade são diversas, podendo-se citar seus benefícios de uso nas áreas de telecomunicações, no revestimento de aparelhos celulares e antenas de rádio-transmissão; médica, como no revestimento de marcapassos; eletrônica, no revestimento de câmaras anecóicas utilizadas em setores de pesquisa e de controles industriais; de eletrodomésticos em geral, na blindagem eletromagnética e no controle de interferências, entre outras aplicações (PINHO et al., 1999; NOHARA, 2003).

Placas elastoméricas de polímeros à base de poliisopreno e policloropreno; mantas flexíveis de diferentes tipos de borrachas; tintas à base de resinas epoxídicas, fenólicas e poliuretânicas e espumas de precursores naturais e sintéticos são as diferentes formas que se apresentam os materiais compósitos utilizados, normalmente, como recobrimentos e que se enquadram como materiais absorvedores (GUPTA et al., 1992; DIAS, 2000).

Na literatura, encontra-se amplo material sobre a utilização de materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Há 5 anos, foi publicada uma revisão que aborda o estado da arte da blindagem eletromagnética, e a correlação da eficiência de blindagem com a boa dispersão da carga condutora na matriz polimérica (THOMASSIN et al., 2013).

De maneira simplificada, pode-se dizer que os materiais absorvedores de radiação promovem a troca de energia da radiação eletromagnética pela energia térmica, devido às

características intrínsecas de determinados componentes, como os materiais carbonosos, polímeros condutores e ferritas (WEI et al., 2001). Esses materiais, quando atingidos por uma onda eletromagnética, têm a sua estrutura molecular excitada e a energia incidente é convertida em calor. Alguns desses materiais têm a capacidade de absorverem na faixa do radar (8 a 12 GHz), tornando-os invisíveis ou proporcionando uma eficiente blindagem eletromagnética (FAEZ et al., 2000b). Essas características ganharam importância nos setores militar e aeroespacial. Outras aplicações têm sido realizadas em outras áreas, como na produção de televisores, computadores, telefones celulares, salas de instrumentação, antenas de rádio-transmissão, equipamentos de comunicação, entre outros (THOMASSIN et al., 2013).

A Figura 9 mostra como a onda eletromagnética é formada: pelos campos elétrico (E) e magnético (H) que oscilam perpendicularmente entre si, sendo que a direção de propagação desta onda é perpendicular a esses campos. A propagação dessas ondas pode ser em qualquer meio e até mesmo no vácuo (SCHETTINI, 2011).

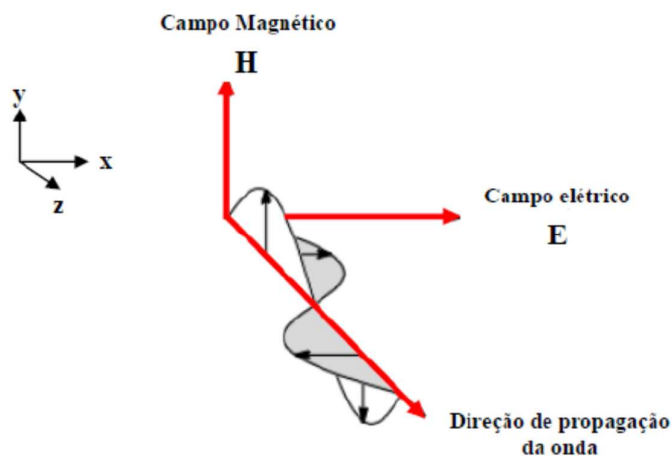


Figura 9: Representação de onda eletromagnética. Fonte: SCHETTINI, 2011.

A emissão das ondas eletromagnéticas podem ser por circuitos eletrônicos, radares, rádios, linhas de energia, motores elétricos, dentre outros. Contudo, o comportamento ideal de um equipamento ocorre quando este não tem seu funcionamento afetado pela presença das ondas eletromagnéticas (SCHETTINI, 2011). No entanto, nos casos em que ocorre interferência eletromagnética, faz-se necessário o uso de uma barreira (material de blindagem) localizada entre a fonte de radiação e o dispositivo que se deseja proteger, de forma a eliminar ou diminuir essa “poluição eletromagnética” (SCHETTINI, 2011; RAMOA, 2015).

De acordo com o princípio da conservação de energia, a energia de uma onda eletromagnética que incide em um material (EI) pode sofrer reflexão (ER), absorção (EA) ou transmissão (ET). Quando se trata de blindagem eletromagnética se refere à reflexão total ou parcial e/ou absorção da radiação pelo material que está atuando como barreira, conforme Figura 10. Pode ainda, por reflexões múltiplas no interior do material, uma parte do sinal ser perdida (FAEZ et al., 2000b; RAMOA, 2015).

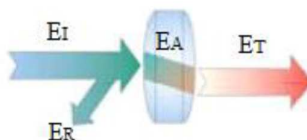


Figura 10: Tipos de interação de uma onda eletromagnética incidente em um material. Fonte: RAMOA, 2015.

Na blindagem por absorção, o material deve possuir dipolos elétricos e/ou magnéticos para interagir com a radiação. Neste caso, o mecanismo depende da espessura, permeabilidade e condutividade do material. No mecanismo de blindagem por reflexão, o material deve possuir portadores de elétrons ou buracos, para que estes interajam com os campos eletromagnéticos da radiação. Neste caso, a espessura do material não afeta a blindagem, pois a reflexão ocorre na superfície do mesmo. Além da reflexão e da absorção, há ainda o mecanismo de reflexões múltiplas, o qual ocorre no interior do material quando este possui uma elevada área de superfície ou área interfacial e depende, assim como na absorção, da espessura, permeabilidade e condutividade elétrica do material (CHUNG, 2001).

A frequência a ser utilizada nos materiais para blindagem eletromagnética deve ser seriamente levada em consideração quando da escolha desses materiais, pois influenciará no mecanismo principal que atuará na proteção. Os maiores problemas de interferência eletromagnética aparecem na faixa de frequência de 50 – 60 Hz (sistema estéreo) e 109 – 1011 Hz (transmissão de radar). No entanto, devido ao aumento do uso de sistemas de comunicação que operam em frequências cada vez mais elevadas, a perturbação mais comum vem ocorrendo na banda X das micro-ondas (8,2-12,4 GHz) (FAEZ, 2000b; RAMOA, 2015).

Dentre a classe dos materiais que podem atuar na blindagem, encontra-se os materiais formados por pelo menos duas fases (aditivos com propriedades dielétricas ou magnéticas dispersos em uma matriz isolante), o que chamamos de compósitos. A utilização deles se dá atraentemete por além de não possuírem os problemas de interferência eletromagnética,

possibilitam o desenvolvimento de uma vasta gama de materiais, utilizando-os principalmente pelo mecanismo de absorção.

3.5.1 Eficiência de blindagem

O guia de ondas é um dos vários métodos existentes para a determinação da eficiência de blindagem (EB), a qual é dada em decibéis (dB) e refere-se à quantidade de radiação eletromagnética que é atenuada por um determinado material, a partir os mecanismos de reflexão e/ou absorção (SCHETTINI, 2011). Os parâmetros S (*scattering parameters*) de reflexão (S_{11} e S_{22}) e de transmissão (S_{21} e S_{12}) representam a maneira como a amostra modifica o fluxo do sinal que incide na mesma. O primeiro número indica a porta de resposta (reflexão ou transmissão) do sinal e o segundo número indica a porta onde o sinal incide, representados na Figura 11:

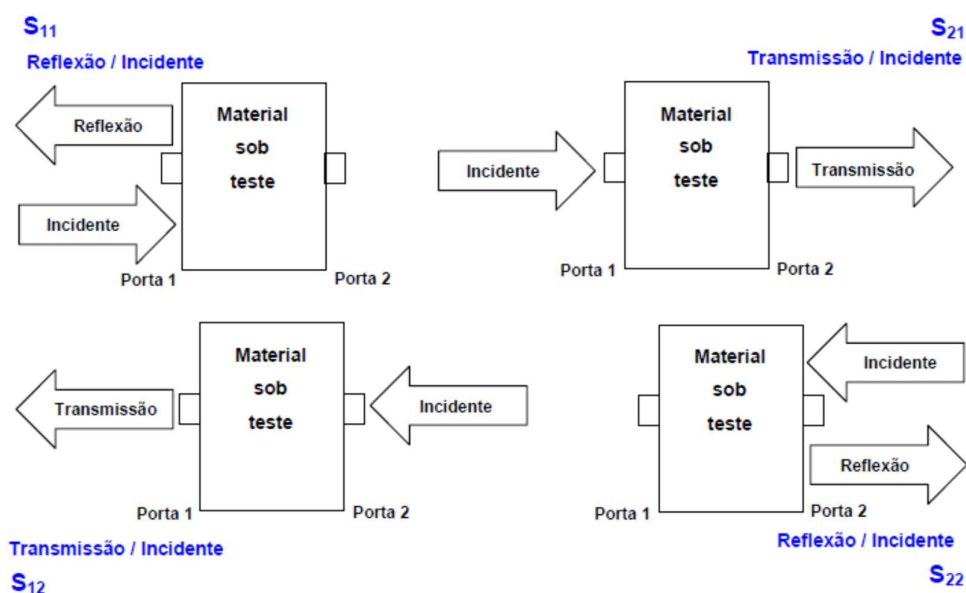


Figura 11: Ilustração dos parâmetros S , de transmissão e reflexão (S_{11} , S_{22} , S_{21} e S_{12}). Fonte: SCHETTINI, 2011.

A EB é afetada por diversos fatores tais como: a frequência do campo eletromagnético incidente, espessura do material utilizado como atenuador e no caso dos compósitos,

propriedades intrínsecas, razão de aspecto e fração mássica de aditivo condutor incorporada na matriz (DIAS et al., 2000; KUESTER, 2013).

MOUČKA et al. (2011) desenvolveram blendas de polipropileno (PP) com PPy e nanocompósitos PP/MMT/PPy para estudos de blindagem eletromagnética. A EB de um compósito contendo o aditivo condutor nanoestruturado MMT/PPy(montmorilonita/polipirrol) foi superior àquela encontrada para a blenda, mostrando que o aditivo MMT/PPy parcialmente esfoliado favorece o aumento da blindagem eletromagnética do nanocompósito. Já estudos avaliando a influência da espessura (2 e 5 mm) dos compósitos TPU/MMT/PPy contendo 30% em massa de MMT/PPy na EB, executados por RAMOA (2015), como esperado, a EB aumenta com o aumento da espessura dos compósitos, e este comportamento ocorre devido ao aumento da contribuição da absorção para a EB total.

Outros estudos nos quais KUESTER (2013) desenvolveu compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) com grafite expandido (GE) e com negro de fumo condutor (NFC) e investigou a influência da fração mássica dos aditivos (GE e NFC) na EB. Obteve-se que a EB melhora à medida que se aumenta a fração mássica de ambos os aditivos condutores, e isso acontece devido ao aumento do número de interações entre os aditivos e a radiação incidente. No entanto, os compósitos SEBS/NFC apresentaram maiores valores de EB quando comparados aos compósitos de SEBS/GE. Comportamento esperado, uma vez que para as mesmas frações de aditivo, os compósitos de SEBS/NFC apresentaram maiores valores de condutividade elétrica.

Para a maioria das aplicações industriais, eficiências de blindagem na faixa de -20 a -30 dB são aceitáveis, já para aplicações militares é necessário EB na ordem de -80 a -100 dB (JOO; EPSTEIN, 1994; SOHI et al., 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para realização deste trabalho foram utilizadas chapas de alumínio da liga AA7075 fornecidas pela empresa *Metalthaga Metal Service Center*, cuja composição química, de acordo com a especificação do fornecedor, está descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química da chapa de alumínio da liga AA7075 (T6) em percentual mássico. Fonte: Boletim Técnico Metalthaga.

<i>Composição Química</i>												
<i>Elemento</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Zn</i>	<i>Zr + Ti</i>	<i>Outros</i>	<i>Al</i>
<i>(m/m) %</i>	2,00	0,28	0,50	2,90	0,30	0,05	0,40	0,20	6,10	0,25	0,05	restante

O pré-tratamento utilizado foi com revestimento orgânico à base de precursores alcóxidos de silício (silanos), sendo MAP ou TMSM (3-(trimetoxisililpropil) metacrilato – $C_{10}H_{20}O_5Si$) e TEOS (Tetraetoxisilano – $C_8H_{20}O_4Si$), ambos da *Sigma Aldrich*, a fim de garantir uma boa adesão ao substrato e à camada orgânica subsequente (tinta).

Os corpos de prova foram cortados de acordo com a Tabela 2, levando em consideração os testes realizados e, a Tabela 3 apresenta as informações técnicas dos reagentes utilizados neste trabalho para preparação da solução silano.

Tabela 2: Dimensões dos corpos de prova.

Dimensão corpos de prova	Testes realizados
2 x 5 cm	Diversos, somente para os filmes híbridos
2 x 6 cm	Flexão e impacto
6 x 8 cm	Camada, aderência, perfilometria e microscopia óptica
8 x 12 cm	Névoa salina
1 x 1 cm	Blindagem eletromagnética

Tabela 3: Informação técnica dos reagentes utilizados. Fonte: boletim técnico dos fornecedores.

