

**Universidade Federal Fluminense**  
**Polo Universitário de Volta Redonda**  
**Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica**

**Dissertação de Mestrado**

**EFEITO DAS INCLUSÕES DE ZEÓLITA  
LAMELAR E GRAFENO EM  
PREVENTIVO TEMPORÁRIO DE  
OXIDAÇÃO DO AÇO SAE 1006**

**Autor: Thiago de Souza Martins**

**Orientador: Profº Dr. Elivelton Alves  
Ferreira**



**Volta Redonda, RJ**  
**2023**

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA  
REDONDA

THIAGO DE SOUZA MARTINS

**EFEITO DAS INCLUSÕES DE ZEÓLITA LAMENAR E GRAFENO EM  
PREVENTIVO TEMPORÁRIO DE OXIDAÇÃO DO AÇO SAE 1006**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

**Volta Redonda  
2023**

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

M379e Martins, Thiago de Souza  
Efeito das Inclusões de zeólita lamelar e grafeno em  
preventivo temporário de oxidação do aço SAE 1006 / Thiago  
de Souza Martins. - 2023.  
96 f.: il.

Orientador: Elivelton Alves Ferreira.  
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta  
Redonda, Volta Redonda, 2023.

1. Corrosão. 2. Eletroquímica. 3. Aço. 4. Produção  
intelectual. I. Ferreira, Elivelton Alves, orientador. II.  
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia  
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD - XXX

THIAGO DE SOUZA MARTINS

**EFEITO DAS INCLUSÕES DE ZEÓLITA LAMELAR E GRAFENO EM  
PREVENTIVO TEMPORÁRIO DE OXIDAÇÃO DO AÇO SAE 1006**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Dissertação aprovada em 22 de dezembro de 2023.

---

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira (Orientador)  
UFF-Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Gláucio Soares da Fonseca  
UFF - Universidade Federal Fluminense

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Adriana Evaristo de Carvalho  
UFGD - Universidade Federal da Grande Dourados

VOLTA REDONDA

2023

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

À minha família,

Aos meus pais, que sempre me apoiaram em todos os meus sonhos,

À minha esposa, que me dá força e amor todos os dias,

E ao meu irmão, que é meu companheiro de vida.

Essa dissertação é dedicada a vocês, que são a minha inspiração e o meu apoio.

Sem vocês, nada disso seria possível.

Obrigado por tudo.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, por guiar meus passos e pensamentos, estabelecendo limites do certo e errado, e por não me deixar desistir nunca, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao professor Elivelton Alves Ferreira pela orientação, estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado. Agradeço pelas discussões e indicações de referências.

À Companhia Siderúrgica Nacional (CSN – Volta Redonda - RJ) pela disponibilidade de seu pessoal e dos recursos disponibilizados, em especial ao Centro de Pesquisas, sem o qual este trabalho não poderia ter sido concretizado.

Ao professor Mendelssolm Dister de Pietre, por fornecer as zeólitas estudadas e pela colaboração nas discussões do trabalho.

Ao professor Ladário da Silva do ICEX, pela valiosa contribuição na execução das análises de topografia e rugosidade.

À professora Daniella Regina Mulinari, professora da UERJ, pela imensa ajuda nas determinações dos ângulos de contato utilizando o Goniômetro Phoenix Mini.

Aos colegas e demais professores da UFF/PPGEM, os quais ajudaram muito no meu desenvolvimento pessoal, tanto como no desenvolvimento do meu trabalho.

À minha esposa Juliana de Lima Costa, aos meus pais e irmão pelo apoio e pela confiança que sempre depositaram em mim, e por me estimularem nos momentos mais críticos.

Aos colegas e amigos do Centro de pesquisas da CSN pelas sugestões, observações valiosas e pela paciência.

À Bhetina Cunha Gomes e ao Daniel Alexandre da Costa Ximenes por todo apoio durante a dissertação, pela paciência, comprometimento e dedicação, sendo peças essenciais na execução deste trabalho durante a fase laboratorial. Foram essenciais para que esse trabalho se concluísse.

À UFF por abrir as portas de sua instituição para que um sonho se concretizasse.

Enfim, a todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu agradecimento.

## **EPÍGRAFE**

“Nossa maior fraqueza é a desistência. O caminho mais certo para o sucesso é sempre tentar apenas uma vez mais.” –

(Thomas Edison)

## RESUMO

A corrosão é um processo químico que resulta na deterioração de um material metálico pela interação com o meio ambiente. O aço carbono, por exemplo, é um material suscetível à corrosão, especialmente em ambientes agressivos, como aqueles ricos em cloretos. Uma estratégia para proteger o aço contra a corrosão é o uso de revestimentos temporários. Esses revestimentos são aplicados sobre o metal para fornecer uma camada de proteção temporária até que o item seja usado ou processado. Os revestimentos temporários de proteção contra corrosão são geralmente compostos de resinas sintéticas ou naturais, combinadas com aditivos anticorrosivos. Esses aditivos podem ser compostos orgânicos e/ou inorgânicos. Os nanomateriais bidimensionais, como o grafeno e as zeólitas têm recebido grande atenção devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em várias áreas. Esses materiais possuem alta relação entre superfície e volume, alta resistência química, além de serem altamente estáveis. O objetivo deste estudo foi avaliar a proteção superficial, investigando o efeito da inclusão de nanomateriais bidimensionais na resistência à corrosão de revestimentos protetivos temporários. Os resultados mostraram que a inclusão de nanomateriais bidimensionais nos revestimentos protetivos temporários resultou em uma melhoria significativa da resistência à corrosão. O grafeno e as zeólitas foram os nanomateriais que apresentaram os melhores resultados, formando filmes altamente resistentes. Os resultados deste estudo sugerem que os revestimentos temporários contendo nanomateriais bidimensionais podem ser uma alternativa promissora para a proteção contra a corrosão de aços carbono em ambientes agressivos. O aumento da resistência à corrosão dos revestimentos temporários contendo nanomateriais bidimensionais pode ser atribuído a vários fatores. O grafeno, por exemplo, possui uma alta condutividade elétrica, o que pode ajudar a dissipar o campo elétrico que promove a corrosão. As zeólitas, por sua vez, possuem uma alta capacidade de adsorção, o que pode ajudar a impedir os agentes corrosivos da superfície do metal. Além disso, os nanomateriais bidimensionais podem ajudar a preencher os poros dos revestimentos, o que dificulta a penetração do eletrólito e dos agentes corrosivos. Os resultados deste estudo são promissores e abrem novas possibilidades para o desenvolvimento de revestimentos temporários mais eficientes para a proteção contra corrosão em escala industrial.

**Palavras-chave:** Revestimentos temporários, nanomateriais bidimensionais e corrosão.

## ***ABSTRACT***

Corrosion is a chemical process that results in the deterioration of a metallic material by interaction with the environment. Carbon steel, for example, is a material susceptible to corrosion, especially in aggressive environments, such as those rich in chlorides. One strategy to protect steel from corrosion is the use of temporary coatings. These coatings are applied over the metal to provide a temporary protective layer until the item is used or processed. Temporary corrosion protection coatings are typically composed of synthetic or natural resins, combined with anticorrosive additives. These additives can be organic and/or inorganic. Bidimensional nanomaterials, such as graphene and zeolites have received great attention due to their unique properties and potential applications in various areas. These materials have a high surface-to-volume ratio, chemical resistance, and are highly stable. The objective of this study was to evaluate surface protection, investigating the effect of the inclusion of bidimensional nanomaterials on the corrosion resistance of temporary protective coatings. The results showed that the inclusion of bidimensional nanomaterials in temporary protective coatings significantly improved corrosion resistance. Graphene and zeolites were the nanomaterials that showed the best results, forming highly resistive films. The results of this study suggest that temporary coatings containing bidimensional nanomaterials can be a promising alternative for the protection against corrosion of carbon steels in aggressive environments. The increase in corrosion resistance of temporary coatings containing bidimensional nanomaterials can be attributed to several factors. Graphene, for example, has a high electrical conductivity, which can help dissipate the electric field that promotes corrosion. Zeolites, on the other hand, have a high adsorption capacity, which can help remove corrosive agents from the surface of the metal. In addition, bidimensional nanomaterials can help fill the pores of the coatings, which makes it difficult for the electrolyte and corrosive agents to penetrate. The results of this study are promising and open up new possibilities for developing more efficient temporary coatings for corrosion protection on industrial scale.

***Key words:*** Temporary coatings, Two-dimensional nanomaterials and Corrosion.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC	- do inglês <i>alternating current</i> - Corrente alternada
DC	- do inglês <i>direct current</i> - Corrente contínua
OCP	- do inglês <i>open circuit potential</i> - Potencial em Circuito Aberto
pH	- Potencial Hidrogeniônico
EIS	- do inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
CSN	- Companhia Siderúrgica Nacional
Ra	- do inglês <i>roughness average</i> - Rugosidade média
RPc	- do inglês <i>roughness Peak counter</i> – Contagem de picos
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	- do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i> - Sociedade Americana para Testes e Materiais
P.A.	- Para Análise
SAE	- do inglês <i>Society of Automotive Engineers</i> - Sociedade dos Engenheiros Automotivos
OG	- Óxido de Grafeno
OGE	- Óxido de Grafeno Expandido
GC	- Grafeno Comercial
GP	- Grafeno Produzido
DGEBA	- Éter epóxi diglicidílico bisfenol A
APTES	- 3-Aminopropiltrióxissilano
FTIR	- do inglês <i>Fourier transform infrared</i> - Infravermelho por transformada de Fourier
RP	- do inglês <i>rust preventive</i> – protetivo temporário
CTAB	- Brometo de cetiltrimetilamônio
ZEO	- Zeólita
CTA+	- Cátion cetiltrimetilamônio

CPedl	- elemento de fase constante da dupla camada
Cpe	- capacitância da dupla camada
MMA	- Metacrilato de metila
MCM-41	- Sílica mesoporosa
MPTS	- 3-(trimetoxissilil) propil metacrilato
cSt	- Centistokes
TEAOH	- Hidróxido de tetraetilamônio
TEOS	- Tetraetoxisilano
Na-MMT	- Na-montmorilonita
h-BN	- Nitreto de boro hexagonal
CEE	- Circuitos elétricos equivalentes
WCA	- do inglês <i>water contact angle</i> - ângulo de contato com água
UV	- do inglês <i>ultraviolet</i> - Radiação ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\varphi$	- ângulo de fase
$\omega$	- Frequência
$^{\circ}\text{C}$	- grau Celsius
Z	- Impedância
A	- Área exposta do teste
$\Omega$	- Resistência em ohms
F	- Capacitância em faraday
Mg	- Magnésio
Fe	- Ferro
Ba	- Bário
Ca	- Cálcio
Na	- Sódio
Li	- Lítio
O	- Oxigênio
P	- Fósforo
N	- Nitrogênio
S	- Enxofre
$\text{NH}_4\text{F}$	- Fluoreto de amônio
$\text{NaCl}$	- Cloreto de sódio
$\text{NaAlO}_2$	- Aluminato de sódio
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	- Óxido de ferro II
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	- Óxido de ferro III
I	- Intensidade da corrente elétrica
V	- Potencial elétrico
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	- Hidróxido de ferro II
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	- Hidróxido de ferro III
$\text{TiO}_2$	- Dióxido de titânio

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de um fluido protetivo base oleosa.....	51
Tabela 2 - Composição química da amostra de Aço SAE 1006 .....	52
Tabela 3 - Resultados dos ensaios de rugosidade .....	65
Tabela 4 – Resultados dos ensaios de Salt Spray – Amostras oleadas com adição de grafeno .....	66
Tabela 5 - Resultado do ensaio de Salt spray – Amostras oleadas sem adição de grafeno .....	67
Tabela 6 – Resultado dos ensaios de Salt Spray – Amostras oleadas com adição de Zeólitas Prefer CTAB após 24 horas .....	68
Tabela 7 – Resultados dos ensaios de Câmara Úmida – Amostras oleadas sem adição de aditivos (RP).....	70
Tabela 8 – Resultados dos ensaios de Câmara Úmida – Amostras oleadas com adição de grafeno (RP_G) após 1056 horas de ensaio .....	71
Tabela 9 - Resultado do ensaio de Câmara Úmida – Amostras Oleadas e com Zeólitas (RP_PREFER_CTAB) após 312 horas .....	72
Tabela 10 - Resultado do ensaio de Câmara Úmida – Amostras Oleadas e com Zeólitas (RP_PREFER_CTAB) após 960 horas .....	73
Tabela 11 – Resultados dos ensaios de Câmara Úmida – Amostras oleadas com adição de zeólitas Prefer CTAB após 1200 horas de ensaio .....	74
Tabela 12 - Valores dos parâmetros dos circuitos elétricos equivalentes obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais. Os valores dos percentuais (%) de erro para cada elemento do circuito são mostrados entre parênteses. ....	83
Tabela 13 - Rugosidade superficial e ângulo de contato dos diferentes revestimentos temporários .....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reações Catódica e Anódica do Ferro .....	24
Figura 2 - Diagrama de Pourbaix de Ferro em H <sub>2</sub> O a 25°C.....	26
Figura 3 - Ilustração Representativa dos Tipos de Corrosão .....	27
Figura 4 - Revestimento de proteção por barreira.....	30
Figura 5 - composição geral das tintas .....	31
Figura 6 - Mecanismo dos inibidores.....	34
Figura 7- Estrutura molecular de materiais sulfonados.....	35
Figura 8 - Representação da estrutura hexagonal e planar do grafeno .....	37
Figura 9 - Representação esquemática das propriedades de inibição de corrosão pelo revestimento TiO <sub>2</sub> – GO/epóxi .....	39
Figura 10 - Esquemas de revestimentos epóxi a) sem zeólitas b) com zeólitas ZSM-5 .....	40
Figura 11 - Representação esquemática do processo de liberação e precipitação de óxido/hidróxido de cério na inclusão intermetálica.....	41
Figura 12 - Representação da zeólita PREFER.....	41
Figura 13 - Formas representativas do PREFER e seus derivados .....	42
Figura 14 - Câmara de umidade utilizada no ensaio .....	44
Figura 15- Célula de corrosão eletroquímica (esquema do corpo-de-prova embutido em resina epóxi).....	45
Figura 16 - Representações gráficas dos dados de impedância nos seguintes modos: (A) Diagrama de impedância no plano complexo; (B) Impedância no digrama de Bode, na forma $ Z $ vs. $\log(f/\text{Hz})$ ; e (C) Impedância no diagrama de Bode na forma $\phi$ vs. $\log(f/\text{Hz})$ . R1(R2C).....	48
Figura 17- Arranjo experimental para determinação do potencial de circuito aberto. ET = Eletrodo de trabalho; ER = Eletrodo de referência .....	49
Figura 18 - Rugosímetro Mitutoyo utilizado nos ensaios de rugosidade.....	52
Figura 19 - Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM3D.....	53
Figura 20 - Potenciostato Versastat3 utilizado no estudo .....	56
Figura 21 - Célula Eletroquímica utilizada no estudo.....	56
Figura 22 - Sistema completo para determinação do OCP .....	56
Figura 23 - Equipamento para Realizar Ensaio de Câmara Úmida .....	58
Figura 24-Espectrômetro de Infravermelho PerkinElmer.....	59
Figura 25- Goniômetro Phoenix Mini.....	59

Figura 26 - Difratoogramas de Raios X das amostras produzidas neste trabalho...	61
Figura 27 - Espectros infravermelhos do CTAB e das amostras de zeólitas estudadas neste trabalho.....	62
Figura 28 - Espectro do óleo protetivo na região do infravermelho .....	63
Figura 29 - Espectro do óleo protetivo com zeólitas na região do infravermelho	64
Figura 30 Fotos das Amostras de aço oleadas com adição de grafeno (RP_G) após 6 horas de Salt spray .....	66
Figura 31 - Fotos das Amostras de aço oleadas com adição de grafeno (RP_G) após 24 horas de Salt Spray .....	66
Figura 32 - Fotos das Amostras de Aço Oleadas Sem Grafeno (RP) após 24 horas de Salt Spray.....	67
Figura 33- Fotos das Amostras de Aço Oleadas com Zeólitas PREFER_CTAB após 24 horas de Salt Spray .....	67
Figura 34 - Amostras de aço oleadas sem adição de aditivos (RP) após 312 horas de Câmara Úmida.....	70
Figura 35 - Amostras de Aço Oleadas com Adição de Grafeno (RP_G) após 1056 horas de Câmara Úmida .....	71
Figura 36 - Amostras de Aço Oleadas com Adição de Zeólitas (RP_PREFER_CTAB) após 312 horas de ensaio em Câmara Úmida .....	72
Figura 37 - Amostras de Aço Oleadas com Adição de Zeólitas (RP_PREFER_CTAB) após 960 horas de ensaio em Câmara Úmida .....	73
Figura 38- Amostras de Aço Oleadas com Adição de Zeólitas (RP_PREFER_CTAB) após 1200 horas de ensaio em Câmara Úmida .....	74
Figura 39 - Potenciais em circuito aberto em função do tempo, para o aço revestido com óleo protetivo (RP), óleo protetivo mais grafeno (RP_G) e óleo protetivo mais zeólita PREFER funcionalizada com CTAB (RP_PREFER_CTAB) em solução de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	75
Figura 40 - Diagramas de Bode: -θ versus log f e log  Z  versus log f para RP (A), RP_SDA (B), RP_CTAB (C), RP_PREFER_CTAB (D), RP_PREITQ-6 (E) e RP_G (F) para diferentes tempos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Os símbolos são os resultados experimentais e as linhas sólidas são os melhores ajustes usando circuitos elétricos equivalentes (CEE's). As inserções mostram log  Z  nas frequências mais baixas. ....	78

Figura 41(continuação) - Diagramas de Bode: $-\theta$ versus $\log f$ e $\log  Z $ versus $\log f$ para RP (A), RP_SDA (B), RP_CTAB (C), RP_PREFER_CTAB (D), RP_PREITQ-6 (E) e RP_G (F) para diferentes tempos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Os símbolos são os resultados experimentais e as linhas sólidas são os melhores ajustes usando circuitos elétricos equivalentes (CEE's). As inserções mostram $\log  Z $ nas frequências mais baixas. ....	79
Figura 42 - Log $ Z $ versus $\log f$ para os revestimentos temporários com diferentes aditivos após 22 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	80
Figura 43 - Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os dados de impedância de diferentes revestimentos temporários em aço carbono.....	81
Figura 44 - Valores de $R_c$ e $R_{ct}$ obtidos a partir dos ajustes dos CEE's aos resultados de impedância experimentais para as amostras revestidas com óleo somente (RP), óleo com zeólitas PREFER funcionalizadas com CTAB (RP_PREFER_CTAB), e óleo com grafeno (RP_G). ....	82
Figura 45 - Ângulo de contato com a água para amostra de aço com óleo protetivo (RP), óleo protetivo mais grafeno (RP_G), óleo protetivo com zeólita PREFER funcionalizada com CTAB (RP_PREFER_CTAB) e óleo protetivo com zeólita PREITQ-6 delaminada (RP_PREITQ-6).....	85
Figura 46 - Representação esquemática dos diferentes RPs em aço carbono imersos em solução salina.....	87

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	18
2 OBJETIVOS .....	22
2.1. Objetivo Geral .....	22
2.2. Objetivos específicos .....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
3.1 Conceito de Corrosão .....	23
3.2- Tipos de corrosão .....	26
3.3- Revestimento como forma de proteção anticorrosiva .....	28
3.3.1 - Resina .....	31
3.3.2 - Pigmentos .....	32
3.3.3 - Solvente .....	32
3.3.4 - Aditivos .....	33
3.4 - Revestimentos Orgânicos Temporários.....	34
3.5 – Revestimentos anticorrosivos dopados com nanomateriais bidimensionais e Zeólitas .....	36
3.6 Ensaio de Corrosão .....	42
3.6.1- Ensaio de Névoa Salina ( <i>Salt Spray</i> ).....	43
3.6.2 Ensaio de Câmara Úmida .....	44
3.7 - Ensaio Eletroquímicos .....	45
3.7.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	46
3.8 Ensaio de Potencial em Circuito Aberto (OCP) .....	48
4- MATERIAIS E MÉTODOS .....	51
4.1 – Síntese da Zeólita.....	53
4.2 – Caracterização da Zeólita.....	54
4.3 - Névoa Salina.....	54

4.4 - Potencial em Circuito Aberto (OCP).....	55
4.5-Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	57
4.6- Ensaio de Câmara Úmida .....	57
4.7- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	58
4.8 – Determinação do Ângulo de Contato .....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	60
5.1- Caracterização das Zeólitas .....	60
5.1.1 – Análise de Difração de Raios X (DRX) .....	60
5.1.2 – Análise de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	61
5.2- Caracterização dos revestimentos temporários (RPs) .....	62
5.2.1 – Análise de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	63
5.2.2- Medição de rugosidade.....	64
5.2.3- Ensaio de Névoa Salina (Salt Spray).....	65
5.2.5- Ensaio de Câmara Úmida .....	68
5.2.6 Ensaio de Potencial em Circuito Aberto (OCP) .....	74
5.2.7- Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	76
5.2.8 – Ângulo de Contato e Rugosidade Superficial dos RPs.....	84
5.2.9 – Mecanismo de proteção contra corrosão dos diferentes RPs.....	85
6 CONCLUSÃO .....	88
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89

## 1 INTRODUÇÃO

Durante o armazenamento, as chapas de aço podem ser expostas a água, oxigênio e outros agentes corrosivos. Além disso, as chapas de aço podem ser danificadas durante o transporte, o que pode facilitar o processo de corrosão. Algumas medidas podem ser tomadas para minimizar a corrosão de chapas de aço durante a fabricação, armazenamento e transporte, incluindo: utilização de revestimentos anticorrosivos pois podem proteger as chapas de aço da exposição a agentes corrosivos, armazenamento em condições adequadas e prevenção de danos, uma vez que, as chapas de aço devem ser manuseadas com cuidado para evitar danos que possam facilitar o processo de corrosão. A corrosão de chapas de aço pode causar sérios problemas, incluindo perda de material, redução da resistência mecânica e aumento do custo de manutenção. Por isso, é de extrema importância tomar medidas para minimizar a corrosão das chapas de aço.

Por exemplo, durante o transporte marítimo, a impregnação do ar pela maresia pode acelerar o processo de corrosão (GHANBARZADEH; AKBARINEZHAD, 2006a; SAJI, 2020a; ZHONG; ROHWERDER; ZHANG, 2004).

A atmosfera contendo cloreto é altamente corrosiva e para o aço carbono, ou ligas sem elementos que auxiliem na proteção, a ocorrência de corrosão pode ser ainda mais severa (VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017a; YAMASHITA et al., 2005).

Na indústria, a solução encontrada para proteger os aços carbono sem revestimento é a aplicação de película de óleo protetivo após a laminação de encruamento e antes da embalagem final, usando equipamentos próprios para garantir a faixa de gramatura solicitada pelo cliente.

A importância da aplicação adequada dessa camada protetiva é de extrema importância tanto para o fornecedor do material quanto para o cliente, pois envolve elevação do custo da fabricação do material em caso de excessos durante a aplicação e perdas de material com corrosão devido à aplicação insuficiente ou inadequada. Os clientes de aço carbono solicitam o tipo e a faixa de gramatura de óleo protetivo utilizado na ordem de venda do material.

Os preventivos temporários de oxidação (RPs) são frequentemente empregados para proteger o aço da corrosão atmosférica (SAJI, 2020a). Esses revestimentos aplicados em chapas de aço geralmente contêm menos de 5% de inibidores e antioxidantes em uma matriz de óleo de petróleo. As vantagens de usar o RP são devidas às ótimas propriedades antiferrugem e inertes.

O RP é aplicado também nos aços galvanizados para componentes automotivos, atuando como proteção temporária contra corrosão, e como lubrificante. O RP protetor é removido normalmente por uma solução alcalina antes do processo de fosfatização (ÇETINKAYA et al., 2020; LI et al., 2014).

O sulfonato aromático substituído por alquil atua como um inibidor de corrosão em RP a partir do mecanismo de adsorção na superfície do metal (LI et al., 2014). Esses compostos podem ser considerados sintéticos ou minerais e os cátions metálicos podem ser de bário, magnésio, cálcio ou sódio. Os sulfonatos de bário e cálcio são amplamente utilizados em formulações industriais, porém, os produtos contendo cálcio são mais utilizados devido a preocupações ambientais (TANG, 2019a). Porém, em determinadas aplicações, RPs, sem inibidores de sulfonato metálico, podem apresentar melhores desempenhos que os RPs com presença de inibidores, uma vez que a formulação com inibidores pode aumentar a condutividade elétrica do RP, agravando a corrosão galvânica (WANG; FRANKEL, 2020a).

Os fatores positivos que propiciam a aplicação do RP contra a corrosão, mesmo que o eletrólito penetre no poroso do revestimento e atinja a interface aço/revestimento, são a possibilidade de atuar como barreira de íons, levando a uma dupla camada elétrica difusa estendida. Nessas situações, a via iônica é bloqueada entre as regiões catódicas e anódicas locais ao longo da interface metal/RP (GRUNDMEIER; SCHMIDT; STRATMANN, 2000).

Além da interação direta entre o inibidor e o metal, o fenômeno de inibição da corrosão pode ser explicado também pela diminuição da permeabilidade do RP (SZAUER; KLENOWICZ; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1980).

O desempenho de barreira dos revestimentos orgânicos pode ser melhorado pela adição de materiais bidimensionais e nanoestruturados, como zeólita (ZEO), grafeno (G) e óxido de grafeno (GrO).

Na literatura, existem muitos trabalhos mostrando o efeito da presença G em diferentes revestimentos orgânicos (ALRASHED; SOUCEK; JANA, 2019; DÍAZ et al., 2020a; GAO et al., 2020a; YU et al., 2015) Porém, a alta condutividade elétrica do grafeno pode causar corrosão galvânica entre o grafeno e o substrato metálico após imersão por um longo período em uma solução corrosiva, o que pode acelerar a dissolução do metal (HUANG et al., 2020).

(DÍAZ et al., 2020b) estudaram o efeito da adição de GrO na proteção contra corrosão de um RP comercial. A resistência à corrosão do RP com adição de GrO, quando

imerso em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , foi maior do que para amostras de RP em tempos de imersão mais prolongados. Esta resposta confirmou os benefícios proporcionados pela adição do GrO ao RP. A proteção contra corrosão foi associada à tortuosidade dos caminhos de difusão dos eletrólitos provocados pelo GrO no revestimento.

