



Ananias Alexandre Emmerick

**Revestimento Orgânico Anticorrosivo Nano Aditivado com
Óxido de Grafeno Reduzido em Ambiente de CO₂.**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientadora: Profa. Ivani de Souza Bott

Rio de Janeiro
20 de setembro de 2021



Ananias Alexandre Emmerick

**Revestimento Orgânico Anticorrosivo Nano Aditivado com
Óxido de Grafeno Reduzido em Ambiente de CO₂.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Profa. Ivani de Souza Bott

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Anderson Gabriel Marques da Silva

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

DSc Elisa Janzen Kassab

Fundação Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnológicos
COPPETC.

20 de setembro de 2021

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

Ananias Alexandre Emmerick

Engenheiro de Petróleo pela UNESA, Tecnólogo em Petróleo e Gás pela Unigranrio, Pós Graduado em Inspeção de Equipamentos e Materiais Universidade Senai-RJ, Teólogo pela Universidade Metodista Bennett e Técnico em Máquinas Navais pela Escola Técnica Estadual Henrique Lage.

Ficha Catalográfica

Emmerick, Ananias Alexandre

Revestimento orgânico anticorrosivo nano aditivado com óxido de grafeno reduzido em ambiente de CO₂ / Ananias Alexandre Emmerick ; orientadora: Ivani de Souza Bott. – 2021.

96 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2021.
Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Corrosão por CO₂. 3. Resina Epóxi Novolac. 4. Grafeno. 5. Óxido de Grafeno reduzido. 6. Revestimentos. I. Bott, Ivani de Souza. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

“Nunca ande por trilhas, pois assim só irá até onde os outros já foram.”

Alexander Graham Bell.

Agradecimentos

Meus agradecimentos a minha orientadora, Profa. Ivani de Souza Bott, pelas bases fornecidas em suas matérias assim como a sua capacidade de orientação para a concretização deste trabalho, o qual me trouxe crescimento na área do saber, da pesquisa e profissional. Venho a agradecê-la sobretudo pelo fato de ter acreditado em mim em inúmeros momentos da caminhada acadêmica do mestrado.

Agradeço ao Msc. Mário Nogueira Barbosa Júnior, por ter caminhado comigo durante todo o processo de pesquisa, indo além de suas tarefas de orientação, ensinando conceitos básicos que ainda faltavam, por ter me direcionado em momentos que o caminho parecia outro, por ter sido um companheiro transmitindo o saber que já possuía e colaborando assim no avanço das pesquisas.

Agradeço muito aos meus colegas de estudos diários, que muito me enriqueceram e colaboraram esclarecendo dúvidas para o desenvolvimento deste tema, entre os quais cito: Lucas Araújo Lima de Almeida, Fábian Orozco, Freddy Rojas, Andrés Esteban Ceron Cortes, Esteban Camilo Moreno Diaz, Ana Carolina Araújo Andrade, entre tantos outros.

Em especial ao doutorando Luciano Monteiro Rodrigues por sua colaboração na execução nos testes de dureza Shore D.

Expresso agradecimentos também a aluna de iniciação científica Nathália Toste da Silva que trabalho comigo na maior parte dos experimentos em laboratórios, preparo das amostras e aquisição de informações de imagens.

Deixo ainda meu agradecimento ao técnico do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LMTT) e do Laboratório de Corrosão por CO₂ (LCC) da PUC-Rio, Yuri dos Santos, pela contribuição no acesso aos meios necessários para realização da pesquisa.

Agradeço a pós doutoranda Tamires Martinhão Machado, pela colaboração na aquisição das imagens utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Agradecimento também ao senhor Javier Alejandro C. Velasco, responsável pelo Laboratório LAH2S da Divisão de Corrosão e Biocorrosão (DICOR) do

Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e Luiz Marcello Faria De Nunes Rodrigues, engenheiro de produção pleno, igualmente do (INT) pela colaboração direta em ceder o laboratório para execução de testes de rugosidade.

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

Deixo ainda, meus agradecimentos a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), pela oportunidade de ter realizado o mestrado em uma das universidades mais conceituadas do Brasil e uma das melhores universidade do Estado do Rio de Janeiro, onde tive um nível de excelência em aprendizagem na área proposta. Agradeço ainda a PUC-RJ pela bolsa fornecida durante este tempo, sem a qual não seria possível a realização desta minha formação e realização da pesquisa.

Agradeço a minha filha Vitória Rios Emmerick, as minhas irmãs Leililangela Guimarães Emmerick e Liszety Guimarães Emmerick, pelo apoio e todo o suporte para eu chegar até aqui. Agradeço ainda a a minha namorada, uma pessoa muito especial, Christiane Muniz Coimbra pela compreensão da minha ausência e apoio, e a Shirley Ramos Costa, uma amiga sem a qual, nada disso que foi realizado seria possível, por tudo o que fez durante toda a caminhada.

Resumo

Emmerick, Ananias Alexandre; **Revestimento Orgânico Anticorrosivo Nano Aditivado com Óxido de Grafeno Reduzido em Ambiente de CO₂**. Rio de Janeiro, 2021. 96p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Esta pesquisa avaliou a resistência a corrosão de revestimentos de base em resina epóxi, reforçada com 0,1% wt e 0,5% wt de óxido de grafeno reduzido (rGO), aplicado sobre um substrato em aço carbono AISI 1020. Como teste de corrosão foi aplicado testes de imersão em solução com 3,0% wt de NaCl saturadas com CO₂, em um vaso de pressão a 70 bar na temperatura de 40 °C, por 528 h. Os revestimentos foram avaliados por teste de aderência (*Pull Off*), microdureza (Dureza *Shore D*) e caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) quanto a qualidade de ancoragem do revestimento ao substrato, porosidade e espessura, para a análise de existência de pites na superfície do substrato metálicos foi utilizada microscopia ótica (MO). Os resultados obtidos evidenciaram que os revestimentos nas três condições, como recebido, aditivados com 0,1% wt e 0,5% de rGO tiveram a mesma eficiência na proteção do substrato metálico, todos igualmente, evitaram a formação de pites nas condições de testes propostas. Para adição de 0,1% wt de rGO ocorreu refinamento dos poros e a adição de 0,5% wt promoveu drástica redução da densidade de poros. A adição do rGO não influenciou na Dureza Shore D dos revestimentos. Para pré teste de corrosão, o revestimento com 0,1% wt de rGO obteve maior densidade de poros e menor valor de dureza, seguido pelo 0,0% wt e posterior 0,5% wt de rGO. Para pós testes de corrosão a ordem é invertida. Os resultados pós testes de corrosão indicaram que a porosidade possibilitou a permeação da solução nos revestimentos, e está relacionada com as bolhas e empolamentos, que influenciaram na dureza. A adição de 0,1% wt e 0,5% wt de rGO não influenciou na ancoragem dos revestimentos, obtendo boa acomodação nas irregularidades da superfície metálica do substrato.

Palavras-chave

Corrosão por CO₂; Resina Epóxi Novolac; Grafeno; Óxido de Grafeno Reduzido, Revestimentos; Nanocompósitos, Refino de Poros.

Abstract

Emmerick, Ananias Alexandre; **Anticorrosive Organic Coating Nanofilled With Reduced Graphene Oxide in CO₂ Environment**. Rio de Janeiro, 2021. 96p. Master's Dissertation – Departament of Engineering and Materials, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

This research evaluated the corrosion resistance of an epoxy resin-based coat, reinforced with 0.1 and 0.5 wt% of reduced graphene oxide (rGO), applied to AISI 1020 carbon steel. Immersion tests in aqueous solution with 3.0 wt% NaCl saturated with CO₂, in a pressurized cell at 70 bar at 40°C, for 528 h. The coating was evaluated by Pull-Off Test, microhardness (Shore D hardness), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The quality of the coating anchoring to the substrate, porosity, and thickness was evaluated. The presence of pits on the surface of the metallic substrate was assessed by Optical Microscopy (OM). The results obtained indicated that the addition of rGO contributed to greater corrosion resistance and provided better structural integrity to the coating. The results obtained showed that the coatings under the three conditions, as received and 0.1 and 0.5wt% rGO additions had the same efficiency in protecting the metallic substrate, avoiding pitting. Pore refinement occurred for 0.1wt % rGO, and the addition of 0.5wt% promoted a drastic reduction in pore density. The addition of rGO did not influence on the Shore D Hardness of the coatings. For a pre-corrosion test, the coating with 0.1wt% of rGO obtained higher pore density and lower hardness value, followed by 0 wt% and later 0.5 wt% of rGO. For the post corrosion test, the order is reversed. The results of the post corrosion test indicated that the porosity allowed the permeation of the solution in the coatings and is related to the bubbles and blistering, which influenced the hardness. The addition of 0.1 and 0.5 wt% or rGO did not affect the coating anchoring, obtaining reasonable accommodation in the irregularities of the substrate metallic surface.

Keywords

CO₂ Corrosion; Novolac Epoxy Resin; Graphene; Reduced Graphene Oxide, Coating; Nanocomposite, Pore Refining.

Sumário

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introdução | 16 |
| 2 | Objetivos | 18 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 18 |
| 2.2 | Objetivo Específico | 18 |
| 3 | Revisão Bibliográfica | 19 |
| 3.1 | Influência do CO ₂ e NaCl no Processo de Corrosão | 19 |
| 3.2 | Proteção Anticorrosiva | 23 |
| 3.2.1 | Tintas | 23 |
| 3.2.2 | Revestimento do Tipo Epóxi | 24 |
| 3.2.3 | Tinta Novolac Tipo II | 26 |
| 3.3 | Grafeno | 28 |
| 3.3.1 | Técnica de Obtenção do Grafeno | 32 |
| 3.3.2 | Óxido de Grafeno Reduzido | 35 |
| 3.3.3 | Nanocompósitos de Base Polimérica | 37 |
| 3.3.4 | Nanocompósitos de Base Polimérica em Ambientes Corrosivos | 38 |
| 4 | Materiais e Métodos | 43 |
| 4.1 | Materiais | 43 |
| 4.1.1 | Óxido de Grafeno Reduzido | 43 |
| 4.1.2 | Substrato Metálico (Cupom) | 45 |
| 4.1.3 | Revestimento | 47 |
| 4.1.4 | Nanocompósitos | 47 |
| 4.2 | Metodologia | 48 |
| 4.2.1 | Método de Preparo dos Revestimentos dos Cupons | 48 |
| 4.2.2 | Medida de Dureza (Shore-D) | 49 |
| 4.2.3 | Teste de Aderência (Pull-Off) | 49 |
| 4.2.4 | Preparo dos Cupons Metálicos | 50 |
| 4.2.5 | Preparo da Solução Salina para os Testes de Corrosão | 51 |
| 4.2.6 | Ensaio de Corrosão por CO ₂ | 51 |
| 4.2.7 | Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 54 |
| 5 | Matriz de Ensaios. | 56 |
| 6 | Resultados | 57 |
| 6.1 | Medida de Rugosidade da Superfície dos Cupons como Recebidos | 57 |

| | |
|--|----|
| 6.2 Caracterização do Revestimento. | 57 |
| 6.2.1 Espessura | 57 |
| 6.2.2 Aspecto Visual do Revestimento | 61 |
| 6.3 Teste de Dureza dos Revestimentos | 62 |
| 6.4 Porosidade dos Revestimentos | 64 |
| 6.5 Análise de Pites nos Substratos Metálicos | 69 |
| 6.6 Aderência dos Revestimentos aos Substratos Metálicos | 71 |
| 7 Discussão | 75 |
| 7.1 Espessura dos Revestimentos | 75 |
| 7.2 Porosidade dos Revestimentos | 77 |
| 7.3 Análise dos Substratos Metálicos | 80 |
| 7.4 Aderência dos Revestimentos aos Substratos Metálicos | 81 |
| 7.5 Teste de Dureza Shore D dos Revestimentos | 83 |
| 8 Conclusão | 85 |
| 9 Sugestões para Trabalhos Futuros | 86 |
| 10 Bibliografia | 88 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Mecanismo de corrosão por dissolução, precipitação do aço [9]. | 19 |
| Figura 2: Mecanismo de ruptura do revestimento tipo barreira [17]. | 23 |
| Figura 3: Estrutura molecular da resina epóxi bisfenol A [20]. | 24 |
| Figura 4: Resina epóxi (componente A) e catalisador (componente B) [19]. | 25 |
| Figura 5: Estrutura molecular da resina epóxi bisfenol F ou “Novolac” [20]. | 27 |
| Figura 6: Modelo molecular de uma única camada de GR [27]. | 28 |
| Figura 7: (a) Fulcreno, (b) Nanotubos e (c) Folhas empilhadas de grafite [29]. | 29 |
| Figura 8: (a) C (fundamental), (b) C (excitado) e (c) C (hibridado) [30,31]. | 29 |
| Figura 9: Carbono hibridizado (adaptação do autor) [30,31]. | 30 |
| Figura 10: Bandas de energia do GR na primeira zona de Brillouin e nível de Fermi passando pelo plano $E = 0$ [32]. | 30 |
| Figura 11: Contorno da banda de maior energia do GR na primeira zona de Brillouin, em função de $k = (k_x, k_y)$ [32]. | 31 |
| Figura 12: Primeira zona de Brillouin na rede recíproca do GR. Dois pontos equivalentes, K e K' e não podem ser conectados por nenhum vetor da rede recíproca. São os pontos de Dirac [32]. | 31 |
| Figura 13: Nanofabricação top-down e bottom-up [34]. | 32 |
| Figura 14: Técnicas para abertura de nanotubos de carbono. [39]. | 34 |
| Figura 15: Estruturas idealizadas de GR e rGO, (Adaptado de McCoy et al, 2019) [42]. | 36 |
| Figura 16: Representação da rota do método de Hummers modificado - óxido de grafite, (adaptado de Porto, 2017) [62]. | 43 |
| Figura 17: Representação da rota do método de Hummers modificado - óxido de grafeno (adaptado de Porto, 2017) [62]. | 44 |
| Figura 18: Representação da rota do método de Hummers modificado - óxido de grafeno reduzido (adaptado de Porto, 2017) [62]. | 45 |
| Figura 19: Desenho representativo dos cupons em aço AISI 1020. | 46 |
| Figura 20: (a) Componente B catalisador epóxi (à base de poliamina), (b) Componente A resina líquida epóxi Novolac formada de Bisfenol F. | 47 |
| Figura 21: Revestimentos: (a) REV _{0,0} , (b) REV _{0,1} e (c) REV _{0,5} % wt de OG. | 49 |
| Figura 22: Ilustração esquemática dos tipos de aderência. [65] | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 23: Imagem esquemática das linhas de N ₂ e CO ₂ e layout da disposição das ligações nos vasos de pressão utilizados para os ensaios de corrosão..... | 52 |
| Figura 24: Vasos de pressão em aço inox contendo solução salina de concentração 3% wt de NaCl sendo (a) 910 mL e (b) 850 mL. | 53 |
| Figura 25: Banho termostático com tampa, contendo água em seu interior, apresentando display medindo 41,1 C°, com vasos de pressão assentados ligados ao sistema de injeção de CO ₂ e N ₂ | 53 |
| Figura 26: Descrição do arranjo interno da tampa do vaso de pressão, sendo (1) Entrada de CO ₂ , (2) Entrada de N ₂ , (3) Poço para termopar, (4) haste em peek suporte dos cupons. | 54 |
| Figura 27: Imagem da seção transversal do CREV _{0,0} com pontos de medições da espessura, aumento de 100 x. | 58 |
| Figura 28: Imagem da seção transversal do CREV _{0,0} com pontos de medições da espessura, aumento de 100 x. | 58 |
| Figura 29: Imagem da seção transversal do CREV _{0,0} com pontos de medições da espessura, aumento de 100 x. | 59 |
| Figura 30: Imagem da seção transversal do CREV _{0,1} com pontos de medições da espessura, aumento de 50 x. | 59 |
| Figura 31: Imagem da seção transversal do CREV _{0,1} com pontos de medições da espessura, aumento de 50 x. | 60 |
| Figura 32: Imagem da seção transversal do CREV _{0,5} com pontos de medições da espessura, aumento de 50 x. | 60 |
| Figura 33: Imagem da seção transversal do CREV _{0,5} com pontos de medições da espessura, aumento de 50 x. | 61 |
| Figura 34: Cupons revestidos em condições pré testes de corrosão: (a) CREV _{0,0} , (b) CREV _{0,1} e (c) CREV _{0,5} em wt de rGO..... | 61 |
| Figura 35: Cupons revestidos em condições pós testes de corrosão: (a) CREV _{0,0} , (b) CREV _{0,1} e (c) CREV _{0,5} em wt de rGO..... | 62 |
| Figura 36: Desenho esquemático do compósito: Resina epóxi - Fase dispersante (contínua) e rGO -Fase dispersa (descontínua) [66]..... | 63 |
| Figura 37: Regiões 1 (a) e 2 (b) da porosidade da superfície do CREV _{0,0} , realizadas por MEV aumento de 500 x e 200µm e (c) histograma comparativo das regiões 1 (a) e 2 (b). | 65 |

| | |
|--|----|
| Figura 38: Regiões 1 (a) e 2 (b) da porosidade da superfície do CREV _{0,1} , realizadas por MEV aumento de 500 x e 200µm e (c) histograma comparativo das regiões 1 (a) e 2 (b). | 66 |
| Figura 39: Regiões 1 (a) e 2 (b) da porosidade da superfície do CREV _{0,5} , realizadas por MEV aumento de 500 x e 200µm e (c) histograma comparativo das regiões 1 (a) e 2 (b). | 67 |
| Figura 40: Histograma comparativo das densidades e áreas dos poros dos CREV _{0,0} , CREV _{0,1} e chamado em detalhe para CREV _{0,5} | 68 |
| Figura 41: superfícies metálicas analisadas após descolamento dos revestimentos e limpeza superficial: (a) CREV _{0,0} , (b) CREV _{0,1} e (c) CREV _{0,5} | 70 |
| Figura 42: superfícies metálicas analisadas após descolamento dos revestimentos e antes da limpeza superficial: (a) CREV _{0,0} , (b) CREV _{0,1} e (c) CREV _{0,5} | 71 |
| Figura 43: Revestimentos: (a) CREV _{0,0} , (b) CREV _{0,1} e (c) CREV _{0,5} – Classificação das falhas dos revestimentos: A/B adesiva e (B) coesiva..... | 72 |
| Figura 44: Imagem da seção transversal da ancoragem do revestimento com o substrato metálico - CREV _{0,0} , aumento 1000X - setas em vermelho indicam falhas pontuais no revestimento. | 73 |
| Figura 45: Imagem da seção transversal da ancoragem do revestimento com o substrato metálico - CREV _{0,1} , aumento 1000X - setas em vermelho indicam falhas pontuais no revestimento. | 73 |
| Figura 46: Imagem da seção transversal da ancoragem do revestimento com o substrato metálico - CREV _{0,5} , aumento 1000X - setas em vermelho indicam falhas pontuais no revestimento. | 74 |
| Figura 47: Imagem (A): Setas em vermelho indicam os três cortes transversais no cupom e descolamento em placas do revestimento; Imagem (B): Indica superfície do substrato metálico sem resíduo de revestimento (A) e as placas descoladas após corte (B). | 74 |
| Figura 48: Imagens das espessuras dos revestimentos na superfície superior, aresta superior e parte inferior dos cupons em condição pré testes de corrosão (a), pós testes de corrosão (b) e imagens (c) e (d) destacando localização das trincas e descolamento nas arestas. | 76 |
| Figura 49: Imagem do cupom como recebido. | 82 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Taxa de corrosão a partir das curvas de polarização, (adaptado de Hu et al, 2019). [56] | 39 |
| Tabela 2: Taxa de corrosão a partir das curvas de polarização, (adaptado de Hu et al, 2019). [56] | 39 |
| Tabela 3: Composição química (%peso) do aço carbono 1020 (Adaptado de Giassi, 2021). [63] | 46 |
| Tabela 4: Identificação dos Cupons Revestidos e os percentuais de rGO adicionados. | 46 |
| Tabela 5: Proporção dos componentes que formam os revestimentos. | 48 |
| Tabela 6: Natureza da "Falha de aderência". [65] | 50 |
| Tabela 7: Matriz de ensaios com as condições operacionais..... | 56 |
| Tabela 8: Valores médios das espessuras dos revestimentos. | 57 |
| Tabela 9: Valores da Dureza Shore D dos revestimentos. | 63 |
| Tabela 10: Quantificação da porosidade dos revestimentos dos cupons..... | 68 |

Lista de Reações

| | |
|--|----|
| Reação 1: Reação catódica [9]..... | 19 |
| Reação 2: Reação catódica – ácido carbônico [9]. | 20 |
| Reação 3: Reação catódica - hidrogênio [9]..... | 20 |
| Reação 4: Reação anódica – ferro II [9]. | 20 |
| Reação 5: Transferência de hidrogênio da solução para a superfície do metal [9]. | 20 |
| Reação 6: Transferência de ácido carbônico da solução para a superfície do metal [9]. | 20 |
| Reação 7: Transferência de bicarbonato de sódio da solução para a superfície do metal [9]..... | 20 |
| Reação 8: Transferência do produto de corrosão ferro II da superfície do metal para a solução [9]..... | 20 |
| Reação 9: Transferência do produto de corrosão carbonato da superfície do metal para a solução [9]..... | 20 |
| Reação 10: Reação Global da corrosão [9]. | 21 |
| Reação 11: Reação de equilíbrio de dissolução do CO ₂ em água [9]..... | 21 |
| Reação 12: Reação de formação do ácido carbônico [9]..... | 21 |
| Reação 13: Formação de cloreto de ferro II (FeCl ₂), que hidrolisa a água. [14]. | 22 |
| Reação 14: Reação catódica (redução) - acelera o processo de corrosão. [14] | 22 |

Introdução

Segundo Kulyk et al [1], corrosão é a degradação gradual de metais e ligas como resultado de reações químicas e /ou eletroquímicas com o meio.

A *NACE (National Association of Corrosion Engineers) International* [2], informa que o método anticorrosivo mais utilizado nos processos industriais são os revestimentos, com o objetivo de proteger a superfície contra a corrosão. Entendimento corroborado por Nunes et al. [3], ao afirmar que o recobrimento dos materiais, como por exemplo por aplicação de tintas anticorrosivas, é uma das soluções mais utilizadas para minimizar os efeitos da corrosão.

A tinta epóxi é compatível com um número grande de materiais e pode ser especificada como tipo I, II e III [4,5]. A tinta tipo II, é indicada devido sua alta viscosidade, o que permite a obtenção de um recobrimento de alta espessura, elevada resistência mecânica e química mesmo quando totalmente imersa em líquidos assim como em gases e vapores corrosivos. Este tipo de tinta, Novolac tipo II, não possui compostos orgânicos voláteis, possui resistência a temperaturas de até 150 °C. A tinta epóxi é, o tipo de revestimento o mais comumente utilizado nas áreas externas e/ou internas as utilizadas na fabricação de tanques, esferas e cilindros de armazenamento em instalações industriais e em unidades marítimas.

A tinta Novolac, classificada como tipo II, possui algumas limitações de uso, referentes a sua espessura, a redução de sua vida útil quando utilizada exposta a intempéries e a alta temperatura por longo tempo [6] .

A tinta utilizada neste estudo foi a Novolac 2912, classificada como tipo II, porém foi solicitado ao fabricante a retirada de pigmentos ou cargas, sendo utilizada somente sua base, a resina epóxi.

Os nanocompósitos surgiram como alternativa para superar as limitações dos microcompósitos e compósitos monolíticos já existentes, e vêm demonstrando ter resistência ao desgaste, alta dureza, resistência a oxidação em temperaturas elevadas e resistência a corrosão [7,8].

Esta dissertação objetiva avaliar a influência da adição de nanopartículas de óxido de grafeno reduzido (rGO) em uma matriz polimérica, originando um nanocompósito, visando a obtenção de um revestimento anticorrosivo que apresente alta eficiência, superando as propriedades apresentadas pelos revestimentos aditivados com microcompósitos e com compósitos monolíticos, evitando suas limitações.