Reagente	Sigla	Peso molecular (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Marca
Tetraetóxisilano	TEOS	208,33	99,0	Sigma-Aldrich
3-(trimetóxisililpropil) metacrilato	MAP	248,35	>-98,0	Sigma-Aldrich
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	99,5	VETEC
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,00	98,3	Neon
Ácido Acético	CH ₃ COOH	60,05	99,8	Neon
Ácido Clorídrico	HCl	36,50	37,5	FMAIA

A tinta poliuretânica, catalisador e diluente todos da marca *AxaltaCoating Systems*, foram utilizados na aplicação do acabamento e, foram utilizados na proporção em volume, indicada pelo fabricante da tinta, de 2 x 1 x 0,4, respectivamente, os quais nas Tabelas 4, 5 e 6 são apresentados os componentes que lhes constituem, componente A (tinta) , B (catalisador) e S (solvente) respectivamente.

Tabela 4: Informação sobre a composição e ingredientes da tinta base solvente (componente A). Fonte: ficha de informações de segurança de produto químico do fornecedor.

Nome Químico	Concentração (%)
Mistura de Resinas Sintéticas	40 – 50
Resina Poliéster	1 – 10
Alquilbenzeno-9	10 – 20
Xileno	1 – 10
Acetato de Isoamila	10 – 20
Acetato de Butila	1 – 10
2-Heptanona	1 – 10
1-Metoxi-2-Acetoxi Propano	1 – 10

Tabela 5: Informação sobre a composição e ingredientes do catalisador (componente B). Fonte: ficha de informações de segurança de produto químico do fornecedor.

Nome Químico	Concentração (%)
Poliisocianato Alifático	30 – 40
Acetato de Isoamila	15 – 25
Xileno	30 – 40

Tabela 6: Informação sobre a composição e ingredientes do solvente (componente S). Fonte: ficha de informações de segurança de produto químico do fornecedor.

Nome Químico	Concentração (%)
Acetato de Etila	30 – 40
Xileno	20–30
Acetato Isoamílico	10 – 20
Etilbenzeno	5 – 10
Acetato 2-Metil-Butil	3 – 5
Éter Monobutílico Acetato Etileno Glicol	3 – 5
1,2,4-Trimetilbenzeno	1 – 3
Hidrocarboneto Aromático	1 – 3

Os nanotubos de carbono de parede múltiplas sem funcionalização foram fornecidos pela empresa *Bayer Material Science*, com nome comercial *Baytubes C150 P*, em forma de pó preto aglomerado e apresentam pureza maior ou igual a 95% em peso e densidade entre 120 e 170 kg.m⁻³. Os nanotubos de carbono de parede múltiplas funcionalizados foram fornecidos pela empresa *Nanocyl S.A.*, sendo que tanto os NTCCPM funcionalizados com o grupamento aminas (-NH₂) (NTCPM-NH₂) quanto os funcionalizados com o grupamento carboxílicos (-COOH) (NTCPM-COOH) possuem pureza de 95% em peso e diâmetro médio de 9,5 nm. Os NTCPM-NH₂ possuem comprimento médio menor que 1,0 µm e menos de 0,6% de grupos (NH₂). Os NTCPM-COOH possuem comprimento médio de 1,5 µm e mais de 8% de grupos (-COOH).

4.2 MÉTODO

4.2.1 Preparação do substrato

Para realização deste trabalho foram utilizados corpos de prova de alumínio AA7075, previamente lixados a seco com lixa de granulometria P1000 e posteriormente limpos com etanol e auxílio de papel toalha. Para o desengraxe, preparou-se um banho de água e detergente neutro (pH 7) à 70°C, por imersão durante 10 minutos. Após o desengraxe, as peças foram lavadas com água deionizada e depois de secas com papel toalha, foram novamente limpas com etanol, dessa vez com o auxílio de uma pisseta, borrifou-se etanol sobre a superfície limpa. A Figura 12 ilustra as etapas da preparação do substrato.



Figura 12: Ilustração das etapas de preparação do substrato. Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.2 Preparação e aplicação dos filmes híbridos

As reações de hidrólise dos precursores silanos (TEOS) Tetraetoxisilano ($C_8H_{20}SiO_4$) e (TMSM) 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato ($C_{10}H_{20}SiO_5$) foram conduzidas em soluções TEOS/TMSM /água/etanol na proporção (volumétrica) de 10: 15: 15: 60, respectivamente, a temperatura ambiente. Após hidrólise de 24 horas, a solução foi acidificada com ácido acético glacial até atingir pH 3, medido com fita universal de pH. A aplicação das soluções sobre as amostras para a formação dos filmes foi realizada pelo processo de *dip-coating*. As chapas de alumínio AA7075 ficaram imersas na solução durante

3 minutos e, posteriormente, foram retiradas, em ângulo de 90° , com uma velocidade constante de $2,5 \text{ cm.min}^{-1}$. As amostras ficaram em temperatura ambiente por aproximadamente 2 horas antes de serem colocadas na estufa. Foram avaliadas duas diferentes temperaturas de cura, 60°C e 120°C , por 1 hora. Para o estudo da influência do processo de dupla aplicação, as amostras foram retiradas da estufa, permaneceram por 15 minutos, em temperatura ambiente; posteriormente foram imersas na solução novamente e todo o processo de cura foi repetido. A Figura 13 ilustra as etapas da elaboração e aplicação dos filmes híbridos.

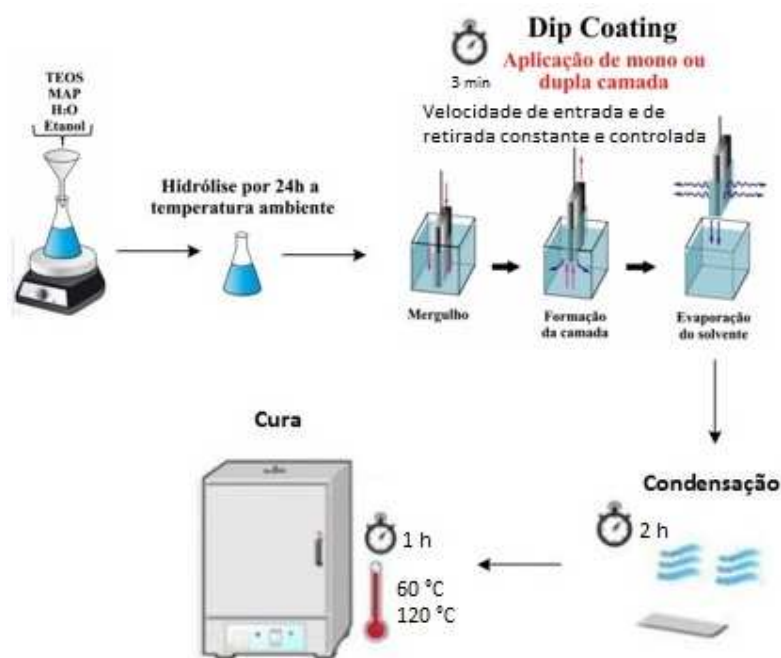


Figura 13: Ilustração das etapas de preparação e aplicação dos filmes híbridos através de *dip coating*. Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.3 Preparação e aplicação da tinta

Utilizou-se tinta poliuretânica, catalisador e diluente na proporção em volume de 2 x 1 x 0,4, respectivamente. Inicialmente com o auxílio de um recipiente de fundo chato e com o

auxílio de uma régua volumétrica posicionando-a dentro do recipiente e perpendicular, utiliza-se uma coluna e segue nessa coluna. Escolhida a coluna a seguir baseada no volume final desejado, mede-se na régua volumétrica o volume desejado de tinta, componente A, após adicionou-se o respectivo catalisador, componente B e, por fim o solvente, componente S. A mistura, após preparada, deve ser utilizada em até 4 horas a temperatura de 25 °C, que é a vida útil da tinta (*pot-life*).

A aplicação da tinta de acabamento ocorreu após 48 horas da aplicação dos filmes híbridos de silano. As amostras foram fixadas em um painel metálico, apenas para que a aplicação ocorresse simultaneamente nos corpos de prova. Utilizando pistola de caneco e ar comprimido foi realizada a aplicação. As amostras receberam 3 demãos de tinta. A cura do sistema ocorreu após um *flash-off* de 5 minutos, ficando por 30 minutos a 60°C na estufa. As orientações de preparação, cura e utilização da tinta seguiram o boletim técnico do fabricante da tinta. A Figura 14 ilustra as etapas da preparação e aplicação da tinta.



Figura 14: Ilustração da preparação (diluição e catálise) e aplicação da tinta. Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.4 Preparação e aplicação do nanocompósito (nanotubos de carbono)

Os nanotubos de carbono (NTCs) utilizados foram incorporados na tinta poliuretânica na proporção de 0,5% (m/m), utilizando um copo béquer de 250 mL imerso em banho de gelo para o controle da temperatura durante a dispersão via sonificação. Os NTCs foram

dispersados na resina poliuretânica com um sonificador Vibracellsda Sonics, modelo VC505, com 95W de amplitude, durante 15 minutos de dispersão, conforme ilustrado na Figura 15.

A aplicação do nanocompósito ocorreu após 48 horas da aplicação dos filmes híbridos de silano. As amostras foram fixadas em um painel metálico, apenas para que a aplicação ocorresse simultaneamente nos corpos de prova. Utilizando pistola de caneco e ar comprimido foi realizada a aplicação. As amostras receberam 3 demãos de tinta. A cura do sistema ocorreu após um *flash-off* de 5 minutos, ficando por 30 minutos a 60°C na estufa. A ilustração da aplicação foi seguindo a mesma sequencia apresentada na Figura 14, bem como a orientação da preparação e utilização da tinta seguiram o boletim técnico do fabricante da tinta.

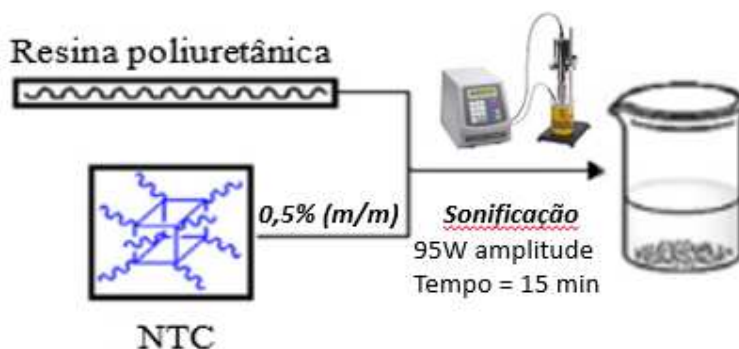


Figura 15: Ilustração das etapas de preparação do compósito tinta/NTC. Fonte: elaborada pelo autor.

4.3 DESCRIÇÃO E NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

A Tabela 7 apresenta a nomenclatura adotada em cada etapa deste trabalho para identificação das amostras testadas.

Tabela 7: Descrição das amostras.

Amostra	Descrição
M60	Alumínio com filme híbrido, aplicação mono e curado a 60°C
M120	Alumínio com filme híbrido, aplicação mono e curado a 120°C
D60	Alumínio com filme híbrido, aplicação dupla e curado a 60°C
D120	Alumínio com filme híbrido, aplicação dupla e curado a 120°C
M60-PU	Alumínio com filme híbrido, aplicação mono e curado a 60°C + tinta
M120-PU	Alumínio com filme híbrido, aplicação mono e curado a 120°C + tinta
D60-PU	Alumínio com filme híbrido, aplicação dupla e curado a 60°C + tinta
D120-PU	Alumínio com filme híbrido, aplicação dupla e curado a 120°C + tinta
D120-NTC	Alumínio com filme híbrido, aplicação dupla e curado a 120°C + tinta + NTC sem funcionalização
D120-COOH	Alumínio com filme híbrido, aplicação dupla e curado a 120°C + tinta + NTC funcionalizado com COOH
D120-NH₂	Alumínio com filme híbrido, aplicação dupla e curado a 120°C + tinta + NTC funcionalizado com NH ₂
Al	Alumínio puro sem revestimento

4.4 RESUMO DAS CARACTERIZAÇÕES DOS DIFERENTES SISTEMAS

A Tabela 8 sintetiza os ensaios realizados para cada sistema estudado.

Tabela 8: Informação quanto aos ensaios realizados para cada sistema estudado.

ENSAIO	Caracterização Filmes Híbridos	Caracterização Filme Híbridos + Tinta	Caracterização Filme Híbrido + Tinta + NTC
MEV	X		
AFM	X		
EIE	X		
Espessura de Camada		X	X
Aderência		X	X
Flexibilidade		X	
Impacto		X	X
Névoa Salina		X	X
Microscopia Óptica			X
Perfilometria			X
Condutividade Elétrica			X
Blindagem Eletromagnética			X

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS

4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo

A morfologia dos revestimentos foi avaliada, na Universidade de Caxias do Sul, com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG). Foi empregado um microscópio JEOL 6060, para identificação da morfologia superficial, através da vista do topo.

4.5.2 Microscopia de força atômica

A análise de microscopia de força atômica (AFM) foi realizada em um microscópio da marca Shimadzu SPM-9700 no LCMAT da Universidade de Caxias do Sul, operando em modo de contato, com sondas de nitreto de silício (nanosensores), scanner com variação vertical de 8 μm e área de varredura de 10 x 10 μm . Já as medidas para os valores de R_a foram obtidas com o auxílio do software ImageJ. A técnica de AFM possibilita a reconstrução de uma superfície em 3D, podendo chegar à resolução atômica.

