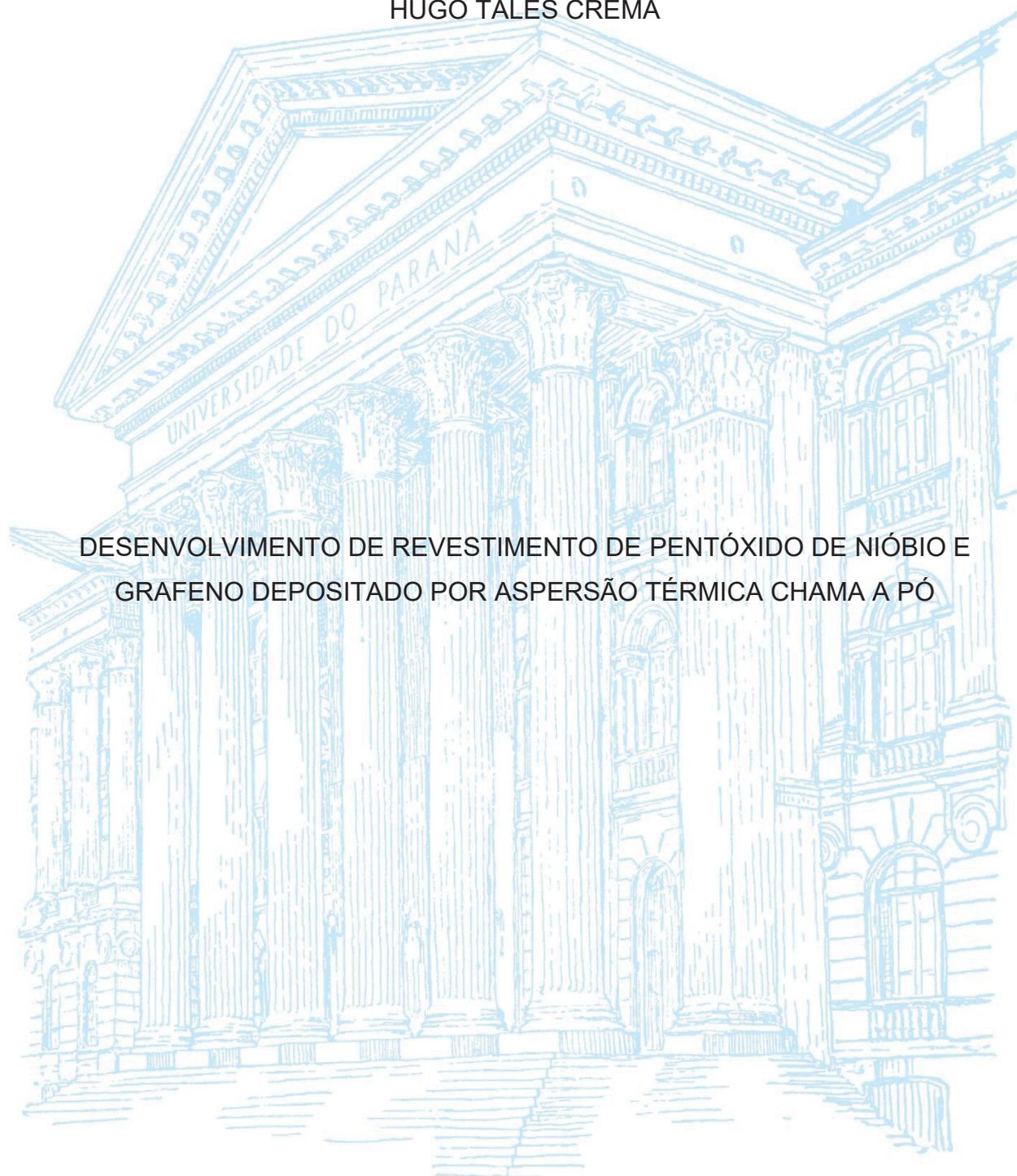


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HUGO TALES CREMA



DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E
GRAFENO DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA A PÓ

CURITIBA

2024

HUGO TALES CREMA

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E
GRAFENO DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA A PÓ

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

CURITIBA
2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Crema, Hugo Tales

Desenvolvimento de revestimento de pentóxido de nióbio e grafeno depositado por aspersão térmica chama a pó / Hugo Tales Crema. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes

1. Aspersão Térmica. 2. Chama (Combustão). 3. Grafeno. 4. Nióbio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Cortés Paredes, Ramón Sigifredo. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
MECÂNICA - 40001016040P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de HUGO TALES CREMA intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO DE PENTOXIDO DE NIÓBIO E GRAFENO DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA A PÓ**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 09 de Maio de 2024.

Assinatura Eletrônica
09/09/2024 11:05:04.0
RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
08/07/2024 14:09:24.0
ANDERSON GERALDO MAREDA PUKASIEWICZ
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
15/07/2024 19:45:38.0
SIDNEI ANTONIO PIANARO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

Assinatura Eletrônica
19/07/2024 09:14:35.0
GUSTAVO BAVARESCO SUCHARSKI
Avaliador Externo (INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O
DESENVOLVIMENTO)

Dedico este trabalho de dissertação para a minha esposa Amanda e minha filha Ana Julia que me apoiaram e entenderam o sacrifício da minha ausência em momentos da nossa vida.

Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS a minha vida e a esta belíssima oportunidade de voltar a estudar e concluir mais um desafio na minha existência.

Agradeço a compreensão da minha família, parentes e amigos que me incentivaram a fazer este Mestrado.

Agradeço ao Amigo e Professor Ramon que permitiu que este trabalho pôde ser iniciado e finalizado, além de ter me apoiado e incentivado continuamente nos momentos difíceis desta pesquisa.

Agradeço aos professores de todas as disciplinas que cursei, pois foram parte da inspiração e motivação deste trabalho.

Agradeço aos professores que me assessoraram nas tarefas práticas referentes a este estudo. São eles os professores Hélio Padilha, José Maurílio da Silva e Gustavo Bavaresco Sucharski.

Agradeço ao colega de estudo Pedro Polato Bites Costa que me ajudou no treinamento na utilização dos equipamentos de aspersão térmica do laboratório.

Agradeço aos alunos Sarah Anabelle, Edson Xavier e Rullian Pinheiro, que me ajudaram na pesquisa prática e teórica deste estudo.

EPIGRAFE

O mais poderoso não será o mais desapiedado e, sim, o que mais ame.

O vencedor não será aquele que guerrear o inimigo exterior até a morte em rios de sangue, mas o que combater a iniquidade e a ignorância, dentro de si mesmo, até à extinção do mal, nos círculos da própria natureza.

O mais eloquente não será o dono do mais belo discurso, mas, sim, o que aliar as palavras santificantes aos próprios atos, elevando o padrão da vida, no lugar onde estiver.

O mais nobre não será o detentor do maior número de títulos que lhe conferem a transitória dominação em propriedades efêmeras da Terra, mas aquele que acumular, mais intensamente, os créditos do amor e da gratidão nos corações das mães e das crianças, dos velhos e dos enfermos, dos homens leais e honestos, operosos e dignos, humildes e generosos.

O mais respeitável não será o dispensador de ouro e poder armado e, sim, o de melhor coração.

O mais santo não será o que se isola em altares do supremo orgulho espiritual, evitando o contacto dos que padecem, por temer a degradação e a imundície, mas sim, aquele que descer da própria grandeza, estendendo mãos fraternas aos miseráveis e sofredores, elevando-lhes a alma dilacerada aos planos da alegria e do entendimento.

O mais puro não será o que foge ao intercâmbio com os maus e criminosos confessos, mas aquele que se mergulha no lodo para salvar os irmãos decaídos, sem contaminar--se.

O mais sábio não será o possuidor de mais livros e teorias, mas justamente aquele que, embora saiba pouco, procura acender uma luz nas sombras que ainda envolvem o irmão mais próximo.

Pelo espírito Neio Lúcio, psicografado por Francisco Cândido Xavier.

Livro: **Jesus no Lar; capítulo 24, Os sinais da renovação.**

Publicado originalmente em 1950 pela FEB - Federação Espírita Brasileira. www.febnet.org.br

RESUMO

As pesquisas utilizando nióbio através de processos de Aspersão Térmica foram bem-sucedidas ao aplicá-lo em misturas com alumínio, molibdênio, ferro, níquel, carbono, tanto na forma metálica quanto como pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). O nióbio também tem sido eficaz como elemento de liga em aços ao carbono especiais e aços inoxidáveis, formando carbonetos. O grafeno, por suas diversas aplicações, visando melhorar as propriedades específicas dos materiais, foi utilizado nesta pesquisa em combinação com o pentóxido de nióbio. O estudo processou misturas de pentóxido de nióbio com 1% e 2% de nanoplaquetas de grafeno, comparando-os com revestimentos de pentóxido de nióbio puro para avaliar o efeito do grafeno. A deposição do revestimento foi realizada através do processo chama a pó, utilizando pós micrométricos de Nb_2O_5 e de grafeno nanométricos, misturados de forma bimodal para compactação. As misturas foram depositadas em substrato de aço carbono SAE/AISI 1020, previamente preparado para obter revestimentos de aproximadamente de 200 μm de espessura. Os revestimentos foram caracterizados quanto à formação de componentes, microestrutura, propriedades químicas, mecânicas e resistência à corrosão. Os resultados mostraram melhorias na adesão e coesão das partículas no substrato. No ensaio de dobramento, o revestimento com grafeno demonstrou um efeito mola, evitando o deslocamento do substrato. A adição de grafeno aumentou a dureza em 5% com 1% de grafeno e cerca de 28% com 2% de grafeno em relação somente ao Nb_2O_5 . Quanto à resistência à corrosão, a adição de grafeno indicou que o revestimento aumentou a proteção catódica em relação ao Nb_2O_5 puro.

Palavras-chave: Aspersão Térmica. Chama a pó. Chama pó. Nanoplaquetas de grafeno. Grafeno. Nióbio. Pentóxido de nióbio. Nb_2O_5 . SAE/AISI 1020.

ABSTRACT

Research using niobium through thermal spraying processes has been successful in applying it in mixtures with aluminum, molybdenum, iron, nickel, and carbon, both in metallic form and as niobium pentoxide (Nb_2O_5). Niobium has also been effective as an alloying element in special carbon steels and stainless steels, forming carbides. Graphene, due to its various applications, aiming to improve the specific properties of materials, was used in this research in combination with niobium pentoxide. The study processed mixtures of niobium pentoxide with 1% and 2% graphene nanoplatelets, comparing them with pure niobium pentoxide coatings to evaluate the effect of graphene. The coating deposition was performed through the flame powder process, using micrometric powders of Nb_2O_5 and nanometric graphene, mixed bimodally for compaction. The mixtures were deposited on a SAE/AISI 1020 carbon steel substrate, previously prepared to obtain coatings of approximately 200 μm thickness. The coatings were characterized in terms of component formation, microstructure, chemical and mechanical properties, and corrosion resistance. The results showed improvements in particles adhesion and cohesion on the substrate. In the bending test, the graphene coating demonstrated a spring effect, preventing substrate displacement. The addition of graphene increased the hardness by 5% with 1% graphene and approximately 28% with 2% graphene compared to Nb_2O_5 alone. Regarding corrosion resistance, the addition of graphene indicated that the coating increased the cathodic protection in relation to pure Nb_2O_5 .

Keywords: Thermal Spray. Flame spray. Graphene nano platelets. ,Gaphene. Niobium. Niobium pentoxide. Nb_2O_5 . SAE/AISI 1020.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – TÉCNICA DE ASPERSÃO TÉRMICA DE MAX ULRICH SCHOOP.	22
FIGURA 2 - EXEMPLOS DA APLICAÇÃO DE ASPERSÃO TÉRMICA NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA E AUTOMOBILÍSTICA.	23
FIGURA 3 - INTERAÇÃO DE PARTÍCULAS EM ALGUNS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA.....	24
FIGURA 4 - ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO DE ANCORAMENTO MECÂNICO. ...	25
FIGURA 5 - CARACTERÍSTICA DO REVESTIMENTO APLICADO POR AT.....	26
FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS DE AT EXISTENTES A PARTIR DE SUAS FONTES DE ENERGIA.....	27
FIGURA 7 - EQUIPAMENTOS DE AT DO LABATS.	29
FIGURA 8 - GRAUS DE INTEMPERISMO.	33
FIGURA 9 - O MINÉRIO DE VALOR E A GANGA.....	36
FIGURA 10 - PRODUTOS DO NIÓBIO PRODUZIDOS NO BRASIL PELA CBMM..	37
FIGURA 11 - DIAGRAMA DE FASES NIÓBIO E OXIGÊNIO.	41
FIGURA 12 - FASES CRISTALOGRÁFICAS DO NIÓBIO DE ACORDO COM A TEMPERATURA.	42
FIGURA 13 - AS FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO.....	44
FIGURA 14 - HISTÓRICO DE DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE GRAFENO.....	46
FIGURA 15 - COMPARAÇÕES DOS ALOTRÓPICOS DO CARBONO, O GRAFITE E DOS ÓXIDOS DE GRAFENO.....	48
FIGURA 16 - COMPARAÇÕES DE MATERIAIS A BASE DE GRAFENO VENDIDOS NOS ESTADOS UNIDOS.....	49
FIGURA 17 - CORROSÃO POR PITE, TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	52
FIGURA 18 - DIAGRAMA DAS TRÊS ETAPAS DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	53
FIGURA 19 - MÉTODO DA MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE.	57
FIGURA 20 - PARÂMETROS DE RUGOSIDADE.....	58
FIGURA 21 - UNIDADE DE CONTROLE DE ALIMENTAÇÃO DE PÓ.....	60
FIGURA 22 - UNIDADES DE CONTROLE DE GASES.....	60
FIGURA 23 - MODO DE APLICAÇÃO DAS CAMADAS.....	62

FIGURA 24 - CONJUNTO DE AMOSTRAS ASPERGIDAS AGUARDANDO RESFRIAMENTO.....	62
FIGURA 25 - EQUIPAMENTO DE DOBRAMENTO DO LABATS.....	64
FIGURA 26 - PADRÕES PARA AVALIAÇÃO DAS TRINCAS E DESCONTINUIDADES EM CORPOS-DE-PROVA REVESTIDOS E ENSAIADOS POR DOBRAMENTO.....	65
FIGURA 27 - TIPOS DE FALHA DE ADERÊNCIA.....	67
FIGURA 28 - EQUIPAMENTO MICROSCÓPIO ÓTICO.....	68
FIGURA 29 - DESENHO DO INDENTADOR DE ENSAIO DE MICRODUREZA DO TIPO VICKERS E FÓRMULA DE CÁLCULO.....	69
FIGURA 30 - EQUIPAMENTO PARA ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	70
FIGURA 31 - APARATO DE ENSAIO DE CORROSÃO.....	70
FIGURA 32 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO DE ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	71
FIGURA 33 - MEV DO PÓ PENTÓXIDO DE NIÓBIO, NB ₂ O ₅ 100%.....	72
FIGURA 34 - EDS DO PÓ DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO, AMOSTRA NB ₂ O ₅ 100%.....	73
FIGURA 35 - MEV DO PÓ DE GRAFENO, 100% DE NPG.....	73
FIGURA 36 - EDS DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO, NPG 100%.....	74
FIGURA 37 - MEV DA MISTURA DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 1% DE GRAFENO, AMOSTRA NB ₂ O ₅ NPG10.....	75
FIGURA 38 - EDS DA MISTURA DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 1% DE GRAFENO, AMOSTRA NB ₂ O ₅ NPG10.....	75
FIGURA 39 - MEV DA MISTURA DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 2% DE GRAFENO, AMOSTRA NB ₂ O ₅ NPG20.....	76
FIGURA 40 - EDS DA MISTURA DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 2% DE GRAFENO, AMOSTRA NB ₂ O ₅ NPG20.....	77
FIGURA 41 - MEV DA CAMADA DO REVESTIMENTO NB ₂ O ₅ 100%.....	78
FIGURA 42 - EDS DA CAMADA DO REVESTIMENTO NB ₂ O ₅ 100%.....	78
FIGURA 43 - MEV DA CAMADA DO REVESTIMENTO NB ₂ O ₅ NPG10.....	79
FIGURA 44 - EDS DO REVESTIMENTO NB ₂ O ₅ NPG10.....	79
FIGURA 45 - MEV DA CAMADA DO REVESTIMENTO NB ₂ O ₅ NPG20.....	80
FIGURA 46 - EDS DO REVESTIMENTO NB ₂ O ₅ NPG20.....	80

FIGURA 47 - RAMAN DOS PÓS E REVESTIMENTOS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E GRAFENO.....	81
FIGURA 48 - PADRÕES DRX ENCONTRADOS DOS REVESTIMENTOS NB2O5NPG10 E NB2O5NPG20.....	82
FIGURA 49 – CHAPAS APÓS OS ENSAIOS DE DOBRAMENTO.....	84
FIGURA 50 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO NOS CILINDROS DE CONTROLE.....	85
FIGURA 51 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO DO REVESTIMENTO NB2O5NPG10.....	86
FIGURA 52 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO DO REVESTIMENTO NB2O5NPG20.....	86
FIGURA 53 - MICRODUREZA VICKERS DA AMOSTRA NB2O5 100%.....	88
FIGURA 54 – MAPA EDS DO ENSAIO DE MICRODUREZA DA AMOSTRA NB2O5 100%.....	88
FIGURA 55 - MICRODUREZA VICKERS DA AMOSTRA NB2O5NPG10.	89
FIGURA 56 - MAPA EDS DO ENSAIO DE MICRODUREZA DA AMOSTRA NB2O5NPG10.....	89
FIGURA 57 - MICRODUREZA VICKERS DA AMOSTRA NB2O5NPG20.	90
FIGURA 58 - MAPA EDS DO ENSAIO DE MICRODUREZA DA AMOSTRA NB2O5NPG20.....	90
FIGURA 59 - RESULTADO POROSIDADE DO REVESTIMENTO NB2O5 100%....	91
FIGURA 60 - RESULTADO POROSIDADE DO REVESTIMENTO NB2O5NPG10. .	92
FIGURA 61 - RESULTADO POROSIDADE DO REVESTIMENTO NB2O5NPG20. .	92
FIGURA 62 – VOLTAMETRIA E/OU POTENCIODINÂMICA ANÓDICA DOS REVESTIMENTOS DE NIÓBIO E GRAFENO.	94
FIGURA 63 – POTENCIAL DE PITES (EP) E POTENCIAL DE PROTEÇÃO DE PITES (EPP).....	95
FIGURA 64 – ENSAIOS DE VOLTAMETRIA PARA OS AÇOS 1020, 316 E 304...	110
FIGURA 65 – POTENCIODINÂMICA ANÓDICA COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO DE PITE DOS AÇOS 1020, 316 E 304.	111
FIGURA 66 - ANEXO A - ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO, PÁGINA 1.....	113
FIGURA 67 - ANEXO A - ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO, PÁGINA 2.....	114

FIGURA 68 - ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO, PÁGINA 1.....	115
FIGURA 69 - ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO, PÁGINA 2.....	116
FIGURA 70 - NOTA FISCAL DA COMPRA DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO.	117