Uma vez que esta dissertação objetiva avaliar a influência de um revestimento orgânico anticorrosivo nano aditivado, optou-se pelo rGO como aditivo para a resina epóxi, devido suas excelentes propriedades mecânicas, ópticas, químicas e elétricas. Tendo como base a tinta Novolac tipo II, a qual é a mais comumente usada no tratamento de superfícies externas e/ou internas em tanques, esferas e cilindros de armazenamento e sendo estes, mais comumente fabricados em aço AISI 1020, um aço de baixa liga e comumente utilizado na área industrial. Optou-se em usar nos testes de corrosão desta dissertação, cupons de aço carbono comum, AISI 1020, os quais foram revestidos com nanocompósito sem aditivo de rGO e com adições de 0,1% e 0,5% em peso de rGO e testados em um sistema de teste estático em um ambiente saturado com CO₂ a 70 bar. Este sistema consistiu de vasos de pressão contendo solução salina com 3,0% wt de NaCl, saturada com CO₂ e pH 5. Os vasos de pressão foram mantidos em um banho térmico a 41 °C, por 528 h. O revestimento foi caracterizado quanto a aderência, microdureza, espessura, porosidade e existência de pites.

2

Objetivos

2.1

Objetivo Geral

Avaliar o desempenho do revestimento polimérico com adição de 0,1% wt e 0,5% wt de rGO em ambiente corrosivo contendo solução aquosa de 3,0% de NaCl saturada com CO₂ nas condições de 70 bar, 41 °C e tempo de imersão de 528 h.

2.2

Objetivo Específico

Avaliar a eficiência do revestimento, qualidade do revestimento em ancorar ao substrato metálico em aço AISI 1020, porosidade, dureza do compósito formado por uma resina epóxi aditivada com 0,1% wt e 0,5% de rGO em ambiente contendo solução aquosa de 3,0% de NaCl saturada com CO₂ nas condições de 70 bar, 41 °C e tempo de imersão de 528 h.

3

Revisão Bibliográfica

3.1

Influência do CO₂ e NaCl no Processo de Corrosão

A corrosão por CO₂ é um fenômeno de superfície e está intimamente relacionada a fronteira eletrodo/solução sendo afetada pelas condições do meio onde o aço carbono está localizado [9].

O processo de corrosão do aço carbono em meio contendo CO₂ (aq). se dá por meio de processos de dissolução precipitação, pois o pH do meio corrosivo influencia tanto nas reações que levam a dissolução do ferro quanto à precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados com estas reações [9]. Durante este processo o ferro presente no aço se dissolve e fica em solução na forma de íons ferrosos Fe²⁺, onde estes reagem com os íons bicarbonato (HCO₃⁻) formando o carbonato de ferro (FeCO₃), que se deposita sobre o aço carbono formando uma película, (Figura 1), que pode ser protetora, ou não [9].

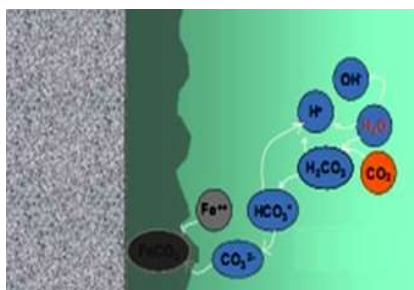
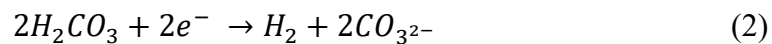


Figura 1: Mecanismo de corrosão por dissolução, precipitação do aço [9].

Na superfície do aço as reações eletroquímicas são divididas em catódicas, reações 1-3 e anódicas, reação 4.



Reação 1: Reação catódica [9].



Reação 2: Reação catódica – ácido carbônico [9].

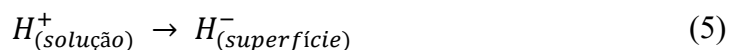


Reação 3: Reação catódica - hidrogênio [9].

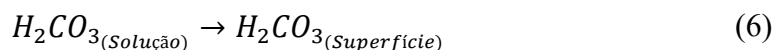


Reação 4: Reação anódica – ferro II [9].

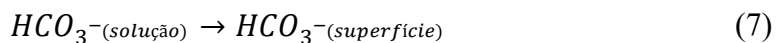
As reações de transferência de massa envolvem a transferência das espécies corrosivas da solução para a superfície do metal, reações 5-7.



Reação 5: Transferência de hidrogênio da solução para a superfície do metal [9].

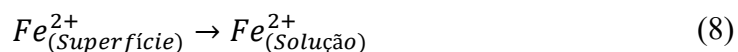


Reação 6: Transferência de ácido carbônico da solução para a superfície do metal [9].

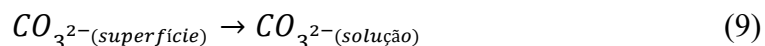


Reação 7: Transferência de bicarbonato de sódio da solução para a superfície do metal [9].

As reações, envolvem ainda transferência de produtos de corrosão da superfície do metal para a solução, reações 8-9.

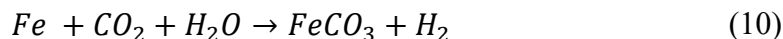


Reação 8: Transferência do produto de corrosão ferro II da superfície do metal para a solução [9].



Reação 9: Transferência do produto de corrosão carbonato da superfície do metal para a solução [9].

A reação global, reação 10.

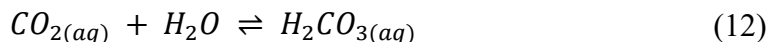


Reação 10: Reação Global da corrosão [9].

A corrosão do aço carbono em ambientes aquosos, desaerados e na presença de CO_2 , é de caráter eletroquímico. O CO_2 está relacionado com o aumento da quantidade de hidrogênio originado no cátodo, e no produto de corrosão formado, o $FeCO_3$, assim, este tipo de corrosão decorre da hidratação do CO_2 , obtendo como produto o ácido carbônico ($H_2CO_{3(aq)}$) [10], observado na reação (11) que expressa o equilíbrio de dissolução do CO_2 em água e pela reação (12) que expressa a formação $H_2CO_{3(aq)}$ [9].



Reação 11: Reação de equilíbrio de dissolução do CO_2 em água [9].



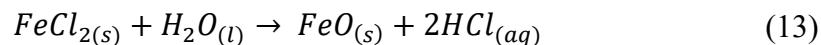
Reação 12: Reação de formação do ácido carbônico [9].

Para analisar a intensidade de ataque do CO_2 a um substrato metálico em meio aquoso, deve-se considerar as características deste meio tais como a quantidade de CO_2 , pressão parcial de CO_2 , temperatura, composição química, tipo de fluxo e o pH, assim como observar as características do metal. A concentração de CO_2 exerce grande influência no processo corrosivo, a dissolução deste gás no meio aquoso promove diversas alterações nas características do meio, incluindo a redução do pH, que com outros fatores como a temperatura por exemplo, aceleram o processo corrosivo, formando o $H_2CO_{3(aq)}$, o que leva a aceleração do processo corrosivo no aço carbono e a formação de uma camada de $FeCO_3$.

A superfície metálica atacada pelo CO₂ apresenta diferentes morfologias, podendo ser uniforme (generalizada), tipo mesa (em camada) ou por pite (localizada), sendo a corrosão por pite a mais danosa, por criar furos passantes, que podem dar origem a pontos de concentrações de tensões e promover o início de uma fratura [11]. O tipo de corrosão dependerá das condições operacionais, sendo basicamente influenciada pela temperatura e velocidade de escoamento do fluido [12].

A influência do NaCl na corrosão do aço carbono acontece de forma eletroquímica, assim, o NaCl, dissolvido em água, resulta no cátion Na⁺ e no ânion Cl⁻, a presença destes eletrólitos torna o meio uma solução condutora, um fator fundamental no mecanismo eletroquímico de corrosão, o que aumenta sua ação corrosiva [13].

A permeação de fluido através do revestimento ou mesmo quando este é rompido, faz com que a presença da umidade nestas regiões, formem o cloreto de ferro II (FeCl₂), que hidrolisa a água, conforme a reação (13) [14].



Reação 13: Formação de cloreto de ferro II (FeCl₂), que hidrolisa a água. [14]

Assim, é aumentada a acidez do meio eletrolítico, e acontece uma reação catódica (redução), que acelera o processo de corrosão, reação (14). [14]



Reação 14: Reação catódica (redução) - acelera o processo de corrosão. [14]

3.2

Proteção Anticorrosiva

O tipo de revestimento anticorrosivo a ser utilizado depende dos parâmetros envolvidos em cada tipo de aplicação do material [15]. Isto posto, o conhecimento prévio dos parâmetros envolvidos no processo corrosivo, se faz necessário.

O revestimento é considerado como a técnica mais utilizada contra corrosão por se tratar de um processo de fácil execução e baixo custo [15,16].

3.2.1

Tintas

Entre as técnicas anticorrosivas, existem as tintas. Estas podem ser classificadas a partir da base, a qual pode ser utilizada como referência. A base de uma tinta pode ser de resina ou cerâmica, sendo que as principais características advêm desses componentes. As tintas de base cerâmicas são: cal, cimento, terra e silicato e as de base resina: acrílica, vinílica, alquídica, epóxi, fenólica, poliuretano, borracha clorada, nitrocelulose e silicone

A tinta, é um método de proteção superficial, porém limitada pois sofre deterioração em virtude constante e direta ação agressiva do meio, como mostrado de forma esquemática (Figura 2).

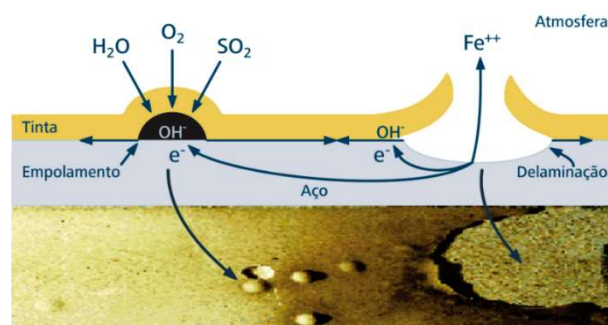


Figura 2: Mecanismo de ruptura do revestimento tipo barreira [16].

As propriedades mecânicas e térmicas das tintas podem ser melhoradas pela incorporação de cargas inorgânicas, como partículas de vidro e partículas

carbonosas como nanotubos de carbono ou argila entre outras. Essas adições garantem maior durabilidade, estabilidade dimensional em certa faixa de temperatura, alta força dielétrica e baixa permeabilidade [17]. As tintas, portanto, são em sua essência um compósito.

3.2.2

Revestimento do Tipo Epóxi

Os revestimentos são classificados como métodos anticorrosivos do tipo barreira. Os materiais empregados como revestimentos podem ser metálicos, não metálicos inorgânicos, não metálicos orgânicos e compósitos. Independentemente do tipo do material de revestimento usado, os principais requisitos a serem atendidos são que estes materiais apresentem baixa permeabilidade, resistência química quando expostos ao meio, dilatação térmica compatível com o substrato, propriedades físicas como elevada resistência a brasão, ao impacto e à flexão, por exemplo.

A palavra epóxi vem do grego “EP” (sobre ou entre) e do inglês “OXI” (Oxigênio), o termo significa oxigênio entre carbonos. Refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono [18].

As resinas epóxis são polímeros caracterizados pela presença de grupos glicídila (epóxi) em sua molécula, além de outros grupos funcionais como a hidroxila, e são obtidas basicamente por reação de condensação entre a epicloridrina e o bisfenol A, e dá origem ao DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A), um pré-polímero de baixa massa molecular (Figura 3).

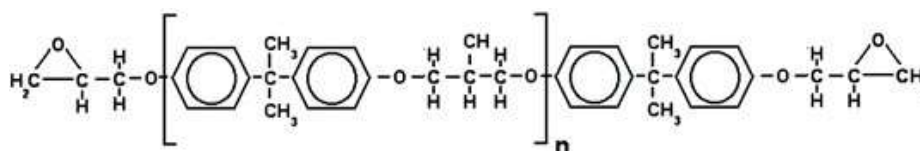


Figura 3: Estrutura molecular da resina epóxi bisfenol A [19].

A resina epóxi, usada no presente estudo, é classificada como um polímero

termorrígido, ou seja, as cadeias poliméricas estão presas entre si por ligações cruzadas e, por isso resistem aos movimentos de vibração e rotação, quando em temperaturas elevadas. A densidade de ligações cruzadas é elevada, entre 10% e 50% das unidades repetidas na cadeia. Assim, o aquecimento até temperaturas consideradas excessivas causará o rompimento das ligações cruzadas e a degradação do polímero. Este tipo de polímero, em rede, apresenta ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes [19].

A resina epóxi, é considerada de alta performance, e usada como revestimento superficial, possuindo ótima relação custo benefício. Este tipo de revestimento é fornecido na forma bicomponente. Um desses componentes é o pré-polímero epóxi, o outro, o agente de cura, que pode ser denominado de endurecedor.

Os agentes de cura, trabalham como corretivos para as resinas epóxi. Os materiais revestidos e/ou produzidos com agentes de cura apresentam, entre vários benefícios, resistência térmica, à água, à corrosão e ao impacto. Possuem ainda, bom alongamento, flexibilidade e longa vida útil. Entre estes compostos usados como agentes de cura estão as aminas e as poliaminas (Figura 4).

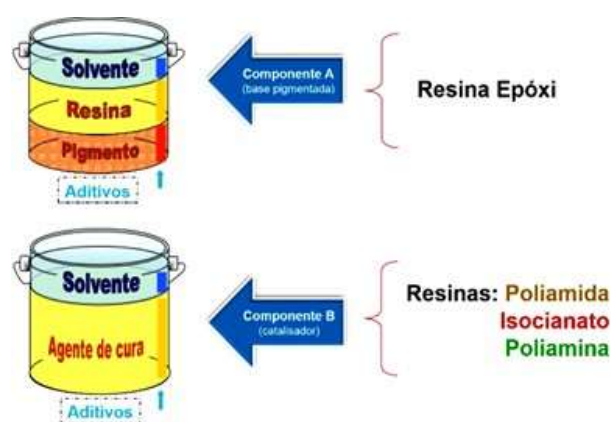


Figura 4: Resina epóxi (componente A) e catalisador (componente B) [18].

De forma geral, as tintas epóxi têm características como elevada resistência química de acordo com o sistema epóxi / agente de cura, alta dureza, boa resistência a abrasão e ao impacto e baixa resistência à radiação solar. São consideradas mais impermeáveis à água do que o esmalte sintético, porém ainda possuem natureza hidrofílica, com suas moléculas apresentando afinidade por água, o que aumenta a

possibilidade de absorção de água do ambiente onde o revestimento está exposto. A água absorvida pela resina pode permear a matriz e ficar retida entre a superfície do substrato metálico e o revestimento, ocasionando assim a chamada delaminação do revestimento com a destruição da adesão entre o aglutinante e os materiais aprimorados, propriedades térmicas e mecânicas do revestimento são deterioradas e se inicia a corrosão do substrato metálico.

Entre os fatores responsáveis pela absorção da água pela resina epóxi, estão a quantidade e tamanho dos poros e microfissuras presentes na resina, por onde é permeado o fluxo de água e a interação química entre as moléculas da água e os grupos polares da resina epóxi [18].

Entretanto, revestimento epóxi apresenta hidrofobicidade, baixa resistência ao impacto e se for exposta à radiação solar, sem a pigmentação protetora ela possui baixa estabilidade térmica, e para muitas aplicações sua maior desvantagem é a sua baixa resistência a fratura.

O desempenho de uma tinta epóxi não depende somente do tipo de reagente, mas das condições de processamento, ou seja, depende também da temperatura, pressão, tempo de cura e preparo da superfície do cupom a ser utilizado [20].

3.2.3

Tinta Novolac Tipo II

As tintas epóxis são utilizadas como revestimento anticorrosivo ou elemento aglutinante tanto na engenharia como na área industrial devido a suas excelentes características como, estabilidade térmica, boa adesão a superfícies metálicas, boa estabilidade química, dimensional e de fácil aplicação [21].

A tintas epóxis em geral, são para utilização em alta espessura (entre 120 e 150 μm por demão), contendo pigmentos lamelares do tipo óxido de ferro ou alumínio, favorecendo a proteção por barreira [22].

Normas técnicas para revestimentos anticorrosivos das áreas internas e externas de tanques, esferas e cilindros de armazenamento, tubulações e dutos de transporte de hidrocarbonetos em suas diversas fases, impulsionaram o desenvolvimento de novas resinas epóxi. As normas Petrobras N-2913 Rev. B – Revestimentos Anticorrosivos para tanque, esfera e cilindro de armazenamento e N-2912 Rev. A, sugerem a tinta epóxi Novolac para as aplicações citadas. A resina

epóxi Novolac é tipo II, sintetizada pela reação de uma resina fenólica e epícloridrina, maximizando algumas propriedades como um maior *cross-link* (número de ligações cruzadas – ramificações e/ou reticulações) (Figura 5), melhor desempenho anticorrosivo, químico, mecânico e térmico [23].

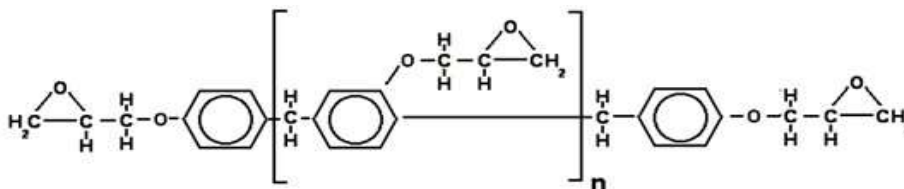


Figura 5: Estrutura molecular da resina epóxi bisfenol F ou “Novolac” [19].

A norma Petrobras N-2912 Rev. A, informa que a tinta epóxi Novolac tipo II, possui como características a isenção de solventes, cura realizada em temperatura ambiente, alta espessura, elevada resistência mecânica e química em aplicações com imersão total em líquidos e exposição a gases e vapores corrosivos. Também é isenta de compostos orgânicos voláteis, resistente na faixa de temperaturas de 150 °C a 200 °C.

Na área *offshore* é utilizada em *decks*, plataformas de exploração petrolíferas e gás natural, para interior e exterior de tubulações imersas ou enterradas. Indicada particularmente para ambientes onde resistência anticorrosiva e química são requisitos indispensáveis [18].

A tinta Novolac tipo II, foi desenvolvida para aplicação em tanques de petróleo e água de formação, tanques de óleos cru e produtos claros [18].

Mesmo com inúmeras propriedades favoráveis, a tinta Novolac tipo II, apresenta limitações como alta espessura, a não recomendação do seu uso em áreas exposta a raios solares devido à radiação ultravioleta, podendo sofrer calcinação, assim também não é aconselhável sua exposição contínua a temperatura elevada, 60 °C, devido ao envelhecimento prematuro do filme de tinta, com isso diminuição da vida útil da película, indicado pela alteração na cor e no brilho [6,18,24].

A escolha da resina Novolac tipo II, se deu por ela ter sido desenvolvida particularmente para ambientes de alta resistência corrosiva, suportando aplicações com imersão total em líquidos e exposição a gases e vapores corrosivos, por possuir

elevada resistência mecânica e devido sua particularidade na formação de sua cadeia polimérica cruzadas e ligações entre essas cadeias.

A resina epóxi utilizada nesta pesquisa é sem adição de pigmentos ou cargas será utilizada nesta pesquisa, com o objetivo da adição de rGO melhorar suas propriedades mecânicas, químicas e térmicas.

3.3

Grafeno

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define o grafeno (GR) como uma única camada de grafite, o qual é um dos principais alótropos macroscópico do carbono [25]. O GR pode ser descrito como uma molécula de hidrocarboneto aromática policíclico de extensão quase infinita [25]. Em particular, de forma ideal, o GR é composto somente por átomos de carbono arranjados em uma única estrutura de favo de mel, que é uma rede hexagonal, com hibridização sp^2 (Figura 6) de uma única folha de átomos que se estende, sendo esta estrutura bidimensional.

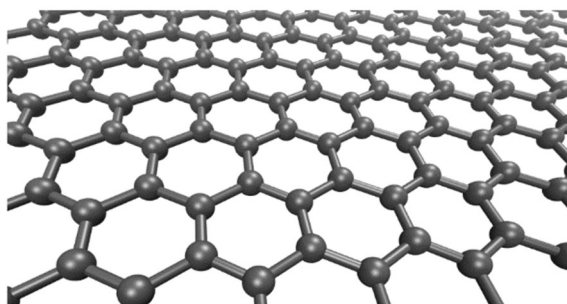


Figura 6: Modelo molecular de uma única camada de GR [26].

Conforme Castro Neto et al [27], entre as estruturas dos alótropos do carbono, idealmente com apenas átomos de carbono, é possível descrever o GR como um alótropo 2D. Os Fullerenos, são moléculas onde os átomos de carbono estão dispostos, esfericamente, e, portanto, do ponto de vista físico, são 0D. Os nanotubos de carbono, que podem ser obtidos rolando as folhas de GR ao longo de uma determinada direção e reconectando as ligações de carbono possuem apenas

hexágonos e são 1D e o grafite que é um alótropo 3D, formado por empilhamento de camadas de GR (Figura 7), que estão fracamente interligadas por forças de van de Waals.

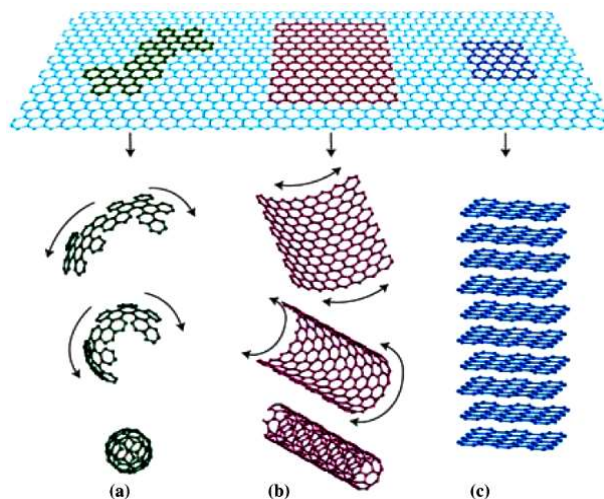


Figura 7: (a) Fullerenos, (b) Nanotubos e (c) Folhas empilhadas de grafite [28].

O GR despertou interesse na indústria e comunidade acadêmica devido à sua multifuncionalidade mecânica, térmica e elétrica, que sobressaem quando comparadas as de diversos outros materiais, e isto devido às suas características eletrônicas, onde na sua hibridização, forma uma ligação muito forte ligação covalente sp^2 (Figura 8), surge um quarto elétron de valência, participante de uma ligação π de longo alcance, formando bandas com orbitais π , também denominadas de banda de valência, e bandas com orbitais π^+ , buracos que formam a banda de condução (Figura 9).

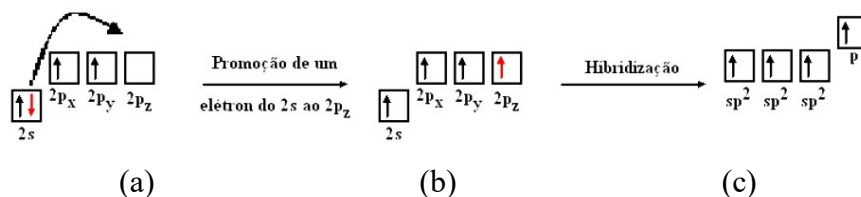


Figura 8: (a) C (fundamental), (b) C (excitado) e (c) C (hibridado) [29,30].

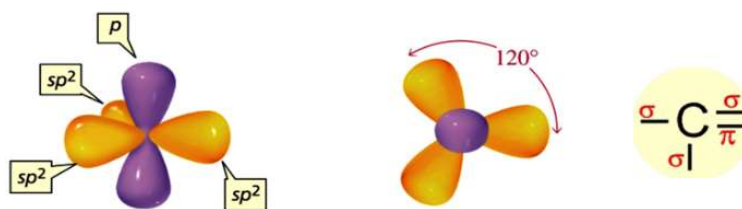


Figura 9: Carbono hibridizado (adaptação do autor) [29,30].

A Figura 10 informa que $E + (\mathbf{k})$ é a banda de maior energia e $E - (\mathbf{k})$ a de menor energia, simétrico em relação à linha de energia $E = 0$. O potencial químico μ ($T = 0\text{K}$) = E_F do GR para temperatura nula ($T = 0$), ou seja, o nível de Fermi no GR é fixado em zero. As bandas, de maior e menor energia são retratadas na Figura 10, localizada dentro da primeira zona de Brillouin. A Figura 11 mostra o mapa de contorno da banda de energia indicada por $E + (k_x, k_y)$, dentro da primeira zona de Brillouin.

