



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GUTO GUIDO SILVA

Síntese de óxido de grafeno para aplicação em revestimentos
anticorrosivos

Natal-RN
2022

GUTO GUIDO SILVA

Síntese de óxido de grafeno para aplicação em revestimentos
anticorrosivos

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia de
Materiais, do Centro de Tecnologia da
Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Carolina Burgos
Costa.

Natal-RN

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Guto Guido.

Síntese de óxido de grafeno para aplicação em revestimentos anticorrosivos / Guto Guido Silva. - 2022.

42 f.: il.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2022.

Orientador: Prof. Dra. Maria Carolina Burgos Costa.

1. Engenharia de materiais - Monografia. 2. Óxido de grafeno - Monografia. 3. Corrosão - Monografia. 4. Revestimentos compósitos - Monografia. I. Costa, Maria Carolina Burgos. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

Elaborado por MARJORIE ROSIELLE SILVA DO AMARAL - CRB-15/353

FOLHA DE APROVAÇÃO

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Monografia do (a) discente _____, realizada em ____ . ____ . ____ .

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Maria Carolina Burgos Costa do Nascimento - Orientadora
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)

Dra. Ana Paula Pereira Fulco - Avaliadora 1

MEMBRO EXTERNO

Dra. Allana Azevedo do Nascimento - Avaliadora 2

MEMBRO EXTERNO

RESUMO

O grafeno é um material 2D, ou bidimensional, que apresenta propriedades que variam de acordo com os grupos ligados a ele, com o tamanho de suas camadas, podendo apresentar-se como condutor ou semicondutor, tais como o grafeno puro e o óxido de grafeno reduzido (rGO), ou até como isolante, no caso do óxido de grafeno (GO). Com essa vasta gama de propriedades, uma das aplicações estudada é o efeito de sua adição em revestimentos anticorrosivos, onde o sistema mais comum é formado por epóxi contendo partículas de grafeno, GO, ou rGO, onde o mecanismo principal de proteção fornecido pela adição do grafeno é o mecanismo de barreira física, dificultando a passagem de oxigênio e íons até a superfície do metal que está sendo revestido. Desta forma, este trabalho teve como objetivo principal realizar a síntese de GO através do método de Tour e estudar os efeitos da adição GO em revestimentos de epóxi produzidos por gotejamento para substratos de aço 1020. Referente aos resultados da síntese, a análise estrutural por difração de raios-X (DRX), a análise qualitativa por espectroscopia Raman, e a análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostraram, respectivamente, que foi possível gerar a estrutura do GO e que o grau de oxidação e a morfologia do GO obtido foram adequados. Referente aos revestimentos compósitos de GO/epóxi, a análise visual mostrou os efeitos da concentração de GO no revestimento, e o formato e homogeneidade desses revestimentos, enquanto o MEV dos revestimentos mostrou as espessuras em conjunto também com a homogeneidade dos revestimentos. Os resultados da análise visual mostraram que o espalhamento auxiliado por rolo de pintura fez com que os revestimentos perdessem homogeneidade enquanto o gotejamento direto dos revestimentos apresentou formato de calota esférica (espessura diferente entre a borda e o centro), com bastante homogeneidade, contudo o aumento da concentração de GO gerou aglomeração, enquanto o MEV mostrou que a adição de GO permitiu recobrimentos mais finos, e quanto menor a concentração adicionada, menor a redução de espessura contudo maior efeito da retração da resina epóxi nas bordas das amostras.

Palavras-chave: Síntese, Óxido de grafeno, Corrosão, Revestimentos compósitos.

ABSTRACT

Graphene is a 2D (two-dimensional) material, which presents properties that vary according to the groups attached to it, with the size of its layers, and can be presented as a conductor or semiconductor, such as pure graphene and graphene oxide reduced (rGO), or even as an insulator, in the case of graphene oxide (GO). With this wide range of properties, one of the applications studied is the effect of its addition in anticorrosive coatings, where the most common system is formed by epoxy containing particles of graphene, GO, or rGO, where the main protection mechanism is provided by the addition of Graphene is the physical barrier mechanism, making it difficult for oxygen and ions to pass through to the surface of the metal being coated. Thus, this work had as main objective to carry out the synthesis of GO through the Tour method and to study the effects of adding GO in epoxy coatings produced by dripping for 1020 steel substrates. Regarding the results of the synthesis, the structural analysis by diffraction X-ray (DRX), qualitative analysis by Raman spectroscopy, and morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM), showed, respectively, that it was possible to generate the GO structure and that the degree of oxidation and the morphology of the GO obtained were adequate. Concerning the composite GO/epoxy coatings, the visual analysis showed the effects of the concentration of GO in the coating, and the format and homogeneity of these coatings, while the SEM of the coatings showed the thicknesses together with the homogeneity of the coatings. The results of the visual analysis showed that the spreading aided by a paint roller caused the coatings to lose homogeneity, while the direct dripping of the coatings presented a spherical cap shape (different thickness between the edge and the center), with great homogeneity, however the increase of the GO concentration generated agglomeration, while the SEM showed that the addition of GO allowed thinner coatings, and the lower the added concentration, the smaller the reduction in thickness, however the greater the effect of the epoxy resin retraction on the edges of the samples.

Keywords: Syntheses, Graphene Oxide, Corrosion, Composite coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração esquemática da trajetória de difusão de uma molécula de oxigênio através de um revestimento de polímero-grafeno, quando nanoplaquetas de grafeno estão (a) dispersas aleatoriamente com aglomeração e (b) bem dispersas com estrutura empilhada horizontalmente (traduzido e adaptado).....	12
Figura 2 – Figura esquemática do (a) espaçamento grafítico e (b) da distância C-C com a estrutura hexagonal.....	14
Figura 3 – Fluxograma esquemático geral das formas e alguns tipos de síntese de grafeno e seus derivados. (traduzido).....	16
Figura 4 – Análise de DRX do GO produzido.....	25
Figura 5 – Análise de espectroscopia Raman do GO produzido.....	26
Figura 6 – (a) Visão em escala maior dos flocos de GO (aumento de 150x), (b) e (c) aumento da área demarcada em vermelho na parte (a) em 500x e 1000x, respectivamente.....	27
Figura 7 – Imagens de MEV do recobrimento de epóxi com (a) a espessura das bordas e (b) a espessura máxima no centro da amostra.....	28
Figura 8 – Imagens de MEV do recobrimento normal de 0,1GO/epóxi com (a) a espessura das bordas, (b) a espessura máxima no centro da amostra, a (c e d) retração das bordas e (e) aspecto contínuo do revestimento.....	29
Figura 9 – Imagens de MEV do recobrimento auxiliado por rolo de 0,1GO/epóxi com aspecto de descontinuidade (a) no centro e (b) nas bordas, e as (c e d) espessuras desregulares do revestimento.....	30
Figura 10 – Imagens de MEV do recobrimento normal de 0,3GO/epóxi (x) e ,5GO/epóxi (x'), mostrando (a e a') as espessuras próximas das bordas, (b e b') a espessuras máximas no centro das amostras, e a retração das bordas (c e c') longe do furo e (d e d') perto do furo.....	32
Figura 11 – Imagens de MEV do recobrimento auxiliado por rolo de 0,3GO/epóxi (x) e 0,3GO/epóxi (x'), com (a e a') espessuras desregulares do revestimento, aspecto de descontinuidade (b e b') no centro e (c e c') nas bordas.....	33
Figura 12 – Fotos do recobrimento de apenas de epóxi pós cura. (a) vista superior, (b) vista lateral e (c) vista mais próxima da borda.....	34

Figura 13 – Fotos dos recobrimentos pós curva, espalhados normalmente (x) e com auxílio do rolo de pintura (x'). (a) e (a') 0,1GO/epóxi. (b) e (b') 0,3GO/epóxi. (c) e (c') 0,5GO/epóxi.....35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Society for Testing and Materials

DRX – Difração de raios-X

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

GO – Óxido de grafeno

HCl – Ácido clorídrico

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

ISO – International Organization for Standardization

KMnO₄ – Permanganato de potássio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

OCP – Potencial de circuito aberto

Pt – Platina

rGO – Óxido de grafeno reduzido

wt. % – Porcentagem em massa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivos específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Grafeno e subprodutos.....	14
3.1.1 Métodos de síntese	15
3.1.2 Aplicação em revestimentos anticorrosivos.....	18
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.1 Síntese de GO.....	21
4.2 Preparação do revestimento epóxi/GO	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1 Caracterização do GO.....	25
5.1.1 DRX.....	25
5.1.2 Espectroscopia Raman	25
5.1.3 MEV.....	26
5.2 Caracterização e teste do recobrimento compósito	27
5.2.1 MEV.....	27
6 CONCLUSÃO.....	36
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	37
REFERÊNCIAS.....	38

1 INTRODUÇÃO

O grafeno é um dos alótropos do carbono, e um dos materiais mais estudados da atualidade devido suas propriedades diversificadas, o que possibilita sua aplicação em várias áreas [1]. Sua estrutura é formada por uma malha 2D de carbonos hibridizados sp^2 , ligados de maneira tal que formam um plano contendo hexágonos ligados entre suas arestas. Assim, o grafeno é atualmente um dos materiais mais atrativos em várias aplicações, desde eletrônicos e biosensores, a materiais de reforço e camadas protetivas contra corrosão.

Existem diversos métodos de síntese de grafeno [1-12]: esfoliação química e física, oxidação e redução química, deposição direta ou indireta, dentre outros. Cada tipo de síntese apresenta um rendimento e da origem a diferentes tipos de grafeno, com as mais diversas características estruturais, tamanhos e presença de defeitos, sendo assim possível alterar suas propriedades. No geral, os métodos de deposição produzem quantidades menores, porém tendem a formar maiores camadas contínuas e em menor número. Já os métodos de esfoliação e oxidação/redução produzem maiores quantidades, porém associadas, geralmente, a maior quantidade de camadas e menores camadas contínuas, podendo conter mais defeitos.