Zeólita (ZEO) são sólidos microporosos tridimensionais (3D) formados pela ligação de unidades tetraédricas  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}$ ). A utilização de zeólitas tanto em processos de catálise quanto de adsorção é favorecida por alta área superficial específica, composição química controlada e poros com diâmetros compatíveis com o tamanho das moléculas presentes em substâncias utilizadas em diversos processos industriais (RAMOS; PIETRE; PASTORE, 2013a; VERMA; QURASHI; HUSSAIN, 2023a).

O precursor estratificado da zeólita ferrierita, PREFER, tem chamado a atenção de pesquisadores uma vez que pode ser transformado em diversos materiais, de catalisadores orgânicos a substratos para remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Neste trabalho, destaca-se o estudo das zeólitas PREFER\_CTA e PREITQ-6. (DAI et al., 2022; DE OLIVEIRA et al., 2017a; DÍAZ; CORMA, 2014a; MALLETT; SEO; RIMER, 2022; ROTH et al., 2021; SCHULMAN; WU; LIU, 2020)

A zeólita PREITQ-6 pode ser obtida pelo intumescimento do PREFER com cátion cetiltrimetilamônio ( $\text{CTA}^+$ ) em temperaturas elevadas e em solução altamente alcalina seguido de tratamento com ultrassom (DE PIETRE et al., 2011a).

ZEO modificadas com surfactante (ZMS) são preparados usando certas moléculas de surfactante adsorvidas na superfície da zeólita, principalmente sais de amônio quaternário ( $\text{R-NH}^{3+}$ ), como CTAB, que podem ser trocados por íons na superfície da zeólita. Neste caso, a funcionalização na superfície externa da zeólita ocorre em condições amenas, principalmente à temperatura ambiente e na ausência de meio alcalino. (DE PIETRE; FREITAS, 2022)

(WANG et al., 2019a) avaliaram o efeito do ZSM-5 nas propriedades anticorrosivas do revestimento epóxi. Os resultados mostram que o revestimento epóxi preenchido com 0,5% de ZSM-5 melhorou a proteção anticorrosiva das ligas Mg-Li. Os autores associaram a melhoria da proteção anticorrosiva ao impedimento dos caminhos de difusão dos eletrólitos causados pela presença da ZEO no revestimento.

(WANG et al., 2012a) avaliaram o efeito anticorrosivo da co-incorporação de dois tipos diferentes de nanomateriais com diferentes formas, a Na-montmorilonita (Na-MMT) e a sílica mesoporosa (MCM-41), em resina epóxi. A co-incorporação de Na-montmorilonita (Na-MMT) e MCM-41 no revestimento epóxi apresentou maior

resistência à corrosão em solução aquosa de NaCl 3,5% do que a incorporação de partículas de Na-MMT ou MCM-41 separadamente devido às diferentes estruturas interfaciais entre as zeólitas e a matriz polimérica.

Como a presença de G e ZEO em diferentes revestimentos pode aumentar a proteção do aço contra corrosão, no presente trabalho, foram inseridos nos RPs as zeólitas PREFER funcionalizados com CTAB (PREFER-CTA), e, PREFER delaminada (PREITQ-6) e o G, e analisado a proteção contra corrosão do Aço SAE 1006 por estes protetivos temporários a base de óleo.

Este estudo tem como objetivo central avaliar a proteção superficial, comparando o efeito da adição do grafeno ao óleo protetivo de uso industrial ao longo do tempo. Analisar o uso do grafeno e das zeólitas para proteger o aço contra corrosão. Além de ter como objetivos específicos apresentar o grafeno, as zeólitas e as suas propriedades, comparando o efeito da adição destes nanomateriais, ao óleo protetivo de uso industrial.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Avaliar a proteção superficial, comparando o efeito da adição de grafeno e zeólitas ao óleo protetivo de uso industrial ao longo do tempo.

### 2.2. Objetivos específicos

- Analisar o uso do grafeno e das zeólitas para proteger o aço contra corrosão;
- Caracterizar o grafeno, as zeólitas e as suas propriedades;
- Avaliar e comparar o efeito da adição destes nanomateriais, ao óleo protetivo de uso industrial.
- Caracterizar a camada de proteção formada em relação à estrutura e morfologia, e correlacionar esses resultados às medidas eletroquímicas e, conseqüentemente, à resistência à corrosão.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Conceito de Corrosão

Conforme explica (SANTOS, 2011, p. 17):

Uma propriedade do alumínio é a rapidez de formação de uma camada de óxido compacta e passiva quando em contato com o ar. Tal camada protege o metal frente à corrosão, porém em meios muito agressivos,  $\text{pH} < 4$  ou  $> 9$  ou em presença de íons cloreto, essa camada sofre ataque e conseqüentemente ocasiona a corrosão do alumínio. Nesse sentido é fundamental proteger o alumínio e suas ligas do contato com o meio corrosivo e, entre as opções existentes, os revestimentos orgânicos são os mais utilizados.

O autor aponta que os revestimentos orgânicos são aplicados para fins estéticos também, além de servirem como protetores frente à corrosão. Eles protegem o substrato metálico pelo princípio de proteção por barreira, acrescenta (SANTOS, 2011), isto quer dizer que protegem a superfície dos metais contra os agentes agressivos.

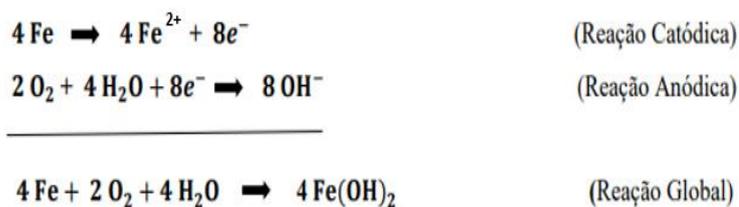
É possível definir a corrosão como um processo de deterioração de um material metálico através da ação eletroquímica ou química do meio ambiente, com atrelamento ou não a esforços mecânicos. A interação físico-química entre o material e o meio onde ele se encontra gera modificações não desejadas, que podem ser de natureza mecânica, como alterações e desgastes estruturais, ou de natureza química. Estas alterações acabam refletindo na interface entre meio/material, podendo fazer o material tornar-se inapropriado para a utilização. No entanto, existem processos corrosivos que podem ser usados e têm relevância industrial relativa, como a oxidação de aços inoxidáveis, por exemplo (ASSIS, 2000; GENTIL, 1996)

Segundo (ASSIS, 2000), nos processos corrosivos em metais, as propriedades químicas e físicas dos produtos de corrosão podem gerar influência direta na resistência à corrosão. Caso os produtos sejam aderentes e insolúveis, atuam como barreira na interface entre metal/meio, diminuindo a resistência à corrosão, e pode causar até interrupção no processo corrosivo. Porém, a maioria dos produtos de corrosão é solúvel, são formados distantes da interface metal/meio, inviabilizando a proteção anticorrosiva.

A corrosão metálica, do ponto de vista eletroquímico, é a combinação de duas reações químicas que acontecem de forma simultânea, a redução (catódica) com ganho de elétrons e a oxidação (anódica) com a perda de elétrons. O agente redutor, o metal, faz a cessão de elétrons que uma substância receberá, o agente oxidante. Dessa forma, conforme o metal faz a cessão de elétrons ocorre a perda de massa, o que caracteriza o fenômeno da corrosão. De maneira geral, os metais têm uma tendência elevada de sofrer

oxidação, perder elétrons e, em consequência, corrosão. Os metais ferrosos, quando ficam em exposição a umidade e ao ar, existe tendência maior se sofrer corrosão e oxidar. Com relação as reações, acontece a conversão do ferro em óxido de ferro hidratado, que é a ferrugem. A força motriz da reação é considerada a tendência forte do ferro de combinar-se com o oxigênio dissolvido na água. As reações a seguir apresentam o comportamento do ferro quando estão na presença de oxigênio e água, e podem ser escritas com relação a reação global ou semi-reações (ASSIS, 2000; GENTIL, 1996; TRIDAPALLI, 2011)

Figura 1 - Reações Catódica e Anódica do Ferro



Fonte: (GENTIL, 1996)

De acordo com (GEMELLI, 2001), quando um metal passa pela imersão em uma solução, a diferença de potencial químico entre a solução e o metal faz a promoção de um fluxo iônico, no qual os íons metálicos são dissolvidos na solução. Por outro lado, a diferença de potencial existente entre a solução eletrolítica e o eletrodo produz no sistema um fluxo de corrente elétrica. O fenômeno de corrosão eletroquímica é explicado por esse comportamento.

De acordo com (CARBÓ, 2008) e (GENTIL, 1996), alguns metais ficam sujeitos ao desenvolvimento da corrosão, que depende do material e do meio. Quase todos os metais têm uma tendência elevada de reagir com o meio em que se encontram, o que pode formar hidróxidos, óxidos e demais compostos químicos. Por isso, para assegurar a eficiência no uso de determinado material, é indispensável realizar um estudo prévio do conjunto que tem inserido o meio corrosivo, as condições operacionais e o material metálico, com a intenção de apontar os métodos apropriados de proteção anticorrosiva ou mesmo fazer a sugestão das mudanças de projeto.

A corrosão, termodinamicamente, tem associação com a energia de Gibbs do sistema, como um processo onde uma liga volta a sua situação natural, ou seja, sólido em temperatura ambiente, gerado por uma diminuição na Energia Gibbs do sistema. Tal fenômeno pode ser explicado pela segunda lei da Termodinâmica, nos quais os processos espontâneos se caracterizam por terem  $\Delta S > 0$  (FREIRE, 2005).

Segundo (GENTIL, 1996) e (MAGNAN, 2011), os meios corrosivos na corrosão eletroquímica são eletrólitos, que são uma solução condutora eletricamente formada de água com bases, ácidos ou sais.

Segundo os autores, podem ser destacados como meios principais corrosivos:

atmosfera, cujo eletrólito é constituído de água condensada na superfície metálica com presença de sais ou gases; solos, com características ácidas ou básicas dissolvidos em água; águas naturais que apresentam sais, resíduos industriais e outros poluentes dissolvidos; água do mar, devido à presença abundante de sais minerais dissolvidos; e determinados produtos químicos, desde que estejam em contato com água ou umidade (SILVA, 2018, p. 20).

(ASSIS, 2000), (GENTIL, 1996) e (MAGNAN, 2011) afirmam que os efeitos corrosivos, na indústria, geram altos danos estruturais em vários materiais. Isto acontece em decorrência da resistência baixa à corrosão de um certo material ao meio no qual ficou exposto. Para que seja evitada a proliferação de danos estruturais e econômicos, é realizada a adequação da espécie de material ao meio e são usadas técnicas para controlar a corrosão.

Pode haver o controle por meio de:

a) alteração do metal, adicionando-se elementos de liga ou através da modificação microestrutural por meio de um tratamento térmico; b) alteração do meio onde o metal está exposto, através da utilização de inibidores químicos, além de técnicas de desaeração e controle de pH; c) alteração do potencial de corrosão, por meio da proteção catódica ou anódica; d) alteração da interface metal/substrato com a aplicação de revestimentos protetores de natureza orgânica ou inorgânica (SILVA, 2018, p. 20).

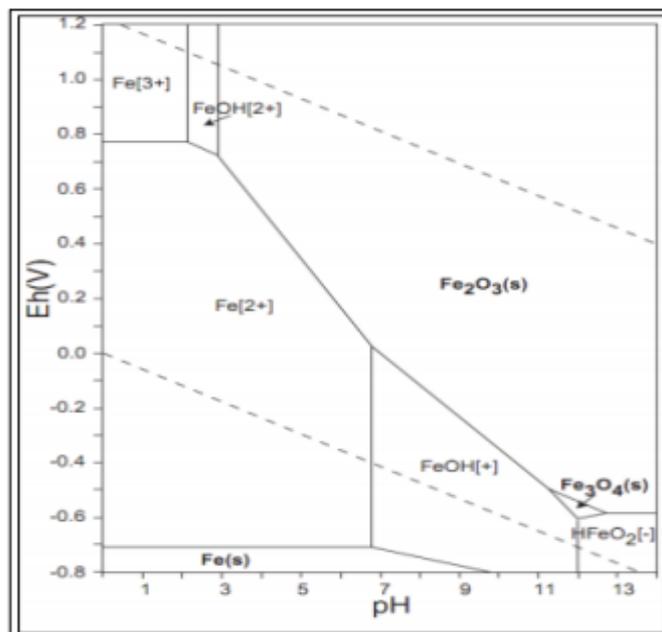
Uma das mais efetivas metodologias para combater a corrosão consiste na proteção catódica, que pode ser usada no combate a quase todas as espécies de corrosão. O mecanismo de ação ocorre através do fornecimento de elétrons, por meio de uma fonte externa, modificando o metal a ser protegido em cátodo. Geralmente, os elétrons têm sua produção no ânodo e são deslocados para o consumo no cátodo.

Apesar do método de proteção catódica poder ser usado com eficácia para proteger as superfícies metálicas livres, a aplicabilidade dessas técnicas torna-se mais econômica e simples quando estão revestidas previamente as superfícies. Nesses casos, a intenção é

a realizar a complementação da ação protetora dos revestimentos, visto que é grande a chance de ter falhas e poros. A ação combinada de revestimento e proteção catódica pode de modo seguro e econômico, fornecer uma integridade maior às estruturas no decorrer dos anos (GENTIL, 1996); (SIMONI, 2014).

Na figura 2 é apresentado o diagrama de Pourbaix do ferro na água a 25°C e 1 atm.

Figura 2 - Diagrama de Pourbaix de Ferro em H<sub>2</sub>O a 25°C



Fonte: (Pourbaix, 1987)

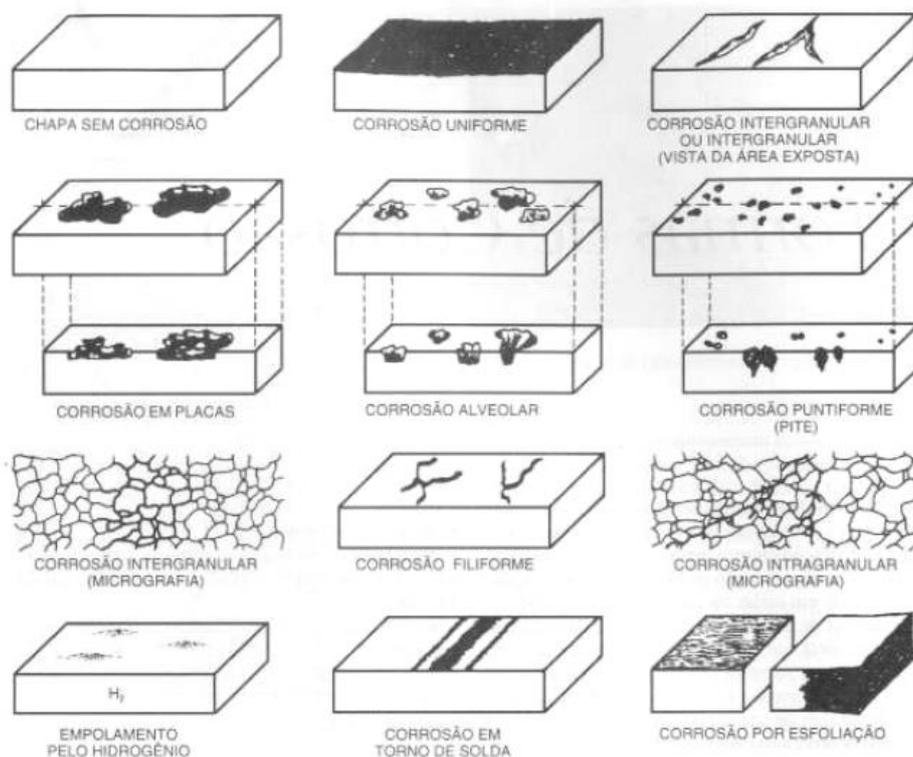
Neste diagrama é possível ter a previsão das circunstâncias sob as quais pode ocorrer a passivação, imunidade ou corrosão. Essas curvas são representativas dos vários equilíbrios eletroquímicos e químicos possíveis entre o eletrólito líquido e o metal. A região de imunidade para o elemento ferro acontece onde é encontrado o elemento Fe, enquanto a região de corrosão onde são encontrados os íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{HFeO}_2^-$ , já a região de passivação na qual são encontrados os produtos insolúveis,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Por isso, para que aconteça a proteção catódica, deve ser polarizado o metal até que seu potencial de eletro alcance a região de imunidade apresentada no gráfico.

### 3.2- Tipos de corrosão

Existem diversos modos de classificar as formas de corrosão. A classificação pode ser quanto: a morfologia (grafítica, por esfoliação, filiforme, intragranular, intergranular, por pite, alveolar, por placas, uniforme, dentre outras); as causas/mecanismos

(fragilização pelo hidrogênio, seletiva, empolamento, ao redor do cordão de solda, associadas a esforços mecânicos, galvânica, eletrolítica ou por aeração diferencial); aos fatores mecânicos (associada a erosão, por atrito, sob tensão, sob fadiga); ao meio corrosivo (pela água do mar, induzida por microrganismos, solo, atmosférica); a localização do ataque (intragranular, intergranular, por pite, uniforme) (GENTIL, 1996); (TRIDAPALLI, 2011).

Figura 3 - Ilustração Representativa dos Tipos de Corrosão



Fonte: (GENTIL, 1996)

A corrosão uniforme se propaga pela extensão da superfície, gerando uma perda da espessura uniforme. É comum nos metais que não se formam películas protetoras quando expostos em meios corrosivos. Assim, a corrosão acontece na deterioração dos materiais devido a ação química ou eletroquímica do exterior. A ação de deterioração, chamada normalmente de ferrugem, atinge a resistência mecânica do material, afetando a sua vida útil, e o seu aspecto estético do material.

A corrosão em placas se localiza em pontos específicos da superfície metálica, causando a formação de placas com depressões pequenas. É considerada como um processo de deterioração localizado, e se chama assim por causa do seu formato

fisiológico. Acontece nos locais que não há proteção ou que estão sujos, e durante o processo, a separação das placas ocorre pelo crescimento do produto da corrosão.

A corrosão alveolar é processada de forma local, realizando a produção de sulcos similares a alvéolos, com profundidade e o fundo arredondado, costumeiramente, menor que o seu diâmetro.

Na corrosão por pite há desgaste local e intenso em áreas pequenas da superfície, gerando a formação de pites. Essas cavidades têm profundidade e fundo anguloso, comumente, maior que o seu diâmetro.

Na corrosão intergranular acontece o ataque aos grãos da microestrutura, isto é, nos contos de grão do material, fazendo a promoção da perda de propriedades mecânicas e o material ficando suscetível a fraturas em decorrência de esforços mecânicos.

A corrosão intragranular é propagada nos grãos de rede cristalina que realiza a formação do material metálico, o que pode causar fratura se realizados pequenos esforços mecânicos.

A corrosão filiforme é processada em forma de finos filamentos, que não são profundos, se propagando em direções e sentidos distintos (GENTIL, 1996; MAGNAN, 2011; SCHIAVETTO, 2009)

### 3.3- Revestimento como forma de proteção anticorrosiva

O uso de revestimentos para controlar a corrosão é uma metodologia que tem envolvido custo baixo e de aplicação simples. Os revestimentos usados na proteção anticorrosiva agem como barreiras protetoras em decorrência da formação de películas de hidróxidos, óxidos e demais compostos químicos por meio das reações entre os agentes oxidantes e os metais do meio corrosivo. Dessa forma, são formados por películas interpostas entre o meio corrosivo e o metal, com atribuição para o material de um comportamento de metal mais nobre, ou protegendo-o, simplesmente, da ação corrosiva (MAGNAN, 2011); (SANTOS, ALBUQUERQUE, *et al.*, 2013).

As exigências principais para um revestimento são as seguintes: propriedades físicas apropriadas para os esforços que irá receber, dilatação térmica compatível com o substrato, permeabilidade baixa e resistência química ao meio agressivo. Além disso, são monolíticas (não possuem emendas), baixa ocorrência de trincas ou fissuras, deve aceitar reparos locais e não devem possibilitar infiltrações (BAYER, 2001);(SANTOS, ALBUQUERQUE, *et al.*, 2013).

Com relação a natureza, os tipos de revestimentos principais são classificados como metálicos e compósitos.

Revestimentos metálicos – Formados por partículas de metais, em seu estado líquido, por exemplo, a sua aplicação pode ser feita em uma superfície rugosa do aço. Quando encosta na superfície do metal que receberá a proteção, o metal líquido solidifica e forma uma camada porosa levemente que fica acumulada na superfície metálica, realizando a promoção da resistência máxima a corrosão, sem formar ligas intermetálicas. Este não é um método muito usado em decorrência dos seus custos elevados e as exigências especiais no que tange os termos de limpeza e preparo da superfície (PANNONI, 2022).

Revestimentos compósitos – Possuem base polimérica que pode ter em sua constituição materiais cerâmicos, comumente fibras ou flocos de vidro. A duração deste revestimento sofre influência devido a dureza das fibras/flocos de vidro, bem como é dependente da integridade da interface com a matriz polimérica do compósito e o metal. Os principais requisitos para eles são: permeabilidade baixa e a boa estabilidade dimensional em faixas elevadas de temperatura. Porém, o desempenho e a aplicabilidade desses materiais não foram consolidadas ainda (OLIVEIRA, SOUZA, *et al.*, 2008).

Revestimentos não metálicos inorgânicos – Formados pelos compostos inorgânicos e que são depositados na superfície metálica diretamente. Os mais utilizados são carbetos, boretos, nitretos, óxidos, cimentos, esmaltes vitrosos, porcelanas e vidros (GENTIL, 1996).

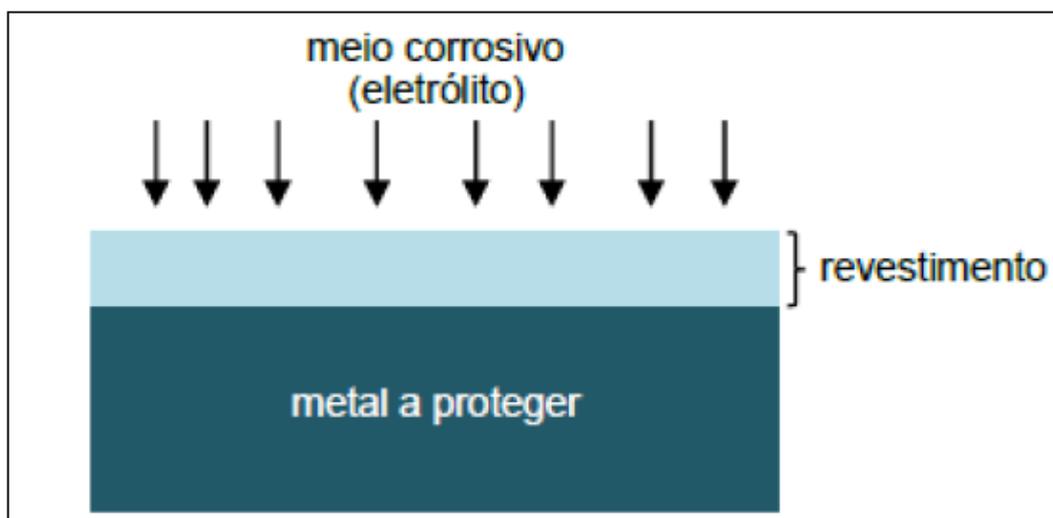
Revestimentos não metálicos orgânicos – Chamados também de tintas, no qual o material líquido tem aplicação na superfície metálica, e depois de curar e secar, realiza a formação de um filme impermeável, flexível, aderente, sólido e fino. Este é o método anticorrosivo mais usado, em torno de 90% dos substratos metálicos têm revestimento de tinta (VÉRGES, 2005). Têm importância elevada no cenário de proteção anticorrosiva em decorrência da diversidade da possibilidade de combinação com os revestimentos metálicos, métodos de aplicação, disponibilidade de cores e diversidade dos tipos de pintura. Antes de ser aplicado qualquer revestimento não metálico orgânico, é indispensável uma avaliação prévia do meio corrosivo, composição da tinta usada, tempo para a alternância entre as aplicações, maneira de preparação da superfície, o método de aplicação, entre outros (FERNANDES, MARIANO e GNECCO, 2003); (MAINIER, 2006).

Os revestimentos orgânicos agem como protetores de três formas: a) como barreira, inviabilizando o contato entre o substrato metálico e o meio; b) por meio de metais de sacrifício que estão presentes na composição da tinta, como pigmentos de zinco que impossibilitam que o substrato metálico reaja com o meio agressivo; c) por inibição, gerando interferência nas reações eletroquímicas da corrosão. Além do seu papel protetor, as tintas possuem funções decorativas, o que cria uma aparência mais agradável visualmente para as superfícies metálicas, auxílio na segurança industrial, sinalização de equipamentos e estruturas, identificação de fluidos em tubulações ou tanques, dentre outras (MAGNAN, 2011).

Na opção do método de proteção por barreiras, comumente, a corrosão acontece entre o substrato e o revestimento. Isto acontece em decorrência da porosidade do revestimento, e com o passar do tempo, o eletrólito acaba penetrado o revestimento, gerando a corrosão. Os revestimentos podem sofrer danificação devido a ação mecânica ou pelo ataque do meio corrosivo, causando danos no revestimento e gerando a corrosão (NUNES e LOBO, 2007).

Na figura a seguir pode ser visualizado o mecanismo de proteção por barreiras.