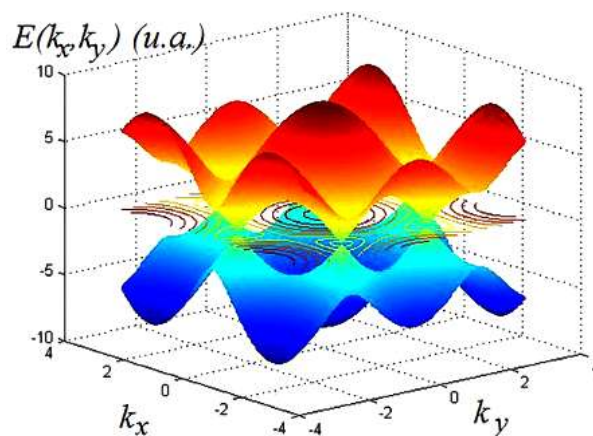


Figura 10: Bandas de energia do GR na primeira zona de Brillouin e nível de Fermi passando pelo plano $E = 0$ [31].

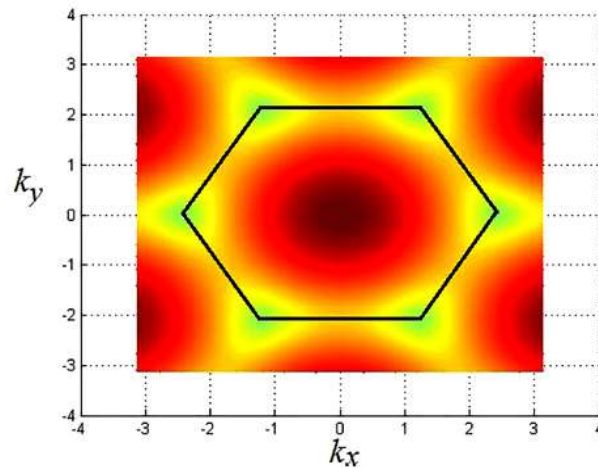


Figura 11: Contorno da banda de maior energia do GR na primeira zona de Brillouin, em função de $k = (k_x, k_y)$ [31].

Existe uma diferença infinitesimal entre as bandas de condução e valência que propicia e aumenta a velocidade da mobilidade dos elétrons, quando confrontado com outros materiais como exemplo os semicondutores. Esta característica torna a condução elétrica no GR excelente ao comparar também a outros materiais.

A estrutura eletrônica do GR é formada pela primeira e segunda zona de Brillouin e as seis pontas provenientes da primeira zona de Brillouin, denominados de Pontos de Dirac, referenciados pelos pontos k (Figura 12).

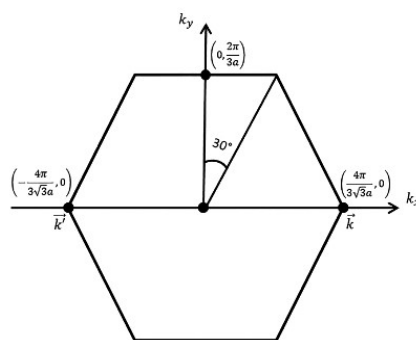


Figura 12: Primeira zona de Brillouin na rede recíproca do GR. Dois pontos equivalentes, K e K' e não podem ser conectados por nenhum vetor da rede recíproca. São os pontos de Dirac [31].

Se pode ressaltar que a absorvância de luz branca medida, realizada por uma folha de GR é de 2,3%, com uma reflexão insignificante ($<0,1\%$). A transparência óptica do GR depende da espessura da camada [32].

3.3.1

Técnica de Obtenção do Grafeno

Conforme Mohan et al., em sua maioria os estudos não utilizam o GR devido o rendimento limitado de seu preparo. Além disso, os derivados do GR, como GO, rGO e frGO (óxido de grafeno reduzido funcionalizado) são mais disponíveis e mostram propriedades bem semelhantes ao GR.

A forma de síntese segue a abordagem *top-down* ou *bottom-up*. A abordagem *top-down* se dá pela síntese da separação das camadas empilhadas de grafite para produzir folhas de GR individuais ou pequenos empilhamentos e a abordagem *bottom-up*, se dá pela síntese a partir de moléculas de carbono simples, como metano e etanol (Figura 13)



Figura 13: Nanofabricação top-down e bottom-up [33].

Os principais métodos utilizados para a obtenção dos derivados do GR são: I) Esfoliação mecânica, II) Colagem anódica, III) Crescimento epitaxial sobre carbeto de Silício (SiC), IV) Crescimento epitaxial CVD (Chemical Vapor Deposition), V) Redução química, VI) Esfoliação em fase líquida e VII) Desenrolar nanotubos de carbono.

- I. Esfoliação mecânica: Técnica simples, possibilita maior qualidade da estrutura e propriedades eletrônicas do GR [34]. Aplica-se uma fita adesiva a um grafite, retira a fita e colocar sobre um substrato de óxido de silício (SiO_2). Por afinidade a folha de GR adere ao substrato [35].
- II. Colagem anódica: Técnica simples, baixo custo e de rápida execução, permite trabalhar com uma amostra maior de GR, sendo usada para obtenção em grande

escala. O grafite é pressionado sobre um substrato de vidro, uma tensão é aplicada entre o grafite e a parte de trás, formada por um substrato de metal, o substrato de vidro é aquecido, se estabelece um alto campo elétrico na interface vidro/metal e camadas de grafite, aderem ao vidro por interação [36].

III. Crescimento epitaxial sobre SiC: Possibilita produção em larga escala, baixo rendimento, porém, utiliza alta temperatura, o material não uniformiza e possui custo elevado. O SiC é colocado em forno em pressão atmosférica contendo argônio. Ocorre a sublimação do silício e o carbono, organizado em monocamadas, fica depositado na superfície do SiC [35]

IV. Crescimento epitaxial CVD: Técnica que permite produção em larga escala, bom rendimento e boa qualidade, porém é de alto custo e de complicada execução [34]. Consiste na deposição química na fase vapor em substratos de cobre. O cobre, por ter uma configuração eletrônica estável, tem pouca afinidade com o carbono, formando ligações fracas na superfície, favorável ao aumento do GR na superfície.

Aplicar-se um tratamento térmico na superfície do cobre com gases de argônio e hidrogênio, aumentando os grãos do cobre, se tem uma superfície uniforme. Após um gás carbonáceo ser aplicado no forno CVD, o gás sofre degradação a altas temperaturas e baixa pressão, e adere ao cobre, após o aumento da folha de GR, resfria-se o forno [35]. As desvantagens são o tamanho da folha de GR ser do tamanho da superfície do cobre, a nucleação do GR não possuem orientação única, causado pela baixa interação do GR ao substrato, provocando qualidade inferior quando comparado com o GR por esfoliação do grafite [35].

V. Redução do GO: Técnica de alto rendimento e baixo custo, com defeitos estruturais no material e perturbações em sua estrutura eletrônica [34]. O método mais comum a todos é usa reagentes redutores agressivos ao material. Também se consegue redução por meio de altas temperaturas, onde os gases originados dos grupos oxidados são rapidamente liberados, causando sua expansão e esfoliação [37].

VI. Esfoliação em fase líquida: Técnica direta e simples, produção em larga escala e baixo custo, é demorada e com muitas impurezas ao final [34]. Diminui e quebra as interações de *stacking* π - π , interações intermoleculares do tipo empilhamento, contida entre as camadas de GR, para isso, coloca-se reagentes entre as camadas. O consumo do reagente é interrompido pela produção de gases em alta pressão, degradando a estrutura sp^2 para $sp^2 - sp^3$ [35].

VII. Desenrolar nanotubos de carbono: Método de produção em larga escala, alta qualidade, utiliza o processo plasma de rádio frequência sob atmosfera controlada de hélio [34,37].

Os nanotubos de carbonos são folhas de carbono enroladas, desenrolá-las é uma possibilidade para a obtenção das folhas de GO, para tal as técnicas usadas são: Intercalação e esfoliação por lítio (A), reação com ácido e agentes oxidantes (B), ataque de nanopartículas metálicas (C), oxidação eletroquímica (D), oxidação pela ação de plasma (E), observadas na figura 14 e ataque através de calcinação e sonificação. Cada técnica tem suas particularidades, todas visam a abertura dos nanotubos de carbono de uma forma menos agressiva [37].

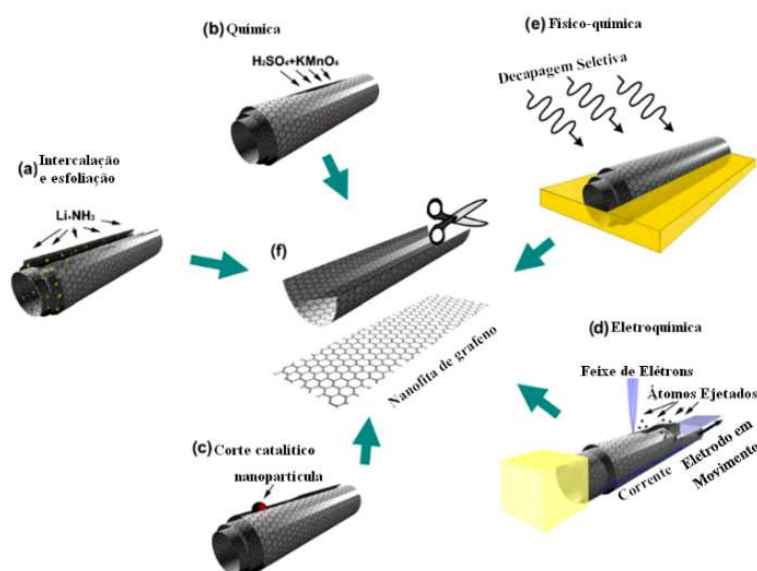


Figura 14: Técnicas para abertura de nanotubos de carbono. [38]

3.3.2

Óxido de Grafeno Reduzido

Materiais de GR têm diferentes morfologias e composições químicas. Exemplo disso, temos o grafeno (GR), o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO).

O grafite, o GO e o rGO são derivados do GR e apresentam diferenças em suas composições químicas, Figura 15, que influenciam na condutividade elétrica, comportamento hidrofílico, resistência mecânica e a dispersibilidade.

O GR é definido como uma camada de carbono de um átomo de espessura em uma estrutura hexagonal de camada única sendo o material mais fino e leve conhecido atualmente.

O GO é considerado a forma oxidada do GR, sua síntese é obtida, por duas formas, método *top-down* e o *bottom-up*, já vistos no item 3.5.2 e resumido na Figura 13.

O procedimento para a obtenção do GO interrompe a estrutura sp^2 das camadas de grafite e obtém vários grupos funcionais contendo oxigênio, como carboxila, hidroxila ou epóxi [39]. A oxidação do grafite aumenta o espaçamento interplanar de sua estrutura [40]. A consecutiva esfoliação, separa as camadas de GO para obter camadas homogêneas. Parâmetros como condições iniciais de oxidação, entrada energética, fonte e tamanho lateral do grafite usado como material de partida, tem impactos na estrutura final do GO e no grau de oxidação [41].

O nível de oxidação influencia fortemente o comportamento hidrofílico, e a transparência óptica do GO. Isso é importante pois a dispersibilidade das folhas de GO é dependente por sua hidrofilicidade [42].

O processo de redução do GO, influencia significativamente suas propriedades estruturais, sua resistência mecânica, estabilidade, dispersibilidade e reatividade do GO. Tal influência se dá devido a eliminação dos compostos contendo oxigênio na estrutura do GO e a restauração da estrutura sp^2 após o processo de redução do GO [43].

Entre as propriedades importantes acrescentadas na redução do GO se tem o aumento da condutividade elétrica, condutividade térmica, e a mobilidade [39,44], resistência mecânica, módulo de Young e resistência à ruptura, óptico

transmitância, propriedades estas semelhantes ao GR [44,45]. Inverso ao GO, o rGO obtém comportamento hidrofóbico influenciado pelo aumento da razão C/O da estrutura. Decorrente da hidrofobicidade do rGO, sua dispersibilidade diminui após redução [41,43]. A estrutura do GR não é totalmente recuperada pela redução do GO, mesmo assim o rGO mantém propriedades úteis, como funcionalidade controlável, alta condutância elétrica e térmica [43].

O GO e o rGO mostram diferenças consideráveis em suas propriedades estruturais e químicas [43]. A principal diferença é a relação C/O em sua estrutura e uma das características mais importante é a condutividade elétrica, possuindo o GO um comportamento isolante ou semicondutor e o rGO tendo alta condutividade elétrica [43].

A resistência mecânica do GO também é inferior à do rGO. O módulo de Young do GO é quase a metade do rGO e do GR [45]. Outro fator relevante é que o GO mostra um comportamento hidrofílico, enquanto o rGO se mostra hidrofóbico devido à perda de compostos contendo oxigênio [44]. As diferenças entre o comportamento hidrofílico/hidrofóbico também induzem uma diferença na dispersibilidade de rGO [44]. O GO mostra alta dispersibilidade em meio aquoso, enquanto rGO mostra dispersibilidade significativamente menor [41]. Como exemplo o conteúdo de oxigênio de rGO é reduzido de 31% para 9%, a dispersibilidade após sonicação diminuiu de 8 para 2,5 $\mu\text{g/mL}$. Além disso, o rGO segue a mesma tendência da dispersibilidade[43].

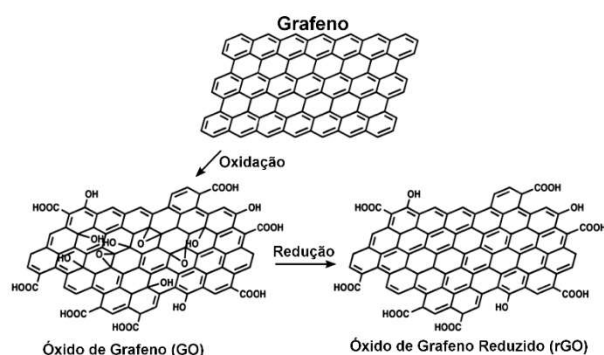


Figura 15: Estruturas idealizadas de GR e rGO, (Adaptado de McCoy et al, 2019) [41].

3.3.3

Nanocompósitos de Base Polimérica

Os compósitos de bases poliméricas, contendo adição de nanopartículas (partículas <100 nm), são denominados de nanocompósitos. Um dos setores industriais que mais tem impacto corrosivo sobre os diversos itens que compõe uma planta de processo, incluindo tanques de estocagem é a indústria do petróleo e a área petroquímica, o qual tem utilizado largamente revestimentos protetivos a base de resina epóxi, por este apresentar baixo custo, facilidade de aplicação e alta resistência à corrosão[46].

Uma das características dos revestimentos de base polimérica epóxi é a quantidade e tamanho dos poros e a existência de microfissuras que facilita a absorção de água ou qualquer fluido corrosivo [11]. Desta forma a indústria e a academia tem desenvolvido pesquisas com o objetivo de melhorar as características anticorrosivas, melhorando as características da estrutura anticorrosiva da base polimérica adicionando nanocargas inorgânicas para completar estes poros e microfissuras e assim atuar como barreira física ao meio corrosivo [11].

Quando comparados aos compósitos convencionais, possuem propriedades superiores como por exemplo maior dureza superficial, qualidade de aderência, resistência à corrosão por alta temperatura, aumento de suas propriedades tribológicas. Estas propriedades, conforme Hutchines [47], consiste no sistema que compreende um corpo (material analisado) e um contra corpo (material de contato), onde a interação entre ambos ocorre em um meio que influencia o contato entre o corpo e o contra corpo. De forma geral, é a interação entre as superfícies em movimento relativo e compreende o estudo dos fenômenos de atrito, desgaste, erosão e lubrificação.

Vários tipos de nanopartículas as quais podem ser carbonosas ou metálicas, podem ser adicionadas as bases poliméricas com diferentes objetivos.

Entre as partículas carbonosas, as nanopartículas de óxido de grafeno reduzido (rGO) melhoram o desempenho dos polímeros criando um nanocompósito que possui as propriedades inerentes do GR, tais como: rigidez, resistência mecânica, resistência ao impacto, tenacidade, aumento da condutividade elétrica, alta condutividade térmica, resistência eletromagnética, entre outras. Somando-se

estas propriedades a processabilidade e baixa densidade da resina, ocorre redução no coeficiente de expansão térmica e na permeabilidade de gases.

Segundo Farag [48], os revestimentos poliméricos possuem fraca resistência a longo prazo, contra a penetração de solução corrosiva na interface metal / revestimento.

A funcionalidade do nanocompósito depende de parâmetros como fração volumétrica, forma e tamanho das nanopartículas assim como da interação entre nanopartículas de rGO e a matriz polimérica, que é considerado o fator mais importante [49]. As interações entre as nanopartículas de GR e a matriz polimérica são influenciadas significativamente pela composição do polímero, pela nanoestrutura do rGO e do procedimento de preparação do nanocompósito [23]. A base polimérica e a nanopartícula de GR interagem. Idealmente, a dispersão das nanopartículas de GR deve ser homogênea além de uma relevante afinidade química, covalente ou não, com a matriz polimérica [50–53].

Um dos problemas do nanocompósito com adição de rGO é o surgimento de aglomerados. Isto ocorre em função da funcionalidade do oxigênio em aglomerar e formar domínios oxidados cercados por áreas de GR. A formação de aglomerados é indesejável pois reduz a homogeneidade da dispersão do rGO na matriz de resina epóxi. Estes aglomerados favorecem maior concentração de tensão no entorno destas aglomerações e consequentemente, fragilização do nanocompósito [54].

3.3.4

Nanocompósitos de Base Polimérica em Ambientes Corrosivos

Diferentes elementos têm sido utilizados como nanocargas em diversos produtos de base polimérica, como as resinas epóxi e poliuretano, formando nanocompósitos, o objetivo é a obtenção de um revestimento que possua propriedades superiores na proteção de substratos metálicos quando comparados aos revestimentos aditivados com cargas convencionais. Elementos usados como nanocargas são descritos aqui neste tópico, é possível citar como exemplo o rGO, as argilas esmectitas e fosfato de zinco, utilizados para proteger substratos de aço contra corrosão em diversos meios, tem sido o objeto de estudo por tanto na academia como na indústria.

Hu et al [55], analisaram através de teste de corrosão com alto teor de cloro o comportamento de revestimentos nanocompósitos de grafeno / epóxi. Foram analisados por nanocompósitos com diferentes frações de massa de grafeno (0%, 0,25%, 0,50%, 1,0%), os quais foram imersos em soluções de NaCl com diferentes concentrações (3,5%, 6%, 8% e 10%) a 25 °C e pressão atmosférica.

Entre os resultados obtidos, por Hu et al [55], foi medido o potencial de corrosão (E_0) do revestimento compósito de grafeno/epóxi 0,5% em peso ($E_0 = -644,78$ mV), sendo este mais positivo do que o revestimento de epóxi ($E_0 = -695,78$ mV), indicando que a reação anódica foi retardada devido a adição do grafeno ao revestimento compósito que impediu a difusão de íons de ferro, enquanto as reações catódicas foram menos afetadas [55].

A taxa de corrosão em mm/a dos cupons, nas condições, sem revestimento, com revestimento 0%, 0,25% e 0,50%, obtida a partir da curva de polarização em solução composta de NaCl a 8% em peso (tabela 1).

Tabela 1: Taxa de corrosão a partir das curvas de polarização, (adaptado de Hu et al, 2019). [55]

| | Aço sem revestimento | Revestimento 0% wt GR | Revestimento 0,25% wt GR | Revestimento 0,50% wt GR |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| Taxa de corrosão (mm/a) | 0.43825 | 0,078319 | 0,015709 | 0,007414 |

A taxa de corrosão em mm/a dos cupons, nas condições, com revestimento 0,50%, obtida a partir da curva de polarização em solução composta de NaCl a 3,5%, 6%, 8% e 10% em peso (Tabela 2).

Tabela 2: Taxa de corrosão a partir das curvas de polarização, (adaptado de Hu et al, 2019). [55]

| | 3,5% wt NaCl | 6% wt NaCl | 8% wt NaCl | 10% wt NaCl |
|-------------------------|--------------|------------|------------|-------------|
| Taxa de corrosão (mm/a) | 0.0011 | 0,0095 | 0,007414 | 0,003194 |

Como resultado, observou-se que a adição do grafeno melhorou significativamente as propriedades anticorrosivas do compósito, devido retardar a

reação anódica. Conforme Hu et al [55], os cupons revestidos com os nanocompósitos apresentaram propriedades anticorrosivas superiores quando comparados com o revestimento polimérico sem GR. Foi observado também, que a proteção aumentou de 37,90% para 99,53% com a incorporação de 2% em peso de GO modificado na matriz polimérica .

Nascimento et al [56], pesquisou os efeitos dos ciclos de pressão e CO₂ sobre três tipos de compósitos aplicados como revestimentos anticorrosivos comerciais, sendo eles: (A) uma resina epóxi com dois componentes (agente de cura e reforço cerâmico), (C) uma resina epóxi aditivada com metal e cerâmico e (D) uma resina epóxi Novolac aditivada com flocos de vidro. O substrato revestido foi um aço carbono A 516 Gr 60. Para os testes de corrosão, foram utilizadas duas autoclaves de 8 L. A temperatura, 80 °C, a pressão ciclou a cada 24 horas entre 5 MPa (50 bar) e 15 MPa (150 bar). O teste teve duração de 30 dias. O meio corrosivo foi uma solução de concentração 3,5% de NaCl.

Após teste de corrosão, observou-se que apareceram poros na camada de revestimento e estes indicaram estimular o trincamento do revestimento. Os ciclos de pressão, parecem ter causado um estresse no revestimento, causando uma espécie de fadiga [56]. Devido a permeabilidade do revestimento, houve difusão de CO₂. Os efeitos dos ciclos de pressão aumentaram porque houve absorção de água. O revestimento (D) empolou em todos os testes, em densidades e tamanhos mais significativos do que os outros revestimentos. O revestimento (D) foi o mais suscetível aos efeitos mecânicos e o revestimento (A) o menos suscetível [56].

Resultados mostraram que os revestimentos A, C e D, antes do ensaio de corrosão, mediram 64%, 71% e 19% de falha coesiva (tipo B) com pressão de 15 MPa [56]. Os revestimentos apresentaram comportamento distintos com relação aos ciclos de pressão por CO₂. O revestimento D apresentou maior fragilidade, sendo que a presença de água e CO₂ induziu a perda de aderência [56].

O revestimento C teve maior transformação estrutural devido ao efeito da temperatura e o percentual de falha na presença do CO₂ aumenta significativamente [56].

Os revestimentos apresentaram porosidade, com morfologia arredondada. A presença de poros é associada ao aprisionamento de ar durante a aplicação / cura do revestimento. A maior densidade de poros (8%) ocorreu para o revestimento D, e

os demais revestimentos apresentaram 3% de poros, os quais são armadilhas para água e gás, facilitando a corrosão do substrato. [56]

Pourhashem, et al [57], pesquisaram o desempenho de um revestimento com base epóxi, aditivado com 0,05%, 0,1%, 0,3% e 0,5% em peso de GO com objetivo de proteção anticorrosiva de substrato de aço macio ASTM A 366, os testes de corrosão aconteceram por imersão em solução de NaCl a 3,5% wt em diferentes tempos 24 h, 168 h e 336 h. Como resultado verificou-se que o revestimento com 0,1% wt de GO apresentou melhor viscosidade, melhor qualidade de dispersão do GO, melhor adesão ao substrato, excelentes propriedades de barreira e proteção superior contra corrosão sob eletrólito de NaCl.

Girão et al [58], apresenta a inclusão de nanocargas de argila esmectita (montmorilonita) em resina epoxídica; onde as cadeias poliméricas podem ser intercaladas nas camadas intermediárias de argila. Estas argilas contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais, assim a inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica.

O teste de corrosão foi realizado em painéis de aço carbono AISI 1020, revestido com o nanocompósito formado pela resina epóxi com adição de catalisador (poliamida) e nanopartículas de argila esmectita. Os painéis revestidos foram expostos em seis pontos localizados em uma usina termelétrica na região portuária do Pecém-CE. Durante os 14 meses de duração dos testes foi registrada temperatura média de 25 °C e umidade relativa de 70%.

Os resultados dos testes de corrosão mostram surgimento e evolução de corrosão, variando com o tempo. Observou-se pequena quantidade de água (de origem na chuva e na atmosfera marinha), permeada no filme de nanocompósito devido sua porosidade. Agentes corrosivos depositados sobre o painel foram dissolvidos no eletrólito, e a introdução da água possibilitou o acúmulo de eletrólito nos poros, causando aumento da capacitância do filme de nanocompósito e redução de sua resistência, a relação capacitância x resistência é inversa.

O efeito da adição das nanopartículas de argila esmectitas na composição do revestimento depende da quantidade acrescentada. Foi percebido que conforme ia sendo adicionada quantidade de argila, o valor da resistência do revestimento diminuía, isso devido a dispersão na matriz polimérica ser dificultada e assim

gerado defeitos pontuais. As argilas acrescentaram melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira do revestimento polimérico.