Uma das aplicações que apresenta grande crescimento de estudos nos últimos anos é a proteção contra corrosão usando o grafeno e seus derivados [13-42], através do mecanismo de barreira física, como mostrado na Figura 1, que demonstra a metodologia de proteção por revestimento nanocompósito, considerada a metodologia com maior potencial de expansão para a indústria. O grafeno, e derivados de grafeno, com grande área de superfície estão recebendo cada vez mais atenção, como bons aditivos em revestimentos anticorrosivos devido à sua excelente hidrofobicidade, resistência química, estabilidade e alta resistência mecânica. Já o óxido de grafeno (GO), por outro lado, apresenta alta dispersibilidade em água devido à sua natureza hidrofílica, atribuída à presença de grupos funcionais contendo oxigênio. Além disso, a presença de grupos funcionais na superfície do GO facilita a funcionalização química, o que melhora a dispersibilidade e o desempenho de inibição de corrosão [17, 22, 31, 35, 36, 37, 40 e 41].

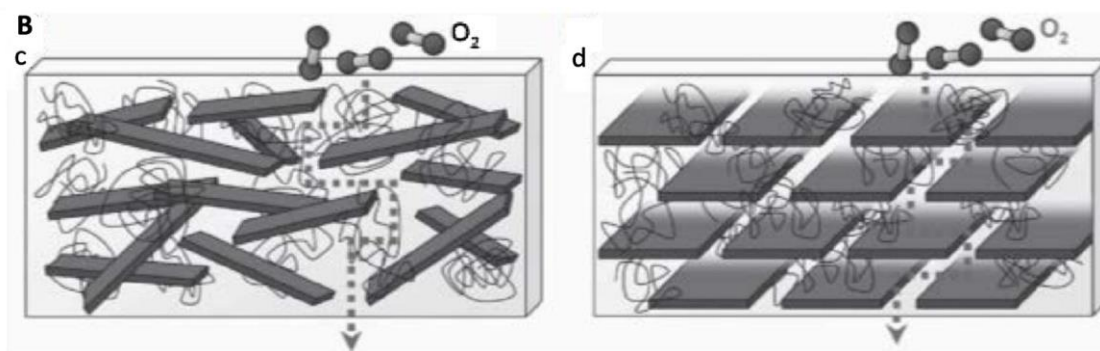


Figura 1. Ilustração esquemática da trajetória de difusão de uma molécula de oxigênio através de um revestimento de polímero-grafeno, quando nanoplaquetas de grafeno estão (a) dispersas aleatoriamente com aglomeração e (b) bem dispersas com estrutura empilhada horizontalmente (traduzido e adaptado) [15,16].

O método de síntese escolhido neste trabalho para obtenção de GO foi um método de esfoliação química, sendo esse especificamente o método de Tour [8, 9] modificado, onde o material precursor se trata de grafite. O método consiste em funcionalizar o grafite introduzindo grupos funcionais oxigenados entre as cadeias do plano basal do material através da utilização de ácidos e agentes oxidantes. A introdução desses grupos funcionais gera uma distorção na estrutura do grafite, aumentando a distância entre as camadas de grafeno que formam o grafite, sendo possível, devido a esse afastamento, separar essas camadas de grafeno funcionalizado, que é o GO, através de métodos simples como agitação mecânica ou sonicação, sendo a agitação mecânica a metodologia usada nesse trabalho.

Para realizar o estudo de proteção a corrosão usando o GO, a estratégia usada foi a de recobrimento nanocompósito de GO e epóxi, onde o epóxi é um dos materiais de matriz mais usados em revestimentos nanocompósitos anticorrosivos (16, 23, 29, 30, 35 - 42). O material a ser protegido foi um aço baixo carbono, o aço 1020, pois o aço baixo carbono é um dos mais usados no ramo industrial, e por si só, não apresenta nenhuma camada de proteção a corrosão, diferentemente de um aço inox por exemplo, onde o cromo na composição, gera uma camada fina aderente de óxido de cromo, que protege o material da corrosão.

2 OBJETIVOS

Com o objetivo de estudar os efeitos do GO em revestimentos anticorrosivos, primeiramente, foi feita a síntese do GO através do método de Tour modificado, depois, o material foi caracterizado pelas técnicas de difração de raio-X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O objetivo final do trabalho foi a produção de um revestimento compósito anticorrosivo à base de epóxi, contendo partículas de GO. Para tal, corpos de prova padrão de aço 1020 foram revestidos com o compósito epóxi/GO, com diferentes concentrações de GO. A dispersão do GO na matriz polimérica foi analisada através de análise visual, e a espessura e continuidade dos revestimentos foi analisada através de MEV, visando avaliar as melhores condições para produção dos revestimentos nos corpos de prova.

2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar o GO produzido;
- Produzir os recobrimentos compósitos de epóxi/GO nas amostras de aço 1020;
- Avaliar o desempenho protetivo dos recobrimentos;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Grafeno e subprodutos

O grafeno é um alótropo bidimensional (2D) do carbono formado por uma estrutura de carbonos sp^2 hibridizados ligados num padrão hexagonal, com uma espessura de apenas um átomo, contudo, o grafeno também pode apresentar diferentes quantidades de camadas, como camada simples, dupla ou tripla camada, e camadas entre cinco e trinta são chamados grafeno multicamadas. A quantidade de camadas altera as propriedades do grafeno, alterando, no geral, as aplicações de cada tipo de grafeno [1, 9-12]

No grafeno a ligação carbono-carbono (C-C) tem tamanho de 0,142 nm e a distância entre as camadas é de 0,33 nm, contudo em sua forma de óxido a distancias entre as camadas é maior, sendo entre 0,625 nm [9] e 0,735 nm [12]. Em caso de redução do GO se transformando em rGO a distância entre as camadas retorna a uma distância próxima ao normal [1, 9-12].

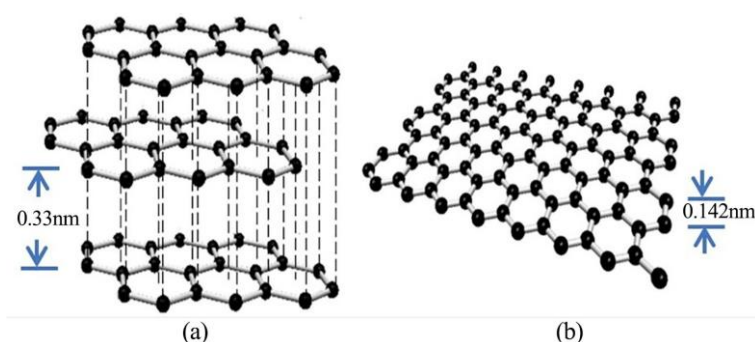


Figura 2. Figura esquemática do (a) espaçamento gráfitico e (b) da distância C-C com a estrutura hexagonal [12].

O grafeno apresenta propriedades excepcionais que variam de acordo com suas características, como número de camadas, continuidade, presença de defeitos estruturais, grupos funcionais ligados ao grafeno, e essas características são geradas de acordo com a síntese utilizada, onde cada tipo de síntese acarreta diferentes características. Contudo, no geral, o grafeno apresenta altíssima área superficial teórica ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alta mobilidade eletrônica intrínseca ($200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), altíssimo modulo de elasticidade ($\sim 1,0 \text{ TPa}$), excelente condutividade térmica ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), e alta transmitância ótica ($\sim 97,7\%$). Outra característica elétrica interessante é que o grafeno pode se apresentar como condutor ou semicondutor de bandgap zero (não existe espaçamento entre a banda de valência e a banda de

condução, enquanto que nos materiais condutores essas zonas se sobrepõem), esse bandgap pode ser controlado com base em alterações físico-químicas na sua estrutura, ou seja, funcionalizações ou dopagens [1, 9-12].

Com relação as interações químicas, o grafeno, em sua estrutura de camada simples, apresenta uma morfologia e geometria plana com uma natureza aromática forte, devido a sua estrutura de carbonos sp^2 hibridizados, e por isso, tem preferência a interagir com pequenas moléculas aromáticas. Essa característica de interação e atração aromática é um pouco menor no rGO, devido a presença de alguns carbonos sp^3 , e passa a ser ainda menor no GO, que apresenta uma maior quantidade de regiões sp^3 e grupos oxigenados ligados a elas [17]. Outro fator importante para o grafeno e seus derivados é a hidrofobia desses materiais, onde o grafeno e rGO são hidrofóbicos devido a suas estruturas e baixa ou inexistência presença de grupos funcionais ou oxigenados ligados a eles, enquanto o GO apresenta característica hidrofílica, justamente devido aos grupos oxigenados ligados a ele [17]. Essa presença de grupos carboxílicos e grupos hidroxilas ligados ao GO, e em menor quantidade no rGO, facilitam as interações iônicas e ou interações através de pontes de hidrogênio com moléculas orgânicas [17], onde o GO apresenta maior interação com essas moléculas do que o rGO.

3.1.1 Métodos de síntese

O tipo (estrutura), qualidade, tamanho e característica química desejadas no grafeno são produtos diretos da escolha dos tipos de síntese e os parâmetros que controlam as diferentes sínteses e processo de modificação, ou seja, quem determina o tipo do produto e as possíveis aplicações do grafeno e seus derivados é o método de síntese escolhido inicialmente e subsequentes processos de modificação químico-estrutural, como tratamentos por micro-ondas, por plasma, e tratamentos de funcionalização [1, 10, 12].

Existem diversos tipos de síntese aplicados hoje em dia [1-12], e adaptações e melhorias continuam a serem feitas nos diversos tipos de síntese empregados [2, 3, 5, 7], além de diferentes tipos de tratamentos e processo de modificação químico-estruturais [6, 23, 38]. A Figura 3 mostra, de maneira geral e esquemática, os processos e tipos de síntese para obtenção de grafeno.