4.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada com uma área de ensaio 0,7 cm^2 da amostra em uma solução de 3,5% (m/v) de NaCl durante 24 horas de imersão. Os dados de EIE foram obtidos empregando-se um potenciostato/galvanostato IviumStat da Ivium Technologies do LCOR-P da UCS, auxiliado pelo software IviumSoft. Os parâmetros empregados foram uma faixa de frequência de 100 kHz a 1mHz e uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão. Esta análise foi realizada em triplicata.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS COM REVESTIMENTO ORGÂNICO (TINTA)

As caracterizações dos filmes híbridos com a tinta e do filme híbrido com a incorporação dos nanotubos de carbono na tinta foram praticamente as mesmas, diferindo apenas o ensaio de flexibilidade que aconteceu somente para filme híbrido + tinta, devido a espessura do substrato e, os ensaios de perfilometria, microscopia óptica, condutividade elétrica e blindagem eletromagnética que foram realizados somente para o filme híbrido + tinta + nanotubos de carbono, devido à necessidade de investigar o comportamento atrelado aos diferentes nanotubos de carbono incorporados.

4.6.1 Espessura de camada

A medição de espessura de camada seca foi realizada em todas as amostras, fazendo uma média dos 5 pontos medidos por amostra, conforme a norma ASTM D1400. O equipamento utilizado foi um Medidor de Camada e Brilho, modelo Micro-Tri-Gloss da BYK Gardner. As medidas foram realizadas na Universidade de Caxias do Sul.

4.6.2 Aderência

A análise de aderência do revestimento ao substrato metálico foi avaliada seguindo o método B da norma ASTM D3359-09. Foram realizados seis cortes horizontais e seis cortes verticais com espaçamento de 2 mm e ângulo de 90° entre eles. Uma fita fibrosa 3M Scotch será aplicada sobre a área cortada a fita foi removida em um único movimento em um ângulo de 180° e a área será comparada com a norma. As análises foram realizadas na Universidade de Caxias do Sul.

4.6.3 Flexibilidade

A análise de flexibilidade do revestimento aplicado ao alumínio foi realizada na Universidade de Caxias do Sul seguindo o método do mandril cônico descrito na norma ASTM D522-93a, empregando o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Gardner.

4.6.4 Resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado conforme a norma ASTM D2794, no equipamento Gardner ImpactTester, da BYK Gardner, na Universidade de Caxias do Sul. A amostra foi submetida a uma força de 2kg/20cm (direto) e 2kg/10cm (reverso). O teste permite avaliar o efeito da deformação rápida em um revestimento sobre um substrato.

4.6.5 Névoa salina

A análise de Salt Spray foi realizada na Randon Implementos S.A., seguindo a norma ASTM B117-07, com solução salina de NaCl a 5%, pH entre 6 e 7, temperatura de vapor de $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e pressão de névoa de 1,2 a 1,7 Kgf. O grau de enferrujamento foi avaliado segundo a norma ASTM D610 e, o grau de empolamento segunda a norma ASTM D714.

4.6.6 Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica foram realizadas com o equipamento Dino-Lite Edge, com sensor de resolução de 5.0MP, da marca ANMO Electronics Corporation – série AM7915, da empresa Axalta Coating Systems, nas ampliações de 400 e 700 vezes. As imagens foram coletadas na Universidade de Caxias do Sul.

4.6.7 Perfilometria

O teste de perfilometria é uma técnica que permite investigar a superfície de um material através do perfil de rugosidade. Uma ponteira de diamante percorre a amostra e os resultados são enviados para uma interface/computador, que gera um gráfico que representa a superfície da amostra e retorna os valores de rugosidade R_a , R_q , R_z , entre outros. Foi utilizado um equipamento da marca Mitutoyo, modelo SJ-301, código 178-954-4A, serial 100531106 auxiliado por um software. Comprimento de dados de $5\mu\text{m}$, força de medição de 4 mN e raio de curvatura de 40 mm. O teste foi realizado na Universidade de Caxias do Sul.

4.6.8 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi realizada no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, utilizando o equipamento Stabino® Particle Charge Mapping da marca ParticleMetrix, seguindo a ASTM D 5682.

4.6.9 Blindagem eletromagnética

O sistema de medição foi realizado no analisador de redes vetorial N5230C Agilent PNA-L acoplado ao guia da onda para banda X(8,2-12,4GHz). A técnica utiliza apenas a porta 1 do analisador, uma vez que se deseja obter o parâmetro de reflexão S_{11} . A montagem do sistema é feita conectando uma extremidade do cabo coaxial flexível à porta 1. Em seguida, a outra extremidade do cabo é conectada ao adaptador do conjunto de calibração WR90 da Agilent para medidas na banda X, utilizando a calibração de 1 porta, pela opção $S_{11}(1\text{-port})$ do menu de calibração do analisador. As medições foram realizadas no Centro Tecnológico do Exército, no Rio de Janeiro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENSAIOS DOS FILMES HÍBRIDOS

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)

A Figura 16 apresenta as micrografias de topo obtidas por MEV-FEG da superfície das amostras estudadas. Para as amostras com monocamada (M60 e M120) observa-se filmes híbridos irregulares e sem fissuras aparentes, em que pode-se notar claramente a morfologia da superfície do substrato metálico. Para as amostras com dupla camada (D60 e D120) observa-se filmes híbridos mais regulares e mais homogêneos quando comparado com a mono camada, indicando que a aplicação de duas camadas promove a formação de um filme híbrido mais regular e homogêneo, quando comparado aos com uma só camada.

Alguns autores (VANIN et al., 2005; PETRIE, 2007; HONKANEN et al., 2011) correlacionam a morfologia do filme híbrido com a importância de uma primeira camada regular e homogênea na interação com a segunda, visto que, o aumento da espessura e a homogeneidade do filme híbrido multicamadas assegura um melhor desempenho protetivo.

KUNST et al. (2014) estudaram a influência da temperatura de cura de revestimentos híbridos nas propriedades de sistemas com tinta UV aplicados sobre a folha de flandres. Segundo os autores, a aplicação de duas camadas curadas na maior temperatura proposta no estudo (90 °C) apresentou melhor adesão da segunda camada sob a primeira, garantindo um filme protetivo uniforme, sem fissuras nem deslocamento.

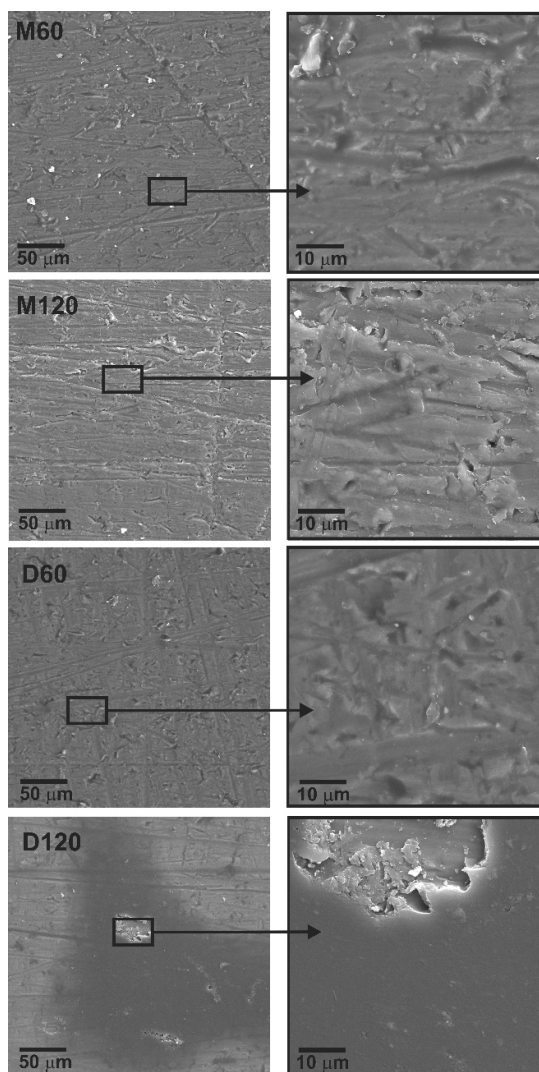


Figura 16: Micrografias obtidas por MEV-FEG da superfície das amostras estudadas.

5.1.2 Microscopia de força atômica (AFM)

O estudo da topografia das amostras foi realizado a partir dos resultados da análise de AFM é apresentado na Figura 17 e Tabela 9. Observa-se que a amostra de alumínio sem filme híbrido (Al) possui uma superfície irregular, com rugosidade média (Ra) e máxima (Rz) maior do que as demais amostras.

Com a aplicação dos filmes híbridos, observa-se uma redução da rugosidade superficial de todas as amostras quando comparadas ao alumínio (Al). Este comportamento era previsto, uma vez que, o efeito sinérgico dos precursores TEOS e MAP promovem reações

de adsorção que aumentam as ligações covalentes dos precursores silanos melhorando a densificação e diminuindo a rugosidade do filme (MARCOLIN et al., 2017). Além disso, a redução importante do parâmetro Rz para as superfícies revestidas evidencia o caráter nivelador dos filmes aplicados (PARRA et al., 2006).

A redução da rugosidade é mais relevante nas amostras com aplicação de dupla camada (D60 e D120), em que a aplicação do filme híbrido promove a regularização e acabamento superficial, imprimindo uma morfologia homogênea à superfície. A amostra D120 apresentou os menores valores de rugosidade, mostrando que a aplicação de duas camadas de filme híbrido curadas à temperatura mais elevada (120 °C) pode ter promovido uma melhor remoção de solventes durante a cura, formando um filme compacto e uniforme.

Tabela 9: Valores de rugosidade obtidos pela análise de AFM.

Amostra	Rugosidade (nm)		
	Ra	Rms	Rz
Al	39 ± 4	42 ± 4	174 ± 8
M60	31 ± 5	33 ± 4	143 ± 7
M120	16 ± 2	21 ± 3	113 ± 7
D60	10 ± 2	13 ± 1	76 ± 6
D120	2 ± 1	4 ± 1	19 ± 3

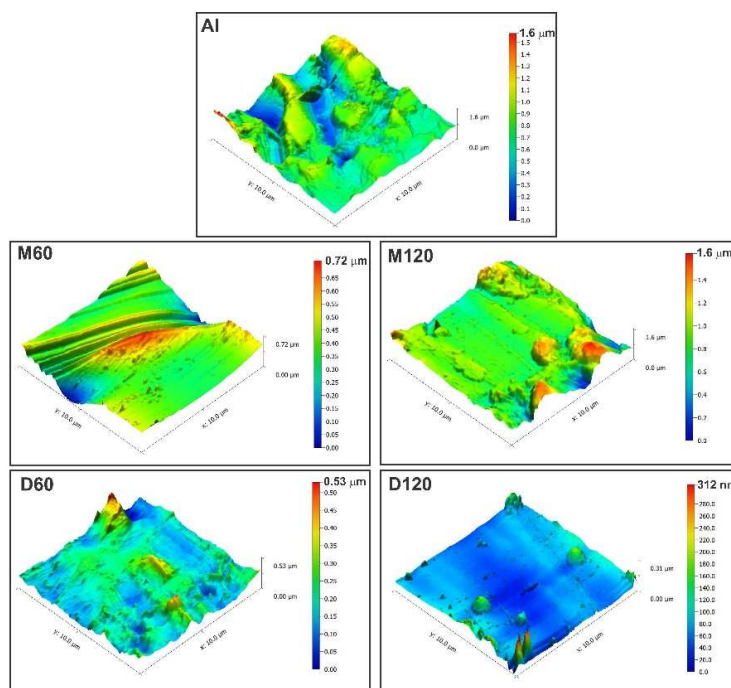


Figura 17: Imagens 3D obtidas por AFM da superfície das amostras estudadas.

5.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A evolução do comportamento eletroquímico, em solução de NaCl 3,5 M, também foi acompanhada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os diagramas de Bode para 24 horas de imersão são apresentados na Figura 18.

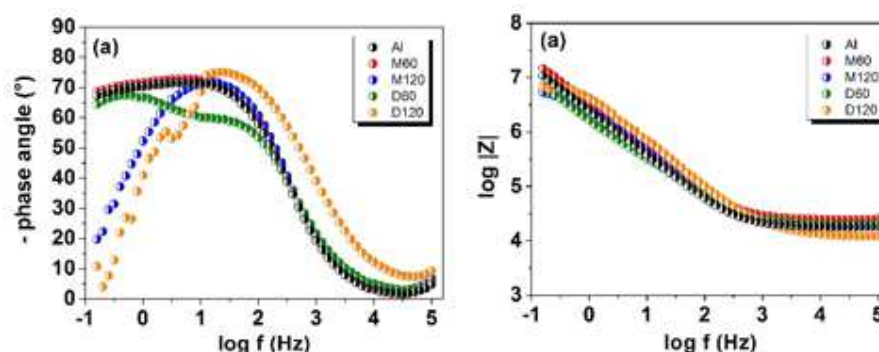


Figura 18: Diagramas de Bode para as amostras estudadas após 24 horas de imersão em solução de 3,5 M NaCl.