Um outro exemplo de nanocompósito é o acréscimo de nanopartículas de fosfato de zinco em uma resina epóxi. O teste de corrosão deste nanocompósito com adição de nanopartículas de fosfato de zinco, com valor máximo de 10% em peso, durou 14 meses, temperatura média de 25 °C, umidade relativa de 70% e foi realizado na região portuária do Pecém-CE. Esta adição (máximo de 10% em peso) do fosfato de zinco em uma resina epóxi, resultou em um desempenho, deste revestimento anticorrosivo, pior do que o uso do zarcão e do cromato de zinco para ambiente marinho e igual a estes últimos para exposição em ambiente industrial. Ficou evidenciado as propriedades anticorrosivas do fosfato de zinco são limitadas a áreas onde a poluição atmosférica é alta e a água da chuva tem pH aproximado a 4 devido ele ser mais solúvel, tendo baixa solubilidade em pH 5-8.

Estes resultados indicam que a adição de rGO, até o momento, apresenta bons aumentando a capacidade anticorrosiva do revestimento, sendo esta uma das motivações para esta pesquisa da adição do rGO em uma resina epóxi.

Materiais e Métodos

4.1

Materiais

4.1.1

Óxido de Grafeno Reduzido

O rGO empregado nesta dissertação foi produzido pelo Laboratório de Nanotecnologia (LAB N-TECH) da Universidade Brasília - UnB, para a sua produção foi utilizado o método de Hummers modificado e foi sintetizado através do processo químico de oxidação e redução e foi utilizado o grafite comercial micrograf 99503UJ [59,60].

O método de Hummers modificado seguiu uma síntese composta de três fases para a obtenção do rGO: A primeira fase foi para a obtenção GO, o material base foi o GR em pó. O GR em pó passou por uma esfoliação química, onde ao GR em pó foi adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$), água destilada (H_2O) e permanganato de potássio ($KmNo_4$), assim o GR em pó passa a GO, neste processo aconteceu a quebra de interação entre as camadas (Figura 16).

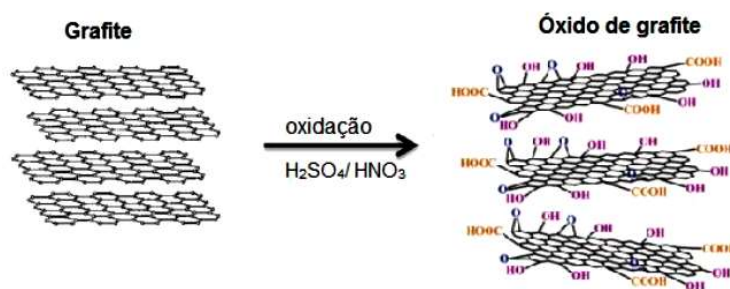


Figura 16: Representação da rota do método de Hummers modificado - óxido de grafite, (adaptado de Porto, 2017) [61].

Ainda na primeira fase, a solução formada foi deixada em agitação mecânica em um banho de gelo para controle de temperatura, após retirada do banho de gelo, a seguir foi sonificada, onde o ultrassom contribuiu para a continuidade de redução das forças de van der Waals entre os planos atômicos do GR. Após sonificada, a solução foi mantida em repouso para precipitação de sólidos. Estes sólidos foram filtrados a quente e a vácuo e posteriormente lavado com água destilada até a obtenção de um pH 2.

Com a segunda fase é a obtenção do GO (Figura 17), realizada pela esfoliação mecânica do GO, obtendo uma suspensão estável de GO.

Para a realização desta esfoliação, colocou-se o óxido de grafite em um béquer e adicionou-se água destilada e levou-se ao banho ultrassônico. Após o banho ultrassônico o óxido de grafite solubilizado foi levado a centrifuga, seguido de uma drenagem da fase líquida, restando um precipitado pastoso ao fundo do béquer, que passou por mais algumas lavagens com água destilada.

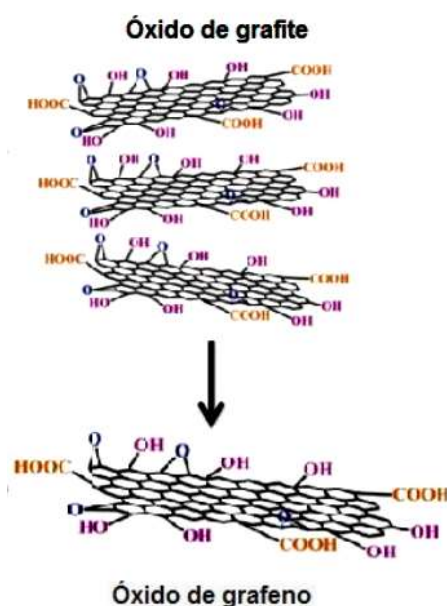


Figura 17: Representação da rota do método de Hummers modificado - óxido de grafeno (adaptado de Porto, 2017) [61].

A terceira fase é a redução do GO para a obtenção do rGO (Figura 18). O precipitado pastoso, GO, foi dissolvido em água destilada e levado à ação direta de radiação ultravioleta utilizando uma lâmpada OSRAM Ultravitalux 300W em ambiente fechado.

A radiação Ultravioleta (UV) de alta potência gera um aquecimento na solução, e ocorre uma desoxigenação térmica. Sob a ação da radiação UV, a água é foto-composta em radicais de O-H e H; reage com os radicais livres produzidos, reduzindo a solução aquosa em óxido de grafeno reduzido

Por fim, o GO é mantido em ambiente fechado durante 5 horas sob a ação direta de radiação ultravioleta, usando uma lâmpada OSRAM 300W Ultravitalux, produzindo o rGO (Figura 18).

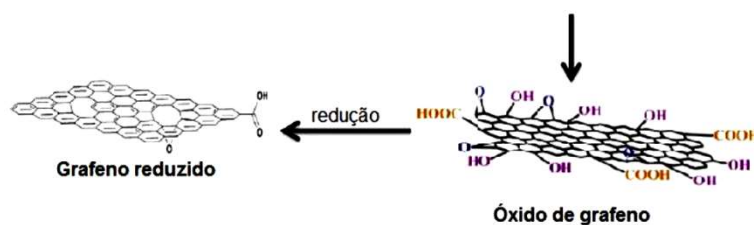


Figura 18: Representação da rota do método de Hummers modificado - óxido de grafeno reduzido (adaptado de Porto, 2017) [61].

4.1.2

Substrato Metálico (Cupom)

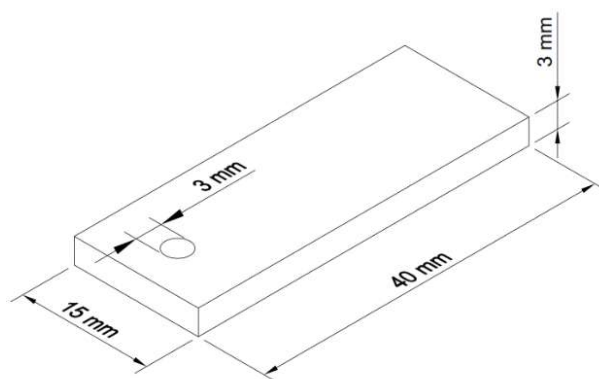
Foi utilizado o aço AISI 1020 como substrato metálico (cupom), de modo a medir a eficiência do revestimento. A composição química padrão do aço AISI 1020 (Tabela 3).

A escolha do aço AISI 1020 se deu devido ser um aço carbono de baixa liga, disponível em volumes significativos e comumente usado para fabricação de diversos itens para a área industrial por atender aos requisitos mecânicos, estruturais e de custo e por este tipo de aço possuir baixo desempenho em relação à corrosão, foi o escolhido para ser o substrato utilizado nesta pesquisa.

Tabela 3: Composição química (%peso) do aço carbono 1020 (Adaptado de Giassi, 2021). [62]

| Cupom | C | Mn | P _{máx.} | S _{máx.} | F _e |
|---------------|-------------|-------------|-------------------|-------------------|----------------|
| Aço AISI 1020 | 0,18 – 0,23 | 0,30 – 0,60 | 0,04 | 0,05 | Bal. |

Foram utilizados cupons em aço AISI 1020 para os ensaios de corrosão. Os cupons foram usinados a partir de uma barra chata trefilada, todos com dimensões de 15 mm de comprimento, 40 mm de largura e 3 mm de espessura (Figura 19).

**Figura 19:** Desenho representativo dos cupons em aço AISI 1020.

Foi realizado um furo na parte central superior dos cupons para fixação durante o ensaio de imersão.

Os cupons sem revestimento, como recebidos, possuem uma área aproximada de 15,3094 cm² e com 14,1388 g. Os tipos de cupons revestidos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Identificação dos Cupons Revestidos e os percentuais de rGO adicionados.

| Cupom | rGO (%) |
|---------------------|---------|
| CREV _{0,0} | 0,0 |
| CREV _{0,1} | 0,1 |
| CREV _{0,5} | 0,5 |

4.1.3

Revestimento

O revestimento utilizado como matriz polimérica foi a resina epóxi tipo Novolac - norma Petrobras N 2912 Tipo II. A resina fornecida está isenta de teor de sólidos (sem carga e pigmento) (Figura 20), os quais foram retirados a pedido do grupo de pesquisa sobre GR da PUC-Rio. O objetivo da pesquisa é avaliar a influência da adição de GR sem a interferência da carga e/ou pigmento.

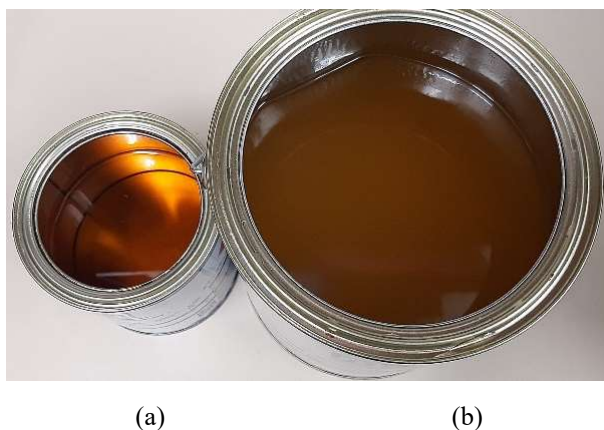


Figura 20: (a) Componente B catalisador epóxi (à base de poliamina), (b) Componente A resina líquida epóxi Novolac formada de Bisfenol F.

4.1.4

Nanocompósitos

Os nanocompósitos utilizados como revestimentos nesta dissertação foram os $REV_{0,1}$ e $REV_{0,5}$, com 0,1% e 0,5% respectivamente em pesos de rGO.

O $REV_{0,0}$, foi confeccionado com a mistura da resina e o catalisador como recebidos, com 0,0% em peso de rGO, não considerado nanocompósito, mas somente um revestimento de referência para o comportamento dos nanocompósitos.

4.2

Metodologia

4.2.1

Método de Preparo dos Revestimentos dos Cupons

As resina epóxi é um polímero termorrígido, porém, se faz necessário reagirlas com agentes de cura que podem ser solventes, catalisadores ou endurecedores, sendo utilizado neste estudo como agente de cura a poliamina [18].

A resina Novolac/Bisfenol-F usada como base polimérica neste estudo é do tipo II, sendo classificada como termorrígida, sendo processada por polimerização e evaporação do agente de cura [63], onde posteriormente é incorporado o rGO em suspensão aquosa no composto formado pela resina / agente de cura.

Para o preparo do REV_{0,0} foi obedecida a relação de mistura (volume) dos componentes A e B, figura 20, na proporção: 5,5 A x 1 B, Tabela 5. A síntese do revestimento foi realizada sob agitação mecânica por três minutos até homogeneizar, não agitando por longo tempo, uma vez que o calor do atrito reduz a vida útil do produto.

O preparo dos REV_{0,1} e REV_{0,5}, seguiram quanto aos componentes A e B as mesmas proporções do revestimento, sendo adicionado rGO nas proporções 0,1% e 0,5% sobre o valor total em mL dos componentes A e B, tabela 5. A síntese foi realizada adicionando os percentuais de rGO ao catalisador, passando posteriormente por uma agitação mecânica por três minutos. Após esse tempo, foi adicionada a resina e realizada uma agitação mecânicamente, controlada em velocidade por 5 minutos. A agitação em alta velocidade e longo tempo, favorece o calor do atrito e assim reduz a vida útil do produto, assim como a geração de bolhas resultantes da reação química da resina com o catalisador [18].

Os REV_{0,0}, REV_{0,01} e REV_{0,5}, após tempo de cura (Figura 21).

Tabela 5: Proporção dos componentes que formam os revestimentos.

| Compósito | Componente A (ml) | Componente B (ml) | rGO (ml) |
|--------------------|----------------------|----------------------|-------------|
| REV _{0,0} | 20 | 4,0 | 0,00 |
| REV _{0,1} | 20 | 4,0 | 0,24 |
| REV _{0,5} | 20 | 4,0 | 1,20 |

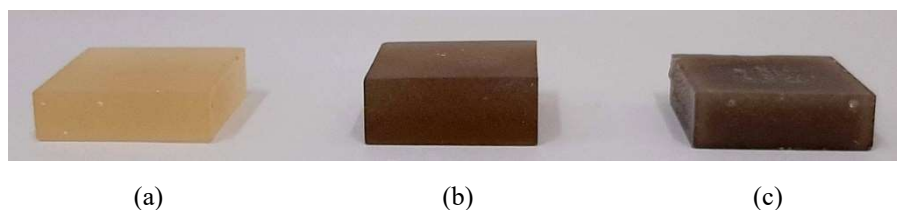


Figura 21: Revestimentos: (a) REV_{0,0}, (b) REV_{0,1} e (c) REV_{0,5} % wt de OG.

4.2.2

Medida de Dureza (Shore-D)

O nível de dureza do revestimento REV_{0,0} e dos nanocompósitos REV_{0,1} e REV_{0,5}, foi obtido aplicando o teste de Dureza Shore D. Este teste é indicado para polímeros e elastômeros, conforme as normas ISO 7619, ISO 868, ASTM D2240-02 e JIS K6253.

4.2.3

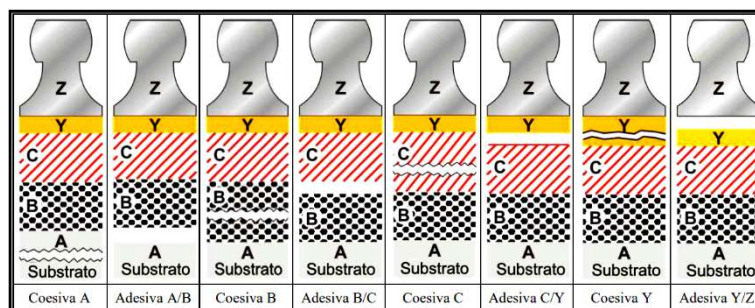
Teste de Aderência (Pull-Off)

Com o objetivo de medir a resistência da adesão dos revestimentos às superfícies dos cupons m metálicos, foi realizado o teste *pull-off* seguindo a norma ASTM D4541-17. Este teste é caracterizado como um ensaio de aderência, sendo sua execução através da ancoragem de um pino denominado “*dolly*”, perpendicularmente a superfície do revestimento através de uma cola.

Após a cura da cola, a base de tração do aparelho é conectada ao pino. Assim é aplicada, gradativamente uma força a qual é monitorada até o momento em que o pino fixado se desprenda. Após o pino se desprender, a superfície exposta. A natureza da falha é qualificada em função do percentual de falhas adesivas ou coesivas nas interfaces e camadas envolvidas, conforme classificação (Tabela 6 e Figura 22).

Tabela 6: Natureza da "Falha de aderência". [64]

| Classificação | Natureza da Falha |
|---------------|---|
| A | falha coesiva do substrato |
| A/B | falha adesiva entre o substrato e a primeira camada do revestimento |
| B | falha coesiva da primeira camada do revestimento |
| B/C | falha adesiva entre as camadas B e C |
| C | falha coesiva da camada C |
| C/Y | falha adesiva entre a última camada de tinta e o adesivo |
| Y | falha coesiva do adesivo |
| Y/Z | falha adesiva entre o adesivo e o carretel ("dolly") |

**Figura 22:** Ilustração esquemática dos tipos de aderência. [64]

4.2.4

Preparo dos Cupons Metálicos

Os cupons revestidos foram usinados em aço AISI 1020 e possuíam as superfícies lisas, quase espelhadas, porém as suas superfícies foram desbastadas em esmeril objetivando gerar uma melhor ancoragem do revestimento ao substrato, para cumprimento das normas Petrobras N 9 e N-2913 Rev.B, além de atendimento ao boletim técnico do fabricante da resina e do catalisador para a tinta N 2912 Tipo II. Após, os cupons passaram por uma limpeza em detergente neutro, enxague com água destilada, foram postos em banho de ultrassom por 15 minutos imersos em acetona para retirada de qualquer gordura e resíduo de fuligem de ferro, oriundos do desbastamento, que ainda permanecesse, e ao final do processo foram secos com ar quente.

A seguir ao processo de limpeza, foi aplicado o revestimento como recebido e os aditivados com 0,1% e a 0,5% wt de rGO, deixados curar 168 horas (tempo de cura total constante no boletim técnico do fabricante da resina para a tinta N 2912 Tipo II).

4.2.5

Preparo da Solução Salina para os Testes de Corrosão

Foi preparada uma solução salina de concentração 3% wt de NaCl, sendo em 1000 mL de água destilada, controlada com 0,4 mL de ácido clorídrico ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$) para alcançar o pH 5. A seguir, foi desaerada por borbulhagem com nitrogênio durante 1 h, e logo, saturada por 2 h com CO_2 borbulhado na solução.

4.2.6

Ensaio de Corrosão por CO_2

Os ensaios de corrosão por CO_2 foram realizados no sistema representado pela Figura 23. Este sistema possui duas linhas de gases N_2 e CO_2 , fabricadas em aço inoxidável e compostas por cinco terminais de comandos independentes, sendo três terminais de nitrogênio, (1) N_2 , (2) N_2 e (3) N_2 , sendo (3) N_2 de alta pressão, e dois terminais de dióxido de carbono, sendo (1) CO_2 e (2) CO_2 .

O sistema para ensaio de corrosão é composto ainda por dois vasos de pressão, vaso (1) e vaso (2), contendo internamente para cada ensaio, três cupons revestidos, sendo estes $\text{CREV}_{0,0}$, $\text{CREV}_{0,1}$ e $\text{CREV}_{0,5}$.

Os terminais (1) N_2 , (1) CO_2 foram conectados ao vaso de pressão (1) e (2) N_2 , (2) CO_2 conectados ao vaso de pressão (2), as ligações foram realizadas através de tubos capilares ligados as válvulas esferas de entrada de N_2 e CO_2 .

Os ensaios foram realizados em duas etapas: A primeira utilizando os vasos de pressão (1) e (2). A segunda utilizou o vaso de pressão (1), garantindo a repetibilidade para cada CREV.

Para o ensaio de corrosão, foi preparado 2L de uma solução salina de concentração 3% wt de NaCl, para 1000 mL de água destilada e colocada no interior dos vasos de pressão, com volume unitário de 910 mL para o vaso de pressão (1) e 850 ml para o vaso de pressão (2).

Os cupons revestidos foram dispostos em uma haste, e o arranjo foi instalado dentro de cada vaso de pressão, e logo após os vasos de pressão foram fechados e todo o sistema desaerado, incluindo a solução salina. Em continuidade, os vasos de pressão foram colocados no interior de um banho termostático (Figura 25), ligado e programado a temperatura de 41 °C. Após 5 h, se obteve o equilíbrio térmico entre o banho termostático e a solução salina de concentração 3% wt de NaCl no interior dos vasos de pressão.

Ao final dos testes, o banho termostático (Figura 25) foi desligado e o sistema despressurizado gradualmente. Quando a pressão foi confirmada a zero bar, os vasos de pressão foram abertos e os cupons revestidos, retirados.

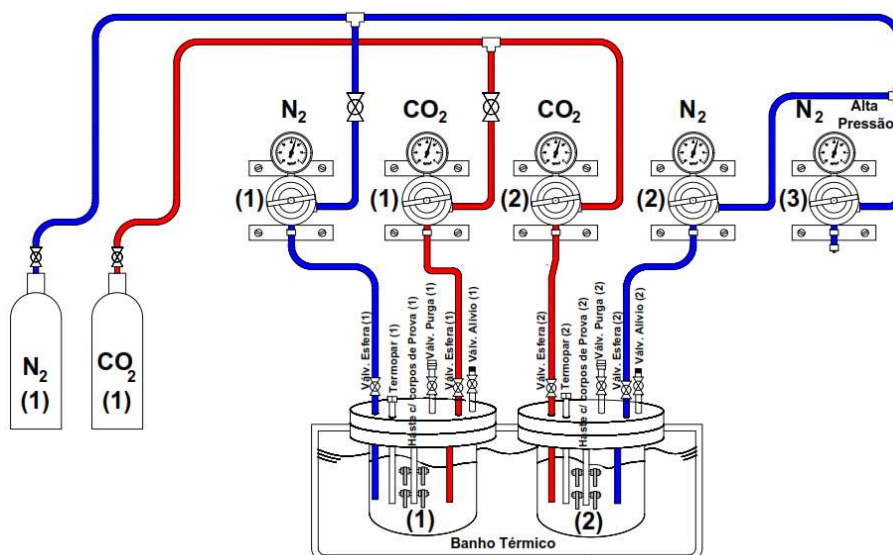
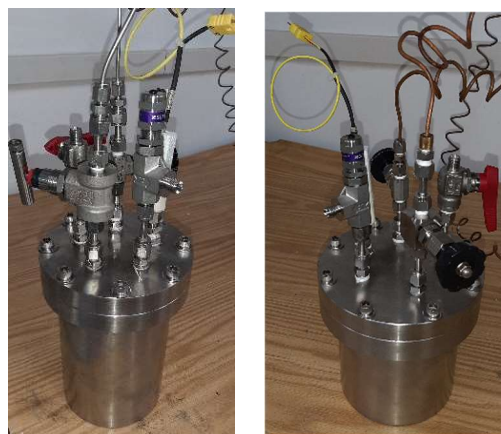


Figura 23: Imagem esquemática das linhas de N₂ e CO₂ e layout da disposição das ligações nos vasos de pressão utilizados para os ensaios de corrosão.

Os vasos de pressão (Figura 24), foram fabricados em aço AISI 316 L, atendendo a uma pressão máxima de projeto de 200 bar.



(a)

(b)

Figura 24: Vasos de pressão em aço inox contendo solução salina de concentração 3% wt de NaCl sendo (a) 910 mL e (b) 850 mL.



Figura 25: Banho termostático com tampa, contendo água em seu interior, apresentando display medindo 41,1 C°, com vasos de pressão assentados ligados ao sistema de injeção de CO₂ e N₂.

Em cada vaso de pressão foi disposto o seguinte arranjo: uma válvula do tipo esfera para entrada de N₂ e outra válvula tipo esfera para entrada de CO₂; uma válvula de segurança e alívio, uma válvula de purga, um poço com termopar e um manômetro junto ao regulador de cada linha de gás conectada ao seu determinado vaso de pressão.

Foi instalado, na parte inferior da tampa de cada vaso de pressão uma haste de *peek* para suporte de quatro cupons, um tubo fechado para fixação do termopar, um tubo para a entrada do N₂ e outro tubo para a entrada de CO₂ (Figura 26).

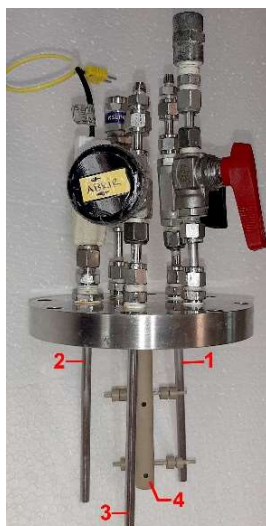


Figura 26: Descrição do arranjo interno da tampa do vaso de pressão, sendo (1) Entrada de CO₂, (2) Entrada de N₂, (3) Poço para termopar, (4) haste em peek suporte dos cupons.

Para os testes de corrosão foram utilizados três cupons revestidos para cada condição: CREV_{0,0}, CREV_{0,1} e CREV_{0,5}

Após o tempo estabelecido de 528 h para cada teste de imersão em solução de NaCl saturada com CO₂ a 41 °C, os vasos de pressão foram despressurizados gradualmente. Em seguida os cupons foram retirados e imediatamente secos por jato de ar quente e acondicionados em dessecador com vácuo.

