

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

HENRIQUE RIBEIRO PIAGGIO CARDOSO

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETROQUÍMICAS DE REVESTIMENTO
COMPÓSITO COM INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO**

Porto Alegre

2015

HENRIQUE RIBEIRO PIAGGIO CARDOSO

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETROQUÍMICAS DE REVESTIMENTO
COMPÓSITO COM INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre

2015

HENRIQUE RIBEIRO PIAGGIO CARDOSO

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETROQUÍMICAS DE REVESTIMENTO
COMPÓSITO COM INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO**

Esta dissertação de mestrado foi analisada julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof.^a Dr.^a Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Lisete Cristine Scienza – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dr.^a Claudia Trindade Oliveira – Universidade FEEVALE

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2015

**Dedico este trabalho a minha família, pela
paciência.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul por me ter dado a oportunidade desse mestrado acadêmico.

Sou grato aos meus amigos do LAPEC pelas incontáveis trocas de ideias sobre o meu trabalho. Aos professores Dr. Roberto Schroeder e Dr.^a Célia de Fraga Malfatti pela orientação, pelo apoio, amizade e pelo conhecimento transmitido.

Agradeço a minha família e a família de minha namorada Maria Claudia Schardosim Cotta de Souza pela paciência e orientação nessa caminhada.

*“Life is a play that does not allow testing.
So, sing, cry, dance, laugh and live
intensely, before the curtain closes and the
piece ends with no applause.”*

by Charlie Chaplin

RESUMO

O aumento das preocupações com o meio ambiente tem trazido à indústria de tratamento de superfícies novos desafios quanto ao desenvolvimento de revestimentos com maior desempenho quanto à resistência à corrosão e ao desgaste, observando a redução do impacto ambiental. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é obter um filme compósito à base de silano com incorporação de partículas de óxido de grafeno visando o aumento da resistência à corrosão e ao desgaste da liga de alumínio AA 2024-T3. A liga de alumínio AA 2024-T3 é um material bastante usado na indústria aeronáutica devido às propriedades mecânicas e à baixa densidade. Contudo, essa liga não oferece a resistência à corrosão e ao desgaste exigidos para aplicação na indústria aeronáutica, sendo necessário o emprego de revestimentos protetores. Dentre os revestimentos propostos para essa aplicação os revestimentos híbridos têm sido estudados, e mais recentemente a incorporação de partículas à essa matriz tem sido proposta visando melhorar as propriedades desses filmes. Nesse trabalho os revestimentos compósitos de matriz híbrida com incorporação de óxido de grafeno foram obtidos pelo processo de sol-gel a partir de um sol contendo os precursores alcoóxidos tetraetoxissilano (TEOS) e 3-trimetoxissilil-propil-metacrilato (MAP) com dispersão de partículas de óxido de grafeno em diferentes concentrações (1 g.L^{-1} , $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ e 0 g.L^{-1}). Os filmes foram obtidos empregando-se o método de dip-coating à temperatura ambiente, com velocidade de retirada de 10 cm.min^{-1} . O óxido de grafeno utilizado foi caracterizado quanto à estrutura utilizando as análises de FTIR, Raman, TGA e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. Para avaliar a estrutura do filme compósito obtido foram utilizadas as análises de FTIR, Raman e TGA. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foi usada a fim de verificar a uniformidade do filme e avaliar a dispersão das partículas no filme. Os ensaios de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica foram utilizados para analisar o comportamento referente à corrosão. Avaliou-se também a molhabilidade dos filmes, pelo método da gota sésil. As propriedades mecânicas do filme foram avaliadas empregando-se o ensaio de desgaste pela técnica de esfera sobre plano e teste de adesão. Nas condições estudadas, a adição das partículas de óxido de grafeno não alterou a resistência à corrosão, contudo evidenciou-se uma contribuição positiva quanto ao aumento da resistência ao desgaste do filme.

Palavras-chave: Alumínio, filme compósito, óxido de grafeno, corrosão.

ABSTRACT

The growing concern with the environment has created new challenges to the surface treatment industry, encouraging the development of coatings with a better performance in regards to the mechanical resistance and corrosion properties, observing the reduction of the environmental impact. In this context, this work aims to make a composite coating with graphene oxide charge to improve the corrosion and wear resistance in aluminum alloy AA 2024-T3. The aluminum alloy AA 2024-T3 is a material used in the aeronautics industry due to its low density and good mechanical proprieties. However, this alloy does not have the corrosion and wear resistance required by the aeronautics industry, requiring the use of protective coatings. Among the protective coatings proposed for this application, the hybrid films have been studied and more recently the incorporation of particles has been proposed to improve the proprieties of this film. In this work the hybrid matrix composite coating with incorporation of graphene oxide was obtained by sol-gel process from a sol containing alcoxide precursors Tetraetoxisilano (TEOS) and 3-(trimetoxisililpropil) metacrylate (MAP) with graphene oxide dispersion in different concentrations (1 g.L^{-1} , $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ e 0 g.L^{-1}). The films were obtained using the dip-coating method in room temperature with 10 cm.min^{-1} of removal rate. For the characterization of the graphene oxide structure FTIR, Raman, TGA and scanning electron microscope were used. To measure the structure of composite films proprieties FTIR, Raman and TGA were used. In addition, the scanning electron microscope was used on composite film on aluminum alloy in order to verify the uniformity of film and to assess the behavior of the particles on film. The potentiodynamic polarization and the electrochemical impedance were used to analyze the behavior against corrosion. To measure the wettability contact angles measured by the sessile drop method were used. The film was examined for mechanical proprieties with the ball-on-plate and with the adhesion test. In the studied conditions, the adding of the particles of graphene oxide did not change the corrosion resistance, but it showed a positive contribution to the wear resistance.

Keyword: Aluminium, composite film, graphene oxide, corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1 – Ilustração das camadas de filmes no alumínio para uso aeronáutico.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2 – Ilustração da forma do grafeno.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3 – Representação dos grupos funcionais encontrados no óxido de grafeno: a) carbonila, b) hidroxila, c) carboxila e d) epóxido.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4 – Esquema mostrando as principais estruturas propostas para o óxido de grafeno. Modelo proposto de Hofmann e Holst (a), modelo de Ruess (b), modelo de Sholz e Boehm (c), modelo de Nakajima and Matsuo (d) modelo de Dékány (e), modelo de Ajayan(f) e modelo de Lerf e Klinowski (g).....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 5 – Gráfico que relaciona o módulo de Young com a densidade de diversos materiais. Por não se tratar de um material com estrutura volumétrica, o grafeno foi comparado somente em relação ao módulo de Young. .</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6 – Gráfico do número de acidentes aéreos (a) e gráfico do número de passageiros no transporte aéreo (b).</i>	<i>24</i>
<i>Figura 7 – Ilustração da molécula de siloxano unidade M (a), unidade D (b), unidade T ou silsesquioxano (c) e de um silicato ou unidade Q (d).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 8 – Representação ilustrativa da classe I (a) e II (b) dos materiais híbridos. Os quadrados representam a rede do material híbrido e as bolas representam os componentes orgânicos e inorgânicos adicionados.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 9 – Representação ilustrativa dos dois grupos da classe II de híbridos. O grupo (a) representa os de forma pendente e o (b) representa os de forma de ponte.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 10 – Formas possíveis da rede silsesquioxana: aleatórias (a), ladders (b), cage parcial (c) e cage perfeito (d)</i>	<i>28</i>
<i>Figura 11 – As imagens de microscopia eletrônica de varredura (com elevada ampliação) ilustram a síntese de híbridos à base de sílica em meio ácido (a) e básico(b).....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 12 – Fluxograma do processo de dip-coating do sol com partículas de GO. A primeira figura ilustra a entrada da amostra no sol, a segunda imagem ilustra a remoção e por fim na terceira imagem ilustra a secagem da amostra com uma possível reentrada no sol.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 13 – Cura do sol-gel após o processo de dip-coating.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 14 – Diferenciação da corrosão por pites e corrosão alveolar.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 15 – Gráfico da dureza dos revestimentos.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 16 – Decomposição da força tangencial</i>	<i>37</i>
<i>Figura 17 – Tipos de desgaste.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 18 – Fluxograma do trabalho</i>	<i>39</i>
<i>Figura 19 – Foto do processo de dip-coating usado no LAPEC</i>	<i>42</i>
<i>Figura 20 – Teste de adesão pela norma NBR 11003.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 21 - Espectro infravermelho da grafita e do óxido de grafita em transmitância.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 22 - Espectro Raman das amostras de grafita e óxido de grafita</i>	<i>47</i>
<i>Figura 23 – Gráfico da análise TGA do óxido de grafita.</i>	<i>48</i>

<i>Figura 24 – Imagens de FEG-MEV da grafita. A imagem (a) tem 5000 vezes e a (b) tem 15000 vezes de aumento.</i>	49
<i>Figura 25 – Imagens de FEG-MEV dos óxidos de grafita. A imagem (a) tem 2000 vezes e a (b) tem 2000 vezes de aumento.</i>	49
<i>Figura 26 – Imagens de FEG-MEV dos óxidos de grafita com 20000 vezes de aumento.</i>	49
<i>Figura 27 – Análise visual da dispersão em relação ao tempo.</i>	51
<i>Figura 28 – Espectroscopia de infravermelho das amostras do filme compósito sem e com partículas de óxido de grafeno.</i>	52
<i>Figura 29 – Gráfico da análise TGA (a) e DTG (b) dos filmes híbridos com e sem incorporação de GO.</i>	53
<i>Figura 30 – Imagem de microscopia eletrônica de alta-resolução do filme híbrido com partículas de óxido de grafeno (Si-1). As setas e os círculos em vermelhos mostram as partículas sobre a amostra. A imagem (a) mostra as laminas de óxido de grafeno e a imagem (b) mostra a partícula de oxido impregnado na matriz híbrida.</i>	54
<i>Figura 31 - Imagem de microscópio eletrônico de alta-resolução do filme híbrido com partículas de óxido de grafeno (Si-1) com aumento de 2000 vezes. A imagem (a) mostra uma grande partícula de GO e a imagem (b) mostra diversas partículas de GO porém com espalhamento pouco uniforme.</i>	54
<i>Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura do filme híbrido com partículas de óxido de grafeno (Si-1) pode ter algumas fissuras com o descontrole da etapa de cura do filme. A imagem (a) e (b) mostram fissuras na amostra.</i>	55
<i>Figura 33 – Curva da polarização potenciodinâmica.</i>	56
<i>Figura 34 – Diagrama de Bode de impedância (1ª coluna) e de ângulo de fase (2ª coluna) em diferentes períodos de exposição das amostras com diferentes quantidades de óxido de grafeno.</i>	58
<i>Figura 35 – Análise dos ângulos de contato entra a gota de água e a amostra.</i>	59
<i>Figura 36 – Gráfico da análise ball-on-plate dos amostras revestidas do filme compósito com e sem óxido de grafeno.</i>	60
<i>Figura 37 – Fotografia antes e depois do teste de adesão. A amostra (a) é Al-Si-1, (b) é Al-Si-2, (c) é Al-Si-3, (d) é Al-Si-u. A direita mostra uma tabela para verificar em qual grau de aderência o filme se encontra.</i>	61

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Composição química da liga de alumínio 2024.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 2 – Nomenclatura utilizada para as amostras.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 3 – Relação entre os picos do infravermelho com a descrição da literatura.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 4 – Relação entre os picos do infravermelho do filme compósito com e sem partículas de óxido de grafeno com a descrição da literatura.</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 5 – Análise das retas de Tafel realizada nos gráficos de polarização potenciodinâmica.</i>	<i>56</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
3	REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1	ÓXIDO DE GRAFENO	16
3.1.1	História do óxido de grafeno	17
3.1.2	Estrutura do óxido de grafeno	19
3.1.3	Propriedades do óxido de grafeno	21
3.1.4	Aplicações	22
3.2	FILMES HÍBRIDOS COMPÓSITOS	23
3.2.1	Híbridos contendo silano	25
3.2.2	Filmes compósitos.....	29
3.2.3	Processo sol-gel.....	30
3.2.4	Dip-coating.....	31
3.2.5	Corrosão.....	33
3.2.6	Tribologia.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	ÓXIDO DE GRAFENO	39
4.1.1	Oxidação da grafita.....	39
4.1.2	Caracterização.....	40
4.2	FILMES HÍBRIDOS COMPÓSITOS SOBRE O SUBSTRATO.....	41
4.2.1	Elaboração do substrato	41
4.2.2	Elaboração do sol-gel	41
4.2.3	Processo de deposição e cura.....	42
4.2.4	Caracterização.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	ÓXIDO DE GRAFENO	45
5.1.1	FT-IR.....	45
5.1.2	Espectroscopia Raman.....	46
5.1.3	TGA.....	47
5.1.4	MEV-FEG.....	48
5.2	FILMES HÍBRIDOS COMPÓSITOS	50
5.2.1	Análise da velocidade de sedimentação da dispersão	50
5.2.2	FT-IR.....	52
5.2.3	TGA.....	52
5.2.4	MEV-FEG.....	53
5.2.5	Polarização potenciodinâmica.....	55
5.2.6	Impedância eletroquímica	56
5.2.7	Hidrofobicidade.....	58

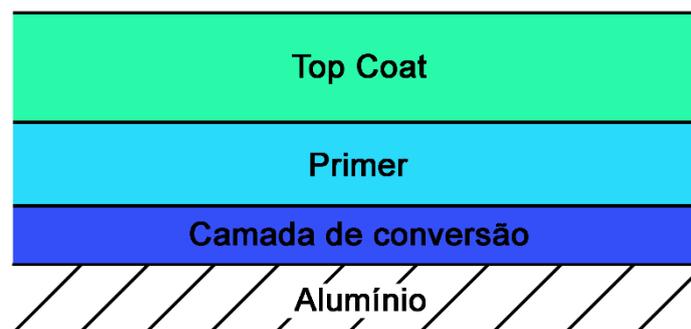
5.2.8	Ensaio <i>ball-on-plate</i>	59
5.2.9	Análise da adesão	60
6	CONCLUSÃO	62
7	TRABALHOS FUTUROS.....	63
8	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho aborda temas recentes como óxido de grafeno, filmes compósitos e o seu uso na aviação. Tendo em vista problemas ambientais com o material de revestimento de fuselagem na aviação, este trabalho propõe a obtenção de um novo filme protetor que seja capaz de satisfazer às novas normas ambientais e ao mesmo tempo satisfazer os esforços mecânicos e efeitos corrosivos.

Na aviação, o sistema atual de revestimento em ligas de Al é composto por três camadas individuais como mostra a Figura 1. A camada de conversão é um pré-tratamento no alumínio, que tem como objetivo promover a ligação entre o alumínio e o primer. Contudo, nessa etapa os substratos empregados na aviação utilizam banhos à base de cromo para formar a camada de conversão (SALNIKOW; ZHITKOVICH, 2007). Para evitar o uso desses elementos prejudiciais, alguns países, principalmente os europeus, já tomaram atitudes para eliminar esse processo dentro de poucos anos, como a norma *Commission decision on the implementation of a European pollutant emission register (EPER) for IPPCD, Council Directive 67/548/EEC, Commission regulation (EC) no 143/97, Council Directive 96/82/EC, Council Directive 76/769/EEC* entre outros (EPA, 2006; PALOMINO, 2007). As camadas de *top coat* e *primer* fazem o papel da proteção corrosiva, resistência ao desgaste e decoração.

Figura 1 – Ilustração das camadas de filmes no alumínio para uso aeronáutico.



Fonte: Adaptada do (PALOMINO, 2007)

Diversos trabalhos na literatura têm proposto filmes alternativos, contudo, investigações de novos revestimentos alternativos à camada de conversão à base de cromo ainda têm muita demanda, visando melhorar as propriedades, baixar custos e viabilizar a aplicação industrial. Uma das alternativas propostas tem sido o uso de filmes híbridos à base de silano (BLANC; CAMPAZZI; SAVIGNE, 2014; WANG; BIERWAGEN, 2009). Este processo tem fornecido bons resultados e o presente trabalho propõe-se a potencializá-lo com

adição de partículas de óxido de grafeno (HOU et al., 2010; LOU et al., 2014; WAN et al., 2014). O óxido de grafeno tem propriedades muito interessantes para esse objetivo, como a alta resistência mecânica, boa estabilidade química e capacidade de ligar-se a outros elementos.

O trabalho é dividido em dois tópicos: o primeiro item trata da elaboração e caracterização do óxido de grafita e o segundo item, aborda a elaboração e caracterização do filme híbrido e a incorporação do óxido de grafeno.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é aumentar a resistência à corrosão e ao desgaste da liga de alumínio AA 2024-T3 empregando-se um revestimento compósito de matriz híbrida com incorporação de óxido de grafeno, pelo processo sol-gel, a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos tetraetoxissilano (TEOS) e 3-trimetoxisilil-propil-metacrilato (MAP) com a adição de partículas de óxido de grafeno em diferentes concentrações (1 g.L⁻¹, 0,5 g.L⁻¹, 0,25 g.L⁻¹ e 0 g.L⁻¹).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Óxido de grafeno

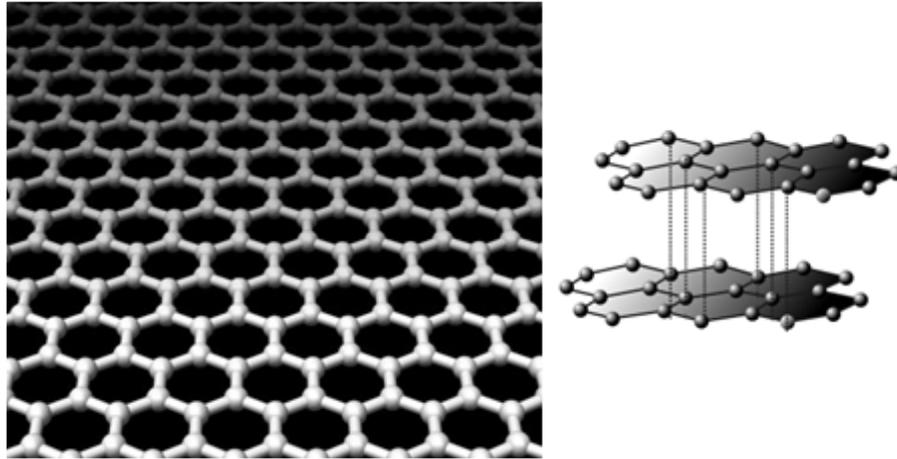
O grafeno vem destacando-se consideravelmente no ambiente científico nos últimos anos. Este material tem mostrado propriedades com capacidades de mudar o mundo em que vivemos, sendo proposto como material tão ou mais revolucionário que os polímeros o silício. Entre as propriedades em destaque estão o módulo de Young na ordem de 1 TPa (LEE et al., 2008), alta mobilidade eletrônica na ordem de $200.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (para medida de comparação, o Si tem $1.400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e o GaAs tem $8.500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (BOLOTIN et al., 2008; CHOI; LEE, 2012), alta condutividade térmica na ordem de $5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (pelo menos 10 vezes maior que o Cu e Al) (BALANDIN et al., 2008; CHOI; LEE, 2012) e é considerado o material mais fino do nosso universo (GEIM; MACDONALD, 2007).

Segundo a *International Union for Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o grafeno é definido como uma única camada da grafita, sendo formado por hidrocarbonetos aromáticos de tamanho quasi-infinito. Contudo essa definição nem sempre é seguida na literatura. Existem quatro afastamentos comuns à definição da IUPAC (AMBROSI et al., 2014):

1. Uma partícula com mais de uma camada viola a definição de única camada;
2. A largura da partícula na ordem de dezenas de nanômetros viola o parâmetro de tamanho da IUPAC de quasi-infinito;
3. Grafeno obtido a partir de redução de óxido de grafeno. Esse material contém grande quantidade de grupos oxigenados na sua superfície;
4. E existem materiais carbonosos que deveriam ser chamado de carbono amorfo pela grande quantidade de ligações sp^3 , defeitos e imperfeições na estrutura.

O grafeno é uma das folhas que compõem a grafita, como mostra a Figura 2-b. Na grafita, essas folhas de grafeno se encontram interligadas por forças de *van der Waals* na ordem de $5,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, força muito forte para ser separadas facilmente (SI; SAMULSKI, 2008).

Figura 2 – Ilustração da forma do grafeno



Uma estrutura extremamente interessante e parecida com o grafeno é o óxido de grafeno. Este material, diferente do grafeno, tem uma estrutura como uma “árvore de natal” com diversos grupos funcionais oxigenados em seu composto. A partir de reações de oxirredução, o óxido de grafeno pode ser obtido a partir do grafeno, assim como grafeno (mais correto ser chamado de rGO - *reduced graphene oxide*) pode ser obtido a partir do óxido de grafeno. A oxidação química é similar à usada na funcionalização do nanotubo de carbono, que produz diversos grupos funcionais oxigenados ao longo do nanotubo (SI; SAMULSKI, 2008).

3.1.1 História do óxido de grafeno

A metodologia para a obtenção do óxido de grafeno vem se desenvolvendo por anos, e a via mais comum é a oxidação química. Essa técnica consiste em oxidar a grafita com ajuda de ácidos fortes e depois esfoliar as lâminas do óxido de grafita com ultrassom para obter o óxido de grafeno.