Figura 4 - Revestimento de proteção por barreira



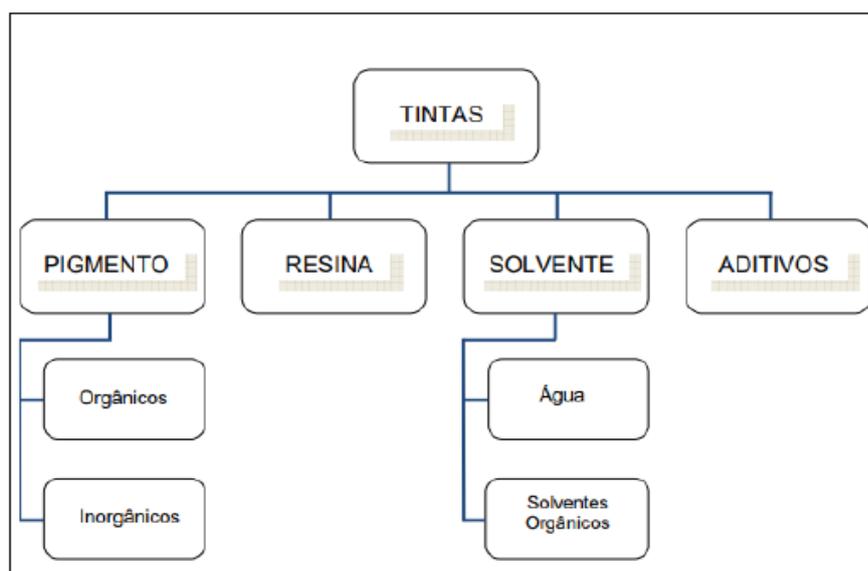
Fonte: (NUNES; LOBO, 2007)

Os revestimentos orgânicos preventivos de corrosão são frequentemente categorizados com base na consistência do filme (rígido ou macio). As composições destes revestimentos comerciais são mantidas como segredos comerciais pelos

fabricantes. Nas fichas de dados de segurança destes materiais comerciais são relatados os seguintes componentes: (i) um formador de filme à base de óleo, graxa ou resina; (ii) um solvente transportador volátil e de baixa tensão superficial; (iii) um aditivo hidrofóbico não volátil e (iv) vários inibidores de corrosão ou agentes tensoativos. (WANG; FRANKEL, 2018, 2020b)

Pode-se considerar a tinta como uma suspensão ou solução que contém um solvente mineral (ou água), elementos ligantes e pigmentos, que depois de ser depositada em uma superfície e secar, realiza a formação de um filme aderente e rígido com objetivo de proteção. De maneira geral, as tintas são compostas por aditivos, solventes, pigmentos, polímeros ou resinas. Vale destacar que não são todas as tintas formadas por todos esses componentes e pode haver variação conforme o tipo de aplicação. Comumente, uma tinta líquida tem como componentes básicos aditivos, pigmentos, solventes e resinas, como visto na figura 5 (ANGHINETTI, 2012).

Figura 5 - composição geral das tintas



Fonte: (ANGHINETTI, 2012)

### 3.3.1 - Resina

A resina é um veículo aglutinante das partículas do pigmento, não volátil e um agente formador de filme. Sua composição está ligada diretamente com as propriedades da película formada, que recebe influência do teor e tipo de pigmento presente. Dessa forma, a resina estabelece a maior parte das propriedades físico-químicas em um processo de formulação de tintas. Atualmente, as resinas são produzidas em indústrias químicas e

petroquímicas por meio de reações complexas. Esses processos resultam em polímeros com propriedades de resistência e durabilidade superiores em comparação com as resinas derivadas de compostos animais, vegetais ou naturais.

No que se refere as propriedades dos filmes, como durabilidade, resistência mecânica e química e brilho, as resinas do tipo termofixos possuem propriedades melhores do que as termoplásticas. Denominada de veículo sólido, ela é o componente essencial da tinta. Através das especificações das resinas, ocorre a classificação dos nomes das tintas, sendo as mais usadas borracha clorada, nitrocelulose, poliéster, epóxi, poliuretânicas, acrílicas, alquíficas e vinílicas (ANGHINETTI, 2012).

### 3.3.2 - Pigmentos

Os pigmentos consistem em partículas sólidas muito finas com nível elevado de refração e quase insolúveis nas resinas que formam o filme. Na formulação da tinta, a adição de pigmentos é feita com o intuito de promover resistência a tinta, durabilidade, consistência, opacidade e cor. Recebem a classificação de pigmentos coloridos, anticorrosivos e não coloridos, que realizam a proteção do substrato metálico (ANGHINETTI, 2012).

As partículas sólidas que estão presentes na tinta causam a reflexão de diversos raios de luz que são prejudiciais, colaborando para o prolongamento da duração da tinta. Costumeiramente, os pigmentos precisam ser opacos, para assegurar um poder bom de cobertura; atóxicos ou com baixa toxicidade, devido a questões de segurança; quimicamente inertes, garantindo estabilidade; tendo mobilidade reduzida com relação aos componentes que formam a película e custo baixo (SANTOS, SILVA e SILVA, 2012).

### 3.3.3 - Solvente

O solvente é considerado um componente volátil, incolor, neutro e com ponto de ebulição baixo. Estes compostos possuem base de água ou orgânica, com capacidade de dar um aspecto viscoso ou líquido para vernizes ou tintas. São usados largamente no processo de solubilização da resina, facilita e auxilia o processo de aplicação das tintas, no equilíbrio da viscosidade, ampliando a adesão à superfície trabalhada. Ainda pode apresentar toxicidade, inflamabilidade, odor forte e não reagir com os componentes da tinta. Sua definição ocorre conforme o tipo de tinta, considerando o tipo de aplicação das respectivas resinas, o nível de viscosidade e a solubilidade. Depois de aplicar a tinta, a

evaporação ocorre de forma gradual, com variação devido ao seu ponto de ebulição. É importante destacar a relevância no controle da evaporação do solvente, visto que ajuda na redução de pequenas imperfeições, ainda evita que a tinta escorra; (ANGHINETTI, 2012).

Os solventes recebem classificação conforme o nível de solubilização na resina, podendo ser divididos em três categorias:

- Verdadeiros: são solventes miscíveis em qualquer quantidade.
- Falsos: têm baixo nível de solubilização na resina.
- Auxiliares: não solubilizam na resina, mas são usados para melhorar a fluidez e a estabilidade da resina.

Os solventes, na indústria, mais usados são xilol, toluol, butil glicol, acetato de butila, acetato de etila e álcool etílico (GENTIL, 1996).

#### 3.3.4 - Aditivos

Os aditivos são considerados substâncias viscosas, sólidas ou líquidas solubilizadas em veículos voláteis, adicionadas em quantidades pequenas com o propósito de fornecer modificações específicas nas particularidades das tintas, com agregação de propriedades especiais a elas.

Eles não recebem uma nomeação conforme sua composição química, mas com o nome da função desempenhada nas tintas. Os mais usados na produção de tintas são os dispersantes e os molhantes, visto que ajudam nas interações interfaciais entre os componentes, além disso, os ativos reológicos ajudam no processo de estabilização das emulsões, sendo mantidos os pigmentos em suspensão, sendo facilitada a aplicação da tinta (UEMOTO; AGOPYAN; IKEMATSU, 2004)

Os aditivos principais utilizados em tintas são desaerantes; antiespumantes, surfactantes; fluidos tixotrópicos, geleificantes ou espessantes. Secantes; plastificantes; nivelantes e umectantes ou tensoativos.

Os revestimentos rígidos tais como as tintas anticorrosivas são usadas em partes metálicas imóveis. Por outro lado, Os revestimentos orgânicos macios ou cerosos são usados com mais frequência em juntas sobrepostas ou na proteção temporária de peças metálicas na indústria siderúrgica. Vários revestimentos orgânicos temporários comerciais exibem propriedades diferentes e são usados para aplicações diferentes. No

entanto, existe uma falta de conhecimento fundamental sobre os fatores que controlam o desempenho destes revestimentos, o que limita o aperfeiçoamento das propriedades anti-corrosivas destes revestimentos. As composições destes materiais são segredos comerciais, portanto a simples avaliação de vários revestimentos comerciais não fornece compreensão sobre o papel dos seus ingredientes (WANG; FRANKEL, 2020b).

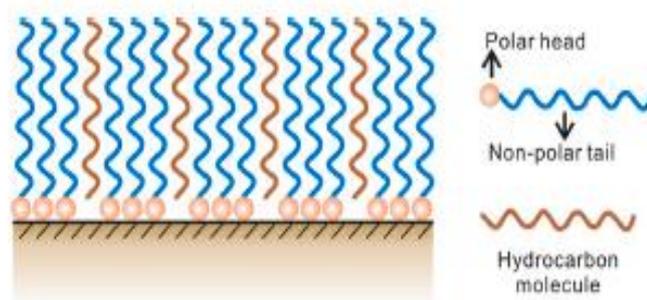
### 3.4 - Revestimentos Orgânicos Temporários

Entre os vários métodos disponíveis os fluidos/óleos protetivos (TANG, 2019b). Eles são amplamente utilizados para fornecer proteção temporária durante os processos de fabricação, armazenamento e expedição de chapas de aços (TANG, 2019b).

Os fluidos/óleos protetivos são formulados contendo um produto base, formadores de filme e outros aditivos, podendo ser a base de água, de solvente, e/ou de base oleosa, e ser de compostos orgânicos ou inorgânicos. Os compostos inorgânicos são normalmente nitritos, nitratos, cromatos, dicromatos e amplamente utilizados em diferentes fluidos-base. Por outro lado, os fluidos orgânicos são compostos contendo um ou mais grupos polares (com átomos de O, N, P, S e elétrons- $\pi$ ) que são capazes de evitar a corrosão devido à característica de formar uma barreira de adsorção na superfície do metal. Por conseguinte, os inibidores orgânicos incluem sulfonatos, ésteres, aminas, amidas, sais de amina, fosfatos, polímeros e produtos naturais (TANG, 2019b).

Como mostrado na figura 6, a adsorção dos inibidores orgânicos sobre a superfície do metal ocorre através da terminação polar, enquanto a cauda não polar, é orientada em direção vertical à superfície do metal, formando uma barreira protetora para evitar o ataque ao metal base. A fisissorção de moléculas de hidrocarbonetos da base pela cauda não polar das moléculas inibidoras adsorvidas, pode aumentar tanto a espessura como a eficácia da barreira hidrofóbica à corrosão (TANG, 2019b).

Figura 6 - Mecanismo dos inibidores



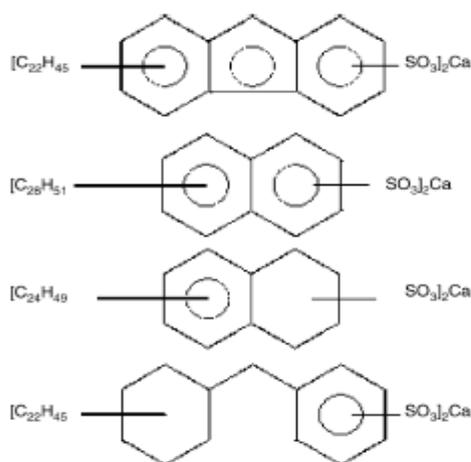
Fonte: adaptada por (TANG, 2019a)

O óleo protetivo de base de petróleo utilizado nesse trabalho é do tipo de base oleosa, através do óleo mineral, com composto principal do sulfonato de petróleo e estão na classe dos revestimentos protetivos temporários contra corrosão.

Os revestimentos protetivos temporários (RPs) contêm inibidores, antioxidantes e óleos matriz. Os protetivos de prevenção de ferrugem usados na maioria das chapas de aço são soluções de inibidoras (< 5%) e antioxidantes (< 5%) em óleo de petróleo. As composições com sulfonato de petróleo vêm ganhando aceitação mais ampla na formulação de revestimentos que previnam a formação de ferrugem nas peças expostas a atmosfera corrosiva (GHANBARZADEH; AKBARINEZHAD, 2006b).

Segundo (GHANBARZADEH; AKBARINEZHAD, 2006b), os sulfonatos a base de cálcio e sódio são excelentes inibidores de corrosão, nos quais podem ser utilizados em composições com óleo mineral nos TPC's. A figura 7 mostra a estrutura molecular para os sulfonatos cuja propriedade em destaque é a excelente proteção contra corrosão.

Figura 7- Estrutura molecular de materiais sulfonados



Fonte: adaptada por (GHANBARZADEH; AKBARINEZHAD, 2006b)

Os sulfonatos de petróleo foram usados como aditivos de óleo desde a Segunda Guerra Mundial em que eram utilizados para proteger seus utilitários durante o embarque. Atualmente são amplamente utilizados em ambientes industriais para proteção preventiva da oxidação. Esses compostos podem ser considerados como sintéticos ou minerais, enquanto os cátions metálicos podem ser Ba, Mg, Ca ou Na. Sulfonato de bário e de cálcio são amplamente utilizados em formulações industriais (TANG, 2019b). Em função de preocupações ambientais com o bário (TANG, 2019b), o produto utilizado com cálcio

previne a corrosão pela formação de uma película protetora e neutralizando os componentes ácidos.

As atmosferas contendo íons cloreto são bem contaminantes e, em se tratando de aços carbonos, com ligas tradicionais sem elementos que auxiliam na proteção, a ocorrência de corrosão pode ser ainda mais severa. O ferro se oxida para formar íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e liberar elétrons. Esses íons metálicos reagem com íons cloreto para formar íons intermediários que por sua vez reagem com água para produzir ácido clorídrico altamente solúvel e produtos da corrosão como hidróxidos de ferro ( $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  e  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ ). A presença do cloreto de sódio na solução aquosa desempenha dois importantes papéis: aumenta a taxa de corrosão pela formação de íons intermediários e depois pela formação do ácido clorídrico que diminui o pH da solução, aumentando a agressividade do meio (VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017b).

### 3.5 – Revestimentos anticorrosivos dopados com nanomateriais bidimensionais e Zeólitas

De acordo com (VENTURA; CARNEIRO; SOUTO, 2011), a utilização de nanotecnologias e nanomateriais é uma opção estratégica inovadora que fornece aos materiais criados um comportamento multifuncional. Na atualidade, os nanocompósitos poliméricos com partículas tanto orgânicas quanto inorgânicas de dimensões distintas e com comportamentos químicos diferentes são temas de diversas linhas de pesquisa científica. Os “nanoacabamentos” funcionais distintos possíveis, como proteção UV, antimicrobiano, retardamento da chama, dentre outros, aparecem da combinação eficiente do sistema compósito polimérico, visto que combinações distintas desse sistema conduzem a uma quantidade de funcionalidades adicional (VENTURA; CARNEIRO; SOUTO, 2011)

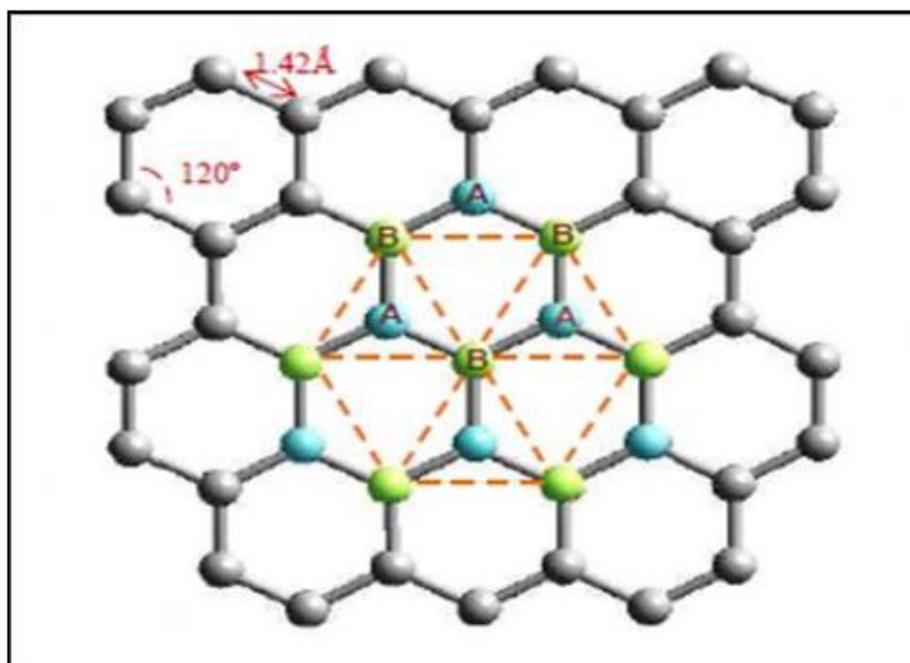
O grafeno, os nanotubos e as nanopartículas de carbono estão sendo usados como aditivos em várias matrizes poliméricas. O intuito é a geração de compósitos com propriedades físico-químicas melhores do que o polímero puro. Existem vários trabalhos na literatura científica que envolvem o sistema nanoaditivos/epóxi de carbono. Entre os mais relevantes, (RIBEIRO, 2015) fez um estudo sobre a influência do grupo TEPA (tetraetilenopentamina) com ligação ao óxido de grafeno (GO) nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos na matriz epoxídica DGEBA (Éter epóxi diglicídílico bisfenol A). Por meio das medidas de nanoindentação, foram observados consideráveis

aumentos na dureza (140%) e na elasticidade (73%) em nanocompósitos com 0,5% de massa de GO-TEPA.

O grafeno é definido cientificamente como um material formado por monocamadas de carbono puro, que possui espessura de um átomo de carbono. Mais especificamente uma folha de grafeno, pode apresentar uma espessura com cerca de 0,34 nm e uma rede bidimensional formada por uma estrutura hexagonal de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , sendo de 0,142 nm a distância entre os carbonos (C-C). Ainda conta com uma estrutura densa em formato de *honeycomb* (colmeia) (SILVA, 2018). A figura 8 mostra a representação da estrutura hexagonal e planar.

A oxidação do grafeno atraiu recentemente um interesse considerável, principalmente devido às perspectivas de utilização do óxido de grafeno (GO) para a produção de baixo custo de grandes quantidades de grafeno (YU et al., 2015).

Figura 8 - Representação da estrutura hexagonal e planar do grafeno



Fonte: (LIMA, 2012)

(ALRASHED; SOUCEK; JANA, 2019), avaliaram o desempenho de revestimentos híbridos de poliuretano/polissiloxano preenchidos com óxido de grafeno como substituição de revestimentos de conversão de cromato para proteção de ligas de alumínio 2024-T3. Nestes estudos estes autores mostraram que os polissiloxanos em revestimentos híbridos formam fortes ligações covalentes com as superfícies de metal e inibem a corrosão. Os poliuretanos fornecem propriedades mecânicas e ópticas e as partículas de óxido de grafeno que são tratadas com isocianato reduzem a difusão de

oxigênio e umidade através dos revestimentos. Os revestimentos híbridos preenchidos com partículas de óxido de grafeno (GO) tratadas com isocianato apresentaram menor resistência à corrosão em comparação com os revestimentos híbridos sem óxido de grafeno.

(HARB et al., 2016), prepararam revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos contendo GO e nanotubos de carbono (NT) através da polimerização de metacrilato de metila (MMA), covalentemente ligado através de 3- (trimetoxissilil) propil metacrilato (MPTS) em domínios de sílica, formados por condensação hidrolítica de tetraetoxissilano (TEOS). Os revestimentos reforçados com nanotubos de carbono e óxido de grafeno atuam como barreira à corrosão muito eficiente em solução aquosa com 3,5 % (m/m) de NaCl. Os revestimentos contendo óxidos de grafeno mostraram-se muito eficazes com estabilidade até 203 dias em solução salina. Além disso, a presença de óxidos de grafeno e nanotubos de carbono nos revestimentos aumenta a resistência mecânica do revestimento.

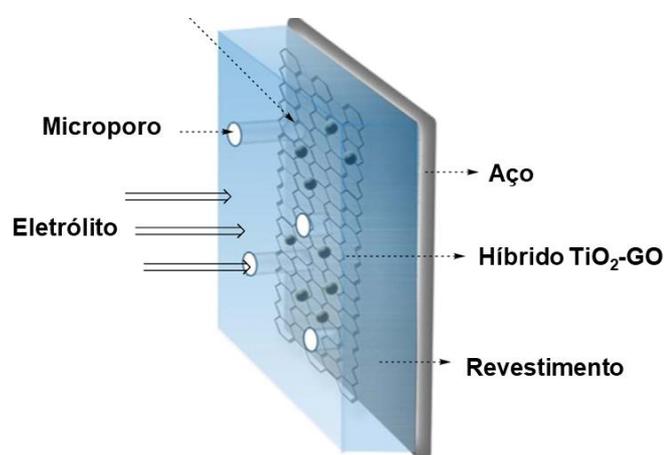
(GAO et al., 2020a), estudaram o efeito da dispersão de nanofolhas de G, GO e nitreto de boro hexagonal (h-BN) nas propriedades mecânicas e anticorrosivas de poliuretano a base de água através do método de polimerização in situ com quantidade de carregamento dos materiais 2D de 0,25% (m/m). Estes estudos mostraram que as propriedades mecânicas e anticorrosivas do poliuretano foram notadamente melhoradas pela incorporação dessas nanofolhas, especialmente h-BN, que foi atribuída à sua dispersão homogênea na matriz do revestimento polimérico e a adesão interfacial entre a rede polimérica e as nanofolhas de h-BN.(AL-SAADI et al., 2017; GAO et al., 2020b)

(YU et al., 2018a), prepararam revestimentos com três tipos de materiais de nanofolhas 2D com condutividade diferente, incluindo G, GO e h-BN os quais foram previamente funcionalizados por 3-aminopropiltrióxissilano (APTES). Em seguida, uma série de revestimentos compostos de epóxi à base de água foram fabricados pela incorporação de grafeno funcionalizado (FG), de óxido de grafeno (FGO) e de nitreto de boro hexagonal (FH-BN). A análise de produtos de corrosão na superfície do aço Q235 sugere que o desempenho anticorrosivo de revestimentos de compósitos de epóxi reforçados com materiais 2D não era apenas dependente das propriedades de barreira, mas também era afetado pelas propriedades dos nanomateriais 2D. (YU et al., 2018b)

As resinas epóxi à base de solvente são frequentemente usadas para fins anticorrosivos, mas no seu processo de cura ocorre a formação de microporos devido a evaporação do solvente. Este processo é uma deficiência intrínseca e, portanto, é

necessário obstruir seus microporos para melhorar a propriedade de vedação destes revestimentos. Com o objetivo de bloquear estes microporos e aumentar a resistência à corrosão destes revestimentos, (YU et al., 2015) adicionaram nanofolhas híbridas de  $\text{TiO}_2$ -GO em resina epóxi a uma fração de baixo de 2% (m/m). Estes revestimentos apresentaram melhoras significativas da resistência à corrosão devido a adição de híbridos nanofolhas híbridas de  $\text{TiO}_2$ -GO em resina epóxi. Na figura 9 é mostrada a representação esquemática das propriedades de inibição da corrosão pelo revestimento  $\text{TiO}_2$  – GO/epóxi.

Figura 9 - Representação esquemática das propriedades de inibição de corrosão pelo revestimento  $\text{TiO}_2$  – GO/epóxi



Fonte: Adaptado de (YU et al., 2015)

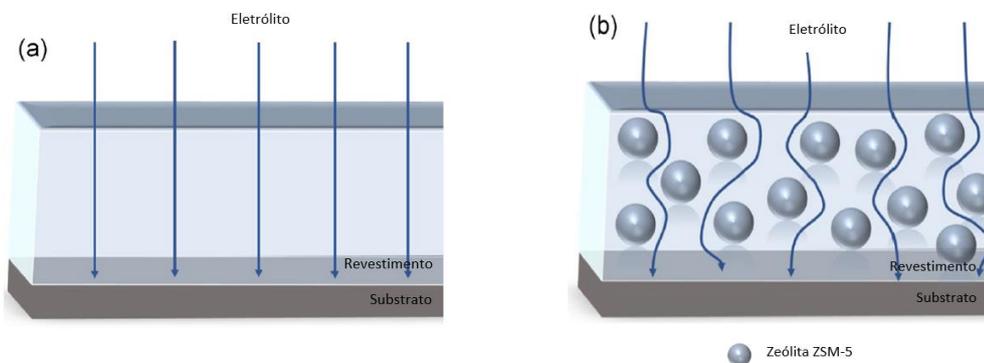
Com relação a inserção de zeólitas em revestimentos orgânicos, existem vários trabalhos na literatura referentes a aplicação destes revestimentos para proteção contra corrosão metálica. (VERMA; QURAIISHI; HUSSAIN, 2023b; WANG et al., 2019b)

Zeólitas são sólidos microporosos tridimensionais (3D) formados pela ligação de unidades tetraédricas  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}$ ). A utilização de zeólitas tanto em processos de catálise quanto de adsorção é favorecida por alta área superficial específica, composição química controlada e poros com diâmetros compatíveis com o tamanho das moléculas presentes em substâncias utilizadas em diversos processos industriais (RAMOS; PIETRE; PASTORE, 2013b; VERMA; QURAIISHI; HUSSAIN, 2023b).

(WANG et al., 2019b), estudaram o efeito da zeólita ZSM-5 nas propriedades de corrosão do revestimento epóxi foi explorado. Os resultados mostram que o revestimento epóxi preenchido com 0,5% de ZSM-5 melhorou a proteção anticorrosiva das ligas Mg-

Li. Os autores associaram a melhoria da proteção anticorrosiva ao impedimento dos caminhos de difusão dos eletrólitos causados pelo ZEO no revestimento (Figura 10).

Figura 10 - Esquemas de revestimentos epóxi a) sem zeólitas b) com zeólitas ZSM-5



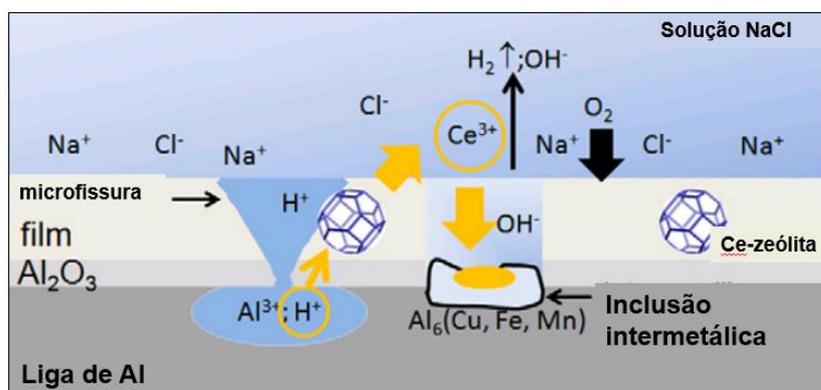
Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2019b)

(WANG et al., 2012b), estudaram o efeito anticorrosivo da co-incorporação de dois tipos diferentes de nanomateriais com diferentes formas, a Na-montmorilonita (Na-MMT) e sílica mesoporosa (MCM-41) em resina epóxi foi explorada solução aquosa de NaCl a 3,5%. A co-incorporação de Na-MMT e MCM-41 no revestimento epóxi apresentou maior resistência à corrosão do que a incorporação de partículas de Na-MMT ou MCM-41 separadamente devido às diferentes estruturas interfaciais entre as cargas e a matriz.

(DIAS et al., 2012), desenvolveram revestimentos a partir de sol-gel modificados com cargas de zeólitas Faujasita para proteção ativa contra corrosão de uma liga de alumínio. Neste estudo eles verificaram a melhora na resistência à corrosão quando estavam presentes nos revestimentos zeólitas com íons cério incorporados em sua estrutura.