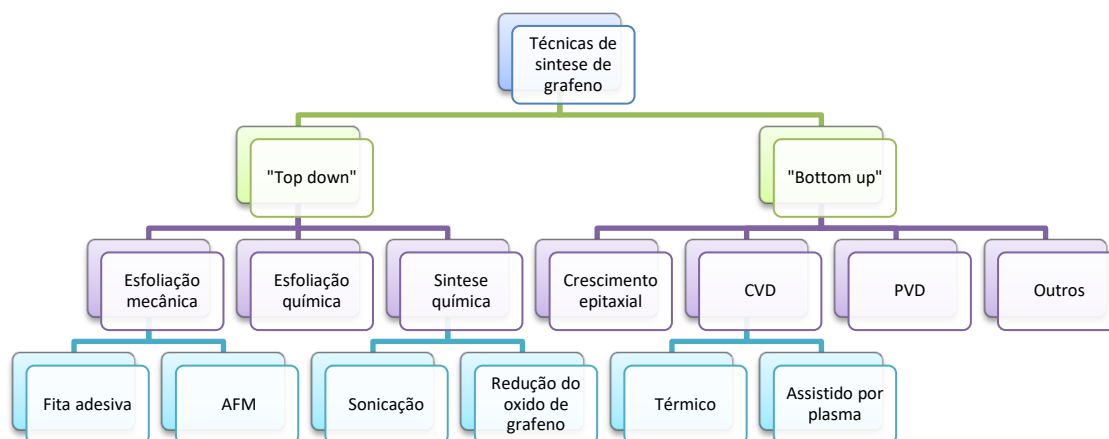


Figura 3. Fluxograma esquemático geral das formas e alguns tipos de síntese de grafeno e seus derivados (traduzido) [12].

No geral as sínteses estão divididas em dois tipos de processos: “top down”, ou “de cima para baixo”; e “bottom up”, ou “de baixo para cima”.

Os processos “top down” são todos os processos que partem de um alótropo do carbono ou de uma estrutura já formada, como diferentes tipos de grafite, ou até mesmo nanotubos de carbono (CNT), e separam ou quebram essas estruturas através de processos mecânicos, químicos e/ou elétricos, até que o grafeno ou óxido de grafeno sejam produzidos. Exemplos clássicos do processo “top down” são os processos de esfoliação mecânica, como a fita adesiva que foi o processo usado na descoberta e prova científica da existência do grafeno pelos dois pesquisadores, Andre Geim e Konstantin Novoselov, em 2004, e os processos de síntese química, como a oxidação e esfoliação química do grafite para gerar óxido de grafeno (GO) [8, 9, 10, 12] e a redução desse óxido para gerar o óxido reduzido de grafeno (rGO) [10].

Já os processos “bottom up” são processos em que o objetivo é “construir” o grafeno através de reações físico-químicas ou crescimento da estrutura sob um substrato. Um exemplo desse processo é o processo de deposição física de vapor (PVD), onde ocorre uma deposição lenta de uma fina camada atômica de carbono amorfo sobre um determinado substrato, e através de um subsequente tratamento por irradiação de micro-ondas, de plasma, ou tratamento térmico, forma-se o grafeno sobre o substrato usado. E o mais conhecido método para obtenção de grafeno, é o processo de deposição química de vapor (CVD), onde um gás rico em carbono (metano por exemplo, como precursor mais usado) é injetado numa câmara, reagindo com a superfície de um substrato (tipicamente cobre), o qual se quebra, formando

carbono, entra na superfície do cobre devido a energia empregada no processo. Contudo, como a concentração limite de carbono no cobre é muito baixa, esse carbono é expulso para a superfície do cobre e se estrutura em uma fina e contínua camada de grafeno [1, 12].

O tipo de grafeno, tamanho, continuidade e, conseqüentemente, a aplicação desse material são fatores diretamente influenciados pelo tipo de síntese usado. Os processos “bottom up” são processos que se concentram na formação de longos filmes contínuos de grafeno com poucas camadas, como camada simples, dupla, tripla ou poucas camadas (5 à 10 normalmente) [1,12], que apresentam ótima qualidade, contudo, esses processos apresentam baixíssima produtividade e alto custo [1,12]. Além disso, devido ao tipo específico de longas camadas contínuas de grafeno, suas aplicações são limitadas principalmente a formação de nano filmes contínuos para as indústrias eletrônicas, em aplicações como sensores, biossensores e processadores.

Já os processos “top down” são os processos que produzem grafeno em larga escala, ou seja, maior rendimento de produto produzido. Através das sínteses químicas, esses processos introduzem os produtos derivados do grafeno, que são o GO e o rGO, que adicionam características químicas interessantes ao grafeno e facilitam processos de funcionalização e dopagem do grafeno. Todas essas características estendem grandemente a área de aplicação, geralmente dentro do domínio de nanocompósitos, para melhorar ou modificar propriedades mecânicas, térmicas, e elétricas dos compósitos, abrindo o leque para aplicações em revestimentos anticorrosivos [13-42]. Contudo, justamente devido a introdução de grupos funcionais ao grafeno e aos severos processos de esfoliação e separação presentes nas sínteses desse grupo, o produto obtido geralmente apresenta uma maior quantidade de defeitos e descontinuidades em sua estrutura. Além disso, os processos “top down” geralmente produzem apenas grafeno do tipo multicamadas, e o tamanho das camadas, assim como o número de camadas é extremamente dependente da qualidade dos precursores usados (o tipo de grafite, e presença de defeitos e contaminantes).

O revestimento compósito produzido neste trabalho usa o GO como nanomaterial de reforço, e para tal, o processo de síntese usado nesse trabalho é o método de síntese de Tour [8, 9], que é uma síntese química, logo um processo “top down”.

O método de Tour é um aprimoramento de um dos processos de síntese química clássicos para obtenção de GO e rGO, que é o método de Hummer [9], que dentre os métodos clássicos é considerado o método mais rápido, seguro e eficiente para a síntese de GO [12]. O método de Tour usa uma quantidade maior de KMnO_4 , e exclui o uso de NaNO_3 , e usa uma mistura de ácidos $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ de 9:1 [9]. Comparado ao método de Hummer, o método aprimorado de Tour apresenta maior eficiência de oxidação e produção de GO mais hidrofílico e de melhor qualidade [9].

Todos os métodos de síntese química consistem na oxidação do grafite através de ácidos fortes (misturados ou não) e oxidantes, como ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico, ácido fosfórico, e permanganato de potássio, onde o grau de oxidação depende diretamente da estequiometria dos reagentes, das condições de síntese (pressão, temperatura, entre outros), do tipo do grafite (grafite pirolítico altamente orientado-HOPG, grafite puro, etc) e da qualidade do grafite (presença de impurezas e defeitos).

3.1.2 Aplicação em revestimentos anticorrosivos

De acordo com a NACE International, em seu relatório internacional do projeto IMPACT de 2016 [44], a corrosão e suas consequências são um desafio global que apresentam um imenso impacto na economia mundial, onde os custos globais associados à corrosão são estimados a 2,5 trilhões de dólares (equivalente a 3,4% do PIB global de 2013). Estima-se também que utilizando as práticas de controle de corrosão já disponíveis no mercado, é possível gerar uma economia entre 15 e 35% dos custos totais associados a corrosão, ou seja, entre 375 e 875 bilhões de dólares anualmente [44]. Por isso, estratégias e metodologias de proteção e inibição à corrosão são continuamente estudadas.

Entre as diversas metodologias de proteção à corrosão utilizadas, os revestimentos anticorrosivos e os inibidores de corrosão são os mais populares e mais estudados [13-42]. Vários compostos inorgânicos e orgânicos, polímeros e nanomateriais têm sido estudados e utilizados para produzir revestimentos capazes e eficientes contra corrosão, e o grafeno e seus derivados, como o GO e o rGO, possuem propriedades diferenciadas, como estabilidade química e térmica, e

natureza impermeável, que tornam esses nanomateriais ótimos candidatos como materiais de barreira para aplicação em revestimentos anticorrosivos [13-42].

O grafeno, o GO ou rGO podem atuar como nano reforços melhorando o mecanismo de barreira física, dificultando que os agentes corrosivos cheguem até a amostra que está sendo protegida [13-42]. A vantagem dos revestimentos compósitos está no fato de que essa é uma solução robusta, versátil e que apresenta um potencial de escalar para nível industrial a um preço relativamente mais acessível que outras estratégias, contudo, também apresenta grandes desafios, uma vez que a dispersão, concentração e potencial orientação do nano reforço dentro da matriz do revestimento alteram de maneira drástica a efetividade do mecanismo de barreira [17].

Focando na aplicação do GO em revestimentos compósitos, Jiang et al, 2019 estudaram os efeitos do GO, em diferentes proporções de tamanho, no comportamento anticorrosivo de recobrimentos compósitos a base de epóxi em substratos de aço [37]. Nesse estudo, eles foram capazes de: produzir GO em três proporções de tamanho controlando os parâmetros de síntese do método modificado de Hummer; e misturar os diferentes GOs com resina epóxi numa porcentagem em massa à 0,1% com dispersão adequada. Por meio de testes de EIE, mostrou-se que os revestimentos compósitos de epóxi/GO apresentaram melhor resistência a corrosão se comparado ao revestimento puro de epóxi, devido a melhora das propriedades de barreira, e mostraram também que o revestimento compósito contendo o GO com maior proporção de tamanho mostrou melhor desempenho [17].

Pourhashem et al, 2017, decidiram estudar os efeitos que a funcionalização do GO apresenta no desempenho da proteção a corrosão em revestimentos compósitos [38]. Eles estudaram como o GO e o GO funcionalizado com amino-silanos em diferentes concentrações (variando entre 0,05; 0,1; 0,3 e 0,5% em massa de resina epóxi) influenciam na propriedade anticorrosiva do nanocompósito. Os resultados desse trabalho mostram que a funcionalização foi capaz de melhorar a compatibilidade, a interação interfacial, a adesão ao substrato de aço e a resistência a corrosão comparado aos revestimentos de GO/epóxi e apenas epóxi. Além disso, mostraram que a concentração otimizada de GO era de 0,1% em massa, tanto para o GO normal quanto para o GO funcionalizado [38].