O primeiro a desenvolver a oxidação química para a grafita foi Brodie, da universidade de Oxford em 1859. Ele utilizou reagentes extremamente oxidantes e perigosos, como o clorato de potássio e ácido nítrico fumegante com flocos de grafita a 60 °C. Este procedimento durava pelo menos 15 dias, pois exigia repetir o procedimento de oxidação no mínimo quatro vezes. Sem a existência ainda de um nome para o óxido de grafita Brodie nomeou-o de *graphic acid*, pois o material não era disperso em meio ácido, somente em meio neutro ou meio básico. A proporção química dos elementos C : H : O foi analisada obtendo como resultado 61,04 : 1,85 : 37,11. (BRODIE, 1859; DREYER et al., 2010)

Em 1898, Staudenmaier modificou o procedimento de Brodie usando ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico fumegante e múltiplas adições de clorato de potássio durante o

curso da reação. Ele chegou a uma oxidação da grafita próxima a do Brodie (C/O próximo a 2), porém com um procedimento mais simples e sem necessidade de repetições. (STAUDENMAIER, 1898)

Alguns anos depois, Hofmann conseguiu deixar o procedimento um pouco mais seguro trocando ácido nítrico fumegante por ácido nítrico não fumegante. Em 1958, Hummers e Offerman apresentaram um método ainda mais seguro, tendo a produção de ácido nítrico *in situ* através de reações químicas. A reação utilizada para esse propósito foi permanganato de potássio com ácido sulfúrico e nitrato de sódio. Este método foi bem aceito e adotado por diversos pesquisadores. Outra reação oxidante que ocorre no método Hummers é a do ácido sulfúrico com o permanganato de potássio formando óxido de manganês VII (Mn_2O_7), como mostrado nas Equações (1) e (2). (HOFMANN; KÖNIG, 1937; HUMMERS; OFFEMAN, 1958; DREYER et al., 2010)



Entretanto, todos os procedimento até então produziam gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 e ClO_2 (Staudenmaier–Hofmann). Alguns artigos modificaram o método Hummer tirando o nitrato de sódio ($NaNO_3$). Segundo Roy Chowdhury, a retirada desse reagente aumenta o número de camadas em uma partícula de óxido de grafita, diminui a distância entre as camadas e dificulta a oxidação no plano basal (CHUA; PUMERA, 2014; ROY CHOWDHURY; SINGH; PAUL, 2014).

No ano de 2010, Marcano desenvolveu um novo processo com melhor desempenho (oxidação mais completa) e mais seguro que o método Hummers. Nesse método, a principal diferença é substituição do nitrato de sódio ($NaNO_3$) por ácido fosfórico (H_3PO_4). Sendo assim, não há evolução de gases nocivos como NO_2 , N_2O_4 e nem ClO_2 . (MARCANO et al., 2010)

Um detalhe encontrado em diversos artigos é a diferenciação de óxido de grafita para óxido de grafeno. Da mesma forma de grafita e grafeno, o óxido de grafeno é chamado assim somente após processos de separação das laminas. Este processo acontece após o processo de oxidação e ocorre em solventes com uso normalmente de ultrassom.

Uma observação interessante de Debarati Roy Chowdhury foi que as partículas de óxido de grafeno (GO) são significativamente menores que a grafita precursora. Isso se deve ao processo de oxidação que pode esfoliar a grafita ou pode ainda, em alguns casos, causar a ruptura do plano basal da grafita. (ROY CHOWDHURY; SINGH; PAUL, 2014)

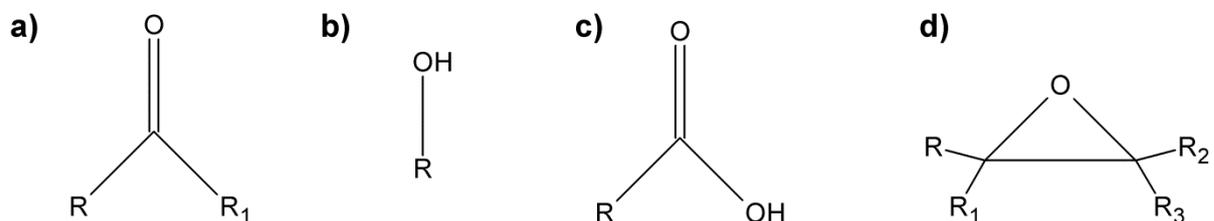
Nos artigos normalmente é utilizada uma reação auxiliar para obter um produto final mais oxidado. Inicialmente abordado por Kovtyukhova, a pré-oxidação da grafita é necessária para obter um processo com maior rendimento. O processo consiste em reagir ácido sulfúrico (H_2SO_4), persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e pentóxido de fósforo (P_2O_5) com a grafita. (KOVTYUKHOVA et al., 1999)

Além da via química para formação do óxido de grafita, existe também a via eletroquímica. Ao utilizar a grafita como ânodo em uma reação eletroquímica, é possível a formação de óxido de grafita. As soluções tipicamente utilizadas são de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido perclórico (HClO_4), ácido etanoico (CH_3COOH) e água deionizada (NAKAJIMA; MATSUO, 2003; PECKETT et al., 2000; HUDSON et al., 1997).

3.1.2 Estrutura do óxido de grafeno

As estruturas do óxido de grafeno ainda não tem uma unanimidade. Sabe-se que a estrutura é uma rede hexagonal de carbono com diversos grupos funcionais como epóxido, hidroxila, carbonila e carboxila, representados na Figura 3.

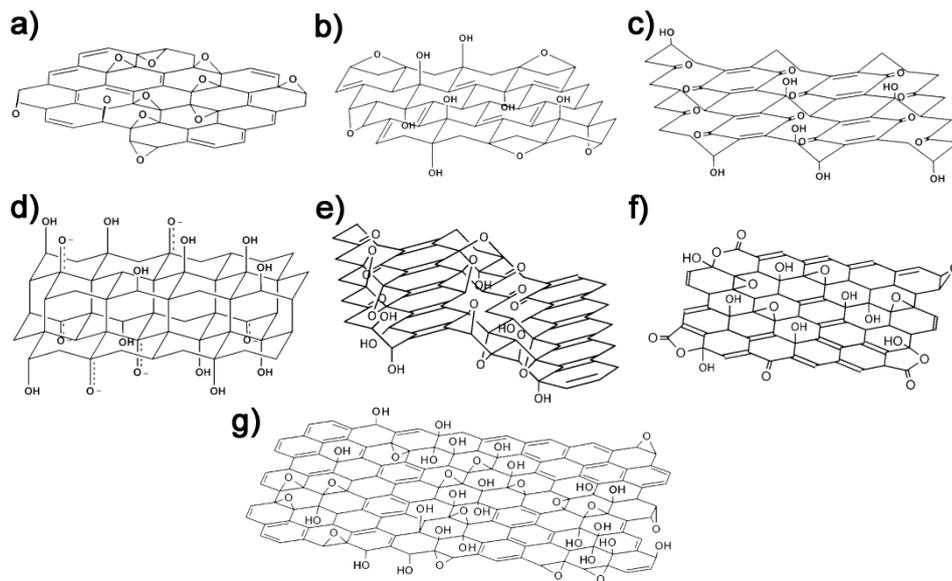
Figura 3 – Representação dos grupos funcionais encontrados no óxido de grafeno: a) carbonila, b) hidroxila, c) carboxila e d) epóxido.



Nos últimos dois séculos surgiram diversas teorias acerca da estrutura do óxido de grafeno. Começando pelas mais antigas, a estrutura de óxido de grafeno de Hofmann e Holst consiste em grupos epóxi no plano basal do grafeno, como ilustra a Figura 4-a. Em 1946, Ruess propôs que tivessem, além dos grupos epóxi, os grupos de hidroxila como mostra a Figura 4-b. Ele se baseou no conteúdo de hidrogênio contido no óxido de grafeno. Além dessa alteração, Ruess modificou o plano basal do grafeno adicionando algumas ligações sp^3 no plano. Em 1969, Sholz e Boehm sugeriram um modelo removendo completamente os grupos epóxi e éteres, substituindo as espécies quinoidais regulares por um matriz enrugada. O modelo de Nakajima e Matsuo assume uma estrutura semelhante ao *poly(dicarbon monofluoride)*, $(\text{C}_2\text{F})_n$, como ilustra a Figura 4-d. De todos os modelos, o mais aceito atualmente é o modelo de Lerf e Klinowski, ilustrado a Figura 4-g. Estes autores tiveram grande importância no conhecimento do comportamento do óxido de grafita com a hidratação.

Além desses autores, recentemente surgiram outros modelos em discussão como Dékány (Figura 4-e), Ajayan (Figura 4-f) e Tour. (DREYER et al., 2010)

Figura 4 – Esquema mostrando as principais estruturas propostas para o óxido de grafeno. Modelo proposto de Hofmann e Holst (a), modelo de Ruess (b), modelo de Sholz e Boehm (c), modelo de Nakajima and Matsuo (d) modelo de Dékány (e), modelo de Ajayan(f) e modelo de Lerf e Klinowski (g).



Fonte: Adaptado dos artigos (CHUA; PUMERA, 2014; DREYER et al., 2010)

Muitos autores defendem que o óxido de grafeno seja um grupo de compostos, pois depende fortemente do processo de oxidação. Na literatura é possível encontrar resultados conflitantes, e isso se deve ao fato de existir diferentes metodologias de preparação da amostra. Modificando poucos parâmetros na oxidação é possível modificar as ligações e consequentemente as propriedades do material (SILVA, 2013).

A localização da oxidação em uma membrana de grafeno causa diferenças nas suas propriedades. Levando em consideração o uso do modelo de Lerf e Klinowski, as oxidações no plano basal do grafeno geram grupos epóxi e hidroxilas, já as oxidações que ocorrem nas bordas do grafeno geram grupos de ácido carboxílico, hidroxila e funcionalização quinona. Essa diferença na oxidação das pontas para o plano basal resulta em um caráter hidrofóbico no plano basal e hidrofílico nas bordas. (ROY CHOWDHURY; SINGH; PAUL, 2014).

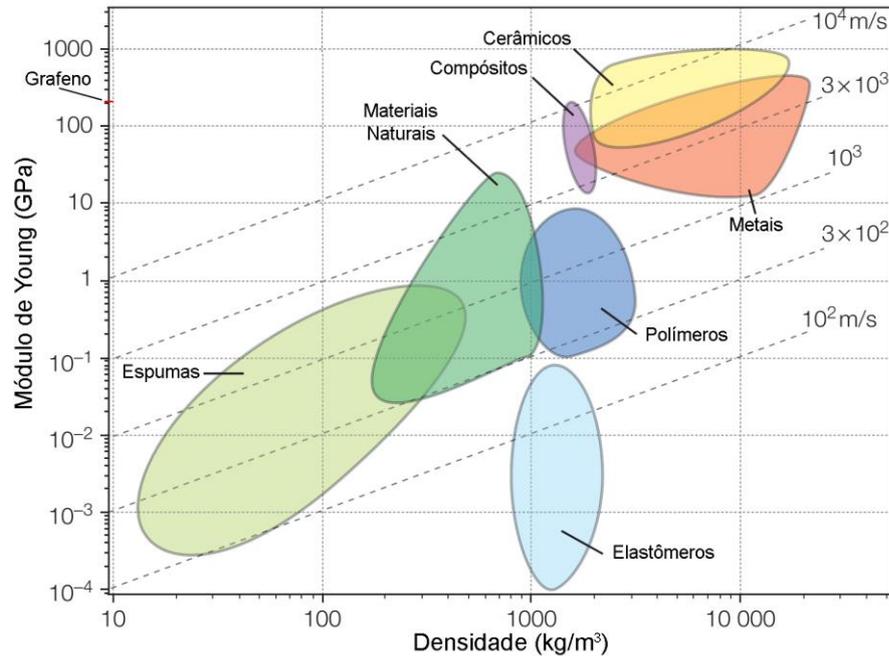
Segundo Roy Chowdhury e colaboradores, a distância entre os planos basais da estrutura da grafita antes da oxidação favorece a oxidação do plano basal em relação às pontas. Ou seja, quando maior for a distância entre os planos basais antes da oxidação maior será o caráter hidrofóbico da partícula depois da oxidação (ROY CHOWDHURY; SINGH; PAUL, 2014).

O processo de delaminação mecânica das lâminas de grafeno é facilitado pelo processo de oxidação. Os planos da grafita são ligados pela força de *van der Waals* e essa força é proporcional à distância entre os elementos. Com a adição dos grupos funcionais no grafeno a partir do processo de oxidação, a distância entre os planos sobe de 3,35 Å para 6 Å (AMBROSI et al., 2014).

3.1.3 Propriedades do óxido de grafeno

O óxido de grafeno apresenta propriedades mecânicas bastante interessantes. Uma dessas propriedades é o módulo de Young efetivo, o qual foi medido a partir de um microscópio de força atômica (AFM) com o método de elementos finitos (FEM), o que resultou em $207,6 \pm 23,4$ GPa. Como base de comparação, a Figura 5 mostra o comportamento de diversos materiais. A densidade em área do grafeno é de apenas $0,77 \text{ mg.m}^{-2}$ (CLASS FOR PHYSICS OF THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, 2010). Já a densidade volumétrica do grafeno não é aplicável por se tratar de um material plano. A partir desses dados e da espessura de 7 nm utilizada, pôde-se calcular a constante elástica 2D do material, e verificou-se que o E^{2D} é de $145,3 \pm 16,4 \text{ N.m}^{-1}$ (SUK et al., 2010). Além desse teste, foi realizado o mesmo teste com 2 e 3 lâminas de óxido de grafita. Nesses testes, os módulos de Young se apresentaram muito próximos ao de uma lâmina, indicando uma forte ligação entre camadas. (SILVA, 2013; SUK et al., 2010)

Figura 5 – Gráfico que relaciona o módulo de Young com a densidade de diversos materiais. Por não se tratar de um material com estrutura volumétrica, o grafeno foi comparado somente em relação ao módulo de Young.



Fonte: Adaptado de (ASHBY, 2011)

A umidade pode influenciar fortemente as propriedades do óxido de grafeno. Quando se adiciona água, a distância interplanar aumenta, degradando as interações interplanares, e consequentemente tornando-se menos rígida. (MEDHEKAR et al., 2010)

No campo das propriedades elétricas, o óxido de grafeno apresenta propriedades isolantes devido à quebra das ligações sp^2 pelos grupos funcionais oxigenados (AMBROSI et al., 2014). Entretanto é possível reduzir o óxido de grafeno e torná-lo novamente condutor, passando de $0,0206 \pm 0,002$ para $2420 \pm 200 \text{ S.m}^{-1}$ (EKIZ et al., 2011; STANKOVICH et al., 2007). Além dessas propriedades, o óxido de grafeno exibe fotoluminescência (AMBROSI et al., 2014).

3.1.4 Aplicações

O GO é um material muito versátil e tem atraído atenção em diversas áreas. Algumas das áreas que ele pode revolucionar são informática, saúde e energia.

Na área da informática, o GO pode ser usado em memórias do tipo RRAM. Essa memória está sendo proposta para substituir em médio prazo memórias como SSD e HD em algumas aplicações. Essa nova tecnologia tem apontado para memórias mais densas, mais rápidas e mais eficientes energeticamente. Uma startup nos Estados Unidos chamada Crossbar vem realizando grandes avanços nessa área. (HONG et al., 2010; LIN; CHEN; LIN, 2013; TAKAHASHI, 2013; ZHAO et al., 2014)

Na área da saúde, o GO pode ser usado como purificador de água (JOSHI et al., 2014; O'HERN et al., 2014; YOU et al., 2013). Além disso, ele pode ser usado como biossensor e antibactericida. (SILVA, 2013)

Outra aplicação do GO é na área de energia. Novas baterias mais eficientes e o armazenamento de hidrogênio estão sendo testadas usando GO com bons resultados (HA; JEONG; LEE, 2013; WANG et al., 2009).

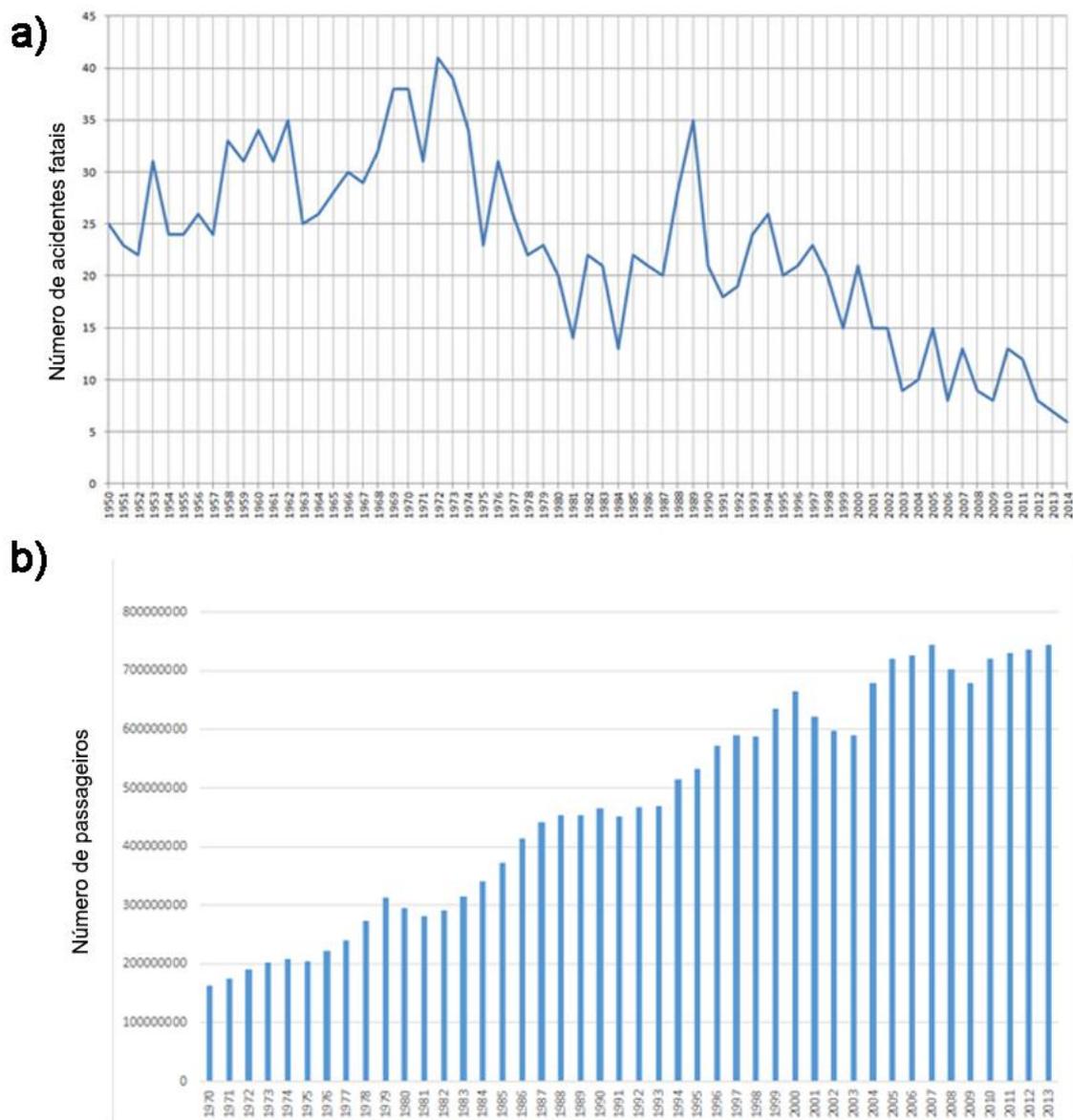
Além disso, o GO também pode ser utilizado em compósitos, e a adição de GO tem sido proposta para melhorar as propriedades do compósito. Estudos que adicionam grafeno e GO em redes poliméricas e em filmes híbridos estão adquirindo um importante espaço na pesquisa das aplicações para esses novos produtos. (COMPTON; NGUYEN, 2010; FIM, 2012)

Por fim, o GO pode ser usado como intermediário à obtenção de rGO (*reduced graphene oxide*), grafeno com alguns defeitos. A indústria tem sofrido para desenvolver processo de fabricação de grafeno em larga escala, contudo caso na utilização do grafeno seja permitido alguns defeitos, o uso de rGO se torna um processo viável.

3.2 Filmes híbridos compósitos

A indústria aeronáutica utiliza coeficientes de segurança altíssimos a fim de evitar um acidente. Além dos coeficientes de segurança, nos equipamentos primordiais dos aviões tem dois ou três sistemas que podem substituir o principal em caso de falha. Esse nível altíssimo de segurança levou à diminuição do número de acidentes aéreos durante as décadas, mesmo com o aumento exponencial do tráfego aéreo (PALOMINO, 2007). Para sintetizar essa estatística a Figura 6 mostra o número de acidentes ao decorrer dos anos e o número de passageiros no mesmo período.

Figura 6 – Gráfico do número de acidentes aéreos (a) e gráfico do número de passageiros no transporte aéreo (b).



Fonte: Adaptado de (PLANE CRASH INFO, 2013; THE WORLD BANK, 2013)

Para as novas demandas da indústria aeronáutica como vida útil de 30 anos em média, frequência de voos em crescimento e tempo cada vez menor de manutenção das aeronaves são necessários que os equipamentos tenham uma evolução constante no seu desempenho. Inserido nesse contexto, as ligas de alumínio AA 2024 e 7050 devem ser estudadas, pois essa liga representa cerca 60% do material empregado no avião, além de ser o elemento estrutural do avião (PALOMINO, 2007).