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – EXEMPLOS DE PROCESSOS DA ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES PARA APLICAÇÕES DE REVESTIMENTOS.	28
TABELA 2 - TEMPERATURAS MÁXIMAS DE ACORDO COM O TIPO DE GÁS COMBUSTÍVEL COM O OXIGÊNIO EM UMA COMBUSTÃO ESTEQUIOMÉTRICA.	30
TABELA 3 - COMPARAÇÃO DE PROCESSOS MAIS UTILIZADOS COM A TÉCNICA CHAMA A PÓ.	31
TABELA 4 - GRAUS DE JATEAMENTO ABRASIVO.	34
TABELA 5 - GRAUS DE INTEMPERISMO E GRAUS DE JATEAMENTO ABRASIVO PARA INSPEÇÃO A OLHO NU DA SUPERFÍCIE JATEADA.	35
TABELA 6 - PRINCIPAIS MINERAIS DE ONDE PODE SE EXTRAIR O PENTÓXIDO DE NIÓBIO.	36
TABELA 7 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICO DO ELEMENTO NIÓBIO.	39
TABELA 8 - COMPARAÇÃO QUALITATIVA DO NIÓBIO COM O ZIRCÔNIO, TÂNTALO E TITÂNIO.	39
TABELA 9 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NIÓBIO.	40
TABELA 10 - RELAÇÃO DA MICRODUREZA DO NIÓBIO QUANTO AO TEOR DE OXIGÊNIO.	41
TABELA 11 - SISTEMA CRISTALINOS DOS MINERAIS E SUAS CONFIGURAÇÕES.	43
TABELA 12 - CLASSIFICAÇÃO DA QUANTIDADE DE CAMADAS DOS GRAFENOS COMERCIAIS E/OU INDUSTRIAIS.	47
TABELA 13 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SUBSTRATO UTILIZADO.	54
TABELA 14 – NOMENCLATURA DOS PÓS UTILIZADOS NA ASPERSÃO TÉRMICA.	56
TABELA 15 - COMPARAÇÃO DO RA E NÚMEROS DE GRAUS DE RUGOSIDADE.	59
TABELA 16 - PARÂMETROS DO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA OTIMIZADOS.	61
TABELA 17 - CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO PARA APROVAÇÃO DAS CAMADAS.	65

TABELA 18 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR DOBRAMENTO.	83
TABELA 19 - RESULTADOS GERAIS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO.	85
TABELA 20 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS.	87
TABELA 21 - RESULTADOS DE PERCENTUAIS DE POROS E/OU VAZIOS DAS AMOSTRAS.	91
TABELA 22 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE VOLTAMETRIA E/OU DA POTENCIODINÂMICA ANÓDICA CÍCLICA.....	93
TABELA 23 - DADOS AT DAS AMOSTRAS NB2O5 100%.....	106
TABELA 24 - DADOS AT DAS AMOSTRAS NB2O5NPG10.	107
TABELA 25 - DADOS AT DAS AMOSTRAS NB2O5NPG20.	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	- American Iron and Steel Institute
ANM	- Agência Nacional de Mineração
APS	- Air Plasma Spraying
ASP	- Arc Spraying Process
ASTM	- American Society for Testing and Materials
AT	- Aspersão Térmica
CAPS	- Controlled Atmosphere Plasma Spray
CBMM	- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CE	- Contra Eletrodo de Platina
CETEM	- Centro de Tecnologia Mineral
CME	- Centro de Microscopia Eletrônica
CS	- Cold Spraying
CVD	- Chemical Vapor Deposition
DRX	- Difratorômetro de Raios-X
EDS	- Energy Dispersive Spectroscopy
EINICIAL	- Potencial Inicial
EP	- Potencial de Pites
EPIS	- Equipamentos de Proteção Individual
EPP	- Potencial de Proteção de Pites
EREP	- Potencial de Repouso
ER	- Eletrodo de Referência
ERP	- Potencial de Repassivação de Pites
ET	- Eletrodo de Trabalho
EVERT	- Potencial de Vértice
E*	- Potencial de Corrosão
FLG	- Few Layer Graphene
FS	- Flame Spraying
FSP	- Flame Powder Spray
FSW	- Flame Wire Spray
GLP	- Gás Liquefeito de Petróleo
GNPS	- Graphene Nano Platelets

GO	- Graphene Oxide
HB	- Brinell Hardness Number
HK	- Knoop Hardness Number
HV	- Vickers Hardness Number
HVAF	- High Velocity Air-fuel
HVOF	- High Velocity Oxy-fuel
IBRAM	- Instituto Brasileiro de Mineração
IMB	- Indústria Mineral Brasileira
ISO	- International Organization for Standardization
IUPAC	- União Internacional de Química Pura e Aplicada
LABATS	- Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens especiais
LABUSIG	- Laboratório de Usinagem
LHC	- Large Hadron Collider
LOCI	- Laboratory for Optical and Computational Instrumentation
LORXI	- Laboratório de Ótica de Raios X e Instrumentação
LPPS	- Low Pressure Plasma Spray
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
MLG	- Multi-Layer Graphene
NBM	- Nióbio Metálico
NBR	- Norma Brasileira
NPGS	- Nanoplaquetas de grafeno
MO	- Microscópio Ótico
PS	- Plasma Spray
PTA	- Plasma Transferred Spraying
PVD	- Physical Vapor Deposition
RGO	- Reduced Graphene Oxide
SAE	- Society of Automotive Engineers
SI	- International System of Units
SCFH	- Standard Cubic Feet per Hour
TEM	- Transmission Electronic Microscopy
TS	- Thermal Spray
VFLG	- Very Few Layer Graphene
VPS	- Vacuum Plasma Spray

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS.....	21
1.1.1 Objetivo geral	21
1.1.2 Objetivos Específicos	21
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 ASPERSÃO TÉRMICA	22
2.1.1 Aspersão Térmica pela técnica Chama a Pó (Fsp).....	29
2.1.2 Preparação de Superfície.....	32
2.1.3 Jateamento Abrasivo.....	33
2.2 O ELEMENTO NIÓBIO	35
2.2.1 História do nióbio e sua extração	35
2.2.2 Propriedades e Características do Nióbio	38
2.3 O ELEMENTO GRAFENO.....	43
2.3.1 Histórico e Propriedades do Grafeno	43
2.3.2 Métodos de Produção do Grafeno	45
2.3.3 Diferenças entre os Tipos de Materiais de Grafeno	46
2.3.4 Aplicações do grafeno em revestimentos.....	49
3 METODOLOGIA	53
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	54
3.2 ESPECIFICAÇÕES E MISTURAS DE PÓS	55
3.3 APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO.....	56
3.3.1 Preparação das Superfícies	56
3.3.2 Rugosidades e Espessuras de Camadas	57
3.3.3 Aspersão térmica	59
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	62
3.4.1 Análises Metalográficas MEV/EDS/Raman/DRX	62

3.4.2 Ensaio de Adesão por Dobramento.....	64
3.4.3 Ensaio de Adesão por Tração	65
3.4.5 Ensaio de Porosidade	69
3.4.6 Ensaio de Corrosão.....	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
4.1 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS E MISTURAS.....	72
4.2 RESULTADOS METALOGRAFICOS DOS REVESTIMENTOS.....	77
4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR DOBRAMENTO.....	83
4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO	84
4.5 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS.....	87
4.6 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE POROSIDADE	91
4.7 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CORROSÃO POR PITE PELA TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	93
5 CONCLUSÃO	97
6 TRABALHOS FUTUROS.....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÊNDICE 1 – TABELAS DE DADOS	106
APÊNDICE 2 – ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DOS AÇOS SAE 304/316	109
ANEXO A – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO	113
ANEXO B – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS E NOTA FISCAL DO GRAFENO....	115

1 INTRODUÇÃO

Na transformação de superfícies via os diferentes processos de aspersão térmica (AT) no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagem Especiais (Labats) destaca-se a utilização do nióbio (Nb) puro e com outros elementos como o alumínio (Al), o níquel (Ni), o cobre (Cu), cobalto (Co) e até carbeto de tungstênio (WC). Já o grafeno tem sido uns dos novos materiais de alta tecnologia mais estudados globalmente, com propriedades mecânicas, elétricas, químicas, térmicas, ópticas, magnéticas além de biocompatibilidade que alteram significativamente as características dos materiais nas quais estão inseridos.

A obtenção de revestimentos de pentóxido de nióbio e nióbio metálico puros, aplicados por AT via técnica chama a pó, resultou em microestruturas coesas e homogêneas. Além disso, esses revestimentos apresentaram boa aderência e ductibilidade ao substrato quando submetidos a pré-aquecimento. Ambos os revestimentos mantiveram estabilidade a elevadas temperaturas e resistência à corrosão salina (MARIANO, 2008).

A viabilidade de misturas de cobre, níquel e alumínio ao pentóxido de nióbio, aplicadas por aspersão térmica via chama a pó, também obteve sucesso como revestimento superficial em estruturas de aço galvanizado enterradas de linhas de transmissão. Com o objetivo de aumentar a vida útil e recuperar essas estruturas enterradas, que apresentaram corrosão acentuada devido ao processo corrosivo do solo, foi comprovada através de caracterização microestrutural e em ensaios de corrosão por técnicas eletroquímicas (REGIS JUNIOR, 2011).

Um estudo investigou a viabilidade de revestimentos de NbAl para inibir a corrosão sob tensão em tubulações de AISI 304L. Utilizando aspersão térmica à chama, os revestimentos foram testados em água do mar a diferentes temperaturas. A caracterização microestrutural incluiu técnicas como MEV, DRX e EDS. Os resultados mostraram que os compósitos de NbAl são eficazes em temperaturas acima de 250°C, devido à formação de NbAl₃. O processo à chama a pó foi eficiente, e os revestimentos resistiram a 240 MPa em testes de 700 horas a 100°C e 15 horas a 250°C, sem falhas. Recomenda-se o uso desses revestimentos para prevenir a corrosão sob tensão (CARDOZO, 2014).

O uso de componentes em altas temperaturas, sujeitos à corrosão e desgaste, gera custos e tempos de manutenção elevados. Revestimentos aplicados por

Aspersão Térmica podem aumentar os intervalos de conservação. Este estudo avaliou revestimentos de pentóxido de nióbio/alumínio em duas proporções, aplicados a alta temperatura e submetidos a ensaios de corrosão, adesão e desgaste. Utilizando a metodologia de Taguchi, os revestimentos foram testados com Nb_2O_5 -40wt%Al e Al-40wt% Nb_2O_5 , variando distâncias de aplicação e pós-aquecimento. O melhor resultado de tração foi 22,37MPa, com ruptura no substrato e revestimento, beneficiado pelo pós-aquecimento e maior proporção de pentóxido de nióbio. Ensaios de riscamento e polarização anódica também mostraram resultados melhores com esses parâmetros. O pós-aquecimento foi o fator mais influente na melhoria da performance dos revestimentos (SANTOS, 2022).

A adição de grafeno em ligas melhora a resistência ao desgaste e à corrosão, aumentando a vida útil de ativos industriais. Neste estudo, óxido de grafeno foi sintetizado e misturado com carbeto de tungstênio-12% cobalto, formando quatro composições com diferentes porcentagens de óxido de grafeno (0; 0,5; 0,75; 1). Chapas de aço 1020 foram revestidas via aspersão térmica HVOF. As composições foram caracterizadas por DRX, MEV-FEG, Raman, ensaio de dobramento e microdureza Vickers. O revestimento com 0,5% de grafeno apresentou maior dureza, comprovando a melhoria das propriedades mecânicas. No entanto, composições com mais grafeno mostraram fragilização, com aumento de poros na microestrutura (PAULA, 2022).

Esta pesquisa foi desenvolvida processando pó de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) com e sem adição de nanoplaquetas de grafeno (Npgs) para avaliar a viabilidade de processar revestimentos através da aspersão térmica pela técnica chama a pó (Fsp) e verificar quais seriam os efeitos do grafeno nos revestimentos somente de pentóxido de nióbio, os quais são utilizados para proteger aços ao carbono e aços inoxidáveis.

Na prática normal da produção de revestimentos se trabalham com materiais na forma de pó de tamanhos micrométricos, neste caso, o pó de Nb_2O_5 é misturado com o pó de grafeno de tamanhos nanométricos. Iniciando um procedimento de misturar os pós de forma binomial para produzir pós de Nb_2O_5 e Npgs compactados somente mecanicamente para garantir uma deposição e distribuição adequada de Nb_2O_5 e Npgs nos revestimentos produzidos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal é avaliar a utilização de Nb₂O₅ com e sem a adição de Npgs aplicados por aspersão térmica usando a técnica de chama a pó, visando analisar o efeito do grafeno nas propriedades mecânicas e anticorrosivas do revestimento de Nb₂O₅.

1.1.2 Objetivos Específicos

Serão avaliados neste trabalho:

- Estudar nos revestimentos a distribuição do grafeno, o teor de porosidade, a forma visual suposta de “lamelas” ou “panquecas” das partículas achatadas e deformadas pelo impacto na superfície, através das microestruturas e morfologias dos revestimentos via microscopia ótica, por MEV, EDS, Raman e DRX;
- Avaliar as propriedades mecânicas de aderência do revestimento no substrato através dos ensaios de tração e dobramento;
- Avaliar as propriedades mecânicas de resistência através de ensaios de microdureza no revestimento;
- Avaliar se houve melhoria quanto a resistência anticorrosiva através de ensaios eletroquímicos usando a técnica potenciodinâmica anódica.

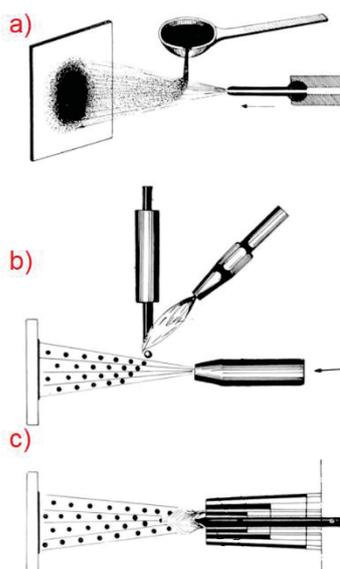
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ASPERSÃO TÉRMICA

O processo de revestimento de superfícies por Aspersão Térmica (AT) é mais que centenária, a primeira aplicação foi em 1909 pelo inventor suíço Max Ulrich Schoop no qual submeteu duas patentes da técnica na Alemanha e Suíça que demonstravam que qualquer material poderia ser pulverizado e aderido em uma superfície, conforme mostrado na Figura 1 do próprio inventor (SIEGMANN e ABERT, 2012).

A AT consiste em depositar partículas de materiais metálicos ou não metálicos, simples ou em forma de misturas, na condição de gotículas fundidas, semifundidas ou apenas aquecidas contra uma superfície (substrato) que necessitem suas propriedades aperfeiçoadas para propósitos específicos. As partículas ou materiais aspergidos podem estar na forma de pó, suspensão, haste, cordão ou arame e são aplicadas por diferentes técnicas inicialmente em dois grupos básicos de acordo com o método de geração de calor: a combustão e/ou energia elétrica (AWS - AMERICAN WELDING SOCIETY. COMMITTEE ON THERMAL SPRAYING, 1985).

FIGURA 1 – TÉCNICA DE ASPERSÃO TÉRMICA DE MAX ULRICH SCHOOP.

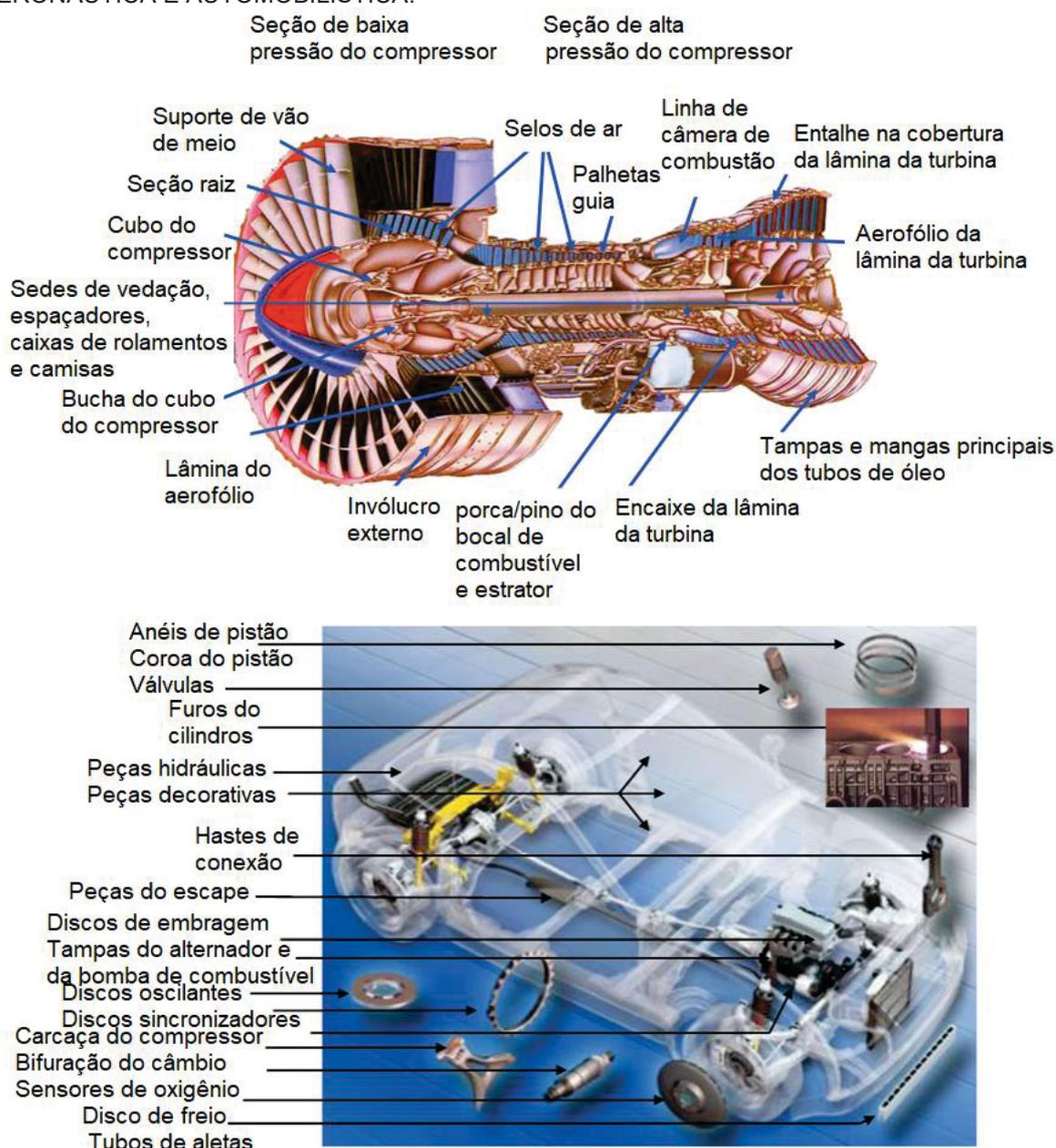


FONTE: Adaptado de (SIEGMANN e ABERT, 2012).

LEGENDA: a) Projeção do pó em um substrato por ar comprimido; b) Projeção do pó fundido ou parcialmente fundido por chama e ar comprimido; c) Pulverização do pó através de pistola de chama.