Em ambos os trabalhos [37,38] o método principal de análise da performance protetiva do revestimento nanocompósito foi a análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Além da técnica de EIE os trabalhos também traçam

curvas de polarização potenciodinâmica, que dão as informações importantes do potencial e corrente de corrosão.

Com base nisso, o objetivo deste trabalho de conclusão de curso foi analisar os efeitos da adição de GO em diferentes concentrações em revestimentos de epóxi, e comparar com os resultados obtidos na literatura.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese de GO

Os materiais utilizados para a síntese e obtenção do GO foram:

- Grafite em pó puro da Synth;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98% P.A./ACS da NEON;
- Ácido orto-fosfórico (H_3PO_4) 85% P.A. da NEON;
- Ácido clorídrico (HCl) 37% da NEON;
- Permanganato de potássio (KMnO_4) da CHEMCO;
- Peróxido de hidrogênio da Synth;

Os equipamentos utilizados para síntese, secagem e caracterização do GO foram:

- Agitador magnético com aquecimento e sensor da TECNAL, modelo TE-0853/1;
- Termômetro infravermelho da Benetech, modelo GM550;
- Centrífuga da Eppendorf, modelo Centrifuge 5804;
- Estufa de ar circulante da MMM Medcenter Einrichtungen GmbH, modelo Venticell.

A síntese e obtenção do GO trata-se de um processo longo, que se divide em quatro grandes etapas: a primeira consiste na oxidação das bordas do grafite, que facilita a penetração dos ácidos nas camadas de grafite, gerando uma distorção na rede e separando as cadeias, formando GO; a segunda, tem a função de eliminar o excesso de permanganato de potássio, evitando que a oxidação continue e possa acabar destruindo a estrutura de grafeno do GO, e evitar a formação de dióxido de manganês (MnO_2); a terceira visa evitar a formação de impurezas, e possibilita a remoção de íons metálicos (SO_4^{2-}); e, por fim, a última etapa busca reduzir o pH através da lavagem por centrifugação e secagem da solução final para obtenção do GO.

As duas etapas de eliminação de impurezas são de extrema importância, pois alteram as propriedades do GO.

O detalhamento da metodologia de cada uma dessas etapas está descrito a seguir:

Primeira etapa - Oxidação e separação das lamelas de grafite

1. Em um béquer adiciona-se 192,6 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), acompanhado de 21,4 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4). Em seguida, o béquer é colocado em um recipiente com gelo para não haver risco de explosão quando o agente oxidante (permanganato de potássio) for adicionado, e então é deixado sob agitação durante alguns minutos (item 1);
2. Posteriormente, mistura-se 1,2 g de pó de grafite na solução do item 1, e deixa-se em agitação durante 30 minutos para homogeneizar a solução;
3. Após homogeneização do grafite na solução, é adicionado lentamente 8,6 g de permanganato de potássio (KMnO_4) na solução;
4. A solução é então aquecida a 40 °C e mantida em agitação por 6 horas;
5. Para finalizar a reação, 500 ml de água deionizada é adicionada lentamente.

Segunda etapa - Eliminando impurezas (lavagem com peróxido de hidrogênio)

1. Adiciona-se 30 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na solução e agita-se durante 1 hora. O H_2O_2 consumirá o permanganato de potássio residual, evitando a formação de impurezas.

Terceira etapa - Eliminando impurezas (lavagem com ácido clorídrico (HCl))

1. 400 ml de HCl 37% é adicionado, e deixado em agitação por 1 hora e 30 minutos. Esse processo tem o objetivo de aumentar a pureza do material final;
2. Em seguida, a solução é deixada para decantar durante pelo menos 12 horas, onde o produto decantado é o GO, enquanto a maior parte das impurezas fica dissolvida e dissociada na solução ácida;

Quarta etapa - Redução do pH e secagem

Essa etapa consiste em descartar o sobrenadante ácido com as impurezas e separa o material decantado para neutralização do pH, que inicialmente apresenta pH igual a 2. Para tal, o produto decantado é lavado através de centrifugação com água deionizada, onde o GO é misturado com água deionizada e colocado para centrifugar à 10000 RPM durante cerca de 10 minutos. Após esse tempo, o sobrenadante é descartado e é adicionada novamente água deionizada. Esse ciclo se repete até que

o pH fique próximo de 7. Para finalizar, o GO é seco em estufa de ar circulante durante 48 horas a 80 °C.

Após a obtenção do GO, o material foi analisado por três métodos: DRX, MEV e espectroscopia Raman. O DRX para análise estrutural, através do método de Rietveld, o MEV como análise morfológica, e a espectroscopia Raman como análise qualitativa do GO, identificando as proporções de carbono sp^3 e sp^2 , por meio do cálculo do I_D/I_G .

4.2 Preparação do revestimento epóxi/GO

Os materiais utilizados para a produção do revestimento epóxi/GO foram:

- GO produzido em laboratório;
- Sistema epóxi e endurecedor slow HEX135 da e-composites;
- Álcool etílico absoluto 99,5% P.A. da Neon;
- Aço baixo carbono 1020;
- Sequência de lixas d'água de 100 à 1200 *mesh*;

Os equipamentos utilizados para a produção do revestimento epóxi/GO foram:

- Agitador magnético com aquecimento e sensor da TECNAL, modelo TE-0853/1;
- Banheira ultrassônica da LimpSonic, modelo LS-3D-S-X 40 kHz/70W;
- Pipeta de plástico;
- Rolo de espuma para pintura TIGRE, referência 1341.

A preparação do revestimento compósito de epóxi/GO trata-se de um processo que apresenta três etapas principais.

A primeira etapa é a preparação superficial do substrato, onde a superfície que será revestida das amostras padrão de ensaio EIE (amostras cilíndricas de 1,0 cm² de área circular e altura de 0,5 a 1,0 cm) foram preparadas através de lixamento até a lixa 1200 *mesh* para que a superfície ainda apresentasse uma rugosidade necessária para uma boa aderência do revestimento.

A segunda etapa consiste na preparação do compósito, onde inicialmente é feita a mistura e a dispersão do GO no endurecedor através de uma dissolução em etanol (solvente) em banho ultrassônico, com o objetivo reduzir a aglomeração do GO

na resina. A quantidade de álcool usada é de 1 ml para 1 g de endurecedor usado na mistura. Inicialmente, mistura-se o GO com o etanol e deixa sobre banho ultrassônico durante 10 minutos, para ajudar na dispersão. Em seguida, o endurecedor é adicionado e deixado por mais 5 minutos em banho ultrassônico. Por fim, o solvente é retirado através de agitação a temperatura de 70 °C e, após o endurecedor contendo o GO resfriar até a temperatura ambiente, a resina epóxi é adicionada e misturada lentamente para minimizar a existência de bolhas. Nessa etapa são produzidos compósitos em três concentrações: 0,1; 0,3 e 0,5 % em massa de GO [37,38].

Na terceira etapa é realizada a deposição do revestimento compósito epóxi/GO através do método de gotejamento, onde o compósito misturado é gotejado através de uma pipeta de plástico na superfície esférica de 1,0 cm² das amostras. Dois métodos de espalhamento das gotas foram testados, o método normal, que consiste em girar a amostra com uma certa inclinação para que o revestimento compósito recubra uniformemente toda a superfície, e o segundo método foi auxiliado por um rolo de espuma para pintura, onde após gotejar o revestimento na superfície, o rolo é passado com o objetivo de recobrir e espalhar o revestimento sobre toda a superfície. O sistema é então deixado curar durante 24 horas à temperatura ambiente. O número de gotas para o recobrimento foi cinco para a amostra apenas com epoxi, e três gotas para as amostras contendo epóxi e GO, e esta quantidade foi definida empiricamente, sendo o mínimo suficiente para recobrir completamente a superfície de trabalho. A redução no número de gotas ocorreu pelo fato que, comparativamente a resina pura, as resinas contendo GO apresentaram uma viscosidade menor após misturadas com o endurecedor. A dispersão, espessura e continuidade do revestimento compósito foi analisado via MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do GO

5.1.1 DRX

Os resultados das análises de DRX (Figura 4), indicaram a formação de GO, caracterizada pelo pico característico na faixa de 10° , sendo esse resultado compatível com os encontrados na literatura [5, 17, 22, 27, 29-34]. Os resultados mostraram ainda uma faixa amorfa extensa após o pico característico, além de alguns picos levemente acentuados por volta dos 60° e 80° , que estão relacionados com o material do porta amostras.

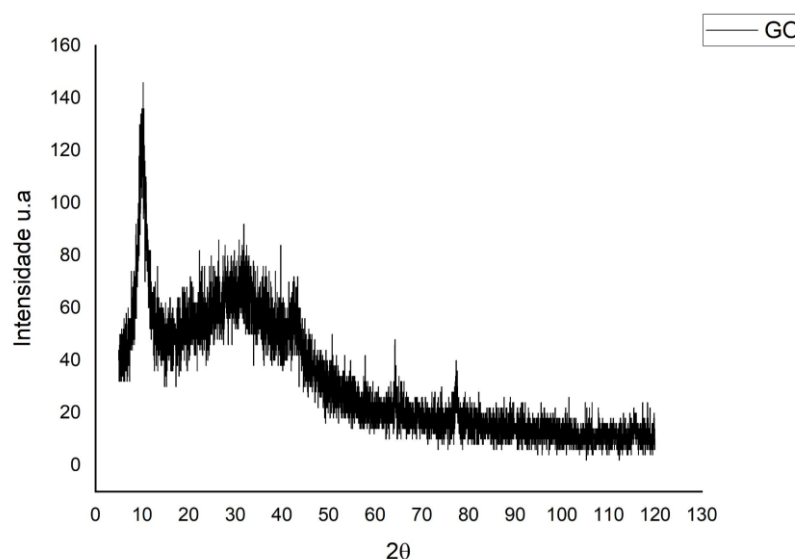


Figura 4. Análise de DRX do GO produzido.