Difícilmente um material de engenharia tem todos os requisitos dos quais as aplicações necessitam. Um ponto muito importante para as propriedades mecânicas é a superfície do material. Em geral, superfícies rugosas, irregulares e com muitas arestas são superfícies que facilitam processos eletroquímicos como corrosão, e são fatores que

favorecem uma degradação mecânica mais rápida como trincas. Para contornar superfícies indesejadas do metal base, engenheiros utilizam revestimentos sobre os componentes. Esses revestimentos têm objetivos: decorativos, de aumento da resistência ao atrito/desgaste, endurecimento superficial e de inibição da corrosão (GENTIL, 1996). Exemplos desses processos podem ser facilmente encontrados no nosso cotidiano como prego galvanizado, telhas de zinco, pinturas, texturização com verniz, entre muitos outros.

Revestimentos que vêm obtendo grande interesse são os compostos híbridos que associam, em um mesmo composto, componentes orgânicos e inorgânicos (BRINKER, 1990). Estes materiais combinam as propriedades mais interessantes de cada constituinte, como elevada transparência, possibilidade de preparação em baixas temperaturas e excelente estabilidade mecânica e térmica. (JOSÉ; PRADO, 2005)

As propriedades, a estrutura e o grau de organização desses materiais são definidos pela natureza química, pelo tamanho e pela morfologia dos seus componentes. Ultimamente tem sido utilizada uma classificação em classes: classe I, classe II e classe III. (BENVENUTTI et al., 2009; JOSÉ; PRADO, 2005)

Os híbridos da classe I são compostos que tem carga orgânica, inorgânica ou biológica retidos em uma matriz formada a partir de outro composto. Nesse sistema, as interações químicas são do tipo de *van der Waals*, ligações de hidrogênio ou ligações iônicas.

Os híbridos da classe II são compostos que estabelecem ligações covalentes puras ou com características parcialmente iônicas entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Essa estrutura fornece novas propriedades à rede como flexibilidade, hidrofiliabilidade e modificação do índice de refração. Além disso, o esqueleto de sílica confere estabilidade mecânica.

Por fim, os híbridos da classe III são compostos formados pela combinação da classe I e classe II.

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser empregados em uma variedade de aplicações como, por exemplo, sensores (WANG et al., 2013), células solares (WRIGHT; UDDIN, 2012), células a combustível (WANG; WANG, 2014), pigmentos (TANG; FENG; LI, 2014) entre muitos outros.

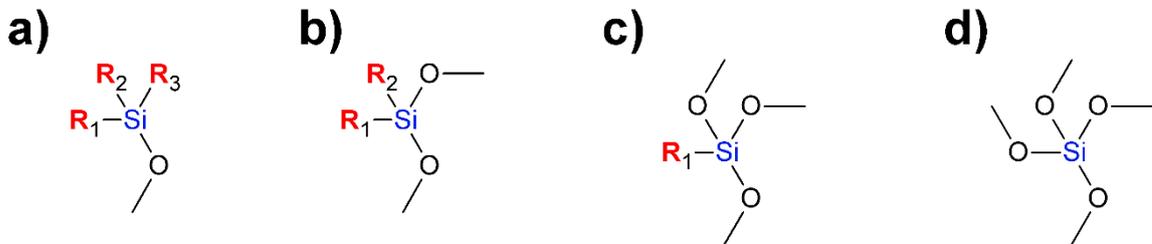
Os filmes híbridos orgânico-inorgânico podem ser formados a partir do processo de sol-gel. Esta técnica será descrita na seção 3.2.3.

3.2.1 Híbridos contendo silano

O termo siloxano se refere a um silício ligado (sil-) a oxigênios (-ox-) e a grupos orgânicos (-ano). Este composto tem uma subclassificação levando em conta o número de

ligações de silício com oxigênio. Ao se ligar com somente um oxigênio, o composto é monofuncional e chama-se de unidade M, como ilustra a Figura 7-a. Com duas ligações com oxigênio, o composto chama-se unidade D e passa a ser bifuncional, como ilustra a Figura 7-b. Da mesma forma, quando o silício é ligado a três oxigênios passa a se chamar unidade T e ser trifuncional, neste caso o termo silsesquioxano é mais comum. A Figura 7-c ilustra esse composto. Esses três compostos mencionados podem ser chamados também de organosilicatos, pois o Si faz ligação com ramificações orgânicas (RO; SOLES, 2011). Por fim, quando o silício se liga a quatro oxigênios, o termo mais apropriado é silicato, pois não há mais o radical orgânico (-ano), como ilustra a Figura 7-d. (JOSÉ; PRADO, 2005)

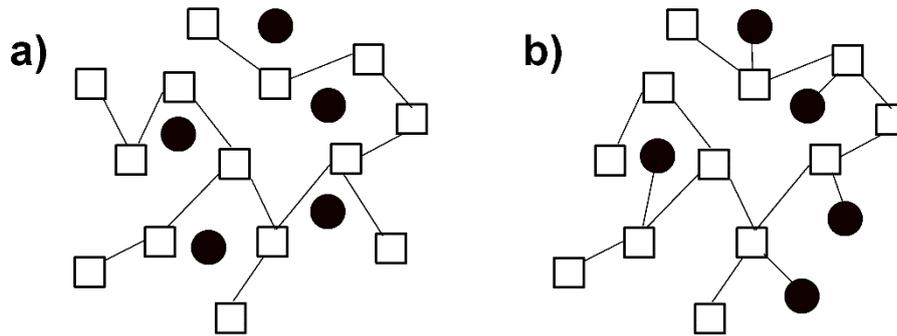
Figura 7 – Ilustração da molécula de siloxano unidade M (a), unidade D (b), unidade T ou silsesquioxano (c) e de um silicato ou unidade Q (d).



Fonte: Adaptado de (JOSÉ; PRADO, 2005)

De forma análoga os materiais híbridos em geral, os materiais híbridos a base de silício podem ter duas formas de interação entre componentes orgânicos e inorgânicos. Na primeira, os reagentes orgânicos não polarizáveis são adicionados aos precursores inorgânicos, contudo são solúveis na matriz inorgânica. As interações entre componentes orgânicos e inorgânicos, neste caso, são por forças de *van der Waals* e pontes de hidrogênio. Esse material também é chamado de híbrido a base de silício de classe I. Já na segunda forma, os híbridos a base de silício da classe II apresentam grupos orgânicos ligados diretamente ao silício, da forma Si – C e não hidrolisável. Essa classe apresenta maior estabilidade térmica dos componentes orgânicos. Para ilustrar as classes I e II, segue a Figura 8. (BENVENUTTI et al., 2009; JOSÉ; PRADO, 2005)

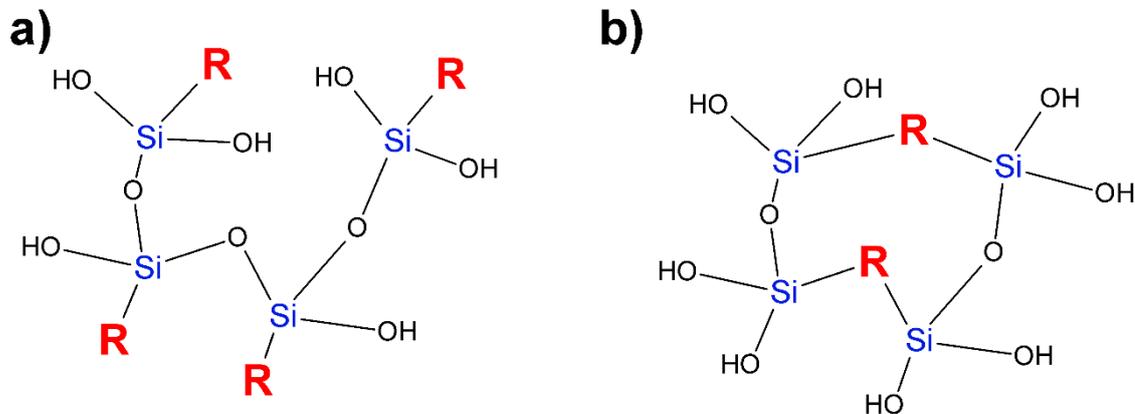
Figura 8 – Representação ilustrativa da classe I (a) e II (b) dos materiais híbridos. Os quadrados representam a rede do material híbrido e as bolas representam os componentes orgânicos e inorgânicos adicionados.



Fonte: Adaptado de (BENVENUTTI et al., 2009)

A classe II de híbridos a base de silício ainda pode ser dividida em dois grupos. No primeiro grupo, o componente orgânico apresenta apenas um ponto de polimerização, enquanto o segundo grupo apresenta mais de um ponto de polimerização. Com apenas um ponto reticulado, o primeiro tipo tem uma matriz na forma pendente. O segundo tipo tem matriz na forma de pontes. Para ilustrar esses dois tipos da classe II de híbridos a base de silício segue a Figura 9. (BENVENUTTI et al., 2009)

Figura 9 – Representação ilustrativa dos dois grupos da classe II de híbridos. O grupo (a) representa os de forma pendente e o (b) representa os de forma de ponte.



Fonte: Adaptado de (BENVENUTTI et al., 2009)

3.2.1.1 Silsesquioxanos

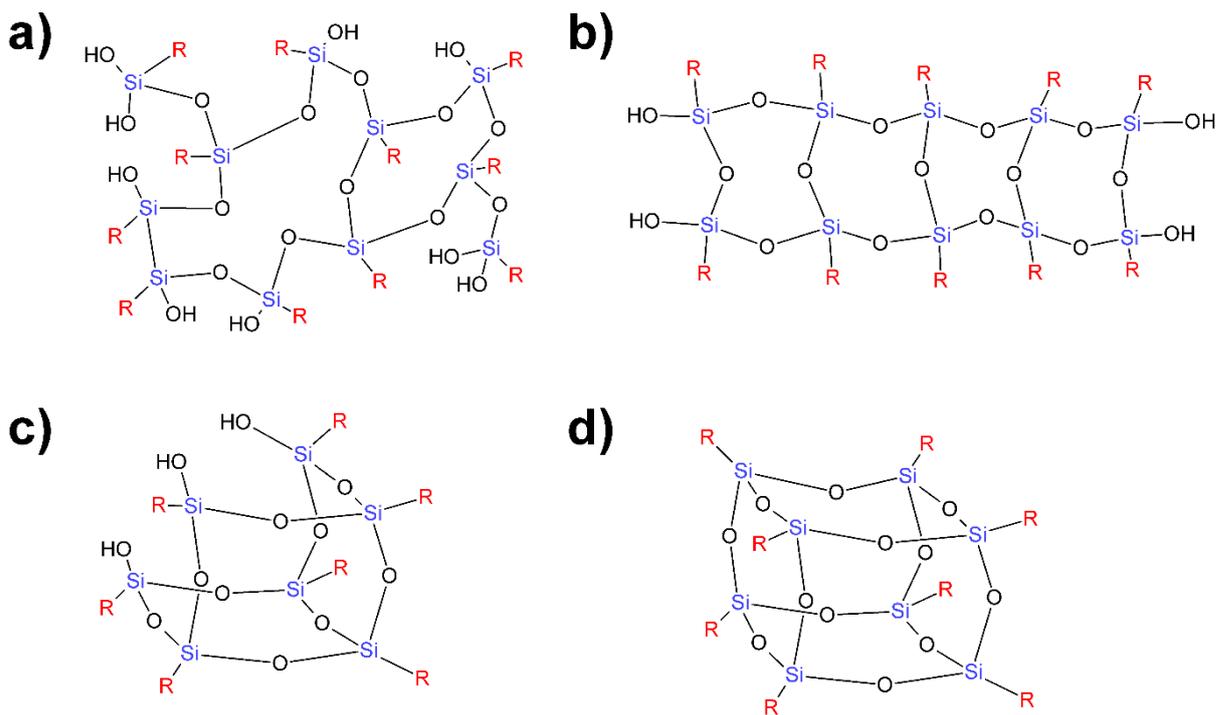
Um grupo de destaque nos híbridos a base de siloxano são os silsesquioxanos. Este material, como já descrito, tem três ligações com oxigênio e uma ramificação orgânica. Este siloxano forma normalmente uma rede reticulada ideal para revestimentos. (BENVENUTTI et al., 2009)

As propriedades dos filmes a base de silsesquioxano dependem fortemente da ramificação orgânica e do processo de formação da rede. A concentração de catalizador, o

tipo de solvente, temperatura e até a temperatura do processo são alguns exemplos de parâmetros de processo que influenciam as propriedades da rede (RO; SOLES, 2011).

As estruturas formadas após a reticulação podem ser aleatórias (Figura 10-a), tipo *ladders* (Figura 10-b), *cage* parcial (Figura 10-c) e *cage* perfeito (Figura 10-d), contudo a mistura entre as estruturas são normais, pois são produzidas simultaneamente. O que leva a rede a ficar mais fechada (*cage* perfeito) ou aberta (aleatória) são as reações intra ou intermolecular durante as reações de hidrólise e condensação. Quanto mais reações intramoleculares, mais fechada fica a rede. Outro fator crítico nessa competição de estruturas é a ramificação orgânica. Quanto maior for a ramificação, como grupos de propil e isobutil, a tendência é ocorrer mais reações intramoleculares, levando à estruturas mais fechadas (RO; SOLES, 2011). Outros parâmetros que também modificam a estrutura são o tipo de catalizador, a temperatura, a concentração e o tempo, porém de forma não trivial.

Figura 10 – Formas possíveis da rede silsesquioxana: aleatórias (a), *ladders* (b), *cage* parcial (c) e *cage* perfeito (d)



Fonte: Adaptado de (RO; SOLES, 2011)

De forma geral, os pesquisadores tem o interesse de minimizar a quantidade de estruturas em forma de *cage*. Como mostra a Figura 10-d, essa estrutura se torna não reativa e, por não ter conexão, ela se isola da matriz de reticulação. As estruturas ficam tão separadas da matriz que em processos de aquecimento de até temperaturas de 400°C para vitrificação, essas estruturas sublimam ou evaporam deixando poros na superfície. Outra técnica usada para

diminuir a quantidade de *cage* é a mistura de outro silano com ramificações menores. (RO; SOLES, 2011)

3.2.2 Filmes compósitos

Para obter melhores propriedades em filmes híbridos é comum a utilização de partículas. A partícula como reforço da matriz precisa obedecer duas questões importantes: ter uma dispersão homogênea na matriz e ter uma forte ligação entre matriz e partícula (YANG et al., 2009)

A oxidação do grafeno tem um papel interessante no uso do óxido de grafeno como partícula em filmes híbridos. Além de melhorar a dispersabilidade da partícula na matriz, o óxido de grafeno pode agora realizar ligações covalentes com a matriz (YANG et al., 2009). Segundo a revisão do Kuila, pequenas quantidades de partículas de grafeno são o suficiente para elevar as propriedades mecânicas (KUILA et al., 2012).

O tipo, a quantidade e a distribuição dos grupos funcionais no óxido de grafeno influenciam na dispersabilidade da partícula no filme híbrido. Grupos funcionais como hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila são hidrofílicos e são facilmente dispersos em água, contudo em solventes não aquosos a dispersão não é favorecida (KUILA et al., 2012; PAREDES et al., 2008; YANG et al., 2009).

Há algumas melhoras no processo que podem acarretar na melhora no desempenho dos filmes. Embora já tenha sido demonstrado por outros autores que os silanos e/ou filmes híbridos são relativamente eficientes para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão, a eficiência da proteção de um filme barreira sem fissuras depende de alguns parâmetros tais como:

1. Estrutura específica dos silano, ou seja, silanos com diferentes funcionalidades propiciam diferentes graus de proteção ao substrato (VAN SCHAFTINGHEN et al., 2004).
2. Condições de processamento – pH da solução de silano, concentração de silano na solução e tempo de hidrólise (VAN OOIJ, 1999).
3. Condições de preparações do substrato (ZHU, 2005).
4. Tempo e temperatura de cura (FRANQUET et al., 2001).
5. Dupla camada (RAHIMI; MOZAFFARINIA; HOJJATI NAJAFABADI, 2013).
6. Ligação silano/tinta (IRIBARREN-MATEOS et al., 2015)

3.2.3 Processo sol-gel

O processo sol-gel pode ser facilmente entendido por toda rota de síntese de materiais onde ocorra a transição de um *sol* para um *gel*. Sendo o *sol* uma dispersão estável com partículas de 1 a 100 nm na forma fluida. Por outro lado, o *gel* é uma estrutura rígida que imobiliza fases líquidas (gel polimérico) ou partículas coloidais (gel coloidal). Existem dois tipos de sol-gel, depende do precursor inorgânico que podem ser à base de sais como cloretos, nitratos entre outros, e à base de alcóxidos. Atualmente os sol-géis a base de alcóxidos aparecem como sendo mais versáteis, e será o tipo usado nesse trabalho. (ALFAYA; KUBOTA, 2002; BRINKER, 1990; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995; JOSÉ; PRADO, 2005)

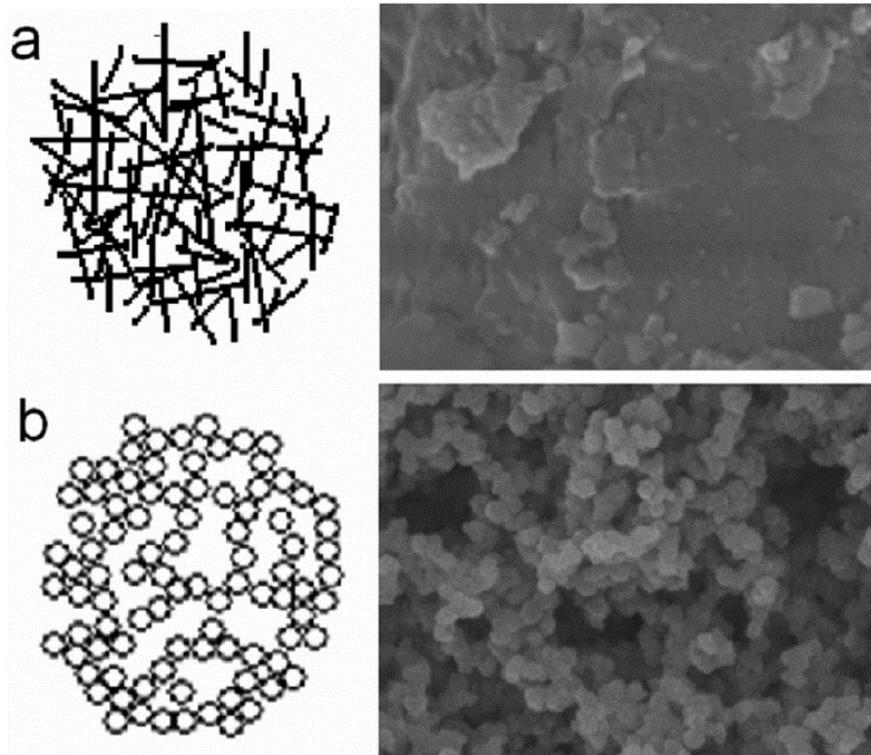
Esta técnica é amplamente utilizada para sínteses de materiais inorgânicos ou híbridos. Há muitas vantagens em utilizar esse processo, como simplicidade e controle estequiométrico, viabilidade econômica e, além disso, o processo pode ocorrer em temperaturas baixas e sobre pressão normal. (BENVENUTTI et al., 2009)

Para a síntese do sol-gel convencional as reações envolvidas são de hidrólise do precursor e condensação (BRINKER, 1990). Além dessas reações, há casos em que são utilizados aditivos com o intuito de melhorar o controle do processo ou obter propriedades melhores, como controladores de secagem e DCCA, que possibilitam a obtenção de filmes livres de trinca (JOSÉ; PRADO, 2005).

O uso de catalisadores na reação de síntese do sol-gel também é comum, pois as reações são bastante lentas. Estes catalisadores podem ser de características ácida ou básica (BENVENUTTI et al., 2009). Os catalisadores de caráter ácido favorecem a reação eletrofílica e assim favorecem a reação de condensação tornando a matriz rígida com cadeias mais longas com poucas ramificações. A consequência desse processo é uma matriz compacta com baixo volume de poros e de tamanho pequeno (menor que 2 nm), propriedades apreciadas em filmes de barreira. Já o caso do catalisador básico ocorre o contrário, sendo processada através de uma substituição nucleofílica, portanto a reação de hidrólise é mais rápida que a de condensação. Isso acarreta em cadeias mais ramificadas. Por consequência, a matriz será porosa e de tamanho entre 2 e 50nm, propriedades apreciadas em filmes de pré-tratamento (BENVENUTTI et al., 2009). Em alguns casos, o uso de catalisadores de caráter ácido ou básico é impossibilitado devido a problemas com o substrato, o qual o sol-gel pode recobrir (JOSÉ; PRADO, 2005). Outro catalizador bastante empregado é o ânion fluoreto que pode ser usado tanto em meio ácido como básico. Esse íon que tem sua influência pouco conhecida, agindo provavelmente a partir de um ataque nucleofílico ao silício. O reagente

normalmente utilizado é o HF, pois na forma de sais, como NaF, o cátion metálico interage eletrostaticamente com os grupos alcóxidos, dificultando o processo de condensação. A Figura 11 mostra a diferença morfológica dos híbridos produzidos a partir de catalisadores ácidos e básicos. (BENVENUTTI et al., 2009)

Figura 11 – As imagens de microscopia eletrônica de varredura (com elevada ampliação) ilustram a síntese de híbridos à base de sílica em meio ácido (a) e básico(b).