Devido a sua versatilidade e custos baixos a razoáveis, a AT é usado amplamente em muitas aplicações e em quase qualquer tipo de material. As melhores funções deste tipo de revestimento são contra desgaste, corrosão, isolamento térmico e elétrico, proteção contra ambientes agressivos quimicamente e biologicamente e de alta temperatura, principalmente em reparos e restauração de componentes nas mais variadas atividades como na indústria automotiva, de petróleo, elétrica, eletrônica, geração de energia, naval e aeroespacial (ESPALLARGAS, 2015). Ver alguns exemplos de aplicação da AT em indústrias modernas na Figura 2.

FIGURA 2 - EXEMPLOS DA APLICAÇÃO DE ASPERSÃO TÉRMICA NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA E AUTOMOBILÍSTICA.

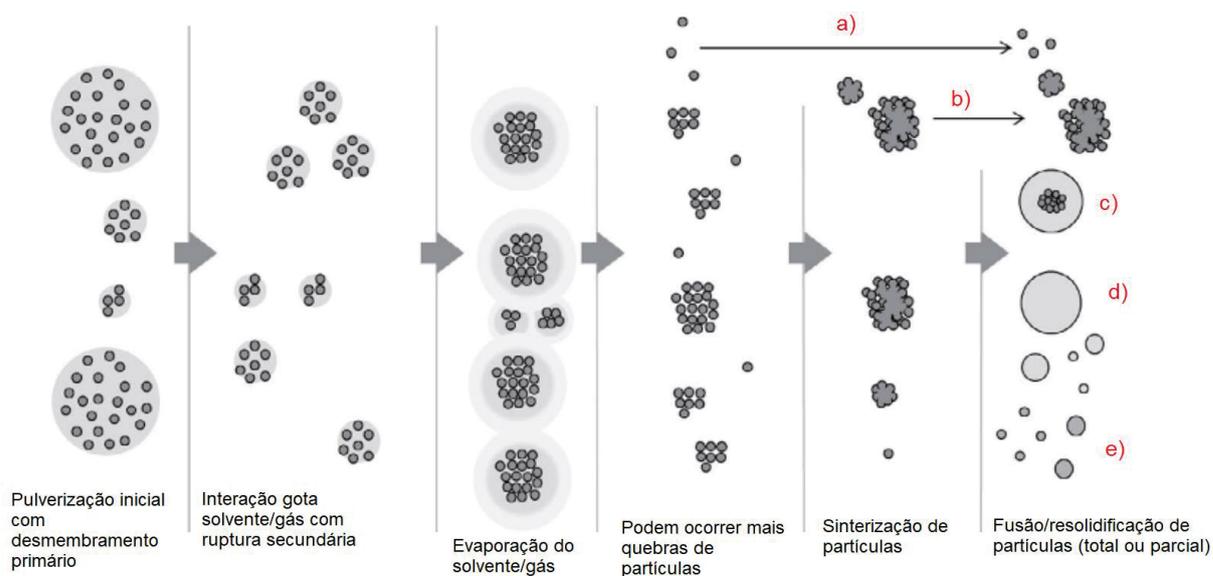


FONTE: Adaptado de (FAUCHAIS, HEBERLEIN e BOULOS, 2014).

A aspersão térmica de revestimentos, através dos processos que utilizam pós, deposita partículas de tamanho micrométrico e, quando necessário, ligas na forma de pós de tamanho nanométrico em pequenas quantidades. Isso dificulta a transferência até o substrato, assim como a homogeneidade das lamelas e/ou panquecas no revestimento. Esta dificuldade tem sido contornada no Labats misturando pós micrométricos com pós nanométricos via misturas em moinho atritor (GOMES, 2016).

Outra forma possível de misturar é através da interação das partículas a serem aspergidas, misturando os pós com solvente previamente e/ou com o gás no início do bocal da pistola. Desta forma, eles são transferidos até a superfície, passando por um processo mostrado na Figura 3, na qual os pós misturados entram em contato final com a superfície sem a presença do solvente (ESPALLARGAS, 2015).

FIGURA 3 - INTERAÇÃO DE PARTÍCULAS EM ALGUNS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA.



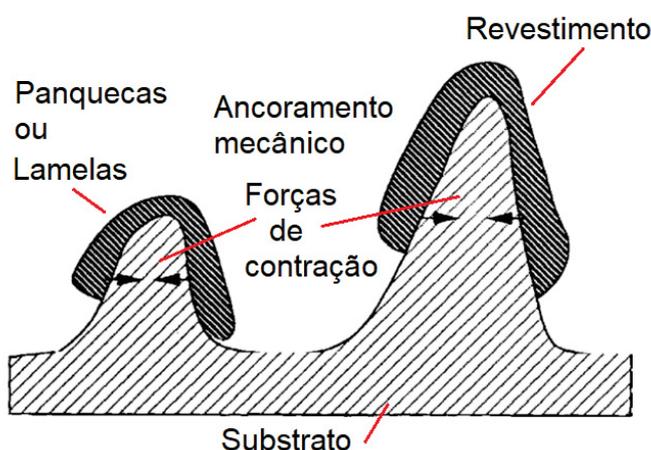
FONTE: Adaptado de (ESPALLARGAS, 2015).

LEGENDA: a) pequenos aglomerados e partículas não fundidas; b) grandes aglomerados não fundidos; c) partículas parcialmente fundidas; d) partículas totalmente fundidas; e) partículas menores resolidificadas.

Durante o processo de AT, o impacto das partículas na superfície rugosa do substrato causa deformação plástica, resultando em formas visualmente lenticulares, lamelares ou de panquecas. Essas partículas aderem por uma combinação de três mecanismos conhecidos: ancoramento mecânico, químico-metalúrgico e físico. O ancoramento mecânico, conforme Figura 4, ocorre no momento do impacto das partículas aquecidas no substrato, fazendo com que se deformem e adquiram uma forma achatada, semelhante a uma panqueca. Durante o impacto, o calor contido nas

partículas é transferido ao substrato, aumentando o efeito de molhamento, crucial para a adesão do revestimento. O efeito de molhamento é a capacidade de um líquido, neste caso as partículas aquecidas e deformadas, de se espalhar pela rugosidade do substrato. Essas partículas se resfriam rapidamente, ancorando-se mecanicamente nas irregularidades da superfície, destacando a importância da rugosidade no processo (PAWLOWSKI, 2008).

FIGURA 4 - ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO DE ANCORAMENTO MECÂNICO.



FONTE: Adaptado de (PAWLOWSKI, 2008).

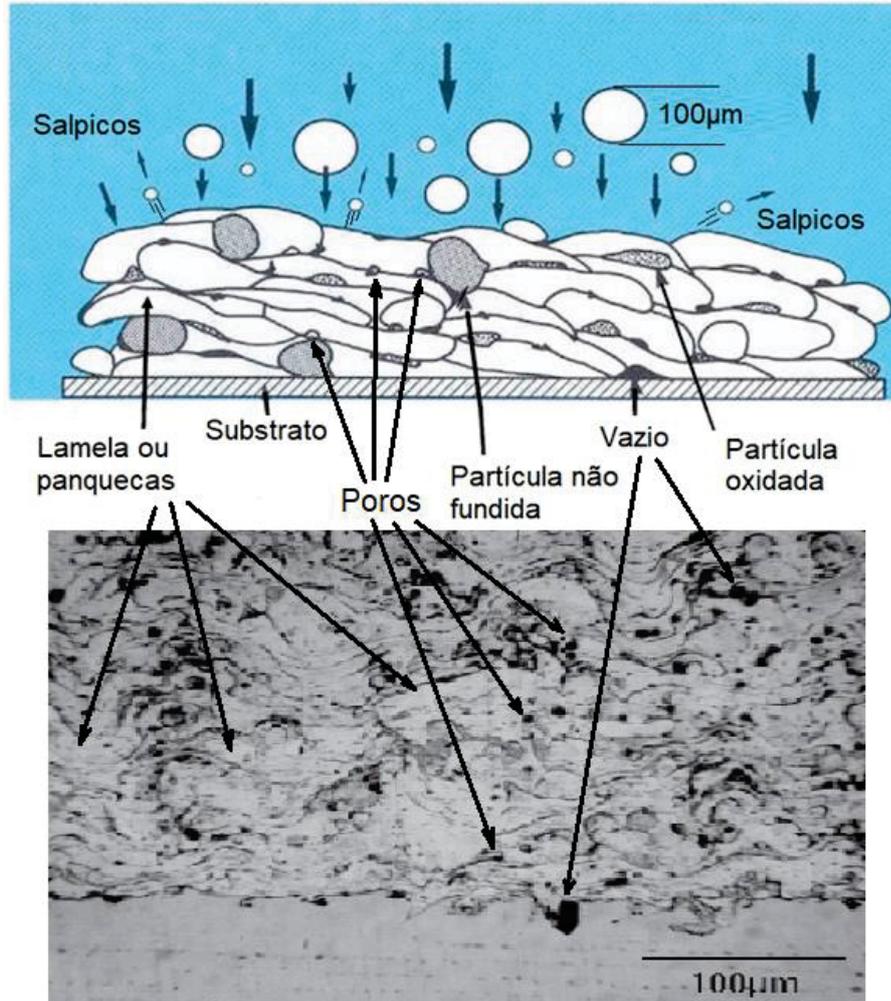
A aderência químico-metalúrgica ocorre devido à microsoldagem das partículas, podendo haver uma fusão e difusão em nível atômico, dependendo do tipo do material do revestimento e do substrato (LIMA e TREVISAN, 2007).

E por último, a aderência física que possui um efeito secundário com ligações entre os átomos das lamelas e o substrato, ou entre as próprias panquecas, conforme Figura 4, ocorre devido à atração interatômica do material, como as forças de *van der Waals*. Outra interação deste grupo é a epitaxia, que ocorre quando o revestimento aspergido é o mesmo do substrato ou possui as mesmas estruturas cristalinas, atuando na nucleação e crescimento da lamela sólida (PAWLOWSKI, 2008).

Quanto à caracterização da macroestrutura do revestimento, ela é normalmente descrita como lenticular ou lamelar. Isso ocorre devido às múltiplas camadas do material depositado que sofrem achatamento devido à energia cinética da partícula desde o bocal até o substrato. Assim, camadas de material depositado achatado, com inclusões de óxidos, microtrincas, partículas sólidas fundidas, parcialmente fundidas ou não fundidas, e vazios formam o revestimento, conferindo-

As características exclusivas do processo de aspersão térmica, conforme podemos visualizar na Figura 5.

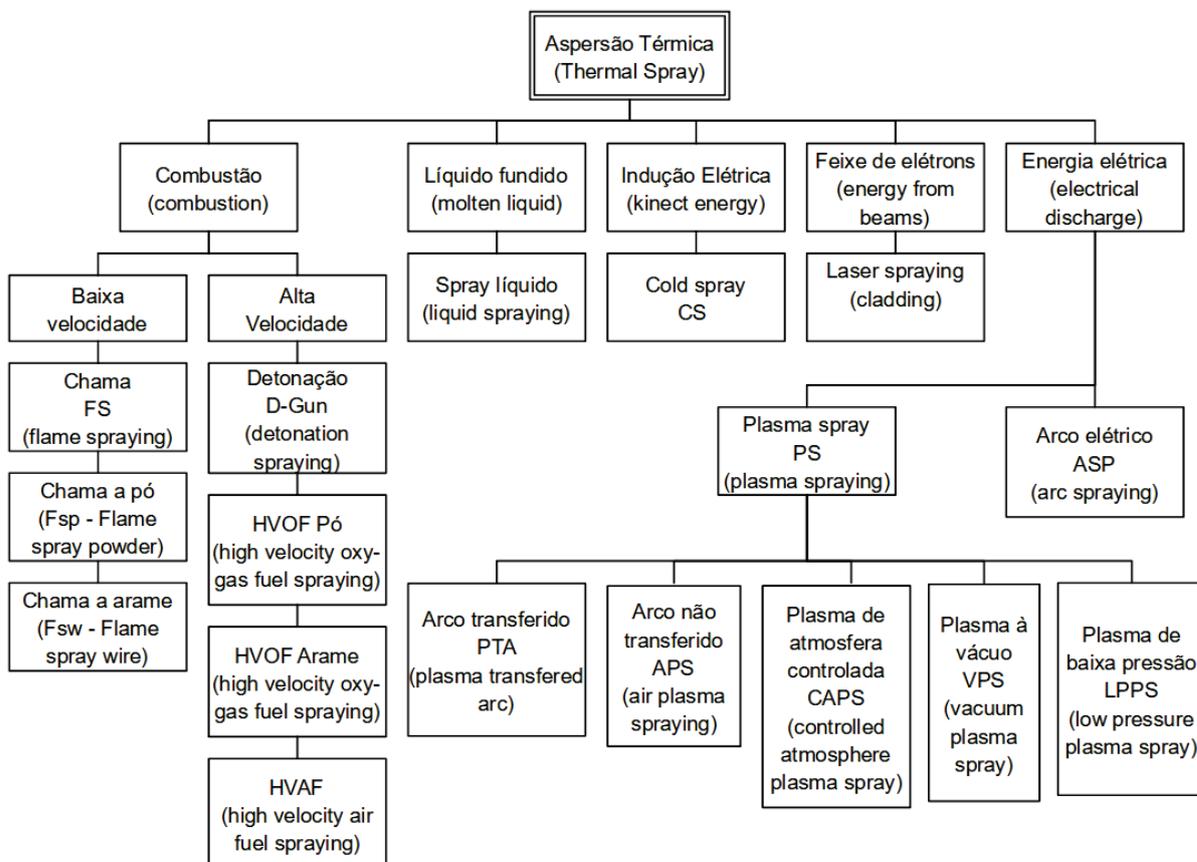
FIGURA 5 - CARACTERÍSTICA DO REVESTIMENTO APLICADO POR AT.



FONTE: Adaptado de (FAUCHAIS, HEBERLEIN e BOULOS, 2014).

Atualmente, a diversidade das técnicas deve-se às várias fontes de energia, conforme Figura 6, que podem ser usadas para que o material ou partículas atinjam o estado fundido, alta plasticidade e/ou molhabilidade, proporcionando melhor ancoramento ou adesão na superfície. A velocidade varia de acordo com a técnica, assim como o tipo de fluido ou gás que acelera as partículas contra o substrato. Além disso, o material aspergido é, na maioria das vezes, em forma de pó, mas outros materiais como arame, cordão e até líquidos, também podem ser usados para formar o revestimento (SCHNEIDER, BELASHCHENKO, *et al.*, 2006).

FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS DE AT EXISTENTES A PARTIR DE SUAS FONTES DE ENERGIA.



FONTE: Adaptado de (SCHNEIDER, BELASHCHENKO, *et al.*, 2006).

Existem outros processos de aplicação de revestimentos utilizados na engenharia de superfícies que podem ser comparados às técnicas de aspersão térmica, conforme mostrado na Figura 6. Esses processos estão associados à qualidade, tecnologia, processos e custos de operação. Na Tabela 1, são apresentadas as características de cada tecnologia de aplicação de revestimento. Podemos adiantar que a AT apresenta vantagens em termos de espessura da camada depositada e variedade de materiais que podem ser aplicados em um substrato (SCHNEIDER, BELASHCHENKO, *et al.*, 2006).

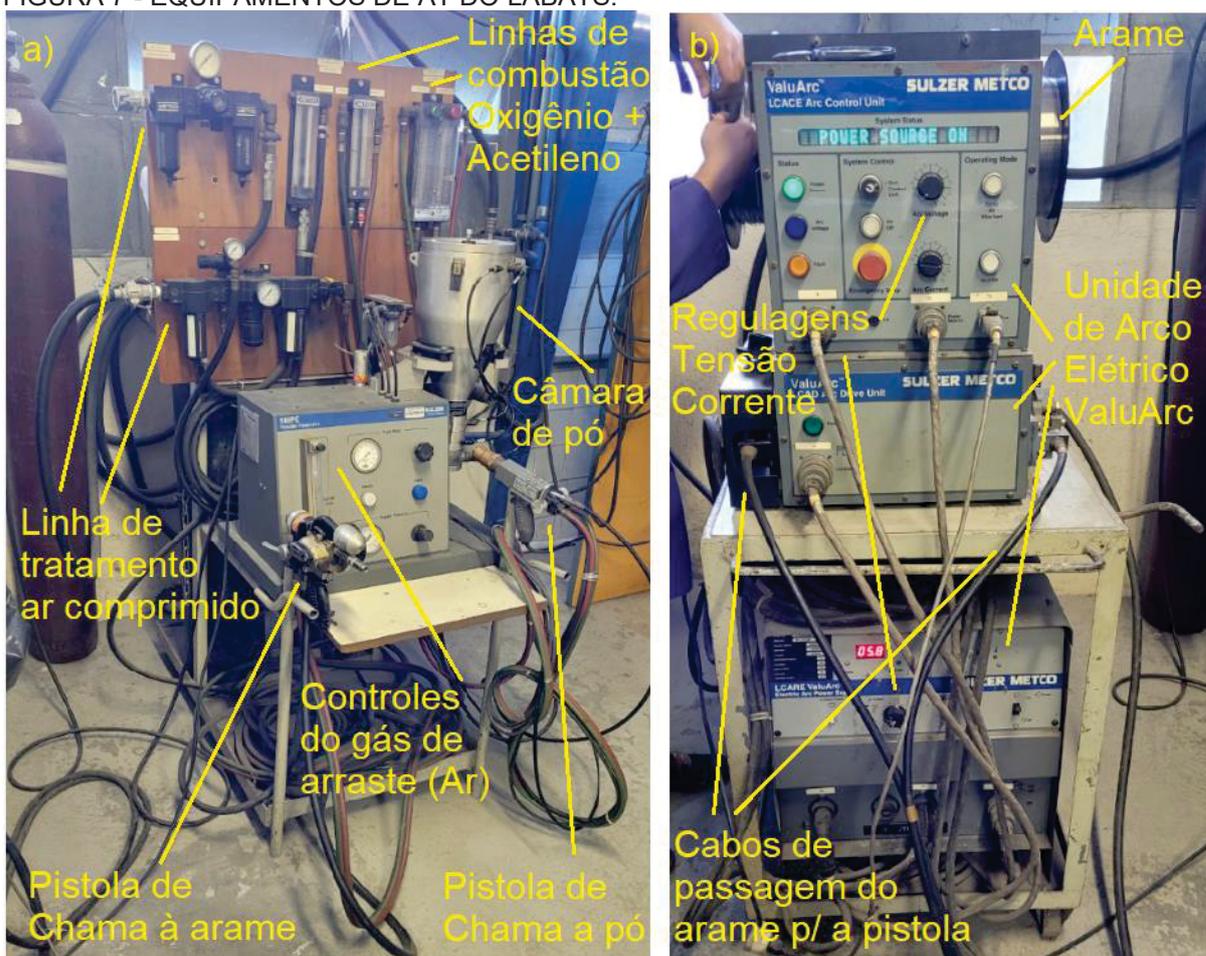
TABELA 1 – EXEMPLOS DE PROCESSOS DA ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES PARA APLICAÇÕES DE REVESTIMENTOS.