5.1.2 Espectroscopia Raman

Em relação aos resultados da espectroscopia Raman, tanto o comportamento da curva, demonstrado na Figura 5, como o valor do I_D/I_G de 0,985 foram bastante consistentes com a literatura [5, 14, 16, 17, 19, 26, 27, 29, 34]. O cálculo da razão I_D/I_G é feito por meio da divisão dos valores da intensidade máxima dos picos, e para o GO os valores de I_D/I_G variam entre 0,87, até 1,11, e esses valores indicam que as quantidades de carbonos sp^3 (I_D) e sp^2 (I_G) são quase as mesmas, ou seja, alta presença de grupos oxigênio sem destruir a estrutura base de grafeno.

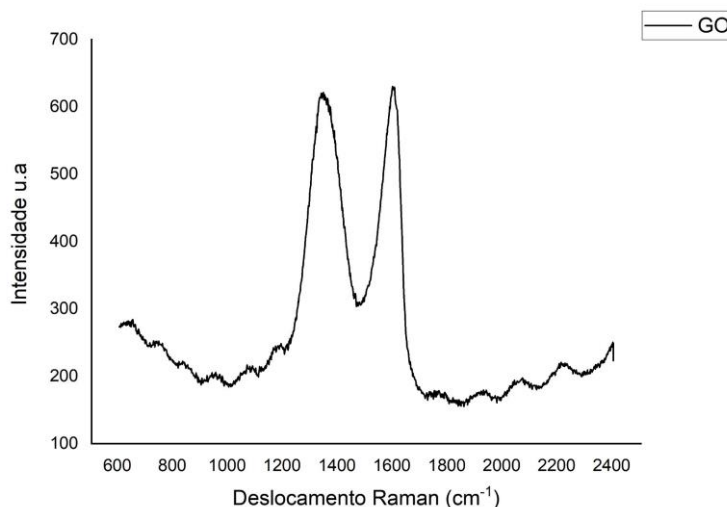


Figura 5. Análise de espectroscopia Raman do GO produzido.

5.1.3 MEV

Na Figura 6(a) é possível perceber que o GO se encontra ainda um pouco aglomerado em forma de flocos, porém, utilizando-se um maior aumento da área demarcada em vermelho, como mostrado nas Figuras 6(b) e 6(c), é possível perceber as finas lamelas que compõem esses flocos maiores. Assim, pode-se esperar que durante o processo de mistura do GO com o endurecedor por sonicação, ocorreria uma delaminação ainda maior da estrutura observada nas imagens de MEV. Portanto, a morfologia obtida na síntese pelo método de Tour foi a de GO em multicamadas em forma de flocos, sendo esse resultado esperado, uma vez que processos de síntese química e de esfoliação geram a estrutura em multicamadas e em flocos (pó) [8-12].

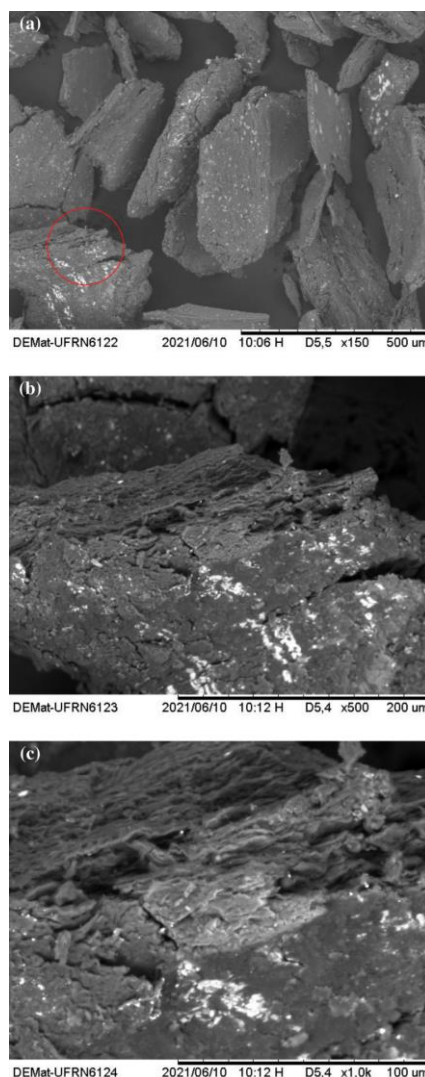


Figura 6. (a) Visão em escala maior dos flocos de GO (aumento de 150x), (b) e (c) aumento da área demarcada em vermelho na parte (a) em 500x e 1000x, respectivamente.

5.2 Caracterização do recobrimento compósito

5.2.1 MEV

Por meio das análises de MEV é possível fazer medidas estimadas da espessura, assim como observar o formato e possíveis falhas no recobrimento, seja, por retração nas bordas, seja por falha na uniformidade do recobrimento na superfície da amostra. As medidas de espessura foram feitas através de uma vista transversal, colando a borda cilíndrica da amostra na fita de carbono, enquanto para analisar as falhas no recobrimento, as amostras foram analisadas sobre uma vista superficial

superior (analisando-se diretamente a área recoberta), colando a base não recoberta na fita de carbono.

A Figura 7 mostra imagens de MEV do revestimento apenas de epóxi, com gotejamento de 5 gotas, podendo-se observar a espessura e o formato do revestimento, que apresenta um perfil similar a uma calota esférica, com uma espessura máxima no centro da peça em torno de 1,08mm, contudo, à medida que se aproxima da borda, a espessura cai drasticamente. Essa grande variação de espessura é um problema, pois áreas com diferentes espessuras apresentaram diferentes potenciais de proteção a corrosão.

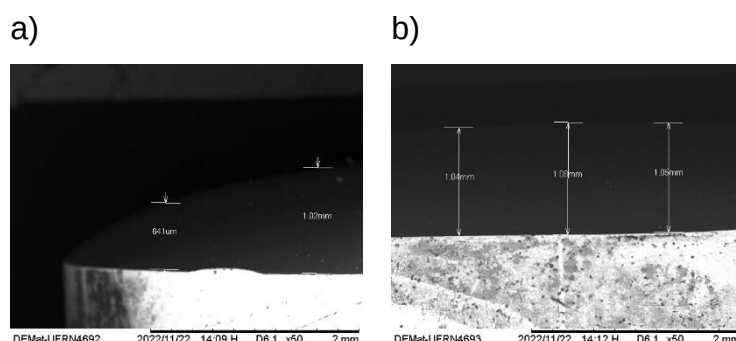


Figura 7. Imagens de MEV do revestimento de epóxi com (a) a espessura das bordas e (b) a espessura máxima no centro da amostra.

A Figura 8 mostra imagens de MEV do revestimento com 0,1% de GO, indicando que houve uma redução de espessura com a redução de gotas e o melhor espalhamento da resina devido a menor viscosidade, mostrando uma espessura máxima em torno de 0,23 mm. Contudo, houve um aumento na retração das bordas das amostras, isso pode ter acontecido, pois como a espessura do revestimento foi menor, a massa acaba sendo mais distribuída na superfície da amostra, o que pode levar a retração volumétrica do epóxi se concentre principalmente na retração da área planar gerando, o que gera o aumento do espaçamento na borda para 0,4 a 0,7 mm.

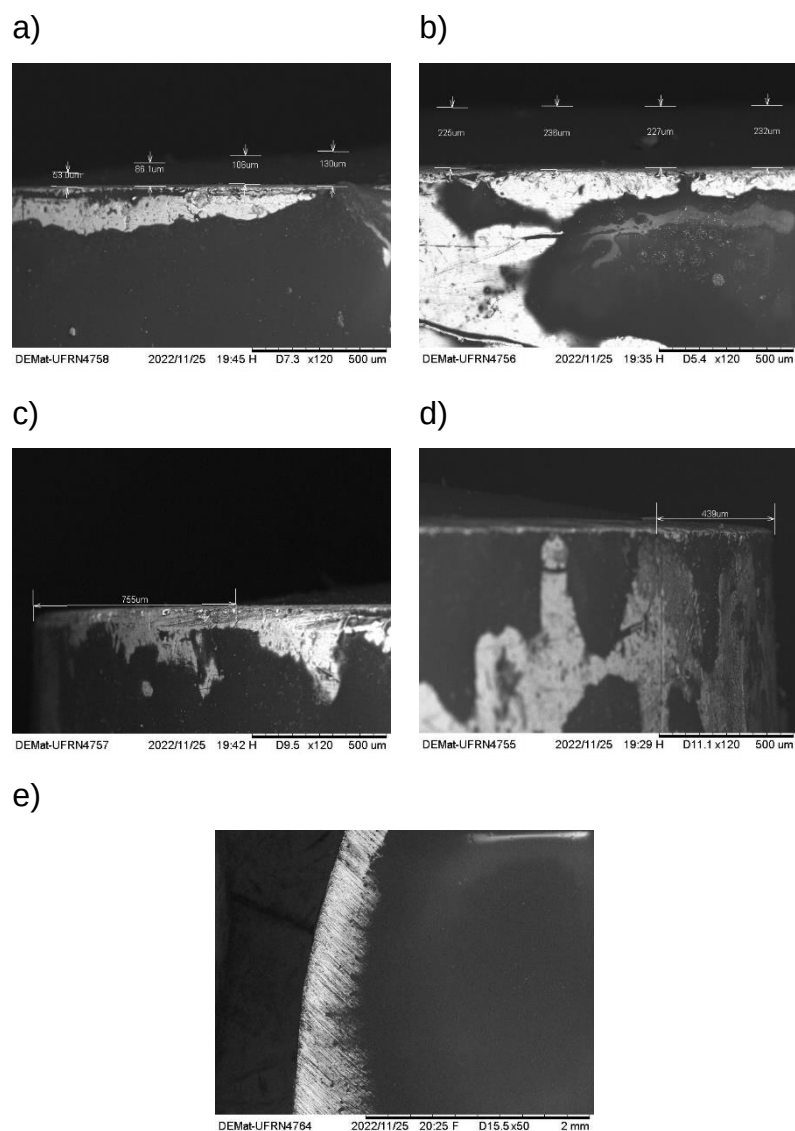


Figura 8. Imagens de MEV do revestimento normal de 0,1GO/epóxi com (a) a espessura das bordas, (b) a espessura máxima no centro da amostra, a (c e d) retração das bordas e (e) aspecto contínuo do revestimento.