Fonte: (BENVENUTTI et al., 2009)

O sol-gel também tem seu lado ruim. Os principais fatores que se pode citar são o alto custo de alguns precursores, o tempo de processamento para algumas reações e a reprodutividade, devido à falta de controle do processo. (BENVENUTTI et al., 2009; FARIAS, 2010)

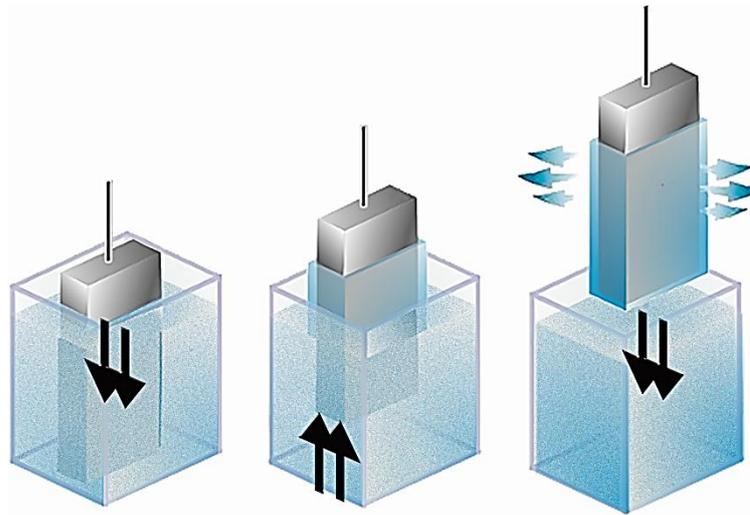
Devido à grande versatilidade do processo sol-gel na síntese de materiais, estes produtos podem ser utilizados em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de revestimentos (KUNST et al., 2012, 2013b), filmes (SALAZAR-BANDA et al., 2009), membranas (SFORÇA; YOSHIDA; NUNES, 1999), células a combustível (QUA; LIA; IVEYB, 2004) entre outros.

3.2.4 Dip-coating

Existem diversas maneiras para revestir um material. Para filmes híbridos comumente são usados *dip-coating* ou *spin-coating*. A técnica de *dip-coating* tem vantagem pela

simplicidade, pelo baixo custo e fácil aplicação nas três dimensões. Esse processo consiste no mergulho da peça em um recipiente com a solução híbrida, controlando rigidamente diversos parâmetros como velocidade de entrada/saída, tempo de permanência, temperatura e humidade. No processo de retirada da peça, a suspensão híbrida é arrastada com a peça e começa o processo de secagem, o que leva à formação de uma camada de gel. Quando a peça com o filme é aquecida no forno, o filme seca e uma camada sólida é formada. Esse processo pode ser melhor entendido na Figura 12.

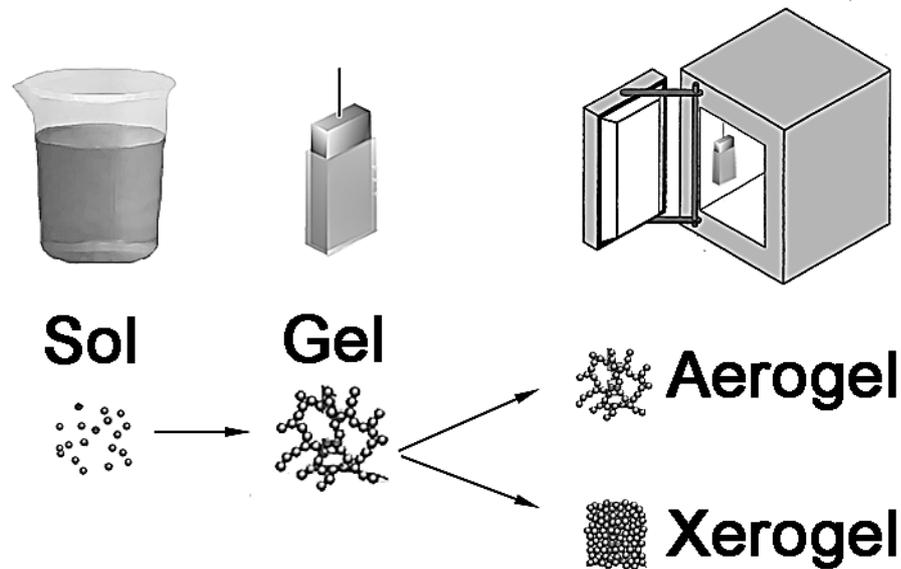
Figura 12 – Fluxograma do processo de *dip-coating* do sol com partículas de GO. A primeira figura ilustra a entrada da amostra no sol, a segunda imagem ilustra a remoção e por fim na terceira imagem ilustra a secagem da amostra com uma possível reentrada no sol.



Fonte: Adaptada de (SANHUEZA, 2000)

Após o processo de *dip-coating* pode haver outras reações em paralelo como condensação, precipitação, dissolução dos monômeros e transformação de fase. Essas reações podem levar à diminuição do volume do filme chamado de sinérese. Isso acontece, pois ao sair do banho, a formação de ligações e a atração entre partículas induz a contração da rede. Em condições normais de temperatura e pressão, a diminuição do volume pode chegar a 5 a 10 vezes o volume comparando o gel molhado ao gel seco, também chamado xerogel, como mostra a Figura 13 (ARKLES, 2001). Contudo, se a secagem for feita em um estado supercrítico numa autoclave, esses fenômenos podem ser reduzidos diminuindo assim a diminuição do volume. Neste caso o filme seco formado é chamado aerogel como mostra a Figura 13. (SARMENTO, 2005)

Figura 13 – Cura do sol-gel após o processo de *dip-coating*.



A fim de avaliar o filme obtido sobre a superfície do alumínio, este trabalho propôs avaliar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas deste revestimento. Como o trabalho trata de corrosão e tribologia segue nas próximas sessões uma breve introdução a esses temas.

3.2.5 Corrosão

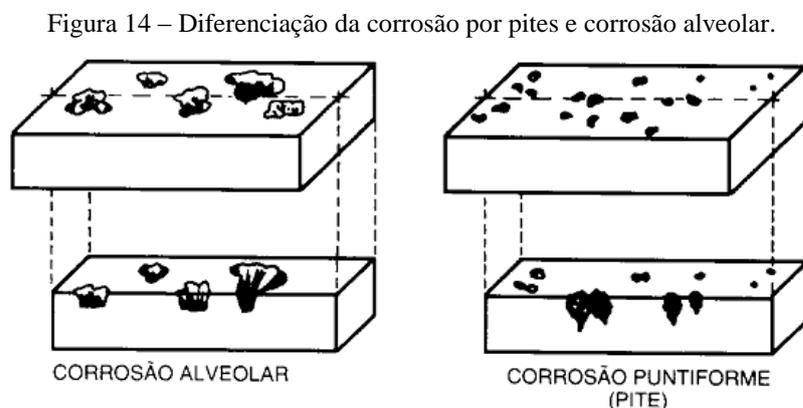
Este tema é relativamente novo no campo da ciência com menos de 200 anos. Contudo estima-se que o custo anual decorrente da corrosão é de 3% do PIB mundial. Dificilmente esses custos serão totalmente eliminados, porém estudos indicam que é possível economizar até 30% do dinheiro gasto pela degradação pela corrosão aplicando conhecimentos básicos dessa área. (MANIVASAGAM et al., 2009)

Os fatores que influenciam a corrosão são diversos. Pode-se dividir em basicamente três áreas: eletrodo, conexão iônica e conexão eletrônica. O eletrodo tem fatores que influenciam a corrosão como rugosidade, diferenças de composição química, geometria da peça entre outros. A conexão iônica é normalmente feita pelo ambiente, ou seja, no fluido onde o eletrodo se encontra. Neste caso, os fatores que influenciam a corrosão são pH, temperatura, velocidade do fluido, variações seco/úmido, concentração de certos íons, entre outros (GENTIL, 1996). Por fim a conexão eletrônica está relacionada com o fluxo de elétrons e nessa área pouco se pode fazer para evitar o processo corrosivo.

Há diversas maneiras de ocorrer corrosão nas ligas de alumínio, as principais são:

Corrosão por pites é tipo de corrosão mais comum nas ligas de alumínio. Isso ocorre porque o alumínio é um dos metais que cria uma película de óxido protetor de alguns nanômetros em condições normais de temperatura e pressão. Esse fenômeno se chama passivação e ocorre nos metais os quais criam um óxido com determinadas propriedades como boa adesão ao metal base, óxido com volume maior que o metal base consumido, óxido compacto e insolúvel. A corrosão ocorre quando essa camada é desfeita por algum motivo como a presença de inclusões ou precipitados. No caso de ligas de alumínio, por exemplo, a presença de Cu e Mg em precipitados, ou seja, fora da solução sólida acarreta na diminuição do potencial de pite. Ela tem característica de ser pontual e com pouca perda de massa no contexto da peça inteira, porém no local da degradação a corrosão é profunda e cria um concentrador de tensão prejudicial na superfície. Uma característica importante para essa corrosão é a existência de uma faixa de temperatura favorável à ocorrência de pitting. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

Corrosão alveolar é outro tipo de corrosão localizada, porém este tipo de corrosão produz sulcos semelhantes a alvéolos. Esse fato o diferencia da corrosão por pite como demonstra a Figura 14. Alguns autores usam o termo pite arredondado, pites anguloso ou puntiforme. (GENTIL, 1996)



Fonte: Adaptada de (GENTIL, 1996)

Corrosão uniforme é um tipo de corrosão relativamente raro em ligas de alumínio. Para ocorrer esse modo de corrosão é necessário que o meio onde o alumínio se encontre tenha a capacidade de dissolver a película passiva. Este fato pode ocorrer em meios com alto nível de determinados íons como Cl^- e F^- ou ainda meios com baixo poder de oxidação. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

Corrosão galvânica é o tipo de corrosão que ocorre quando há uma ligação eletrônica e iônica com outro metal. Caso esteja conectado a metais mais nobres, há duas possibilidades: que esteja na condição passiva do alumínio, e não ocorrerá corrosão significativa, ou que

esteja na região ativa ou passiva apenas marginalmente, e trará sérios problemas com corrosão. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

Corrosão por fresta é um tipo de corrosão que depende somente do formato da peça. Peças com fendas oferecem locais onde o acesso ao oxigênio é restringido. Esse fato implica em dois fatores favoráveis à corrosão por fresta no alumínio: a falta de oxigênio limita a capacidade do filme passivo de se regenerar caso ele seja desfeito e a diferença de concentração de oxigênio dentro e fora da fenda cria uma pilha por concentração nesse local. Do mesmo modo que a corrosão por pite, há uma faixa de temperatura o qual o processo de corrosão por fresta se torna mais efetiva e perigosa. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

Outro tipo de corrosão importante para ligas de alumínio é a erosão. Esse tipo de corrosão ocorre pela combinação de um material abrasivo com a amostra. Se o abrasivo for capaz de desfazer o óxido protetor, a corrosão ocorrerá de forma rápida no local da abrasão. (ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1987)

Para evitar a corrosão há diversas técnicas empregadas como modificação do processo, modificação do meio, modificação do metal e uso de revestimentos protetores. (GENTIL, 1996)

Modificação do processo tem relação com a geometria e estrutura da peça. Pequenas mudanças no projeto podem acarretar em mudanças significativas para a resistência a corrosão. Um exemplo de mudança do processo é em tubulações metálicas, o aumento da velocidade do fluxo pode diminuir a corrosão interna por pitting, porém pode aumentar a erosão caso a solução carregue algum material abrasivo ou esteja em fluxo turbulento.

Modificação do meio corrosivo é uma solução às vezes impossível de se aplicar. As soluções mais comuns para essa maneira de evitar a corrosão são a desaeração da água, a mudança do pH, a purificação do meio, a diminuição da umidade, a adição de inibidores de corrosão e etc.

Modificação do metal é uma solução que em alguns casos pode ser muito onerosa dependendo do projeto. A troca por matérias com maior pureza, com adição de elemento de liga ou ainda com determinado tratamento térmico são fatores que podem influenciar muito a resistência à corrosão.

Revestimentos protetores pode ser uma solução barata para solucionar o problema de corrosão. Esse modo de aumentar a resistência à corrosão tem como princípio isolar o metal do meio corrosivo através de uma barreira física. Esses revestimentos podem ser orgânicos, inorgânicos, metálicos, híbridos, compósitos ou ainda produtos da reação com o meio.

3.2.5.1 Corrosão em ligas de alumínio 2024-T3

Os elementos de liga são geralmente adicionados às ligas de alumínio para alcançar alguns objetivos como controlar o tamanho de grão, aumentar a soldabilidade, aumentar a resistência a corrosão e aumento da resistência mecânica. Os elementos de liga mais usuais são Cu, Mg, Si, Mn e Zn. (BUCHHEIT, 1997)

No caso das ligas de alumínio 2024-T3, o elemento de liga mais importante é o Cu. Esse elemento produz aumento na resistência mecânica importante para indústria da aviação, pois consegue assim diminuir o peso da aeronave. Contudo, o Cu na forma de precipitados é danoso à resistência a corrosão, pois cria sítios com atividade eletroquímica diferente da matriz viabilizando a corrosão localizada. O Cu forma intermetálicos do tipo Al-Cu-Mg (fase-S) que inicialmente são anódicos, mas com o passar do tempo e a dissolução do Al e Mg a região se torna catódica em relação a matriz. (BUCHHEIT, 1997; QUEIROZ, 2008)

Este trabalho visa à obtenção de revestimentos protetores compósitos, com o intuito de reduzir a corrosão e aumentar a resistência ao desgaste das ligas de alumínio AA 2024-T3.

3.2.6 Tribologia

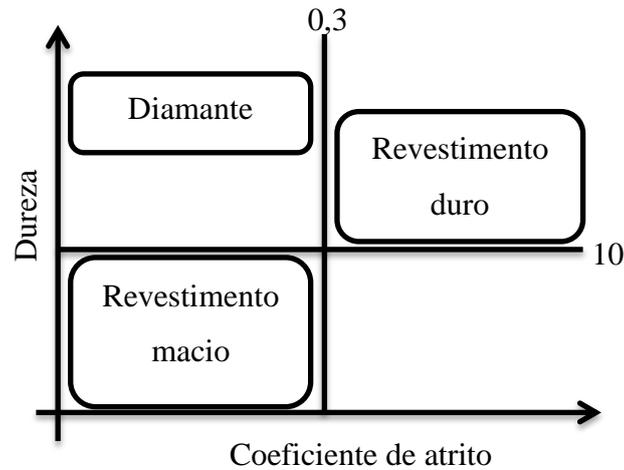
A tribologia é a ciência que observa os fenômenos existentes no contato entre superfícies em movimento relativo. Uma ciência muito complexa que mescla conhecimentos de física, de química e dos materiais que constituem as superfícies. (WINER, 1990)

Frequentemente são utilizados revestimentos para melhorar as propriedades tribológicas de substratos metálicos. Os revestimentos tradicionais podem ser divididos em dois grandes grupos os *soft coating* (revestimento macio) e os *hard coatings* (revestimentos duros). São denominados revestimentos macios àqueles que têm boas propriedades lubrificantes e baixo coeficiente de atrito. Já os revestimentos duros são aqueles que têm alta durabilidade e boa proteção contra o desgaste.

Exemplos de revestimentos macios são polímeros, metais moles (por exemplo, o chumbo, o índio, prata e ouro) ou sólidos lamelares (por exemplo, grafita, MoS₂), que são facilmente cortados. Os cerâmicos duros como nitretos, carbonetos, boretos ou óxidos são considerados revestimentos duros.

As propriedades dos dois tipos de revestimento não são excludentes, porém somente raros revestimentos têm as duas propriedades, é o caso do diamante (Figura 15). (DONNET; ERDEMIR, 2008)

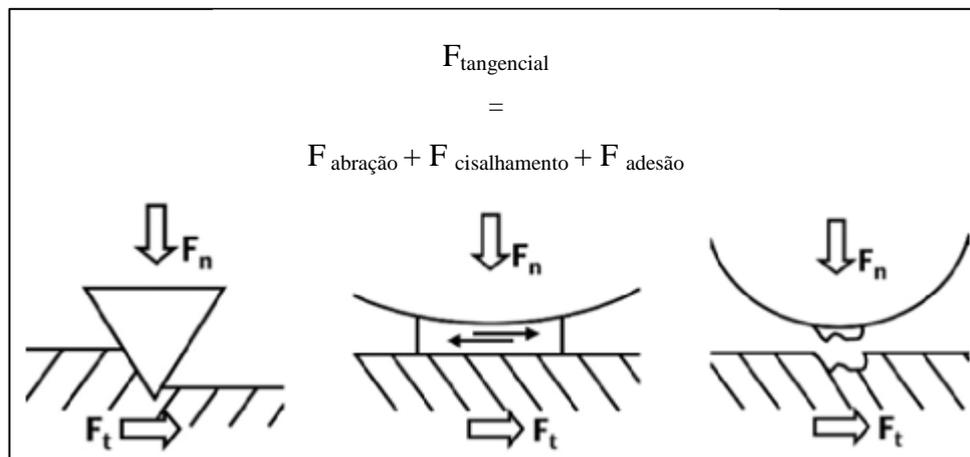
Figura 15 – Gráfico da dureza dos revestimentos.



Fonte: Adaptado de (DONNET; ERDEMIR, 2008)

As forças de atuação em um contato com movimento relativo são de abrasão, cisalhamento e adesão. A Figura 16 apresenta um modelo para cada tipo de força de contato num processo tribológico.

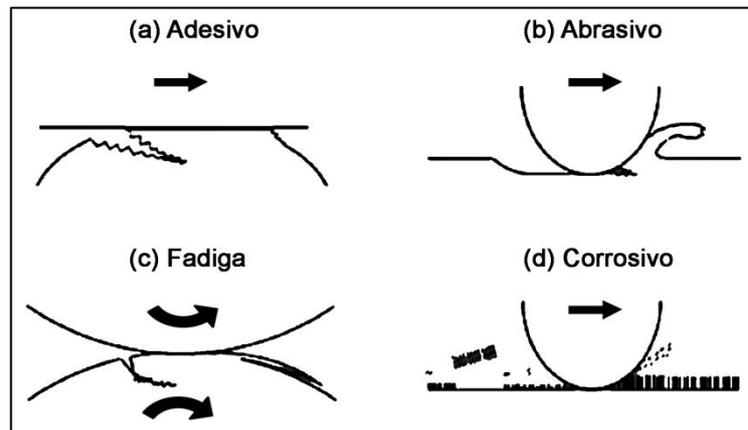
Figura 16 – Decomposição da força tangencial



Fonte: Adaptado de (DONNET; ERDEMIR, 2008)

Para o estudo da tribologia, utilizam-se, tradicionalmente, quatro tipos de modelo de desgaste. A Figura 17 representa esquematicamente os quatro tipos típicos de desgaste.

Figura 17 – Tipos de desgaste.



Fonte: Adaptado de(RADI et al., 2007).

O desgaste adesivo é o resultado do contato entre duas superfícies com alto grau de coeficiente de atrito. O resultado dessa adesão entre os corpos é a deformação plástica podendo chegar à ruptura da superfície. (RADI et al., 2007; SCHMITZHAUS; MALFATTI; FALCADE, 2011)

O desgaste abrasivo é decorrente ao deslizamento de um corpo com maior dureza na superfície do material. Ao ocorrer o deslizamento, a peça é riscada. Esses riscos na superfície são bons concentradores de tensão o que pode ocasionar a nucleação de trinca na peça ou revestimento. Durante o desgaste há uma remoção de material da superfície e isso é função direta do formato e da dureza dos dois corpos em contato.