Tecnologia de revestimento	Espessura típica [μm]	Tipo de revestimento	Propriedades	Exemplos
PVD	1 a 5	Ti (C, N)	Resistência mecânica	Ferramentas
CVD	1 a 50	SiC	Resistência mecânica	Revestimentos de fibras
Pintura	1 a 10	Polímeros	Resistência a corrosão, Estética	Automotivo
Aspersão térmica	40 a 3000	Cerâmicas e ligas metálicas	Resistência mecânica, Resistência a corrosão, Proteção térmica	Rolamentos lâminas de turbinas
Cromagem dura	10 a 100	Cromo	Resistência mecânica	Rolos e molas
Soldagem de revestimento	0,5 a 5	Aço, Liga <i>stellite</i>	Resistência mecânica	Válvulas
Zinco galvanizado	1 a 5	Zinco	Resistência a corrosão	Placas de aço
<i>Braze cladding</i>	10 a 100	NiCrBSi ligas	Resistência a chamas	<i>Shafts</i> (dutos para tubulações e fiação)

FONTE: Adaptado de (SCHNEIDER, BELASHCHENKO, *et al.*, 2006).

Existem muitos fabricantes de equipamentos no mercado, cada um com sua área de maior expertise em técnicas específicas. Eles oferecem uma ampla variedade de opções em termos de custo, tamanho de equipamento, capacidade produtiva e serviços extras para as indústrias. Os equipamentos do Labats da UFPR contam com três equipamentos de AT. São utilizados para as técnicas Chama a pó (Fsp – *Flame spray powder*), Chama a arame (Fsw – *Flame spray wire*) e Arco elétrico (ASP – *Arc Spraying*), todas da marca *Sulzer Metco*, ver Figura 7.

FIGURA 7 - EQUIPAMENTOS DE AT DO LABATS.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Equipamento técnicas chama a pó (Fsp) e chama a arame (Fsw); b) Equipamento Arco elétrico (ASP).

2.1.1 Aspersão Térmica pela técnica Chama a Pó (Fsp)

A técnica de chama a pó é uma das mais simples e baratas entre todas as técnicas de AT. Foi a precursora, introduzida em 1909, seguida pela técnica com arame alguns anos mais tarde. O pó, que pode ser puro ou uma mistura de elementos é fundido ou parcialmente fundido numa chama de oxigênio com um combustível, como o acetileno (C_2H_2), o propano (C_3H_8) ou propileno (C_3H_6) (ESPALLARGAS, 2015).

Um dos gases mais comumente usados é o acetileno, que pode atingir uma temperatura de até $3.087\text{ }^\circ\text{C}$ e gerar 1.259 kW de potência. Sua reação química em uma queima estequiométrica, ou seja, em uma mistura perfeita com o oxigênio, é descrita na Equação 1 (RUSBARSKY e PANDA, 2017). Em comparação com outros

gases, o acetileno é o que alcança a maior temperatura de chama, conforme mostrado na Tabela 2.



Além dos gases da combustão, é inserido no processo um jato de ar comprimido que ajuda a projetar o pó em direção ao substrato. O ar comprimido é tratado contra umidade e filtrado, e possui o propósito de resfriar a pistola, como no caso da pistola modelo 6P-II da marca Sulzer Metco do Labats, conforme Figura 7a. Outra função do ar comprimido é manter a chama da combustão concentrada no centro para melhor queima e pulverização do pó.

TABELA 2 - TEMPERATURAS MÁXIMAS DE ACORDO COM O TIPO DE GÁS COMBUSTÍVEL COM O OXIGÊNIO EM UMA COMBUSTÃO ESTEQUIOMÉTRICA.

Gás combustível	Temperatura aproximada
Propano	2526 °C
Gás natural	2538 °C
Hidrogênio	2660 °C
Propileno	2843 °C
Metilacetileno/Propadieno	2927 °C
Acetileno	3087 °C
Arco-plasma	2200 a 28000 °C

FONTE: Adaptado de (ASM HANDBOOK, 1994).

Outro gás inserido no sistema, chamado de gás de arraste, pode ser o Argônio (Ar), Hélio (He) ou Nitrogênio (N). Esses gases têm função de facilitar a dispersão e proteção do pó desde o reservatório, fluindo através da mangueira até o bico da pistola. Como são gases inertes, não influenciam na estrutura ou característica do pó e ajudam a reduzir a oxidação dos mesmos (FAUCHAIS, HEBERLEIN e BOULOS, 2014).

A velocidade da chama e sua temperatura dependem dos fluxos e da razão dos gases combustível/oxigênio, normalmente na média de 100 m/s. Gases opcionais, como o ar comprimido e o gás de arraste, devem ser levados em consideração. A razão e/ou a relação de combustão determina se o tipo da chama será neutra, oxidante ou carburante. A chama neutra possui relação estequiométrica; na chama oxidante, a proporção de oxigênio é maior que do acetileno; já na chama carburante, a proporção do acetileno é maior. Um exemplo típico é a relação de 1 para 1 de

oxigênio e acetileno. O revestimento adquirido por esta técnica possui alta porosidade (>10%) e baixa adesão (<20 MPa) comparado a outras técnicas, conforme Tabela 3, o que é compensado pela simplicidade e baixo custo (THORPE, 1993).

TABELA 3 - COMPARAÇÃO DE PROCESSOS MAIS UTILIZADOS COM A TÉCNICA CHAMA A PÓ.

Característica	Chama a pó (Fsp)	Plasma (PS)	HVOF
Vazão de gases [m³/h]	11	4,2	28 a 57
Temperatura média [°C]	2200 a 3200	6600 a 14000	2700 a 3100
Atmosfera em torno da partícula	CO, CO ₂ , H ₂ O	N ₂ , Ar, H ₂ , O ₂	N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O
Velocidade de impacto [m/s]	30 a 150	450	400 a 1200
Aderência relativa [Mpa]	4 a 20	15 - 70	> 36
Coesão interlamelar	Baixa	Alta	Muito alta
Teor de óxidos [%]	0,4 a 10	0,5 a 1	0,2 a 5
Teor de poros [%]	3 a 15	1 a 7	< 3
Custo relativo [1 a 10]	3	5	5
Taxa de deposição máxima [kg/h]	7	5	14
Potência [kW]	25 a 75	30 a 80	100 a 270
Energia para fusão [kW/kg]	11 a 22	12 a 22	22 a 200

FONTE: Adaptado de (ASM HANDBOOK, 2013).

O pré-aquecimento do substrato é uma etapa essencial no processo de aspersão térmica, pois oferece várias vantagens, como:

- 1) Eliminação de impurezas: A queima e volatilização da umidade, óleos e graxas da superfície;
- 2) Redução de tensões internas: O pré-aquecimento diminui a tensão interna da superfície jateada, um processo obrigatório para o desenvolvimento de rugosidade;
- 3) Melhoria da aderência e coesão: Junto com a rugosidade do substrato, o pré-aquecimento promove uma melhor aderência e coesão das partículas, eliminando tensões de contração decorrente do impacto (energia cinética), que normalmente fazem o substrato dilatar.

Além disso, o resfriamento após o pré-aquecimento é mais lento, proporcionando o tempo necessário para que tanto a camada quanto o substrato se ajustem, evitando problemas futuros de ruptura da camada. Os melhores resultados de temperatura de pré-aquecimento são obtidos entre 120 e 150°C (PAREDES e D'OLIVEIRA, 2008).

A distância de aplicação, ou seja, do bico da pistola até a superfície do substrato, é um parâmetro importante, pois altera o resfriamento tanto das partículas do pó quanto o aquecimento do substrato e do revestimento aspergido. Uma distância maior promove mais tempo de contato com a chama, o que aumenta o tempo de oxidação e resulta em maior dispersão das partículas, aumentando a porosidade. A variação de distância de aplicação é da ordem de 100 a 250 mm (PAREDES e D'OLIVEIRA, 2008).

A taxa de deposição é significativa e está influenciando pesquisadores, pois é um campo que envolve a ciência e a engenharia. Nos dias de hoje, com a facilidade de análise metalográfica e microscópica mais barata e rápida, esse campo se torna ainda mais relevante.

A técnica chama a pó tem como princípio a decomposição e oxidação do pó ou da mistura de pós. Este processo causa formação de monômeros de óxido metálicos com nucleação, agregação e/ou aglomeração e coalescência de nanopartículas. Conforme mostrado na Figura 3, há muita interação das partículas com o ambiente e com a chama (TROMMER e BERGMANN, 2015).

2.1.2 Preparação de Superfície

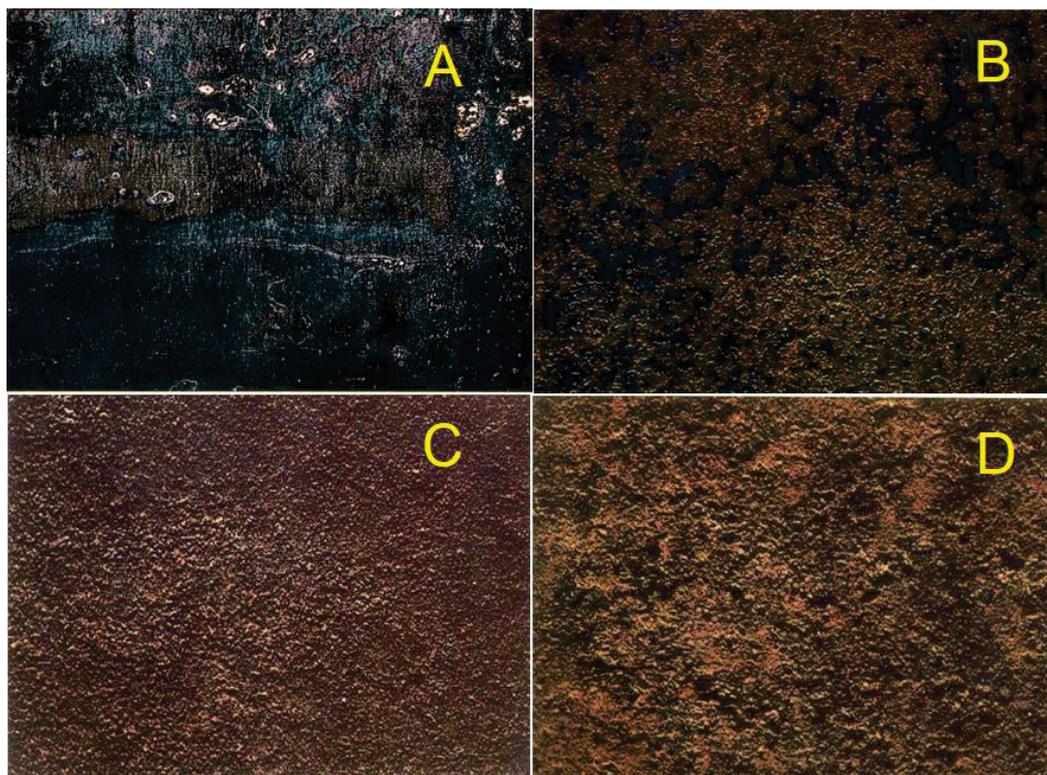
A preparação de superfície para AT envolve algumas etapas como pré-limpeza, limpeza final, obtenção de rugosidade através de jateamento e pré-aquecimento. A pré-limpeza é a limpeza brusca, onde são removidos elementos grosseiros diversos, como lama, graxa, óleos, poeiras, restos de revestimentos, borras, incrustações insolúveis e corrosão, utilizando ferramentas manuais, como lixas, espátulas, escovas de aço, lixadeiras elétricas, esmerilhadeiras, processos químicos e até mesmo formão e martelo (ISO 8501-1, 2007); (PETROBRÁS N-2568, 2011).

É possível determinar o grau de intemperismo da superfície por meio de inspeção visual, conforme Figura 9, o qual podem ser atribuídos quatro níveis de classificação:

- Grau A - Superfície de aço completamente coberta com carepa de laminação aderente, com pouca ou nenhuma corrosão;
- Grau B - Superfície de aço com início de corrosão e que a carepa de laminação tenha começado a desagregar;

- Grau C - Superfície de aço da qual a carepa de laminação tenha sido eliminada pela corrosão ou possa ser removida com uma espátula e possa apresentar poucos pites visíveis a olho nu;
- Grau D - Superfície de aço da qual a carepa de laminação tenha sido eliminada pela corrosão e apresente pites generalizados visíveis a olho nu.

FIGURA 8 - GRAUS DE INTEMPERISMO.



FONTE: Adaptado de (ISO 8501-1, 2007).

2.1.3 Jateamento Abrasivo

O jateamento abrasivo é uma das etapas mais importantes do processo de aspersão térmica, pois é ele que confere a limpeza final antes da AT e desenvolve a rugosidade do substrato, essencial para o desempenho da aderência mecânica do revestimento no metal. A preparação de jateamento de superfície com jateamento abrasivo é designada por quatro graus que começam com a letra Sa, conforme mostrado na Tabela 4 (ISO 8501-1, 2007).

TABELA 4 - GRAUS DE JATEAMENTO ABRASIVO.

Graus	Definição do grau de jateamento abrasivo
Sa1 Jateamento abrasivo ligeiro	Quando examinada a olho nu, a superfície deve estar livre de contaminantes visíveis como óleo, graxa e sujidades, e de contaminantes com fraca aderência como carepa de laminação, corrosão, pintura antiga e materiais estranhos.
Sa2 Jateamento abrasivo comercial	Quando examinada a olho nu, a superfície deve estar livre de contaminantes visíveis como óleo, graxa e sujidades, e de quase toda carepa de laminação, corrosão, pintura antiga e materiais estranhos. Qualquer contaminação visual deve se apresentar firmemente aderida.
Sa2.5 Jateamento abrasivo ao metal quase branco	Quando examinada a olho nu, a superfície deve estar livre de contaminantes visíveis como óleo, graxa e sujidades, e carepa de laminação, corrosão, pintura antiga e materiais estranhos. Quaisquer traços remanescentes de corrosão ou de pintura devem se apresentar somente como manchas tênues ou estrias.
Sa3 Jateamento abrasivo ao metal branco	Quando examinada a olho nu, a superfície deve estar livre de todos contaminantes visíveis como óleo, graxa e sujidades, e também carepa de laminação, corrosão, pintura antiga e materiais estranhos. A superfície deve apresentar, então, coloração metálica uniforme.

FONTE: Adaptado de (ISO 8501-1, 2007).

O procedimento de avaliação da superfície é completamente visual, realizado a olho nu, com luz natural ou artificial equivalente. A comparação deve ser feita com o padrão fotográfico apropriado, junto e no mesmo plano do aço. Deve-se registrar o grau de jateamento mais próximo possível do padrão fotográfico, conforme observado na Tabela 5 (ISO 8501-1, 2007).

É essencial que, para o processo de jateamento, seja providenciado proteção adequada para os operadores. Eles devem ser equipados com Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) para o rosto, olhos, ouvidos, pescoço e queixo, devido às partículas abrasivas. Deve-se utilizar roupas mais resistentes à projeção de partículas, como luvas de couro e botas de segurança. O ambiente deve ter ventilação adequada na área de trabalho e deve-se evitar a movimentação de pessoas próximas ao serviço de jateamento. Para a redução de riscos respiratórios, devem ser providenciadas máscaras com filtros apropriados (PETROBRÁS N-2568, 2011).

TABELA 5 - GRAUS DE INTEMPERISMO E GRAUS DE JATEAMENTO ABRASIVO PARA INSPEÇÃO A OLHO NU DA SUPERFÍCIE JATEADA.

	Graus de intemperismo	Grau Sa1	Grau Sa2	Grau Sa2,5	Grau Sa3
A					
B					
C					
D					

FONTE: Adaptado de (ISO 8501-1, 2007).

2.2 O ELEMENTO NIÓBIO

2.2.1 História do nióbio e sua extração

O elemento nióbio (Nb) foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett, que inicialmente o nomeou columbita. Hatchett isolou o óxido a partir de uma amostra de columbita-tântalo, um mineral extraído em algum lugar da América do Sul. Em 1844, o químico Heinrich Rose nomeou o elemento para Nióbio em homenagem a *Niobe*, filha do Rei Tântalo da mitologia grega. Em 1950, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) oficializou o nome nióbio (BRUZIQUESI, GABRIEL FILHO, *et al.*, 2019).

O nióbio é extraído de diversos minerais que contém o elemento em sua composição, conforme a Tabela 6. O nióbio ganhou relevância global a partir de 1950, quando foram descobertos depósitos gigantescos em Quebec, no Canadá, e em

Minas Gerais, no Brasil. Este elemento possui ampla aplicação nos mais importantes segmentos da indústria (PEREIRA JUNIOR, 2017).

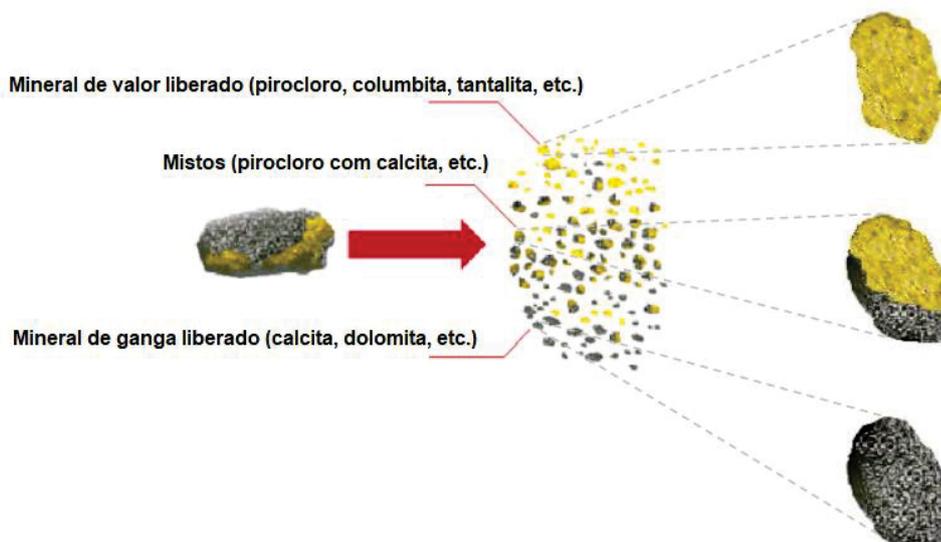
TABELA 6 - PRINCIPAIS MINERAIS DE ONDE PODE SE EXTRAIR O PENTÓXIDO DE NIÓBIO.

Mineral	Caracterização química	Percentual de extração
Columbita-Tantalita	$(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$	76% Nb_2O_5 (máx.)
Pirocloro	$(Na_3, Ca)_2(Nb, Ti)(O, F)$	71% Nb_2O_5 (máx.)
Bariopirocloro	$(Ba, Sr)_2(Nb, Ti)_2(O, OH)_7$	67% Nb_2O_5 (máx.)
Loparita	$(Ce, Na, Ca)_2((Ti, Nb)_2O_6)$	20% Nb_2O_5 (máx.)
Pandaíta	$(Ba, Sr)_2((Nb, Ti, Ta)_2(O, OH, F)_7)$	20% Nb_2O_5 (máx.)

FONTE: Adaptado de (PEREIRA JUNIOR, 2017).