4.2.7

Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi realizada no laboratório de síntese e caracterização de nanomateriais - PUC-Rio, com o equipamento modelo TM3000 – Tabletop Microscope do fabricante HITACHI, com potencial de aceleração de 15 kV e no Laboratório do CEFET-Maracanã – Rio de Janeiro, com o equipamento modelo CamScan 3200LV, fabricante Cambridge Instruments, com potencial de aceleração de 20 kV. Ambos os equipamentos dispendo de detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE).

Utilizou-se o MEV para medição da espessura do revestimento, identificação da presença de porosidade no revestimento em condição pré testes de corrosão e

avaliação da qualidade da ancoragem na interface entre o revestimento e o substrato.

Para análise da espessura e qualidade da ancoragem do revestimento ao substrato metálico, foi realizado um corte da seção transversal dos cupons revestidos, corte realizado no laboratório de metalografia e tratamentos térmicos da PUC-Rio, com equipamento de corte metalográfico modelo Minitom, fabricante Struers, velocidade 100 rpm. Os cupons cortados foram embutidos em resina transparente epóxi de baixa viscosidade com endurecedor, a seguir lixados, variando a granulometria na sequência a seguir: 320, 600 e 1200, seguido de polimento com pasta de diamante em discos com panos de 6 μm , após de 3 μm , finalizando com pasta de alumina em disco de pano de 0,3 μm , lubrificando constantemente os panos da politriz com álcool 92,8%. Para obtenção das imagens no MEV, as amostras foram preparadas por metalização com ouro (Au), no laboratório de análise térmica da PUC-Rio, o equipamento foi uma evaporadora da marca Denton modelo Vacuum Desk V.

Matriz de Ensaios.

A matriz de ensaios é apresentada na tabela 7, e descreve todos os ensaios realizados e condições estudadas.

Tabela 7: Matriz de ensaios com as condições operacionais.

| Equipamento | Ensaio | Objetivo | Tempo |
|---|-------------------------------------|--|-------------------|
| Pull-off | Teste de aderência | Análise da aderência do revestimento no substrato antes e depois dos testes. | 0 h |
| Rugosidade | Rugosidade superficial do substrato | Análise da rugosidade da superfície do substrato. | 0 h |
| Durômetro | Dureza Shore D | Análise da dureza da resina como recebida, do revestimento aditivado, antes e depois dos testes. | 0 h Após 528 h |
| Vaso de Pressão | Testes de Corrosão por Imersão | Acondicionar de forma estanque: solução salina de 3% de NaCl e pH 5,0 20 bar de N ₂ 50 bar de CO ₂ Temperatura de 41 °C Cupons Revestidos. | Por 528 h |
| MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) | Análise do revestimento | Revestimento: Análise da espessura Grau da porosidade aplicado no substrato Grau da porosidade aplicado no substrato Adesão do revestimento ao substrato Identificação da morfologia e espessura dos produtos de corrosão. | Após 528 h |
| Microscópio Ótico | Análise de pites | Análise da existência de pites e formas de corrosão na superfície do substrato metálico | Após 528 h |

OBS 1: Concentração da solução corrosiva nos vasos de pressão: 3% wt de NaCl para 1000 mL de água destilada.

OBS 2: Pressão no interior dos vasos de pressão 70 bar.

OBS 3: Temperatura dentro dos vasos de pressão 41 °C.

6

Resultados

6.1

Medida de Rugosidade da Superfície dos Cupons como Recebidos

As superfícies dos cupons de aço AISI 1020 foram adequadas conforme as normas Petrobras N 9 e N-2913 Rev.B. Após realização de desbastes em esmeril, foram realizadas medidas de rugosidades superficiais, com um rugosímetro analógico, Marca: Elcometer, Modelo: 123.

Foram submetidos três cupons metálicos esmerilhados, CP₁: 0,50 µm, CP₂: 0,52 µm CP₃: 0,48 µ, obtendo um valor médio de rugosidade de R_a 50 µm, sendo que valor referenciado conforme as normas Petrobras N 9 e N-2913 Rev.B.

6.2

Caracterização do Revestimento.

6.2.1

Espessura

As imagens de espessura dos revestimentos foram realizadas utilizando um MEV, modelo CamScan 3200LV, fabricante Cambridge Instruments, com potencial de aceleração de 20 kV. Dispondo de detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE).

As imagens aquisitadas apresentaram medidas em três pontos distintos mostrando a variação nas espessuras dos revestimentos, como pode ser observado nas Figuras 27-33. Os valores médios obtidos de cada CREV constam na tabela 8.

Tabela 8: Valores médios das espessuras dos revestimentos.

| Condição | Espessura (mm) |
|---------------------|----------------|
| CREV _{0,0} | 0,52 |
| CREV _{0,1} | 1,00 |
| CREV _{0,5} | 1,08 |

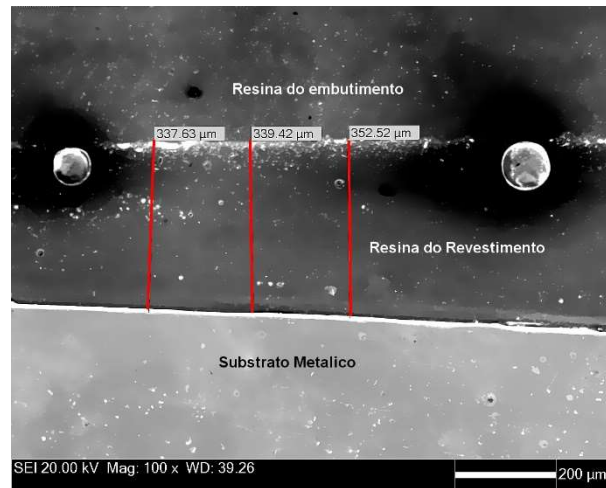


Figura 27: Imagem da seção transversal do CREV_{0,0} com pontos de medições da espessura, aumento de 100 x.

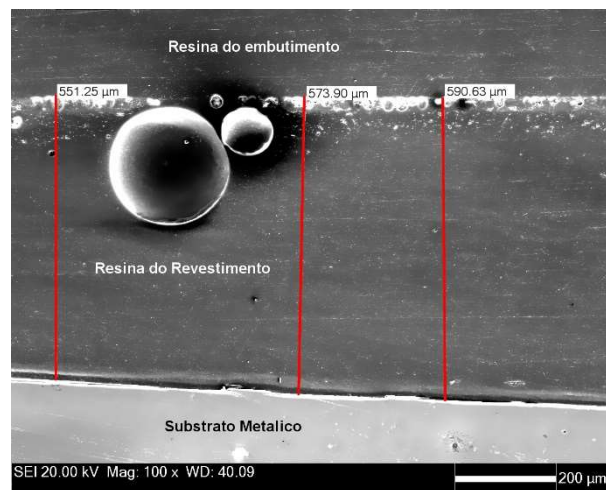


Figura 28: Imagem da seção transversal do CREV_{0,0} com pontos de medições da espessura, aumento de 100 x.

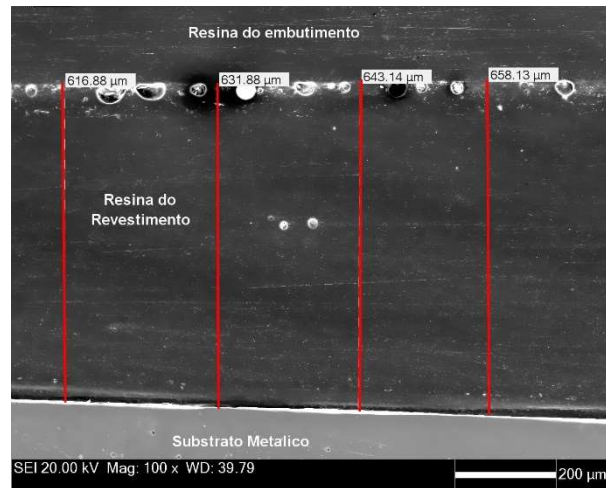


Figura 29: Imagem da seção transversal do CREV_{0,0} com pontos de medições da espessura, aumento de 100 x.

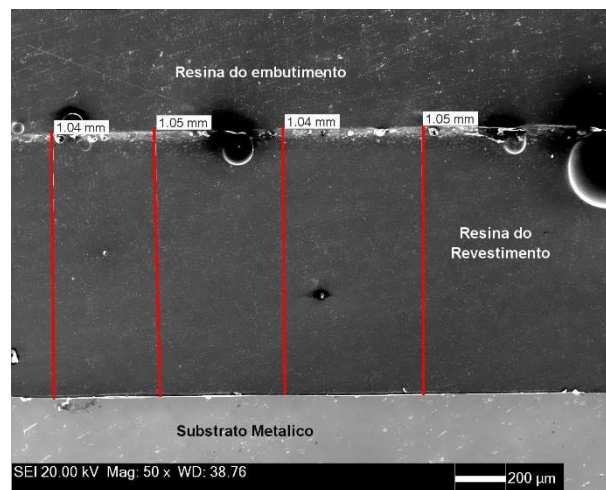


Figura 30: Imagem da seção transversal do CREV_{0,1} com pontos de medições da espessura, aumento de 50 x.

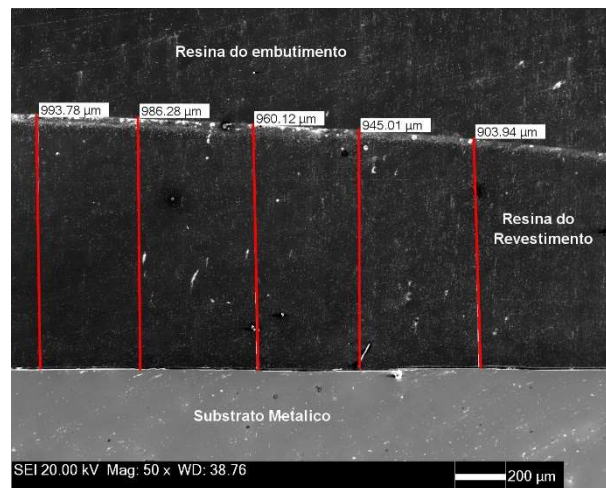


Figura 31: Imagem da seção transversal do CREV_{0,1} com pontos de medições da espessura, aumento de 50 x.

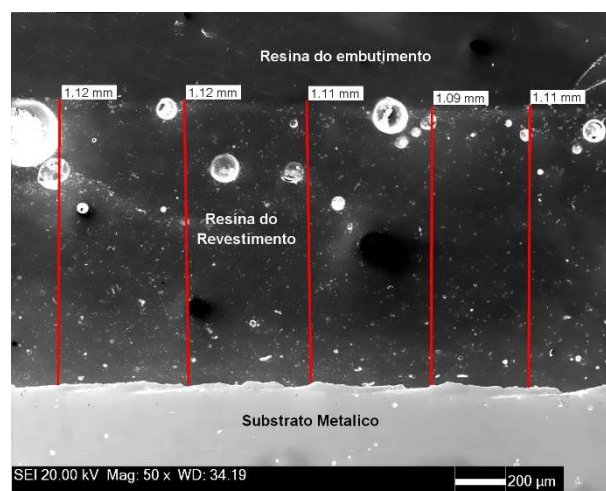


Figura 32: Imagem da seção transversal do CREV_{0,5} com pontos de medições da espessura, aumento de 50 x.

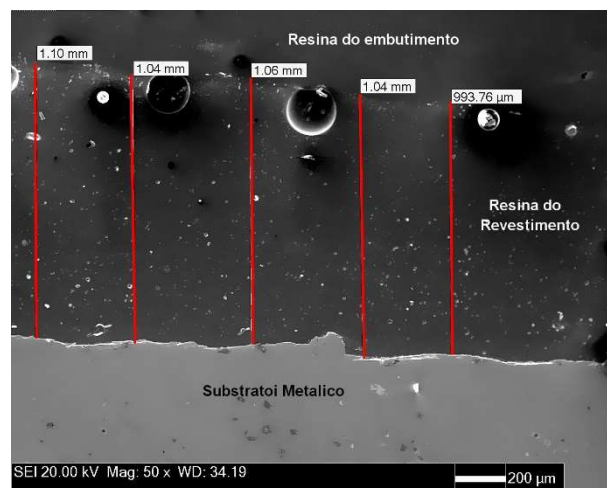


Figura 33: Imagem da seção transversal do CREV_{0,5} com pontos de medições da espessura, aumento de 50 x.

6.2.2

Aspecto Visual do Revestimento

Os cupons revestidos apresentaram tonalidades e opacidades diferentes, indo do transparente para o opaco, seguindo a ordem crescente da concentração de adição do rGO (Figura 34). A transparência óptica do rGO depende da espessura da camada de rGO, uma vez que a absorbância de luz branca medida, realizada por uma folha de rGO é de 2,3%, com uma reflexão insignificante (<0,1%) [32].



Figura 34: Cupons revestidos em condições pré testes de corrosão: (a) CREV_{0,0}, (b) CREV_{0,1} e (c) CREV_{0,5} em wt de rGO

Após os testes de corrosão todos os revestimentos apresentaram alterações na cor apresentando uma tonalidade mais clara e opaca, assim como pontos de empolamentos (Figura 35). A exposição contínua a temperatura elevada, induz o envelhecimento prematuro do revestimento, com isso diminuição da vida útil da película, indicado pela alteração na cor e no brilho [6,18,24].



Figura 35: Cupons revestidos em condições pós testes de corrosão: (a) CREV_{0,0}, (b) CREV_{0,1} e (c) CREV_{0,5} em wt de rGO.

Quanto ao aspecto visual, foi observado a formação significativa de empolamentos nos CREV_{0,0} e CREV_{0,1}, não sendo observado no CREV_{0,5} (Figura 35).

6.3

Teste de Dureza dos Revestimentos

Medidas de Dureza *Shore D* dos revestimentos foram realizadas antes e após testes de corrosão. Foi utilizado o equipamento Durômetro *Shore D* Marca: Digimess TH210, Capacidade: 0 a 100 Shore D, Resolução: 0,1 *Shore D* e Exatidão: ± 1 Shore D.

Como referência se utilizou o revestimento sem adição de rGO (REV_{0,0}) com Dureza *Shore D* 75,85 HD. Para as condições REV_{0,1} e REV_{0,5} antes e após testes de corrosão. Em relação ao revestimento sem adição, antes do teste de corrosão, foi

constatado que o valor da Dureza *Shore D* do REV_{0,1} reduziu 3,82%, enquanto para o REV_{0,5} o valor da Dureza *Shore D* aumentou 2,83% (tabela 9)

No entanto, após os testes, os REV_{0,1} e REV_{0,5}, tendo igualmente como referência o REV_{0,0} (77,10 HD) para o REV_{0,1} ocorreu um aumento de 1,30% enquanto para o REV_{0,5} o valor da Dureza *Shore D* reduziu 2,85% (tabela 9).

Tabela 9: Valores da Dureza Shore D dos revestimentos.

| Revestimentos | Dureza Shore D (HD) | |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | Antes do teste de corrosão | Depois do teste de corrosão |
| REV _{0,0} | 75,85 | 77,10 |
| REV _{0,1} | 72,95 | 78,10 |
| REV _{0,5} | 78,00 | 74,90 |

A alteração na dureza inicial do revestimento, REV_{0,0} foi resultado da adição de 0,1% wt de rGO e 0,5% wt de rGO na matriz de um material polimérico, no caso deste estudo, uma resina epóxi. O rGO (nanocargas carbonosa) disperso na estrutura da matriz polimérica resina epóxi) (Figura 36).

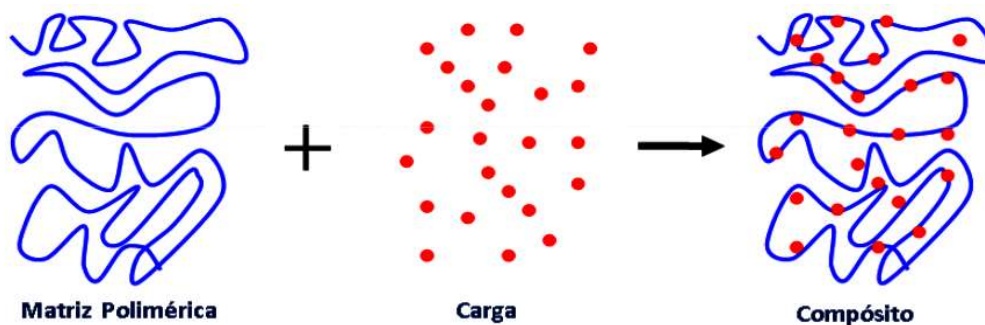


Figura 36: Desenho esquemático do compósito: Resina epóxi - Fase dispersante (contínua) e rGO - Fase dispersa (descontínua) [65].

6.4

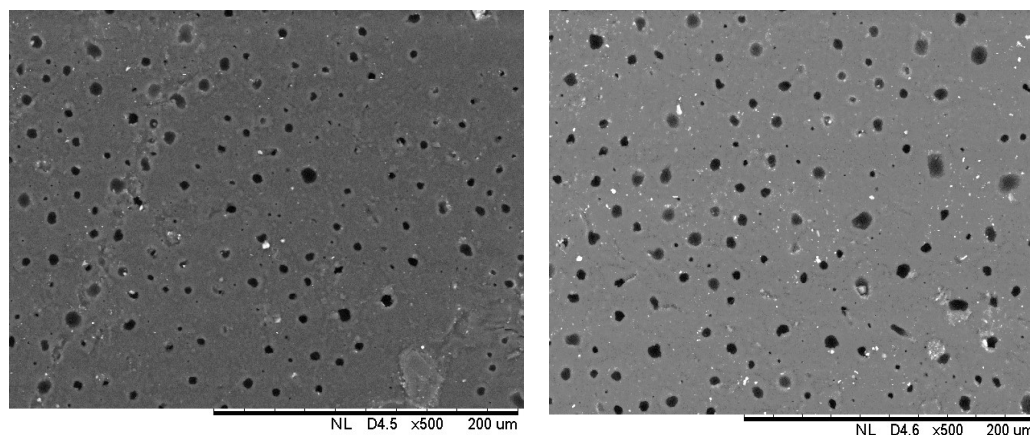
Porosidade dos Revestimentos

A análise de porosidade foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O microscópio utilizado foi o modelo TM3000 – Tabletop Microscope do fabricante HITACHI, com potencial de aceleração de 15 kV, dispondo de detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE).

Para pré processamento das imagens e cálculos de porosidade utilizou-se o software Image J V.1.51p, para os gráficos foram utilizados o Excel 2010 e o Origin pro 9.0.

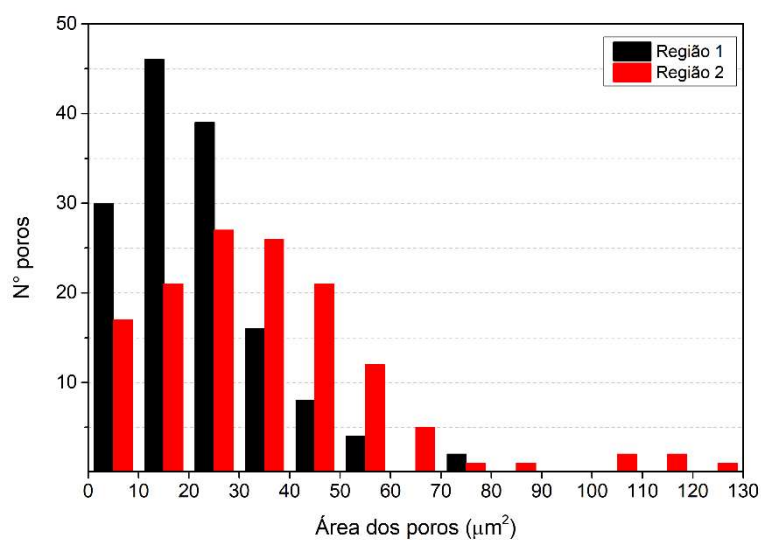
A análise da densidade da porosidade (n^0 de poros x área), considerou o comparativo da densidade de porosidade por região, área média dos poros, e percentual de área porosa em relação a área total. Sempre considerando duas regiões para cada condição estudada, Tabela 10.

A condição $CREV_{0,0}$ apresentou uma quantidade significativa de poros (Figura 37 (a) Região 1 e (b) Região 2). A distribuição das diferentes densidades de poros é mostrada no histograma (Figura 37 (c)). É possível observar uma concentração de poros de áreas individuais entre 5 e 67 μm^2 , que segundo a IUPAC [66], são classificados como microporos.



(a) Região 1

(b) Região 2



(c)

Figura 37: Regiões 1 (a) e 2 (b) da porosidade da superfície do $CREV_{0,0}$, realizadas por MEV aumento de 500 x e 200 μm e (c) histograma comparativo das regiões 1 (a) e 2 (b).

A condição $CREV_{0,1}$, para as regiões 1 e 2, evidenciou que houve aumento de número de poros quando comprado ao $CREV_{0,0}$ (Tabela 10), confirmada pelas imagens de MEV (Figura 38 (a) Região 1 e (b) Região 2), e pela observação do histograma (Figura 38 (c)) e histograma comparativo (Figura 40). Comparando as regiões 1 e 2, observa-se ainda a existência de maior concentração de poros menores, de área entre 2 e $57 \mu m^2$, (Figura 38 (c)) e histograma comparativo (Figura 40), segundo a IUPAC [66], são classificados como microporos.

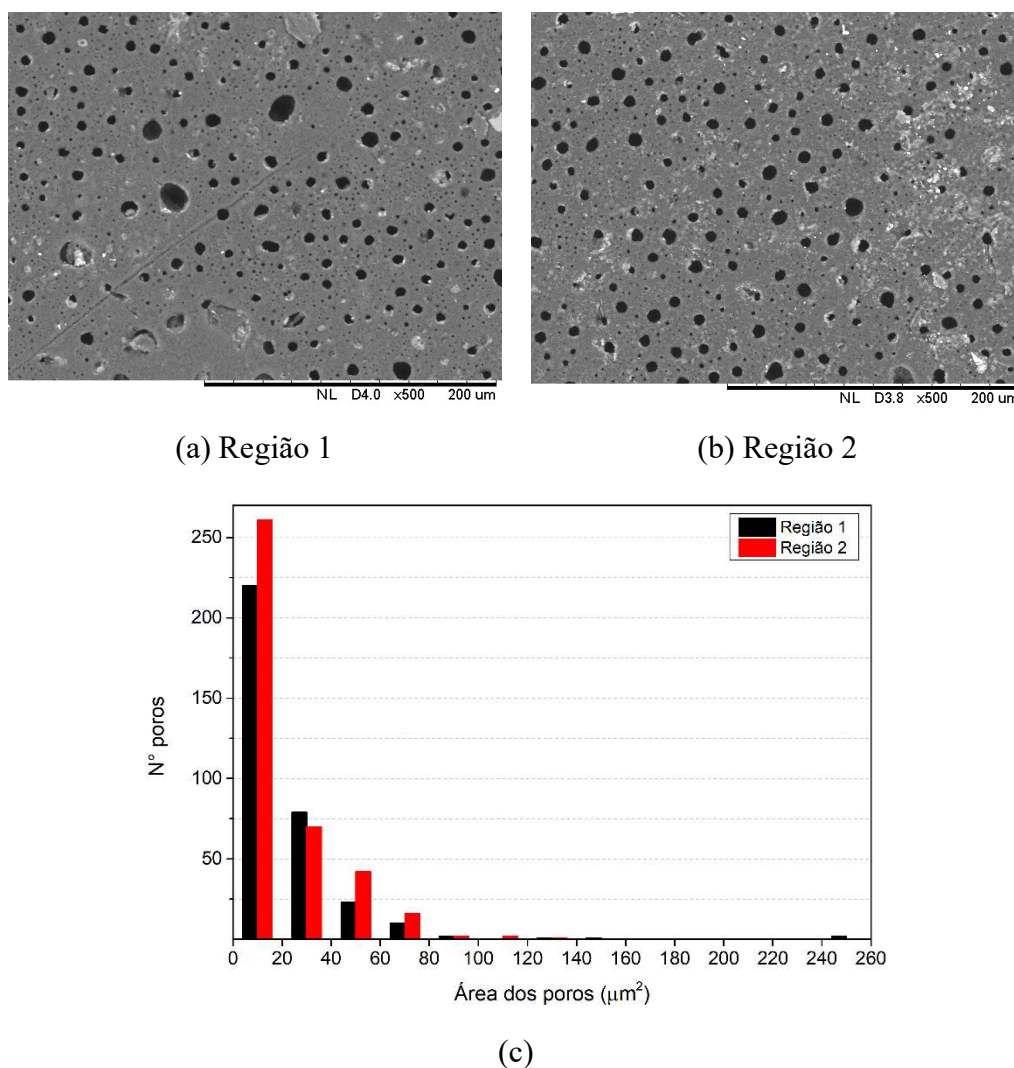


Figura 38: Regiões 1 (a) e 2 (b) da porosidade da superfície do $CREV_{0,1}$, realizadas por MEV aumento de 500 x e 200 μm e (c) histograma comparativo das regiões 1 (a) e 2 (b).