O desgaste por fadiga ocorre com o contato entre duas superfícies de forma cíclica com uma determinada tensão entre as superfícies. Essa tensão não pode ultrapassar a tensão de escoamento, porém ao longo do tempo a repetição de vários ciclos ocasiona o fenômeno de fadiga. (RADI et al., 2007; SCHMITZHAUS; MALFATTI; FALCADE, 2011)

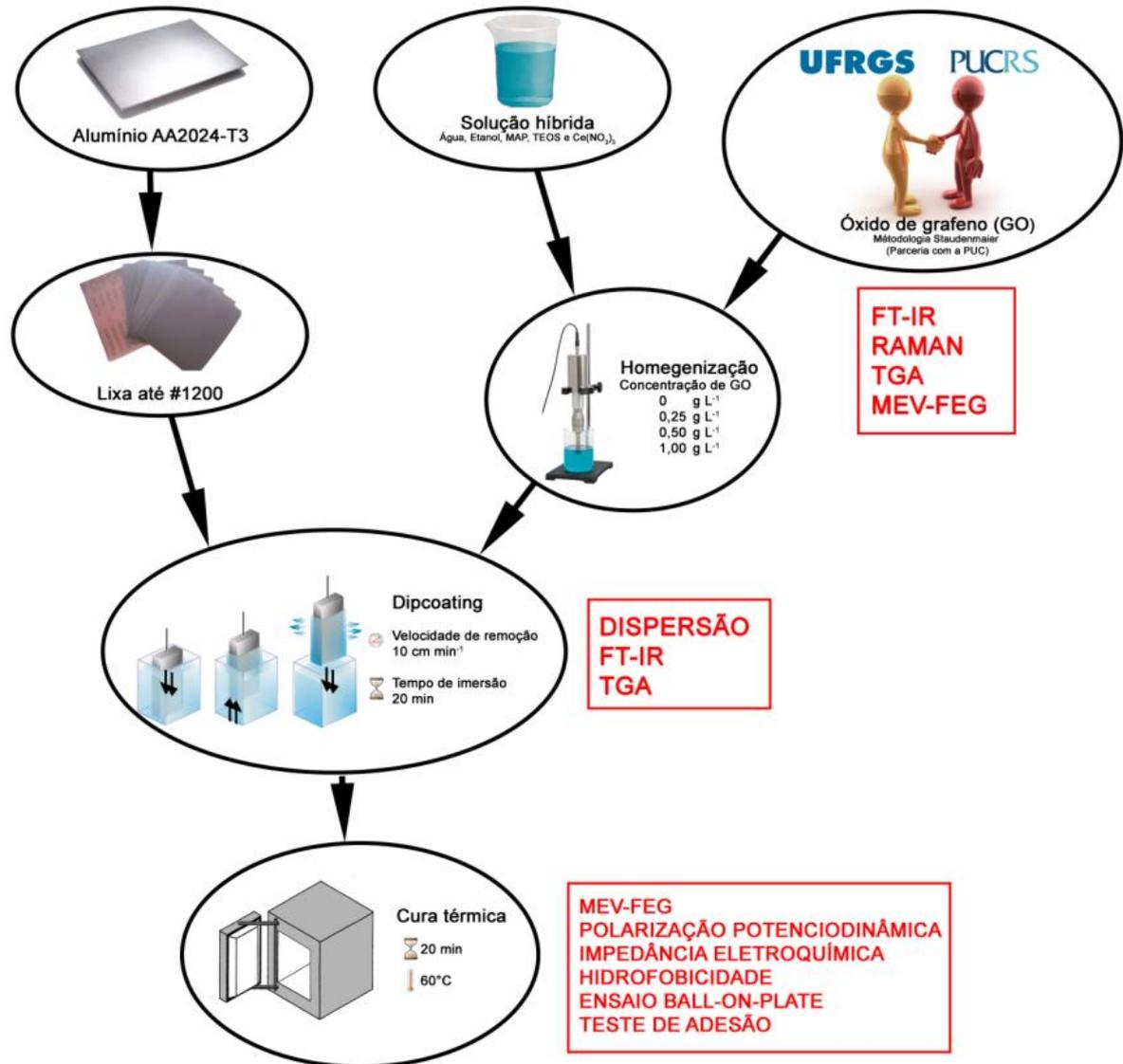
Por último, o desgaste corrosivo acontece em meios corrosivos e o contato entre duas superfícies. O contato entre as superfícies nesse meio corrosivo tem um efeito sinérgico acarretando em uma corrosão mais acelerada que a soma individual dos dois efeitos (corrosão e contato). As reações que ocorrem nesse ambiente são chamadas triboquímicas. (RADI et al., 2007; SCHMITZHAUS; MALFATTI; FALCADE, 2011)

Um dos objetivos da aplicação de revestimentos é tornar o substrato mais resistente ao desgaste. Os fatores que influenciam na proteção são: espessura, rugosidade do substrato e relação dureza do substrato e revestimento (BHUSHAN, 2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho seguiu o planejamento mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma do trabalho



4.1 Óxido de grafeno

A obtenção do óxido de grafeno foi realizada a partir de uma parceria com a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS). O procedimento utilizado foi desenvolvido com base na metodologia criada por Staudenmaier (BASSO et al., 2014).

4.1.1 Oxidação da grafita

A técnica escolhida para oxidação da grafita foi de Staudenmaier modificado (STAUDENMAIER, 1898). Para o preparo dessa técnica foi utilizado ácido sulfúrico (H₂SO₄) da Fmaia com 98% de pureza, ácido nítrico (HNO₃) da Merck com 65% de pureza, clorato de

potássio (KClO_3) da Vetec Química Fina Ltda. com 99% de pureza e a grafita da marca Micrograf HC11 da Nacional de Grafite Ltda com d_{50} (tamanho mediano de partícula) igual a 11 μm .

Uma mistura de H_2SO_4 e HNO_3 foi agitada mecanicamente por 1 h, adicionou-se a grafita e manteve-se essa mistura por 20 min. Após, adicionou-se o KClO_3 e prosseguiu-se com agitação mecânica por 24 h. No término do processo, o produto foi lavado com HCl 10% para a remoção de quaisquer sais remanescente. Então o óxido de grafita foi mantido dentro de uma membrana de diálise em água até chegar a pH próximo a 6. Depois, a solução de óxido de grafita foi posta na estufa para secar a 100 °C por 3 h.

As amostras de óxido de grafita ainda não podem ser chamadas de óxido de grafeno, pois não houve ainda o processo de separação das lamínas de óxido de grafeno. Em cada partícula de óxido de grafita há diversas partículas de óxido de grafeno ligados por forças de *van der Waals*. Neste trabalho a formação do óxido de grafeno só ocorre no processo de formação do sol compósito no próximo tópico.

4.1.2 Caracterização

A amostra de óxido de grafita foi analisada quanto a ligações químicas e quanto à morfologia. Para avaliar as ligações químicas, as amostras foram utilizadas com técnicas combinadas de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), FT-Raman e análise termogravimétrica. A espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada no equipamento da marca Varian-FTIR (640-IR) com 32 varreduras de acumulação e 4 cm^{-1} de resolução em uma pastilha de KBr com diluição de aproximadamente 1% de amostra com dimensões de 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. A análise Raman foi realizada no equipamento da marca Jobin Yvon-IH320 com detector CCD (charged coupled device) resfriado a nitrogênio líquido, utilizando laser HeNe (632,8 nm) e tempo de aquisição de 20 s. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento da marca Shimadzu TGA-50 com taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 800 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de N_2 .

Para a análise da morfologia, foram utilizadas técnicas de microscópio de varredura de alta resolução (FEG-MEV) da PUC-RS da marca FEI-Inspect F50.

4.2 Filmes híbridos compósitos sobre o substrato

4.2.1 Elaboração do substrato

O substrato utilizado foi uma chapa de liga de alumínio 2024-T3 de 20 mm × 40mm × 0,8 mm. A composição química dessa liga de alumínio está descrita na Tabela 1 (BAUCCIO, 1993). Esta liga é denominada T3, pois passa pelo processo de solubilização seguida de envelhecimento em temperatura ambiente. As amostras foram todas lixadas em lixa de SiC de #320, #400, #600 e #1200, utilizando-se detergente neutro para auxiliar na lubrificação durante o processo. Após esse processo, as amostras foram limpas com água deionizada em ultrassom por 5 min três vezes. Para remoção de qualquer gordura ou óleo, as amostras foram limpas com acetona em algodão. Antes da armazenagem, as amostras foram esfregadas com algodão e etanol da Synth com pureza P.A. como pré-tratamento superficial.

Tabela 1 – Composição química da liga de alumínio 2024

Elemento	%
Si	Max. 0,5
Fe	Max. 0,5
Cu	3,8 – 4,9
Mn	0,3 – 0,9
Mg	1,2 – 1,8
Cr	0,1
Zn	Max. 0,25
Ti	Max. 0,15
Outros elementos	Cada: Max. 0,05 Total: Max. 0,15

4.2.2 Elaboração do sol-gel

Os materiais utilizados para o sol-gel foram tetraetoxissilano (TEOS) da Sigma-Aldrich com 98% de pureza, 3-trimetoxissilil-propil-metacrilato (MAP) da Sigma-Aldrich com 98% de pureza, nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) da Merck com 98,5% de pureza, etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) da Synth com pureza P.A., água deionizada e óxido de grafita.

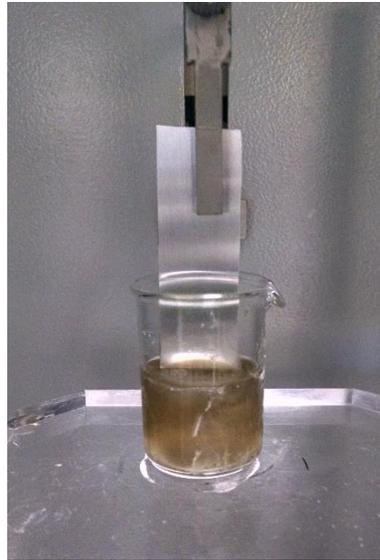
O processo de formação do sol-gel consiste em combinar 4,2315 g de TEOS com 0,6365 g de MAP em um Becker. Em seguida, adicionar lentamente com agitador mecânico 0,0860 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 9,4608 g de etanol e 2,8705 g de água deionizada. Ao chegar nessa etapa, todas as amostras são iguais. Após 24 h de hidrolisação, foram adicionadas diferentes concentrações de óxido de grafita ao sol-gel para avaliar a influência do óxido de grafeno. As amostras Si-1, Si-2, Si-3 e Si-u correspondem aos filmes obtidos a partir do sol com as respectivas concentrações de óxido de grafeno: 1 g.L⁻¹, 0,5 g.L⁻¹, 0,25 g.L⁻¹ e 0 g.L⁻¹. A suspensão foi mantida por 2 h com agitação magnética e depois mais 4 h no ultrassom, a fim de dispersar o óxido de grafita até chegar ao óxido de grafeno.

Após a hidrólise, não houve variação significativa nos valores de pH, obtendo-se valores de pH 2,5-2,7 na temperatura de 22 °C.

4.2.3 Processo de deposição e cura

A aplicação das soluções foi realizada pelo processo de *dip-coating*, como mostra a Figura 19, com velocidade de entrada e retirada de 10 cm.min⁻¹. O tempo de permanência do substrato no sol foi de 10 min. Os filmes compósitos foram curados por tratamento térmico na temperatura de cura de 60 °C por 20 min. Esses parâmetros foram otimizados em trabalhos anteriores do grupo LAPEC (KUNST et al., 2013a, 2013c, 2013d).

Figura 19 – Foto do processo de *dip-coating* usado no LAPEC



4.2.4 Caracterização

Para melhor entendimento do trabalho as amostras foram nomeadas conforme descrito na Tabela 2. As amostras do sol com as diferentes concentrações de óxido de grafeno foram nomeadas de Si-X, sendo o X uma variável que depende da concentração. A nomenclatura utilizada para descrever as amostras sem GO foi “u”. Já para as amostras com incorporação de óxido de grafeno seguiu uma numeração de 1 a 3, sendo a 1 a maior concentração e a 3 a menor. As amostras que tiveram o filme formando sobre a liga de alumínio foram nomeadas com o prefixo Al- seguido da nomenclatura do sol utilizado sobre a liga de alumínio.

Tabela 2 – Nomenclatura utilizada para as amostras.

Concentração de óxido de grafeno	Filme	Filme sobre a amostra
1,00 g.L ⁻¹	Si-1	Al-Si-1
0,50 g.L ⁻¹	Si-2	Al-Si-2
0,25 g.L ⁻¹	Si-3	Al-Si-3
Sem adição de óxido de grafeno	Si-u	Al-Si-u

As amostras de sol com e sem incorporação de GO foram analisadas quanto às ligações químicas. Para essas análises foram utilizadas a técnica de espectrometria de

infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) utilizando os equipamentos da Bruker Vertex 80v e Bruker alpha com pastilha de KBr, 64 acumulações e análise termogravimétrica (TGA) com equipamento Shimadzu TGA-50 com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de N_2 . A partir desse método foi possível avaliar o desempenho do banho de sol que se manteve sem alterações. A avaliação da velocidade de sedimentação do GO na solução híbrida foi realizada por avaliação visual conforme o tempo. Para captura das imagens utilizou-se a câmera de 10 Mp do smartphone Moto X (XT1058) da Motorola em tempos espaçados com a função HDR ligada. A fim de permitir a passagem da luz entre as partículas, o sol foi despejado após homogeneização em ultrassom em um tubo de ensaio de 2 cm de diâmetro.

As amostras de filme híbrido com e sem incorporação de GO sobre a liga de alumínio AA2024-T3 foram analisadas quanto à morfologia, às propriedades eletroquímicas e tribológicas.

Para a análise da morfologia das amostras com revestimentos foi utilizada a técnica de microscopia de varredura de alta resolução (FEG-MEV) da PUC-RS da marca FEI-Inspect F50 e microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Universidade FEEVALE do modelo 6510LV da marca JEOL, utilizando uma voltagem de 20 kV nos dois microscópios. O objetivo dessas análises foi caracterizar as amostras quanto: homogeneidade, porosidade e dispersão do GO.

As análises eletroquímicas de monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica foram realizadas no potenciostato da marca AUTOLAB - PGSTAT30 utilizando uma célula de três eletrodos, tendo platina como contra-eletrodo e calomelano saturado como eletrodo de referência com uso do capilar de Luggin. O potencial de circuito aberto (OCP) foi monitorado por 1 h e as amostras foram polarizadas de -200 mV (vs OCP) até 600 mV (vs OCP) com velocidade de varredura de $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O eletrólito utilizado foi uma solução de $0,05\text{ M}$ de NaCl. Esta solução foi utilizada, pois o Cl^- é um dos íons que ataca a camada passiva do Al, sendo utilizada de maneira diluída para identificar os fenômenos ocorridos na impedância (KUNST et al., 2014).

Para estudos de deterioração e processos corrosivos nos sistemas metal/revestimento foi utilizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Este método é não destrutivo, e fornece vários parâmetros do sistema como a capacitância e a resistência do filme. Além disso, pode obter informações sobre os processos de difusão e transferência de carga que estejam ocorrendo na interface metal/revestimento (PACHECO, 2007).

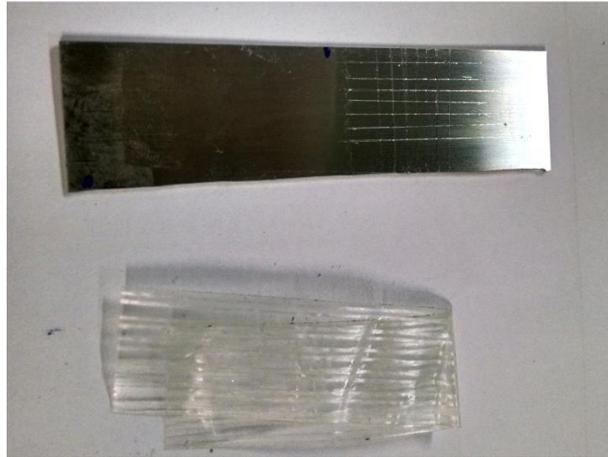
Para a investigação das medidas de impedância eletroquímica foi utilizado o equipamento AUTOLAB - PGSTAT30. As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV e varredura de 100 kHz a 10 mHz. As análises foram realizadas no eletrólito de NaCl 0,05 M sendo a área exposta de eletrodo de 0,626 cm². As amostras foram monitorados durante 96 h de imersão.

A análise do comportamento tribológico das amostras estudados foi executada por meio de desgaste abrasivo a seco no tribômetro (CETR) com experimento do tipo *ball-on-plate*, de acordo com os seguintes parâmetros: trilha de 2 mm; 2 Hz; força de 1,5 N e esfera de alumina de diâmetro igual a 4,36 mm o que corresponde a uma tensão máxima de Hertz é de 135 MPa.

Para avaliar a hidrofobicidade foi utilizado o teste de molhabilidade. O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens. A solução utilizada para gota foi água deionizada. Além dos filmes, o GO também foi avaliado. Para o GO, uma pequena partícula foi esticada sobre um adesivo de fase dupla a fim de manter a partícula mais reta possível e assim o ensaio foi realizado como os demais.

Por fim, para avaliar a aderência do filme no substrato foi utilizada a norma NBR11003 com 7 linhas de ranhura em cada sentido. A Figura 20 exhibe uma das amostras sendo testada.

Figura 20 – Teste de adesão pela norma NBR 11003.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Óxido de grafeno

Os resultados da grafita e do óxido de grafita foram organizados conforme a ordem: análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura alta resolução (FEG-MEV).

5.1.1 FT-IR

A análise de FTIR ajuda a verificar se a oxidação da grafita foi bem sucedida. Comparando a caracterização por infravermelho das amostras de grafita e de óxido de grafita confirma-se a oxidação da grafita conforme mostra a Figura 21. Para avaliação desse gráfico são necessários de padrões da literatura. A Tabela 3 foi feita para melhor explicar cada pico. Os resultados mostraram-se condizentes com a literatura mostrando que o processo de oxidação realmente cria os grupos funcionais esperados nas lâminas de grafeno.

Figura 21 - Espectro infravermelho da grafita e do óxido de grafita em transmitância.

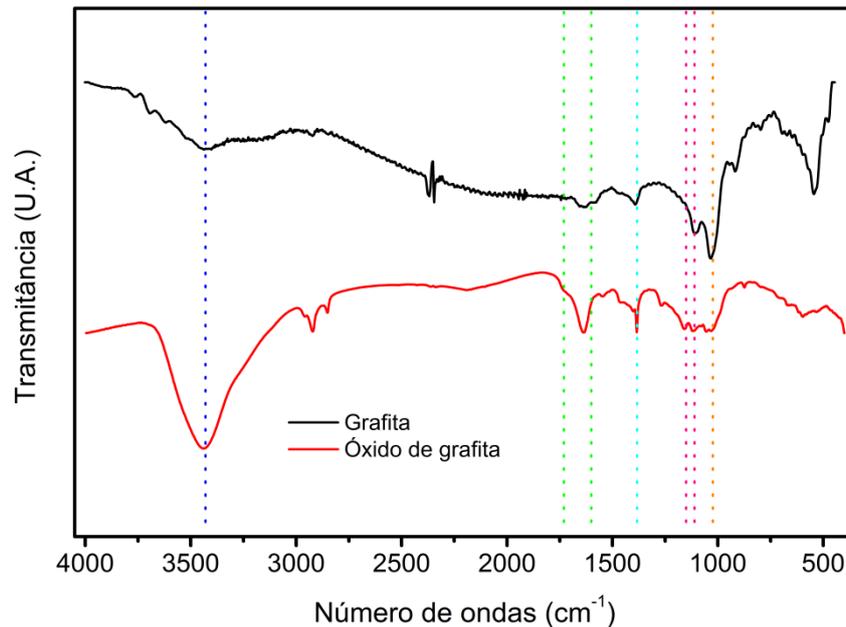


Tabela 3 – Relação entre os picos do infravermelho com a descrição da literatura.

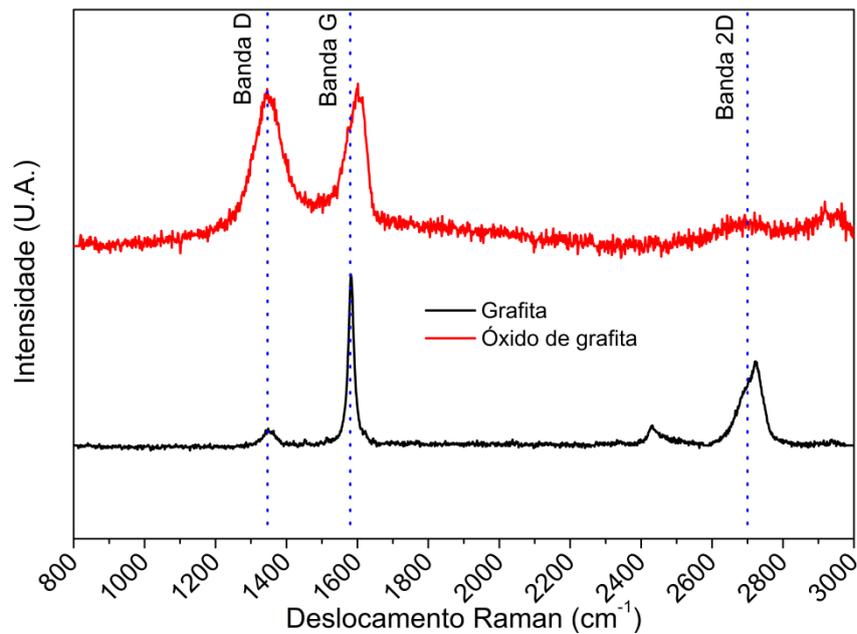
Pico (cm ⁻¹)	Cor	Descrição	Ref.
3400		Grupos hidroxilas	(HOU et al., 2010; LOU et al., 2014; MARCANO et al., 2010; PECKETT et al., 2000)
1600 e 1730		Grupos carboxilas	(HOU et al., 2010; LIU; SHAO; JI, 2014; LOU et al., 2014; MARCANO et al., 2010; PECKETT et al., 2000; YANG et al., 2009)
1383		C=O	(LOU et al., 2014)
1151 e 1111		C-O de grupos epóxis	(YANG et al., 2009)
1024		Grupos epóxis	(HOU et al., 2010)

5.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman da grafita e do óxido de grafita mostram a presença das bandas D e G conforme mostra a Figura 22. A banda G é centrada em 1580 cm⁻¹ e está relacionada com a ligação sp² (WIETECHTA et al., 2012; ZHANG et al., 2006). Já a banda D é centrada em 1347 cm⁻¹, e o seu aumento relativo é atribuído aos defeitos na rede causados, em parte, pela transformação das ligações sp² para sp³ (GUO et al., 2013; WIETECHTA et al., 2012; ZHANG et al., 2006). Além dessas bandas, a grafita tem também a banda 2D centrada em 2700 cm⁻¹. Essa banda aparece na literatura como sendo um indicativo da quantidade de lâminas de grafeno na amostra (KIM et al., 2014). Há também na literatura a relação das intensidades das bandas 2D/G, que está relacionada ao grau de recuperação das ligações sp² nos casos de redução do óxido de grafeno, caso que para o presente trabalho não é relevante (GUO et al.,

2013). Esses resultados apresentados na Figura 22 foram igualmente encontrados na literatura demonstrando que o óxido de grafita desenvolvido na PUC-RS tem as mesmas ligações encontradas em outros trabalhos científicos (CHEN et al., 2013; GUO et al., 2013; MARCANO et al., 2010; WIETECHHA et al., 2012; ZHANG et al., 2006).