Nos diagramas de Bode após 24 horas de imersão (Figura 18a), observa-se que as amostras com filmes híbridos curados à 120 °C (M120 e D120) apresentaram o melhor desempenho eletroquímico, quando comparada às demais amostras. Para estas amostras, observa-se dois fenômenos acoplados em alta e média frequências ($0 < \log f < 4$ Hz) com ângulo θ em torno de 75°. Este resultado pode estar relacionado presença do revestimento protetivo sobre a superfície do metal. Diversos pesquisadores (SUEGAMA et al., 2010; SARMENTO et al., 2010; BALDIN et al., 2016) indicam em seus estudos que o comportamento encontrado em altas frequências pode ser correlacionado com as propriedades protetivas do filme híbrido. O segundo fenômeno, observado em baixa frequência ($\log f < 0$ Hz), está associada aos processos interfaciais entre o filme híbrido e o eletrólito, como permeação, difusão e transferência de carga (WALTER, 1986; OOIJ, ZHU, 2001).

As demais amostras (Al, M60 e D60) apresentaram um comportamento semelhante, com dois fenômenos acoplados em média e baixa frequências ($0 < \log f < 4$ Hz), com valor do ângulo θ de aproximadamente 70°. Estes resultados podem estar associados a permeação do eletrólito através dos filmes híbridos e da fina camada de óxido presente na superfície do metal e ao início do processo de corrosão.

Comparativamente, os resultados da análise de EIE indicam que, dentre as amostras estudadas, a amostra D120 apresentou o melhor desempenho eletroquímico. Este resultado confirma as inferências citadas anteriormente, em que a morfologia da superfície desta

amostra influenciaram diretamente no seu desempenho protetivo, atuando como barreira física eficiente frente o eletrólito potencialmente corrosivo.

5.2 ENSAIOS DOS FILMES HÍBRIDOS COM REVESTIMENTO ORGÂNICO (TINTA)

5.2.1 Ensaios mecânicos

Além de avaliar as características dos filmes híbridos, também estudou-se a interação destes filmes híbridos com uma tinta poliuretânica (PU). Para isso, realizou-se um conjunto de ensaios que permite avaliar comparativamente o desempenho destes sistemas (filmes híbridos + tinta).

A Tabela 10 e a Figura 19 apresentam os resultados de espessura de camada da tinta, e classificação após os testes de adesão, impacto e flexibilidade da tinta, conforme as respectivas normas da ASTM.

Observou-se que a aplicação da tinta promoveu a formação de uma camada homogênea e com espessura semelhantes (Tabela 10). Neste caso, a espessura do filme híbrido não influenciou na espessura da tinta aplicada sobre ele.

Após o ensaio de adesão (Figura 19a), observou-se que as amostras com filme híbrido curadas a 60 °C (M60-PU e D60-PU) apresentaram um arrancamento completo do sistema (filme híbrido + tinta) da superfície da amostra. As amostras com filme híbrido curadas a 120 °C (M120-PU e D120-PU) apresentaram uma forte adesão entre a tinta e o filme híbrido e, a tinta + filme híbrido e substrato, permanecendo intactas após o ensaio de adesão, podendo ser perceptível este comportamento observando a Figura 19a, em que as amostras com filmes híbridos curados a 120 °C apresentaram melhor adesão ao substrato, e com isso, proporcionaram uma melhor ancoragem para a tinta, garantindo a aderência do sistema. Diversos autores (OOIJ, ZHU, 2001; ROMANO et al., 2011) destacam que um aumento de reações de *crosslinking* em temperaturas elevadas reduzem a reatividade dos componentes e como resultado tornam o filme mais denso o que favorece a adesão com camadas subsequentes ou com o substrato.

Os ensaios de flexibilidade visam avaliar a capacidade do sistema (filme híbrido + tinta) em se adaptar à deformações no substrato sem sofrer danos permanentes. Já sob ação de

força instantânea (impacto), avalia-se a presença de sinais de ruptura no sistema, tanto com aplicação da força direta quanto da reversa. Logo, assim como observado no ensaio de adesão, as amostras com filme híbrido curadas a 120 °C (M120-PU e D120-PU) apresentaram melhores resultados nos ensaios de flexibilidade (Figura 19b) e impacto (Figura 19c), quando compara as amostras com filme híbrido curadas a 60 °C (M60-PU e D60-PU). No ensaio de flexibilidade, as amostras M120-PU e D120-PU apresentaram-se flexíveis, sem fissuras e sem deslocamento da película de tinta, o que demonstra a boa flexibilidade, indicando também uma boa compatibilidade do sistema de pintura sobre o filme híbrido; no ensaio de impacto, estas mesmas amostras apresentaram resistência média, com trincas, porém poucas quando comparadas com as demais amostras com filme híbrido curadas a 60 °C (M60-PU e D60-PU). Conforme comentado anteriormente, a temperatura de 120 °C utilizada na cura do filme híbrido favorece a formação de uma rede reticulada no filme híbrido, com maior flexibilidade e maleabilidade. Alguns autores, GHERMEZCHESHME et al., (2015), PISTOR et al. (2014) e PISTOR et al. (2015) justificam um melhoramento nas propriedades mecânicas devido à formação de ligações cruzadas com as cadeias poliméricas da resina, embora fossem estudos com resina épxi, corroboram com essa justificativa.

Tabela 10: Classificação das amostras após os ensaios de espessura de camada, adesão, flexibilidade e resistência ao impacto da tinta, de acordo com as respectivas normas ASTM.

Amostra	Espessura (µm)	Aderência	Flexibilidade	Impacto
M60-PU	64 ± 2	0B	Ruptura completa do revestimento	Frágil
M120-PU	63 ± 1	5B	Sem rachaduras	Médio
D60-PU	69 ± 3	0B	Ruptura completa do revestimento	Frágil
D120-PU	68 ± 2	5B	Sem rachaduras	Médio

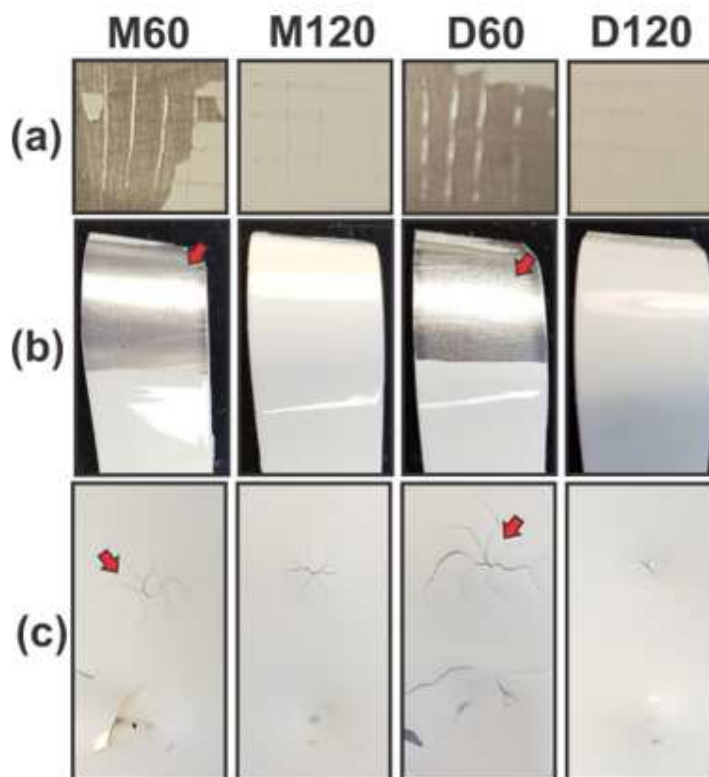


Figura 19: Imagens das amostras após os ensaios de (a) adesão, (b) flexibilidade e (c) impacto.

5.2.2 Ensaio de névoa salina

Na avaliação da formação de produtos de corrosão na superfície das amostras após o ensaio de névoa salina, observa-se que apenas a amostra M60-PU apresentou enferrujamento pontual, enquanto que nas demais amostras não se observou nenhum indício de produto de corrosão evidente. Na avaliação da formação de bolhas na superfície das amostras, observa-se que a amostra M60-PU apresentou uma quantidade média de bolhas distribuídas em torno da incisão, enquanto que a amostra M120-PU apresentou pouca quantidade de bolhas. Já as amostras D60-PU e D120-PU não apresentaram bolhas em sua superfície na tinta após o ensaio de névoa salina. Estes resultados consolidam o que foi observado anteriormente, indicando que a aplicação de duas camadas de filmes híbridos curadas à 120 °C com adicional aplicação de tinta (D120-PU) favorece a formação de um sistema homogêneo, bem aderido ao substrato, com caráter protetivo, mesmo quando testado em diferentes meios (EIE e névoa salina).

Tabela 11: Classificação das amostras quanto ao grau de enferrujamento e empolamento após 1680 horas de ensaio de névoa salina, de acordo com as respectivas normas ASTM.

Amostra	Salt Spray	
	Oxidação	Empolamento
M60-PU	P10	M4
M120-PU	Não	F4
D60-PU	Não	F10
D120-PU	Não	F10

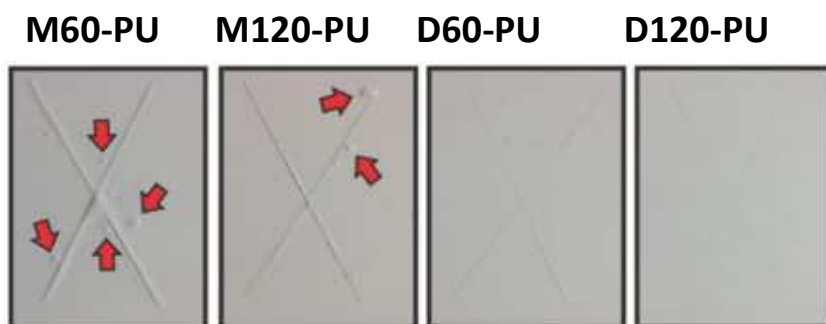


Figura 20: Imagens das amostras após o ensaio de 1680 horas de névoa salina.

Diante do apresentado, as amostras com filme híbrido com duas aplicações e cura a 120°C (D120) apresentou os melhores resultados. Com isso, todas as amostras estudadas na sequência possuem esta característica.

5.3 ENSAIOS DOS FILMES HÍBRIDOS COM REVESTIMENTO ORGÂNICO (TINTA) E NANOTUBOS DE CARBONO

5.3.1 Ensaios mecânicos

A melhor combinação filme híbrido e tinta poliuretânica foi utilizada e incorporou-se diferentes nanotubos de carbono à tinta. Para isso, realizou-se um conjunto de ensaios que permite avaliar comparativamente o desempenho destes sistemas (filmes híbridos + tinta + nanotubos de carbono).

A Tabela 12 e as Figuras 21 e 22 apresentam os resultados de espessura média de camada do sistema e a espessura máxima, e classificação após os testes de adesão e impacto do sistema, conforme as respectivas normas da ASTM.

Como observado na Tabela 12, as amostras D120-NTC apresentaram camadas próxima a D120-PU (Tabela 10) indicando que a espessura do filme híbrido não influenciou na espessura da tinta + nanotubos de carbono também e, a amostra D120-NTC apresentou espessura inferior quando comparada com as amostras com nanotubos de carbono funcionalizados (D120-COOH e D120-NH₂). Este resultado pode estar associado à química envolvida entre a resina PU e os NTCs funcionalizados (grupos carboxila e aminas) que, ao reagir com a tinta de poliuretano, promovem a formação de filmes mais espessos.

Por outro lado quando comparado as espessuras máximas das diferentes amostras (Tabela 12), as amostras D120-NTC apresentam ponto máximo de camada bem superior às demais amostras com nanotubos de carbono funcionalizados (D120-COOH e D120-NH₂) o que também pode nos indicar que os NTC's sem funcionalização quando incorporados a resina PU, não tiveram um bom espalhamento formando pontos de aglomeração de nanotubos e elevando nesses pontos a camada do sistema, corroborando com o que está discutido nas Figuras 24 e 25. No entanto as amostras D120-COOH e D120-NH₂ apresentaram camada do sistema semelhantes entre si, mas o que diferiu entre as amostras utilizando nanotubos funcionalizados foi que as amostras D120-NH₂ apresentaram ponto máximo de camada menor que às demais amostras com nanotubos de carbono, o que indica um melhor espalhamento do nanotubo funcionalizado com NH₂, isto é, menos aglomeração desse tipo de nanotubo quando disperso na resina PU corroborando também com o que está discutido nas Figuras 24 e 25.

Outro fator importante é que a tendência das camadas terem ficado maiores para as amostras D120-COOH e D120-NH₂ quando comparadas às amostras D120-NTC é devido aos valores de viscosidade (Tabela 12) das amostras D120-COOH e D120-NH₂ serem ligeiramente maiores que a viscosidade das amostras D120-NTC, podendo indicar que essa combinação de aumento de viscosidade com aumento de camada e diminuição de pontos máximo de camada, tenha ligação quanto ao melhor espalhamento do nanotubo funcionalizado na resina em questão.