É um metal de baixa concentração na crosta terrestre, é normalmente encontrado em associação com o tântalo, que possui propriedades físico-químicas semelhantes. No Brasil, geralmente é extraído junto aos carbonatitos, rochas ígneas com mais de 50% de carbonatos, como calcita ($CaCO_3$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) e outros. Um dos minerais valiosos extraídos é o pirocloro, enquanto o restante da composição é classificado pela indústria mineradora como ganga, conforme Figura 9 (MATIOLO, 2019).

FIGURA 9 - O MINÉRIO DE VALOR E A GANGA.



FONTE: Adaptado de (MATIOLO, 2019).

Apenas duas empresas no Brasil extraem o material, a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), em Araxá, Minas Gerais, e a Mineração Catalão

de Goiás Ltda., sob controle do grupo Anglo American do Brasil em Boa Vista, Goiás (KLEIN, 2019).

O processo de extração e produção de produtos do nióbio pela empresa CBMM inicialmente exigem as mesmas etapas diferenciando somente no final onde a maior parte sofre o processo metalúrgico para a criação do produto ferro-nióbio (FeNb) onde é vendido em toneladas. Outra parte, passa por refinamentos específicos para produzir produtos de elevada qualidade e propósitos mais específicos como no caso de ligas especiais, nióbio metálico e óxidos especiais, ver Figura 10 os produtos de nióbio (RIBEIRO, 2019).

FIGURA 10 - PRODUTOS DO NIÓBIO PRODUZIDOS NO BRASIL PELA CBMM.



FONTE: Adaptado de (RIBEIRO, 2019).

O elemento é encontrado na natureza da forma oxidada em minas a céu aberto. Após extração, é transportado para pátios de homogeneização e, posteriormente, concentrado para aumentar o teor de pentóxido de nióbio de 2,5% para mais de 50%. Esse processo envolve várias etapas, incluindo classificação primária, moagem, separação magnética, classificação secundária, flotação e espessamento, antes de ser enviado para as unidades de refino. Nas unidades de refino, a umidade é eliminada, e o material passa por dessulfuração, desfosforação e remoção de escórias, além da eliminação de elementos não essenciais como bário (Ba), titânio (Ti), cálcio (Ca), alumínio (Al), sódio (Na), chumbo (Pb). Nessas unidades, também são preparados os concentrados para a produção do FeNb para as indústrias siderúrgicas. Quanto aos produtos de óxidos, após o refino, são classificados para

produção de ligas especiais, óxidos especiais e nióbio metálico de alta pureza até 99,8% (RIBEIRO, 2019).

De acordo com o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), o panorama das inovações em materiais e produtos envolvendo o nióbio gerou 4.953 artigos científicos no período de 2013 a 2019 e gerou 3.092 depósitos de pedidos de patente entre 2013 e 2018. Países como Estados Unidos, China e países da União Europeia se destacam na publicação de artigos científicos e pedidos de patentes. Devido a questões geopolíticas e econômicas, o nióbio é considerado um mineral crítico ou matéria prima crítica nas políticas governamentais desses países (PEITER, XAVIER, *et al.*, 2019).

A maior parte do uso na indústria siderúrgica é para a composição de aços inoxidáveis e aços estruturais. Uma pequena parte é utilizada em superligas ou ligas supercondutoras, como, por exemplo, nos magnetos do Grande Colisor de Hádrons (LHC), na fronteira entre a França e a Suíça, com o nobre propósito de acelerar partículas, onde foi descoberto o bóson de *Higgs*. O uso em vidros como componentes ópticos e eletrônicos confere propriedades de alto índice de refração e alta constante dielétrica, respectivamente. Recentemente, tem sido usado em materiais bioativos alternativos para tecidos ósseos e odontológicos, com um aumento significativo de uso em baterias e em catálises, com função de aumentar as reações anódicas e catalizadoras, reduzindo o tempo e o uso de outros elementos como o lítio (Li), e melhorando a sustentabilidade (BRUZIQUESI, GABRIEL FILHO, *et al.*, 2019).

2.2.2 Propriedades e Características do Nióbio

As propriedades físico-químicas do nióbio, apresentados na Tabela 7, são fundamentais em diversas aplicações. O nióbio desempenha um papel importante no aumento do desempenho de produtos do aço, melhorando a liga e, assim, aumentando a resistência à corrosão em meios salinos e ambientes ácidos. Além disso, atua como proteção catódica em tubulações de petróleo e gás. O nióbio também possui excelente compatibilidade com metais líquidos ou vapores, como sódio (Na), potássio (K), lítio (Li) e urânio (U). A Tabela 8 compara o nióbio com outros elementos resistentes à corrosão em diversos ambientes, que são normalmente utilizados em plantas petroquímicas (GRAHAM e SUTHERLIN, 2023).

TABELA 7 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICO DO ELEMENTO NIÓBIO.

Propriedades	Valores
Nº atômico	41
Massa atômica	92,906
Densidade	8,57 g/cm ³
Ponto de fusão	2477°C (2750 K)
Ponto de ebulição	4744°C (5017 K)
Coeficiente de expansão térmica (20°C)	7,3 µm/(m.K)
Condutividade térmica	53.7 W/(m.K)
Resistividade elétrica (20°C)	15 µΩ.cm
Calor específico (20°C)	0,268 J/(g.K)
Estrutura cristalina	CCC (Cúbica de Corpo Centrado)

FONTE: Adaptado de (GRAHAM e SUTHERLIN, 2023).

TABELA 8 - COMPARAÇÃO QUALITATIVA DO NIÓBIO COM O ZIRCÔNIO, TÂNTALO E TITÂNIO.

Ambiente	Nióbio	Zircônio	Tântalo	Titânio
HCl (Ácido clorídrico)	razoável	excelente	excelente	ruim
H ₂ SO ₄ (Ácido sulfúrico)	razoável	muito bom	excelente	ruim
Oxidante sem Cl ⁻	excelente	excelente	excelente	excelente
Oxidante com Cl ⁻	excelente	ruim	excelente	excelente
HNO ₃ (Ácido nítrico)	excelente	excelente	excelente	bom
H ₂ O ₂ (Peróxido de hidrogênio)	bom	excelente	muito bom	razoável
Ácido com F ⁻	bom	ruim	ruim	ruim
CH ₃ COOH (Ácido acético)	excelente	excelente	excelente	excelente
NaOH (Hidróxido de sódio)	fragilizável	muito bom	fragilizável	fragilizável

FONTE: Adaptado de (GRAHAM e SUTHERLIN, 2023).

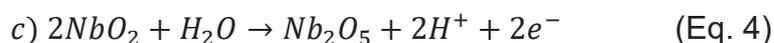
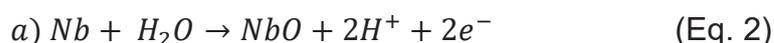
Sua aplicação é amplamente usada na indústria automotiva na fabricação de aços de alta resistência com baixa liga juntamente com emprego na indústria aeroespacial e no segmento de petróleo e gás onde é exigido resistência térmica e mecânica, ver na Tabela 9 as propriedades mecânicas (GRAHAM e SUTHERLIN, 2023).

TABELA 9 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NIÓBIO.

Propriedades	Valores
Resistência à tração (recozido)	195 MPa
Limite de escoamento (recozido)	105 Mpa
Alongamento (recozido)	30%
Redução em área (recozido)	90%
Dureza (recozido)	60 HV
Resistência à tração (trabalhado a frio)	585 MPa
Alongamento (trabalhado a frio)	5%
Dureza (trabalhado a frio)	150 HV
Coeficiente de Poisson	0,38
Expoente de encruamento	0,24
Módulo de elasticidade	103 GPa
Módulo de cisalhamento	37,5 GPa
Temperatura de transição dúctil-frágil	<147 K
Temperatura de recristalização	1073 a 1373 K

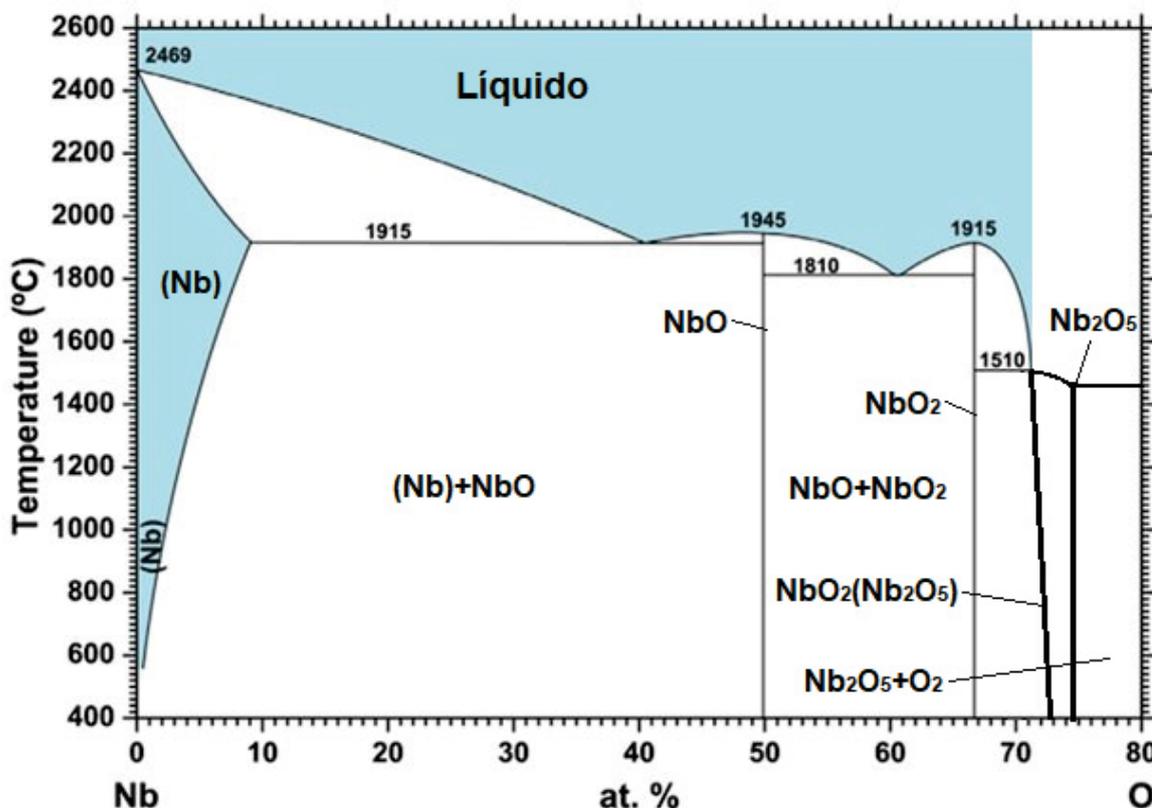
FONTE: Adaptado de (GRAHAM e SUTHERLIN, 2023).

O nióbio é um elemento reativo que possui uma propriedade anticorrosiva semelhante à do alumínio: a capacidade de formar filmes passivos de óxidos que se aderem em sua superfície. Os tipos de óxidos de nióbio formados dependem do meio em que se encontram. Na presença da água, é possível formar três tipos com diferentes estequiometrias: monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). A formação desses óxidos pode ser descrita conforme as Equações 2,3 e 4 a seguir, respectivamente (GRAHAM e SUTHERLIN, 2023).



O nióbio tem alta afinidade com o oxigênio devido às suas energias de ligações. Suas películas de filme de espessura nanométrica, de baixa dissolução, não porosas e estáveis, proporcionam alta resistência à corrosão. O diagrama de fases nióbio e oxigênio pode ser visto na Figura 11. A reação do oxigênio com o nióbio modifica suas propriedades mecânicas. O aumento de oxigênio aumenta significamente a força de ligação interatômica, como mostrado na Tabela 10 (LYAKISHEV, TULIN e PLINER, 1984).

FIGURA 11 - DIAGRAMA DE FASES NIÓBIO E OXIGÊNIO.



FONTE: Adaptado de (LYAKISHEV, TULIN e PLINER, 1984).

Observa-se que os pontos de fusão e densidade dos óxidos de nióbio variam inversamente com o teor de oxigênio (% em peso) e a microdureza. Conforme Tabela 10, o monóxido de nióbio apresenta ponto de fusão de 1.945°C e densidade de 7,26 g/cm³. Já o dióxido de nióbio possui um ponto de fusão de 1.915°C e densidade de 5,98 g/cm³, enquanto o pentóxido de nióbio tem um ponto de fusão de 1.490°C e densidade de 4,95 g/cm³ (LYAKISHEV, TULIN e PLINER, 1984).

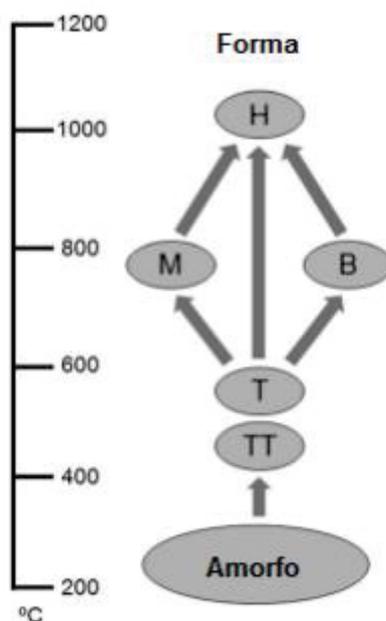
TABELA 10 - RELAÇÃO DA MICRODUREZA DO NIÓBIO QUANTO AO TEOR DE OXIGÊNIO.

Relação do teor de oxigênio em % peso com a microdureza do nióbio								
Teor de oxigênio	0,03	0,16	0,21	0,28	0,32	0,37	0,41	0,56
Microdureza (HV)	87	194	208	248	280	315	330	390

FONTE: Adaptado de (LYAKISHEV, TULIN e PLINER, 1984).

O nióbio, sendo um material polimorfo, pode mudar suas fases cristalinas por meio de transições de uma estrutura para outra. Essas transições dependem de fatores como a estrutura inicial, o nível de impureza e o processo de aquecimento. A escala de temperatura é considerada indicativa e não absoluta, como pode ser verificado na Figura 12 (KO e WEISSMAN, 1990).

FIGURA 12 - FASES CRISTALOGRÁFICAS DO NIÓBIO DE ACORDO COM A TEMPERATURA.

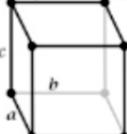
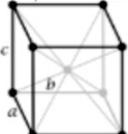
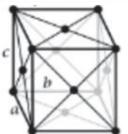
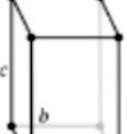
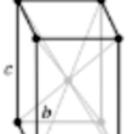
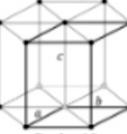
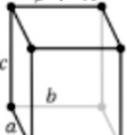
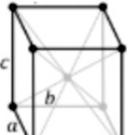
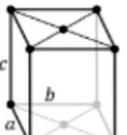
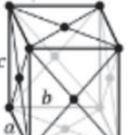
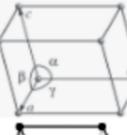
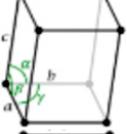
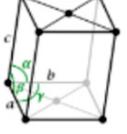
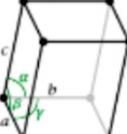


FONTE: Adaptado de (KO e WEISSMAN, 1990).

A transformação do pentóxido de nióbio amorfo (estrutura inicial) pode resultar em diferentes fases cristalinas dependendo da temperatura. As estruturas cristalinas do nióbio podem ser: Tetragonal (fase M), pseudo-hexagonal (fase TT), ortorrômbica (fase T) e monoclinica (fase H). A fase H é a fase mais estável enquanto a fase TT é metaestável. Na faixa de 500°C, ele pode se cristalizar em uma forma de temperatura baixa (T ou TT). Em temperaturas intermediárias, por volta de 800°C, ele assume a forma M ou B. Finalmente, em temperaturas elevadas, cerca de 1.000°C, ele se cristaliza na forma H (KO e WEISSMAN, 1990).

Os sistemas cristalinos dos minerais, conforme apresentados na Tabela 11, são divididos em grupos de acordo com as configurações das células unitárias e/ou dos arranjos atômicos. A geometria de uma célula unitária é definida em termos de seis parâmetros: as três arestas (a , b e c) e os três ângulos entre os eixos (α , β e γ) (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2009).

TABELA 11 - SISTEMA CRISTALINOS DOS MINERAIS E SUAS CONFIGURAÇÕES.

Sistema cristalino	Relação dos eixos	Ângulos interaxiais	Geometria a célula única			
			Simples (P)	Volume centrado (I)	Base centrada (C)	Face centrada (F)
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$				
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
Romboédrico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				

FONTE: Adaptado de (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2009).

2.3 O ELEMENTO GRAFENO

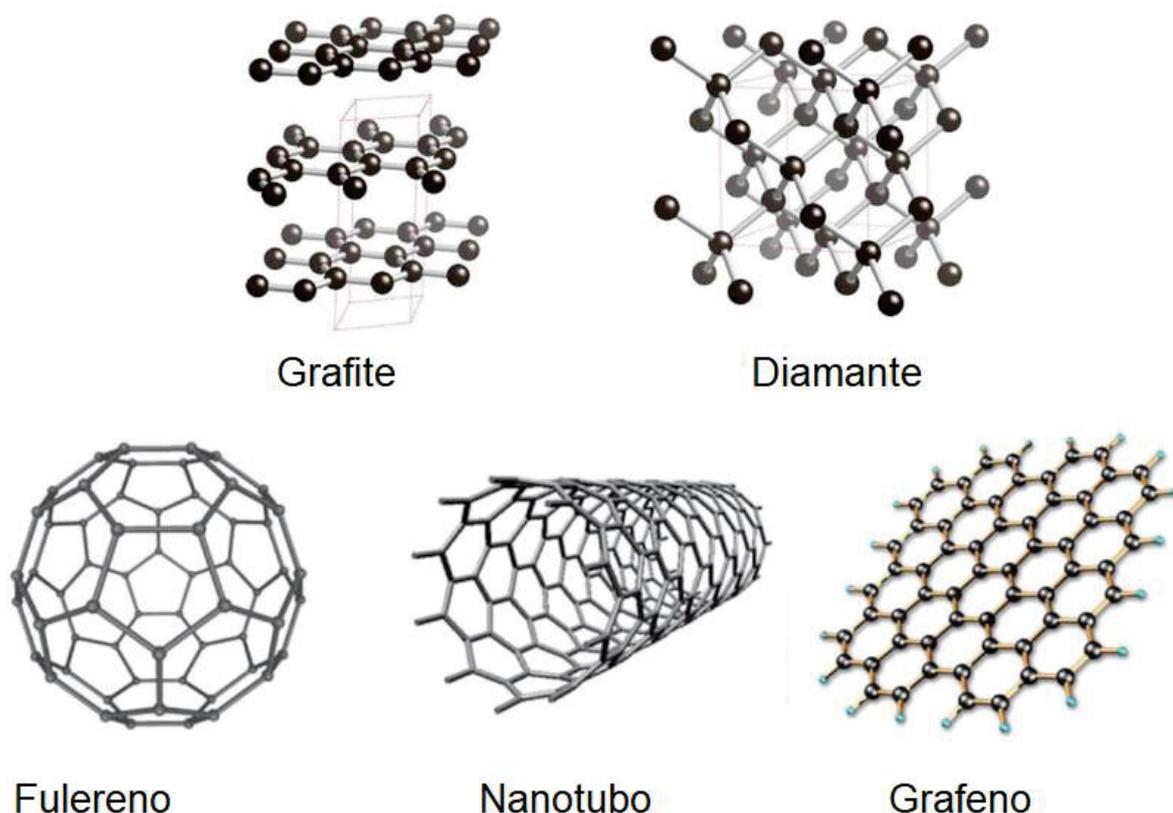
2.3.1 Histórico e Propriedades do Grafeno

O grafeno é o nano material mais estudado e explorado recentemente, de acordo com as quantidades de artigos publicados. Ele possui propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e químicas excepcionais. O grafeno foi comprovado por Kostya Novoselov e Andre Geim através do método de esfoliação mecânica em 2004. Este material é aproximadamente 200 vezes mais condutor que o cobre e 100 vezes mais resistente que o aço. Além disso, é muito flexível, podendo ser esticado até 20%

do seu comprimento original. Devido à sua alta condutividade elétrica, transparência e flexibilidade, o grafeno está sendo usado para a fabricação de uma ampla variedade de dispositivos, como telas transparentes flexíveis e dispositivos de armazenamento de energia. O grafeno pode ser preparado por vários métodos, incluindo esfoliação mecânica, esfoliação eletroquímica, esfoliação em fase líquida e método CVD (BHORIA, 2019).