A condição CREV_{0,5}, apresenta diferente característica das condições já observadas nos CREV's anteriores. Como observado nas imagens obtidas por MEV (Figura 39 (a) Região 1 e (b) Região 2) a densidade de poros é significativamente reduzida. A região analisada foi aproximada com as dimensões dos outros CREV's, sendo encontrado um poro para cada região, tendo estes área de 1535,55 μm^2 e 517,93 μm^2 . De modo a manter a coerência com os resultados anteriores é apresentado um histograma (Figura 39 (c)) e no histograma comparativo (Figura 40). Segundo a IUPAC [66], estes poros são classificados como microporos.

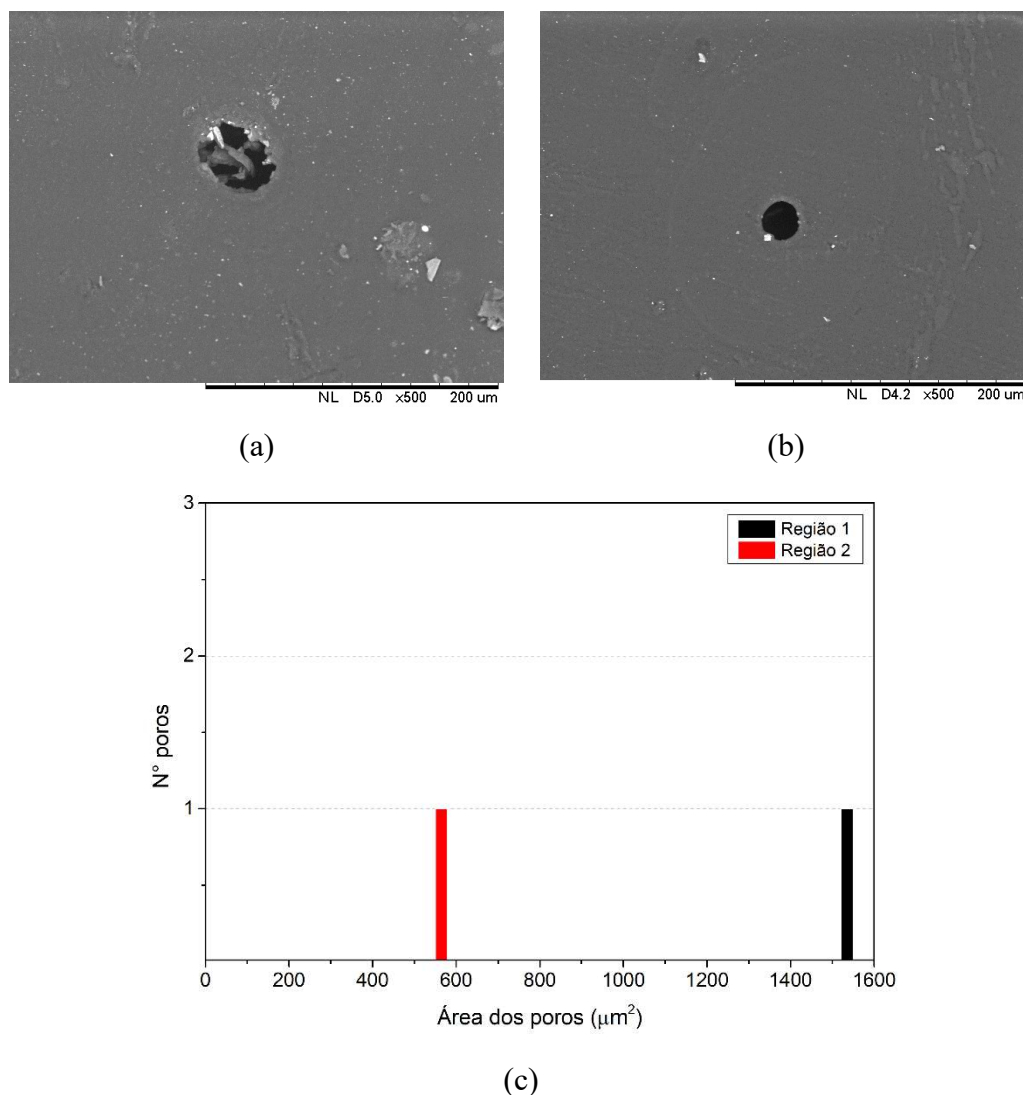
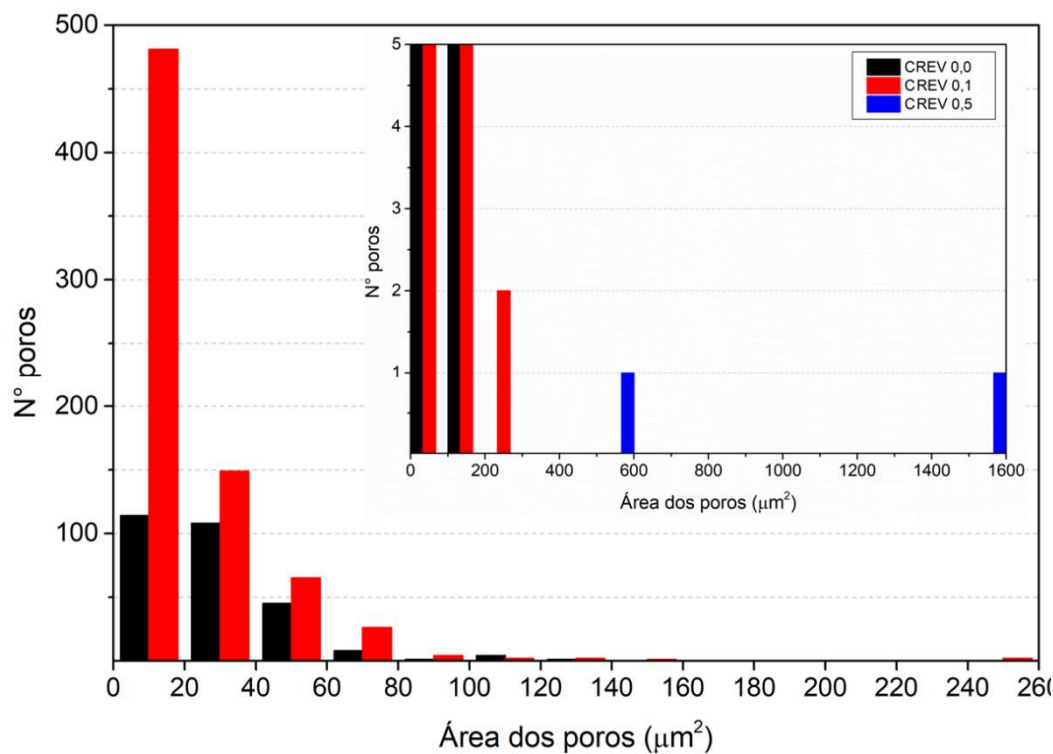


Figura 39: Regiões 1 (a) e 2 (b) da porosidade da superfície do CREV_{0,5}, realizadas por MEV aumento de 500 x e 200 μm e (c) histograma comparativo das regiões 1 (a) e 2 (b).

Tabela 10: Quantificação da porosidade dos revestimentos dos cupons.

| Condição | Região | Área(μm^2) | | % área porosa | N° de Poros | Área média dos poros (μm^2) | Ø médio dos poros (μm) |
|---------------------|--------|-------------------------|----------|---------------|-------------|--|-------------------------------------|
| | | Analizada | Porosa | | | | |
| CREV _{0,0} | 1 | 86.105,45 | 3.097,21 | 3,60 | 145 | 21,36 | 4,976 |
| | 2 | 86.098,87 | 4.649,33 | 5,40 | 136 | 21,36 | 6,259 |
| CREV _{0,1} | 1 | 86.100,45 | 6.276,72 | 7,29 | 338 | 18,57 | 4,072 |
| | 2 | 86.105,97 | 6.966,83 | 8,09 | 394 | 17,62 | 4,0178 |
| CREV _{0,5} | 1 | 86.116,66 | 1.535,55 | 1,78 | 1 | 1.535,55 | 44,217 |
| | 2 | 86.035,55 | 517,93 | 0,60 | 1 | 517,93 | 25,680 |

A partir da Tabela 10 é possível uma análise da densidade e área dos poros por tipo de CREV (Figura 40).

**Figura 40:** Histograma comparativo das densidades e áreas dos poros dos CREV_{0,0}, CREV_{0,1} e chamado em detalhe para CREV_{0,5}.

Foi observado também, para a condição pré teste de corrosão, pelas imagens aquisitadas por MEV, a existência de bolhas pequenas, dispersas por todo o volume (Figuras 42-44), assim como algumas bolhas de tamanho maior maiores localizadas na superfície do revestimento.

Porém, as bolhas menores para uma mesma região estão em maior quantidade (Figuras 27-33)

6.5

Análise de Pites nos Substratos Metálicos

Buscou-se através das análises das superfícies dos substratos metálicos, identificar formações de pites. Um tipo de corrosão que ocorre em pequenas áreas na superfície metálica. Este tipo de corrosão produz cavidades que possuem o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro [13].

Esta análise tem como referência a norma ASTM G 46 [67]. No processo de captura de imagens para contagem de pites, foi utilizado o Microscópio Ótico (MO), da marca Zeiss, Modelo.axiommager M2m, software de controle e captura de imagens AxioVision SE64 rel 4.9.1 Zeiss.

Adotando as orientações da norma ASTM G 46, foram observados 15 pontos na superfície dos CREV_{0,0}, CREV_{0,1}, e CREV_{0,5}, adotando profundidade e medição com objetiva de 20X (aumento de ~200X), contagem medida com objetiva de 10X (aumento de ~100X), área medida com objetiva de 10X (aumento de ~100X) e área de 1 campo igual a $1.47 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ (objetiva de 10X).

Não foi observado a presença de pites CREV_{0,0}, CREV_{0,1}, e CREV_{0,5}. A Figura 41 apresenta as imagens características das superfícies após limpeza e prontas para análise em MO. As setas em vermelho apontam para algumas manchas encontradas durante a análise por MO, que indicam irregularidades superficiais causadas durante o processo de esmerilhamento e contaminação da superfície pela permanência do revestimento aderido.

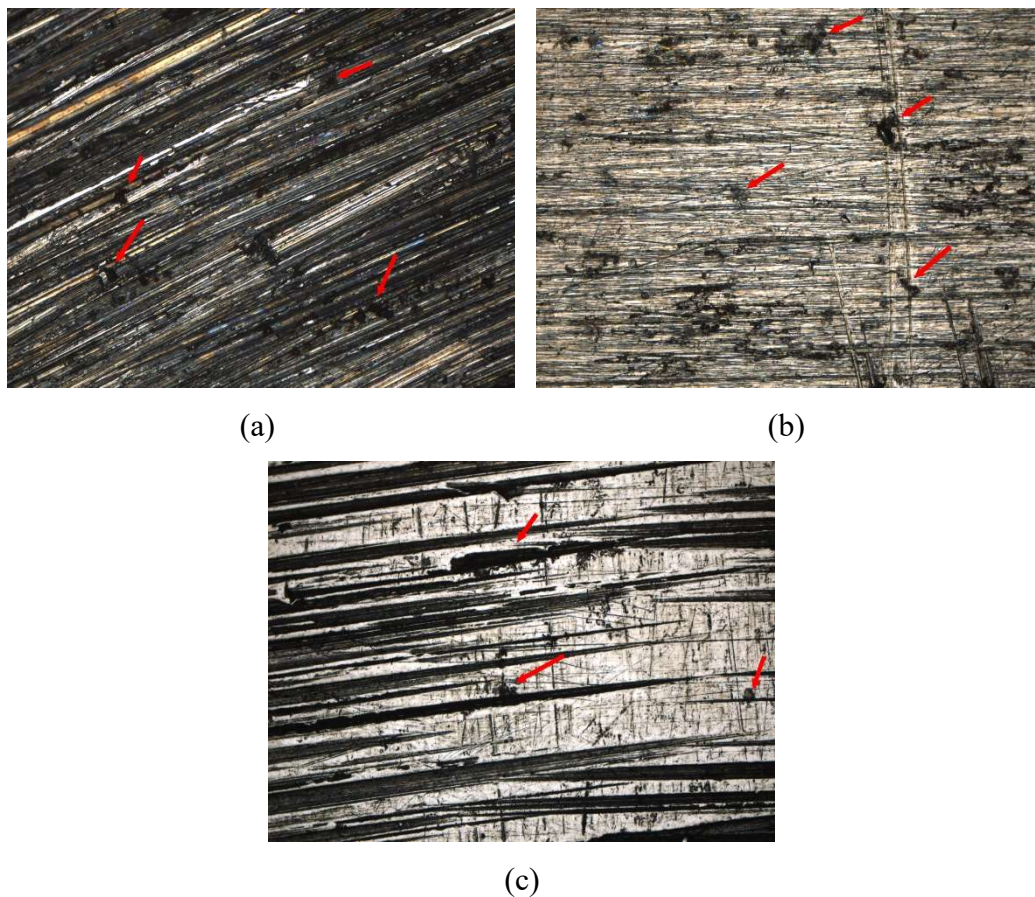


Figura 41: superfícies metálicas analisadas após descolamento dos revestimentos e limpeza superficial: (a) CREV_{0,0}, (b) CREV_{0,1} e (c) CREV_{0,5}.

No momento de descolamento dos revestimentos em todos os CREV's, expondo o substrato metálico, foi detectada oxidação em pequenas regiões, formando pequenas regiões corroídas, porém corrosão superficial, não sendo caracterizadas pela norma ASTM G 46 como pites, regiões indicadas pelas setas em vermelho (Figura 42). Foi observado ainda, presença muito leve de oxidação superficial, indicadas pelas setas em verde.

Ambos os tipos de oxidação foram removidas por simples limpeza das superfícies com álcool 92,8°, durante o preparo para análise por MO.

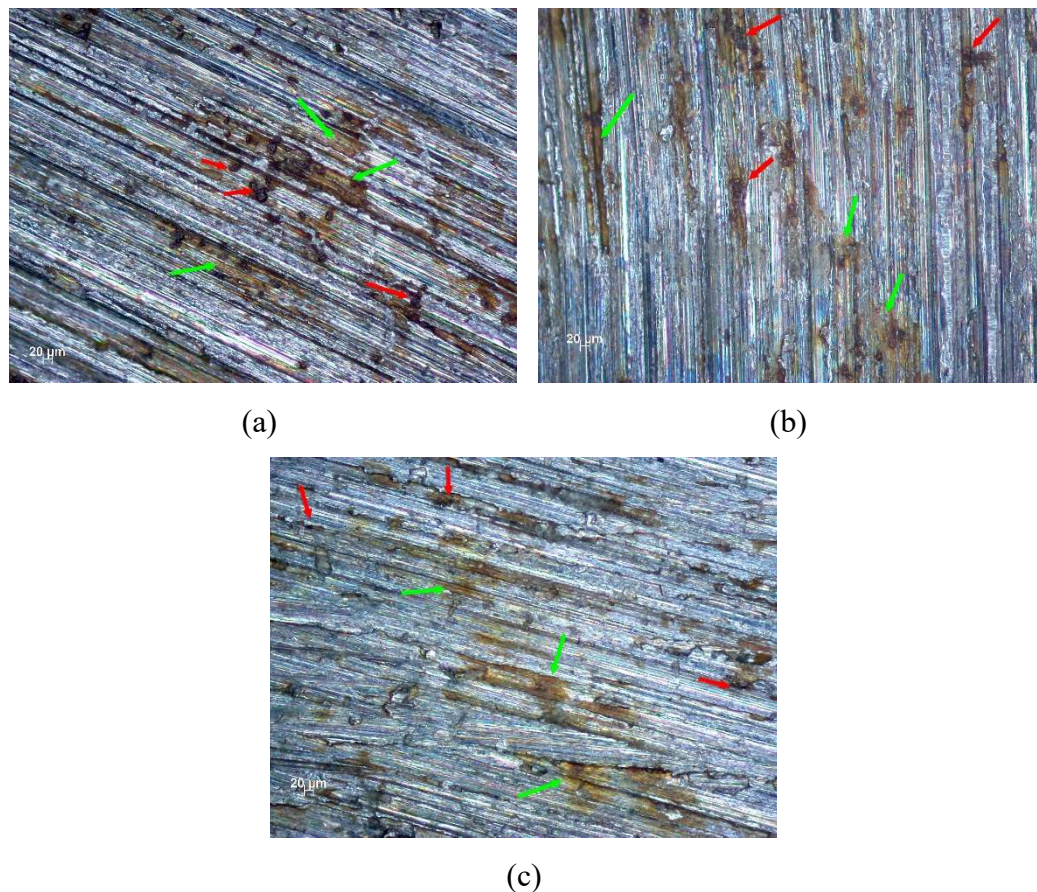


Figura 42: superfícies metálicas analisadas após descolamento dos revestimentos e antes da limpeza superficial: (a) CREV_{0,0}, (b) CREV_{0,1} e (c) CREV_{0,5}.

6.6

Aderência dos Revestimentos aos Substratos Metálicos

A qualidade da aderência ao substrato metálico, foi analisada através de teste *pull off* e da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As análises foram realizadas nas condições pré testes de corrosão, uma vez que em condição pós testes de corrosão houve descolamento dos revestimentos dos substratos.

O teste *pull-off* foi realizado utilizando o equipamento de tração portátil, Marca: PosiTest AT-A20, Fabricante: DeFelsko, o pino metálico fixado no revestimento, também denominado *dolly*, foi de 20 mm de diâmetro.

Através dos testes de aderência, o valor de tração médio de ruptura para os três tipos de CREV's encontrado foi de 7,36 MPa. Os tipos de falhas encontrados

para todos os cupons revestidos foram classificados como falha adesiva A/B, caracterizada como falha adesiva entre o substrato metálico e a primeira camada do revestimento e falha coesiva B, caracterizada pela falha coesiva da primeira camada do revestimento (Figura 42). Observou-se também, que a menor área descolada do revestimento do substrato metálico foi do cupom (c), seguida do cupom (a) e (b).

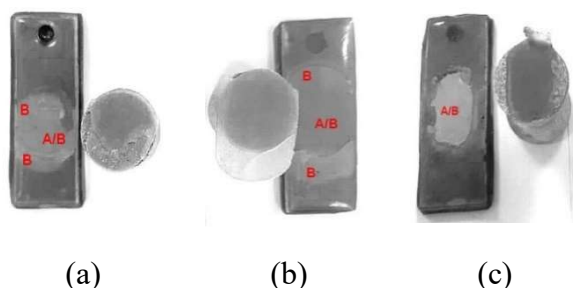


Figura 43: Revestimentos: (a) $CREV_{0,0}$, (b) $CREV_{0,1}$ e (c) $CREV_{0,5}$ – Classificação das falhas dos revestimentos: A/B adesiva e (B) coesiva.

Para uma investigação mais detalhada da qualidade da ancoragem revestimento / substrato metálico, os cupons revestidos e cortados foram caracterizados através do MEV, marca Cambridge Instruments, modelo: CamScan 3200LV, utilizando o SEI 20.00 kV, Mag:1000 x WD escala: 20 μ m. As imagens deste tópico passaram por um pré-processamento e realce com o software ImageJ Versão 1.51p.

Observou-se que houve uma ancoragem satisfatória por parte da resina ao substrato, existindo poucos pontos de não aderência (Figuras 43-45). Para os $CREV_{0,0}$, $CREV_{0,1}$ e $CREV_{0,5}$ observou-se também, que as proporções utilizadas para a formação dos revestimentos (Tabela 5), não influenciou em sua flexibilidade, desta maneira, não prejudicando a ancoragem dos revestimentos aos substratos, mesmo diante de superfícies com irregularidades resultado do esmerilhamento (Figuras 44 e 45).

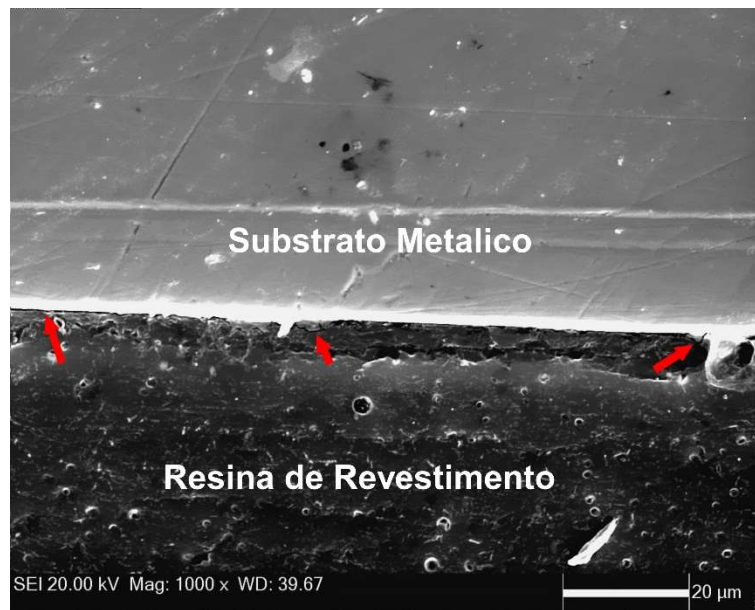


Figura 44: Imagem da seção transversal da ancoragem do revestimento com o substrato metálico - CREV_{0,0}, aumento 1000X - setas em vermelho indicam falhas pontuais no revestimento.

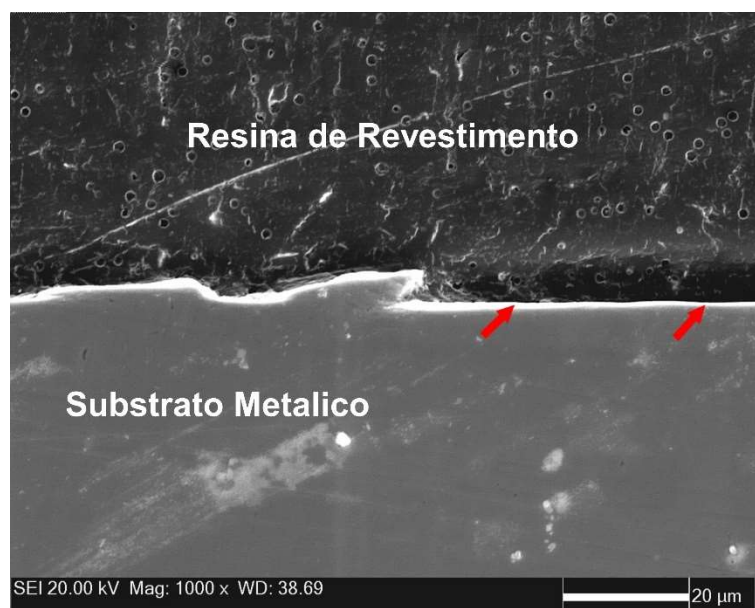


Figura 45: Imagem da seção transversal da ancoragem do revestimento com o substrato metálico - CREV_{0,1}, aumento 1000X - setas em vermelho indicam falhas pontuais no revestimento.

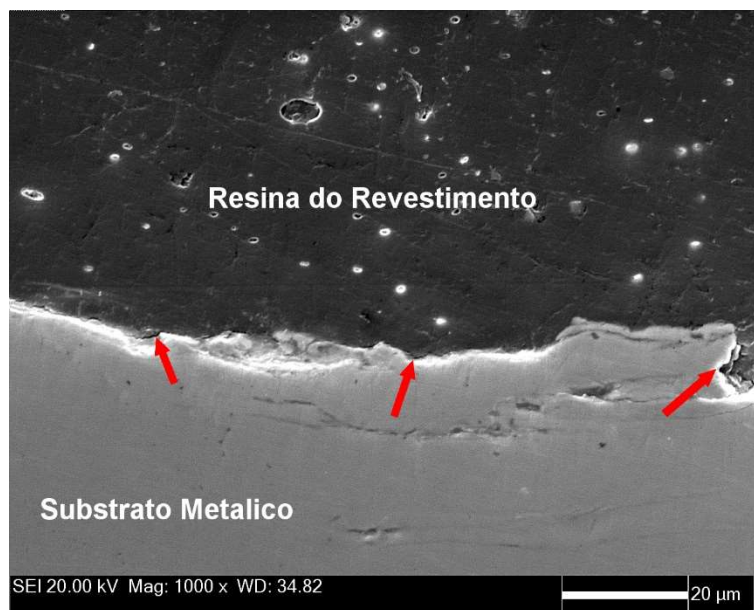
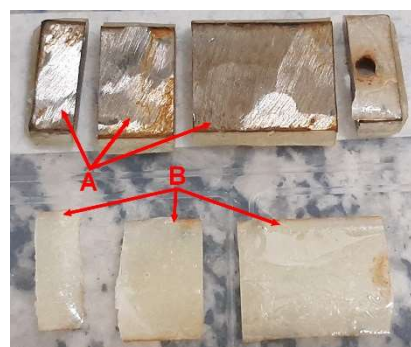


Figura 46: Imagem da seção transversal da ancoragem do revestimento com o substrato metálico - CREV_{0,5}, aumento 1000X - setas em vermelho indicam falhas pontuais no revestimento.