Após o ensaio de adesão (Figura 21), observou-se que todas as amostras apresentaram uma excelente adesão entre a tinta + nanotubos de carbono e o filme híbrido e, o sistema com o substrato, permanecendo intactas após o ensaio de adesão, isto é, indicando 0% de área removida, conforme Tabela 12, indicando que para esse ensaio os diferentes nanotubos de carbono não apresentaram diferença na *performance*.

Os ensaios de impacto mostrados pelas imagens da Figura 22, assim como o ensaio de aderência, todas as amostras testadas apresentaram excelente resistência ao impacto, não apresentando rachaduras em suas superfícies.

Diante desses resultados, observa-se que mesmo com a presença de grandes aglomerados de NTCs nas amostras D120-NTC e D120-COOH, as propriedades mecânicas e protetoras do filme de tinta não foram prejudicadas, apresentando um desempenho muito semelhante ao observado para a amostra D120-NH₂.

Segundo Galindo et al. (2016), a presença de aglomerados diminui a eficiência dos nanotubos de carbono, reduzindo as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do nanocompósito final, sendo que a dispersão dos nanotubos de carbono depende muito da natureza da matriz polimérica. Entretanto, neste estudo, não houve diminuição nas propriedades mecânicas dos compósitos de resina PU e NTC devido à presença de aglomerados.

Tabela 12: Classificação das amostras após os ensaios de espessura de camada, adesão e resistência ao impacto da tinta, de acordo com as respectivas normas ASTM.

Amostra	Espessura (μm)	Ponto Máximo de Espessura (μm)	Aderência	Impacto	Viscosidade CF4 (s)
D120-NTC	62,1 ± 0,5	277	5B	OK	14,8
D120-COOH	82,4 ± 7,4	187	5B	OK	15,9
D120-NH ₂	86,5 ± 1,3	124	5B	OK	16,1

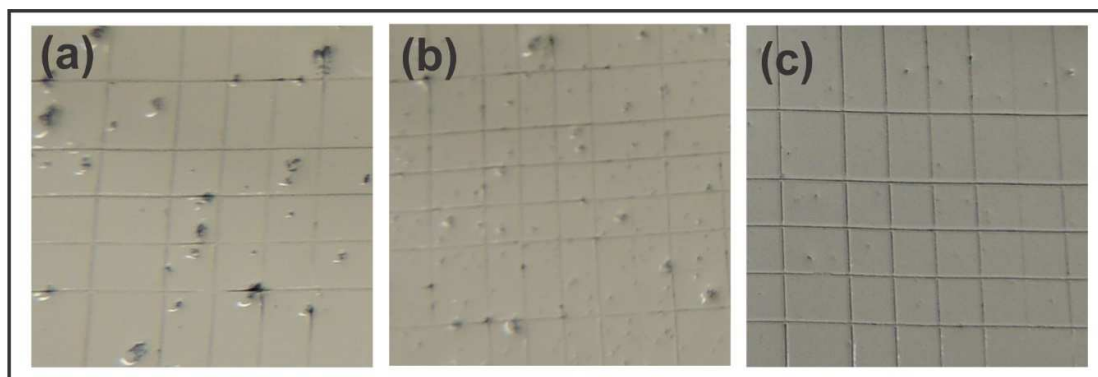


Figura 21: Imagens da superfície das amostras estudadas após teste de adesão (a) D120-NTC, (b) D120-COOH e (c) D120-NH₂.

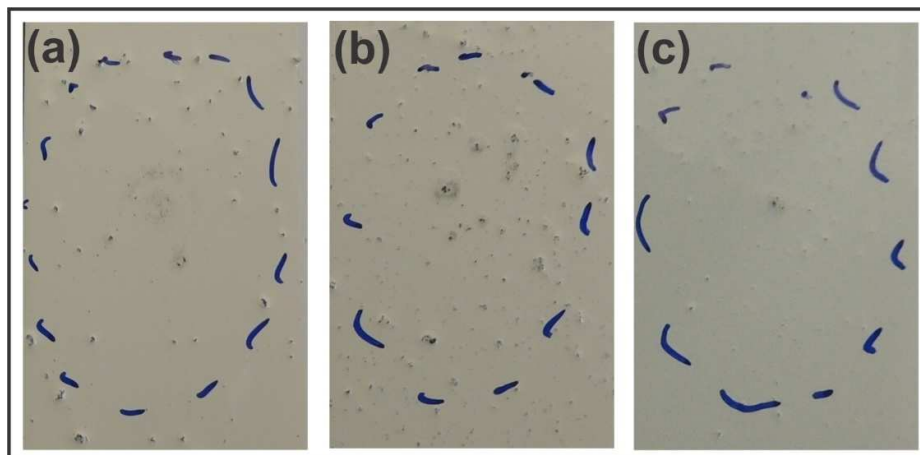


Figura 22: Imagens da superfície das amostras estudadas após teste de impacto direto (a) D120-NTC, (b) D120-COOH e (c) D120-NH₂.

5.3.2 Ensaio de névoa salina

Os revestimentos de resina PU foram avaliados com base em seu comportamento de proteção quando expostos a ambientes extremamente agressivos, como no ensaio de névoa salina. As amostras foram avaliadas quanto ao grau de enferrujamento e o empolamento.

Na avaliação da formação de produtos de corrosão na superfície das amostras após o ensaio de névoa salina, todas as amostras estudadas apresentaram o grau de enferrujamento de 10, o que equivale a 0,01% ou menos da superfície enferrujada. Na avaliação da formação de bolhas na superfície das amostras, empolamento, observa-se que para todas as amostras o resultado é 2MD, indicando a presença de grandes bolhas com uma frequência de densidade média e, todas as amostras apresentaram empolamento na incisão, indicando comportamento similar das amostras investigadas.

Tabela 13: Classificação das amostras quanto ao grau de enferrujamento e empolamento após 1680 horas de ensaio de névoa salina, de acordo com as respectivas normas ASTM.

Amostra	Salt Spray	
	Oxidação	Empolamento
D120-NTC	P10	2MD
D120-COOH	P10	2MD
D120-NH ₂	P10	2MD

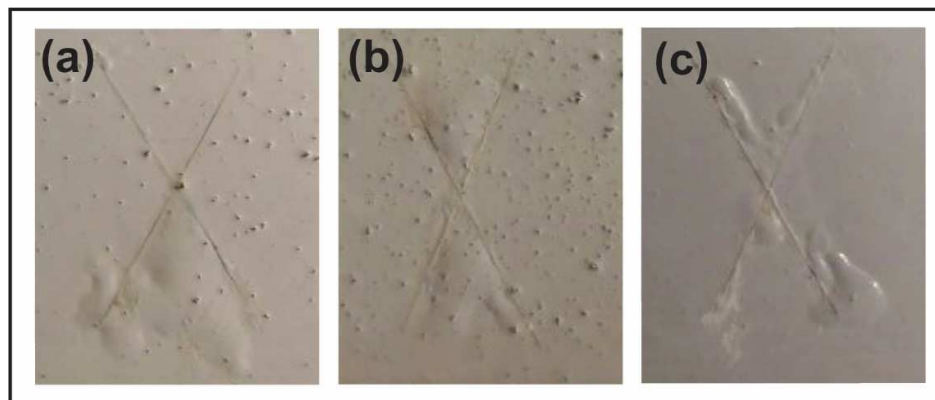


Figura 23: Imagens da superfície das amostras estudadas após 1680 horas do teste de névoa salina (a) D120-NTC, (b) D120-COOH e (c) D120-NH₂.

5.3.3 Microscopia óptica

Utilizando a Figura 24, a qual mostra as imagens superficiais das amostras estudadas obtidas por fotografia digital, para auxiliar e agregar comparativamente à Figura 25. Observa-se que para a amostra D120-NTC (Figura 24a) há presença de ponto de aglomeração sobre toda a superfície. Da mesma forma, para a amostra D120-COOH (Figura 24b), também foram observados aglomerados, porém maiores e em maior quantidade. Na amostra D120-NH₂ (Figura 24c), é possível observar que os aglomerados são menores e estão bem distribuídos na matriz polimérica. Esses resultados são corroborados pela análise da microscopia digital (Figura 25), onde é possível confirmar a presença de grandes quantidades de aglomerados em toda a superfície das amostras D120-NTC e D120-COOH (Figuras 25a e 25b) e uma pequena quantidade de pequenos aglomerados da amostra D120-NH₂ (Figura 25c), esses resultados corroboram também com as medidas máxima de espessura de camada encontradas na Tabela 12 para as amostras D120-NTC e D120-COOH.

Estes resultados indicam uma melhora na distribuição global dos NTCs funcionalizados com NH₂ na resina de PU quando comparados com as outras amostras, uma vez que há uma redução no tamanho dos aglomerados e um melhor arranjo destes na matriz. Segundo Li et al. (2013), ao inserir grupos funcionais específicos na superfície dos nanotubos de carbono, a dispersão e a adesão interfacial entre os NTCs e a matriz polimérica provavelmente será melhorada. O melhoramento dos NTCs funcionalizados com NH₂ pode ser atribuído às forças repulsivas de Van der Waals, resultantes de grupos funcionais de

nitrogênio, que dificultam a formação de aglomerados (LI et al., 2013; CHEN et al., 2013; NAIR et al., 2015).

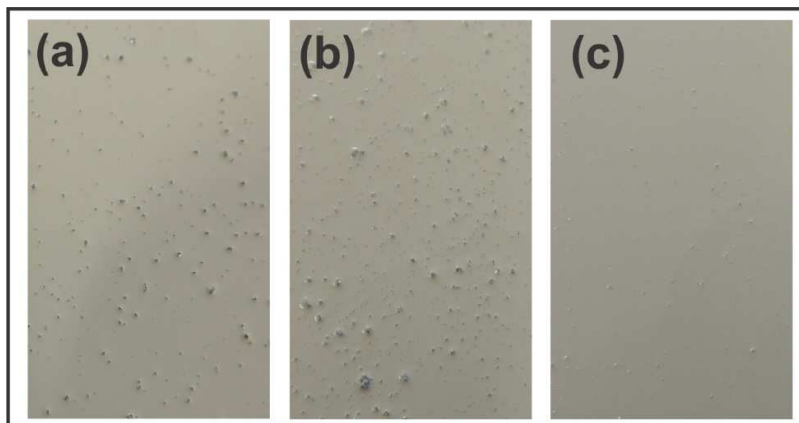


Figura 24: Imagens fotográficas da superfície das amostras estudadas (a) D120-NTC. (b) D120-COOH e (c) D120-NH₂.

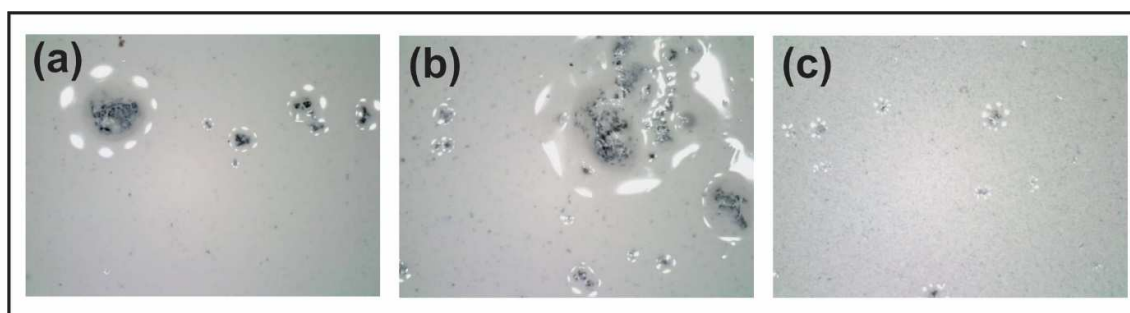


Figura 25: Microscopia óptica da superfície das amostras estudadas (a) D120-NTC, (b) D120-COOH e (c) D120-NH₂.

5.3.4 Perfilometria

A avaliação dos resultados de rugosidade (Tabela 14) revelou que a amostra D120-NH₂ apresentou a superfície mais uniforme, com menor rugosidade média (Ra) e menor rugosidade máxima (Rz), enquanto a amostra D120-COOH apresentou a superfície mais irregular e heterogênea, com maior rugosidade média (Ra) e maior rugosidade máxima (Rz). A grande concentração e tamanho dos aglomerados presentes na amostra D120-COOH promoveu a formação de um filme irregular, com grande desnível. Por outro lado, a boa distribuição e a baixa concentração de pequenos aglomerados na amostra D120-NH₂

promoveram a formação de um filme nivelado e uniforme. Esses resultados estão de acordo com os observados anteriormente nas imagens das Figuras 24 e 25 e, como discutido acima, podem estar associados à presença dos grupos nitrogenados no NTC funcionalizado com NH_2 , que possui maior interação química com a tinta de poliuretano.

Tabela 14: Valores de rugosidade obtidos pela análise de perfilometria.