Na Figura 11 é representado um mecanismo de ação do cério que é liberado pela zeólita Faujasita durante o processo de corrosão. Neste mecanismo o  $Ce^{3+}$  migrou das micropartículas de zeólita para o ambiente circundante e precipitou na inclusão intermetálica, desacelerando a reação catódica e reduzindo a progressão posterior da corrosão. (DIAS et al., 2012)

Figura 11 - Representação esquemática do processo de liberação e precipitação de óxido/hidróxido de cério na inclusão intermetálica

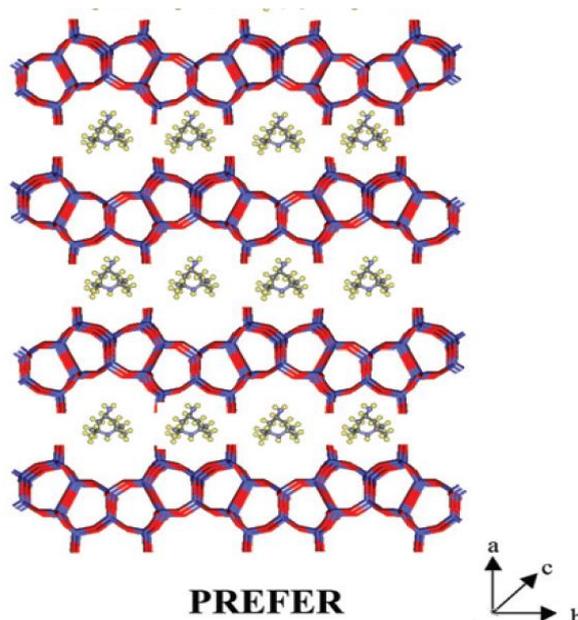


Fonte: Adaptado de (DIAS et al., 2012)

Uma vez que a inclusão de grafeno e zeólitas em revestimentos orgânicos podem aumentar a eficiência de proteção contra corrosão de metais e ligas, nesta dissertação de mestrado estudou-se pela primeira vez o efeito da incorporação de grafeno e das zeólitas PREFER e PREITQ-6 em revestimentos protetivos industriais a base de óleo para aço carbono.

Este material bidimensional (figura 12) é formado por camadas ferrieríticas ordenadas dispostas perpendicularmente ao eixo *a*, separadas por moléculas de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina que atuam como direcionadores estruturais.

Figura 12 - Representação da zeólita PREFER

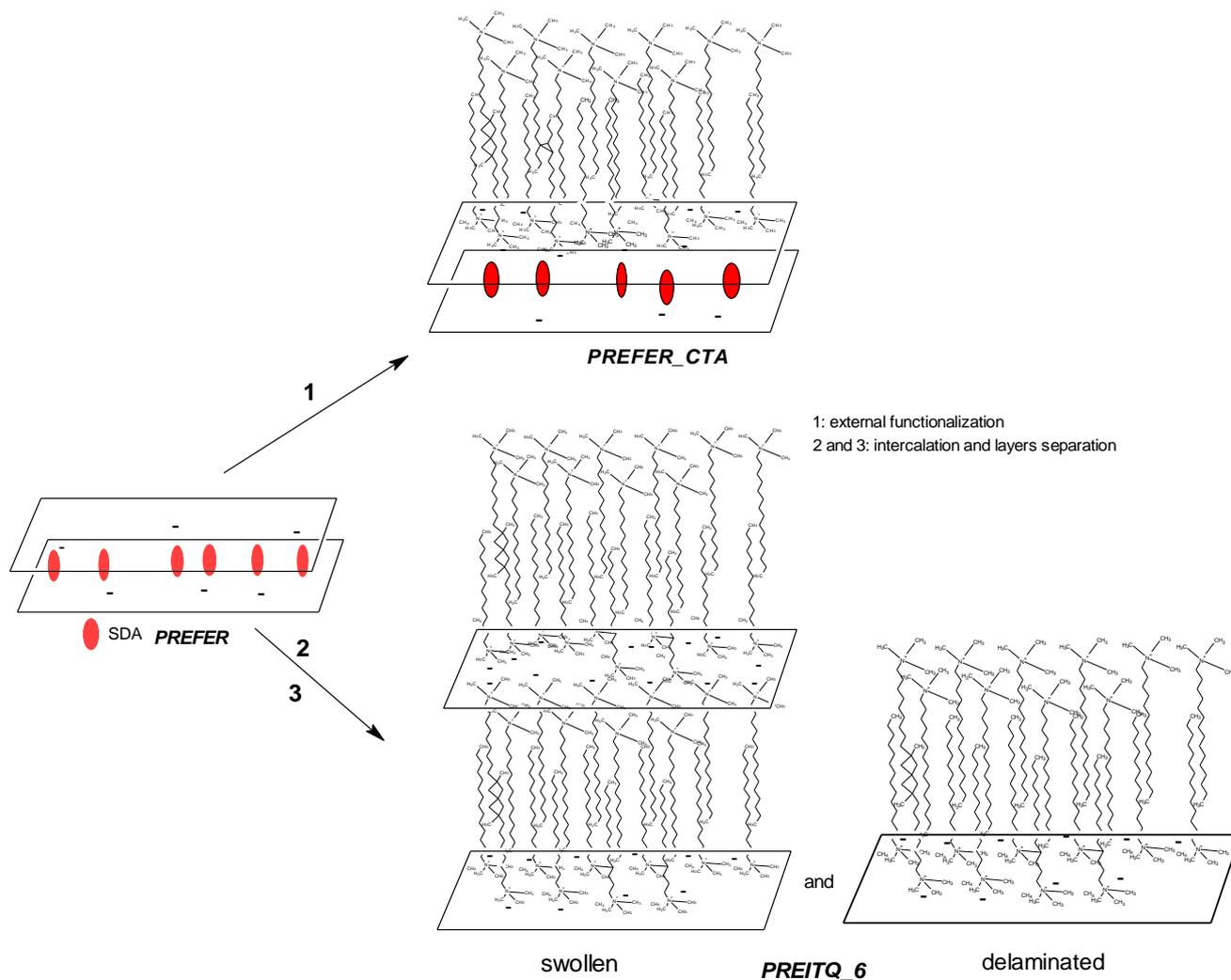


Fonte: Adaptado de (DÍAZ; CORMA, 2014a)

A zeólita PREITQ-6 (Figura 13) é obtida pelo intumescimento do PREFER com cátion cetiltrimetilamônio (CTA<sup>+</sup>) em temperaturas elevadas e meio altamente alcalino seguido de tratamento com ultrassom (DE PIETRE et al., 2011a).

Assim como o grafeno, estas zeólitas são também definidas como materiais bidimensionais.

Figura 13 - Formas representativas do PREFER e seus derivados



Fonte: (Autoria própria, 2023)

### 3.6 Ensaios de Corrosão

A aplicação dos ensaios de corrosão é feita em indústrias de maneira geral para simulação da corrosão acelerada. Através desse procedimento é realizado o controle e a identificação do componente em análise sobre a corrosão.

Nesse tipo de ensaio é avaliado o comportamento dos materiais com relação a corrosão por meio de ensaios eletroquímicos ou de exposição de duração longa a ambientes simulados.

O objetivo dos ensaios de corrosão é realizar a avaliação do comportamento que os materiais apresentam na corrosão. Essa avaliação pode ser feita ao recorrer a ensaios eletroquímicos e de exposição de longa duração.

### 3.6.1- Ensaio de Névoa Salina (*Salt Spray*)

O ensaio de Salt Spray consiste na simulação dos efeitos de uma atmosfera marítima em metais distintos com ou sem as camadas de proteção. Este teste é aceito amplamente como uma ferramenta para avaliar a porosidade e a uniformidade na espessura de revestimento metálicos ou não, sendo que é um dos ensaios aplicados com maior frequência para estabelecer a resistência à corrosão. (COUTINHO; PALMEIRA, 2019)

É possível usar o teste de névoa salina para realizar uma triagem nos materiais revestidos fazendo a revelação dos pontos nos quais a camada é menos espessa particularmente, ou para a comparação de lotes distintos de um produto igual.

Nesse ensaio, a névoa é produzida com uma solução de cloreto de sódio em água e ar comprimido. A névoa pulverizada cai com a ação da gravidade nos corpos de prova. Não é corrosiva a suspensão em si, visto que seu pH fica aproximado de 7, no entanto, esta solução é um eletrólito forte que gera corrosão dos substratos metálicos.

Dentre as variações do ensaio de névoa, é possível destacar o teste de névoa salina acética, névoa salina cuproacética e névoa salina modificada. O teste de névoa salina acética é usado também para revestimentos tanto orgânicos como inorgânicos, no entanto, é aplicável particularmente para serem testadas peças decorativas com cobre-níquel-cromo ou níquel-cromo e cádmio sobre zinco ou aço. Esse teste é usado para avaliação da consistência da qualidade do produto. (INDUFIX, 2022)

A névoa salina cuproacética consiste em um teste mais rápido usado em especial para peças decorativas revestidas com níquel-cromo ou cobre-níquel-cromo. O teste é aplicado também no alumínio fosfatizado, cromado ou anodizado. (TORK, 2022)

Há outras alterações do teste de névoa salina, como, por exemplo, teste com água do mar sintética, os testes cíclicos, dentre outros. O teste de névoa salina modificada é muito usado na indústria automotiva e para avaliar a corrosão por esfoliação de ligas de alumínio. Essa prática se aplica tanto aos metais ferrosos quanto os não ferrosos; nos revestimentos tanto orgânicos como inorgânicos. As variações dessa metodologia têm

utilidade quando a peça passa por submissão a um ambiente distinto ou mais corrosivo do que a névoa salina. (EQUILAM, 2023)

### 3.6.2 Ensaio de Câmara Úmida

Na câmara úmida é simulada uma atmosfera cuja umidade relativa é de 100%. As amostras ficam expostas na câmara passando por avaliação durante 24 horas para ser analisada a relação ao avanço da corrosão. Nas amostras pintadas, a aderência deve ser estabelecida antes do ensaio e após seu término, sendo avaliado o nível do empolamento (tamanho e densidade de bolhas), o nível de oxidação e a migração subcutânea. (FREITAS, 2011)

Os ensaios são realizados baseando-se na norma (ASTM D2247, 2020), em condições de  $(99\pm 1)\%$  de umidade relativa e  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$  de temperatura. Os corpos-de-provas a serem utilizados, bem como o critério para a avaliação dos resultados dos ensaios, devem ser definidos por normas específicas para o material em estudo ou por acordo entre o fabricante e o usuário do material. Para o ensaio utiliza-se um equipamento conforme a figura 14 a seguir.

Figura 14 - Câmara de umidade utilizada no ensaio



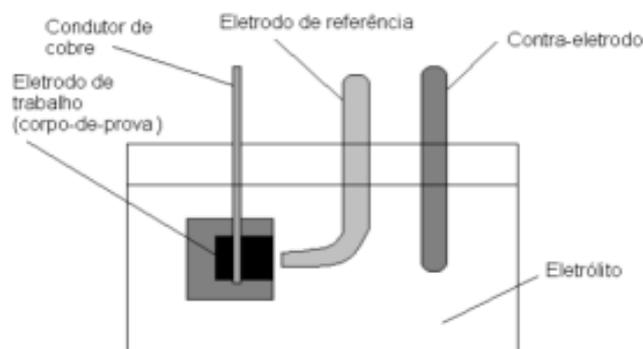
Fonte: (CAFÉ et al., 2014)

### 3.7 - Ensaio Eletroquímicos

A eletroquímica pode ser conceituada como a ciência que faz o estudo das consequências da transferência de cargas elétricas de uma fase para a outra, além de estudar a situação superficial, aquelas que resultam, em particular, das propriedades elétricas da interface. Seu uso vasto está relacionado diretamente com a disponibilidade de ferramentas para estudar os mecanismos da corrosão, além do fornecimento de informações com relação a cinética das reações de corrosão de modo mais rápido do que as técnicas mais tradicionais. Devido ao tempo curto de experimentação, essas técnicas são usadas para dar apoio ao meio produtivo para obter rapidamente níveis de corrosão de metais em lugares específicos e para realizar a avaliação da eficácia dos inibidores de corrosão, dentre outros. (GOMES, 2016)

A fonte externa, o potenciostato, é usado para aplicar a tensão, constante ou não constante, em um corpo-de-prova metálico que está imerso em um eletrólito. A tensão consiste em uma variável independente das correntes geradas respectivas, e a relação existente entre elas é usada para estabelecer o comportamento da corrosão metálica ou para fazer a estimativa da resistência à corrosão. (TAIT, 1994)

Figura 15- Célula de corrosão eletroquímica (esquema do corpo-de-prova embutido em resina epóxi)



Fonte: (GOMES, 2016)

Na figura 15 pode ser observada a representação de uma célula de corrosão eletroquímica típica de três eletrodos mergulhados em um eletrólito. A corrente elétrica produzida pelo potenciostato modifica o potencial do eletrodo de trabalho, do seu potencial circuito aberto para um potencial que é estabelecido pela magnitude da corrente potenciostática. (TAIT, 1994)

### 3.7.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é a aplicação de tensão variável (na frequência  $f$ ) e a medida de impedância  $E/I$ . É modelado o sistema eletroquímico como um conjunto resistor/indutor/capacitor e a variação de comportamento em favor da frequência  $f$  aponta os mecanismos eletroquímicos.

Para a obtenção destes resultados, é aplicada uma perturbação de potencial ou de corrente sob o sistema a ser estudado. Tal perturbação é realizada mediante a aplicação senoidal de potencial em pequena amplitude. Assim, o sistema é perturbado com a aplicação de baixos valores de potencial em milivolts, para que seja possível estudar os fenômenos eletroquímicos. (DORNBUSCH, 2018)

Segundo (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004), mediante o monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente, podem ser obtidos os valores de impedância do sistema e o ângulo de fase, que vem a ser a defasagem da corrente em relação ao potencial que foi aplicado. A partir dessas medidas é possível avaliar processos, como transporte de carga, condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de cargas, entre outros.

Os resultados são apresentados por meio de dois tipos de gráficos: um é chamado de gráfico de Nyquist que faz a relação entre parcela imaginária da impedância e a parcela real; o outro é chamado de gráfico de Bode e faz a relação entre a parte real da impedância e o ângulo de fase com a frequência, usando escalas logarítmicas.

#### 3.7.1.1 Impedância e resistência

De acordo com (ORAZEM; TRIBOLLET, 2011), a impedância pode ser expressa como um número complexo, em que a resistência representa o componente real, e a combinação da capacitância com a indutância representa o componente imaginário. A impedância total em um circuito é dada pela oposição combinada ao fluxo de elétrons de todos estes componentes – resistores, capacitores e indutores.

A dupla camada se comporta similarmente a um capacitor de placas paralelas e a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução a um resistor permite uma representação da interface por uma associação em paralelo entre um resistor e um capacitor (contribuição de processos faradaicos e capacitivos). Por último, como a corrente que passa pela interface eletrodo/solução é conduzida por íons em solução, o

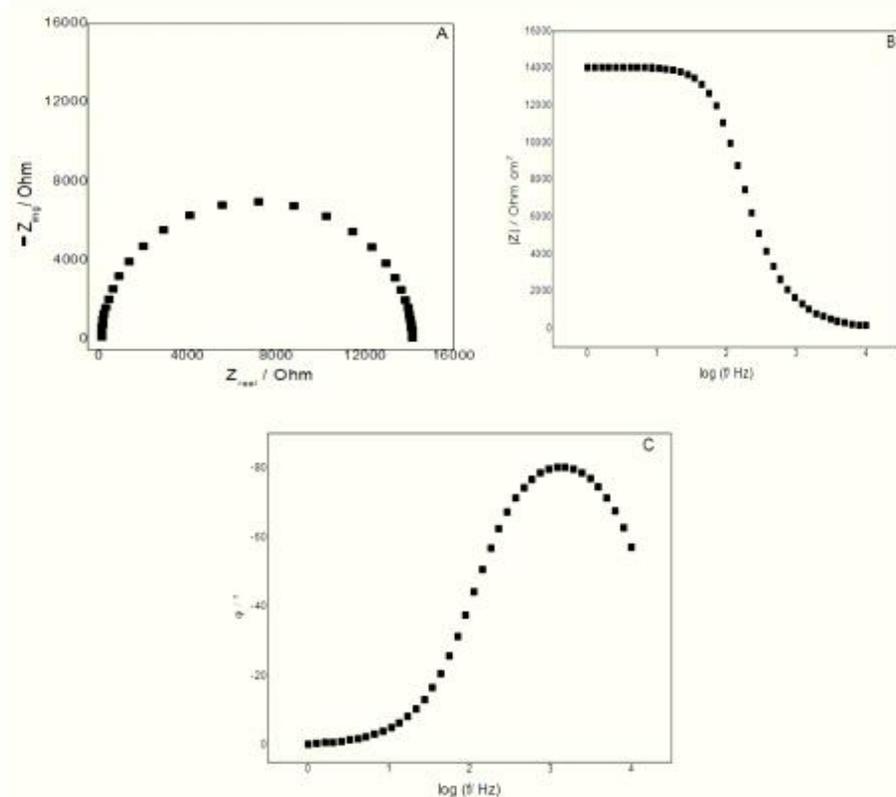
efeito resistivo da solução é representado também por uma resistência (DAMOS, MENDES e KUBOTA, 2004); (TAIT, 1994).

### 3.7.1.2 Representações de Dados de EIS –Diagramas de Nyquist e de Bode

O Diagrama de Nyquist pode ser descrito também como plano de Argand-Gauss, apesar de pouco utilizado, talvez mais na área da matemática. Nessa representação gráfica os dados de impedância tanto real quanto imaginária são plotados como:  $-Z_{img}$  vs.  $Z_{real}$ . As informações de  $Z_{img}$  são negativas, uma vez que, de maneira geral, esta parte da impedância é negativa nos sistemas eletroquímicos. Deve-se salientar que este tipo de apresentação dos dados precisa ser feito sempre no modo quadrático (o tamanho dos eixos – imaginário e real – e a dimensão do gráfico deve possuir a mesma largura e comprimento), dado que a não observância desse fato pode conduzir a deformação do espectro de impedância, capaz de gerar a indução do analista (pesquisador ou experimentador) ao erro ao interpretar os dados.

O Diagrama de Bode possui dois tipos mais comuns de representação: ângulo de fase  $\varphi$  vs.  $\log(f/\text{Hz})$  e módulo  $|Z|$  vs.  $\log(f/\text{Hz})$ . Nesse primeiro caso existe a possibilidade de ver claramente se o sistema demonstra constantes de tempo diferentes ( $\tau = RC$ ), e de que forma essas constantes de tempo têm relação com a frequência a ser estudada. Na utilização deste tipo de gráfico, o pesquisador pode fazer a proposição de um circuito que equivalha de forma mais apropriada ao sistema que está sendo investigado. Quando é plotado o módulo de  $Z$  em favor do logaritmo da frequência, existe a possibilidade da obtenção rápida de valores de resistência da solução  $R\Omega$  na área de domínio das frequências elevadas, e na área de domínio de frequências baixas, no outro extremo, a total impedância do sistema. Quando o sistema é simples composto por uma resistência da solução em série cujo circuito é do tipo Voigt RC, formado por uma resistência de transferência cuja carga é  $R_{tc}$ , em associação paralela a capacitância diferencial, é dada por  $R\Omega + R_{tc}$  a somatória da impedância total na área do domínio de frequência baixa.

Figura 16 - Representações gráficas dos dados de impedância nos seguintes modos: (A) Diagrama de impedância no plano complexo; (B) Impedância no digrama de Bode, na forma  $|Z|$  vs.  $\log(f/\text{Hz})$ ; e (C) Impedância no diagrama de Bode na forma  $\varphi$  vs.  $\log(f/\text{Hz})$ . R1(R2C)



Fonte: (RIBEIRO, 2020)

Conforme figura 16, o uso do diagrama de impedância no plano complexo possui muita eficiência no momento inicial para a identificação de alguns elementos dos circuitos elétricos, como indutores, capacitores e resistores, no entanto, não é suficiente apenas a análise gráfica para os sistemas complexos iguais os eletroquímicos, que têm particularidades peculiaridades, como interface solução/eletrodo, reações eletroquímicas, adsorção de espécies reativas, transporte de espécies, dentre outros. Dessa forma, a tarefa de interpretar os dados de impedância dos sistemas eletroquímicos torna-se muito árdua sem a colaboração dos softwares computacionais com capacidade de ajuste dos dados experimentais com fenômenos químicos e físicos conhecidos e valores reais de propriedades (RIBEIRO, 2020).

### 3.8 Ensaio de Potencial em Circuito Aberto (OCP)

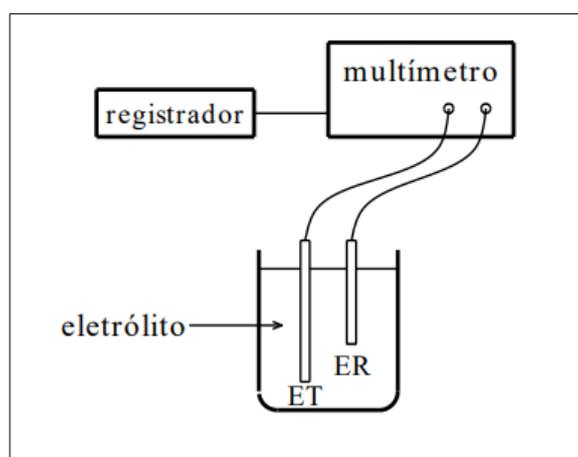
Segundo (AGOSTINHO; JAIMES; BARBOSA, 2010), dá-se o nome de potencial em circuito aberto, ao potencial de um eletrodo medido em relação a um outro eletrodo de referência. Este potencial pode corresponder, sob condições de idealidade, a um

potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nernst. Alguns exemplos práticos podem ser dados de sistemas eletroquímico que correspondem a esta situação: o eletrodo de hidrogênio, constituído de platina-platinizada imersa em solução ácida desaerada, eletrodos de referência, em geral; platina imersa em solução desaerada de íons Fe (III)/Fe (II).

A obtenção dos valores do potencial pode fornecer informações extremamente relevantes, tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra corrosão como também nas investigações de processos corrosivos.

Portanto, um metal sofre corrosão em uma solução de baixa resistividade elétrica onde assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica.

Figura 17- Arranjo experimental para determinação do potencial de circuito aberto. ET = Eletrodo de trabalho; ER = Eletrodo de referência



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Onde se trata de um potencial assumido pelo metal, sendo suficiente para ter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência, conforme figura 17. Essa medida é conhecida como medida de potencial em circuito aberto. (WOLYNEC, 2003)

Dá-se o nome de potencial em circuito aberto ao potencial de um eletrodo medido em relação a um eletrodo de referência. Este potencial pode corresponder, sob condições de idealidade, a um potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nernst. Alguns exemplos práticos podem ser dados de sistemas eletroquímicos que correspondem a esta situação: o eletrodo de hidrogênio, constituído de platina-platinizada imersa em solução ácida desaerada, eletrodos de referência, em geral; platina imersa em solução desaerada de íons Fe(III)/Fe(II) (AGOSTINHO et al., 2010, p.5).

Portanto, em diversas contextualizações têm-se o interesse em acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo de tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial. Esse procedimento é recomendando, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio.

#### 4- MATERIAIS E MÉTODOS

O óleo protetivo (RP) utilizado para a realização dos ensaios é especificado conforme tabela 1.

É um protetivo a base de óleo isento de parafina e outros compostos que separam ou sedimentam com temperaturas mais baixas. Formulado com aditivos especiais que garantem a proteção contra corrosão de materiais ferrosos e não ferrosos durante longo período em ambientes fechados. Foi especialmente desenvolvido para proteção de bobinas de aço, bobinas zincadas e outros produtos siderúrgicos, que quando aplicado, forma uma fina e transparente camada oleosa. (QUAKER, 2022)

Produto deve ser aplicado por imersão, pulverização ou processo eletrostático. (QUAKER, 2022)

- Película facilmente removível com desengraxantes alcalinos;
- Deposita uma película oleosa auto-reparadora;
- Alto ponto de fulgor, reduzindo riscos de incêndio, garantindo ao operador um ambiente de trabalho mais seguro;
- Produto é isento de bário.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de um fluido protetivo base oleosa

<b>Características</b>	<b>Típico</b>	<b>Unidade</b>
Aspecto visual	Líquido límpido	Não aplicável
Cor visual	Âmbar	Não aplicável
Densidade a 20/4°C	0,916	g/cm <sup>3</sup>
Viscosidade cSt a 40°C	31,0	mm <sup>2</sup> /seg
Índice de acidez	5,0 máximo	mg KOH/g
Ponto de fulgor	140 mínimo	°C
Ponto de combustão	150 mínimo	°C
Teor de não voláteis	82,0	%
Ponto de fluidez	0	°C
Resistência em névoa salina (Salt Spray)	11 mínimo	Horas
Resistência em Câmara úmida	312 mínimo	Horas
Teste de desengraxe (ABNT NBR 9878)	5 máximo	Minutos

Fonte: (Boletim técnico Quaker, 2021)

Foram utilizadas amostras de aço SAE 1006, com dimensões aproximadas de 500 x 950 mm, destinadas a usos gerais, e foram preparadas e ensaiadas nos laboratórios do centro de pesquisas da CSN, com as dimensões específicas para cada ensaio. Para a verificação da gramatura das amostras foi utilizada uma balança analítica de precisão da marca Mettler Toledo, modelo AB 204. A tabela 2 abaixo apresenta a composição química do aço SAE 1006 com espessura de 0,70 mm laminado a frio:

Tabela 2 - Composição química da amostra de Aço SAE 1006

Elementos	Composição (%)
Carbono	0,08 máx
Manganês	0,45 máx
Fósforo	0,030 máx
Enxofre	0,035 máx

Fonte: (ARCELORMITTAL, 2015)

Foram realizadas medidas de rugosidade através do rugosímetro marca Mitutoyo, modelo SJ-410 (figura 18), e os resultados comparados com a norma de especificação e comercialização do produto laminado a frio, (ABNT NBR 5915, 2013) e com procedimentos utilizados no laboratório. Este comparativo serviu para garantirmos a faixa de rugosidade do material, visto que segundo (LAUDACESCU et al., 2016), rugosidades menores e com menor diferença entre picos e vales tem menor intensidade na corrosão dos materiais.