Todos os revestimentos, apresentaram descolamento dos seus respectivos substratos (Figura 46). Desta forma, não se fez necessário novas análises de aderência e espessura de revestimento no substrato metálico.



(A)



(B)

Figura 47: Imagem (A): Setas em vermelho indicam os três cortes transversais no cupom e descolamento em placas do revestimento; Imagem (B): Indica superfície do substrato metálico sem resíduo de revestimento (A) e as placas descoladas após corte (B).

Discussão

7.1

Espessura dos Revestimentos

Através de uma análise comparativa da espessura do revestimento e da ausência pites nos cupons metálicos), é possível afirmar que a espessura do revestimento foi adequada. Deve ser, no entanto, observado, que esta adequação está associada as condições de teste associada a solução de NaCl saturada com CO₂, pressurizada com 70 bar e aquecida a 40 °C, por 528 h. A proteção anticorrosiva, pode ser avaliada em função da integridade da superfície do substrato, e da presença tanto de produtos de corrosão e ou presença de pites.

Embora não tenha ocorrido uniformidade na espessura dos revestimentos, essa irregularidade não afetou o desempenho. Segundo Huang [68], o revestimento deve possuir espessura constante, ou seja, uniformidade como uma das característica para seu bom desempenho. Demoner [69], Lima et al [70], Bandeira [71], Vergés [72], relatam a não uniformidade na espessura de revestimentos aplicados em substratos metálicos. Sendo, portanto, um fator comum em ensaios laboratoriais.

A Figura 48, mostra o aspecto das superfícies superior e inferior antes dos testes e após os testes. Pode ser visualizado, Figura 48c no CREV_{0,1}, o descolamento do revestimento na aresta do corpo de prova. Isso é uma influência da geometria do corpo de prova, na metodologia do recobrimento.

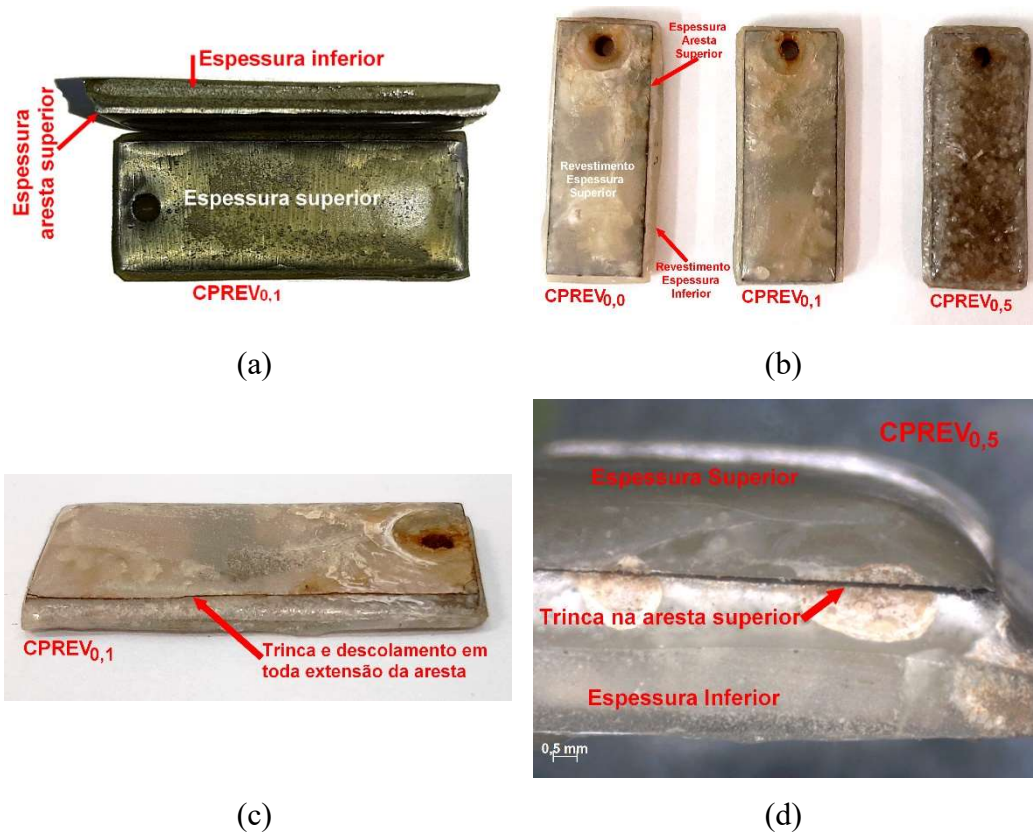


Figura 48: Imagens das espessuras dos revestimentos na superfície superior, aresta superior e parte inferior dos cupons em condição pré testes de corrosão (a), pós testes de corrosão (b) e imagens (c) e (d) destacando localização das trincas e descolamento nas arestas.

7.2

Porosidade dos Revestimentos

Conforme análise por MEV para CREV_{0,0}, CREV_{0,1} e CREV_{0,5} (Figuras 37-39 (a) e (b)), e quantificação da porosidade do revestimento (Figuras 37-39 (c)). O aumento de densidade de poros entre CREV_{0,1} e CREV_{0,0} é 280,7%, indicando que a adição de 0,1% rGO promove esse aumento, no entanto para 0,5% de adição de rGO essa densidade é muito reduzida.

A porosidade, no entanto, é um desafio em praticamente todos os processos de compósitos, mas em particular e processos de baixa pressão, Silva [23] (Fernelund et al [73]).

Melo et al [74], mostrou que um nanocompósito de poliamida 6 reforçado com óxido de grafeno, apresentou uma morfologia bastante irregular e porosa.

No método de proteção tipo barreira, Nunes [3], é comum o surgimento de produto de corrosão localizado na interface revestimento/substrato metálico. Essa corrosão acontece devido o revestimento ter certo grau de porosidade o que permite a solução permear no revestimento.

Em acordo com os histogramas (Figuras 37-39 (c)) e a Tabela 10, observamos que a adição de 0,1% wt de rGO, fez com que a densidade de poros que no CREV_{0,0} se concentra em áreas de 5 a 67 μm^2 com uma boa dispersão por tamanho de área, mudando a concentração para poros de área entre 2 e 39 μm^2 . Esses resultados indicam que o acréscimo de 0,1% wt de rGO sugere refinamento de poros. No caso da adição de 0,5% wt de rGO, reduziu o número de poros indicando uma saturação da matriz polimérica ou um refinamento dos poros.

Uma vez que a resina epóxi é um polímero termorrígido, a reação de cura realizada pelo endurecedor gera um polímero de massa molecular elevada devido à ligações cruzadas, criando uma rede tridimensional complexa [75]. Esta alteração se dá de forma irreversível por intermédio de uma reação química exotérmica. Onde durante a reação os grupos amina, por exemplo, interagem com os anéis epóxidos, rompendo a ligação covalente entre átomos de oxigênio e carbono do anel, e uma vez quebradas essas ligações os átomos de carbono se ligam com os de nitrogênio presente no endurecedor e assim, formam ligações cruzadas [75]. Desta maneira, é possível que o refino de poros (Figura 38) até a sua significativa redução (Figura 39) tenha origem na redução ou absorção parcial da energia exotérmica por parte

do rGO, não permitindo desta maneira que a energia final seja maior que a energia inicial dos reagentes influenciando na formação dos poros.

Quando o revestimento se encontra em um meio líquido pode ocorrer o aparecimento de empolamentos e bolhas entre o revestimento e o substrato. Trabalhos, Silva [23] e Barbosa Júnior [59], utilizando revestimentos de base em resina epóxi com adição de 0,25% e 0,5% wt de rGO, e Barbosa Júnior [59] cita o aparecimento de bolhas no revestimento de resina epóxi aditivado com 0,1% wt de GO. Demoner [69], cita empolamento em um nanocompósito de base polimérica. Todos os trabalhos citados aqui foram realizados por imersão em solução de NaCl em célula atlas.

A presença de bolhas, empolamentos, descolamentos e camadas superficiais de óxido na superfície do substrato, após os testes de corrosão, parece ser um comportamento comum para os nanocompósitos aditivados com GO.

A formação de bolhas e/ou poros no revestimento é uma reação envolvida em todas as tintas industriais, esta formação de bolhas e/ou poros acontece por alguns fatores como a evaporação muito rápida do catalisador e pela temperatura ambiente [18]. O manual do fabricante da resina e do agente de cura utilizados neste estudo, informa que existe a tendência de surgir várias pequenas bolhas na superfície da camada da resina após adição do agente de cura [18].

Os solventes são compostos orgânicos totalmente voláteis e possuem o objetivo de solubilizar as resinas. Sendo os solventes necessários para conferir viscosidade ao revestimento, porém pode provocar aparecimento de bolhas e/ou poros que se tornam pontos de fragilidade, podendo ocasionar falha precoce no revestimento após a evaporação [18].

Outros motivos para aparição de bolhas e/ou poros podem ser: devido alta viscosidade e tixotropia do produto [24], adição inadequada de solvente [18], o encapsular de ar, que ocorre devido o processo de mistura e preparação ou mesmo pela secagem superficial rápida do revestimento [18].

O fabricante da resina utilizada neste estudo, informa que a formação de bolhas é típico de tintas de acabamento de base epóxi [18], informa ainda que a formação de bolhas pode levar a uma redução na impermeabilidade, desta maneira, a uma redução em sua função anticorrosiva [18], assim como a falha de coesão entre os diferentes constituintes do revestimento [18] e até a falha de adesão do revestimento ao substrato [18].

Segundo Oliveira et al [76], essas bolhas de ar podem ter também sua origem durante a agitação mecânica da mistura resina / catalisador, onde geram bolhas de ar que são aprisionadas devido a viscosidade do revestimento.

Entre os vários mecanismos de degradação de películas de tintas se destacam os empolamentos [77], que consistem na formação de nódulos sob a película pelo aprisionamento de um fluido e/ou gás [18].

O empolamento resultante das observações nos CREV's deste estudo, pode ter suas origens em dois mecanismos, no empolamento osmótico, onde eletrólitos solúveis em água, como o cloretos e sulfetos [77], chegando até a interface metal/revestimento causam corrosão por baixo do revestimento [77], ou seja, a pressão do lado externo ao revestimento, sendo maior que a do lado interno, faz acelerar a passagem da umidade pelo filme do revestimento, causando o empolamento osmótico e assim a corrosão. Outro mecanismo pode ser a expansão do volume devido à intumescência, sendo que, uma vez que revestimentos orgânicos são capazes de absorver $H_2O_{(g)}$ levam a intumescência do filme, que podem ser localizadas, assim o empolamento é iniciado e permite que a $H_2O_{(g)}$ se localize na interface metal/revestimento [78].

A presença de uma alta porosidade nos CREV_{0,0} e CREV_{0,1}, permitiu para o tempo estipulado dos testes, 528 h, que a solução permeasse pelo revestimento. No entanto, o tempo de ensaio não foi suficiente para formar pite na superfície do substrato, havendo a presença de uma camada de óxido (Figura 41).

Para o CREV_{0,5}, foi observado uma significativa redução na porosidade, o que reduz a permeação de solução através do revestimento, evitando assim a criação de bolhas, empolamentos e que a solução chegue à superfície do substrato, porém, a significativa redução de porosidade não melhorou o desempenho deste revestimento. Desta forma, todos os CREV's demonstraram a mesma característica após o teste de corrosão, ou seja, bolhas, empolamentos, descolamentos e camadas superficiais de óxido na superfície do substrato, evidenciando permeação de solução através dos poros do revestimento, o que indica a não eficiência anticorrosiva do nanocompósito, independente do percentual de rGO adicionado, isso, para o tempo do teste de corrosão, 528 h.

7.3

Análise dos Substratos Metálicos

Análise das superfícies dos cupons (Figura 40), após testes de corrosão e remoção do revestimento mostrou completa ausência de pites. A presença de manchas de cor avermelhada sobre a superfície dos substratos metálicos, indicam a presença de carbonato de ferro (Figura 42). Esta camada foi facilmente removida durante a simples limpeza das superfícies, com álcool à 92,8^o, para análise por MO.

A presença desta camada de produto de corrosão pode ser leve ou densa conforme a definição de Nesic [79], e normalmente encontrada nos após os testes de corrosão em meios aquosos.

A porosidade presente nos CREV_{0,0}, CREV_{0,1}, possibilitou a ocorrência de permeação da solução saturada até a superfície metálica de cada cupom. Observando a geometria dos cupons que favorecia a permeação como por exemplo as arestas das superfícies superiores dos cupons, e da região de contorno do furo na parte superior de cada cupom, utilizado para fixação, não foi constatado danos a superfície metálica independente da condição de revestimento estudada.

O tempo de teste é um fator importante a ser observado para gerar produtos de corrosão. Estudos anteriores utilizando substrato metálico revestidos com compósitos de base polimérica aditivado rGO indicam tempos longos de testes de corrosão, onde ocorreu a formação de pites. Silva [23], realizou ensaios em célula atlas, a qual utiliza solução similar e temperatura de ensaio similar àquela utilizada nesta dissertação, com duração de 504 h, 1000 h e 2000 h. Barbosa Júnior [59], para o mesmo tipo de teste em célula atlas utilizou entre 627 h e 1344 h. Demoner [69], limitou o tempo mínimo de ensaio de 360 h e máximo de 720 h, mesmo tempo utilizado por Amorim [80], em seu estudo sobre avaliação de novas formulações de tintas epoxídicas para indústria naval, onde para os testes corrosão utilizou chapas de aço 1020 revestidas e imersas em uma solução de NaCl de concentração 3,5% em temperatura ambiente.

Em acordo com a literatura, testes de corrosão com nanocompósitos com objetivos anticorrosivos apresentam diferentes tempos, não havendo um padrão em termos temporal. Na presente análise para o tempo de 528 horas o revestimento não apresentou falhas, porém o tempo não foi suficiente para uma corrosão significativa do substrato.

Portanto a ausência de pites se deu, possivelmente, devido ao curto tempo do teste de corrosão.

7.4

Aderência dos Revestimentos aos Substratos Metálicos

A rugosidade exerce um papel importante no desempenho e no aumento da vida útil dos revestimentos aplicados a uma superfície metálica. Portanto, a preparação da superfície metálica é de fundamental importância [81,82] .

Independente do objetivo do revestimento, o importante é que o sistema (revestimento/substrato metálico) mantenha sua integridade de ancoragem e preparo da superfície do substrato metálico é um parâmetro fundamental para maximizar a aderência [83].

Segundo as normas técnicas Petrobras N-2913 Rev.B [4], Petrobras N-9 [84], uma série de procedimentos técnicos visam garantir a rugosidade correta, que aumenta a área superficial e ajuda a melhorar a aderência. A limpeza da superfície é importante porque elimina contaminantes como por exemplo oxidações entre outros [85].

A rugosidade e a limpeza superficial são importantes uma vez que a qualidade da aderência de um revestimento ocorre por meio de três tipos de ligações: ligações físicas, químicas ou mecânicas [85]. As ligações físicas e químicas acontecem através de grupos de moléculas presentes nas resinas das tintas que interagem com grupos reativos (grupos de elementos que conferem diferentes tipos de reatividade para determinadas faces de moléculas orgânicas ou sítios reativos (regiões ou átomos em uma molécula que interagem ou reage, fortemente com outros átomos e/ou moléculas), existentes na superfície metálica, a ligação mecânica está sempre associada a uma das duas outras ligações e implica na necessidade de certa rugosidade superficial [85].

As normas Petrobras N-2913 Rev.B [4] e Petrobras N-9 [84], indicam como método de preparo da superfície a ser revestida, o jateamento abrasivo Sa 2 1/2 conforme norma ISO 8501-1, não sendo possível indicam o lixamento e a seguir aceitam outras formas de criar rugosidade e obtenção do preparo da superfície, e o Manual de Manutenção Industrial [86], do fabricante da resina utilizada neste estudo, informa que o jateamento abrasivo é considerado o método mais eficiente

para aquisição de perfil de rugosidade e indicação de se obter uma excelente ancoragem revestimento/substrato.

Uma vez que os cupons foram fornecidos sem ranhuras ou qualquer tipo de rugosidade superficial (Figura 49), estando sua superfície caracterizada como lisa, brilhante e sem marcas visíveis, se fez necessário criar uma rugosidade de valor mínimo entre 50 μm e 100 μm , conforme indicada pelas normas Petrobras N-2913 [4], Petrobras N-9 [84] e pelo Boletim Técnico do fabricante da resina utilizada como base do revestimento polimérico aditivado com óxido de grafeno [22], para a obtenção da R_a entre 50 μm e 100 μm . As dimensões de 15mm x 40 mm x 3 mm, impossibilitou a realização do o jateamento abrasivo com granalha Sa 21/2 para criar a rugosidade necessária. O lixamento com lixa Ferro granulometria 60 também não foi bem sucedido para alcançar a rugosidade mínima necessária, desta forma, utilizou-se o esmeril, com o qual se obteve R_a 50 μm , confirmada com utilização do rugosímetro.



Figura 49: Imagem do cupom como recebido.

Realizando uma avaliação qualitativa da aderência pelas imagens de MEV (Figuras 43-45), é possível perceber que houve uma boa aderência do revestimento ao substrato metálico, mostrando que o revestimento aditivado possui uma boa aderência, preenchendo as irregularidades da superfície do substrato metálico. Resultado este confirmado pela avaliação quantitativa através do ensaio de aderência *Pull Off*, o qual forneceu o valor de 7,36 MPa. Com esse resultado é possível afirmar que a aditivação do grafeno não causou interferência nas

propriedades que influenciam a aderência ao substrato metálico, expressando tensão de ruptura satisfatória para as condições estudadas e para as dimensões do cupom. As falhas adesivas e coesivas apresentadas para este tipo de teste foram igualmente encontradas em outros estudos realizados. [11,23,59,87,88]

7.5

Teste de Dureza Shore D dos Revestimentos

As medidas de dureza determinam as propriedades mecânicas elásticas. Através do teste de Dureza *Shore* D foi possível avaliar que a adição de rGO influenciou as durezas dos REV_{0,1} e REV_{0,5}.

Os valores de dureza antes do ensaio de corrosão para o revestimento na condição sem adição de rGO (REV_{0,0}) apresentou Dureza *Shore* D 75,85 HD, as variações dos valores da dureza para 0,1% de adição (REV_{0,1}) apresentam uma pequena redução da ordem de 3,82% enquanto que para 0,5% (REV_{0,5}) houve aumento de 2,85%. Esses resultados indicam que a aditivção promove aumento da dureza apenas para a aditivção em 0,5%, porém uma adição de 0,1% promove amolecimento. Deve ser observado, no entanto, que estas variações podem estar dentro do erro de medida.

Aumento da dureza para a resina utilizada nesta dissertação, tipo II novolac, ocorre devido ser uma resina epóxi à base de bisfenol F (DGEBF), onde a mudança do bisfenol A pelo bisfenol F assegura maior densidade de ligações cruzadas [19,89]. Porém, para a obtenção de um sistema termorrígido, é adicionado um agente endurecedor, onde este abre o anel epóxi, formando grupos de hidroxila para assim ocorrer as ligações cruzadas, obtendo a resina em sua forma termorrígida [89]. A aditivção de percentuais de rGO em matriz epóxi, contribui para a melhoria de suas propriedades mecânicas, entre estas a dureza [90], isso acontece porque existe um certo grau de transferência de carga da matriz polimérica e o rGO, atribuindo a matriz polimérica rigidez, estando associada a restrição de mobilidade das cadeias poliméricas [91].

No entanto se observar a variação da dureza após os testes de corrosão o maior aumento de dureza, em torno de 7% ocorre para o REV_{0,1}, enquanto que o REV_{0,5} apresenta uma redução de 4% indicando que o REV_{0,5} perde a propriedade de barreira quando exposto a solução.

A influência que o rGO exerce sobre o módulo de dureza e as propriedades mecânicas em geral dos nanocompósitos de base polimérica, pode ser estudada em outras literaturas como por exemplo por Abdullah e Ansari [92], acrescentaram 1,5% e 6% em volume de GO em resina epóxi e informam melhorias no módulo de Young, resistência à tração e dureza, Asishevan e Abazadeh [42], Shivakumar et al [90], reforçam uma matriz epóxi com percentuais de 0,5%, 1%, 1,5% e 2% em peso de GO e como resultados sinalizam a melhoria das propriedades físico-mecânicas como microestrutura, densidade, tração, flexão e resistência ao impacto e a dureza [90].

Através do teste de Dureza *Shore D* foi possível analisar que a adição de rGO influenciou nas durezas dos REV_{0,1} e REV_{0,5}. Analisando a condição antes do teste de corrosão (Tabela 9) é possível relacionar o valor da Dureza *Shore D* com a porosidade dos revestimentos (Figuras 37-39 e Tabela 10), sendo para o REV_{0,1} o de menor valor de dureza e de maior porosidade, seguido pelo REV_{0,0} e pelo REV_{0,5}, desta forma, quanto maior a porosidade do revestimento menor sua Dureza *Shore D*.

Para a condição pós teste de corrosão (Tabela 9), os valores de Dureza *Shore D* dos revestimentos, se inverteram. Esses resultados podem indicar, se analisados juntamente com as imagens do aspecto visual do revestimento (Figura 35) e os histogramas (Figuras 37-39), que os poros podem ter sido preenchidos por solução saturada por CO₂ e o empolamento também influenciou nas medidas da Dureza *Shore D*, desta forma o REV_{0,0} sendo o mais poroso, foi igualmente o que mais reteve solução e apresentou empolamento, seguido do REV_{0,1}, e REV_{0,5}.

Conclusão

Os resultados obtidos para os revestimentos aditivados com 0,1% e 0,5% em peso de grafeno, antes e após os testes de corrosão por imersão por 528 h em solução com concentração 3% NaCl, saturada com CO₂, a temperatura 40 °C e 70 bar de pressão, possibilitam as seguintes conclusões.

- Que os revestimentos nas três condições, como recebido, aditivados com 0,1% wt e 0,5% wt de rGO tiveram a mesma eficiência na proteção do substrato metálico, todos igualmente evitaram a formação de pites nas condições propostas por este estudo.

- A porosidade da resina epóxi é refinada com a adição de rGO. Para 0,1% wt de rGO ocorreu refinamento dos poros e o acréscimo para 0,5% wt de rGO promoveu drástica redução da densidade de poros.

- A adição de rGO influencia na Dureza *Shore D* do compósito, sendo que a o valor desta dureza nas condições antes teste de corrosão, possivelmente está relacionada a densidade de poros. Uma vez que o REV_{0,1} é o de maior densidade de poros, logo foi o de menor valor de Dureza *Shore D*, seguido do REV_{0,1} e posteriormente do REV_{0,5}. Em condição após teste de corrosão esta ordem é invertida, uma explicação possível é que na medição de Dureza *Shore D*, bolhas e empolamentos refletem no resultado, desta forma como o REV_{0,5} é o de menor porosidade, a solução permeou menos, não sendo aprisionada no substrato, gerando um menor número de bolhas e empolamentos, enquanto para os demais (REV_{0,1} e REV_{0,0}), os valores aumentaram pelo motivo de possuírem maior densidade de bolhas e empolamento originados da permeação da solução.

- Que a adição de 0,1% wt e 0,5% wt de rGO não influenciou na ancoragem do compósito, obtendo boa acomodação do compósito nas irregularidades da superfície metálica do substrato.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Considerando a metodologia, os resultados, discussão e conclusões constantes desta dissertação de mestrado trabalhos futuros devem considerar:

- Para garantir a obtenção da rugosidade R_a 50 μ m, da superfície do substrato metálico, normatizada para este tipo de teste de corrosão, deve-se evitar o esmerilhamento devido à falta de controle no acabamento, gerando diferença de altura, escavações, acabamento bruto, fendas.