Com o objetivo de tentar uniformizar a espessura, tentou-se espalhar o revestimento composto com um rolo de pintura, e apesar do espalhamento com o rolo reduzir a espessura do revestimento, este apresentou muita descontinuidade e heterogeneidade, como pode-se observar nas imagens de MEV dos revestimentos compostos. As imagens da Figura 9 e Figura 11 mostram a espessura desregular e os defeitos gerados no revestimento.

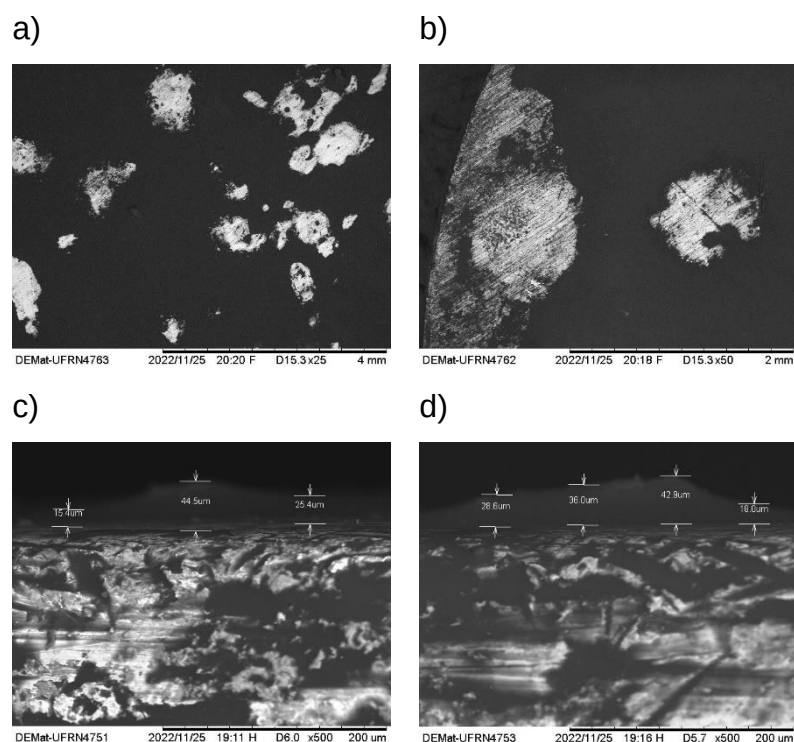


Figura 9. Imagens de MEV do revestimento auxiliado por rolo de 0,1GO/epóxi com aspecto de descontinuidade (a) no centro e (b) nas bordas, e as (c e d) espessuras desregulares do revestimento.

Apesar de mostrar uma redução na espessura máxima para valores de 42,9 a 44,5 μm , como mostrado na Figura 9 (c) e (d), a quantidade de defeitos presentes na superfície das amostras torna o processo de espalhamento auxiliado por rolo de pintura completamente inviável, uma vez que a continuidade do revestimento é o fator necessário para gerar qualquer tipo de proteção. Esse mesmo comportamento de descontinuidade e formato desregular pode ser observado na Figura 11, que mostra as imagens dos revestimentos auxiliados por rolo do revestimento para as amostras 0,3GO/epóxi e 0,5GO/epóxi.

Na Figura 10, é possível perceber que tanto no revestimento a 0,3% de GO (Figura 10 (a), (b) e (c)) quanto no revestimento a 0,5% (Figura 10 (a'), (b') e (c')) de GO, as espessuras de revestimento foram maiores que as observadas no revestimento a 0,1% de GO (Figura 8 (a) e (b)), e longe dos furos presentes nas amostras dos revestimentos a 0,3 e 0,5 % de GO apresentaram menor retração nas bordas, possivelmente devido ao aumento da viscosidade com o aumento da concentração de GO.

Outro ponto importante que mostra o efeito do aumento da viscosidade com o aumento da concentração de GO são os defeitos de descontinuidade do revestimento gerado pelos furos presente nas amostras, tanto no recobrimento à 0,3% de GO quanto no recobrimento a 0,5% de GO.

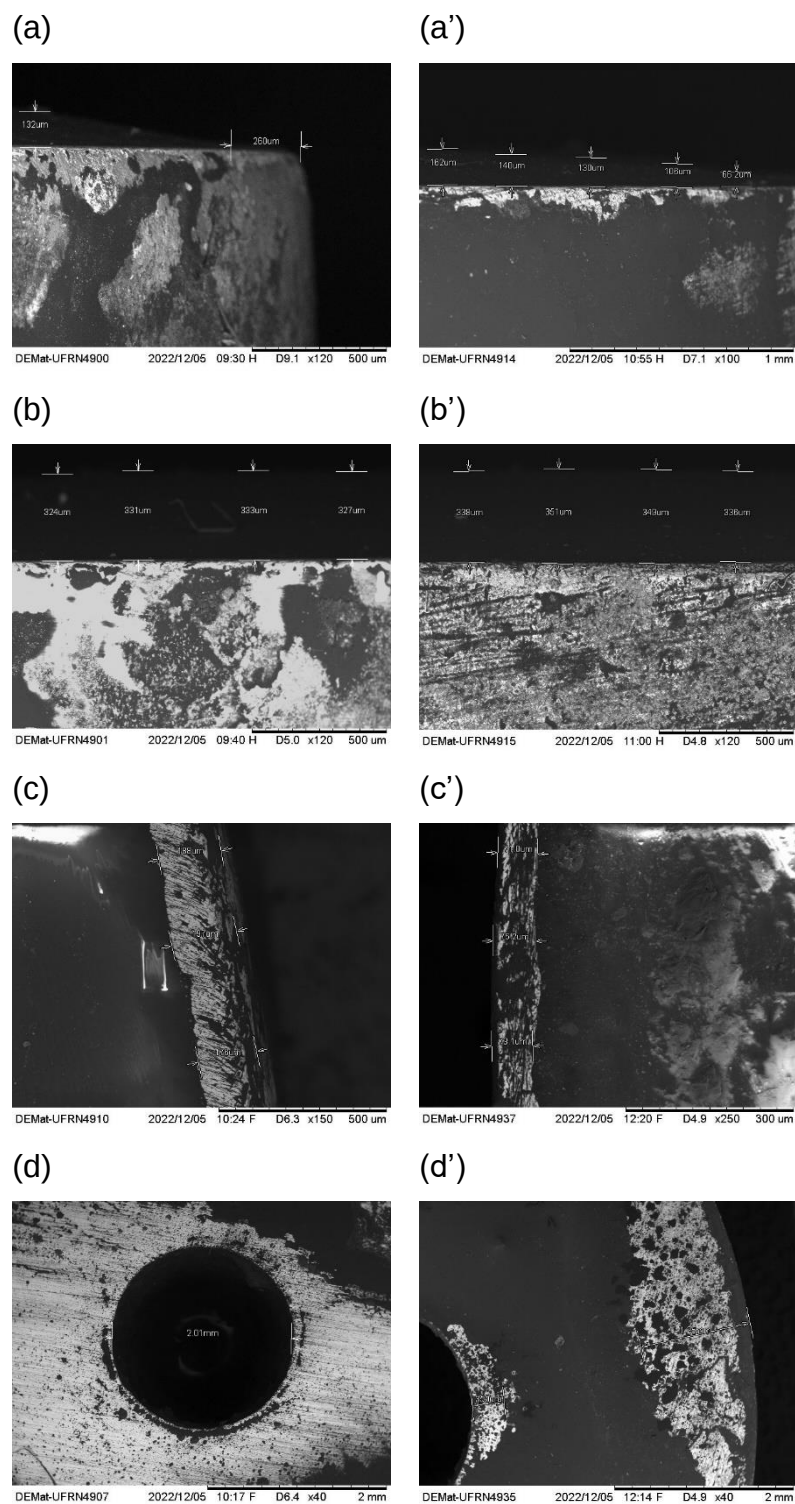


Figura 10. Imagens de MEV do revestimento normal de 0,3GO/epóxi (x) e ,5GO/epóxi (x'), mostrando (a e a') as espessuras próximas das bordas, (b e b') a espessuras máximas no centro das amostras, e a retração das bordas (c e c') longe do furo e (d e d') perto do furo.

Assim como nas imagens de MEV do revestimento auxiliado por rolo do revestimento com 0,1% de GO (Figura 9) as amostras com revestimento a 0,3 e 0,5%

de GO (Figura 11) apresentaram redução na espessura do revestimento, contudo, continuaram com extrema descontinuidade e, adicionado a isso, apresentaram muito mais defeitos devido ao aumento da concentração do GO, que dificultou a dispersão do GO em etanol e, conseqüentemente, na mistura total da resina. Isto pode ser observado mais claramente na imagem de MEV da Figura 10 (c'), que mostra um grande floco de GO impregnado com resina.