Figura 18 - Rugosímetro Mitutoyo utilizado nos ensaios de rugosidade



Fonte: (Autoria própria, 2023)

O rugosímetro é um aparelho que serve para a verificação da rugosidade na superfície de ferramentas e de peças em geral. Tem grande usabilidade no tempo atual e faz parte de importantes e variados processos. Seu principal objetivo é analisar os problemas em relação a rugosidade, isto é, as variações de relevo de superfícies, mostrando resultados extremamente precisos, permitindo solucionar os problemas que estão nessas rugosidades mapeadas. (INSTRUSUL, 2017)

A topografia da superfície das amostras foi monitorada e a rugosidade da superfície foi medida, usando um microscópio confocal Leica® DCM3D com lente de aumento 10X e LED azul (figura 19). Todas as medições foram realizadas em ambiente controlado com aproximadamente 40% de umidade e temperatura de 25°C (DIN 4768 E, 1990).

Figura 19 - Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM3D.



Fonte: (Autoria própria, 2023)

#### 4.1 – Síntese da Zeólita

A síntese do precursor em camadas, PREFER, foi adaptada de (DE OLIVEIRA et al., 2017).

Inicialmente, 9,00 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  foram misturados com 8,00 mL de solução aquosa de HF a 11% seguido de 10,00 g de sílica pirogênica (Aldrich) e 1,50 g de  $\text{NaAlO}_2$ . Em seguida, o agente direcionador de estrutura 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (SDA) foi adicionado lentamente à mistura. Após a adição completa, o gel foi agitado mecanicamente por 180 min e transferido para uma autoclave de aço inoxidável revestida de Teflon, que foi mantida por 5 dias a 175°C. O sólido resultante foi lavado, filtrado e seco durante a noite a 60°C antes de tratamento adicional.

O PREFER foi transformado em dois derivados distintos. O primeiro tratamento corresponde à funcionalização externa com  $\text{CTA}^+$  (Esquema 1 – figura 13). Ao PREFER (1,20 g) foi adicionado a 120 mL de solução contendo 1,50 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). O sistema foi agitado magneticamente por 24h seguido de

filtração com água destilada e seco durante a noite a 50°C. O sólido foi rotulado como PREFER-CTA.

O segundo procedimento consistiu na expansão e separação das camadas (Esquema 2 – Figura 13; PREITQ-6). Uma suspensão aquosa (10,00 g) contendo 25% em massa de brometo de cetiltrimetilamônio foi misturado com 8,00 mL de solução aquosa de hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH 25%), 10,00 mL de água destilada e 1,50 g do precursor lamelar. A mistura reacional foi refluxada a 95°C durante 40 h. Após este período, foi adicionada água à mistura reacional até pH =12,5. Em seguida o sistema foi sonicado (50 W, 40 kHz) por 1 h sempre mantendo a temperatura abaixo de 50 °C. O PREITQ-6 foi obtido após filtração com água destilada e secagem durante a noite a 50°C.

#### 4.2 – Caracterização da Zeólita

As fases cristalinas dos sólidos foram investigadas por análise de DRX utilizando o equipamento Rigaku Miniflex II com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 KW, 40 mA), varrendo de 5 a 50° ( $2\theta$ ), com velocidade de varredura de  $2^\circ\text{min}^{-1}$ .

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no equipamento FT-IR Spectrum One, PerkinElmer, número de série 72774, na região de  $1800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , 16 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3 - Névoa Salina

As amostras do material aço carbono foram revestidas em laboratório com fluido protetivo a base de óleo (com as especificações citadas acima) no formato de chapas contendo as dimensões de 20 x 15 x 0,07 cm, com as bordas protegidas com fita adesiva, e com tempo de cura de 48 horas. Estas, foram inseridas em suportes dentro da câmara de Salt Spray Equilam, modelo SS 1300EXP, do laboratório de Tintas e Vernizes do Centro de Pesquisas da CSN, seguindo como referência as normas (ABNT NBR 17088, 2023; ASTM B117, 2019) para calibração, execução e avaliação do ensaio de névoa salina.

### Condições de Ensaio no Equipamento:

#### Salt Spray

- Pressão do saturador: 1 kg/cm<sup>2</sup>
- Temperatura Interna da Câmara: 35°C
- Temperatura do Saturador: 47°C
- Coleta de Névoa por 16 horas: 18 a 20mL

As amostras foram avaliadas de tempos em tempos e a duração do ensaio foi avaliada em função da resistência dos materiais à corrosão.

#### 4.4 - Potencial em Circuito Aberto (OCP)

Foram realizadas as medidas nos sistemas: amostra de aço sem óleo protetivo (branco), amostra de aço com óleo protetivo na gramatura de 1,0 g/m<sup>2</sup> (RP) e amostra de aço com óleo protetivo e grafeno na gramatura de 1,0 g/m<sup>2</sup> (RP\_G), amostras de aço com óleo protetivo e zeólita PREFER funcionalizada na gramatura de 1,0 g/m<sup>2</sup> (RP\_PREFER\_CTAB), amostras de aço com óleo protetivo e zeólita PREITQ-6 na gramatura 1,0 g/m<sup>2</sup> (RP\_PREITQ-6), foram também realizadas medições do protetivo temporário com compostos utilizados na síntese PREFER e PREITQ-6 para analisar o efeito destes compostos na inibição da corrosão do aço (RP\_SDA) e (RP\_CTAB), obtidas por etapas potencioestáticas e por potencial de circuito aberto.

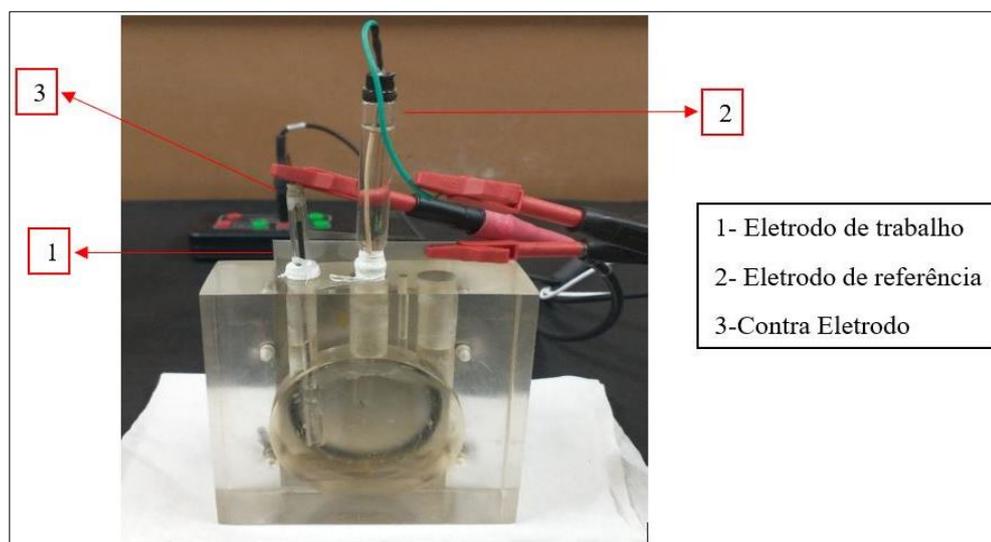
Para determinação dos valores dos ensaios de potencial em circuito aberto (OCP) foi utilizado o equipamento potencioestato/galvanostato da marca Princeton Applied Research (PAR), modelo Versastat 3 (figura 20) do Centro de Pesquisas da CSN, e célula eletroquímica do tipo Tait, com capacidade de 100 mL, composta do eletrodo de trabalho (amostra do material em estudo), um eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata(Ag|AgCl) saturado com KCl, conectado a um capilar de Luggin e um contra eletrodo de platina (figura 20). O potencioestato/galvanostato foi conectado a um microcomputador que fez a obtenção dos dados do ensaio através do software “Versastudio”.

Figura 20 - Potenciostato Versastat3 utilizado no estudo



Fonte: (Autoria própria, 2023)

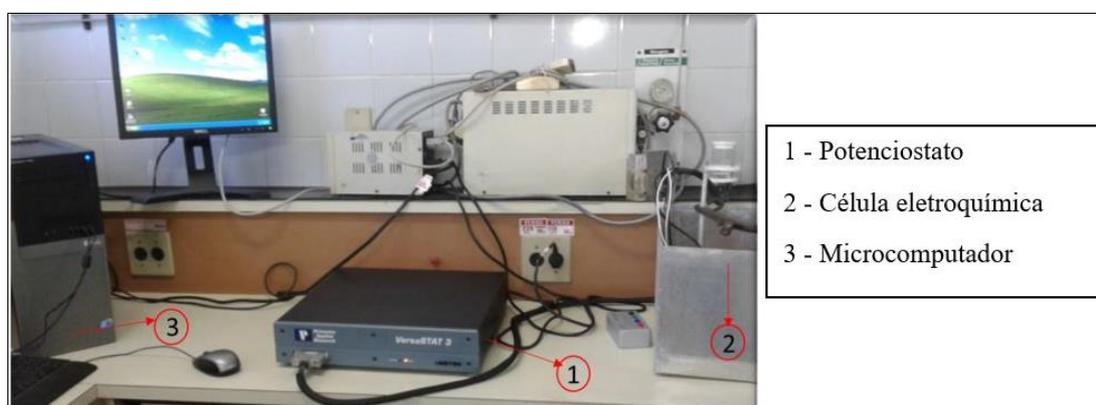
Figura 21 - Célula Eletroquímica utilizada no estudo.



Fonte:(Autoria própria,2023)

A figura 22 abaixo mostra o sistema completo para a determinação do OCP.

Figura 22 - Sistema completo para determinação do OCP



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

As amostras utilizadas nos ensaios foram revestidas com óleo protetivo na gramatura de 1,0g/cm<sup>2</sup> aplicados em laboratório simulando a produção real do material em uma linha de recozimento contínuo, e para a conferência da gramatura foi utilizado uma balança analítica de precisão. Foram cortadas amostras em tamanho de 40 x 60mm em laboratório e embaladas até a utilização no momento do ensaio, a fim de serem acopladas na parte posterior da célula eletroquímica.

Os ensaios para determinação do OCP foram realizados a temperatura de 25° C, com aeração, utilizando como eletrólito uma solução de NaCl 0,1 mol<sup>-1</sup>, preparada com reagente com grau analítico e água deionizada, que foi inserida na célula eletroquímica de modo que o eletrodo de referência e o contra eletrodo, inseridos na parte superior da célula eletroquímica, pudessem permanecer em contato com a solução. O eletrodo de trabalho, acoplado na parte posterior da célula eletroquímica, permaneceu em contato com o eletrólito em uma área de 20 cm<sup>2</sup>, delimitada pelo o'ring da célula.

Os ensaios de potencial em circuito aberto foram realizados durante 30 minutos, sendo que a cada segundo o software registrava a medida.

#### 4.5-Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Estes ensaios foram realizados em continuidade ao ensaio de OCP com as mesmas amostras com e sem o óleo protetivo, onde foi utilizado o equipamento potenciostato/galvanostato da marca Princeton Applied Research, modelo Versastat 3. Os diagramas de plano complexo das amostras de aço carbono com e sem óleo protetivo foram obtidos aplicando-se um potencial AC de 10 mV, e um potencial DC igual ao do potencial em circuito aberto após 30 minutos de estabilização. A faixa de varredura de frequência foi de 10 kHz a 10 mHz, registrando 10 pontos por década a 25° C, durante 24 horas.

#### 4.6- Ensaio de Câmara Úmida

A proposta para este ensaio é avaliar a resistência à corrosão que permita simular condições próximas daquela que a amostra é normalmente submetida, apesar de demandar longo tempo de teste e dedicação do operador para analisar as amostras.

Figura 23 - Equipamento para Realizar Ensaio de Câmara Úmida



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Nos ensaios de corrosão em câmara úmida, conforme demonstra a figura 23, as amostras de laminado a frio (10 x 15 x 0,07 cm) já preparadas em laboratório com as condições específica para o ensaio, foram desengraxadas previamente com etanol e acetona, lixadas para remoção de rebarbas e submetidas ao oleamento, com a conferência da gramatura. As amostras foram fixadas em suportes de madeira, dispostas em um ângulo de 30° e inseridas na câmara. No interior da câmara foi programada a temperatura de 40 ( $\pm 2$ ) °C e umidade de 99 ( $\pm 1$ ) % para 24 h, conforme preconiza a norma (ASTM D2247, 2020). Em intervalos de tempo determinados, foram registradas as imagens dos painéis até os primeiros pontos de corrosão aparecerem.

#### 4.7- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A proposta para este ensaio foi de avaliar a interação do óleo protetivo com os materiais bidimensionais. As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Spectrum One, número de série 72774 (figura 24).

Figura 24-Espectrômetro de Infravermelho PerkinElmer



Fonte:(Autoria Própria, 2023)

#### 4.8 – Determinação do Ângulo de Contato

Para determinação do ângulo de contato, foi utilizado um goniômetro modelo Phoenix-Mini, como mostrado na figura 25. O equipamento é constituído por uma plataforma móvel com parafusos de nivelamento onde a amostra é posicionada, uma seringa capaz de produzir gotas com volumes da ordem de  $0,2 \mu\text{l}$ , um sistema de iluminação com fibra ótica, uma câmera CCD e um microcomputador que processa a imagem da gota captada pela câmera, através de um programa dedicado.

O ensaio de ângulo de contato dos revestimentos temporários foi realizado para entender a modificação da superfície ao se adicionar nanomateriais com base na norma (ASTM D7334, 2022). As imagens foram capturadas pela câmera processadas por um computador para calcular o ângulo entre a gota de água e a superfície de contato.

Figura 25- Goniômetro Phoenix Mini



Fonte:(Autoria Própria, 2023)

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A corrosão de aço carbono é um problema comum em ambientes industriais e marinhos, e muitos esforços têm sido feitos para desenvolver métodos eficazes de proteção contra corrosão. O uso de óleos protetivos é uma das abordagens mais populares e eficazes para proteger o aço carbono contra a corrosão (CALABRESE; PROVERBIO, 2019).

Neste estudo, a proteção contra corrosão de aço carbono por óleo protetivo foi investigada por meio de testes eletroquímicos e análises de superfície. Os resultados mostraram que o óleo protetivo teve um efeito significativo na proteção contra a corrosão de aço carbono (AL-JANABI et al., 2022).

Para o desenvolvimento do trabalho, amostras de aço sem o óleo protetivo e as com óleo protetivo (sem e com a presença de grafeno e zeólitas) foram expostas a névoa salina neutra, utilizando solução de cloreto de sódio (NaCl) a 5%, e em ambiente aquoso saturado com umidade, onde foram realizadas avaliações por inspeção visual, medição de rugosidade, espectroscopia de infravermelho, ângulo de contato e empregando-se técnicas eletroquímicas como potencial em circuito aberto e impedância eletroquímica.

### 5.1- Caracterização das Zeólitas

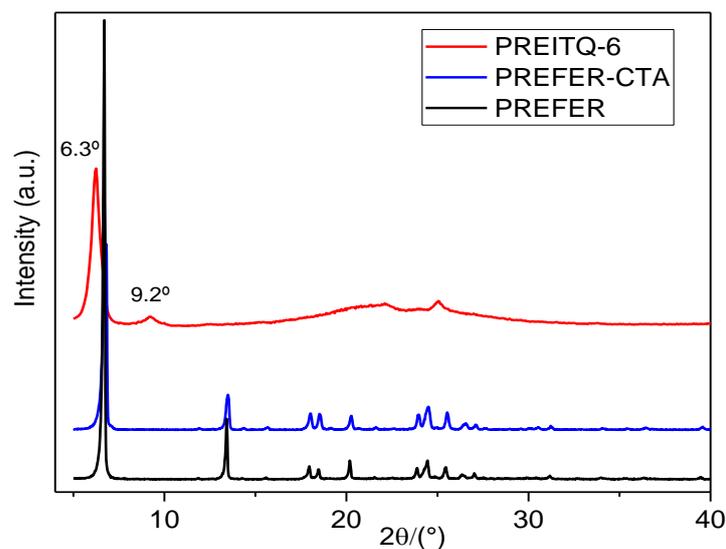
#### 5.1.1 – Análise de Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de DRX das amostras são mostrados na Figura 26. Como pode ser visto na comparação dos espectros de DRX correspondentes a PREFER e PREFER-CTA não ocorreram alterações consideráveis sugerindo que a estrutura praticamente não foi afetada pela presença de CTA<sup>+</sup> e indicando ainda que a funcionalização ocorreu apenas na superfície externa do PREFER.

Por outro lado, mudanças notáveis atribuídas à desordem estrutural de longa ordem causada pelo entumescimento e separação de camadas puderam ser encontradas para o PREITQ-6 devido ao deslocamento dos picos para valores mais baixos de  $2\theta$ , alargamento dos picos e sua perda de intensidade. (CHICA et al., 2009; DE PIETRE et al., 2011b; ZUKAL et al., 2009)

A estrutura de PREFER, sua forma funcionalizada na superfície e os derivados entumescidos e/ou delaminados são mostrados no Esquema 1 (figura 13).

Figura 26 - Difratogramas de Raios X das amostras produzidas neste trabalho



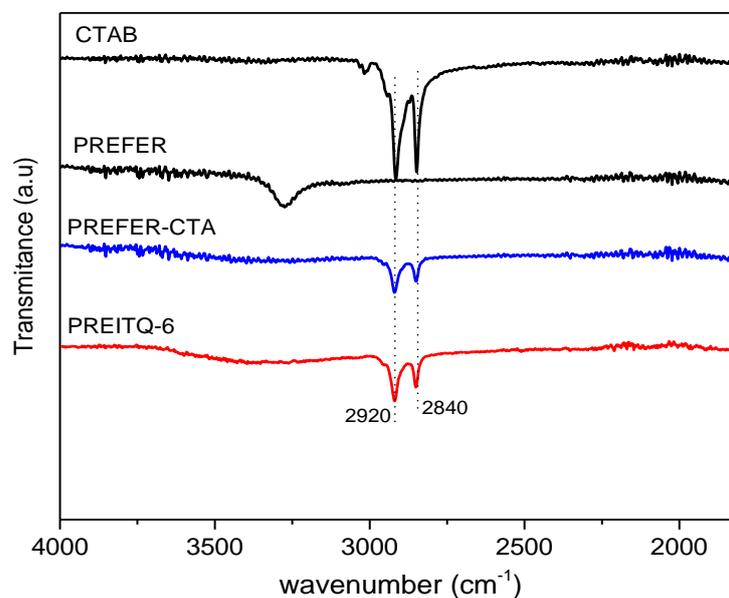
Fonte: (Autoria Própria, 2023)

### 5.1.2 – Análise de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros infravermelhos dos sólidos são exibidos na figura 27. Os espectros revelam que o  $\text{CTA}^+$  está ligado a estruturas inorgânicas devido à presença de bandas na faixa de  $2840\text{-}2922\text{ cm}^{-1}$  que podem estar associadas aos modos vibracionais simétricos e assimétricos dos grupos  $\text{CH}_2$  (TAFFAREL; RUBIO, 2010).

Estas bandas estão ausentes para REFER, indicando assim o sucesso da interação.

Figura 27 - Espectros infravermelhos do CTAB e das amostras de zeólitas estudadas neste trabalho.



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

## 5.2- Caracterização dos revestimentos temporários (RPs)

O RP utilizado no experimento foi à base de óleo com viscosidade na faixa de 31 cSt e densidade de  $0,916 \text{ g/cm}^3$ . É normalmente empregado em escala industrial com inibidores de sal sulfonato aromático substituído por alquil e aditivos antioxidantes. Neste trabalho foram preparados  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  de G, PREFER e PREITQ-6 no RP. O RP contendo G e zeólitas foram colocados no banho ultrassônico e os materiais finais foram caracterizados por FTIR. Os derivados de petróleo RP e G foram fornecidos pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN).

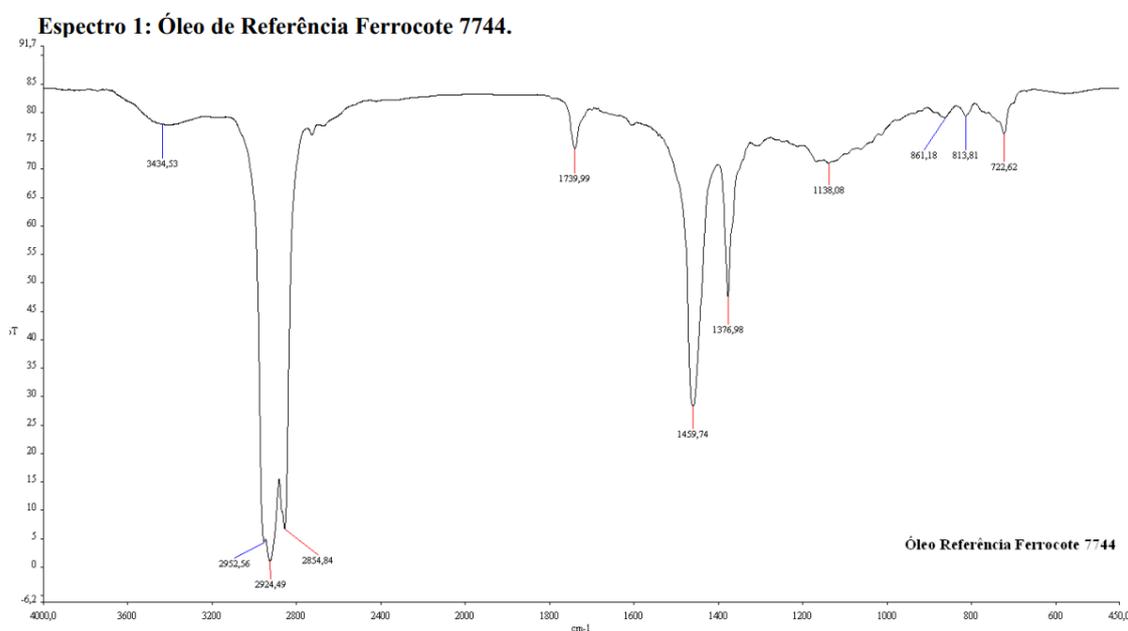
Também foram analisados os RPs com compostos SDA e CTAB (utilizados na síntese de PREFER e PREITQ-6) com concentrações de  $2,4 \text{ mg/100 mL}$  e  $0,6 \text{ mg/100 mL}$ , respectivamente. Esses precursores com essas concentrações foram utilizados na síntese do ZEO.

Os RPs foram aplicados sobre chapa de aço carbono SAE 1006 fornecida também pela empresa CSN com dimensões de  $10 \times 6 \times 0,1 \text{ cm}$ . A composição nominal foi apresentada na Tabela 2.

### 5.2.1 – Análise de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A figura 28 apresenta o espectro de FT-IR do óleo protetivo aplicado sobre as amostras de aço laminadas a frio, típicos do RP à base de petróleo (DUAN et al., 2018; MA et al., 2021). As bandas nas frequências próximas a 3.000, 1.500 e 650  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento dos grupos (-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> e -CH), respectivamente. Já as bandas entre 1460 e 1375  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao dobramento dos grupos metileno e metila. A banda próxima de 1,140 a 1,200  $\text{cm}^{-1}$  pode associar-se a grupos SO<sub>2</sub> provenientes do inibidor sulfonato aromático substituído por alquila. A banda em aproximadamente 1750  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao éster carbonílico.

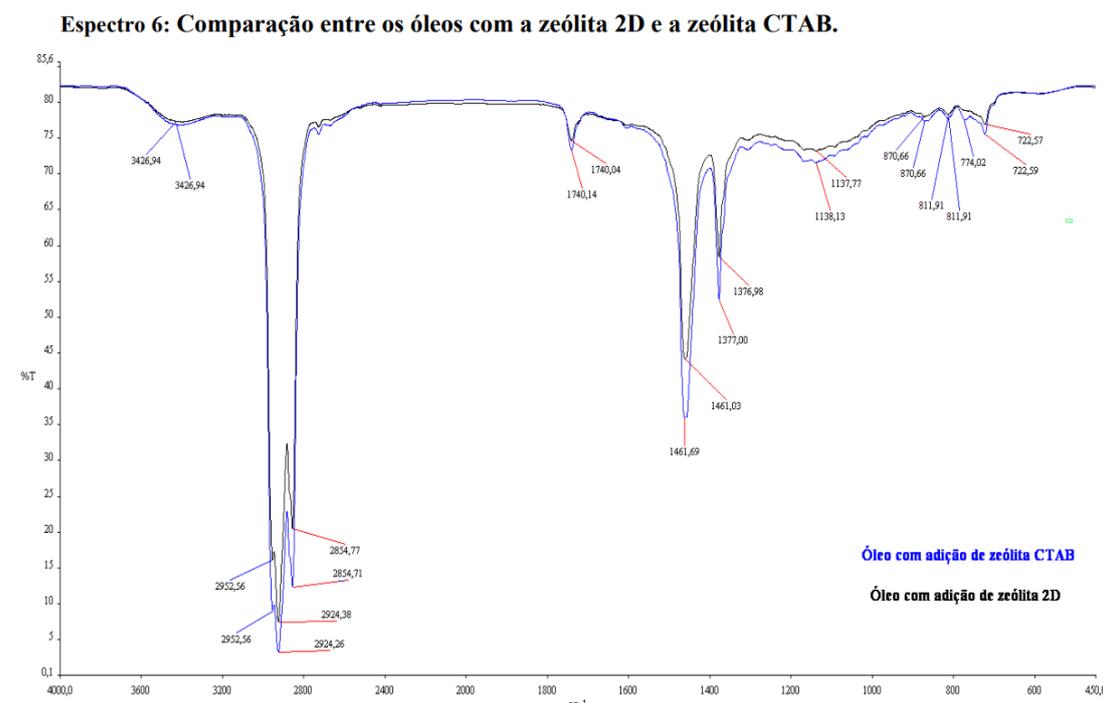
Figura 28 - Espectro do óleo protetivo na região do infravermelho



Fonte: (Autoria própria, 2023)

Os espectros das amostras “Óleo com adição de zeólita 2D” e “Óleo com adição de zeólita CTAB” que foram coletadas apresentaram uma similaridade significativa em relação ao espectro do óleo de referência, estando acima de 99%.