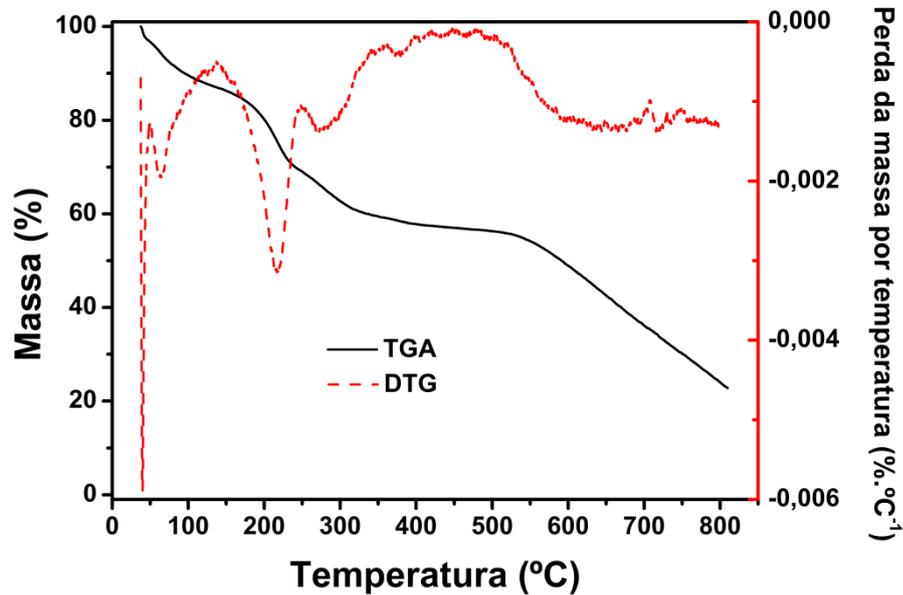
Figura 22 - Espectro Raman das amostras de grafita e óxido de grafita



5.1.3 TGA

A observação da análise de TGA da Figura 23 mostra que o óxido de grafita está com o mesmo comportamento da literatura. A análise térmica diferencial (DTG) desse experimento foi adquirida a partir do gráfico de TGA e serve para identificar melhor onde ocorrem as reações que acarretam a perda ou ganho de massa. A faixa correspondente a temperaturas abaixo de 100 °C é relacionada à evaporação da água entre as lamelas de óxido de grafita (CHEN et al., 2013). As reações entre 150-300 °C correspondem a decomposição dos grupos funcionais oxigenados em CO e em CO₂ (CHEN et al., 2013; MARCANO et al., 2010; YANG et al., 2009). Já as reações acima de 400 °C são atribuídas a remoção dos grupos funcionais oxigenados mais estáveis e da pirólise da estrutura de carbono do óxido de grafita (CHEN et al., 2013; YANG et al., 2009).

Figura 23 – Gráfico da análise TGA do óxido de grafita.



5.1.4 MEV-FEG

As amostras da grafita precursora e do óxido de grafita mostram pouca diferença visual nas morfologias, como as Figura 24 e Figura 25 ilustram. Para verificar as diferenças entre as amostras é necessário um grande aumento conferido na Figura 27. Nessa imagem é possível verificar pequenos pontos brancos sobre a superfície das lamínas de óxido de grafita, diferente das amostras de grafita. Infelizmente o laboratório dessa análise não tinha técnicas auxiliares para detectar o que seriam essas manchas. Uma possibilidade para esses pontos de coloração diferente é a formação de grupos funcionais sobre a amostra. Se estiver certo, a oxidação tem uma tendência de reagir na superfície da grafita de forma não homogênea.

Para um trabalho futuro seria interessante analisar essa amostra com infravermelho acoplado a um microscópio para verificar pontualmente para melhor descrever a morfologia observadas na Figura 27.

Figura 24 – Imagens de FEG-MEV da grafita. A imagem (a) tem 5000 vezes e a (b) tem 15000 vezes de aumento.

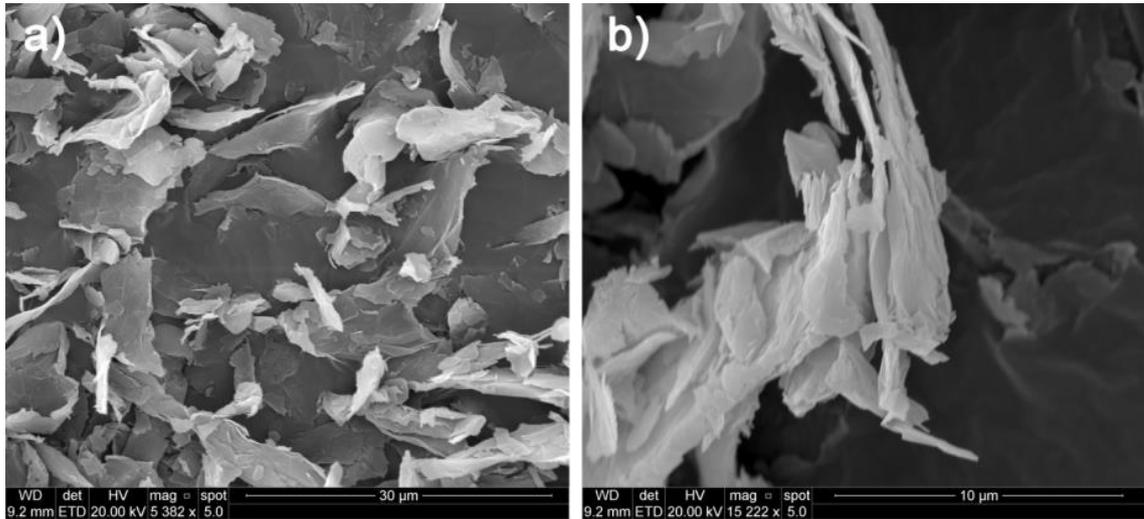


Figura 25 – Imagens de FEG-MEV dos óxidos de grafita. A imagem (a) tem 2000 vezes e a (b) tem 2000 vezes de aumento.

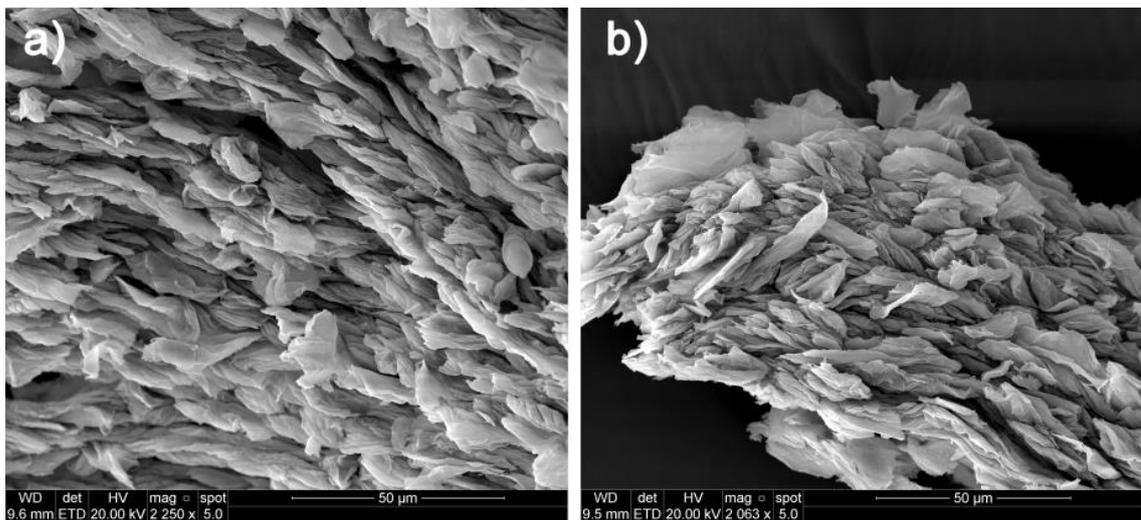
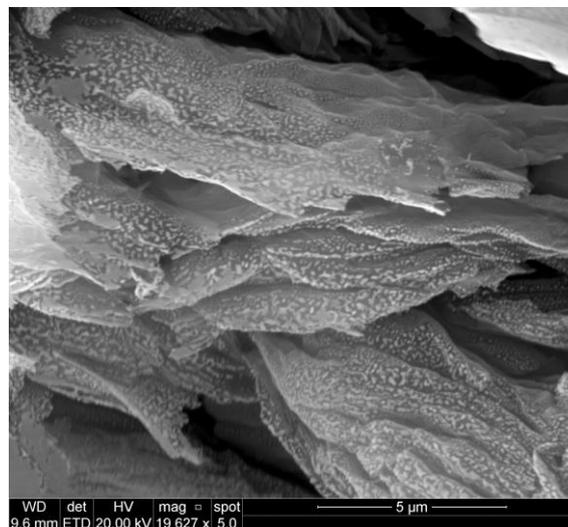


Figura 26 – Imagens de FEG-MEV dos óxidos de grafita com 20000 vezes de aumento.



5.2 Filmes híbridos compósitos

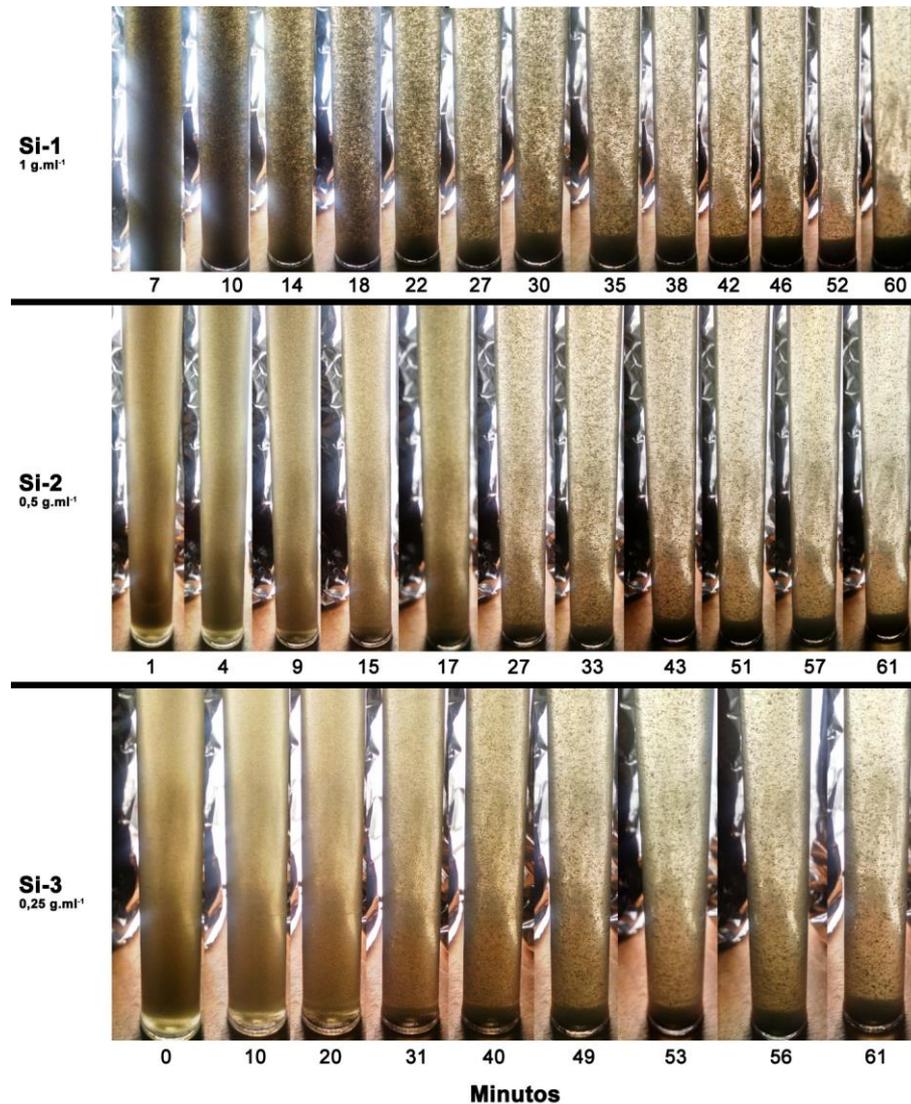
Os resultados do filme híbrido compósito foram organizados conforme a ordem: análise da dispersão, FT-IR, TGA, MEV, MEV-FEG, polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica, hidrofobicidade, ensaio *ball-on-plate* e análise da adesão.

5.2.1 Análise da velocidade de sedimentação da dispersão

A observação visual dos sois compósitos com diferentes concentrações de óxido de grafeno na Figura 27 mostrou que em 10 min as partículas de óxido de grafeno continuam dispersos nos sois. Esse foi o tempo utilizado no processo de *dip-coating* a fim de obter um gel com óxido de grafeno uniformemente distribuídos.

Contudo esse experimento mostrou que o sol e o óxido de grafeno não tem uma boa interação. Após 10 min as partículas de GO se aglomeram e precipitam.

Figura 27 – Análise visual da dispersão em relação ao tempo



Infelizmente, essas proporções de óxido de grafeno ($0,25 \text{ g.mL}^{-1}$, $0,5 \text{ g.mL}^{-1}$ e 1 g.mL^{-1}) se mostrou com uma velocidade de precipitação elevada, não se mantendo uma dispersão por muito tempo diferente do que ocorre na literatura em muitos casos (GUIMONT et al., 2013; HOU et al., 2010; LOU et al., 2014).

Para aperfeiçoar esse processo é necessário o teste com diferentes concentrações de óxido de grafeno com diferentes proporções de precursores na síntese do sol-gel, projeto o qual é proposto para trabalhos futuros. Outros trabalhos futuros possíveis são os estudos com a utilização de grafita de granulometria menor a fim de aumentar a homogeneidade da carga no filme. Além dessas melhorias, um processo que tem sido mencionado na literatura é a silanização do óxido de grafita, ou seja, uma funcionalização do GO (GUIMONT et al., 2013; HOU et al., 2010; LOU et al., 2014). Este processo poderia ser a solução para a dispersão e homogeneização do filme.

5.2.2 FT-IR

A análise de infravermelho do gel não comprovou a existência de ligações entre a matriz híbrida e a partícula de óxido. Na Figura 28 mostra poucas diferenças de intensidade nos picos de espectroscopias de infravermelho das amostras sem óxido de grafeno (Si-u) e a amostra com a maior concentração de óxido de grafeno (Si-1). Os resultados de Si-2 e Si-3 se mostraram semelhantes ao Si-u e Si-1. A análise de cada pico está descrita na Tabela 4. Contudo, não quer dizer que não exista a ligação entre matriz e partícula, pois o FT-IR não é a técnica recomendada para avaliar esse tipo de ligação. Uma explicação é que os picos da matriz podem encobrir os picos da ligação. Na literatura o uso da técnica Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) é comumente usado para determinar tais ligações.

Figura 28 – Espectroscopia de infravermelho das amostras do filme compósito sem e com partículas de óxido de grafeno.

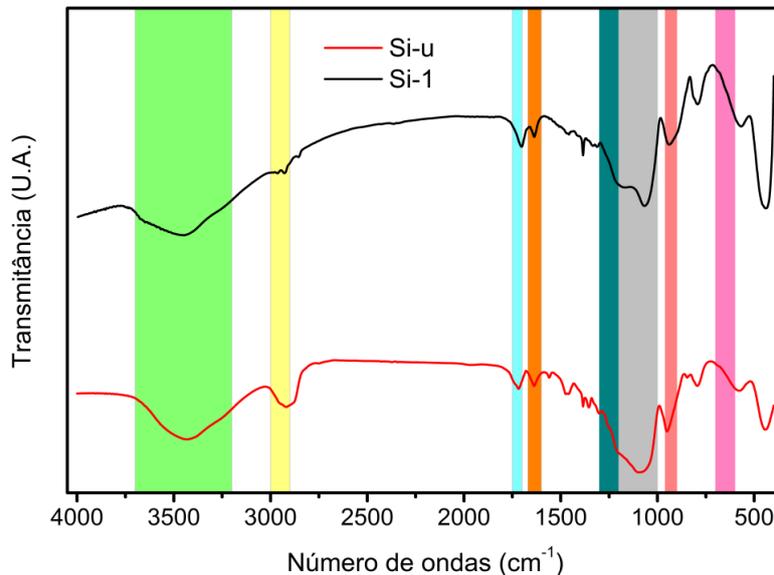


Tabela 4 – Relação entre os picos do infravermelho do filme compósito com e sem partículas de óxido de grafeno com a descrição da literatura.

Pico (cm ⁻¹)	Cor	Descrição
3700 – 3200	Verde	Deformação axial de Si-OH
3000 – 2900	Amarelo	Alongamento simétrico e assimétrico de C-H de CH ₂ -CH ₃
1750 – 1700	Ciano	Deformação axial de C=O
1670 – 1600	Laranja	Deformação axial de C=C-H
1300 – 1200	Verde escuro	Deformação simétrica no plano de CH ₂ e CH ₃
1200 – 1000	Cinza	Alongamento de Si-O na reticulação de Si-O-Si
960 – 900	Rosa	Alongamento assimétrico de Si-O-C ₂ H ₅ (não hidrolisadas)
700 – 600	Magenta	Alongamento de C-H de Si-CH ₂ -CH ₂ -Si

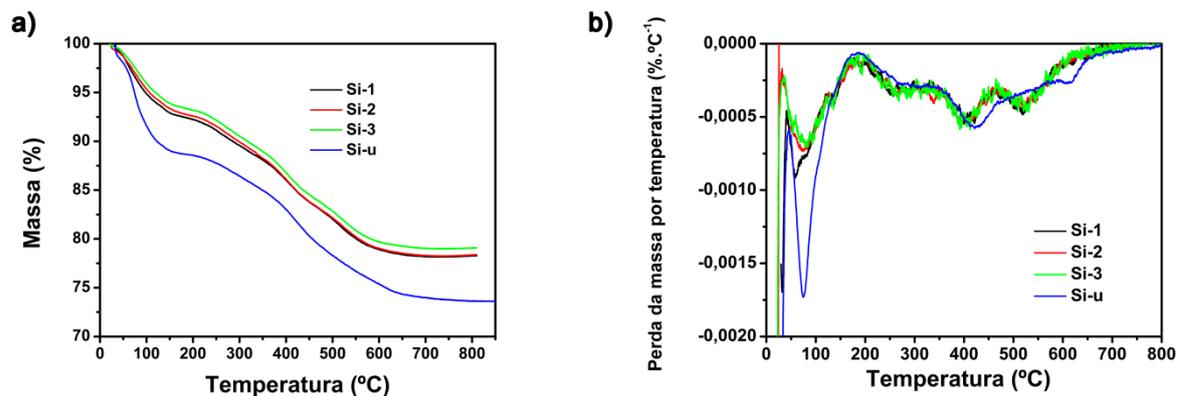
Fonte: Adaptado de (KUNST et al., 2014; VAN OOIJ, 1999)

5.2.3 TGA

A análise termogravimétrica dos filmes mostrou um comportamento similar entre as amostras que tiveram incorporação de óxido de grafeno (Si-1, Si-2 e Si-3). O comportamento

da amostra sem incorporação de GO (Si-u) apresenta 2 diferenças com as amostras com incorporação. A primeira diferença são as reações abaixo de 100 °C que correspondem à remoção de solventes ou monômeros. Em comparação às outras, a amostra Si-u perde muito mais massa nessa etapa. Uma explicação para esse fato é que a partícula de GO dificulta a remoção do solvente o que é pouco provável. Há também a hipótese que é mais provável que parte do filme híbrido é substituído por GO em volume e assim o filme se torna mais termicamente estável nessa temperatura. Outra diferença é vista mais facilmente no DTG (Figura 29-b) em temperatura por volta de 500 °C. Essas diferenças estão relacionadas com a incorporação de óxido de grafeno e o desprendimento dos grupos funcionais oxigenados comentados na seção 5.1.3 TGA. Contudo, essa diferença não condiz exatamente com a perda de massa vista na seção 5.1.3 TGA, pois não há diferença nas reações que ocorrem nas temperaturas entre 150 °C e 300 °C. Com isso, conclui-se que ocorreram reações dos grupos funcionais oxigenados da partícula de GO com a matriz.

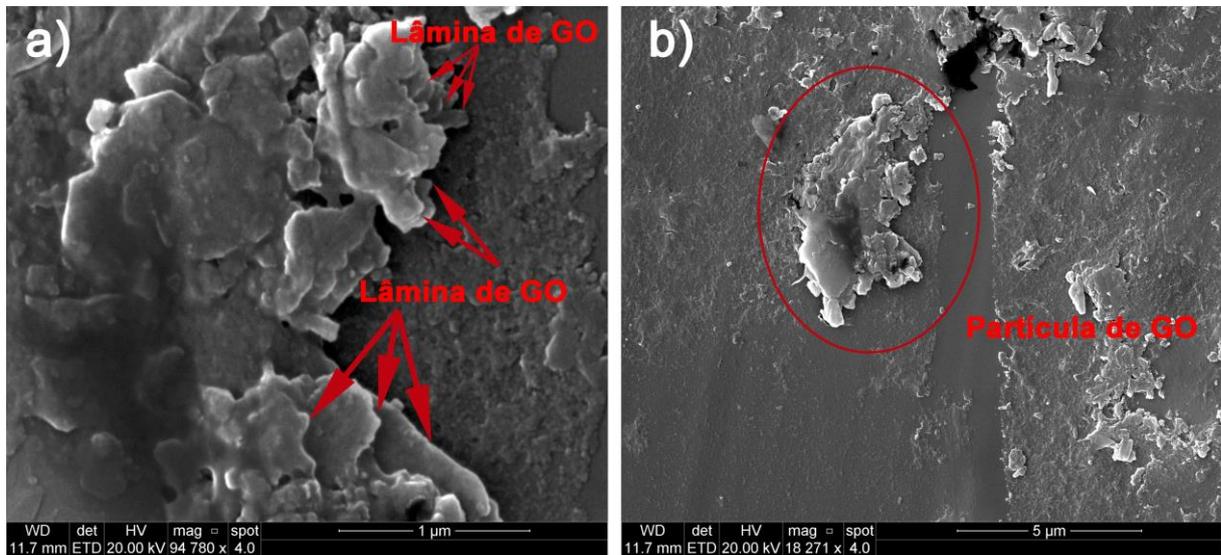
Figura 29 – Gráfico da análise TGA (a) e DTG (b) dos filmes híbridos com e sem incorporação de GO.