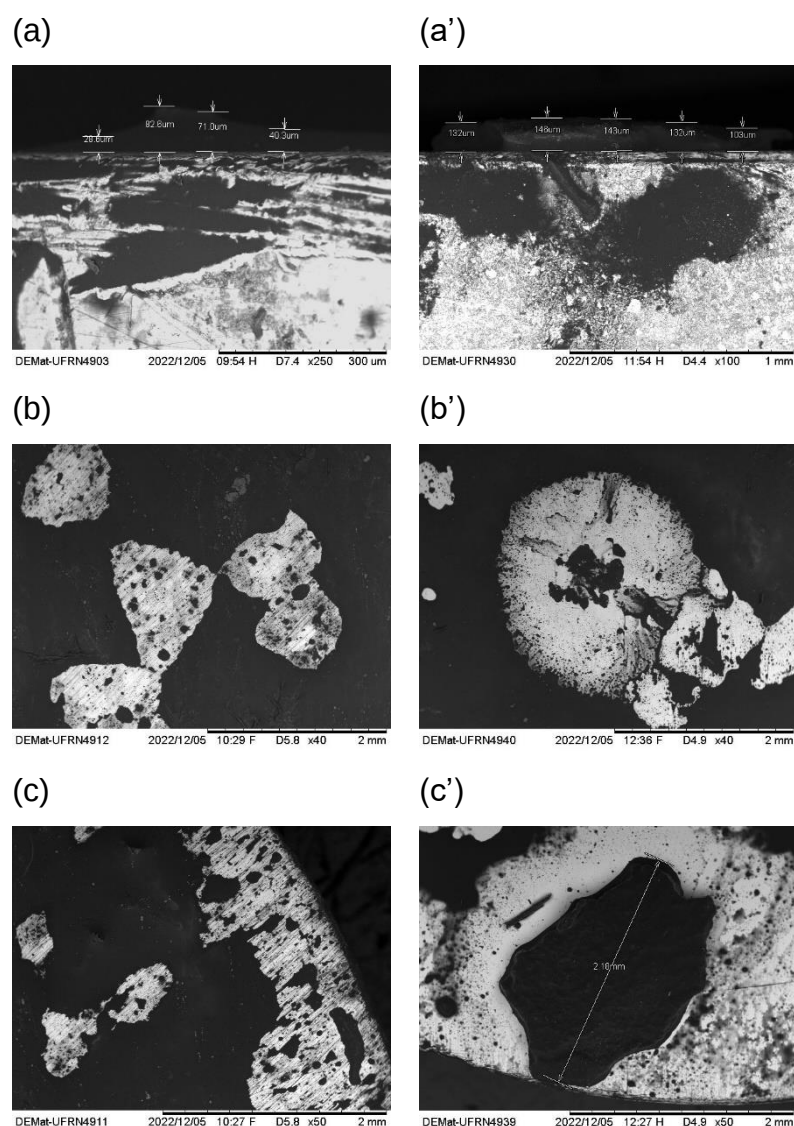


Figura 11. Imagens de MEV do recobrimento auxiliado por rolo de 0,3GO/epóxi (x) e 0,5GO/epóxi (x'), com (a e a') espessuras desregulares do revestimento, aspecto de descontinuidade (b e b') no centro e (c e c') nas bordas.

Nas imagens apresentadas na Figura 8 é possível observar mais problemas de dispersão do GO nos recobrimentos de 0,3 e 0,5% GO. Esses defeitos de

concentração, ou grandes flocos de GO, muitas vezes não podem ser vistos no MEV, pois caso esses defeitos estejam envolvidos por epóxi, eles serão basicamente invisíveis nas imagens de MEV, uma vez que a resina epóxi é uma zona com péssima condutividade elétrica e rica em carbono, logo, a interação com o feixe de elétrons do MEV é baixa e gera basicamente uma zona escura, não permitindo diferenciar o epóxi do GO presente internamente.

5.2.2 Análise visual

Fotos do revestimento apenas de epóxi, com gotejamento de 5 gotas, mostrando o aspecto geral e formato do revestimento, são mostradas na Figura 12.



Figura 12. Fotos do revestimento apenas de epóxi pós cura. (a) vista superior, (b) vista lateral e (c) vista mais próxima da borda.

Após análise do formato de calota, que faz com que não haja uma espessura constante, foi testado o uso de um rolo de pintura para espalhar as gotas de resina nas superfícies das amostras. Os resultados serão mostrados a seguir nos revestimentos compósitos.

As fotos do revestimento compósito 0,1GO/epóxi, 0,3GO/epóxi e 0,5GO/epóxi (Figura 13) com gotejamento de 3 gotas, mostram o aspecto geral e formato do revestimento. O valor de gotas foi reduzido, pois com a introdução do GO à mistura de endurecedor e resina, esta aparentou estar menos viscosa que a mistura de epóxi puro, pode-se perceber ainda que, os revestimentos auxiliados pelo rolo apresentaram muitos defeitos e descontinuidades.

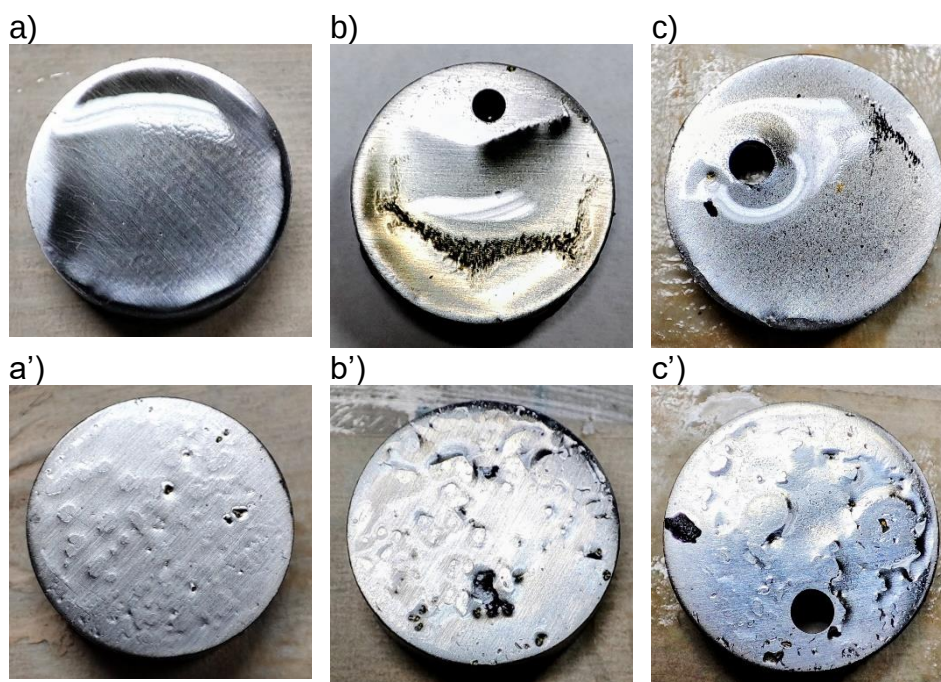


Figura 13. Fotos dos recobrimentos pós cura, espalhados normalmente (x) e com auxílio do rolo de pintura (x'). (a) e (a') 0,1GO/epóxi. (b) e (b') 0,3GO/epóxi. (c) e (c') 0,5GO/epóxi.

Os recobrimentos com 0,3 e 0,5% de GO mostrados na Figura 13 (b') e (c') apresentaram as mesmas características de falha e descontinuidade com o espalhamento da resina através do rolo de pintura, contudo, nesses dois casos houve dois outros problemas extremamente evidentes com a mistura nesse caso: a aglomeração causada pela dificuldade de dispersão do GO na resina. Além disso, os defeitos presentes nas amostras contribuíram para que a resina escoasse para dentro destes defeitos, gerando heterogeneidades no recobrimento.

No geral, observou-se que a viscosidade do epóxi (resina mais endurecedor) reduziu com a introdução do GO, e que quanto maior foi a concentração de GO menor foi a redução de viscosidade comparado ao epóxi puro, contudo, não foi possível identificar a razão pela qual houve essa redução da viscosidade, pois não se sabe se o GO alterou de alguma maneira a interação resina com endurecedor, ou se o solvente (etanol) alterou de alguma maneira o endurecedor, ou se a redução de viscosidade possa ter sido causada por algum resquício de etanol que não foi eliminado na evaporação.

6 CONCLUSÃO

A obtenção do óxido de grafeno foi comprovada por meio do pico característico do GO em torno de 10° nas análises de DRX, e na análise de espectroscopia Raman pelo resultado I_D/I_G de 0,985, enquanto as análises de MEV mostraram a formação de lamelas de GO, com a morfologia de multicamadas.

A quantidade de resina necessária para gerar o recobrimento reduziu com a adição de GO, pois observou-se uma redução da viscosidade da mistura GO/epóxi comparado ao epóxi puro, assim reduzindo a quantidade de gotas necessárias para recobrir a mesma área.

A forma com que o recobrimento foi espalhado pela superfície influencia diretamente na qualidade e no potencial de proteção do revestimento anticorrosivo. O gotejamento direto se mostrou capaz de gerar um recobrimento contínuo, mas com formato similar a uma calota esférica, que faz com que a espessura do recobrimento varie, reduzindo à medida que se aproxima das bordas das amostras recobertas. Já as amostras recobertas com o auxílio do rolo de pintura apresentaram grandes problemas de continuidade, ou seja, várias áreas não recobertas que ficam expostas e propensas a sofrerem corrosão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ficam como sugestões para trabalhos futuros:

- Otimização do processo de recobrimento das amostras, com o objetivo de gerar um revestimento de espessura uniforme, e minimização de defeitos de borda.
- Realizar uma comparação quantitativa da viscosidade da resina epóxi pura com a resina contendo GO para estudar e entender melhor como a adição de GO altera a viscosidade da resina epóxi usada.
- Realização dos testes de proteção a corrosão, como o ensaio de EIE e as curvas de polarização potenciodinâmica para determinar potencial e corrente de corrosão, para determinar qual concentração gera o melhor recobrimento.