O grafeno é um cristal com a espessura de um único átomo, formado por átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal. Ele é uma das formas alotrópicas do carbono, como mostrado na Figura 13, as formas conhecidas (ORGANOV, HEMLEY, *et al.*, 2013).

FIGURA 13 - AS FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO.



FONTE: Adaptado de (ORGANOV, HEMLEY, *et al.*, 2013).

Medições iniciais de condutividade térmica do grafeno foram de 5.300 W/mK. No entanto, estudos posteriores demonstraram que esses valores iniciais podem ter sido superestimados. Pesquisas mais recentes determinaram uma variação entre 1.500 e 2.500 W/mK, confirmando que o grafeno é um excelente condutor térmico.

Isso o torna potencialmente muito útil em aplicações como condensadores de troca de calor e dissipadores (YU, 2018).

Diversas pesquisas na área de lubrificação, com propósito de evitar falhas em sistemas mecânicos e criar um lubrificante mais durável, demonstraram que o grafeno pode oferecer vantagens em relação a outros materiais, como o grafite e o óxido de grafeno (BERMAN, ERDEMIR e SUMANT, 2014).

O grafeno possui uma estrutura hexagonal bidimensional (2D) semelhante a um favo de mel, composta por átomos de carbono. Este material é altamente transparente, refletindo apenas 2,3% e transmitindo 97,7% da luz incidente, o que o torna extremamente útil na fabricação de eletrodos condutores transparentes (BHORIA, 2019).

2.3.2 Métodos de Produção do Grafeno

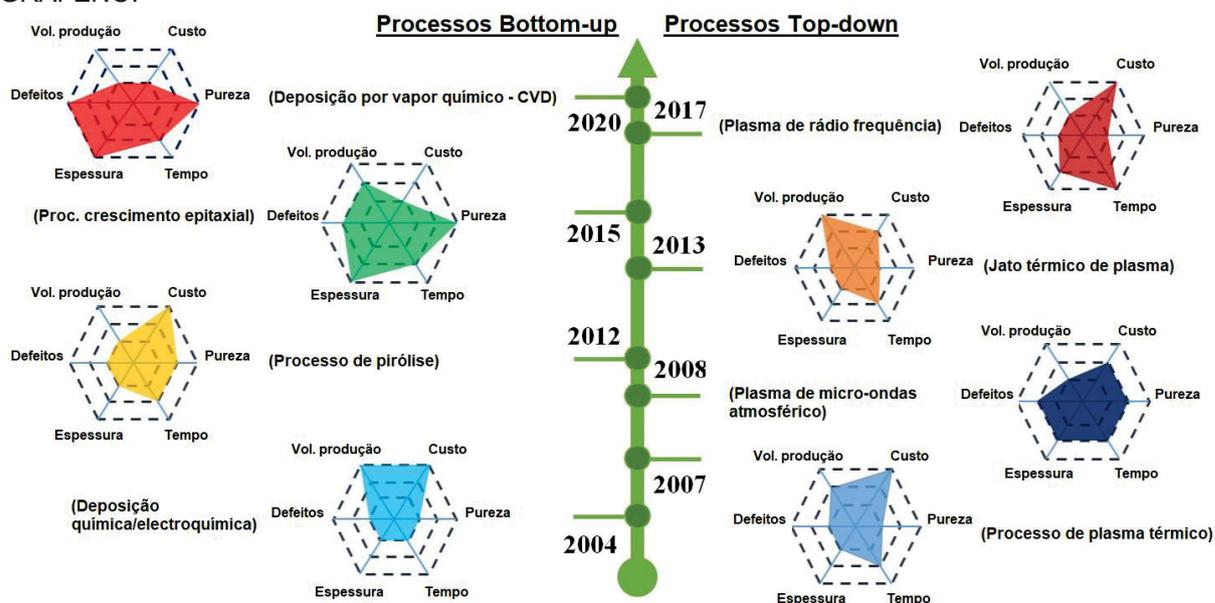
Os estudos de produção de grafeno via rota química foram os mais utilizados na última década. Abrangendo diversas aplicações em compósitos de polímeros, materiais relacionados à energia, sensores ultrafinos, transistores eletrônicos e biomedicina, devido às suas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas (DREYER, PARK, *et al.*, 2009).

A sintetização do óxido de grafeno (GO) pelo método de *Hummers*, o mais utilizado, com diferentes graus de oxidação, demonstrou variações na estrutura física e química, bem como na morfologia. Testes de DRX, Raman e TEM revelaram que, com o aumento do grau de oxidação, houve diminuição na transparência, na condutividade elétrica e na integridade da estrutura hexagonal das placas de óxido de grafeno (KRISHNAMOORTHY, VEERAPANDIAN, *et al.*, 2013).

A produção de nanoplaquetas de grafeno pela esfoliação do grafite é a mais utilizada no momento, pois o grafite é composto por milhões de camadas de grafeno unidas pela força fraca de *van der Waals*, sem nenhuma ligação química entre as camadas. O uso de solventes com sonificadores é o método mais comum para a separação dessas camadas. Entretanto, a ampla utilização de agentes de redução e outros componentes químicos, com diversas etapas de limpeza, torna o processo lento e custoso. Por outro lado, a esfoliação térmica é uma exceção, evitando qualquer uso de solventes e múltiplas etapas de limpeza, além de ser muito mais rápida e adequada para produção em larga escala. A Figura 14 mostra a comparação de custo,

qualidade, rapidez, espessura da camada e quantidade de defeitos de alguns processos utilizados (ISLAM, MUKHERJEE, *et al.*, 2021).

FIGURA 14 - HISTÓRICO DE DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE GRAFENO.



FONTE: Adaptado de (ISLAM, MUKHERJEE, *et al.*, 2021).

As diferenças dos processos *Bottom-up* e *Top-down*, são respectivamente: o primeiro processo envolve a construção de estrutura a partir de moléculas ricas em carbono para fazer um crescimento da superfície. Enquanto o segundo processo, utilizam recursos de grafite abundante, que pode ser quebrado em nanopartículas de grafeno menores (ISLAM, MUKHERJEE, *et al.*, 2021).

2.3.3 Diferenças entre os Tipos de Materiais de Grafeno

Podemos encontrar na indústria e no comércio as seguintes definições das formas comercializadas:

- Óxido de Grafeno (*Graphene Oxide* - GO): Um composto de carbono, oxigênio e hidrogênio, tipicamente aproximadamente 65% de carbono e 35% oxigênio em peso.
- Óxido de Grafeno Reduzido (*Reduced Graphene Oxide* - rGO): Óxido de grafeno no qual foi removido grande parte do conteúdo de oxigênio, resultando em aproximadamente 95% de carbono em peso.

- Pó, solução ou pasta de grafeno: O material de grafeno pode ser preparado em várias formas físicas, incluindo pó seco (geralmente na cor preta), solução (por exemplo, misturado em água ou álcool) ou em pasta (geralmente em cor marrom).
- Nanoplaquetas de Grafeno (NPGs) e/ou *Graphene Nano Platelets* (GNPs): Tipicamente com a espessura entre 1 nm e 3 nm e dimensões laterais entre 100 nm e 100 µm.
- Grafeno funcionalizado: A funcionalização química, que é a adição de elementos específicos à superfície do grafeno, é importante em muitas aplicações.

A classificação das formas do grafeno também pode ser observada na Tabela 12, onde é classificada de acordo com a quantidade de camadas (MASON, 2020).

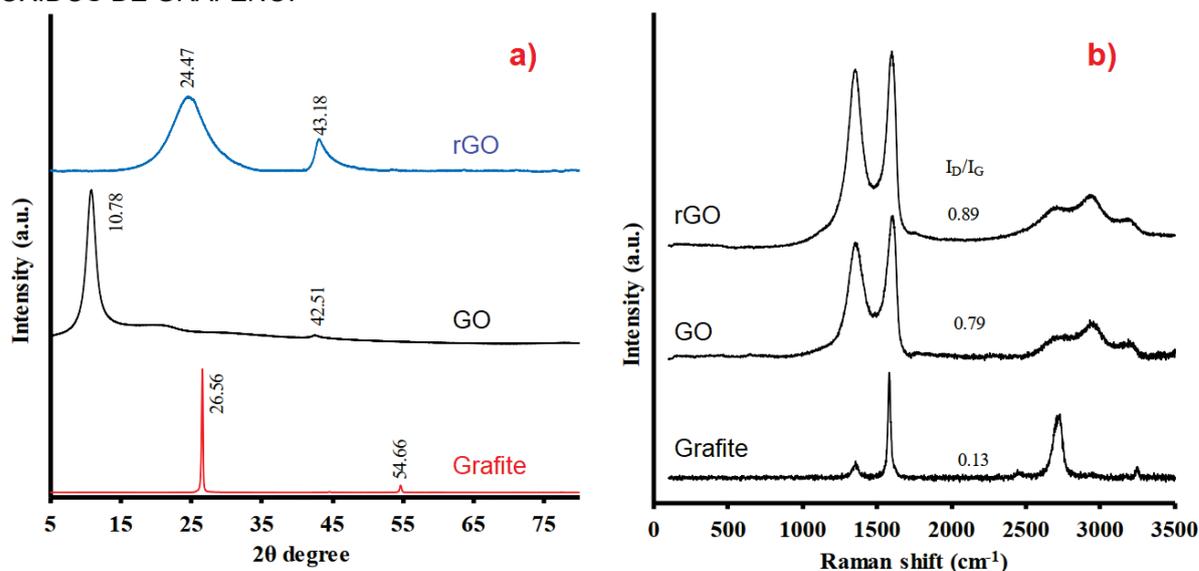
TABELA 12 - CLASSIFICAÇÃO DA QUANTIDADE DE CAMADAS DOS GRAFENOS COMERCIAIS E/OU INDUSTRIAIS.

Número de camadas de carbono	Descrição
1	CVD, camada unitária, "Grafeno original)
1 a 3	Muito pouca camada de Grafeno (vFLG - <i>Very Few Layer Graphene</i>)
2 a 5	Pouca camada de Grafeno (FLG - <i>Few Layer Graphene</i>)
2 a 10	Multicamadas de Grafeno (MLG - <i>Multi-Layer Graphene</i>)
> 10	Nanoplaquetas de Grafeno (GNPs - <i>Graphene Nano Platelets</i>)

FONTE: Adaptado de (MASON, 2020).

As formas de identificação e comparação dos alotrópicos do carbono, como o grafite e os variados do grafeno, incluindo o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido, podem ser analisadas por meio de Difrátômetro de Raios-X (DRX) ou Espectroscopia Raman, conforme ilustrado na Figura 15 (MARTÍNEZ, ÁLVAREZ, *et al.*, 2020).

FIGURA 15 - COMPARAÇÕES DOS ALOTRÓPICOS DO CARBONO, O GRAFITE E DOS DE ÓXIDOS DE GRAFENO.



FONTE: Adaptado de (MARTÍNEZ, ÁLVAREZ, *et al.*, 2020).

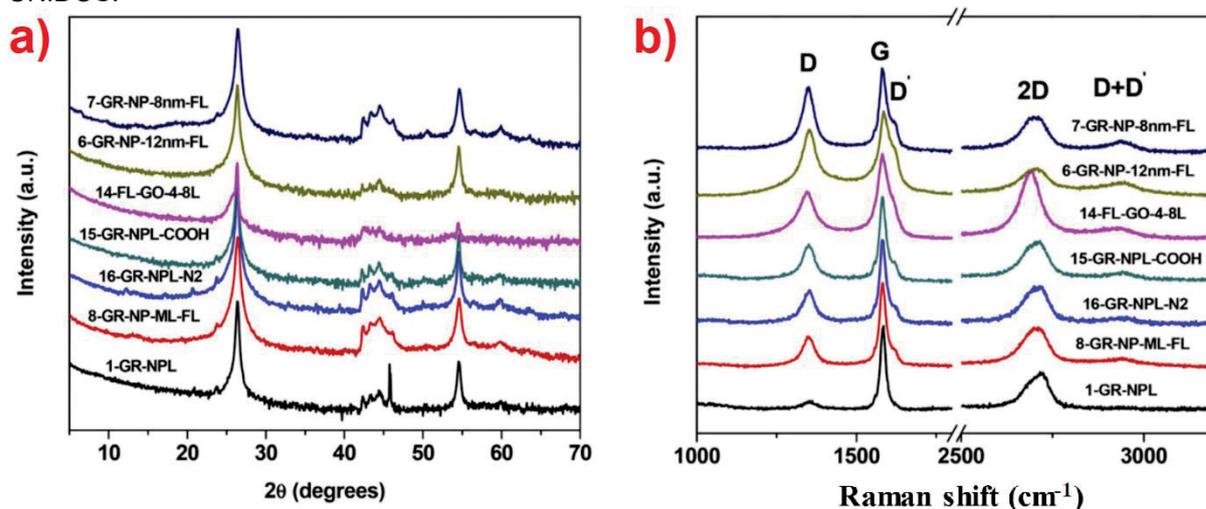
LEGENDA: a) Difrátômetro de Raios-X (DRX); b) Espectroscopia Raman.

Na Figura 15a, o DRX do grafite pode ser identificado um pico afiado e comprimido em $2\theta = 26,5^\circ$, demonstrando ser uma estrutura cristalina orientada na direção (002) com distância de 0,34 nm entre camadas, de acordo com Lei de Bragg. Seu segundo pico aparece em $2\theta = 54,6^\circ$. No DRX do GO, temos o pico em $2\theta = 10,7^\circ$, orientado na direção (001), e é possível ver um espaçamento típico de grupos de óxidos. A distância passou de 0,34 no grafite para 0,82 nm no GO. Ainda podemos ver um segundo pico de menor intensidade em $2\theta = 42,5^\circ$, na direção (100). Para o rGO, vemos seu pico $2\theta = 24,7^\circ$, com distância interplanar de 0,36 nm, e seu segundo pico em $2\theta = 43,1^\circ$ (MARTÍNEZ, ÁLVAREZ, *et al.*, 2020).

Para observações do Raman, na Figura 15b, o espectro Raman do grafite, do GO e do rGO apresentam picos quase na mesma banda, chamados picos em D, G, 2D (ou G') e D+D'. Para o grafite, vemos o primeiro pico de baixíssima intensidade na banda D em 1.354 cm^{-1} e a banda G em 1.582 cm^{-1} de altíssima intensidade, demonstrando alta cristalinidade do grafite, e o pico 2D em 2.714 cm^{-1} . Para os óxidos de grafenos GO e rGO, as larguras de picos da banda D, G, 2D e o adicional D+D' são muito mais largas, indicando baixo sinal e menor cristalinidade, típica de óxidos, e indicam desordem das folhas comparado ao elemento original, o grafite. O GO tem banda D em 1.359 cm^{-1} , a banda G em 1.600 cm^{-1} , a banda 2D em 2.715 cm^{-1} e a banda D+D' em 3.156 cm^{-1} . O rGO tem banda D em 1.353 cm^{-1} e a banda G em 1.595 cm^{-1} (MARTÍNEZ, ÁLVAREZ, *et al.*, 2020).

Dado que o grafeno é um material relativamente novo na indústria e no comércio, podemos verificar um estudo recente sobre materiais à base de grafeno vendidos nos comércios dos Estados Unidos. O objetivo seria de comparar suas características e classificá-los tanto em termos de propriedades quanto na veracidade das informações fornecidas pelos fabricantes (SEEHRA, NARANG, *et al.*, 2017).

FIGURA 16 - COMPARAÇÕES DE MATERIAIS A BASE DE GRAFENO VENDIDOS NOS ESTADOS UNIDOS.



FONTE: Adaptado de (SEEHRA, NARANG, *et al.*, 2017).

LEGENDA: a) Difrátômetro de Raios-X (DRX); b) Espectroscopia Raman.

Conforme a Figura 16b, a presença da banda D em materiais à base de grafeno é indicativo de desorganização e defeitos na cadeia de átomos de carbono, mostrando uma hibridização do tipo sp^3 alterada em relação ao cristal original do tipo sp^2 . Esta diferença no tipo de hibridização da ligação carbono-carbono pode ser indicada pela relação de intensidade entre as bandas D e G. A relação I_D/I_G é 0,13 para o grafite, 0,79 para o GO e 0,89 para o rGO. Quanto menor a relação, menor a desordem e mais cristalina é a estrutura (MARTÍNEZ, ÁLVAREZ, *et al.*, 2020).

2.3.4 Aplicações do grafeno em revestimentos

O grafeno e as nanoplaquetas de grafeno (Npgs) têm sido utilizados para melhorar a performance de revestimentos através de diversos processos e técnicas. Um exemplo, é o revestimento de pó de alumina (Al_2O_3) com partículas do tamanho de 1 μm e 1% de nanoplaquetas de grafeno com espessura de 6 a 8 nm, aplicado por AT utilizando a técnica de HVOF por suspensão (SHVOF - *Suspension High Velocity*

Oxy-Fuel) em aço inoxidável. Esta técnica permite a deposição da mistura diretamente na chama de combustão, resultando em revestimentos mais densos. Os resultados indicaram um aumento na microdureza Vickers de $HV_{0,05} = 891 \pm 225$ para $HV_{0,05} = 933 \pm 198$, aproximadamente 5% maior, e uma redução de porosidade em quase 11%. Ensaio de desgaste, realizados com um equipamento tribômetro universal (UMT - *Universal Micro Tribometer*), registraram um aumento na resistência ao desgaste em cerca de duas ordens de magnitude com a adição de 1% de Npgs (MURRAY, RANCE, *et al.*, 2018).

Revestimentos de níquel (Ni) com 1% de grafeno, aplicados por meio de técnicas de eletrodeposição em aço SAE 1045, diminuíram o desgaste e proporcionaram baixo atrito em testes de riscamento, com uma redução em cerca de 25% em comparação ao metal base. Quanto aos resultados de microdureza, a adição de grafeno não apresentou um aumento expressivo, mas reduziu os valores de desvio padrão dos 10 ensaios de indentação, indicando uma melhora na homogeneidade estrutural da camada do revestimento (SIDDAIAH, KUMAR, *et al.*, 2019).