5.2.4 MEV-FEG

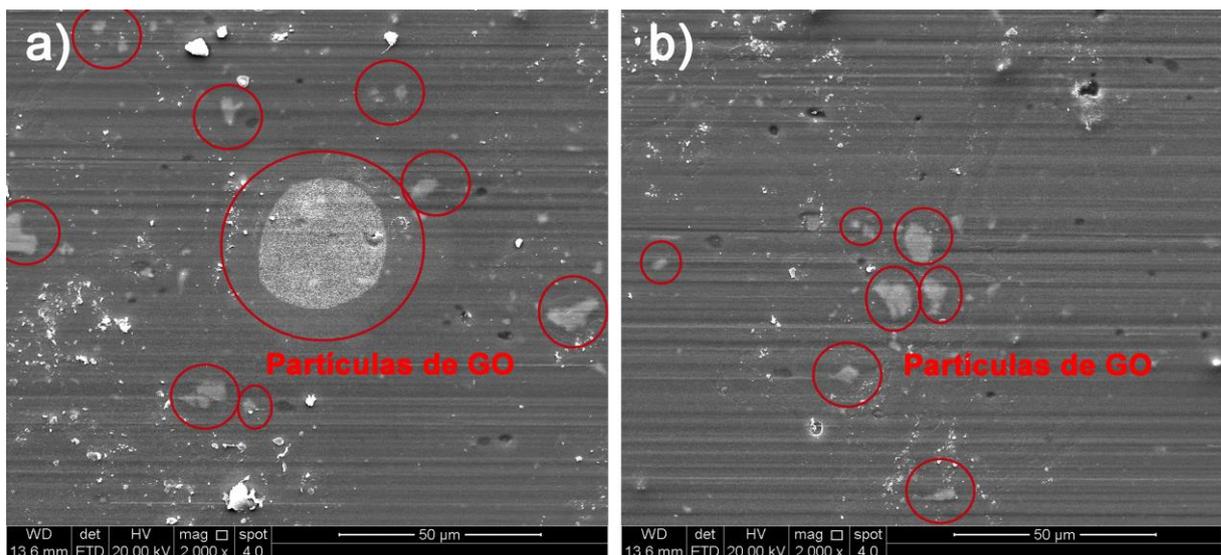
A análise de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução confirma o que ficou evidenciado na seção 5.2.3 TGA, ou seja, o óxido de grafeno ficou ligado a matriz do filme conforme a Figura 30-b mostra. A Figura 30-a mostra que as partículas de óxido de grafeno estão empilhadas, ou seja, um óxido de grafita. Há duas explicações para a partícula ter sido encontrada dessa forma: tempo elevado após a homogeneização no ultrassom permitindo que as partículas se agrupem ou tempo insuficiente para a separação das laminais no ultrassom o que pouco provável.

Figura 30 – Imagem de microscopia eletrônica de alta-resolução do filme híbrido com partículas de óxido de grafeno (Si-1). As setas e os círculos em vermelhos mostram as partículas sobre a amostra. A imagem (a) mostra as lamina de óxido de grafeno e a imagem (b) mostra a partícula de oxido impregnado na matriz híbrida.



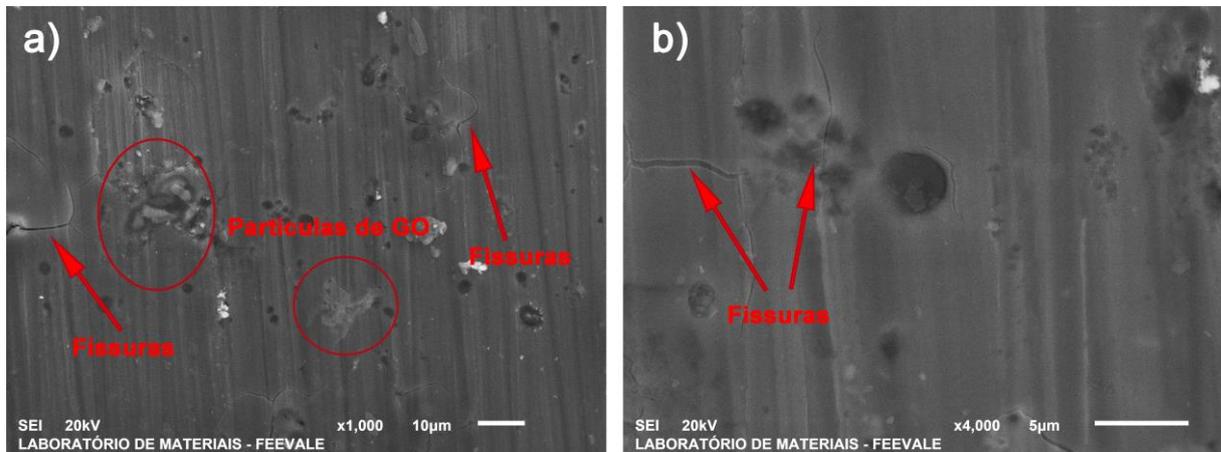
Contudo, a imagem do filme com menor ampliação (Figura 31) mostra que as partículas não ficaram homoganeamente espalhadas na superfície. Somente as partículas menores foram capazes de permanecer no filme após o *dip-coating*. Isso indica que usar grafita de granulometria menor no início do processo beneficia a incorporação das partículas no filme.

Figura 31 - Imagem de microscópio eletrônico de alta-resolução do filme híbrido com partículas de óxido de grafeno (Si-1) com aumento de 2000 vezes. A imagem (a) mostra uma grande partícula de GO e a imagem (b) mostra diversas partículas de GO porém com espalhamento pouco uniforme.



As amostras tiveram problemas com fissura do filme composto durante a cura verificada na Figura 32. Isso pode prejudicar a resistência a corrosão, pois facilita os processos corrosivos na superfície da amostra. Para trabalhos futuros é necessário variar a proporção dos precursores a fim de diminuir esse efeito.

Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura do filme híbrido com partículas de óxido de grafeno (Si-1) pode ter algumas fissuras com o descontrole da etapa de cura do filme. A imagem (a) e (b) mostram fissuras na amostra.



5.2.5 Polarização potenciodinâmica

O ensaio de polarização potenciodinâmica mostrou que o filme apresenta uma melhora na resistência à corrosão conforme mostra a Figura 33. Os indicadores para esse fato estão descritos na Tabela 5.

Os valores do E_{corr} , (Tabela 5) para todos os sistemas analisados apresentaram diferenças menores que 50 mV, ou seja, a incorporação de partículas de óxido de grafeno, não promove um aumento da resistência à corrosão. Além disso, os valores de potencial de corrosão para os revestimentos (mesmo o revestimentos sem partículas incorporado) apresentam-se próximos do valor obtido para o alumínio não revestido, indicando que todas as amostras apresentam descontinuidades no revestimento prejudicando o efeito barreira do mesmo.

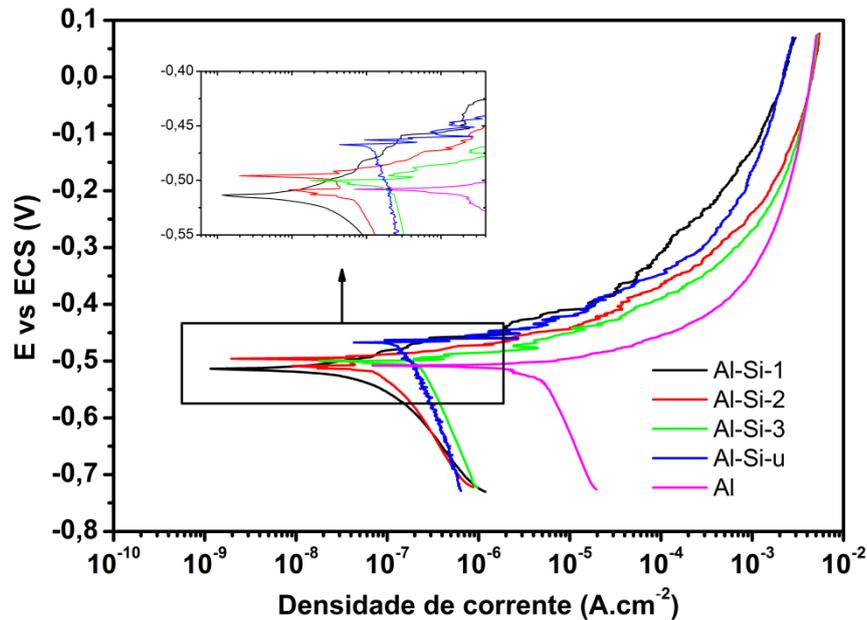
Já a amostra que apresentou menor densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foi a amostra com maior concentração de partículas de GO (Al-Si-1) como mostra a Tabela 5. Uma explicação para essa ocorrência é o fato do óxido de grafeno dificultar a passagem do eletrólito. Mesmo parecendo um bom resultado, essa análise pode esconder um problema grave. A corrosão do Al nesse ambiente acontece por corrosão localizada e nesse caso a medida de i_{corr} não é parâmetro para avaliar a gravidade da corrosão.

Ou seja, nessa análise não se pode inferir que o GO influencia de alguma maneira o desempenho do filme contra a corrosão, mas conclui-se que o filme está fissurado o qual já tinha sido visto na seção 5.2.4 MEV-FEG.

Tabela 5 – Análise das retas de Tafel realizada nos gráficos de polarização potenciodinâmica.

Amostra	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Resistencia de polarização ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Al-Si-1	-0,514	2,42E-08	4,44E+05
Al-Si-2	-0,496	4,42E-08	1,50E+05
Al-Si-3	-0,500	8,75E-08	4,79E+04
Al-Si-u	-0,467	1,17E-07	4,59E+04
Al	-0,490	2,81E-06	8,00E+03

Figura 33 – Curva da polarização potenciodinâmica.



5.2.6 Impedância eletroquímica

A representação gráfica do ensaio de impedância são os diagramas de Bode (Figura 34). O experimento mostra que o filme diminui a impedância total (Figura 34-primeira coluna) com o decorrer do tempo em imersão. Esse comportamento é normal na análise de impedância. Contudo, a amostra de Al-Si-u diminui mais rapidamente em relação às demais amostras.

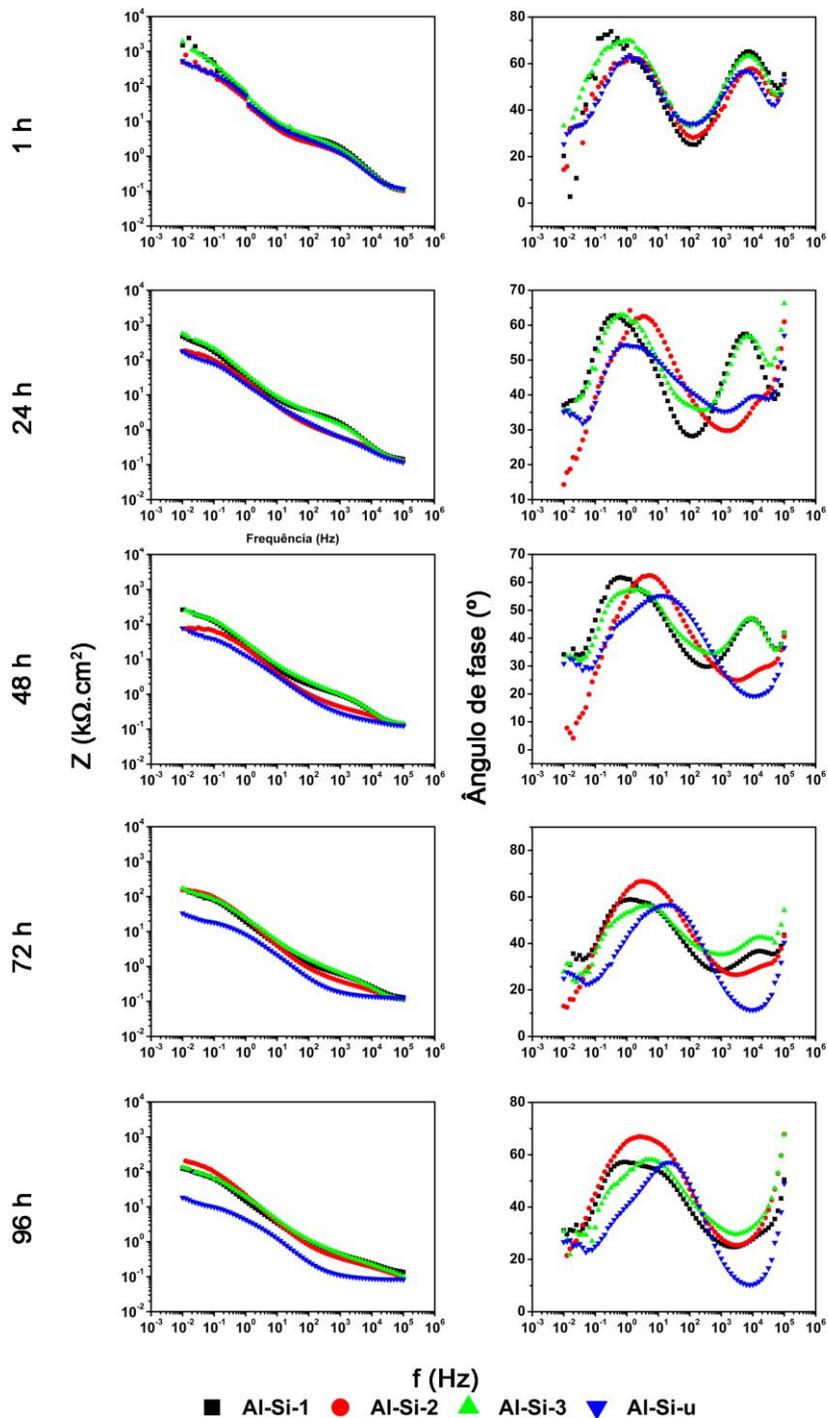
Já a segunda coluna da Figura 34 mostra os eventos de baixa e alta frequência com picos em $\sim 10^0$ Hz e 10^4 Hz.

O fenômeno em alta frequência está associado com o filme (CAMBON et al., 2012; HAN et al., 2007). No experimento de impedância eletroquímica verificou-se em todas as amostras a diminuição do ângulo de fase nessa frequência com o passar do tempo, porém o filme que diminuiu mais rapidamente foi o Al-Si-u. Esses resultados sugerem que todos os filmes estão com defeitos, ou seja, com fissura, conclusão já vista na seção 5.2.4 MEV-FEG.

O fenômeno de baixa frequência está associando com os fenômenos da interface entre o filme compósito ou óxido com o eletrólito. Este fenômeno foi encontrado por alguns autores (GARCIA et al., 2013; YU; CHEN; CHEN, 2003) que justificaram esse fenômeno em baixa

frequência a uma redução na espessura do filme e/ou condutividade do eletrólito devido ao aumento da porosidade do filme. Nesses fenômenos os resultados mostraram-se confusos provavelmente provenientes das fissuras no filme.

Figura 34 – Diagrama de Bode de impedância (1ª coluna) e de ângulo de fase (2ª coluna) em diferentes períodos de exposição das amostras com diferentes quantidades de óxido de grafeno.



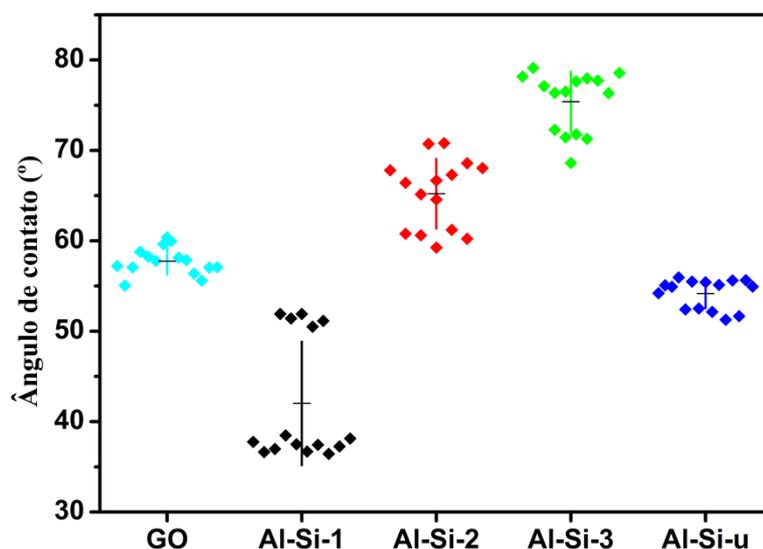
5.2.7 Hidrofobicidade

Observa-se na Figura 35 que à medida que diminui a quantidade de óxido de grafeno, maior é o ângulo de contato. Essa teoria falha quando chega à amostra sem partículas de GO (Al-Si-u). Uma explicação para esse evento é que a partícula de óxido de grafeno ao ser incorporado no filme é hidrofóbica, contudo o possível aumento da rugosidade devido à

presença de trincas ou a irregularidade da superfície devido à deformação da rede pelas partículas podem ter favorecido o espalhamento da gota na superfície. Para comprovar essa teoria é necessário um trabalho futuro que teste a hidrofobicidade de um revestimento com partículas de óxido de grafeno com granulometria menor, que acarretaria em uma menor rugosidade.

Outra observação da Figura 35 é que o filme sem GO (Al-Si-u) e o GO sozinho (GO) tem ângulos de contato menores que o filme com pouca concentração de GO (Al-Si-3). Esse fato indica que pode haver um efeito sinérgico entre a matriz e a partícula deixando mais hidrosscópica que os dois separados.

Figura 35 – Análise dos ângulos de contato entra a gota de água e a amostra.



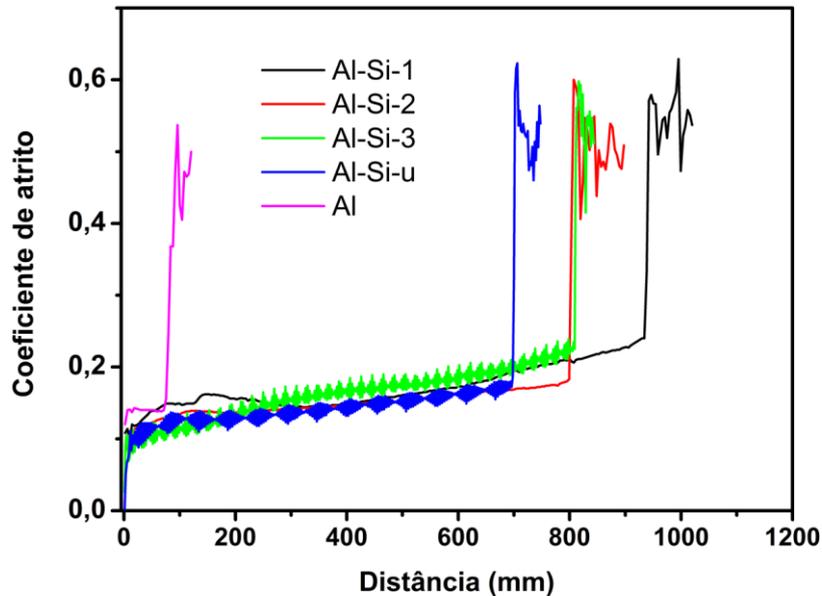
5.2.8 Ensaio *ball-on-plate*

Para analisar a resistência ao desgaste *ball-on-plate* nas amostras de ligas de alumínio revestidas com filme compósito, foi medido o coeficiente de atrito em relação à distância percorrida da esfera de alumina no revestimento. A medida é interrompida quando há uma mudança abrupta do coeficiente de atrito, sendo essa mudança relacionada à fratura do filme.

A análise de desgaste obteve como resultado que o aumento da concentração de partículas no filme e a resistência ao desgaste estão correlacionados positivamente conforme mostra a Figura 36. Outra conclusão do gráfico é que as amostras com pouca concentração de partículas no filme híbrido tiveram oscilação em torno do valor de 0,1 até o momento da ruptura do filme. Esse fenômeno pode ser relacionado à presença de um terceiro corpo entre o filme e a esfera (terceiro corpo o qual pode ser produzido com uma lasca do próprio

revestimento). Ou seja, conforme o aumento de concentração de partículas, esse fenômeno é reduzido aumentando a vida útil do componente.

Figura 36 – Gráfico da análise *ball-on-plate* das amostras revestidas do filme compósito com e sem óxido de grafeno.