REFERÊNCIAS

- [1] Wu, Y., Wang, S., & Komvopoulos, K. (2020). A review of graphene synthesis by indirect and direct deposition methods. **Journal of Materials Research**, 35(1), 76–89. doi:10.1557/jmr.2019.377;
- [2] Luong, D. X., Bets, K. V., Algozeeb, W. A., Stanford, M. G., Kittrell, C., Chen, W., ... Tour, J. M. (2020). Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. **Nature**. doi:10.1038/s41586-020-1938-0;
- [3] Bakunin, E. S., Obratsova, E. Y., & Rukhov, A. V. (2019). Modern Methods for Synthesis of Few-Layer Graphene Structures by Electrochemical Exfoliation of Graphite. *Inorganic Materials: Applied Research*, 10(2), 249–255. doi:10.1134/s2075113319020047;
- [4] Janas, D., & Koziol, K. K. (2014). A review of production methods of carbon nanotube and graphene thin films for electrothermal applications. **Nanoscale**, 6(6), 3037. doi:10.1039/c3nr05636h;
- [5] Zhao, Y., & He, J. (2019). Novel template-assisted microwave conversion of graphene oxide to graphene patterns: A reduction transfer mechanism. **Carbon**, 148, 159–163. doi:10.1016/j.carbon.2019.03.081;
- [6] Singla, R., & Kottantharayil, A. (2019). Stable hydroxyl functionalization and p-type doping of graphene by a non-destructive photo-chemical method. **Carbon**. doi:10.1016/j.carbon.2019.06.021;
- [7] Wang, Y., Qing, F., Jia, Y., Duan, Y., Shen, C., Hou, Y., ... Li, X. (2020). Synthesis of large-area graphene films on rolled-up Cu foils by a “breathing” method. **Chemical Engineering Journal**, 127014. doi:10.1016/j.cej.2020.127014;
- [8] Emiru, T. F., & Ayele, D. W. (2017). Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, 4(1), 74–79. doi:10.1016/j.ejbas.2016.11.002;
- [9] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, 4(8), 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368;
- [10] Sharma, N., Sharma, V., Jain, Y., Kumari, M., Gupta, R., Sharma, S. K., & Sachdev, K. (2017). Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and

- Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application. **Macromolecular Symposia**, 376(1), 1700006. doi:10.1002/masy.201700006;
- [11] Ahmad, H., Fan, M., & Hui, D. (2018). Graphene oxide incorporated functional materials: A review. **Composites Part B: Engineering**, 145, 270–280. doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.006;
- [12] Adetayo, A. and Runsewe, D. (2019) Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. **Open Journal of Composite Materials**, 9, 207-229. <https://doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>;
- [13] Mohammed Ali Al-Sammarraie, A., & Hasan Raheema, M. (2017). Electrodeposited Reduced Graphene Oxide Films on Stainless Steel, Copper, and Aluminum for Corrosion Protection Enhancement. **International Journal of Corrosion**, 2017, 1–8. doi:10.1155/2017/6939354;
- [14] Choudhary, S. K., & Das, S. (2017). Reduced Graphene Oxide: Corrosion Inhibitor for Steel. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 17(3), 2130–2133. doi:10.1166/jnn.2017.12774;
- [15] Jang, H., Kim, J.-H., Kang, H., Bae, D., Chang, H., & Choi, H. (2017). Reduced graphene oxide as a protection layer for Al. **Applied Surface Science**, 407, 1–7. doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.041;
- [16] Wang, M.-H., Li, Q., Li, X., Liu, Y., & Fan, L.-Z. (2018). Effect of oxygen-containing functional groups in epoxy/reduced graphene oxide composite coatings on corrosion protection and antimicrobial properties. **Applied Surface Science**, 448, 351–361. doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.141;
- [17] Chauhan, D. S., Quraishi, M. A., Ansari, K. R., & Saleh, T. A. (2020). Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: Present status and future scenario. **Progress in Organic Coatings**, 147, 105741. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105741;
- [18] Compton, O. C., Kim, S., Pierre, C., Torkelson, J. M., & Nguyen, S. T. (2010). Crumpled Graphene Nanosheets as Highly Effective Barrier Property Enhancers. **Advanced Materials**, 22(42), 4759–4763. doi:10.1002/adma.201000960;
- [19] Zhong B, Shen L, Zhang X, Li C, Bao N. Reduced graphene oxide/ silica nanocomposite-reinforced anticorrosive fluorocarbon coating. **J Appl Polym Sci**. 2020; e49689. <https://doi.org/10.1002/app.49689>;
- [20] Shen, L., Li, Y., Zhao, W., Wang, K., Ci, X., Wu, Y., ... Fang, Z. (2020). Tuning F-doped degree of rGO: restraining corrosion-promotion activity of EP/rGO

nanocomposite coating. **Journal of Materials Science & Technology**. doi:10.1016/j.jmst.2019.09.043;

[21] Alwahib, A. A., Muttalak, W. H., Mahdi, B. S., & Mohammed, A. Z. (2020). Corrosion Resistance Enhancement by Laser and Reduced Graphene Oxide-Based Nano-silver for 1050 Aluminum Alloy. **Surfaces and Interfaces**, 100557. doi:10.1016/j.surfin.2020.100557;

[22] Mahmoudi, M., Raeissi, K., Karimzadeh, F., & Golozar, M. A. (2019). A study on corrosion behavior of graphene oxide coating produced on stainless steel by electrophoretic deposition. **Surface and Coatings Technology**. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.05.050;

[23] Chen, C., He, Y., Xiao, G., Zhong, F., Xie, P., Li, H., & He, L. (2021). Co-modification of epoxy based polyhedral oligomeric silsesquioxanes and polyaniline on graphene for enhancing corrosion resistance of waterborne epoxy coating. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 614, 126190. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.126190;

[24] N. Ravikumar, T.R. Tamilarasan, R. Rajendran, Effect of graphene on friction and wear behavior of friction composite tested against grey cast iron disc alloyed with copper, **Carbon Trends**, Volume 3, 2021, 100031, ISSN 2667-0569, <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100031>;

[25] Mahato, N., & Cho, M. H. (2016). Graphene integrated polyaniline nanostructured composite coating for protecting steels from corrosion: Synthesis, characterization, and protection mechanism of the coating material in acidic environment. **Construction and Building Materials**, 115, 618–633. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.073;

[26] Berman, D., Erdemir, A., & Sumant, A. V. (2013). Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces. **Carbon**, 54, 454–459. doi:10.1016/j.carbon.2012.11.061;

[27] Liu, Y., Zheng, F., Wu, Y., Koch, C. C., Han, P., Zhang, C., ... Zhang, Y. (2020). Grain refinement induced friction reduction and anti-wear performances of electrodeposited graphene/Ni composites with low content reduced graphene oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, 154080. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154080;

[28] Yadav, A., Kumar, R., Choudhary, H. K., & Sahoo, B. (2018). Graphene-oxide coating for corrosion protection of iron particles in saline water. **Carbon**. doi:10.1016/j.carbon.2018.08.062;

- [29] Wang, X., Li, Y., Li, C., Zhang, X., Lin, D., Xu, F., ... Wang, T. (2020). Highly orientated graphene/epoxy coating with exceptional anti-corrosion performance for harsh oxygen environments. **Corrosion Science**, 109049. doi:10.1016/j.corsci.2020.109049;
- [30] Sun, W., Wu, T., Wang, L., Yang, Z., Zhu, T., Dong, C., & Liu, G. (2019). The role of graphene loading on the corrosion-promotion activity of graphene/epoxy nanocomposite coatings. **Composites Part B: Engineering**, 106916. doi:10.1016/j.compositesb.2019.106916;
- [31] Shang, W., Li, J., Rabiei Baboukani, A., Wen, Y., Kong, D., Peng, N., & Jiang, J. (2020). Study on the relationship between graphene dispersion and corrosion resistance of graphene composite film. **Applied Surface Science**, 145518. doi:10.1016/j.apsusc.2020.145518;
- [32] Sun, L., Cao, M., Xiao, F., Xu, J., & Chen, Y. (2021). POSS functionalized graphene oxide nanosheets with multiple reaction sites improve the friction and wear properties of polyamide 6. **Tribology International**, 154, 106747. doi:10.1016/j.triboint.2020.106747;
- [33] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, 90, 75–127. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004;
- [34] Mohammed Ali Al-Sammarraie, A., & Hasan Raheema, M. (2017). Electrodeposited Reduced Graphene Oxide Films on Stainless Steel, Copper, and Aluminum for Corrosion Protection Enhancement. **International Journal of Corrosion**, 2017, 1–8. doi:10.1155/2017/6939354;
- [35] Wang, M.-H., Li, Q., Li, X., Liu, Y., & Fan, L.-Z. (2018). Effect of oxygen-containing functional groups in epoxy/reduced graphene oxide composite coatings on corrosion protection and antimicrobial properties. **Applied Surface Science**, 448, 351–361. doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.141;
- [36] Pourhashem, S., Rashidi, A., Vaezi, M. R., & Bagherzadeh, M. R. (2017). Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide. **Surface and Coatings Technology**, 317, 1–9. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.03.050;
- [37] Jiang, F., Zhao, W., Wu, Y., Dong, J., Zhou, K., Lu, G., & Pu, J. (2019). Anti-corrosion behaviors of epoxy composite coatings enhanced via graphene oxide with

- different aspect ratios. **Progress in Organic Coatings**, 127, 70–79. doi:10.1016/j.porgcoat.2018.11.008;
- [38] Pourhashem, S., Vaezi, M. R., Rashidi, A., & Bagherzadeh, M. R. (2017). Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, 111, 47–56. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.05.008;
- [39] Pourhashem, S., Rashidi, A., Vaezi, M. R., Yousefian, Z., & Ghasemy, E. (2018). The effect of polycrystalline graphene on corrosion protection performance of solvent based epoxy coatings: Experimental and DFT studies. **Journal of Alloys and Compounds**, 764, 530–539. doi:10.1016/j.jallcom.2018.06.087;
- [40] Wang, X., Qi, X., Lin, Z., & Battocchi, D. (2018). Graphene Reinforced Composites as Protective Coatings for Oil and Gas Pipelines. **Nanomaterials**, 8(12), 1005. doi:10.3390/nano8121005;
- [41] Zheng, H., Shao, Y., Wang, Y., Meng, G., & Liu, B. (2017). Reinforcing the corrosion protection property of epoxy coating by using graphene oxide–poly(urea–formaldehyde) composites. **Corrosion Science**, 123, 267–277. doi:10.1016/j.corsci.2017.04.019;
- [42] Parhizkar, N., Ramezanzadeh, B., & Shahrabi, T. (2018). Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol-gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets. **Applied Surface Science**, 439, 45–59. doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.240;
- [43] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 16773-4:2017** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens — Part 4: Examples of spectra of polymer-coated and uncoated specimens. 2017. 36p;
- [44] NACE international. **IMPACT - International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Houston, Texas, USA: Editora da NACE international, 2016, 216 p.