Misturas de 2% de grafeno com resina epóxi aplicadas em tubos de aço carbono ASTM A53 grau B mostraram redução na densidade da corrente de corrosão e na taxa de corrosão, de acordo com ensaios de polarização potenciodinâmica realizados em solução de 3,5% de NaCl. Esse aumento na propriedade anticorrosiva foi atribuído às redes de grafeno, que impedem a penetração de íons de cloreto na superfície do aço carbono (SUHARYADI, SOEGIARTO e YULIATIN, 2021).

Misturas de 0,5 e 1,5% de óxido de grafeno reduzido (rGO) foram aplicadas por AT via técnica de Arco não transferido (APS), utilizando pós de $Al_2O_3-13TiO_2$ e WC-25wt.%Co. A liga $Al_2O_3-13TiO_2$ tem o propósito de aumentar a tenacidade e a força de ligação do revestimento, enquanto a liga WC-25wt.%Co é destinada a proporcionar resistência ao desgaste e aumentar a tenacidade, melhorando assim a resistência ao deslizamento e à abrasão. Quando estudadas com a adição de 0,5% e 1,5% de rGO e aspergidas em aço AISI/SAE 1020, ambas as ligas apresentaram uma morfologia microestrutural melhorada, com redução da porosidade e das trincas. Este último efeito é atribuído ao aumento das forças de ligação pelo grafeno como elemento adicional no revestimento (SRIKANTH e BOLLEDDU, 2023).

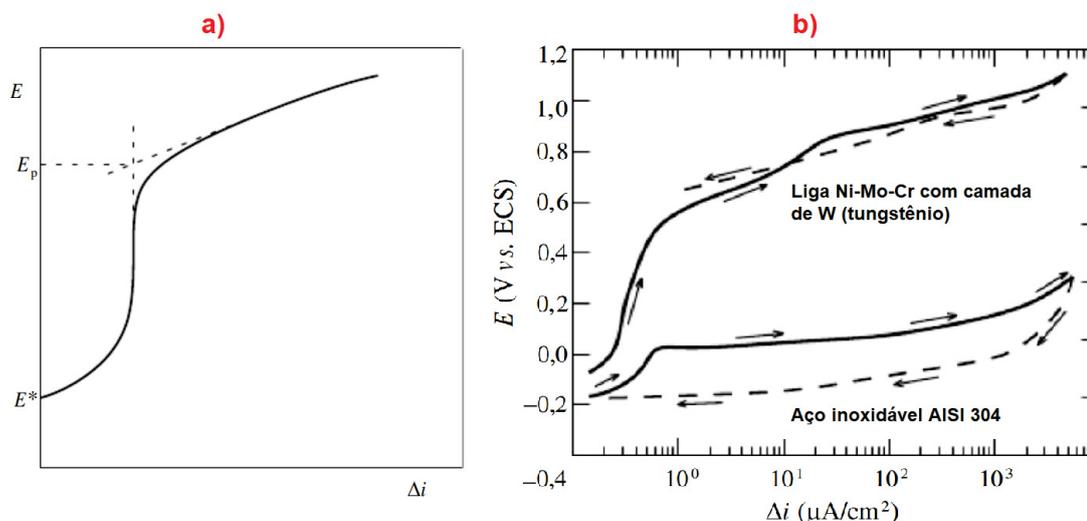
2.4 FORMAS DE MEDIÇÃO DA CORROSÃO

Os ensaios de resistência à corrosão são essenciais para determinar a influência do revestimento aspergido sobre o metal base. Os mecanismos de corrosão podem ser distribuídos em quatro grupos de acordo com a frequência: Corrosão em meios aquosos (90%), oxidação e corrosão quente (8%), corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%). Entretanto, como é um mecanismo eletroquímico, temos duas formas comumente usadas para medir a corrosão: pela taxa de corrosão por meio da técnica de resistência de polarização linear de um metal e pela suscetibilidade do metal à corrosão por pite pela técnica de polarização potenciodinâmica anódica (WOLYNEC, 2013).

Existem outras técnicas que podem ser utilizadas para avaliação da taxa de corrosão, sendo baseadas geralmente em ensaios de imersão, como a técnica potenciocinética ou potenciodinâmica anódica, voltametria cíclica e técnica potencioestática, além da resistência de polarização linear, da impedância eletroquímica e da inclinação da extrapolação da curva de Tafel (SILVA, 1994).

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada, caracterizada por orifícios bem definidos ou puntiformes. Esse fenômeno ocorre quando a camada passivada do metal perde suas propriedades, e seu potencial se torna igual ou superior a um determinado valor, conhecido como potencial de pite (E_p), conforme Figura 17a. O ensaio eletroquímico consiste no procedimento de polarização no sentido anódico e, ao atingir o E_p , observa-se um aumento brusco no valor da densidade de corrente. Até esse ponto, a técnica potenciodinâmica é considerada simples. No entanto, ao continuar o ensaio, é comum que o operador reverta a direção da varredura para o sentido contrário, ou catódico. A densidade de corrente normalmente diminui na curva descendente em relação à curva ascendente, até assumir valores negativos. Contudo, quando há formação de pites, a densidade de corrente na curva descendente torna-se maior que a curva ascendente, cruzando-a. Esse cruzamento é conhecido como potencial de proteção dos pites (E_{pp}) ou potencial de repassivação (E_{rp}), conforme observado na Figura 17b, para a liga de Ni-Mo-Cr com revestimento de tungstênio (W) (WOLYNEC, 2013).

FIGURA 17 - CORROSÃO POR PITE, TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.



FONTE: Adaptado de (WOLYNEC, 2013) e (ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1986).

LEGENDA: a) técnica simples (Wolyneq); b) técnica cíclica com potencial de proteção dos pites E_{pp} , comparação aço inox 304 versus a liga Ni-Mo-Cr (ASTM).

Para uma análise comparativa eficaz, é essencial estabelecer uma base de valores. Neste estudo, comparamos os resultados de ensaio de corrosão do aço carbono SAE/AISI 1020, que serve como metal base ou substrato, com os resultados dos ensaios de corrosão de dois aços inoxidáveis, SAE/AISI 304 e SAE/AISI 316. Esta comparação é fundamental para a análise dos resultados de ensaio de corrosão dos revestimentos aspergidos. Os ensaios de corrosão destes três aços se encontram no Anexo C.

O aço 1020 é amplamente usado em diversas aplicações industriais devido à sua usinabilidade, soldabilidade, ductilidade e principalmente por seu baixo custo. Para os aços inoxidáveis, a escolha depende do ambiente e da aplicação específica. O aço 316 oferece maior proteção contra corrosão, enquanto o aço 304 é mais comum e econômico. Enquanto o aço 304 é mais adequado para ambientes menos agressivos, como aplicações internas e atmosferas urbanas, o aço 316 é preferido em ambiente mais hostis, como marítimos, químicos ou industriais. O aço 316 supera o 304 em ambientes salinos, ácidos e alcalinos, sendo menos suscetível à sensitização, o que aumenta sua resistência à corrosão por pites ou rachaduras. Isso se deve essencialmente ao fato de o molibdênio formar uma camada de óxido protetora que dificulta a formação dos pites. Em ambientes com cloretos e outros íons agressivos, o molibdênio reage com o cloreto, formando compostos estáveis (PADILHA e GUEDES, 1994).

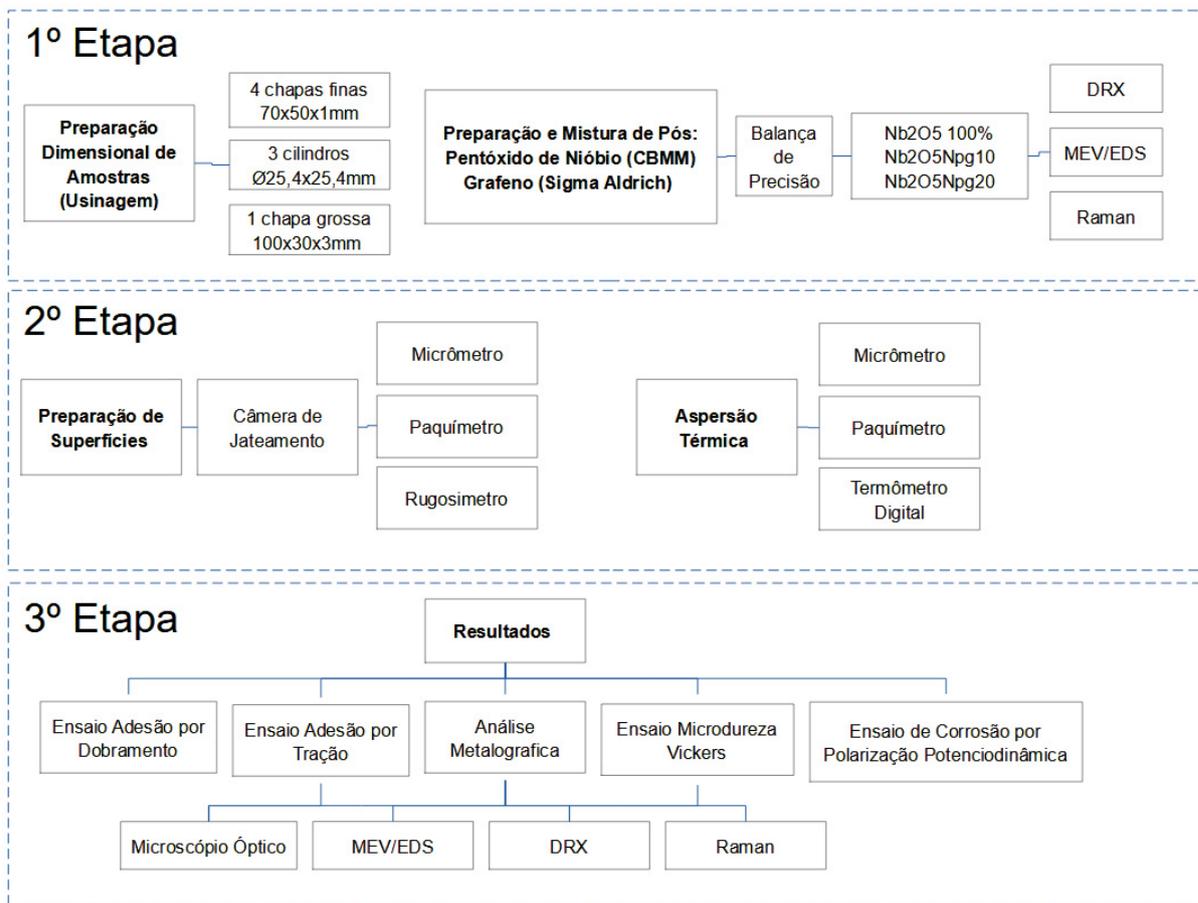
3 METODOLOGIA

A pesquisa será realizada em três fases. A primeira fase será teórica, abrangendo a definição dos objetivos do estudo, a revisão bibliográfica e o aprofundamento da técnica de aspersão térmica. Serão apresentadas informações sobre os elementos utilizados no estudo, incluindo a história e os métodos de extração do nióbio e do grafeno.

A segunda fase da pesquisa envolverá três etapas de planejamento experimental e experimentação prática: aquisição, mistura e preparação das amostras a serem aspergidas, a própria aspersão térmica das amostras, e os testes de caracterização estrutural e microestrutural, ensaios mecânicos e avaliação da corrosão potenciodinâmica anódica das amostras, conforme diagrama na Figura 18.

A terceira e última fase consistirá na discussão dos resultados e na conclusão do estudo sobre o desenvolvimento do revestimento da mistura de grafeno com nióbio aplicado por aspersão térmica.

FIGURA 18 - DIAGRAMA DAS TRÊS ETAPAS DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.



FONTE: O autor (2023).

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram utilizados diversos substratos de aço SAE/AISI 1020, incluindo barras redondas de aço carbono, chapas finas e chapas grossas. As características físico-químicas do aço base pode ser encontradas na Tabela 13.

TABELA 13 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SUBSTRATO UTILIZADO.

Padrão SAE/AISI	Aço 1020
Tipo aço	Carbono
Carbono (C), %	0,18 a 0,23
Manganês (Mn), %	0,30 a 0,60
Fósforo (P), %	0,04
Enxofre (S), %	0,05
Silício (Si), %	-
Níquel (Ni), %	-
Cromo (Cr), %	-
Molibdênio (Mo), %	-
Dureza Brinell HB (Vickers - HV)	143 (146)
Ponto de fusão [°C]	1515
Densidade [g/cm ³]	7,87
Tensão de escoamento [Mpa] laminado	331
Tensão de tração [MPa] laminado	448
Módulo de elasticidade [GPa]	186

FONTE: Adaptado de (PORTAL THE WORLD MATERIAL, 2024).

Chapas finas com dimensões 70 x 50 x 1 mm foram utilizadas para os ensaios de adesão do revestimento pelo método de dobramento e para os ensaios de resistência à corrosão pelo método de ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica anódica. Chapas grossas de dimensões 130 x 30 x 3 mm foram utilizadas para os ensaios de caracterizações estruturais com o DRX e Raman, bem como para os ensaios de caracterizações microestruturais por MEV/EDS, ensaios de microdureza Vickers e quantificação da porosidade com microscópio eletrônico. As barras redondas foram usinadas para dimensões de Ø25,4 x 25,4 mm e utilizadas para os ensaios de adesão do revestimento pelo método de tração.

3.2 ESPECIFICAÇÕES E MISTURAS DE PÓS

Os pós utilizados podem ser caracterizados como micrométricos e nanométricos. Os pós micrométricos possuem tamanho de partícula na faixa de micrômetros (μm), variando de 1 μm a 100 μm . Já os pós nanométricos apresentam propriedades únicas, como maior reatividade química e maior área superficial, com tamanho de partícula na faixa de nanômetros (nm), variando de 1 nm a 100 nm.

O pó de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), classificado como micrométrico, foi adquirido da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O modelo do produto é o “Óxido de nióbio Std HP”. O fabricante informa que o produto tem 99,2% de pureza e possui uma estrutura monoclinica, conforme Anexo A.

As nanoplaquetas de grafeno (Npgs) foram adquiridas da empresa Sigma Aldrich Brasil Ltda. O produto é identificado como “*Graphene Nano Platelets*” e “*Product Number p/n: 900407*”. As especificações técnicas do produto e a nota fiscal de compra podem ser verificadas no Anexo B. Estas Npgs são classificadas como nanopartículas únicas que consistem em pilhas de folhas de grafeno, separadas pela área superficial aproximada. As opções deste fabricante são de 300, 500 e 750 m^2/g . As Npgs adquiridas são classificadas como pó nanométrico de Grau C, apresentando-se na forma de um pó de cor preta com massa molar de 12,01 g/mol. O ponto de fusão deste produto é de 3.652°C. O fabricante fornece os seguintes padrões de valores: DRX com pico de $\pm 26,1^\circ$, espectroscopia Raman com a banda D de $\pm 1.350 \text{ cm}^{-1}$ e Banda G de $\pm 1.550 \text{ cm}^{-1}$, e imagem de Microscópio de Transmissão de Elétrons (TEM) com tamanho de plaqueta na ordem de $\pm 641,0 \text{ nm}$.

Para as misturas dos pós de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e das nanoplaquetas de grafeno, foram pesadas em balança de precisão da marca Diamond Professional modelo “Series 04”, com precisão de $\pm 0,1$ grama para posterior mistura. O objetivo da mistura é preparar uma porção homogênea dos pós, utilizando um recipiente de vidro e agitando-os por alguns minutos. Para isso os seguintes passos foram tomados:

- Certificar-se de que os dois pós sejam compatíveis e não reajam quimicamente entre si;
- Lavar o recipiente de vidro com água e sabão para garantir que esteja limpo e livre de resíduos anteriores, e depois secar bem antes de prosseguir;
- Adicionar no recipiente das quantidades conhecidas de cada pó e fechar bem a tampa para evitar vazamentos durante a agitação;

- Agitar manualmente por alguns minutos, entre 5 a 8 minutos, até obter uma mistura homogênea;
- A escolha de vidros como recipiente, ao invés de recipientes plásticos ou de metais, para a preparação da mistura e armazenamento, deve-se à natureza pegajosa do grafeno.

A escolha dos percentuais de grafeno a serem adicionados ao pentóxido de nióbio foi definida de acordo com artigos científicos mencionados no capítulo 2.3.4 deste trabalho. Esses artigos variaram o percentual de 0,5 até 2% com acréscimos de 0,5%. Portanto, as escolhas de 1% e 2% de adição de grafeno, representado uma unidade e o dobro dela, respectivamente, foram consideradas ideais para este estudo.

As nomenclaturas das amostras dos pós e o percentual em peso dos elementos podem ser verificados na Tabela 14.

TABELA 14 – NOMENCLATURA DOS PÓS UTILIZADOS NA ASPERSÃO TÉRMICA.

Misturas a serem aplicadas	
Nb2O5	Nb ₂ O ₅ 100%
Nb2O5Npg10	Nb ₂ O ₅ 99% / Npg 1%
Nb2O5Npg20	Nb ₂ O ₅ 98% / Npg 2%

FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Exemplificando, em um recipiente foi adicionado 99 gramas de pentóxido de nióbio e 1 grama de grafeno, caracterizando 1% em peso de grafeno ao pentóxido de nióbio.

3.3 APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO

3.3.1 Preparação das Superfícies

A qualidade do revestimento está fortemente ligada às condições de preparação da superfície, ao jateamento e, por fim, aos parâmetros da aspersão térmica. Para isso, foram seguidas as orientações das seguintes normas: Norma Petrobrás N-2568, revisão B de 2011 - Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica, e a Norma ISO 8501-1 de 2007 - Preparação de Substrato de Aço antes da Aplicação de Tintas e Produtos Similares - Avaliação Visual de Limpeza de Superfície.

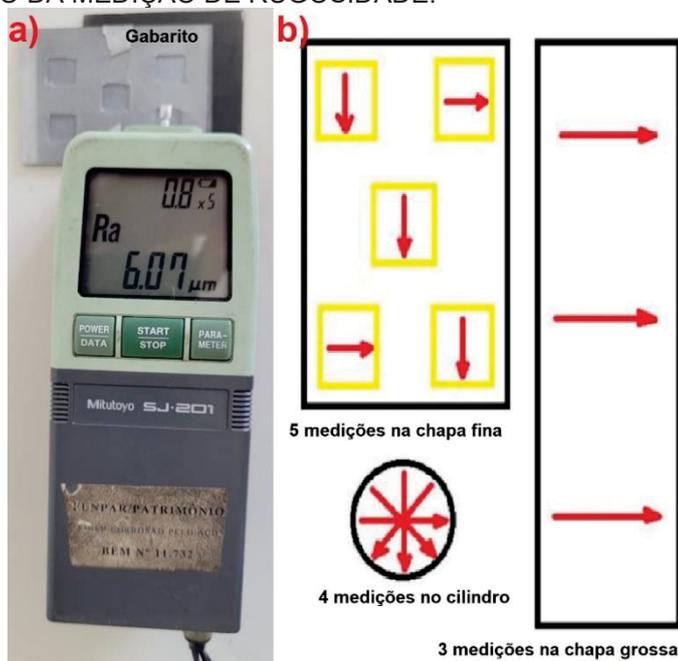
Todas as peças a serem aspergidas foram limpas manualmente para a retirada de material grosseiro e, posteriormente, jateadas. Foi utilizado óxido de alumínio (Al₂O₃) da marca Ascontec, modelo ALO N, com cerca de 95% de pureza, cor cinza e granulometria Mesh 35, o que significa tamanhos de grão superiores a 0,5 mm.