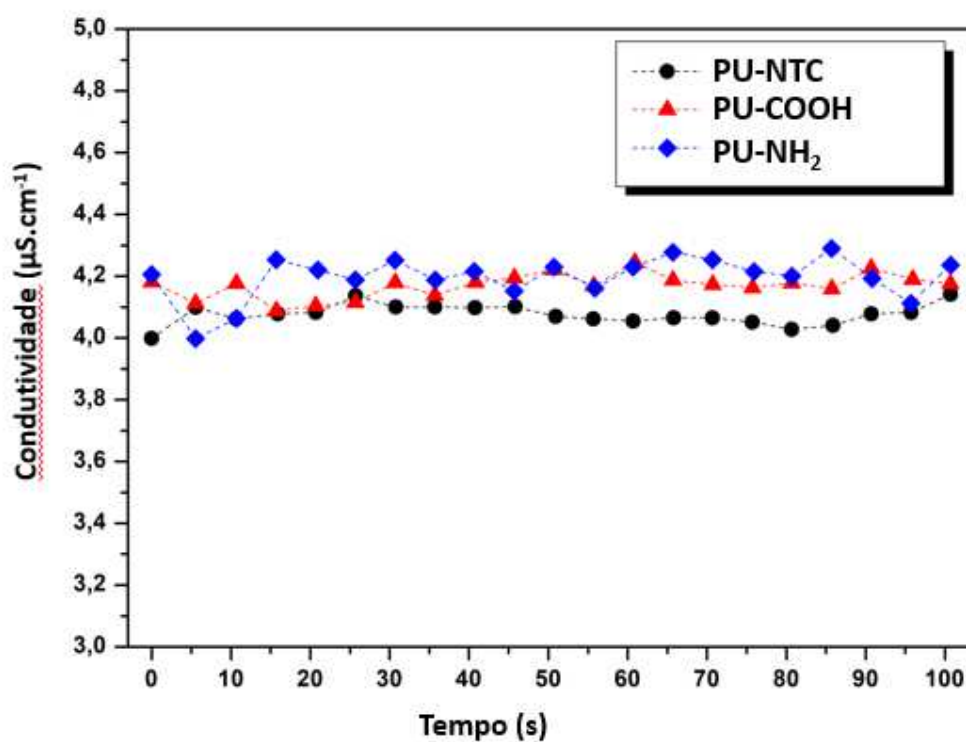
Amostra	Rugosidade(μm)	
	Ra	Rz
D120-NTC	$2,4 \pm 0,8$	$28,1 \pm 4,3$
D120-COOH	$13,3 \pm 9$	$111,7 \pm 5$
D120- NH_2	$0,3 \pm 0,2$	$3,9 \pm 2,7$

5.3.5 Condutividade elétrica

A condutividade das amostras foram avaliadas na forma líquida, isto é, somente a tinta com a incorporação do nanotubo de carbono e, as mesmas não mostraram mudanças significativas com os diferentes tipos de NTCs adicionados (Figura 26). Os resultados médios estão também mostrados na Tabela 15. Os resultados mostraram que, para todas as amostras, a condutividade apresentou um resultado em torno de $4,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. De acordo com Lavall et al. (2010) as medições de condutividade de compósitos de matriz polimérica e NTCs são dependentes de vários fatores, como tipo e razão de aspecto dos nanotubos, pureza da amostra, dispersão e orientação dos nanotubos na matriz e grau de isolamento do revestimento de polímero nos nanotubos, pois dependendo da adesão do polímero aos NTCs, há formação de uma camada isolante em torno destas partículas condutoras, diminuindo o contato entre os tubos e, em consequência, as propriedades de condução elétrica. Musumeci et al. (2007) também afirma que a condutividade de nanocompósitos do tipo polímero/NTCs depende intrinsecamente dessa relação polímero/nanotubo e é sempre menor do que a condutividade obtida pelo contato direto entre os tubos. No trabalho de Lopes et al. (2015), que utilizou 0,5% de NTCPMs, avaliou que para atingir condutividades que permitam uso em blindagem eletromagnética deve-ser adicionar maior quantidade de NTCs, mas será necessário também modificação de estratégia de processamento para produzir dispersões adequadas à percolação elétrica (LIMA et al., 2012; RAMASUBRAMANIAM et al., 2003).

Tabela 15: Valores médios de condutividade obtidos.

Amostra	Condutividade (S/cm)
D120-PU	$4,097 \times 10^{-3}$
D120-NTC	$4,079 \times 10^{-3}$
D120-COOH	$4,184 \times 10^{-3}$
D120-NH ₂	$4,197 \times 10^{-3}$

**Figura 26:** Monitoramento da condutividade elétrica das amostras líquidas estudadas.

5.3.6 Blindagem eletromagnética

O efeito da adição dos NTCs à resina PU sobre sua aparência eletromagnética é mostrado na Figura 27, para a intensidade de atenuação, e na Figura 28, para a porcentagem de atenuação. Observa-se que a amostra D120-NTC não apresentou atenuação magnética dentro do intervalo estudado. A amostra D120-COOH apresentou um pico de ressonância de -1,3 dB na faixa de frequência de 9,4 - 10,2 GHz, com aproximadamente 25% de atenuação. A

amostra D120-NH₂ apresentou o pico de ressonância e atenuação de -1,5 dB na faixa de frequência de 8,3 - 9,3 GHz, com atenuação de aproximadamente 30%. Estes resultados indicam que a funcionalização dos NTCs proporciona um ganho potencial como barreira eletromagnética (desempenho de blindagem).

Isso é atribuído principalmente à formação de redes condutoras contínuas por NTCs funcionalizados em toda a resina PU. Além disso, as amostras com NTCs funcionalizadas apresentaram alta espessura (Tabela 12), o que pode ter contribuído para esse resultado. As amostras com incorporação de nanotubos de carbono funcionalizados se mostraram com potencial a blindagem eletromagnética, caracterizando-se como Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) devido a capacidade de absorverem na faixa do radar (8 a 12 GHz), tornando-os invisíveis ou proporcionando uma eficiente blindagem eletromagnética (FAEZ et al., 2000b).

A pequena diferença observada entre as amostras D120-COOH e D120-NH₂ pode estar associada à alteração estrutural nas redes condutoras formadas pelos diferentes grupos químicos funcionalizados aos NTCs.

Sabe-se que a escolha dos materiais utilizados na blindagem eletromagnética deve estar de acordo com a frequência a ser utilizada e influenciará no mecanismo principal que atuará na proteção. Desse modo, esses resultados indicam que a resina PU com nanotubos funcionalizados apresentou baixo desempenho para ser utilizada comercialmente em aplicações acadêmicas e industriais contra a poluição eletromagnética na faixa de frequência de banda X. No entanto, acredita-se que com mais investigações, esses compostos têm um potencial emergente de blindagem eletromagnética.

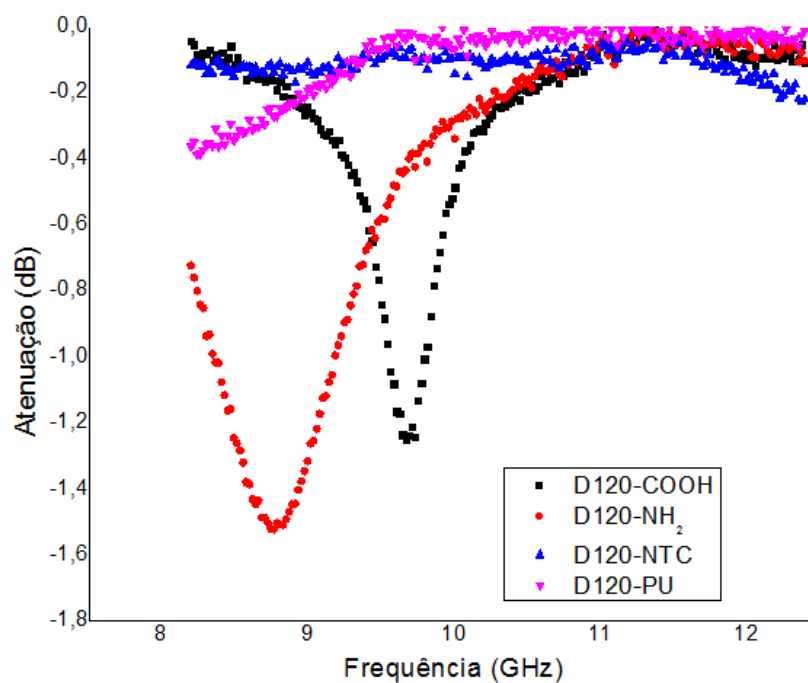


Figura 27: Curvas das medidas de refletividade indicando a intensidade de atenuação das amostras com incorporação de diferentes nanotubos de carbono, todos na mesma concentração, em massa.

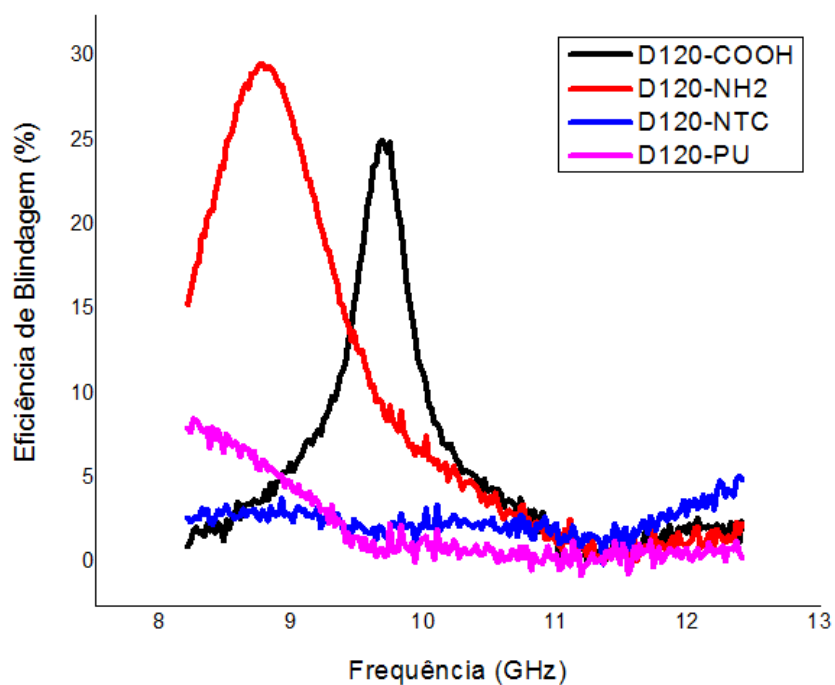


Figura 28: Curvas das medidas de refletividade indicando a porcentagem de atenuação das amostras com incorporação de diferentes nanotubos de carbono, todos na mesma concentração, em massa.

6 CONCLUSÃO

- ✓ A melhor temperatura encontrada para a cura dos filmes híbridos, tornando-o mais protetivo na resistência à corrosão e sem fissuras foi a 120°C, temperatura essa suficiente para que reticule as ligações do pré-tratamento (aumente as ligações de *crosslinking*);
- ✓ A melhor condição de aplicação encontrada para o filme híbrido a fim de obter um filme com boa proteção contra a corrosão e adesão ao substrato metálico foi a dupla aplicação;
- ✓ A combinação de filme híbrido aplicado em dupla aplicação e curada a 120°C (D120) mostrou os melhores aspectos morfológicos e eletroquímico, indicando que nessa condição o filme é o mais protetivo contra à corrosão;
- ✓ A melhor combinação filme híbrido + revestimento orgânico (tinta) quanto ao desempenho mecânico e químico em termos de adesão e proteção foi a dupla aplicação de filme híbrido curado a 120°C + tinta: D120-PU;
- ✓ A influência da adição dos diferentes NTCs na resina poliuretânica utilizando a melhor condição de filme híbrido encontrada (D120) não mostraram diferença significativa nos ensaios mecânicos, químico e elétrico porém, a amostra com NTC funcionalizado com NH₂ (D120-NH₂) apresentou um melhor espalhamento dos NTCs na matriz e uma camada com ponto máximo mais baixa, indicando uma melhor interação química NH₂ – resina PU;
- ✓ O melhor NTC quando disperso no revestimento orgânico (tinta), no quesito futuro potencial para blindagem eletromagnética, foi o NTC funcionalizado com NH₂ – D120-NH₂, indicando uma melhor interação química NH₂ com a resina PU, pois apresentou a maior atenuação, se tornando um material com potencial a blindagem eletromagnética, que mesmo sendo baixa para aplicação militar acredita-se que, com investigações adicionais, esses compostos tenham um potencial emergente de blindagem eletromagnética.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Investigar outros métodos de dispersão dos NTCs na resina;
- ✓ Investigar diferentes percentuais, acima de 0,5% em massa, de NTCs na resina;
- ✓ Investigar o comportamento/*performance* utilizando grafeno com diferente geometria quando incorporado na resina;
- ✓ Investigar o efeito de aplicação de uma camada de tinta poliuretânica sobre o filme híbrido para posterior aplicação da tinta poliuretânica com NTCs afim de melhorar a proteção superficial à corrosão.

8 REFERÊNCIAS

ABAL- Associação Brasileira do Alumínio. Guia técnico de alumínio: tratamento de superfície. 2. Ed. São Paulo: ABAL, 2005.

ADAMI, V. S., Estudo da variabilidade da viscosidade na produção de lotes de tintas – um projeto seis sigma. 2002. 147 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2002.

AEROBUSINESS.COM.BR. O site dos profissionais de aviação. Disponível em: <http://www.aerobusiness.com.br/2003/codigo/p_edi_roberto_pereira_v1.asp>. Acesso em: 20 May 2006.