- Obtenção de um método de aplicação dos revestimentos nos substratos metálicos que garantam a homogeneidade da aplicação em todas as superfícies, garantindo ausência de falhas e diferenças de espessuras. O uso de um molde de silicone seria uma opção.

- Uma análise no aumento significativo da dureza shore D do revestimento aditivado com 0,1% wt de rGO e a redução igualmente significativa na dureza shore D do revestimento aditivado com 0,5% wt de rGO, tendo como condição comparativa o antes e pós testes de corrosão.

- Obtenção de um método que evite ao máximo a criação de bolhas nos revestimentos, pois estas tornam-se celas de armazenagem de eletrólito e com isso de NaCl e CO₂. Talvez um pré-aquecimento na resina para a tornar menos densa e mais fluida e menor agitação mecânica.

- Analisar a refinação de poros no acréscimo de 0,1% wt de rGO, pois os poros permitem permeabilidade da solução no revestimento, atingindo o substrato metálico, criando bolhas com ar e/ou H₂O_(g) e empoamentos, causando descolamento do revestimento e aparecimento de corrosão no substrato.

- Se buscar um método para melhor homogeneização do rGO na matriz epóxi para melhor distribuição deste na estrutura polimérica e maior

aproveitamento de suas propriedades mecânicas. Talvez realizar a mistura com uma ponteira em ultrassom de alta velocidade (existem estudos neste sentido).

10

Bibliografia

- [1] B. Kulyk, M.A. Freitas, N.F. Santos, F. Mohseni, A.F. Carvalho, K. Yasakau, A.J.S. Fernandes, A. Bernardes, B. Figueiredo, R. Silva, J. Tedim, F.M. Costa, A critical review on the production and application of graphene and graphene-based materials in anti-corrosion coatings, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 0 (2021) 1–48. <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1886046>.
- [2] J.H. KOCH, Gerhardus H.; BRONGERS, Michiel P.H.; VIRMANI, Y. Paul; PAYER, Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States., in: Nace, FHWA-RD-01-156, Houston, TX, 2010: p. 10.
- [3] L. de P. Nunes, Fundamentos de resistência à corrosão., 1a., Interficiência: IBP: ABRACO, Rio de Janeiro, 2007.
- [4] PETROBRAS, Norma-2913-Rev.B: Revestimentos anticorrosivos para Tanques, esferas e Cilindros de Armazenamento, (2015) 1–15.
- [5] PETROBRAS, Norma -1374: Revestimentos Anticorrosivos para Unidades Marítimas de Exploração e de Produção, (2012).
- [6] P. Tintas e Resinas, Boletim Técnico - Perfordur Novolac Tipo II, (2019) 1–4.
- [7] C. Gan, B. Zhenxiao, L. Jianguo, W. Shun, L. Zili, New method for CO₂ corrosion resistance Ni-W-Y₂O₃-ZrO₂ nanocomposite coatings, *Ceram. Int.* 45 (2019) 6163–6174. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.093>.
- [8] C. Pedro Henrique Cury, S. Kestur Gundappa, W. Fernando, Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Mater. Res.* 12 (2009) 1–39. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>.
- [9] K. Simone Maria, Avaliação da Supersaturação na Formação da Camada de FeCO₃ no Processo Corrosivo do Aço Carbono em Meio de NaCl Saturado com CO₂, Univ. Fed. Do Paraná. (2017) 1–131.
- [10] F. Lilian R. M., K. Simone M., P. Haroldo de A., F. Fernando, A Formação da Camada Protetora de FeCO₃ e o Controle da Corrosão por CO₂ em Condições de Fluxo Turbulento, *Quim. Nova.* 39 (2016) 1027–1033. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160116>.
- [11] D.C. Alexandre Reis Pinto, Impacto da Corrosão por CO₂ no Aço AISI 1020 Protegido com Revestimentos Poliméricos, (2017) 1–109.
- [12] F. Lilian Raquel Moretto, Avaliação da Corrosão por Fluxo do Aço AISI 1020 em

- Solução de NaHCO₃ Saturada de CO₂, Univ. Fed. Do Paraná. 53 (2012) 1–130.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [13] G. Vicente, Corrosão, 6.a, LTC, Rio de Janeiro, 2011.
- [14] A. Jenifer, D.L.F. Daniel, C. Belén, S. Joaquín, D. Iván, M. Manuel, Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel: A Review, Materials (Basel). 10 (2017) 1–67. <https://doi.org/10.3390/ma10040406>.
- [15] A. Breno Xavier Porto, D.M. Grazielle Lins, G. Taynah Pereira, B. Maria Cláudia Rodrigues, Estudo Comparativo entre os Diversos Métodos Empregados no Combate à Corrosão na Indústria do Petróleo, in: Editora Realize, 2016: pp. 1–10. http://editorarealize.com.br/revistas/conapesc/trabalhos/TRABALHO_EV058_MD4_SA87_ID813_05052016112101.pdf.
- [16] D.O. Antônio Roberto, Corrosão e Tratamento de Superfície, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Belém, 2012.
- [17] O. Jeferson L., S. Walter, D.S. Cosmelina G., M.-M. Isabel C.P., M. Oscar R., Q. Joaquim P., S. Victor, Revestimentos Anticorrosivos para Tanques de Armazenamento de Petroquímicos, 319. (2009) 75–84.
- [18] F. KRÄNKE, DT-12 Desenvolvimento Tecnológico - Treinamento: Pintura Industrial com Tintas Líquidas, (2018) 1–90.
- [19] S. Clóvis, Resina Epóxi, (2020) 1–2. <https://silaex.ind.br/epoxi> (accessed January 23, 2020).
- [20] L. ARTUR S. C., S. Niédson J., D.A. Carlos J., S. Suédina M. L., Efeito Do Teor De Agente De Cura E Do Tratamento De Pós-Cura Nas Propriedades Térmicas De Resina Epóxi Para Uso Em Nanocompósitos Ativos, 10 Congr. Bras. Polímeros. (2009) 1–9. <http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/644.pdf>.
- [21] L. Bruno Cordeiro do Nascimento, Avaliação da Cura do Grau de Hidrofobicidade de Sistemas Epoxídicos Obtidos Via Interpretação Polimérica (IPN) com Metacrilato de Metila (MMA) e Nanopartículas de Sílica Organicamente Modificadas (ORMOSIL), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019. <https://doi.org/10.1037/0033-2909.126.1.78>.
- [22] W. Tintas e Vernizes, Boletim Técnico - Wegpoxi block n 2912 tipo II, (2018) 1–6.
- [23] S. Mariana do Nascimento, Grafeno como Nanoaditivo em Compósitos para Proteção Anticorrosiva, (2018) 1–127.
- [24] Weg Tintas, Boletim Técnico Wegpoxi Block N 2912 Tipo II, (2020) 1–9.

- https://static.weg.net/medias/documents/h99/h39/ZBT_10004699021_pt.pdf.
- [25] A.F. de Almeida, G.S. Fukase, J. Staudt, R.A. Baricatti, Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno pelo Método de Oxidação Química do Grafite Visando suas Aplicações em Adsorção de Resíduos, IBEAS - Inst. Bras. Estud. Ambient. (2019) 1–6. <http://www.ibeas.org.br/conresol/conresol2019/V-042.pdf>.
- [26] A. Angelo, A. Simonpietro, Two-Dimensional Carbon: A Review of Synthesis Methods, and Electronic, Optical, and Vibrational Properties of Single-Layer Graphene, C — J. Carbon Res. 5 (2019) 67. <https://doi.org/10.3390/c5040067>.
- [27] N. A. H. Castro, G. F., P. N. M.R., N. K. S., G. A. K., The Electronic Properties of Graphene, Rev. Mod. Phys. 81 (2009) 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [28] K. Amit, S. Kamal, Dixi. Amit Rai, A Review of the Mechanical and Thermal Properties of Graphene and Its Hybrid Polymer Nanocomposites for Structural Applications, J. Mater. Sci. 54 (2019) 5992–6026. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03244-3>.
- [29] H. Flaviane Francisco, Estudo do Átomo de Carbono (Hibridização), Estrutura de Lewis, Carga Formal, (2019) 1–27. http://professor.ufop.br/sites/default/files/flaviane/files/aula_2.pdf.
- [30] F. Karen, Hibridização do Carbono, (2021) 29. <https://docente.ifrn.edu.br/karenfarias/disciplinas/quimica-org-fundamental/aula-hibridizacao-do-c/view>.
- [31] D. C. A., J. Miguel J.Saldaña, Z. Fernando, Os Fundamentos da Física dos Férmions de Dirac sem Massa em (1+2)-D e o Grafeno, Rev. Bras. Ensino Fis. 37 (2015). <https://doi.org/10.1590/S1806-11173731713>.
- [32] D. Prasai, J.C. Tuberquia, R.R. Harl, G.K. Jennings, K.I. Bolotin, Graphene: Corrosion-inhibiting coating, ACS Nano. 6 (2012) 1102–1108. <https://doi.org/10.1021/nn203507y>.
- [33] M. Thuany Garcia, Preparação de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e Dispersão em Matriz Polimérica Biodegradável, Programa Pós-Graduação Em Eng. e Tecnol. Mater. Pontifícia Univ. Católica Do Rio Gd. Do Sul. (2016) 99. http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/7065/2/DIS_THUANY_GARCIA_MARASCHIN_COMPLETO.pdf.
- [34] N. José Carlos, F. Ramílio Ramalho Reis, Grafeno: Processos de Produção e suas Aplicações, Rev. Interface Tecnológica. 17 (2020) 661–672.

- <https://doi.org/10.31510/infa.v17i1.786>.
- [35] A. Eduardo, S. Delano, Processos de Obtenção do Grafeno, suas Aplicações e sua Importância para o Brasil, *Rev. Acadêmica Oswaldo Cruz.* 4 (2017) 1–9. http://revista.oswaldocruz.br/Content/pdf/Edicao_16_ALENCAR_Eduardo.pdf.
 - [36] B. Francesco, L. Antonio, H. Tawfique, S. Zhipei, C. Luigi, F. Andrea C., Production and Processing of Graphene and 2d Crystals, *Mater. Today.* 15 (2012) 564–589. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(13\)70014-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70014-2).
 - [37] K. Ana Claudia, Produção de Grafeno Pela Abertura de Nanotubos de Carbono Auxiliada por Líquido Iônico e Uso em Nanocompósitos de Resina epoxídica, (2014) 203.
 - [38] T. Humberto, L. Ruitao, T. Mauricio, D. Mildred S., The Role of Defects and Doping in 2D Graphene Sheets and 1D Nanoribbons, *Reports Prog. Phys.* 75 (2012). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/6/062501>.
 - [39] S. Rajesh Kumar, K. Rajesh, S. Dinesh Pratap, Graphene Oxide: Strategies for Synthesis, Reduction and Frontier Applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 64993–65011. <https://doi.org/10.1039/c6ra07626b>.
 - [40] S. Ling, Structure and Synthesis of Graphene Oxide, *Chinese J. Chem. Eng.* 27 (2019) 2251–2260. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>.
 - [41] M. Thomas M., T. Geosmin, T. Boon Mian, T. Rico F., Graphene Oxide: A Surfactant or Particle?, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 39 (2019) 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.010>.
 - [42] L. Abdulazeez T., Graphene-Based Nano Composites and Their Applications. A Review, *Biosens. Bioelectron.* 141 (2019) 111384. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111384>.
 - [43] R. Ahmed, L.S. DEL BURGO, C. Jesús, P. Jose Luis, Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide-Based Scaffolds in Regenerative Medicine, *Int. J. Pharm.* 580 (2020) 119226. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119226>.
 - [44] G. Hande, What is the Difference Between Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, *Nanografi.* (2021) 1.
 - [45] S. Ji Won, P. Richard D., A. Jinho, R. Rodney S., Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide, *ACS Nano.* 4 (2010) 6557–6564. <https://doi.org/10.1021/nn101781v>.
 - [46] P. Helmut, B. Josiane Dantas Viana, M. Pollyana da Silva, S. Everton, A. Joyce Batista, Influência do Processo de Cura nas Características Mecânicas e Térmicas

- de Revestimentos Poliméricos a Base de Resina Epóxi, in: 8º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Bahia, 2015: pp. 1–8.
- [47] I. Hutchings, P. Shipway, Tribology: Friction and wear of engineering materials: Second Edition, Tribol. Frict. Wear Eng. Mater. Second Ed. (2017) 1–388.
- [48] F. Ahmed A., Applications of Nanomaterials in Corrosion Protection Coatings and Inhibitors, Corros. Rev. (2020) 1–20. <https://doi.org/10.1515/correv-2019-0011>.
- [49] M. Bismark, K. Sungjin, A. Sivaram, N. Changwoon, A Study of Graphene Oxide-Reinforced Rubber Nanocomposite, J. Appl. Polym. Sci. 131 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.40640>.
- [50] F. Tiago J.M., C. Marilda N., G. Marcos G., D.M.S. Maurício A., Functionalized Graphene-Based Materials as Innovative Adsorbents of Organic Pollutants: A Concise Overview, Brazilian J. Chem. Eng. 36 (2019) 1–31. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20180283>.
- [51] T. Kuilla, B. Sambhu, Y. Dahu, K. Nam Hoon, B. Saswata, L. Joong Hee, Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites, Prog. Polym. Sci. 35 (2010) 1350–1375. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>.
- [52] M. Carolina F., G. Fernando, Z. Aldo J.G., Multifunctional Materials Based on Iron/Iron Oxide-Filled Carbon Nanotubes/Natural Rubber Composites, Carbon N. Y. 50 (2012) 4685–4695. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.060>.
- [53] Z. Si, B. Angelo, Origin of The Chemical and Kinetic Stability of Graphene Oxide, Sci. Rep. 3 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep02484>.
- [54] S. Mariana do Nascimento, Grafeno como Nanoaditivo em Compósitos para Proteção Anticorrosiva, PUC-Rio, 2018.
- [55] H. Hu, H. Xu, Y. Li, X. Cheng, Y. Li, Study of CO₂ Corrosion Behavior of Graphene/Epoxy Composite Coating in High Chloride Environment, in: Nace International, Jingbian, 2019: pp. 1–13.
- [56] Á. V. Nascimento, T.C. da Silva, L.A. Gouvêa, R.A. Amaral, R.M. Moreira, M.C.E. Bandeira, I.C.P. Margarit-Mattos, Efeitos do CO₂ e ciclos de pressão em revestimentos compósitos anticorrosivos, in: INTERCORR 2018, ABRACO, São Paulo, 2018: pp. 1–20.
- [57] P. Sepideh, M.R. Vaezi, A. Rashidi, M.R. Bagherzadeh, Exploring Corrosion Protection Properties of Solvent Based Epoxy-Graphene Oxide Nanocomposite Coatings on Mild Steel, Corros. Sci. 115 (2017) 78–92. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008>.

- [58] G. Daniel de Castro, P. Úrsula Cid, L. Adriana de Oliveira Sousa, A. Walney Silva, Desempenho de revestimentos anticorrosivo epóxi-fosfato de zinco de alta espessura com adição de argilas montmorilonitas em uma usina Termelétrica a carvão, in: INTERCORR, ABRACO, 2018: pp. 1–16.
- [59] B.J. Mário Nogueira, Propriedades de Revestimento Anticorrosivo Polimérico Nanoaditivado com Grafeno, (2020) 1–170.
- [60] O. Profa, D. Maria, H. Falla, Universidade de Brasília - UnB Faculdade UnB Gama - FGA Curso de Engenharia de Energia ESTUDO DE GRAFENO E APLICAÇÃO EM EFICIÊNCIA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA Autor : Luiz Henrique Xavier da Silva, Unb - Universidade de Brasília, 2016.
- [61] L.S. PORTO, Emprego de nanomateriais de carbono para utilização em sensores eletroquímicos na determinação de fármacos e compostos de interesse clínico, (2017).
- [62] G. Ferro e Aço, Aço 1020 Tratamento térmico Recozimento Cementação, (2021) 1. <https://giassiferroeco.com.br/aco-sae-1020/> (accessed January 3, 2021).
- [63] M.L. Costa, M.C. Rezende, L.C. Pardini, Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi, Polímeros. 9 (1999) 37–44. <https://doi.org/10.1590/s0104-14281999000200011>.
- [64] F. Fernando de L., O. Alberto P., A. Cristina C., Ensaio de Aderência em Tintas e Esquemas de Pintura Pelo Método de Resistência à Tração – Valores Típicos de Tensão de Ruptura, Tipos de Falha e Comentários Técnicos, in: A.-A.B. de Corrosão (Ed.), INTERCORR - 2012, Salvador, 2012.
- [65] P. Oliveira, R. Araujo, Nanocompósitos Poliméricos para Aplicação na Indústria Automobilística, (2016) 45.
- [66] I. de F. Gimenez, O.P. Ferreira, O.L. Alves*, Desenvolvimento de Ecomateriais: Materiais Porosos para Aplicação em Green Chemistry (Química verde), in: Pietro Tundo e Rita Hoyos de Rossi (Ed.), Química Verde Em Latinoamérica, First, UPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry e Inca - Consorzio Interuniversitario “La Chimica per l’Ambiente,” Campinas, 2004: pp. 110–127.
- [67] ASTM International, Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, Annu. B. ASTM Stand. 94 (1999) 1–8. <https://doi.org/10.1520/G0046-94R13.2>.
- [68] Y. Huang, Organic Coatings to Protect Ferrous Structures, North Dakota State University of Agriculture and Applied Science, 2013.

- <https://doi.org/10.4324/9781315721606-101>.
- [69] D. Rayane Zambaldi Covre, Avaliação do Aço AISI 1020 Revestido (nano coated) em Corrosão por CO₂, (2017) 1–108.
 - [70] C.R.C. Lima, N.F.C. Souza, F. de Camargo, Estudo das características de revestimentos poliméricos aplicados por aspersão térmica para proteção contra desgaste e corrosão de substratos metálicos, Soldag. e Insp. 17 (2012) 369–375. <https://doi.org/10.1590/S0104-92242012000400011>.
 - [71] R.M. Bandeira, Estudos da proteção à corrosão da liga de alumínio AA7075-t6 por revestimentos a base de polianilina, Universidade de São Paulo, 2017.
 - [72] V. Gisele Ribeiro, Estudo do Desempenho de Sistemas de Pintura para Materiais das Redes de Distribuição de Energia Elétrica Situadas em Regiões Litorâneas, Universidade Federal do Paraná, 2005.
 - [73] G. Fernlund, J. Wells, L. Fahrang, J. Kay, A. Poursartip, Causes and remedies for porosity in composite manufacturing, in: 37th Risø International Symposium on Materials Science (Ed.), IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., IOP, 2016: p. 17. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/139/1/012002>.
 - [74] C.C.N. Melo, F.M. Machado, A.D. Oliveira, E.S. Avila, E.M. Rangel, C.O. Carvalho, D.L.C. Rodrigues, Nanocompósito Polimérico De Poliamida 6 Reforçado Com Óxido De Grafeno: Processamento Via Mistura Em Solução, Rev. Bras. Eng. e Sustentabilidade. 3 (2017) 33. <https://doi.org/10.15210/rbes.v3i1.10125>.
 - [75] D.S. Delne Domingos, D.S. Wyllian Ficagna, P. Sérgio Henrique, Nanocompósitos de Matriz Epoxídica com Reforços Produzidos a Partir do Grafite Natural, Rev. Mater. 18 (2013) 1260–1272. <https://doi.org/10.1590/s1517-70762013000200002>.
 - [76] A. Oliveira, C.M. Becker, S.C. Amico, Avaliação das características da resina epóxi com diferentes aditivos desaerantes, Polimeros. 25 (2015) 186–191. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1661>.
 - [77] M.R.S. Vieira, Avaliação de ensaios simulativos de corrosão e biocorrosão em sistemas estático e dinâmico de revestimentos aplicados em aço carbono, (2008) 156.
 - [78] Marielen Loghi, Influência da Adição de Diferentes Oligômeros poliédricos de Silsesquioxano (POSS) Incorporados na Resina Epóxi no Desempenho à Corrosão em Substrato de Aço de Baixa Liga, (2016) 95.

- [79] N. Srdjan, Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines - A Review, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4308–4338. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.006>.
- [80] A.A.P. de O. Amorim, Avaliação de Novas Formulações de Tintas epoxídicas para a Indústria Naval com Carga Condutora e Nanopartículas, (2018) 1–90.
- [81] E. Adoberg, V. Podgurski, P. Peetsalu, L. Lind, V. Mikli, P. Hvizdos, P. Kulu, The effect of surface pre-treatment and coating post-treatment to the properties of TiN coatings, *Est. J. Eng.* 18 (2012) 185–192. <https://doi.org/10.3176/eng.2012.3.03>.
- [82] A. Rajput, M. Ak, S.J. Kim, S.H. Noh, J.H. Park, J.K. Paik, Effects of the surface preparation on the life of epoxy coating in steel ship plates: an experimental study, *Ships Offshore Struct.* 14 (2019) 199–206. <https://doi.org/10.1080/17445302.2019.1565072>.
- [83] M. Ferreira, S.S. Camargo Jr., B.M. Barbosa, R.V.B. Gomes, M.G. Lachtermacher, J. Quintela, Propriedades Mecânicas de Epóxis Utilizadas no Recobrimento Interno de Oleodutos e Gasodutos, *Polímeros.* 12 (2002) 180–187. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282002000300010>.
- [84] PETROBRAS, Norma-9: Tratamento de Superfícies de Aço com Jato Abrasivo e Hidrojateamento, (2011) 1–11.
- [85] R.T. de Lima, H.P. Mendes, Influência do Aditivo Silano sobre a Adesão das Tintas em Substratos Metálicos, *Rev. Eletrônica Multidiscip. - FACEAR.* (2015) 15. [https://revista.facear.edu.br/artigo/\\$/influencia-do-aditivo-silano-sobre-a-adesao-das-tintas-em-substratos-metalicos](https://revista.facear.edu.br/artigo/$/influencia-do-aditivo-silano-sobre-a-adesao-das-tintas-em-substratos-metalicos).
- [86] Weg Tintas, Manual de Manutenção Industrial - Tintas e planos de pintura específicos para a solução anticorrosiva na manutenção industrial., (2020) 20. <https://static.weg.net/medias/downloadcenter/h9c/h19/WEG-tintas-manutencao-industrial-50021433-catalogo-pt.pdf>.
- [87] R.R. Abakah, F. Huang, Q. Hu, Y. Wang, L. Jing, Comparative Study of Corrosion Properties of Different Graphene Nanoplate / Epoxy Composite Coatings for Enhanced, *MDPI.* 11(3) (2021) 1–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/coatings11030285>.
- [88] A. Fidalgo, I.S. Bott, E. Kassab, Caracterização de Matriz Polimérica Reforçada com Nanoestrutura de Carbono: Avaliação do Desempenho Anticorrosivo, in: *Conf. 15º Congr. Bras. Polímeros, Bento Gonçalves - RS, 2019: pp. 12–17.* www.researchgate.net/publication/344373149_CHARACTERIZACAO_DE_MATR

IZ_POLIMERICA_REFORCADA_COM_NANOESTRUTURA_DE_CARBON O_AVALIACAO_DO_DESEMPENHO_ANTICORROSIVO.

- [89] Robson Tureck Zargiski, Estudo do Comportamento das Propriedades Termo-Mecânicas da Resina Epóxi A Partir do Processo de Pós-Cura, Comput. Ind. Eng. (2018) 45. <http://ieeauthorcenter.ieee.org/wp-content/uploads/IEEE-Reference-Guide.pdf%0Ahttp://wwwlib.murdoch.edu.au/find/citation/ieee.html%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.cie.2019.07.022%0Ahttps://github.com/ethereum/wiki/wiki/White-Paper%0Ahttps://tore.tuhh.de/hand>.
- [90] H. Shivakumar, N.M. Renukappa, K.N. Shivakumar, B. Suresha, The Reinforcing Effect of Graphene on the Mechanical Properties of Carbon-Epoxy Composites, Open J. Compos. Mater. 10 (2020) 27–44. <https://doi.org/10.4236/ojcm.2020.102003>.
- [91] F. De carvalho Fim, G. Radaelli, D.S. Azambuja, G.B. Galland, Comparação entre nanocompósitos de polietileno/ nanotubos de carbono e polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos por polimerização in situ, Polimeros. 24 (2014) 373–380. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.020>.
- [92] V. Cristina, B. Fabian, B. Laura, M. Rolf, Y. Robert J., K. Ian A., Effect of the C/O ratio in graphene oxide materials on the reinforcement of epoxy-based nanocomposites, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 54 (2016) 281–291. <https://doi.org/10.1002/polb.23925>.