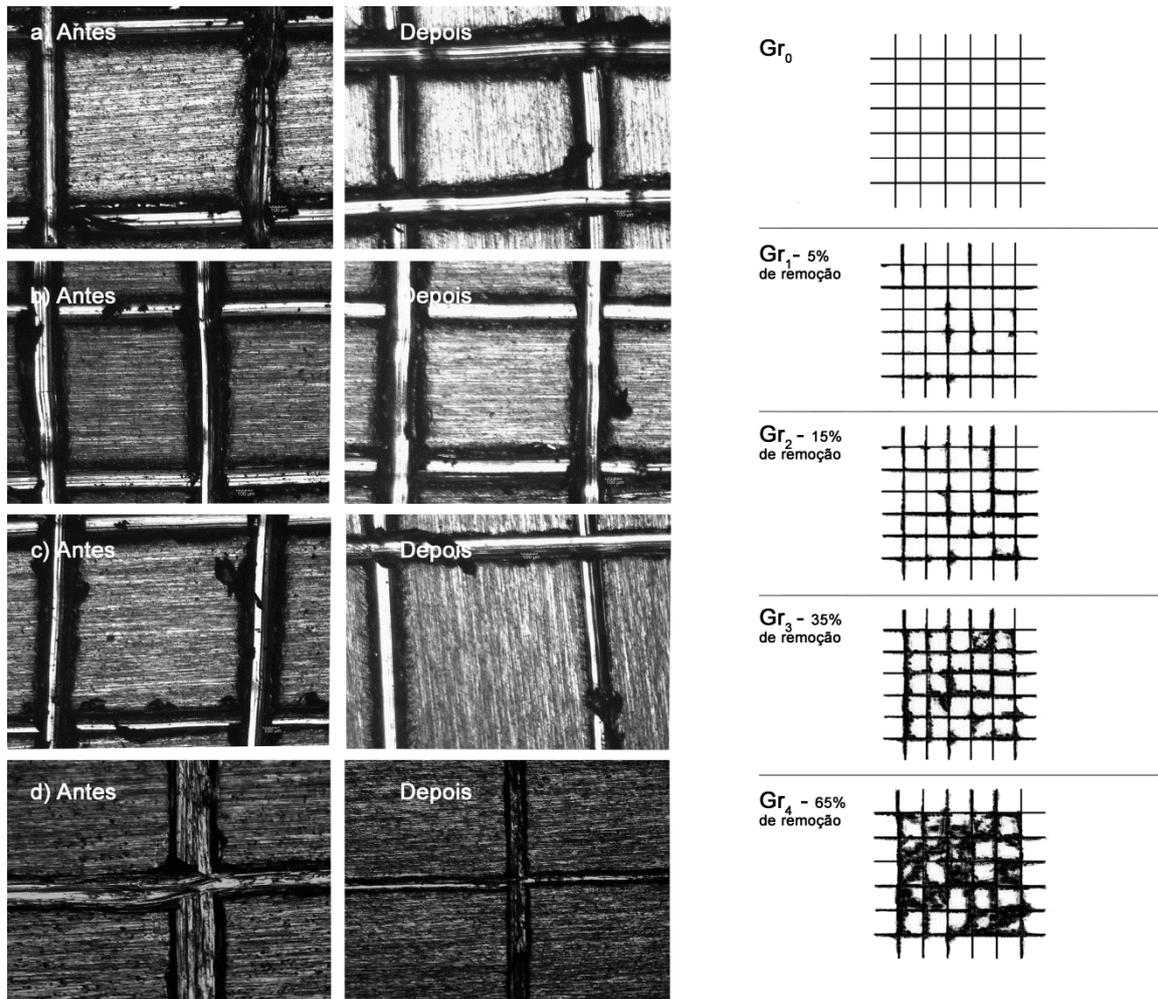


5.2.9 Análise da adesão

Os testes de adesão de acordo com a norma NBR11003 de todas as amostras ficaram com ótimos resultados. Nenhuma amostra nem sequer chegou a obter grau Gr₁ de acordo com a norma NBR11003, pois todas as amostras obtiveram resultados abaixo de 5% da área removida. A Figura 37 apresenta as amostras testadas e as imagens obtidas a partir da norma NBR11003. Isso demonstra que o filme compósito desenvolvido tem grande poder de adesão ao substrato de alumínio.

O motivo para resultados tão expressivos é dado devido ao efeito sinérgico dos silanos TEOS e MAP. Além disso, esse filme híbrido foi testado em diversas proporções de reagentes, velocidades de dip-coating, pH, temperaturas e tempo de cura a fim de obter uma ligação metalosiloxano (Me-O-Si) eficiente. (KUNST et al., 2013a, 2013c, 2013d)

Figura 37 – Fotografia antes e depois do teste de adesão. A amostra (a) é Al-Si-1, (b) é Al-Si-2, (c) é Al-Si-3, (d) é Al-Si-u. A direita mostra uma tabela para verificar em qual grau de aderência o filme se encontra.



Fonte: Adaptado de (ABNT/CB-043 CORROSÃO, 2009)

6 CONCLUSÃO

As análises de FT-IR, Raman, TGA e MEV-FEG da partícula de óxido de grafita mostraram que o procedimento de elaboração do óxido de grafita realmente obtém resultados semelhantes ao encontrado na literatura. Porém o mais interessante nessa etapa foi uma possível falta de homogeneidade da oxidação na amostra de óxido de grafita observada no MEV-FEG.

A técnica TGA mostrou indícios que o óxido de grafeno e a matriz têm ligações entre si. A análise de velocidade de sedimentação da dispersão mostrou que as partículas mantem-se em suspensão até o tempo de 10 min, que foi o tempo empregado para permanência da amostra no sol. Além disso, quanto maior a concentração menor é a velocidade de sedimentação.

Por fim, foi possível verificar a partir de imagens obtidas por MEV-FEG que as amostras apresentaram fissuras e que o óxido de grafeno não ficou homogeneamente distribuído no revestimento.

As análises de polarização e a impedância mostraram que as fissuras comprometeram a resistência a corrosão do filme. Contudo, o revestimento compósito apresentou forte adesão ao substrato evidenciando uma ligação forte entre o substrato e o filme.

Os testes *ball-on-plate* indicaram o aumento da resistência ao desgaste com o aumento da concentração de partícula de GO incorporada ao filme híbrido.

7 TRABALHOS FUTUROS

O trabalho mostrou que a partícula de óxido de grafeno tem futuro ao ser incorporado ao filme híbrido para potencializar suas propriedades, porém é necessário um estudo aprimorado para aperfeiçoar o desempenho do filme.

Nessa seção é possível verificar as ramificações que esse trabalho deixa para estudos futuros:

- Aperfeiçoar a dispersão de partículas no sol e no revestimento empregando-se menores tamanhos de partículas de grafita a fim de aumentar a homogeneidade da dispersão e diminuir a distorção da rede com as partículas.
- Estudar o comportamento da deposição com agitação a fim de melhorar a dispersão das partículas no filme.
- Estudar o processo silanização das partículas de óxido de grafeno visando uma melhor dispersão das partículas na matriz híbrida, bem como, aumento da coesão partícula/matriz.
- Estudar ativação da superfície metálica antes do emprego do sol. Mesmo com os resultados de adesão bons, o estudo desse processo pode melhorar ainda mais o desempenho do filme.
- Estudar mudanças no processo sol-gel a fim de diminuir as fissuras.
- Para verificar as ligações entre partículas/matriz é necessário o uso da técnica XPS.
- A técnica de DRX muito bem calibrado e com padrões muito bem estudados é capaz de verificar com exatidão se o óxido de grafeno está ou não empilhado formando óxido de grafita no filme híbrido.
- A técnica de CHN (*CHN analysis - ASTM D-5291*) permite verificar se a partícula de óxido de grafita foi inteiramente oxidada ou não.
- A rugosidade do filme contribui para o estudo do papel do tamanho do tamanho de partícula na rugosidade do filme.

8 REFERÊNCIAS

- ABNT/CB-043 CORROSÃO. NBR11003 Determinação aderência. Tintas — Determinação da aderência. . 29 set. 2009.
- ALFAYA, A. A.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835–841, set. 2002.
- AMBROSI, A. et al. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 14, p. 7150–7188, 23 jul. 2014.
- ARKLES, B. Commercial Applications of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials. **MRS Bulletin**, v. 26, n. 05, p. 402–408, maio 2001.
- ASHBY, M. F. Chapter 3 - Engineering Materials and Their Properties. In: ASHBY, M. F. (Ed.). . **Materials Selection in Mechanical Design (Fourth Edition)**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011. p. 31–56.
- ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. **Metals handbook Volume 13. Corrosion**. Estados Unidos da América: ASM International, 1987.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, 1 mar. 2008.
- BASSO, N. R. S. et al. **A Few Layer Graphene Material Prepared by Thermal Reduction of GO**. In: 4TH EDITION OF GRAPHENE CONFERENCE. Toulouse: set. 2014
- BAUCCIO, M. **ASM Metals Reference Book, 3rd Edition**. [s.l.] ASM International, 1993.
- BENVENUTTI, E. V. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.
- BHUSHAN, B. **Modern tribology handbook. volume one, Principles of tribology**. Boca Raton; London; New York (etc.): CRC Press, 2001.
- BLANC, L. L.; CAMPAZZI, E.; SAVIGNE, P. **Sol for sol-gel process coating of a surface and coating method by sol-gel process using same**, 6 maio 2014. Disponível em: <<http://www.google.com/patents/US8715405>>
- BOLOTIN, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, v. 146, n. 9-10, p. 351–355, jun. 2008.
- BRINKER, C. J. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990.
- BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, n. 0, p. 249–259, 1 jan. 1859.
- BUCHHEIT, R. G. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 8, p. 2621, 1997.

CAMBON, J.-B. et al. Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol–gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3170–3176, nov. 2012.

CHEN, J. et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225–229, nov. 2013.

CHOI, W.; LEE, J. **Graphene synthesis and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2012.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291, 2014.

CLASS FOR PHYSICS OF THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. Graphene. **Scientific Background on the Nobel Prize in Physics**, 2010.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. **Small**, v. 6, n. 6, p. 711–723, mar. 2010.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of diamond-like carbon films : fundamentals and applications**. New York: Springer, 2008.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228, 2010.

EKIZ, O. O. et al. Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 5, n. 4, p. 2475–2482, 26 abr. 2011.

EPA, E. P. A. **BREF for the Surface Treatment of Metals and Plastics (08.06)**. Disponível em: <<http://www.epa.ie/pubs/advice/brefs/bref-surfacetreatmentofmetalsandplastics.html>>. Acesso em: 16 jan. 2015.

FARIAS, M. A. **Nanocompósitos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com matrizes híbridas epóxido-copolissilsesquioxanos**. Dissertação de Mestrado—Brasil: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2010.

FIM, F. DE C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. Porto Alegre: UFRGS, 2012.

FRANQUET, A. et al. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 384, n. 1, p. 37–45, 1 mar. 2001.

GARCIA, S. J. et al. Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM–EDS. **Corrosion Science**, v. 69, p. 346–358, Abril 2013.

GEIM, A. K.; MACDONALD, A. H. Graphene: Exploring carbon flatland. **Physics Today**, v. 60, n. 8, p. 35–41, 1 ago. 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**. Brasil: LTC, 1996.

GUIMONT, A. et al. Synthesis and characterization of PDMS-grafted graphite oxide sheets. **Polymer**, v. 54, n. 18, p. 4830–4837, ago. 2013.

GUO, H. et al. Preparation of reduced graphene oxide by infrared irradiation induced photothermal reduction. **Nanoscale**, v. 5, n. 19, p. 9040, out. 2013.

HAN, Y.-H. et al. UV curing of organic–inorganic hybrid coating materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 111–123, 7 jun. 2007.

HA, S. H.; JEONG, Y. S.; LEE, Y. J. Free Standing Reduced Graphene Oxide Film Cathodes for Lithium Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 23, p. 12295–12303, nov. 2013.

HIRATSUKA, R.; SANTILLI, C.; PULCINELLI, S. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.

HOFMANN, U.; KÖNIG, E. Untersuchungen über Graphitoxyd. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 234, n. 4, p. 311–336, 20 dez. 1937.

HONG, S. K. et al. Flexible Resistive Switching Memory Device Based on Graphene Oxide. **IEEE Electron Device Letters**, v. 31, n. 9, p. 1005–1007, set. 2010.

HOU, S. et al. Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 501, n. 1-3, p. 68–74, dez. 2010.

HUDSON, M. J. et al. Electrochemically prepared colloidal, oxidised graphite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 301–305, 1 jan. 1997.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1 mar. 1958.

IRIBARREN-MATEOS, J. I. et al. Silane and epoxy coatings: A bilayer system to protect AA2024 alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 81, p. 47–57, Abril 2015.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, abr. 2005.

JOSHI, R. K. et al. Precise and Ultrafast Molecular Sieving Through Graphene Oxide Membranes. **Science**, v. 343, n. 6172, p. 752–754, 14 fev. 2014.

KIM, H. J. et al. Unoxidized Graphene/Alumina Nanocomposite: Fracture- and Wear-Resistance Effects of Graphene on Alumina Matrix. **Scientific Reports**, v. 4, 5 jun. 2014.

KOVTYUKHOVA, N. I. et al. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 3, p. 771–778, 1 mar. 1999.

KUILA, T. et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1061–1105, set. 2012.

KUNST, S. R. et al. Elaboration and Characterization of Siloxane-PMMA Hybrid Films on Tinplate Substrates. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1610–1615, ago. 2012.

KUNST, S. R. et al. Acero galvanizado pre-tratado con películas híbridas obtenido por recubrimiento por inmersión: influencia de la velocidad de retirada del sustrato del sol. **Avances en Ciencias e Ingeniería**, v. 4, p. 97–107, mar. 2013a.

KUNST, S. R. et al. Influence of Tetraethoxysilane Addition in Siloxane - Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Films Applied on Galvanized Steel. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 10, p. 11984–12004, set. 2013b.

KUNST, S. R. et al. Influence of the curing process of the hybrid films on the performance of coatings obtained by epoxy painting. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 309–316, set. 2013c.

KUNST, S. R. et al. Influencia del tiempo de hidrólisis en la obtención de película híbrida con adición de iones cerio para la protección de aceros galvanizados. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, v. 69, p. 124–135, dez. 2013d.

KUNST, S. R. et al. The effects of curing temperature on bilayer and monolayer hybrid films: mechanical and electrochemical properties. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 7, p. 759–771, 1 jul. 2014.

LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 18 jul. 2008.

LIN, C.-C.; CHEN, Y.-D.; LIN, N.-C. **Graphene oxide based device for flexible RRAM application** 2013 IEEE International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE). **Anais...** In: 2013 IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NEXT-GENERATION ELECTRONICS (ISNE). Fevereiro 2013

LIU, T.; SHAO, G.; JI, M. Electrodeposition of Ni(OH)₂/Ni/graphene composites under supergravity field for supercapacitor application. **Materials Letters**, v. 122, p. 273–276, maio 2014.

LOU, Y. et al. A facile way to prepare ceramic-supported graphene oxide composite membrane via silane-graft modification. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 631–637, jul. 2014.

MANIVASAGAM, G. et al. NACE Resource Center. maio 2009.

MARCANO, D. C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 24 ago. 2010.

MEDHEKAR, N. V. et al. Hydrogen Bond Networks in Graphene Oxide Composite Paper: Structure and Mechanical Properties. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 2300–2306, 27 abr. 2010.

NAKAJIMA, T.; MATSUO, Y. Formation process and structure of graphite oxide. **Carbon**, v. 32, n. 3, p. 469–475, abr. 2003.

O'HERN, S. C. et al. Selective Ionic Transport through Tunable Subnanometer Pores in Single-Layer Graphene Membranes. **Nano Letters**, v. 14, n. 3, p. 1234–1241, fev. 2014.

PACHECO, L. G. **Análise de viabilidade de implantação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial.** Lorena: USP/EEL, 2007.

PALOMINO, L. E. M. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3.** Tese de Doutorado—São Paulo (SP): Universidade de São Paulo, 2007.

PAREDES, J. I. et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560–10564, ago. 2008.

PECKETT, J. W. et al. Electrochemically oxidised graphite. Characterisation and some ion exchange properties. **Carbon**, v. 38, n. 3, p. 345–353, 2000.

PLANE CRASH INFO. **Accident statistics.** Disponível em: <<http://planecrashinfo.com/cause.htm>>. Acesso em: 19 jan. 2015.

QUA, W.; LIA, J.; IVEYB, D. G. Sol–gel coatings to reduce oxide growth in interconnects used for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 138, n. 1–2, p. 162–173, 15 nov. 2004.

QUEIROZ, F. M. **Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA 2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associada a técnicas eletroquímicas.** text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2 set. 2008.

RADI, P. A. et al. Tribologia, conceitos e aplicações. 2007.

RAHIMI, H.; MOZAFFARINIA, R.; HOJJATI NAJAFABADI, A. Corrosion and Wear Resistance Characterization of Environmentally Friendly Sol–gel Hybrid Nanocomposite Coating on AA5083. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 7, p. 603–608, jul. 2013.

RO, H. W.; SOLES, C. L. Silsesquioxanes in nanoscale patterning applications. **Materials Today**, v. 14, n. 1, p. 20–33, fev. 2011.

ROY CHOWDHURY, D.; SINGH, C.; PAUL, A. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. **RSC Advances**, v. 4, n. 29, p. 15138, mar. 2014.

SALAZAR-BANDA, G. R. et al. Anticorrosive cerium-based coatings prepared by the sol–gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 52, n. 3, p. 415–423, 1 dez. 2009.

SALNIKOW, K.; ZHITKOVICH, A. Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium. **Chemical Research in Toxicology**, v. 21, n. 1, p. 28–44, out. 2007.

SANHUEZA, C. S. S. **Preparação e estudo de filmes finos híbridos sílica-PMMA para proteção contra corrosão em vidros de borossilicato.** Monografia de bacharelado—Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2000.

SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados por processo sol-gel.** Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2005.

SCHMITZHAUS, T.; MALFATTI, C.; FALCADE, T. **Obtenção e Caracterização de Filmes de Carbono Obtidos por Eletrodeposição a partir Delíquidos Orgânicos sobre Substrato de Liga de Titânio**. Laboratório de Pesquisa em Corrosão: UFRGS, 2011.

SFORÇA, M. L.; YOSHIDA, I. V. P.; NUNES, S. P. Organic–inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane. **Journal of Membrane Science**, v. 159, n. 1–2, p. 197–207, 1 jul. 1999.

SILVA, J. J. A. DA. **Microscopia de força elétrica em amostra de óxido de grafeno**. Thesis—Ceará: UFC, 2013.

SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1679–1682, jun. 2008.

STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, jun. 2007.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, maio 1898.

SUK, J. W. et al. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 11, p. 6557–6564, 23 nov. 2010.

TAKAHASHI, D. **Crossbar says it will kill the \$60B flash memory market with Resistive RAM, which stores a terabyte on a chip**. Disponível em: <<http://venturebeat.com/2013/08/05/crossbar-says-it-will-explode-the-60b-flash-memory-market-with-resistive-ram-which-stores-a-terabyte-on-a-chip/>>. Acesso em: 29 dez. 2014.

TANG, P.; FENG, Y.; LI, D. Facile synthesis of multicolor organic–inorganic hybrid pigments based on layered double hydroxides. **Dyes and Pigments**, v. 104, p. 131–136, Maio 2014.

THE WORLD BANK. **Air transport, passengers carried | Data | Table**. Disponível em: <<http://data.worldbank.org/indicator/IS.AIR.PSGR?page=6>>. Acesso em: 19 jan. 2015.

VAN OOIJ, W. J. Improved Service Life of Coated Metals by Engineering the Polymer—Metal Interface. In: BAUER, D. R.; MARTIN, J. W. (Eds.). **Service Life Prediction of Organic Coatings**. ACS Symposium Series. Cincinnati, USA: American Chemical Society, 1999. v. 722p. 354–377.

VAN SCHAFTINGHEN, T. et al. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. **Electrochimica Acta**, Electrochemical Methods in Corrosion Research. v. 49, n. 17–18, p. 2997–3004, 30 jul. 2004.

WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 327–338, mar. 2009.

WANG, J.; WANG, L. Preparation and properties of organic–inorganic alkaline hybrid membranes for direct methanol fuel cell application. **Solid State Ionics**, v. 255, p. 96–103, 2 jan. 2014.

WANG, L. et al. Graphene oxide as an ideal substrate for hydrogen storage. **ACS nano**, v. 3, n. 10, p. 2995–3000, 27 out. 2009.

WANG, S. et al. Organic/inorganic hybrid sensors: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 182, p. 467–481, jun. 2013.

WAN, Y.-J. et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 64, p. 79–89, set. 2014.

WIETecha, M. S. et al. Platinum nanoparticles anchored on chelating group-modified graphene for methanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 30–35, jan. 2012.

WINER, W. O. Future trends in tribology. **Wear**, v. 136, n. 1, p. 19–27, fev. 1990.

WRIGHT, M.; UDDIN, A. Organic–inorganic hybrid solar cells: A comparative review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 107, p. 87–111, dez. 2012.

YANG, H. et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 26, p. 4632, maio 2009.

YOU, S. et al. Selective Intercalation of Graphite Oxide by Methanol in Water/Methanol Mixtures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 4, p. 1963–1968, jan. 2013.

YU, Y.-Y.; CHEN, C.-Y.; CHEN, W.-C. Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica. **Polymer**, v. 44, n. 3, p. 593–601, jan. 2003.

ZHANG, Y. et al. Reinforcement of silica with single-walled carbon nanotubes through covalent functionalization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 47, p. 4592, out. 2006.

ZHAO, H. et al. Highly Transparent Dysprosium Oxide-Based RRAM With Multilayer Graphene Electrode for Low-Power Nonvolatile Memory Application. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 61, n. 5, p. 1388–1393, maio 2014.

ZHU, D. **Corrosion Protection of Metals by Silane Surface Treatment**. Ph.D Thesis—United State: University of Cincinnati, 2005.