BAJAT, J.B.; MILOŠEV, I.; JOVANOVIĆ, Z.; JANCIC-HEINEMANN, R. M.; DIMITRIJEVIĆ, M.; ISKOVIC-STANKOVIC, V. B., “Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution”, *Corros. Sci.*, Vol. 52, pp. 1060-1069, (2010).

BALDIN, E. K. K.; KUNST, S. R.; BELTRAMI, L. V. R.; LEMOS, T. M.; QUEVEDO, M. C.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G. S.; SANTOS, P. R. R.; SARMENTO, V. H. V.; MALFATTI, C. F., Ammonium molybdate added in hybrid films applied on tinplate: Effect of the concentration in the corrosion inhibition action. *Thin Solid Films*, v. 600, p. 146-156, 2016.

BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; KABIRI, K.; JAMALI, S. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3,5% NaCl solution. *Corrosion Science*, 53, p. 89-98; 2011.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: as a review. *Materials Science & Engineering B*, v. 119, p. 105-118, 2005.

BETOVA, I.; BOJINOV, M.; LAITINEN, T.; MAKELA, K.; POHJANNE, P.; SAARI, T., “The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: I. Experimental results and modelling procedure”, *Corros. Sci.*, Vol. 44, pp. 2675-2697, (2002).

BEZERRA, M. B. P.; SPINOLA, A. T. P.; HEEMANN, A., Identificação de Processos Alternativos mais Limpos de Tratamento de Superfícies Metálicas para Indústria de Linha Branca. In: **XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 09-11 out. 2007.

BONATO, M. M.; **Rersistência à corrosão do aço ABNT 316L injetado sinterizado**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica de Materiais – Centro de Educação Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2003.

BOUJADJRA *et. al.* B. B., Comparison between composite and metallic patches for repairing aircraft structures of aluminum alloy 7075 T6. *International Journal of Fatigue*. v.80, p.128–135, 2015.

BRESSANIN, J. M.; JÚNIOR, V. A. A.; MARCHESIN, M. S.; CECCI, R. R. R.; BARTOLI, J. R.; D'ÁVILA, M. A. Perspectivas para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 13., 2015, Natal. **Anais...** Natal: Centro de Convenções, 2015.

BUTYRSKAYA, E. V.; NECHAEVA, L. S.; ZAPRYAGAEV, S. A.; Theoretical study of the corrosion protection mechanism by carbon nanotubes – 2016 - **Computational and Theoretical Chemistry** 1090, 1–5, (2016).

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, vol. 12, n 1, p. 1-39, 2009.

CAMBON, J. B.; ANSART, F.; BONINO, J. P.; TURG, V., “Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel”, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 75, pp. 486-493, (2012).

CASIMIRO, P. J. N., **Materiais de Contacto com Água para Consumo Humano, Mecanismos de Degradação e Contaminação**. 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2010.

CHEN, X.; CHEN, C.; XIAO, H.; CHENG, F.; ZHANG, G.; YI, G.; Corrosion behavior of carbon nanotubes—Ni composite coating, *Surf. Coat. Technol.* 191, 351–356, (2005).

CHUNG, D. D. L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon. **Materials Carbon**, vol. 39, p. 279–285, 2001.

CIÉSLIK, M.; ENGVALL, K.; PAN, J.; KOTARBA, A.; “Silane-parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material”, **Corrosion Science**, V. 53, p. 296-301, 2011.

CLEMITSON, I. R. **Castable polyurethane elastomers**. New York: CRC Press, (2008).

DE VOLDER, M. F. L., TAWFICK, S. H., BAUGHMAN, R. H., & HART, A. J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*, 339(6119), 535-539, (2013).

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 6097-6103, 2006.

DEYÁ, C., Preparation of γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane's Films to Protect Steel Against Corrosion. **Journal of Materials Engineering and Performance**., 24, p.1206-1212, 2015.

DIAS, J. C.; SILVA, F. S.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico. **Revista de Ciência e Tecnologia**, vol. 8, n. 15, p. 33-42, Junho 2000.

DIN EN 971-1 (1996) Paints and varnishes – terms and definitions for coating materials – part 1: general terms; trilingual version EN 971-1. German Institute for Standardization, Berlin.

DIETERICH, D., GRIGAT, E., HAHN, W., HESPE, H., & SCHMELZER, H. G. **Principles of polyurethane chemistry and special applications**. 2. ed. Cincinnati: Hanser, (1993).

DING, Z. et al., Electromagnetic shielding properties of iron oxide impregnated kenaf bast fiberboard. Composites Part B: Engineering, v.78, p.266–271, 2015.

DOSTAL, C. A.; Engineered materials handbook: adhesives and sealants, vol III. ASM International Handbook Committee, Materials Park, (1990).

DURSUN, T. C.; SOUTIS, C.; Recent Development in Advanced Aircraft Aluminium Alloys, *MATER. DES.* 56, 862-871, (2014).

EPPESTEINER, F. W.; JENKINS, M. R. Chromate conversion coatings. *Metal Finishing*, New York, v. 97, n. 1, p. 494 – 506, 1999. Suplemento.

ESPOSITO, L. H., RAMOS, J. A., KORTABERRIA, G., Dispersion of carbon nanotubes in nanostructured epoxy systems for coating application. *Progress in Organic Coatings*, 77, p. 1452-1458, 2014.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10, p. 130–137, 2000b.

FAZENDA, J. M. R., **Tintas: ciência e tecnologia**. 4.ed. rev. e ampl. São Paulo: Blucher, 2009. xxii, 1124 p.

FEDEL, M.; OLIVIER, M.; POELMAN, M.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; DRUART, M. E., “Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel”, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 66, pp. 118-128, (2009).

FRANQUET, A.; PEN, C. L.; THERRYN, H.; VEREECKEN, J., “Determination of the thickness of thin silanes films on aluminium surfaces by means of spectroscopy ellipsometry”, **Thin Solid Films**, v. 384, p. 37-45, 2001.

FRANQUET, A.; PEN, C. L.; THERRYN, H.; VEREECKEN, J., Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thinorganosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1245-1255, 2003a.

FRANQUET, A.; PEN, C. L.; THERRYN, H.; VEREECKEN, J., “Composition and thickness of non-functional films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopy ellipsometry”, **Thin Solid Films**, v. 441, p. 76-84, 2003b.

FRANQUET, A.; PEN, C. L.; THERRYN, H.; VEREECKEN, J., “IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium”, **Applied Surface Science**, v. 211, p. 259-269, 2003c.

GENTIL, V., **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. xv, 360 p.

GHERMEZCHESHME, H.; MOHSENI, M.; YAHYAEI, H., Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of POSS containing polyurethane nanocomposite coatings: The role of functionality. **Tribology International**, 88, p.66-75, 2015.

GNECCO, Celso; MARIANO, Roberto; FERNANDES, Fernando. Tratamento de superfície e pintura. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Siderurgia, 94 p, 2003.

GUI, X.; LI, H.; WANG, K.; WEI, J.; JIA, Y.; LI, Z.; FAN, L.; CAO, A.; ZHU, H.; WU, D. Recyclable carbon nanotube sponges for oil absorption. **Acta Materialia**, v. 59, p. 4798-4804, 2011.

GUPTA, S. C., AGRAWAL, N. K., C., KUMAR, M.V., “Design of a Single Layer Broadband Microwave Absorber Using Cobalt-Substituted Barium Hexagonal Ferrite”, IEEE Microwave Theory and Techniques Society, pp. 317-320, 1992.

HERBST, M. H.; MACEDO, M. I. F.; ROCCO, A. M., Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. Quím. Nova, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HODGKIN, J. H.; SIMON, G. P.; VARLEY, R. J., Thermoplastic Toughening of Epoxy Resins: a Critical Review. **Polymers for Advanced Technologies**, New Jersey, v.9, 1998.

HONKANEN, M.; HOIKKANEN, M.; VIPPOLA, M. et al., Characterization of silane layers on modified stainless steel surfaces and related stainless steel-plastic hybrids. Applied Surface Science 257:9335–9346. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.058, (2011).

HOU, L.; YANG, X.; REN, J.; WANG, Y.; ZHANG, H.; FENG, Q.; SHI, Y.; SHAN, X.; YUAN, Y.; ZHANG, Z. A novel redox-sensitive system based on single-walled carbon nanotubes for chemo-photothermal therapy and magnetic resonance imaging. **International Journal of Nanomedicine**, v. 11, p. 607-624, 2015.

HU, T. et al., Electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber cloth based composites with different layer orientation. Materials Letters. v.158, p.163–166, 2015.

JEGDIC, B. V.; BAJAT, J. B.; POPIC, J. P.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B., Corrosion stability of polyester coatings on steel pretreated with different iron-phosphate coatings. **Progress in Organic Coatings**. 70, p. 127-133, 2011.

JEON, H.; PARK, J.; SHON, M.; Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes, J. Ind. Eng. Chem. 19, 849–853, (2013).

JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J., Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 29, p.1-11, 2015.

JONG, L., Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites. Compos Part A 38 (2):252, (2007).

JOO, J.; EPSTEIN, A. J. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. **Applied Physics Letters**, vol. 65, n. 18, p. 2277-2280, October 31 1994.

KANTHETI, S., GADDAM, R. R., NARAYAN, R., & RAJU, K. V. Hyperbranched polyol decorated carbon nanotube by click chemistry for functional polyurethane urea hybrid composites. **RSC Advances**, 4(47), 24420-24427, (2014).

KARABANOVA, L. V., WHITBY, R. L. D., KOROBENYK, A., BONDARUK, O., SALVAGE, J. P., LLOYD, A. W., & MIKHALOVSKY, S. V.. Microstructure changes of polyurethane by inclusion of chemically modified carbon nanotubes at low filler contents. **Composites Science and Technology**, 72(8), 865-872, (2012).

KESHAVARZ, A.; ZILOUEI, H.; ABDOLMALEKI, A.; ASADINEZHAD, A. Enhancing oil removal from water by immobilizing multi-wall carbon nanotubes on the surface of polyurethane foam. **Journal of Environmental Management**, v. 157, p. 279-286, 2015.

KUESTER, S. **Preparação e caracterização de compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido: estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo condutor**. 2013. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

KUMAR, P. V. et al., Microstructure and pitting corrosion of armor grade AA7075 aluminum alloy friction stir weld nugget zone – Effect of post weld heat treatment and addition of boron carbide. Defence Technology. v.11, p.166–173, 2015.

KUNST, S. R., **Obtenção e caracterização de revestimentos híbridos à base de precursores alcoóxidos sobre aço galvanizado**. 110 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

KUNST, S. R.; BELTRAMI, L. V. R.; CARDOSO, H. R. P.; MENEZES, T. L.; MALFATTI, C. F., UV curing paint on hybrid films modified with plasticizer diisodecyladipate applied on tinplate: the effects of curing temperature and the double layer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (49), pp 19216–19227, 2014.

KUNST, S. R. et al., Effect of curing temperature in monolayer and bilayer the hybrid films modified with polyethylene glycol of a protective coating against the corrosion and of tin plate. *Materials Research*. Vol.17, n.4, pp.1071-1081, 2014.

LAVALL, R. L.; SALES, J. A.; BORGES, R. S.; CALADO, H. D. R.; MACHADO, J. C.; WINDMOLLER, D.; SILVA, G. G.; LACERDA, R. G.; & LADEIRA, L. O.. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. *Química Nova*, 33(1), 133-140, (2010).

LIMA, V. **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. 2007. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

LIMA, A. M. F.; CASTRO, V. G. D.; BORGES, R. S.; & SILVA, G. G.;. Electrical conductivity and thermal properties of functionalized carbon nanotubes/polyurethane composites. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, 22(2), 117-124, (2012).

LIN, W.; XI, X.; YU, C. Research of silver plating nanographitefilled conductive adhesive. *Synth Metals* 159(7_8):619, (2009).

LOPES, M. C.; TRIGUEIRO, J. P. C.; CASTRO, V. G.; LAVALL, R. L.; & SILVA, G. G.; Otimização do processo de dispersão de nanotubos de carbono em poliuretano termorrígido. Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Minas Gerais, MG, Brasil.

MA, P.-C., SIDDIQUI, N. A., MAROM, G., & KIM, J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 41(10), 1345-1367, (2010).

MARCOLIN, P.; BELTRAMI, L. V. R.; SOUZA, J. M.; BONIATTI, R.; MENEZES, T. L.; CORREA, C. A.; QUEVEDO, M. C.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G. S.; OLIVEIRA, C. T.; MOURA, A. B. D.; FUHR, L. T.; SCHNEIDER, E. L.; MALFATTI, C. F.; KUNST, S. R., Influence of the Polyethyleneglycol Plasticizer on the Mechanical and Electrochemical Properties of Siloxane Hybrid Films Applied on Tinplate. *International Journal of Electrochemical Science*, p. 943-958, 2017.

MCCLORY, C., MCNALLY, T., BRENNAN, G. P., & ERSKINE, J. Thermosetting polyurethane multiwalled carbon nanotube composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 105(3), 1003-1011, (2007).

METALS handbook. 9thed. Metals Park: ASTM International. v.2, p.17-22, (1990a).

MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S.; LEE, W. R.; A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21: 11-25, 2015.

MONIRUZZAMAN, M., & WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39(16), 5194-5205, (2006).