Figura 29 - Espectro do óleo protetivo com zeólitas na região do infravermelho



Fonte: (Autoria própria, 2023)

Além disso, visualmente na figura 29 nota-se algumas pequenas diferenças em relação intensidade e largura de alguns picos quando comparado ao óleo de referência, contudo isso se dá por causa da quantidade de óleo depositado sobre a pastilha de KBr. Em relação as bandas de absorção das amostras e da amostra de referência, ambos os óleos apresentam bandas de absorbância característica de estiramentos e deformações angulares entre as ligações de carbono e hidrogênio (Csp<sub>3</sub>-H) e (Csp<sub>2</sub>-H) de um grupo de hidrocarboneto alifático contendo grupos metil substituídos nas regiões de 3030 a 2855 cm<sup>-1</sup>, 1480 a 1440 cm<sup>-1</sup>, 2952 a 2924 cm<sup>-1</sup>, 2856 a 2850 cm<sup>-1</sup> e 1376 a 1370 cm<sup>-1</sup>, 861 a 720 cm<sup>-1</sup>. Ligações de Carbono e oxigênio da carbonila na região de 1739 a 1730 cm<sup>-1</sup>, ligações de carbono com a hidroxila na região de 3436 a 3400 cm<sup>-1</sup>, e por fim, ligações de carbono com o carbono ligado a uma carbonila na região de 1138 a 1090 cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.2- Medição de rugosidade

Foram realizadas as medições de rugosidade média aritmética (Ra) e densidade de picos (R<sub>Pc</sub>) das amostras de aço com o rugosímetro nos sentidos transversais (T) e

longitudinais (L), utilizando cut-off 0,8mm x 5, range automático e velocidade de 0,5 mm/s.

Corpo-de-Prova	Ra ( $\mu\text{m}$ )				RPc (quantidade de pico / cm)			
	Superior		Inferior		Superior		Inferior	
	T	L	T	L	T	L	T	L
Lote A54648-0100	0,708	0,809	0,915	0,936	65,38	77,64	62,37	53,39
	0,713	0,826	0,842	0,920	64,47	61,52	80,95	83,44
	0,740	0,943	0,882	0,935	56,39	84,03	63,68	77,47
<b>Média</b>	0,720	0,859	0,880	0,930	62,08	74,40	69,00	71,43

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de rugosidade  
Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Após comparação dos resultados com a norma (ABNT NBR 5915, 2013) e com procedimentos internos, verificou-se que as medições das amostras realizadas no rugosímetro podem ser usadas comumente, pois trazem valores adequados para realização de pinturas e usos gerais, uma vez que, tais valores médios tanto para as faces superior e inferior estão entre 0,6 e 1,5  $\mu\text{m}$  (Ra), sendo classificada como acabamento fosco.

### 5.2.3- Ensaio de Névoa Salina (Salt Spray)

As diferentes amostras de aço avaliadas nesse estudo, sem óleo protetivo, revestidas somente com óleo protetivo (RP), revestidas com óleo protetivo com grafeno (RP\_G), e revestidas com óleo protetivo mais zeólita (RP\_PREFER\_CTAB) foram acondicionadas em atmosfera rica em cloreto através do ensaio de névoa salina. Após cada intervalo de tempo de 3, 6, 11 e 24 h as amostras foram avaliadas visualmente com o objetivo de se identificar possíveis manifestações do processo corrosivo. Os resultados das inspeções visuais para cada um dos intervalos de tempo analisados podem ser observados abaixo, sendo que o maior tempo de exposição analisado foi o de 24 h.

As figuras 30 a 33 apresentam as imagens das amostras e as tabelas 4 a 6 apresentam os resultados obtidos após 6 e 24 horas de ensaio de salt spray das amostras de óleo protetivo com grafeno (RP\_G) na gramatura de 1,0 g/m<sup>2</sup>.

Figura 30 Fotos das Amostras de aço oleadas com adição de grafeno (RP\_G) após 6 horas de Salt spray



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Figura 31 - Fotos das Amostras de aço oleadas com adição de grafeno (RP\_G) após 24 horas de Salt Spray



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Tabela 4 – Resultados dos ensaios de Salt Spray – Amostras oleadas com adição de grafeno

<b>Replicatas</b>	<b>3 horas</b>	<b>11 horas</b>	<b>24 horas</b>	<b>Resultado</b>
1	OK	OK	OK	OK
2	OK	OK	OK	OK
3	OK	OK	OK	OK

Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Figura 32 - Fotos das Amostras de Aço Oleadas Sem Grafeno (RP) após 24 horas de Salt Spray



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Tabela 5 - Resultado do ensaio de Salt spray – Amostras oleadas sem adição de grafeno

Replicatas	3 horas	11 horas	24 horas	Resultado
1	OK	15%	Não OK	OK
2	OK	5%	Não OK	OK
3	OK	10%	Não OK	OK

Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Os resultados das amostras de aço oleadas e com adição de grafeno mostraram uma melhoria de mais de 100% na resistência à corrosão quando comparado com o procedimento interno do laboratório, e com o que dita o boletim técnico do fabricante do óleo, que fazem menção a um tempo mínimo de 11 horas de ensaio. Sendo assim, os resultados das replicatas estão compatíveis com o procedimento e com as normas adotadas.

Figura 33- Fotos das Amostras de Aço Oleadas com Zeólitas PREFER\_CTAB após 24 horas de Salt Spray



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Tabela 6 – Resultado dos ensaios de Salt Spray – Amostras oleadas com adição de Zeólitas Prefer CTAB após 24 horas

<b>Replicatas</b>	<b>3 horas</b>	<b>11 horas</b>	<b>24 horas</b>	<b>Resultado</b>
1	Ok	Ok	Pontos Corrosão	Ok
2	Ok	Ok	5%	Ok
3	Ok	Ok	10%	Ok

Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Foram realizadas avaliações nos intervalos de 3, 11 e 24 horas de ensaio. A conclusão é que as amostras não apresentaram alterações superficiais ou ocorrência de corrosão superficial até o final do ensaio, conforme dita o boletim técnico do fabricante do protetivo temporário que faz menção às 11 horas mínima de ensaio. Considerando o desempenho dos materiais em teste na câmara de Salt Spray, foi possível estabelecer uma escala em relação à resistência a formação de corrosão superficial, nas condições aplicadas no teste, iniciando nos materiais que apresentaram maior resistência e melhor aspecto superficial, até os que apresentaram menor resistência em relação a formação de corrosão vermelha. A sequência dos resultados de corrosão obtidos é apresentada a seguir: Amostras de aço sem óleo protetivo (Branco) < Amostras de aço oleadas sem aditivos (RP) < Amostras de aço oleadas e com zeólita funcionalizada com CTAB (RP\_PREFER\_CTAB) < Amostras de aço oleadas e com grafeno (RP\_G).

#### 5.2.5- Ensaio de Câmara Úmida

A proteção contra corrosão é uma preocupação constante na indústria, especialmente quando se trata de materiais metálicos, como o aço carbono. Diversos métodos e técnicas têm sido desenvolvidos para garantir a durabilidade e a integridade desses materiais, entre eles, os testes de corrosão em câmara de umidade saturada. Neste tópico, serão abordados os resultados obtidos destes testes, bem como sua relevância para os estudos de proteção contra corrosão de aço carbono por óleo protetivo.

Os testes de corrosão em câmara de umidade são uma ferramenta importante para avaliar a resistência de materiais metálicos à corrosão em condições úmidas e agressivas. Esses testes simulam ambientes corrosivos, permitindo a análise do desempenho de revestimentos protetivos e de outros tratamentos de superfície em relação à sua capacidade de prevenir a formação e o avanço da oxidação. Esta é uma etapa essencial no desenvolvimento e na avaliação de produtos voltados para a proteção anticorrosiva (WANG; FRANKEL, 2020c).

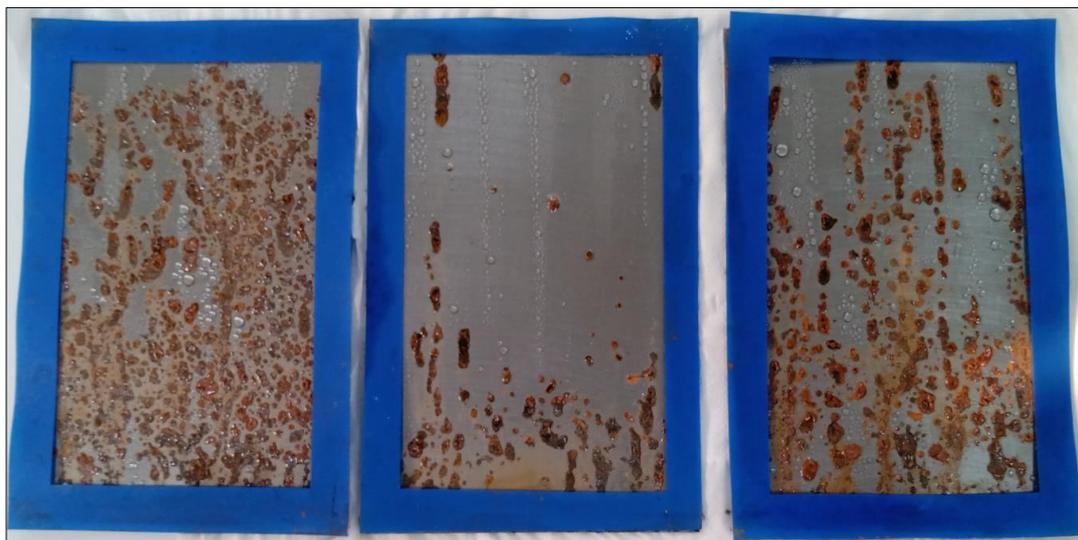
Os testes de corrosão em câmara de umidade são conduzidos em câmaras especialmente projetadas para criar um ambiente controlado de umidade e temperatura, que favorece a corrosão acelerada dos materiais. Durante o teste, as amostras foram expostas a umidade constante e a condições de condensação, simulando as condições ambientais mais agressivas que podem ser encontradas em situações reais. Esses testes foram realizados por um período determinado, permitindo a análise da progressão da corrosão ao longo do tempo (SAJI, 2020b).

Um dos principais parâmetros avaliados nos testes de oxidação em câmara de umidade saturada é a taxa de corrosão. Essa taxa pode ser determinada por diferentes métodos, como a perda de massa das amostras ou a medição da espessura da camada de corrosão, que, além da taxa de corrosão, outros aspectos, como a aparência da oxidação, a formação de pites e a delaminação de revestimentos, também são observados e registrados por fotografia durante os testes (VERMA; QURAIISHI; HUSSAIN, 2023b).

A relevância dos testes de oxidação em câmara de umidade para os estudos de proteção contra corrosão de aço carbono por óleo protetivo é evidente. Esses testes permitem avaliar a eficácia dos óleos protetivos na prevenção da corrosão, proporcionando informações cruciais para a seleção e o desenvolvimento de produtos anticorrosivos. Além disso, permitem a comparação de diferentes formulações de óleo protetivo e a otimização de suas propriedades para garantir uma proteção duradoura e eficiente do aço carbono.

Em suma, os testes de oxidação em câmara de umidade são uma ferramenta fundamental para os estudos de proteção contra corrosão de aço carbono por óleo protetivo. Eles permitem simular condições ambientais adversas, avaliar o desempenho de revestimentos protetivos e outros tratamentos de superfície, e fornecer informações essenciais para o desenvolvimento de produtos anticorrosivos eficazes.

Figura 34 - Amostras de aço oleadas sem adição de aditivos (RP) após 312 horas de Câmara Úmida



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de Câmara Úmida – Amostras oleadas sem adição de aditivos (RP)

<b>Replicatas</b>	<b>24 horas</b>	<b>168 horas</b>	<b>312 horas</b>	<b>Resultado</b>
<b>1</b>	OK	15%	70%	Não OK
<b>2</b>	OK	Pontos Corrosão	10 %	OK
<b>3</b>	OK	15%	30%	Não OK

Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Conforme pode-se observar na figura 34, após 312 horas de ensaios, a maioria das amostras com óleo protetivo e sem aditivos (RP) não ficaram dentro dos parâmetros que é <15% corrosão vermelha. A amostra nº1 oleada com o óleo protetivo apresentou 70% de corrosão vermelha e a amostra nº3 apresentou 30%. Analisando os resultados, somente a amostra nº2 apresentou o melhor desempenho, com o menor percentual de corrosão superficial (10%).

Figura 35 - Amostras de Aço Oleadas com Adição de Grafeno (RP\_G) após 1056 horas de Câmara Úmida



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Tabela 8 – Resultados dos ensaios de Câmara Úmida – Amostras oleadas com adição de grafeno (RP\_G) após 1056 horas de ensaio

<b>Replicatas</b>	<b>24 horas</b>	<b>312 horas</b>	<b>1056 horas</b>	<b>Resultado</b>
<b>1</b>	OK	OK	Pontos Corrosão	OK
<b>2</b>	OK	OK	Pontos Corrosão	OK
<b>3</b>	OK	OK	Pontos Corrosão	OK

Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Para as triplicatas das amostras oleadas e com adição de grafeno (RP\_G), as amostras apresentaram apenas pontos de corrosão após mais de 1056 horas de ensaio (figura 35), próximos as bordas das amostras, uma vez que, trata-se de uma região preferencial para iniciar a corrosão, em função da vulnerabilidade da área de corte, onde há uma exposição desta região sem a devida proteção.

Avaliando o desempenho das amostras oleadas com protetivo e sem a inclusão de aditivos (RP) no ensaio de resistência a corrosão em câmara úmida, podemos afirmar que as amostras oleadas com óleo protetivo e adição de grafeno (RP\_G) apresentaram o melhor desempenho e permaneceu maior tempo em teste do que a somente oleada e sem aditivos, apresentando o menor percentual de corrosão superficial.

Figura 36 - Amostras de Aço Oleadas com Adição de Zeólitas (RP\_PREFER\_CTAB) após 312 horas de ensaio em Câmara Úmida



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

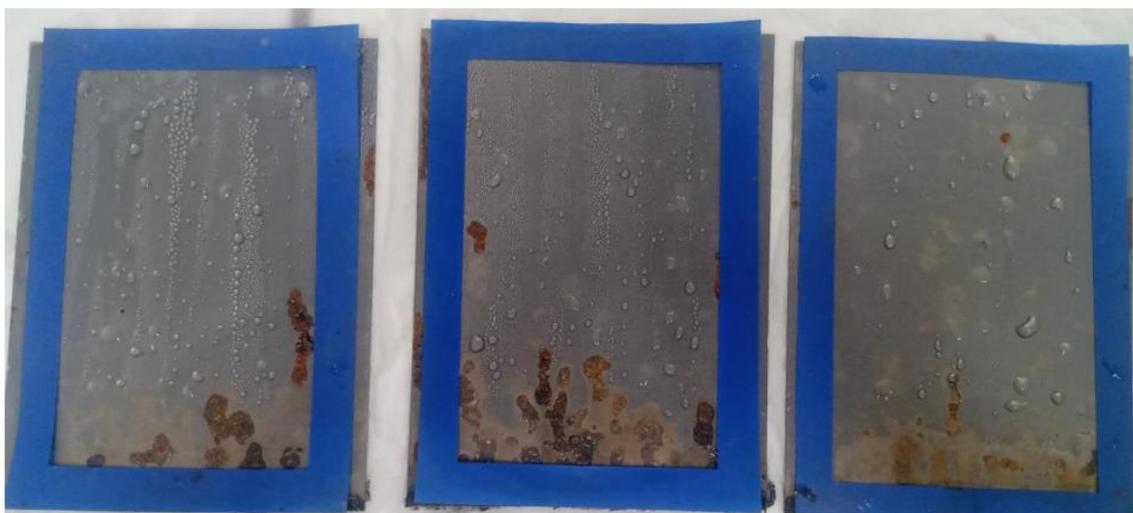
Tabela 9 - Resultado do ensaio de Câmara Úmida – Amostras Oleadas e com Zeólitas (RP\_PREFER\_CTAB) após 312 horas

<b>Replicatas</b>	<b>96 horas</b>	<b>160horas</b>	<b>312 horas</b>	<b>Resultado</b>
<b>1</b>	OK	OK	3%	OK
<b>2</b>	OK	OK	5%	OK
<b>3</b>	OK	OK	Pontos Corrosão	OK

Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Conforme pode-se observar na figura 36, após 312 horas de ensaios, a maioria das amostras oleadas e com adição de zeólitas (RP\_PREFER\_CTAB) ficaram dentro dos parâmetros que é <15% corrosão vermelha. A amostra nº1 oleada com o óleo protetivo apresentou 3% de corrosão vermelha e a amostra nº3 apresentou apenas pontos de corrosão. Analisando os resultados, somente a amostra nº2 apresentou o pior desempenho, com o maior percentual de corrosão superficial (5%).

Figura 37 - Amostras de Aço Oleadas com Adição de Zeólitas (RP\_PREFER\_CTAB) após 960 horas de ensaio em Câmara Úmida



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

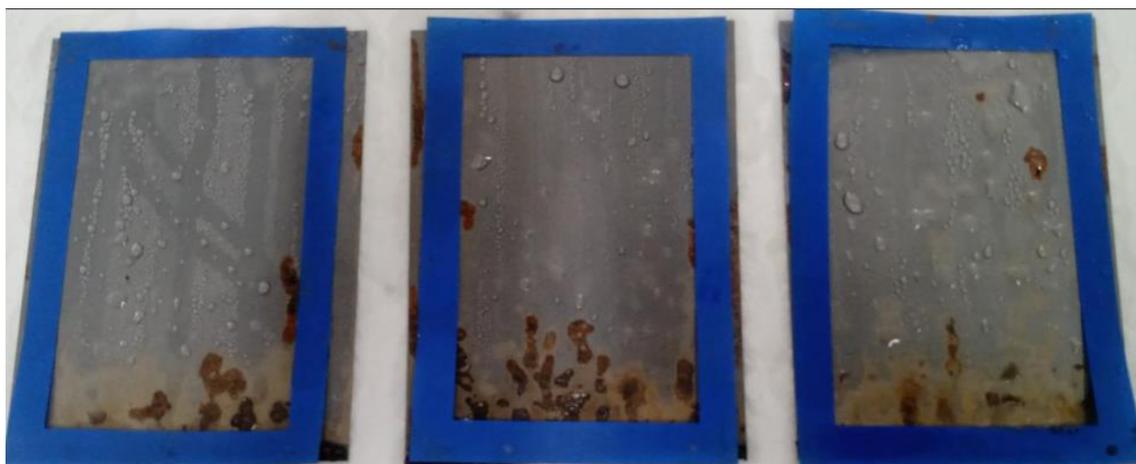
Foram realizadas avaliações nos intervalos de 312, 600 e 960 horas de ensaio. A conclusão é que as amostras não apresentaram alterações superficiais ou ocorrência de corrosão superficial até a avaliação realizada com 960 horas de ensaio (figura 37). Considerando o desempenho dos materiais em teste na câmara úmida, foi possível estabelecer uma escala em relação à resistência a formação de corrosão superficial, nas condições aplicadas no teste, iniciando nos materiais que apresentaram maior resistência e melhor aspecto superficial, até os que apresentaram menor resistência em relação a formação de corrosão vermelha.

Tabela 10 - Resultado do ensaio de Câmara Úmida – Amostras Oleadas e com Zeólitas (RP\_PREFER\_CTAB) após 960 horas

<b>Replicatas</b>	<b>312 horas</b>	<b>600horas</b>	<b>960 horas</b>	<b>Resultado</b>
<b>1</b>	3%	3%	3%	OK
<b>2</b>	5%	5%	7%	OK
<b>3</b>	Pontos Corrosão	Pontos Corrosão	Pontos Corrosão	OK

Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Figura 38- Amostras de Aço Oleadas com Adição de Zeólitas (RP\_PREFER\_CTAB) após 1200 horas de ensaio em Câmara Úmida



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

Tabela 11 – Resultados dos ensaios de Câmara Úmida – Amostras oleadas com adição de zeólitas Prefer CTAB após 1200 horas de ensaio

<b>Replicatas</b>	<b>1000 horas</b>	<b>1100horas</b>	<b>1200 horas</b>	<b>Resultado</b>
<b>1</b>	3%	3%	5%	OK
<b>2</b>	7%	7%	10%	OK
<b>3</b>	Pontos Corrosão	Pontos Corrosão	5%	OK

Fonte: (Autoria Própria, 2023)

A figura 38 apresenta as avaliações realizadas nas amostras de aço oleadas e com zeólitas funcionalizadas com CTAB (RP\_PREFER\_CTAB), onde estas apresentaram resultados extremamente satisfatórios após mais de 1200 horas de ensaio. A primeira, segunda e terceira repetições apresentaram 5, 10 e 5% de corrosão vermelha, respectivamente.

Os resultados das amostras de aço oleadas e com zeólitas PREFER funcionalizadas com CTAB (RP\_PREFER\_CTAB), mostraram uma melhoria significativa na resistência à corrosão quando comparado com o procedimento interno do laboratório, e com o que dita o boletim técnico do fabricante do óleo protetivo (RP), que faz menção a um tempo mínimo de 312 horas de ensaio. Sendo assim, os resultados das replicatas estão compatíveis com o procedimento e com as normas adotadas.

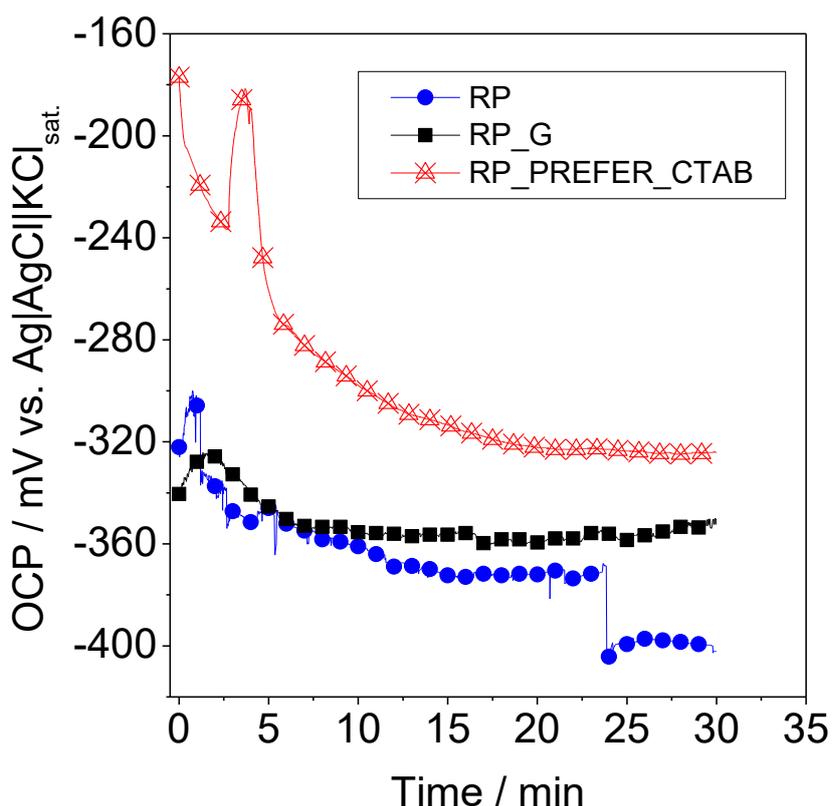
### 5.2.6 Ensaio de Potencial em Circuito Aberto (OCP)

A Figura 39 mostra o potencial em circuito aberto (OCP) em função do tempo para o aço revestido com RP, RP com G (RP\_G) e RP com PREFER funcionalizado com

CTAB (RP\_PREFER\_CTAB) imerso em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . É possível observar que o OCP dos diferentes RPs tendeu a estabilizar aos 30 min. Os OCPs de RP\_PREFER\_CTAB, RP\_G e RP foram  $-324,2$ ,  $-350,3$  e  $-402,1 \text{ mV}$ , respectivamente.

No aço revestido com RPs a dissolução é fortemente inibida e forma-se uma dupla camada difusa extremamente extensa. No entanto, a difusão de moléculas de água, íons e oxigênio em pequenos poros ou caminhos dentro do RP pode permitir a dissolução do aço levando a um potencial de eletrodo negativo. (GRUNDMEIER; SCHMIDT; STRATMANN, 2000) Portanto, o revestimento com maior OCP pode indicar maior eficiência de proteção. Neste caso, o RP\_PREFER\_CTAB e o RP\_G podem apresentar maior resistência à corrosão. Esses resultados estão de acordo com os obtidos nos ensaios acelerados de corrosão.

Figura 39 - Potenciais em circuito aberto em função do tempo, para o aço revestido com óleo protetivo (RP), óleo protetivo mais grafeno (RP\_G) e óleo protetivo mais zeólita PREFER funcionalizada com CTAB (RP\_PREFER\_CTAB) em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: (Autoria Própria, 2023)

### 5.2.7- Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os testes eletroquímicos, como potencial em circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica, indicaram uma redução na taxa de corrosão e uma diminuição na resistência à polarização do aço carbono com a inserção dos nanomateriais grafeno, zeólita PREFER funcionalizada com CTAB no óleo protetivo. Esses resultados sugerem que o óleo protetivo forma uma camada protetora na superfície do aço carbono, impedindo a corrosão (CHOUHAN; MUNGSE; KHATRI, 2020).

A resistência à corrosão foi estimada pela análise de EIS (figuras 40 e 41). Na análise EIS, a resistência à corrosão pode ser encontrada como resistência de polarização ( $R_p$ ) determinada pela diferença entre os valores medidos do módulo de impedância de alta e baixa frequência.

Além dos ensaios de EIS de RP, RP\_G e RP\_PREFER\_CTAB, foram realizadas também ensaios com RPs com compostos utilizados na síntese de PREFER e PREITQ-6 ZEO para analisar o efeito destes compostos na inibição da corrosão do aço.

A impedância a alta frequência está associada à resistência eletrolítica ( $R_e$ ), mas em frequências muito baixas a resposta pode tornar-se indutiva, resultando no  $R_p$  medido inferior à resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) (LVOVICH, 2012). Os resultados associados ao comportamento indutivo nas frequências mais baixas dos Diagramas de Bode foram removidas para evitar este problema. Esta situação foi observada para RP, RP com CTAB (RP\_CTAB), RP com SDA (RP\_SDA) e RP com PREITQ-6 (RP\_PREITQ-6).

Os revestimentos RP, RP\_SDA, RP-CTAB, e RP\_PREITQ-6 apresentaram, a baixas frequências, valores de impedância em 14 h de  $2,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ,  $6,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ,  $1,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  e  $1,4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , respectivamente (Figuras 40 e 41). Porém, estes valores decresceram com o tempo de imersão em solução salina. Por outro lado, para o RP\_PREFER\_CTAB, o valor de impedância, a baixas frequências, aumenta em função do tempo de  $55,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  para  $64,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Para o RP\_G esse valor diminui em função do tempo de  $164,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  para  $147,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , porém esses valores foram superiores aos do RP\_PREFER\_CTAB.