MONTEAVARO, L.L. **Poliuretanas a partir de polióis de óleo de soja**. 2005. 91 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MOURITZ, A., **Introduction to Aerospace Materials**. Cap.8, P. 173–201, 2012.

MOUČKA, R.; MRAVČÁKOVÁ, M.; VILČÁKOVÁ, J.; OMASTOVÁ, M.; SÁHA, P. Electromagnetic absorption efficiency of polypropylene/montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Materials and Design**, vol. 32, p. 2006–2011, 2011.

MUSUMECI, A. W.; SILVA, G. G.; LIU, J.-W.; MARTENS, W. N.; & WACLAWIK, E. R. Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films. *Polymer*, 48(6), 1667-1678, (2007).

NOHARA, E.L., 2003, “Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (8-12 GHz) Obtidos pela Combinação de Compósitos Avançados Dielétricos e Revestimentos Magnéticos”, Ph.D. Thesis, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, S.P., Brasil.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O., **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva**, 2. Ed. Rio de Janeiro, Interciência Ltda. 1990.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O., **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva**, 5. Ed. Rio de Janeiro, Interciência Ltda. 1998.

OLIVEIRA, F. M., Estudo da influência de organo-silanos na resistência a corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas. Exames de Qualificação para Mestrado em Engenharia – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

ONO, S.; TSUGE, H.; NISHI, Y.; HIRANO, S. I.; “Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method”, **Journal of Sol-gel Science and Thecnology**, v. 29, p. 147-153, 2004.

OOIJ, W. J. V.; CHILD, T. F., Protecting metals with silanes coupling agents. **Chemtech**, p. 26-35, 1998.

OOIJ, W. J. V., Improved service life of coated metals by engineering the Polymer-Metal interface. **American Chemical Society**, p.354-377, 1999.

OOIJ, W. J. V. et al., Silane based chromate replacements for corrosion control, paint, adhesión, and rubber bonding. **Surface Engineering**, v. 16, n. 5, p. 386-396, 2000.

OOIJ, W. J. V.; ZHU, D., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]-Tetrasulfide on AA2024-T3 Substrates. **Corrosion Science.**, 57, p.413-427, 2001.

OOIJ, W. J. V., “Corrosion Protection Properties of Organofuncional Silanes – An Overview”, **Tsinghua Science and Technology**, v.10, p. 639-664, 2005.

PALANIVEL, V.; ZHU, D. Q.; VAN OOIJ, W. J., Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 47, n. 3-4, p. 384-392, Sep., 2003.

PALANIVEL, V. “**Modified silane thin films as an alternative to chromates for corrosion protection of AA2024-T3 alloy**”. Dissertation – Department of Materials Science and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 2003a.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. Coletânea do uso do aço 2 – Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. 2 ed. Açominas, 2004.

PARK, Y. J.; LIM, D. H.; KIM, H. J.; PARK, D. S.; SUNG, I. K.; (2009) UV and thermal-curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers. **Int J AdhesAdhes** 29(7):710.

PAUL, S., **Surface coatings: science & technology**. 2.ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, xv, 931 p, 1996.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**. 49, p.3187-3204, 2008.

PARRA, B. S.; GENNARI, R. C.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O., Rugosidade Superficial de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. 11, p.15-18, 2006.

PEPONI, L.; PUGLIA D.; TORRE L.; VALENTINI L.; KENNY J. M.; Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. *Materials Science and Engineering R*; 85: 1 – 46, 2014.

PEREIRA, J. J., “Caracterização Eletromagnética de Materiais Absorvedores de Microondas Via Medidas de Permissividade e Permeabilidade Complexas na Banda X”, Universidade de Taubaté, Taubaté, S.P., Brazil, 2007.

PETRIE, E. M.; Handbook of adhesives and sealant. McGraw-Hill, New York, (2000).

PETRIE, E. M., Primers and adhesion promoters. Handbook of adhesives and sealants. McGraw-Hill, New York, pp 277–305, (2007).

PETRIE, E. M.; Methods for improving electrically and thermally conductive adhesives. *MetFinish* 3:40, (2008).

PIAZZA, D., **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de resina epóxi/montmorilonita (MMT) aplicados em tinta em pó**. 2011. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

PINHO, M.S., LIMA, R.C., SOARES, B.G., NUNES, R. C. R.. “Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética por Guia de Ondas”, *Polímeros*, Vol. 9, No. 4, pp. 23-26, 1999.

PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J., Degradation kinetic of epoxy nanocomposites containing different percentage of epoxycyclohexyl–POSS. **Polymer Composites**. 33, p.1224-1232, 2012.

PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J., Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl–POSS nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**. 532, p.339-345, 2012.

PISTOR, V.; PUZISKI, L.; ZATTERA, A. J., Influence of different concentrations of glycidylisobutyl-POSS on the glass transition of cured epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 132, 41453, 2014.

PISTOR, V.; PUZISKI, L.; ZATTERA, A. J., Effect of glycidylisobutyl–POSS on the thermal degradation of the epoxy resin. **Journal of Materials Science**. 50, p.3697-3705, 2015.

POPOV, B. N., Chapter 13 - Organic Coatings. **Corrosion Engineering**. 2015, p.557-579.

PRISACARIU, C. **Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects**. New York: Springer, (2011).

RACICOT, R.; BROWN, R.; YANG, S. C., Corrosion Protection of Aluminum Alloys by Double-Strand Polyaniline. *SyntheticMetals*. 85: 1263 – 1264, 1997.

RAMANTHAN, L., **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, [19--]. 339 p.

ROMANZINI, D.; PIROLI, V.; FRACHE, A.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C., Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. **Applied Clay Science**. 114, p.550–557, 2015.

RAMASUBRAMANIAM, R.; CHEN, J.; & LIU, H.; Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications. **AppliedPhysicsLetters**, 83(14), 2928-2930, (2003).

RAMOA, S. D. A. S. **Nanocompósitos de montmorilonita/polipirrol: síntese, caracterização e avaliação da utilização como aditivo condutor em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética**. 2015. 185 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

RIOJA, R.J.; LIU, J.; The Evolution of Al-Li baseProductsfor Aerospace ans Space Applications, **METALL. MATER. TRANS**.43 (9), 3325 – 3337, (2012).

ROMANO, A. P.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; OLIVIER, M. G., Silane sol–gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminum alloy covered by cataphoreticcoating.**Progress in Organic Coatings**. 72, p.695-702, 2011.

SANTOS, Jr., M. C., **Emprego de Ferramentas Estatísticas para Avaliação da Usinabilidade de Ligas de Alumínio**. 230 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

SANTOS, S. C. S. O., **Formulação e Ensaio de Tintas com Base na Tecnologia de Ferrugem Protetora para Emprego em Ambiente Antártico**. 2005. 167 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V., Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coating prepared using the sol-gel process. *Surface andCoating Technology*, v. 204, p. 2689-2701, 2010.

SCHETTINI, A. R. A. **Compósitos poliméricos aplicados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética**. 2011. 214 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de

Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SILVA, M. A.; TAVARES, M. I. B.; NASCIMENTO, S. A. M.; RODRIGUES, E. J. R. Caracterização de Nanocompósitos de Poliuretano/Montmorilonita Organofílica por RMN de Baixo Campo. *Polímeros*, vol. 22, p. 481-485, 2012.

SINGH, V.; Crude oil sorption by raw cotton. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 18, p. 6277-6281, abr. 2013.

SOHI, N. J. S.; RAHAMAN, M.; KHASTGIR, D. Dielectric Property and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Ethylene Vinyl Acetate-Based Conductive Composites: Effect of Different Type of Carbon Fillers. **Polymer Composites**, p. 1148-1154, 2011.

SOUZA, A. G.; FAGAN, S. B., Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, 1695-1703, 2007.

SUBRAMARIAN, V; OOIJ, W.J. V., Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron Coated with films of Organofunctional Silanes, **Corrosion**, v. 54, n. 3, p. 204-215, 1998.

SUBRAMARIAN, V., **Silane coupling agents for corrosion protection**, Dissertation – Doctor of Philosophy, Department of materials Science and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 1999.

SUEGAMA, P. H.; SARMENTO, V. H. V.; MONTEMOR, M. F. et al., Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. *Electrochimica Acta* 55:5100–5109, (2010).

SUN, X.; SAC, D.; MITCHEE, K. A. R., “Adsorption of BTSE and γ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024 –T3 aluminium alloy”, **Applied Surface Science**, v.207, p.40-50, 2003.

SUPPLIT, R., KOCH, T., SCHUBERT, U.; **Corrosion Science**, v. 49, p. 3015-3023, 2007.

TEGART, G., Nanotechnology: the technology for the twenty-first century. **Foresight.**, 6, p. 364-370, 2004.

TEO et al., Investigation of interfaces formed between bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) and aluminum after different Forest Product Laboratory pre-treatment times. **Applied Surface Science**, v. 221, p. 340-348, 2004.

THOMASSIN, J. M., JÉRÔME, C., PARDOEN, T., Bailly, C., HUYNEN, I., & DETREMBLEUR, C.; Polymer/carbon based composite as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. **Materials Science and Engineering R Reports**, 74(7), 211-232, (2013).

THOMPSON, I.; CAMPEBELL, D., Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates. **Corrosion Science**, v. 36, p. 187-198, 1994.

TRABELSI, W.; DHOUBI, L.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F., “Na electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behavior coatings of galvanized steel pretreated with aminosilanes”, **Surface and Coatings Technology**, v. 192, p.284-290, 2005.

TRABELSI, W.; TRIKI E.; DHOUBI, L.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; MONTEMOR, M. F., The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improve corrosion resistance of galvanized steel substrates, **Surf Coat Tech.** 200, 4240-4250, 2006.

VANIN, F. M.; SOBRAL, P. J.A.; MENEGALLI, F. C. et al., Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids* 19:899–907, (2005).

VETTIGER, P.; BINNING, G., “**The Nanodrive Project**”, *Scientific American*, v. 288, n. 1, p.34-41, 2003.

WALTER, G. W., A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, v. 26, n. 9, p. 681-703, 1986.

WAN, Y.; XIONG, C.; YU, J.; WEN, D.; Effect of processing parameters on electrical resistivity and thermo-sensitive properties of carbon-black/styrene–butadiene–rubber composite membranes. *Comp Sci Technol* 65(11–12):1769, (2005).

WANG, T.-L., & TSENG, C.-G.; Polymeric carbon nanocomposites from multiwalled carbon nanotubes functionalized with segmented polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(3), 1642-1650, (2007).

WANG,P.;ZHANG,D.;QIU,R.; HOU, B.;“Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier”, **Corrosion Science**, article in press, 2011.

WEI, B. Q., VAJTAI, R., & AJAYAN, P. M.; Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(8), 1172-1174, (2001).

WU, L. K.; LIU, L.; LI, J.; HU, J. M.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N.; “Electrodeposition of cerium III modified bis-[triethoxysilylpropyl]tetra-sulphide films on AA2024-T3 (aluminum alloy) for corrosion protection”, **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3920-3926, 2010.

XIA, H., & SONG, M.; Preparation and characterisation of polyurethane grafted single-walled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, 16(19), 1843-1851, (2006).

YUAN,W.;OOIJ,W. J. V.;“Characterization of organofunctionalsilanes films on zinc substrates”, **Jornal of Colloid and Interface Science**, v. 185, p. 197-209, 1997.

YANG, D. J.; WANG, S. G.; ZHANG, Q.; SELLIN, P. J.;& CHEN, G.; Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes. *Physics Letters, Part A*, 329(3), 207-213, (2004).

YANG, L.; LIU, F.; HAN, E.; Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size, *Prog. Org. Coat.* 53, 91–98, (2005).

YE, X.; LIN, Z.; ZHANG, H.; ZHU, H.; ZHONG, M., Protecting carbon steel from corrosion by laser in situ grown graphene films. **Carbon.**, 94, p.326–334, 2015.

YU, M.-F.; LOURIE, O.; DYER, M. J.; MOLONI, K.; KELLY, T. F.; & RUOFF, R. S.; Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453), 637-640, (2000).

YU, P.; SCOTT A.H.; O'KEEFE T. J.; O'KEEFE M. J.; STOFFER J. O., The phase stability of cerium species in aqueous systems. *Journal of the Electrochemical Society*, New York, v. 153, n. 1, p. C74-C79, 2006.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M., Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

ZHU, D., “Corrosion protection of metals by silane surface treatment”, Dissertation – Doctor of Philosophy. **Department of Materials and Engineering** – University of Cincinnati, Ohio, 2005.

ZHU, D.; OOIJ, W. J. V., “Enhanced corrosion resistance of AA2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine”. **Electrochimica Acta**, v.49, p. 1113-1125, 2004.

ZUBIELEWICZ, M.; TARNAWSKA, E. K.; KOZLOWSKA, A., Protective properties of organic phosphate-pigmented coatings on phosphated steel substrates. **Progress In Organic Coatings.**; 53: 276-285, 2005.

ZUCHI, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G.; “Inhibition of copper corrosion by silane coatings”, **Corrosion Science**, v. 46, p. 2853-2865, 2004.

ZUCHI, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; MONTICELLI, C.; TRABANELLI, G.; “Influence of silane treatment on the corrosion resistance of WE A43 magnesium alloy”, **Surface & Coating Technology**, 2005.