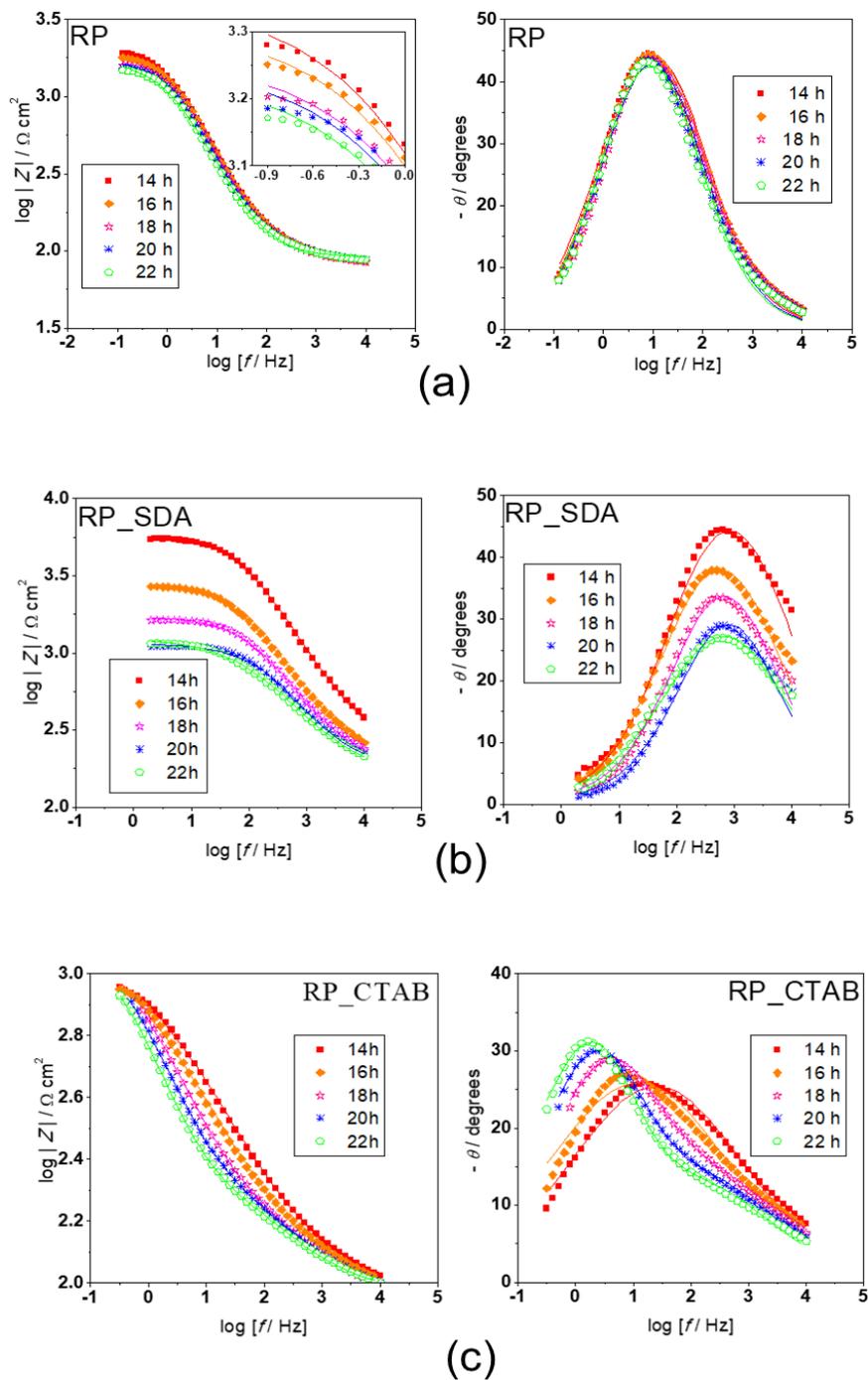
Para os protetivos RP, RP\_SDA e RP\_PREITQ-6 os resultados de EIS apresentam somente uma constante de tempo, com ângulos de fases localizados em aproximadamente 7,9 Hz, 501,2 Hz e 100,0 Hz, respectivamente. Os resultados de EIS do RP\_CTAB

apresentaram somente uma constante de tempo em 14h e 16h de imersão, com ângulo de fase localizado em aproximadamente 15,8 Hz e 6,3 Hz, respectivamente. A partir das 16 h, o comportamento eletroquímico do RP\_CTAB sofreu mudanças. Os resultados de EIS mostraram duas constantes de tempo no diagrama  $-\theta$  versus  $\log f$ . Para diferentes constantes de tempo a partir das 16 h, a primeira constante de tempo foi localizada aparentemente em frequências maiores que 100,0 Hz. Os resultados de impedância para 18h, 20h e 22h de imersão apresentaram duas constantes de tempo localizadas em aproximadamente 3,2 Hz, 2,5 Hz e 1,5 Hz, respectivamente.

Para o revestimento RP\_PREFER\_CTAB os resultados de impedância mostraram duas constantes de tempo no diagrama  $-\theta$  versus  $\log f$ . Para diferentes tempos de imersão, a primeira e segunda constantes de tempo foram localizadas em aproximadamente 199,5 Hz e 0,5 Hz, respectivamente.

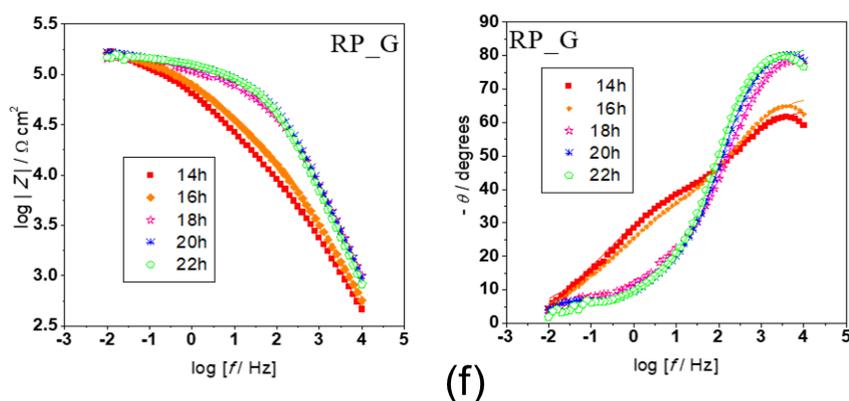
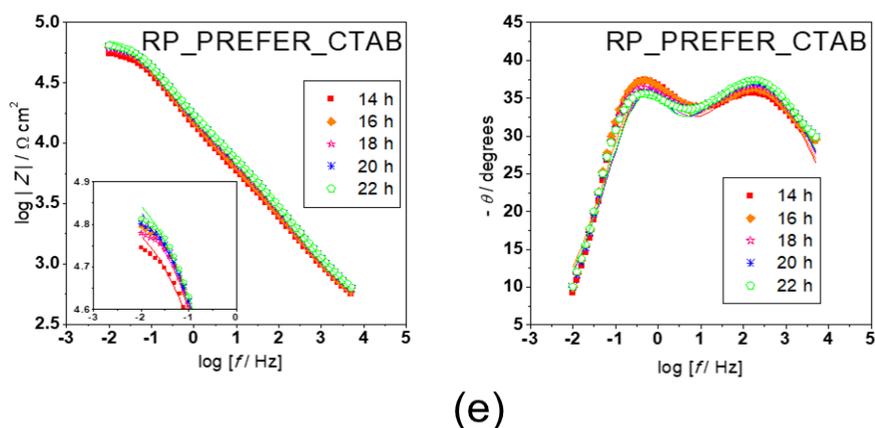
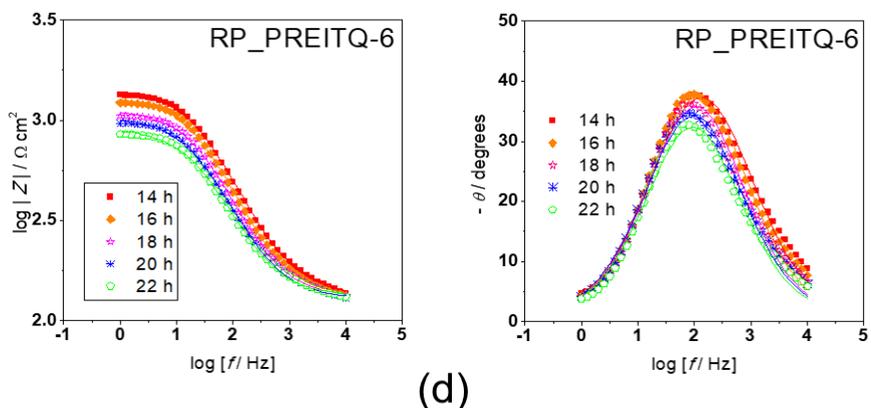
Para o RP\_G os resultados de impedância mostram também duas constantes de tempo localizadas em aproximadamente 3,9 kHz e 1,9 Hz, respectivamente. Após 16h o comportamento da impedância mudou com a diminuição das magnitudes dos ângulos de fase, onde esta diminuição foi maior para a segunda constante de tempo.

Figura 40 - Diagramas de Bode:  $-\theta$  versus  $\log f$  e  $\log |Z|$  versus  $\log f$  para RP (A), RP\_SDA (B), RP\_CTAB (C), RP\_PREFER\_CTAB (D), RP\_PREITQ-6 (E) e RP\_G (F) para diferentes tempos em solução aquosa de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os símbolos são os resultados experimentais e as linhas sólidas são os melhores ajustes usando circuitos elétricos equivalentes (CEE's). As inserções mostram  $\log |Z|$  nas frequências mais baixas.



Fonte: (Autoria própria, 2023)

Figura 41(continuação) - Diagramas de Bode:  $-\theta$  versus  $\log f$  e  $\log |Z|$  versus  $\log f$  para RP (A), RP\_SDA (B), RP\_CTAB (C), RP\_PREFER\_CTAB (D), RP\_PREITQ-6 (E) e RP\_G (F) para diferentes tempos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os símbolos são os resultados experimentais e as linhas sólidas são os melhores ajustes usando circuitos elétricos equivalentes (CEE's). As inserções mostram  $\log |Z|$  nas frequências mais baixas.

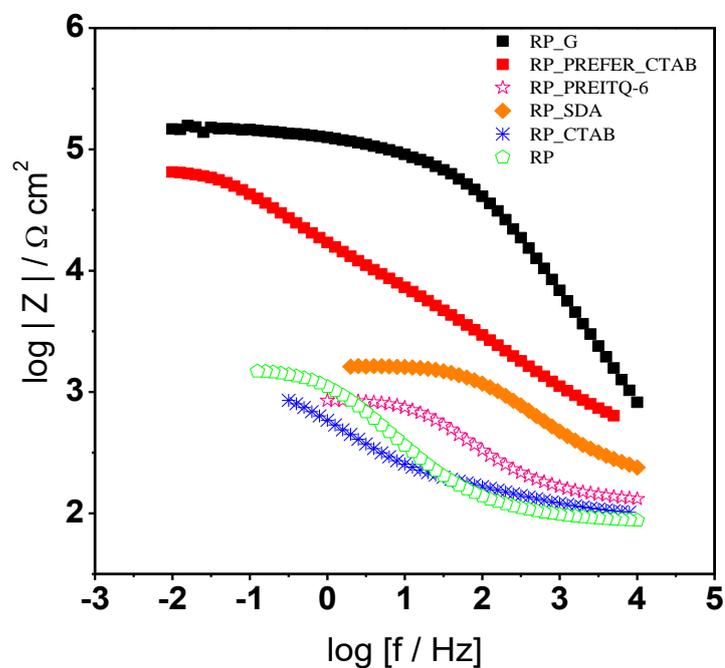


Fonte: (Autoria própria, 2023)

A Figura 42 apresenta o  $\log |Z|$  versus  $\log f$  para os protetivos temporários com diferentes aditivos após 22h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. É

possível observar que o valor da impedância de baixa frequência para o RP\_PREFER\_CTAB foi aproximadamente quarenta vezes maior do que os protetivos temporários com outros aditivos. A diminuição do valor da impedância de baixa frequência segue a ordem: óleo protetivo mais grafeno (RP\_G) ( $147,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) > óleo protetivo mais zeólita funcionalizada com CTAB (RP\_PREFER\_CTAB) ( $64,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) > óleo protetivo somente (RP)  $\cong$  óleo protetivo com composto direcionador (RP\_SDA) ( $1,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) > óleo protetivo com composto CTAB (RP\_CTAB) = óleo protetivo mais zeólita PREITQ-6 delaminada (RP\_PREITQ-6) ( $0,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ).

Figura 42 - Log  $|Z|$  versus log f para os revestimentos temporários com diferentes aditivos após 22 horas de imersão em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: (Autoria própria, 2023)

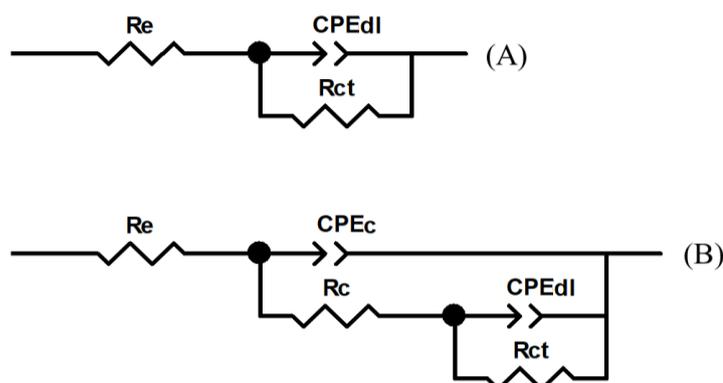
Os circuitos elétricos equivalentes (CEE's) foram ajustados aos resultados EIS apresentados nas figuras 43 A e B (linhas contínuas), utilizando o software Zview®. Os circuitos elétricos equivalentes apresentados na figura mostraram um bom ajuste com valores da soma dos desvios quadrados ( $\chi^2$ ) de cerca de  $10^{-3}$  e os erros padrão relativos dos parâmetros inferiores a 30 % (Tabela 11).

Nos circuitos elétricos equivalentes apresentados na figura 43A,  $R_e$  representa a resistência do eletrólito e  $CPE_{dl}$  e  $R_{ct}$  representam o elemento de fase constante da dupla camada e a resistência de transferência de carga.

O melhor ajuste só foi obtido quando a capacitância foi substituída pela capacitância não ideal (Tabela 12). As capacitâncias não ideais são representadas pelo elemento de fase constante (CPE). O parâmetro  $n$  obtido pelo ajuste indica se a capacitância é ideal ou não ideal (Tabela 12). Ou seja, para  $n$  igual a 1, o CPE é igual à capacitância ideal. Para  $n$  no intervalo  $0,5 > n > 1$ , a capacitância não é ideal.

No circuito elétrico equivalente apresentado na figura 43B, para além da  $CPE_{dl}$  e  $R_{ct}$ , existem os elementos de circuito  $CPE_c$  e  $R_c$  que representam o elemento de fase constante e a resistência do revestimento temporário. Ambos os circuitos elétricos equivalentes são relatados na literatura (LVOVICH, 2012).

Figura 43 - Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os dados de impedância de diferentes revestimentos temporários em aço carbono.



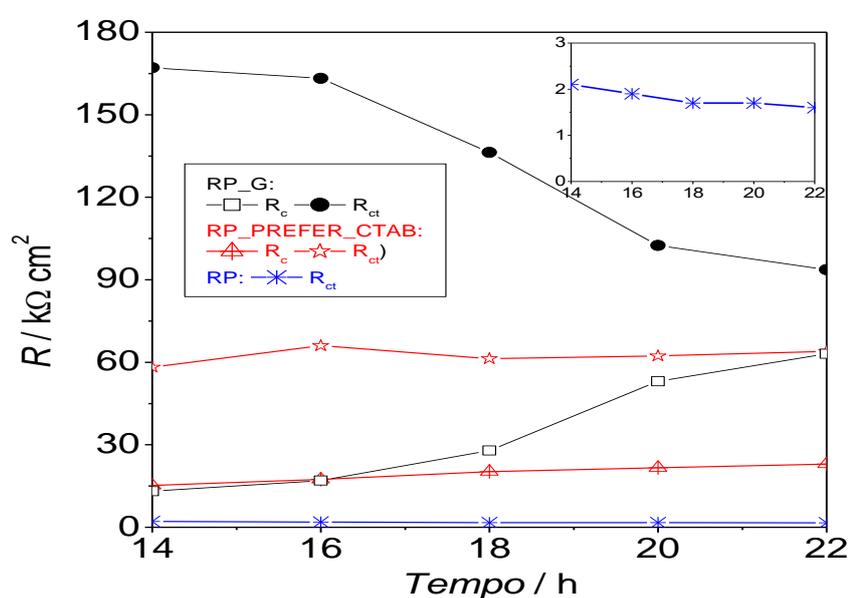
Fonte: (Autoria própria, 2023)

(HU; ZHANG; CAO, 2003), desenvolveram um modelo de impedância dependente do tempo do sistema liga/revestimento/solução, e concluíram que o eletrodo composto apresentava um comportamento de barreira antes de a água e o oxigênio penetrarem na base da liga. Após a água e o oxigênio atingirem a base metálica, a impedância associada à corrosão da base da liga foi alterada com o tempo de imersão após o período de corrosão ativa e a impedância da difusão dos produtos de corrosão.

Para o óleo protetivo (RP), o óleo protetivo com o composto direcionador (RP\_SDA) e o óleo protetivo com a zeólita PREITQ-6 (RP\_PREITQ-6), tanto o  $CPE_c$  como o  $CPE_{dl}$  aumentaram, indicando a absorção de eletrólito pelo revestimento temporário e um aumento da área ativa com o tempo de imersão. Para o óleo protetivo com zeólita

PREFER funcionalizada com CTAB (RP\_PREFER\_CTAB), o CPEDl aumentou e o CPEc diminuiu em função do tempo (Tabela 12). Neste revestimento os valores de  $R_{ct}$  foram praticamente constantes, por outro lado, o  $R_c$  apresentou um ligeiro aumento em função do tempo de imersão em solução de NaCl (Figura 44). O aumento do  $R_c$  indica o aumento da resistência do eletrólito no interior do poro do revestimento que pode estar associado ao rearranjo interno do revestimento em função do tempo.

Figura 44 - Valores de  $R_c$  e  $R_{ct}$  obtidos a partir dos ajustes dos CEE's aos resultados de impedância experimentais para as amostras revestidas com óleo somente (RP), óleo com zeólitas PREFER funcionalizadas com CTAB (RP\_PREFER\_CTAB), e óleo com grafeno (RP\_G).



Fonte: (Autoria própria, 2023)

Tabela 12 - Valores dos parâmetros dos circuitos elétricos equivalentes obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais. Os valores dos percentuais (%) de erro para cada elemento do circuito são mostrados entre parênteses.

RP	Time (h)	$R_c$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_c$ ( $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	$n_c$	$R_c$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	$n_{dl}$	$\chi^2$ ( $10^{-3}$ )
Without additives	14h	87,7 (0,71)	-	-	-	2,1 (1,28)	133,2 (1,83)	0,69 (0,56)	2,2
	16h	88,3 (0,68)	-	-	-	1,9 (1,20)	133,6 (1,81)	0,70 (0,56)	2,1
	18h	87,0 (0,69)	-	-	-	1,7 (1,19)	137,1 (1,91)	0,70 (0,59)	2,3
	20h	89,9 (0,69)	-	-	-	1,7 (1,24)	143,8 (1,97)	0,70 (0,61)	2,4
	22h	90,4 (0,67)	-	-	-	1,6 (1,25)	154,2 (1,97)	0,70 (0,62)	2,5
RP_SDA	14h	236,7 (2,50)	-	-	-	5,6 (0,87)	2,2 (3,81)	0,69 (0,69)	1,6
	16h	192,9 (1,70)	-	-	-	2,7 (0,83)	5,8 (3,63)	0,67 (0,71)	1,2
	18h	189,8 (1,63)	-	-	-	1,5 (0,85)	6,2 (4,60)	0,68 (0,87)	1,5
	20h	182,6 (1,65)	-	-	-	0,9 (0,93)	7,2 (5,68)	0,69 (1,07)	1,9
	22h	159,4 (1,41)	-	-	-	1,0 (0,78)	17,3 (3,66)	0,60 (0,83)	0,7
RP_CTAB	14h	93,9 (0,84)	-	-	-	1,1 (1,45)	278,9 (2,01)	0,48 (0,77)	0,7
	16h	95,9 (1,21)	-	-	-	1,3 (2,92)	372,2 (2,95)	0,47 (1,22)	1,7
	18h	86,71 (1,24)	229,1 (27,02)	0,51 (5,69)	0,2 (20,56)	1,1 (2,27)	167,6 (27,39)	0,66 (5,55)	0,1
	20h	89,8 (1,23)	260,6 (23,22)	0,50 (5,21)	0,2 (15,43)	1,1 (3,22)	207,5 (20,83)	0,71 (4,43)	0,1
	22h	91,99 (1,24)	279,6 (22,63)	0,51 (5,21)	0,2 (13,58)	1,1 (3,35)	258,5 (17,91)	0,73 (3,95)	0,2
RP_PREITQ-6	14h	132,3 (0,87)	-	-	-	1,3 (0,87)	20,3 (3,15)	0,71 (0,66)	1,3
	16h	131,2 (0,88)	-	-	-	1,2 (0,95)	21,2 (3,46)	0,73 (0,72)	1,7
	18h	130,9 (0,85)	-	-	-	0,9 (0,98)	24,1 (3,68)	0,73 (0,77)	1,8
	20h	128,3 (0,78)	-	-	-	0,9 (0,95)	29,7 (3,49)	0,72 (0,75)	1,6
	22h	131,2 (0,80)	-	-	-	0,8 (1,01)	32,4 (3,91)	0,72 (0,84)	1,8
RP_PREFER-CTAB	14h	241,5 (5,94)	15,3 (8,01)	0,50 (2,06)	15,2 (12,36)	58,2 (2,10)	11,3 (11,23)	0,78 (5,20)	1,0
	16h	245,7 (5,38)	14,4 (6,79)	0,50 (1,76)	17,4 (10,88)	66,0 (1,94)	11,1 (9,27)	0,78 (4,56)	0,8
	18h	241,9 (6,16)	14,1 (6,90)	0,49 (1,82)	20,2 (11,59)	61,2 (2,6)	11,0 (9,35)	0,80 (5,23)	1,0
	20h	244,6 (5,24)	13,7 (5,65)	0,49 (1,50)	21,6 (9,57)	62,3 (2,38)	11,6 (7,03)	0,79 (4,36)	0,7
	22h	246,9 (5,24)	13,3 (5,49)	0,49 (1,46)	22,9 (9,40)	64,0 (2,5)	11,6 (6,55)	0,79 (4,32)	0,6
RP_G	14h	-	0,71 (6,50)	0,72 (0,84)	13,1 (11,29)	167,1 (2,34)	4,67 (1,93)	0,46 (2,01)	1,1
	16h	-	0,39 (3,58)	0,75 (0,45)	17,0 (5,75)	163,2 (1,40)	3,9 (1,30)	0,46 (1,31)	0,4
	18h	-	0,04 (6,31)	0,91 (0,64)	27,9 (19,03)	136,3 (8,71)	2,6 (6,28)	0,38 (8,00)	0,9
	20h	-	0,04 (2,48)	0,91 (0,26)	53,1 (5,05)	102,5 (4,71)	2,1 (4,58)	0,46 (4,50)	0,5
	22h	-	0,05 (2,84)	0,91 (0,31)	63,1 (5,55)	93,7 (6,99)	2,4 (6,88)	0,48 (6,68)	0,9

Fonte: (Autoria própria, 2023)

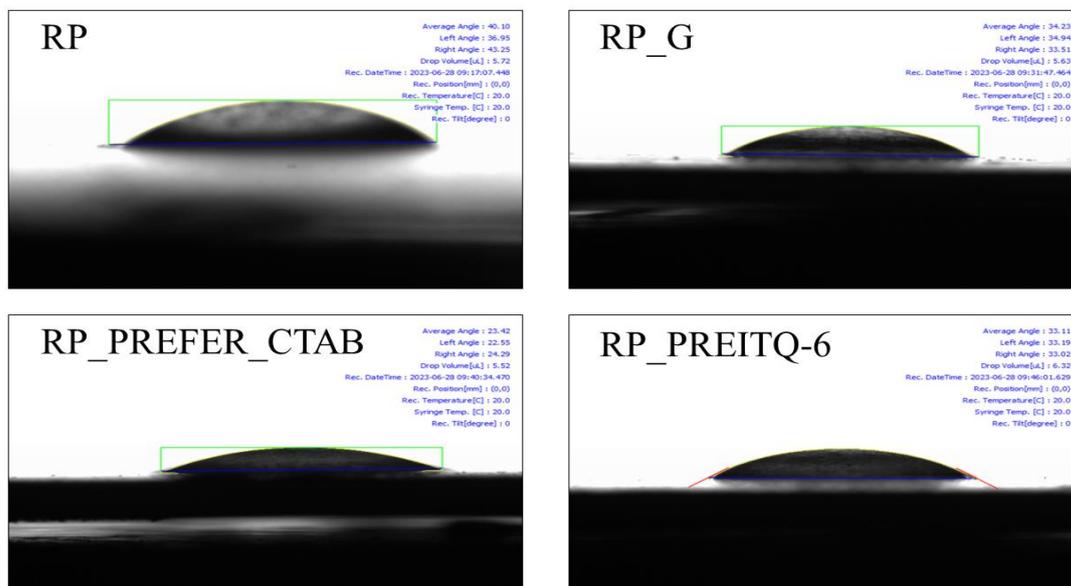
Os resultados deste estudo indicam que o óleo protetivo é eficaz na proteção contra a corrosão de aço carbono, o que está de acordo com vários estudos anteriores. (AL-JANABI et al., 2022; CALABRESE; PROVERBIO, 2019; CHOUHAN; MUNGSE; KHATRI, 2020) Os testes eletroquímicos e análises de superfície mostraram que o óleo protetivo forma uma camada protetora estável e aderente na superfície do aço carbono, impedindo a corrosão. No entanto, é importante considerar que a eficácia do óleo protetivo pode variar de acordo com os fatores externos, como o ambiente corrosivo e as condições de aplicação. (MUNGSE; KUMAR; KHATRI, 2015)

#### 5.2.8 – Ângulo de Contato e Rugosidade Superficial dos RPs

A Figura 45 apresenta o ângulo de contato da gota (WCA) para diferentes RPs. O WCA para RP, RP\_G, RP\_PREFER\_CTAB e RP\_PREITQ-6 foram 40,10°, 34,23°, 23,42° e 33,11°, respectivamente. A presença de G e ZEO's nos RPs diminui o WCA deixando a superfície do revestimento com menor hidrofobicidade. Os aditivos também diminuem a rugosidade dos RPs. Para o RP sem aditivo foi de 1,27  $\mu\text{m}$ . A rugosidade de RP\_G, RP\_PREFER\_CTAB e RP\_PREITQ-6 foram 0,94  $\mu\text{m}$ , 0,90  $\mu\text{m}$  e 1,03  $\mu\text{m}$ , respectivamente (tabela 13).

(WANG et al., 2018), estudaram o efeito da adição de G em diferentes concentrações em resina epóxi e posteriormente foram realizadas análises de WCA e rugosidade. Estes autores observaram também que a incorporação de grafeno diminuiu ligeiramente a hidrofobicidade da superfície, o que foi ainda confirmado pelos resultados de rugosidade superficial.

Figura 45 - Ângulo de contato com a água para amostra de aço com óleo protetivo (RP), óleo protetivo mais grafeno (RP\_G), óleo protetivo com zeólita PREFER funcionalizada com CTAB (RP\_PREFER\_CTAB) e óleo protetivo com zeólita PREITQ-6 delaminada (RP\_PREITQ-6).



Fonte: (Autoria própria, 2023)

Tabela 13 - Rugosidade superficial e ângulo de contato dos diferentes revestimentos temporários

Itens	Grupos			
	Óleo Protetivo (RP)	Óleo com Grafeno (RP_G)	Óleo com Zeólita (PREFER_CTAB)	Óleo com Zeólita (RP_PREITQ-6)
<b>Rugosidade</b>				
Média (Ra, nm)	<b>1,27±0,06</b>	<b>0,94±0,02</b>	<b>0,90±0,10</b>	<b>1,03±0,08</b>
<b>Ângulo de</b>				
Contato (graus)	<b>40,10°</b>	<b>34,23°</b>	<b>23,42°</b>	<b>33,11°</b>

Fonte: (Autoria própria, 2023)

### 5.2.9 – Mecanismo de proteção contra corrosão dos diferentes RPs

Os resultados quantitativos e qualitativos dos testes EIS, de névoa salina e de exposição à atmosfera úmida saturada mostraram que a presença de PREFER e G nos revestimentos propiciam alta proteção anticorrosiva do aço carbono. Nos diferentes tempos de imersão em solução estes revestimentos apresentam o comportamento físico representado por um circuito elétrico equivalente (CEE) mostrado na Figura 43A, indicando que não foi alcançada a etapa de ativação da interface (Figura 43B), mas estagnou na etapa de penetração da solução eletrolítica.

O eletrólito penetrou nos poros dos revestimentos, porém as resistências do eletrólito no interior dos poros atribuída ao parâmetro  $R_c$  foram altas, garantindo a proteção anticorrosiva do substrato durante a imersão em solução salina. Nos testes de umidade também foi verificado estes resultados na presença do PREFER no RP onde as proteções contra corrosão foram mantidas até 1200 h com até 7% de corrosão vermelha. O RP sem presença de aditivo apresentou em 312 h até 60% de corrosão vermelha. Nesta situação, o ferro é oxidado e o oxigênio reduzido na presença de umidade do ambiente para formar  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e, após,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Esses produtos iniciais de corrosão são posteriormente transformados em ferrugem formados por  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (VERMA; EBENSO; QURAIISHI, 2017a; YAMASHITA et al., 2005).

Para certificar se o aumento da proteção anticorrosiva estava associado a fatores relacionados às dimensões do PREFER, e não aos compostos presentes na ZEO, foram realizados ensaios de corrosão com RP com os compostos SDA, CTAB e PREFER esfoliado (PREITQ-6).

O SDA foi utilizado para a síntese do PREFER como direcionador de estrutura e o CTAB como agente dispersante em RP. Esses agentes foram inseridos sozinhos no RP para analisar o efeito de inibição da corrosão. Esses ensaios foram importantes de serem realizados porque devem descartar a possibilidade desses compostos atuarem como inibidores de corrosão no interior do RP. Consequentemente, o aumento da proteção anticorrosiva do RP pode estar associado apenas à presença da zeólita, e não à liberação SDA e CTAB da zeólita e/ou RP durante os ensaios de corrosão.

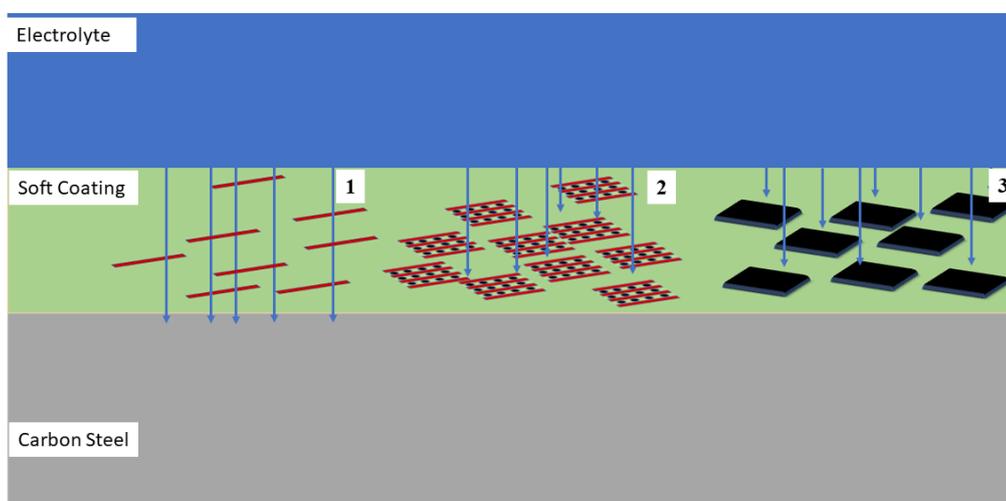
Outro teste importante foi analisar o efeito do PREITQ-6 na RP. O PREITQ-6 é obtido a partir da delaminação da zeólita PREFER. Este processo de delaminação produz camadas ferrieríticas desordenadas com  $\sim 0,9$  nm de espessura. (DÍAZ; CORMA, 2014b; RAMOS; PIETRE; PASTORE, 2013a) Portanto, esta zeólita não possui a estrutura bidimensional do material precursor. Desta forma, é possível analisar o fator dimensional da zeólita na proteção anticorrosiva (Figura 13).

Os RPs contendo SDA, CTAB e PREITQ-6 apresentaram corrosão ativa. A presença dos agentes corrosivos água, oxigênio e cloreto danificaram o substrato metálico abaixo do protetivo. Consequentemente, estes agentes produziram possivelmente corrosão local por transporte dentro do revestimento, atingindo a superfície do metal, tornando-se eletroquimicamente ativos e deteriorando a adesão e a natureza protetora do filme. (LI et al., 2014)

A corrosão ativa nas amostras revestidas com RP contendo estes aditivos indica que os compostos constituintes do PREFER não influenciam no aumento da proteção anticorrosiva do aço.

Finalmente, os resultados de EIS, de névoa salina e do ensaio de exposição à atmosfera úmida saturada indicaram que o aumento da proteção contra corrosão pode estar associado à estrutura de nanofolhas PREFER e G que obstrui a penetração do eletrólito pelos poros dos RPs à base de óleo (Figura 46).

Figura 46 - Representação esquemática dos diferentes RPs em aço carbono imersos em solução salina



1) RP\_PREITQ-6; 2) RP\_PREFER\_CTAB; 3) RP\_G.

Fonte: (Autoria própria, 2023)

## 6 CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos estabelecidos neste trabalho, e baseado nos resultados encontrados, foi possível avaliar que a aplicação do óleo protetivo é eficaz na proteção contra a corrosão de aço carbono. Os testes eletroquímicos e análises de superfície mostraram que o óleo protetivo forma uma camada protetora estável e aderente na superfície do aço carbono, impedindo a corrosão. Os resultados do estudo indicaram que a adição de nanomateriais ao óleo protetivo pode melhorar ainda mais sua eficácia na proteção contra a corrosão. O óleo protetivo com zeólita PREFER funcionalizada com CTAB (RP\_PREFER\_CTAB) apresentou o melhor desempenho, com um aumento significativo da impedância de baixa frequência (cerca de quarenta vezes maior do que os protetivos temporários com outros aditivos). Os resultados dos ensaios realizados mostraram que a presença de PREFER e grafeno (G) nos revestimentos (RP) proporcionam alta proteção anticorrosiva do aço carbono. Essa proteção é atribuída à estrutura bidimensional de nanofolhas do PREFER e G, que obstrui a penetração do eletrólito pelos poros do protetivo temporário (RP).

Quanto aos testes de EIS, de névoa salina e de exposição à atmosfera úmida saturada, estes mostraram que os revestimentos contendo PREFER e G apresentaram um comportamento físico representado por um circuito elétrico equivalente (CEE) com uma resistência à corrosão ( $R_c$ ) elevada, indicando que a penetração do eletrólito pelos poros do RP foi dificultada. Contudo, para os testes de corrosão com RP contendo os compostos SDA, CTAB e PREITQ-6 mostraram que esses compostos não influenciam na proteção anticorrosiva do aço. Isso indica que a estrutura bidimensional do PREFER e do G é o principal fator responsável pela alta proteção anticorrosiva desses revestimentos. Os resultados deste estudo sugerem que os revestimentos de RP contendo zeólita PREFER funcionalizada com CTAB e grafeno (G) são uma alternativa promissora para a proteção anticorrosiva do aço carbono em ambientes agressivos.

Para futuras pesquisas, sugere-se a realização de estudos com diferentes tipos de nanomateriais, bem como com diferentes concentrações de nanomateriais no óleo protetivo. Também seria interessante avaliar o desempenho do óleo protetivo em diferentes ambientes corrosivos para aplicação industrial.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 5915. **Chapas e bobinas de aço laminadas a frio**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2013.

ABNT NBR 17088. **Corrosão por exposição à névoa salina — Métodos de ensaio**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2023.

AGOSTINHO, S. M. L.; JAIMES, R. F. V. V.; BARBOSA, L. G. N. O que se pode aprender a partir de medidas de potencial de circuito aberto? **INTERCORR**, p. 1–12, 24 maio 2010.

AL-JANABI, A. S. et al. Effect of CTAB surfactant on the stability and thermal conductivity of mono and hybrid systems of graphene and FMWCNT nanolubricant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 648, p. 129275, set. 2022.

ALRASHED, M. M.; SOUCEK, M. D.; JANA, S. C. Role of graphene oxide and functionalized graphene oxide in protective hybrid coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 134, p. 197–208, set. 2019.

AL-SAADY, S. et al. Hexagonal Boron Nitride Impregnated Silane Composite Coating for Corrosion Resistance of Magnesium Alloys for Temporary Bioimplant Applications. **Metals**, v. 7, n. 12, p. 518, 23 nov. 2017.

ANGHINETTI, I. C. B. **Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias**. Belo Horizonte: UFMG, 2012.

ARCELORMITTAL. **Nossos produtos**. Disponível em: <catalogo-acos-planos.pdf (arcelormittal.com)>. Acesso em: 11 dez. 2023.

ASSIS, S. L. DE. **Estudo Comparativo de Ensaio Acelerados para Simulação da Corrosão Atmosférica**. São Paulo: [s.n.].

ASTM B117. **American Society for Testing and Materials**. American Society for Testing and Materials, 2019.

ASTM D2247. **Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100% Relative Humidity**. American Society for Testing and Materials, 2020.

ASTM D7334. **Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement**. American Society for Testing and Materials, 2022.

CAFÉ, Y. H. P. et al. Desempenho de esquemas de pintura em câmara de condensação de umidade, em comparação a condições de imersão e de atmosfera úmida. **INTERCORR 2014**, p. 1–12, maio 2014.

CALABRESE, L.; PROVERBIO, E. A Brief Overview on the Anticorrosion Performances of Sol-Gel Zeolite Coatings. **Coatings**, v. 9, n. 6, p. 409, 24 jun. 2019.

ÇETINKAYA, B. W. et al. Impact of alkaline and acid treatment on the surface chemistry of a hot-dip galvanized Zn–Al–Mg coating. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 16445–16458, nov. 2020.

CHICA, A. et al. Changing the hydroisomerization to hydrocracking ratio of long chain alkanes by varying the level of delamination in zeolitic (ITQ-6) materials. **Catalysis Today**, v. 147, n. 3–4, p. 179–185, out. 2009.

CHOUHAN, A.; MUNGSE, H. P.; KHATRI, O. P. Surface chemistry of graphene and graphene oxide: A versatile route for their dispersion and tribological applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 102215, set. 2020.

COUTINHO, L. DE S.; PALMEIRA, A. A. Construção de uma máquina de névoa salina atendendo aos requisitos mínimos contidos nas normas ISO 9227 E ASTM B-117. Em: **As Engenharias frente a Sociedade, a Economia e o Meio Ambiente 3**. [s.l.] Atena Editora, 2019. p. 100–110.

DAI, H. et al. Enhanced Selectivity and Stability of Finned Ferrierite Catalysts in Butene Isomerization. **Angewandte Chemie**, v. 134, n. 8, 14 fev. 2022.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970–979, dez. 2004.

DE OLIVEIRA, D. F. et al. Synthesis of zeolites with different chemical and textural properties for metal ions removal from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 12, p. 3441–3451, 13 dez. 2017a.

DE OLIVEIRA, D. F. et al. Synthesis of zeolites with different chemical and textural properties for metal ions removal from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 12, p. 3441–3451, 13 dez. 2017b.

DE PIETRE, M. K. et al. [V,Al]-ITQ-6: Novel porous material and the effect of delamination conditions on V sites and their distribution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, n. 1–3, p. 108–117, nov. 2011a.

DE PIETRE, M. K. et al. [V,Al]-ITQ-6: Novel porous material and the effect of delamination conditions on V sites and their distribution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, n. 1–3, p. 108–117, nov. 2011b.

DE PIETRE, M. K.; FREITAS, J. C. C. Fundamental studies on zeolite–adsorbate interactions: designing a better aluminosilicate adsorbent for pollutants’ removal. **Environmental Earth Sciences**, v. 81, n. 1, p. 17, 18 jan. 2022.

DIAS, S. A. S. et al. Sol–gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. **Corrosion Science**, v. 62, p. 153–162, set. 2012.

DÍAZ, B. et al. The corrosion protection afforded by a commercial rust converter doped with graphene oxide. **Electrochimica Acta**, v. 342, p. 136096, maio 2020a.

DÍAZ, B. et al. The corrosion protection afforded by a commercial rust converter doped with graphene oxide. **Electrochimica Acta**, v. 342, p. 136096, maio 2020b.

DÍAZ, U.; CORMA, A. Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 27, p. 10292, 2014a.

DÍAZ, U.; CORMA, A. Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 27, p. 10292, 2014b.

DÍAZ, U.; CORMA, A. Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 27, p. 10292, 2014c.

DIN 4768 E. **Determination Of Values Of Surface Roughness Parameters R[A], R[Z], R[Max] Using Electrical Contact (Stylus) Instruments - Concepts And Measuring Conditions**. Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN)Berlin, 1990.

DORNBUSCH, M. **Corrosion analysis**. [s.l: s.n.].

DUAN, Y. et al. Systematic evaluation of petroleum sulfonate: polarity separation and the relationship between its structure and oil recovery properties. **RSC Advances**, v. 8, n. 59, p. 33872–33881, 2018.

EQUILAM. **Salt spray**. Disponível em: <<https://equilam.com.br/equipamentos/salt-spray/>>. Acesso em: 9 nov. 2023.

FREITAS, J. M. DE. **Ensaio Acelerado de Corrosão**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul., , 2011.

GAO, X. et al. Two-dimensional nanosheets functionalized water-borne polyurethane nanocomposites with improved mechanical and anti-corrosion properties. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 50, n. 12, p. 1358–1366, 1 dez. 2020a.

GAO, X. et al. Two-dimensional nanosheets functionalized water-borne polyurethane nanocomposites with improved mechanical and anti-corrosion properties. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 50, n. 12, p. 1358–1366, 1 dez. 2020b.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3<sup>a</sup> ed. [s.l.: s.n.]. v. 1

GHANBARZADEH, A.; AKBARINEZHAD, E. Sulfonation of base oils as corrosion inhibitor for temporary protection of steel in atmospheric environment. **Progress in Organic Coatings**, v. 56, n. 1, p. 39–45, maio 2006a.

GHANBARZADEH, A.; AKBARINEZHAD, E. Sulfonation of base oils as corrosion inhibitor for temporary protection of steel in atmospheric environment. **Progress in Organic Coatings**, v. 56, n. 1, p. 39–45, maio 2006b.

GOMES, M. V. **Avaliação Eletroquímica de Resistência à Corrosão Uniforme Do Aço ABNT 1020 Recoberto Com Níquel Fósforo**. Belo Horizonte: CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS, 2016.

GRUNDMEIER, G.; SCHMIDT, W.; STRATMANN, M. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2515–2533, maio 2000.

HARB, S. V. et al. A Comparative Study on Graphene Oxide and Carbon Nanotube Reinforcement of PMMA-Siloxane-Silica Anticorrosive Coatings. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 25, p. 16339–16350, 29 jun. 2016.

HU, J. M.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Determination of water uptake and diffusion of Cl<sup>-</sup> ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, n. 4, p. 273–279, jun. 2003.

HUANG, H. et al. Two-Dimensional Nanomaterials for Anticorrosive Polymeric Coatings: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 35, p. 15424–15446, 2 set. 2020.

INDUFIX, P. E P. **O Que é Teste Salt Spray?**

INSTRUSUL. **Rugosímetro: Como funciona.**

LAUDACESCU, E. et al. Effect of the surface roughness on the corrosion behavior of s235j2g3 carbon steel. **Journal of the Balkan Tribological Association**, p. 1–10, 2016.

LI, X. M. et al. Analysis of Soft Coating Corrosion Performance on Carbon Steel Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **CORROSION**, v. 70, n. 6, p. 615–626, jun. 2014.

LIMA, D. B. DE. **Lima, D. B. (2012). Variações do Grafeno: uma Abordagem Ab-initio de Novas Estruturas Bidimensionais.** Tese de Doutorado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012.

LVOVICH, V. F. **Impedance Spectroscopy.** [s.l.] Wiley, 2012.

MA, X. et al. Characterization of petroleum sulfonate synthesized via gas-phase SO<sub>3</sub> sulfonation in rotating packed bed and its application in enhanced oil recovery. **Chemical Engineering Science**, v. 230, p. 116216, fev. 2021.

MAGNAN, M. DE C. **Pintura na proteção anticorrosiva.** Trabalho de Conclusão de Curso, TCC, apresentado ao Curso de Graduação em Tecnologia em Construção Naval—Rio de Janeiro: CENTRO UNIVERSITÁRIO ESTADUAL DA ZONA OESTE, 2011.

MALLETTE, A. J.; SEO, S.; RIMER, J. D. Synthesis strategies and design principles for nanosized and hierarchical zeolites. **Nature Synthesis**, v. 1, n. 7, p. 521–534, 27 jun. 2022.

MUNGSE, H. P.; KUMAR, N.; KHATRI, O. P. Synthesis, dispersion and lubrication potential of basal plane functionalized alkylated graphene nanosheets. **RSC Advances**, v. 5, n. 32, p. 25565–25571, 2015.

NUNES, L. P.; LOBO, A. **PINTURA INDUSTRIAL NA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA.** 3. ed. [s.l.: s.n.]. v. 1

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy.** 1. ed. [s.l.: s.n.]. v. 1

QUAKER, C. **Metal Protection.**

RAMOS, F. S. O.; PIETRE, M. K. DE; PASTORE, H. O. Lamellar zeolites: an oxymoron? **RSC Adv.**, v. 3, n. 7, p. 2084–2111, 2013a.

RAMOS, F. S. O.; PIETRE, M. K. DE; PASTORE, H. O. Lamellar zeolites: an oxymoron? **RSC Adv.**, v. 3, n. 7, p. 2084–2111, 2013b.

RIBEIRO, H. **Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas: preparação, estudo da estrutura e propriedades físico-químicas.** Tese de Doutorado—Belo Horizonte: [s.n.].

RIBEIRO, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy: a tool on the electrochemical investigations. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, p. 1626–1641, 2020.

ROTH, W. J. et al. Exfoliated Ferrierite-Related Unilamellar Nanosheets in Solution and Their Use for Preparation of Mixed Zeolite Hierarchical Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 143, n. 29, p. 11052–11062, 28 jul. 2021.

SAJI, V. S. Temporary rust preventives—A retrospective. **Progress in Organic Coatings**, v. 140, p. 105511, mar. 2020a.

SAJI, V. S. Temporary rust preventives—A retrospective. **Progress in Organic Coatings**, v. 140, p. 105511, mar. 2020b.

SANTOS, W. I. A. DOS. **Caracterização da resistência à corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos à cromatização, com e sem revestimento orgânico**. São Paulo: [s.n.].

SCHIAVETTO, M. G. **Desenvolvimento de revestimentos híbridos do sistema siloxano-PMMA com aplicações anticorrosivas**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2009.

SCHULMAN, E.; WU, W.; LIU, D. Two-Dimensional Zeolite Materials: Structural and Acidity Properties. **Materials**, v. 13, n. 8, p. 1822, 12 abr. 2020.

SILVA, M. DO N. **Grafeno como nanoaditivo em compósitos para proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2018.

SZAUER, T.; KLENOWICZ, Z.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Inhibition by Oleates of Various Amines in Temporary Protective Coatings on Mild Steel Part 1 — Electrochemical and Electrical Investigations. **CORROSION**, v. 36, n. 8, p. 400–404, ago. 1980.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**, v. 23, n. 10, p. 771–779, set. 2010.

TAIT, S. W. **An Introduction To Electrochemical Corrosion Testing For Practicing Engineers Scientists**. Racine, Wisconsin: [s.n.].

TANG, Z. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 23, n. 4, p. 100759, ago. 2019a.

TANG, Z. A review of corrosion inhibitors for rust preventative fluids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 23, n. 4, p. 100759, ago. 2019b.

TORK, L. **Névoa Salina (Salt Spray)**.

TRIDAPALLI, C. W. **Estudo comparativo de metodologias de ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço inox AISI 430 e AISI 304**. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

UEMOTO, K. L.; AGOPYAN, V.; IKEMATSU, P. **As tintas imobiliárias e o impacto ambiental - Parte II. Pnuma/Antac**, 2004.

VENTURA, S.; CARNEIRO, N.; SOUTO, A. P. Acabamento de têxteis multifuncionais com nanocompósitos poliméricos. **Nova Têxtil**, p. 1–13, 2011.

VERMA, C.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 927–942, dez. 2017a.

VERMA, C.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 927–942, dez. 2017b.

VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; HUSSAIN, C. M. Greenly synthesized zeolites as sustainable materials for corrosion protection: Design, technology and application. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 314, p. 102868, abr. 2023a.

VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; HUSSAIN, C. M. Greenly synthesized zeolites as sustainable materials for corrosion protection: Design, technology and application. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 314, p. 102868, abr. 2023b.

WANG, N. et al. Effect of nano-sized mesoporous silica MCM-41 and MMT on corrosion properties of epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 386–391, dez. 2012a.

WANG, N. et al. Effect of nano-sized mesoporous silica MCM-41 and MMT on corrosion properties of epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 386–391, dez. 2012b.

WANG, S.-S.; FRANKEL, G. S. Fundamental Study of Corrosion Preventive Compounds: Part I—Formulation and Characterization. **Corrosion**, v. 74, n. 4, p. 444–456, 1 abr. 2018.

WANG, S.-S.; FRANKEL, G. S. Fundamental study of corrosion-preventive compounds: part III—soft films. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 55, n. 6, p. 497–505, 17 ago. 2020a.

WANG, S.-S.; FRANKEL, G. S. Fundamental study of corrosion-preventive compounds: part III—soft films. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 55, n. 6, p. 497–505, 17 ago. 2020b.

WANG, S.-S.; FRANKEL, G. S. Fundamental study of corrosion-preventive compounds: part III—soft films. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 55, n. 6, p. 497–505, 17 ago. 2020c.

WANG, X. et al. Graphene Reinforced Composites as Protective Coatings for Oil and Gas Pipelines. **Nanomaterials**, v. 8, n. 12, p. 1005, 4 dez. 2018.

WANG, Y. et al. Corrosion protection of epoxy coatings containing ZSM-5 zeolites on Mg–Li alloys. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 7, p. 1222–1229, 2 jul. 2019a.

WANG, Y. et al. Corrosion protection of epoxy coatings containing ZSM-5 zeolites on Mg–Li alloys. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 7, p. 1222–1229, 2 jul. 2019b.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1. ed. São Paulo: [s.n.]. v. 1

YAMASHITA, M. et al. In situ observation of initial rust formation process on carbon steel under Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl solution films with wet/dry cycles using synchrotron radiation X-rays. **Corrosion Science**, v. 47, n. 10, p. 2492–2498, out. 2005.

YU, J. et al. Anti-corrosion mechanism of 2D nanosheet materials in waterborne epoxy coatings. **Surface Topography: Metrology and Properties**, v. 6, n. 3, p. 034019, 13 ago. 2018a.

YU, J. et al. Anti-corrosion mechanism of 2D nanosheet materials in waterborne epoxy coatings. **Surface Topography: Metrology and Properties**, v. 6, n. 3, p. 034019, 13 ago. 2018b.

YU, Z. et al. Preparation of graphene oxide modified by titanium dioxide to enhance the anti-corrosion performance of epoxy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 276, p. 471–478, ago. 2015.

ZHONG, Q.; ROHWERDER, M.; ZHANG, Z. Study of lubricants and their effect on the anti-corrosion performance as temporarily protective oil coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 185, n. 2–3, p. 234–239, jul. 2004.

ZUKAL, A. et al. Functionalization of Delaminated Zeolite ITQ-6 for the Adsorption of Carbon Dioxide. **Langmuir**, v. 25, n. 17, p. 10314–10321, 1 set. 2009.