O equipamento de jateamento, da marca CMV do Labats, é um gabinete de jateamento por sucção com sistema de reciclagem do abrasivo. A pressão foi ajustada para 90 psi, com distância de jateamento de 200 mm a 90°, ou seja, perpendicular ao substrato. O objetivo do jateamento antes do processo de aspensão térmica, além de atingir o nível Sa3 conforme norma ISO 8501, é proporcionar uma rugosidade específica no substrato para melhorar a adesão do revestimento.

3.3.2 Rugosidades e Espessuras de Camadas

As rugosidades foram medidas após o jateamento com o equipamento do Labats, um rugosímetro portátil da marca Mitutoyo, modelo SJ201. Foram medidas as rugosidades Ra dos cilindros em 4 posições, das chapas finas em 5 posições e das chapas grossas em 3 posições. As posições de medição de rugosidade e espessura foram pré-fixadas e são importantes, pois as espessuras das camadas foram medidas antes e depois da aplicação do revestimento no mesmo lugar, utilizando-se o micrômetro e paquímetro, e um gabarito de medição no caso das chapas finas. Ver Figura 19.

FIGURA 19 - MÉTODO DA MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE.

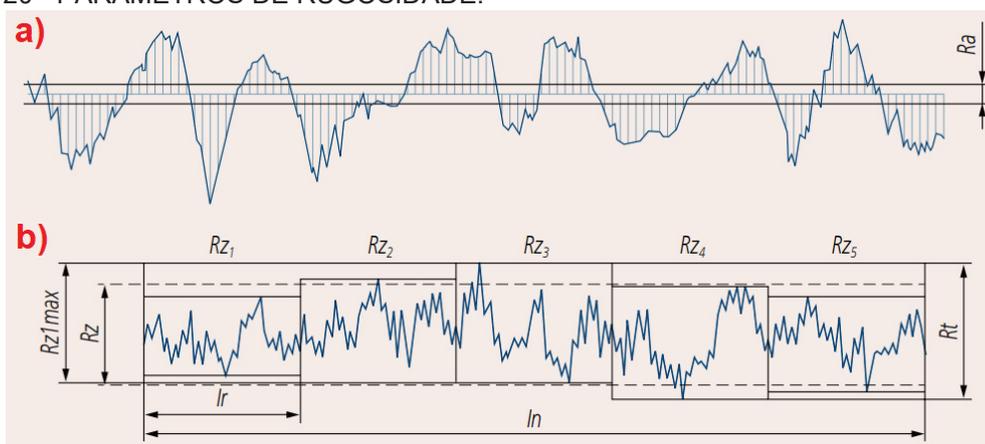


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Equipamento de medição de rugosidade com auxílio de gabarito para padronização de posição; b) Posições pré-fixadas de leituras de rugosidade e espessura da camada do revestimento por tipo de peça, 5 medições nas chapas finas, 4 medições nos cilindros e 3 medições na chapa grossa.

São três os principais parâmetros de rugosidade: Ra, Rt e Rz. A letra R vem do termo em inglês “*Roughness*”, o parâmetro Ra é a rugosidade média, o parâmetro Rt é a altura máxima das irregularidades e o parâmetro Rz é a média de cinco pontos da altura das irregularidades. Estes conceitos podem ser observados na Figura 20, e cada parâmetro pode ter mais importância que os outros, dependendo da aplicação desejada.

FIGURA 20 - PARÂMETROS DE RUGOSIDADE.



FONTE: Adaptado de [43].

LEGENDA: a) Ra; b) Rz e Rt.

O parâmetro de rugosidade escolhido foi a rugosidade Ra, que é a média aritmética dos valores absolutos das saliências e reentrâncias em relação a uma linha média. Em outras palavras, mede o comprimento médio entre picos e vales da superfície dentro de um percurso de medição. É o parâmetro de medição mais utilizado no mundo e é aplicável à maioria dos processos de fabricação. Além disso, possui uma tabela de classes de rugosidade (N1, N2, N3, ...N12) que pode ser comparada conforme Norma ABNT NBR 8404:1984 (adaptado do anexo C da ISO 1302:1992). Sua desvantagem é que, se um pico ou um vale atípico aparecer na superfície, o valor da média pode sofrer uma grande alteração. Por isso é indicado apenas para medição de superfícies que possuam uma certa homogeneidade.

TABELA 15 - COMPARAÇÃO DO RA E NÚMEROS DE GRAUS DE RUGOSIDADE.

Classe de rugosidade	Rugosidade Ra [μm]
N1	0,025
N2	0,050
N3	0,100
N4	0,200
N5	0,400
N6	0,800
N7	1,600
N8	3,200
N9	6,300
N10	12,500
N11	25,000
N12	50,000

FONTE: Adaptado de [44].

A classe de rugosidade pretendida para aplicação dos revestimentos é a N8, conforme Tabela 15, ou seja, é desejável que o jateamento apresente medições de rugosidade superiores a 3,2 μm .

3.3.3 Aspersão térmica

O equipamento utilizado para a aplicação do revestimento por chama a pó é da marca Sulzer Metco. A unidade de alimentação de pó é o modelo 5MPE, e a pistola de aplicação da técnica chama a pó e do modelo 6P-II. A Figura 7a detalha a bancada dos equipamentos das duas técnicas de AT por chama: chama a arame e chama a pó.

A unidade de alimentação de pó 5MPE está acoplada ao reservatório do pó e o cilindro de gás nitrogênio. Este gás é denominado como gás de arraste. Uma vibração do reservatório e o gás de arraste fazem com que o pó alimente a pistola de chama. Esta unidade de controle de alimentação do pó permite o ajuste vazão do nitrogênio para dentro do reservatório, que por meio de sucção irá alimentar a pistola de chama a pó através de um duto. O regulador da taxa de alimentação do pó determina a quantidade de pó em gramas por minutos (g/min), conforme mostrado na Figura 21.

FIGURA 21 - UNIDADE DE CONTROLE DE ALIMENTAÇÃO DE PÓ.



FONTE: O autor (2023).

As unidades de controle modelos 3GF e 6A da Sulzer Metco, Figura 22, tem as funções de controlar a vazão dos gases oxigênio e acetileno e o tratamento do ar comprimido para a pistola à chama 6P-II respectivamente. O controle de fluxo do O_2 e C_2H_2 pela unidade 3GF determina se a chama será neutra, oxidante ou redutora. Já a unidade de controle de ar comprimido limita a pressão de ar para o sistema, providencia a filtragem e a desumidificação do ar comprimido.

FIGURA 22 - UNIDADES DE CONTROLE DE GASES.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Fluxômetro 3GF; b) Unidade de controle de ar 6A.

Quando todos os parâmetros do equipamento estão configurados, a operação de AT pode ser iniciada, mas não antes de fazer o pré-aquecimento das amostras até a temperatura de $130^{\circ}C$, utilizando a própria pistola ou um dispositivo extra, como uma tocha ligada a um botijão de gás GLP.

A Tabela 16 mostra os parâmetros utilizados no processo de AT. Esses parâmetros foram determinados por serem os mais promissores do ponto de vista da qualidade de deposição do revestimento e da estabilidade, após testes iniciais com outros parâmetros, parâmetros utilizados durante o treinamento da operação da técnica, dados experimentais de dissertações e teses de outros pesquisadores do Labats e, por último, pela recomendação do fabricante Sulzer Metco, disponível nos manuais de operação do equipamento.

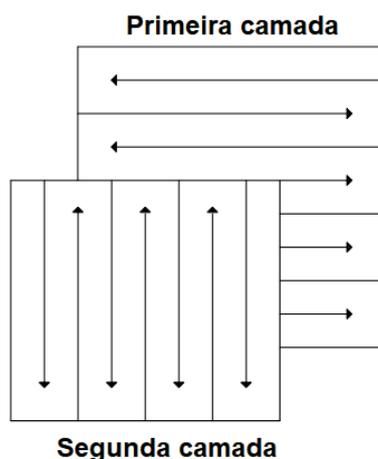
TABELA 16 - PARÂMETROS DO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA OTIMIZADOS.

Parâmetros de configuração da AT	
Pré-aquecimento	130°C
Distância de deposição	200 mm
Taxa de alimentação de pó	28 g/min
Número de passes	4
Vazão de oxigênio	40 SCFH
Pressão do oxigênio	35 psi
Vazão do acetileno	40 SCFH
Pressão do acetileno	15 psi
Vazão do nitrogênio	20 SCFH
Pressão do nitrogênio	40 psi
Pressão ar comprimido	15 psi
Ângulo de deposição	90°

FONTE: O autor (2023).

Todas as amostras, ou seja, os três cilindros, uma chapa grossa e quatro chapas finas foram pré-aquecidas e revestidas ao mesmo tempo. O modo de aplicação do revestimento seguiu as orientações da norma Petrobras N-2568, conforme Figura 23, para padronizar passes e sobrepases. A primeira camada começa com a aplicação na horizontal, de cima para baixo, e a segunda camada começa na vertical, da esquerda para a direita. Assim, quando a aplicação da primeira e da segunda camada é finalizada, é determinado como um passe. Esse processo é repetido quatro vezes, totalizando quatro passes.

FIGURA 23 - MODO DE APLICAÇÃO DAS CAMADAS.



FONTE: Adaptado de (PETROBRÁS N-2568, 2011).

Após a conclusão do processo de AT, as amostras atingem temperaturas entre 210°C e 260°C. É necessário aguardar cerca de 45 minutos para que elas resfriem até a temperatura ambiente, fixadas no gabarito, conforme Figura 24. Em seguida, as espessuras das camadas são medidas, e as peças são armazenadas.

FIGURA 24 - CONJUNTO DE AMOSTRAS ASPERGIDAS AGUARDANDO RESFRIAMENTO.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Amostras após AT aguardando esfriamento a temperatura ambiente: quatro chapas finas no suporte, uma chapa grossa no centro presa a uma morsa auxiliar, e três cilindros rosqueados no gabarito.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

3.4.1 Análises Metalográficas MEV/EDS/Raman/DRX

Para os ensaios metalográficos, foi necessária a preparação das amostras aspergidas. As chapas grossas foram preparadas amostras em baquelite para

caracterização da superfície e da espessura da camada do revestimento. As peças foram cortadas na cortadeira elétrica marca Fortel, modelo CFIII, e posteriormente embutidas usando o equipamento marca Arotec, modelo Pre 30Mi. Para as amostras de corte transversal, foi dado um tratamento adicional com a lixadeira e politriz da marca Fortel, modelo PLF, ambas do Labats.

A lixadeira e politriz são utilizadas na preparação das amostras quando há necessidade de análises transversais das peças. É necessário remover o excesso da baquelite para obter uma melhor visualização da camada após embutimento. O processo de lixamento com lixas d'água mais grossas, passando para lixas mais finas, reduzindo a granulometria na seguinte ordem: 80, 120, 220, 320, 400, 600 e 1200. A cada troca, a baquelite é rotacionada 90° para retirar as linhas de lixamento do processo interior.

Por último, o processo de polimento remove todas as linhas do processo de lixamento. Foi utilizado um disco de pano com pasta de diamante de 1 μm e depois 0,25 μm para finalização do polimento.

As amostras foram submetidas ao MEV/EDS e Raman do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As especificações dos equipamentos são: o MEV/EDS é da marca Tescan, modelo Vega 3, com resolução de 3 nm, permitindo magnificações de até 300 kx. As imagens são obtidas com pressão controlada entre 3 a 500 Pa, permitindo à análise de aspectos tridimensionais por estereoscopia de elétrons secundários processadas pelo programa Mex da Alicona. O sistema de análise química tipo EDS (Oxford) utiliza o software AZ Tech Advanced com detector tipo SDD de 80 mm². Para a espectroscopia Raman, foi utilizado o microscópio confocal da marca Witec, modelo Alpha 300R do CME. Com resolução lateral de 200 nm e resolução vertical de 500 nm, permite análises químicas por espectroscopia Raman com três lasers (532 nm, 633 nm e 785 nm) e dois espectrômetros com resolução de 0,02 cm⁻¹ (CME - CENTRO DE MICROSCÓPIA ELETRÔNICA, 2024).

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (Lorxi), do departamento de Física da UFPR. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-7000. Este equipamento possui um gerador de raios X de Cu e foi configurado e controlado por computador para uma potência de 2kW, com uma tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. O goniômetro variou de 10 a 80° com um passo de 0,02° (LABORATÓRIO DE ÓPTICA DE RAIOS X E INSTRUMENTAÇÃO, 2024).

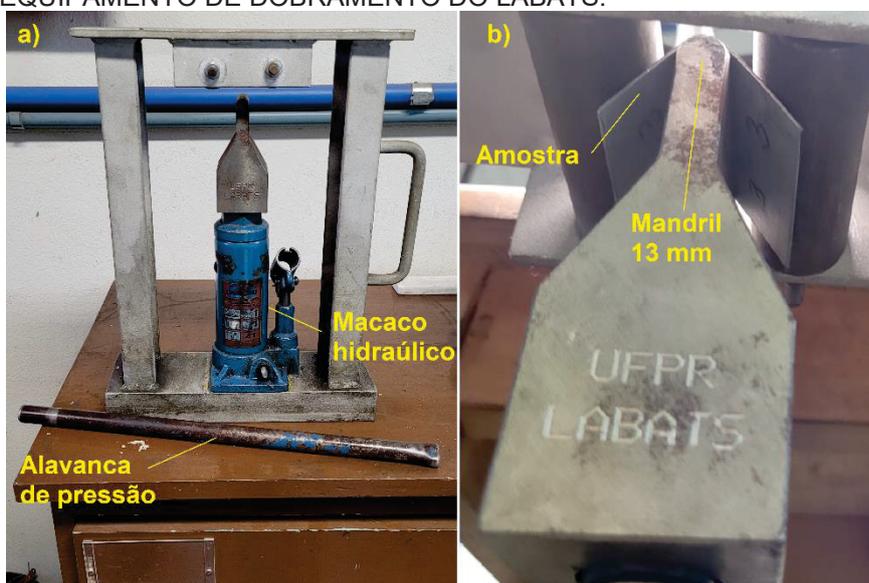
3.4.2 Ensaio de Adesão por Dobramento

O ensaio de dobramento tem a finalidade de verificar se haverá indícios de trincamento ou deslocamento do revestimento, caracterizando a ductilidade do revestimento como uma forma de avaliação qualitativa que impacta as propriedades de adesividade e coesividade do revestimento.

O ensaio de dobramento seguiu as orientações da Norma Petrobrás N-2568, Revisão B, de 05/2011, intitulada “Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica”, que fixa e recomenda práticas de aspersão térmica para revestimentos de alumínio, zinco, zinco/alumínio e aços inoxidáveis, utilizando técnicas à chama ou a arco.

O equipamento de ensaio deve ser configurado com um mandril de diâmetro de 13 mm, conforme ilustrado na Figura 25b. Os corpos de prova foram dobrados até 180°, e os critérios de avaliação dos ensaios de dobramento para aprovação das camadas seguem a Tabela 17. Os padrões para avaliação de trincas e descontinuidades em corpos-de-prova revestidos e ensaiados por dobramento podem ser vistos na Figura 26.

FIGURA 25 - EQUIPAMENTO DE DOBRAMENTO DO LABATS.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) vista geral do equipamento; b) detalhe do mandril com amostra sendo dobrada.

Foram utilizadas três amostras dos quatro corpos de prova de aço carbono revestidos. Estes corpos de prova possuem dimensões de 50 x 70 mm por 1 mm de espessura.

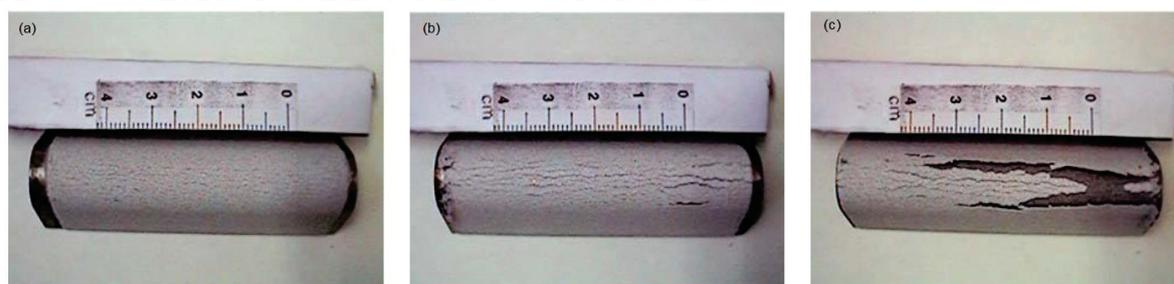
TABELA 17 - CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO PARA APROVAÇÃO DAS CAMADAS.

Condição	Aparência da superfície
Ideal	Sem micro trincas ou trincas superficiais
Marginal	Contém micro trincas, sem desgarramento ou deslocamento da camada
Rejeitada	Contém micro trincas e fendas com desgarramento e deslocamento da camada

FONTE: Adaptado de (PETROBRÁS N-2568, 2011).

O ensaio é executado manualmente. Após o posicionamento da amostra no centro do cutelo, o macaco hidráulico é acionado para elevar a chapa até atingir os cilindros girantes do suporte, que permitem a peça ser dobrada sem haver atrito excessivo com a chapa, a ponto de danificar o revestimento, enquanto a amostra sofre o dobramento até atingir 180°, conforme norma.

FIGURA 26 - PADRÕES PARA AVALIAÇÃO DAS TRINCAS E DESCONTINUIDADES EM CORPOS-DE-PROVA REVESTIDOS E ENSAIADOS POR DOBRAMENTO.



FONTE: Adaptado de (PETROBRÁS N-2568, 2011).

LEGENDA: a) ideal; b) marginal; c) rejeitada.

3.4.3 Ensaio de Adesão por Tração

O ensaio de adesão por tração seguiu orientações das Normas ASTM C633-1979 (reaprovada em 1993) e ABNT NBR 15877:2010. O equipamento de ensaio pertencente ao Lactec, da marca MTS, modelo Landmark Servohydraulic Test System 370.25, com capacidade máxima de 250 kN.

Foram utilizadas as três amostras de cada tipo de revestimento, preparadas pelo Centro de Usinagem (LabUsig) da UFPR, cortadas de barra de aço carbono SAE/AISI 1020, com dimensões de 25,4 mm (1 polegada) de diâmetro e 25,4 mm de altura, com rosca interna de 12,7 mm (½ polegada), conforme norma ASTM C633 (ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1979).

Os cilindros com os revestimentos foram colados com o adesivo epóxi, marca Tek Bond, modelo Araldite Professional. Os cilindros contraprovas tiveram suas

superfícies apenas jateadas para melhor aderência do adesivo. Foram produzidas três unidades de controle para medição da capacidade de adesão do adesivo epóxi. O tempo de cura do adesivo deve ser superior a 24 horas, conforme especificação do fabricante do adesivo, entretanto, as amostras ficaram sob pressão de pesos de 500 gramas por 72 horas.

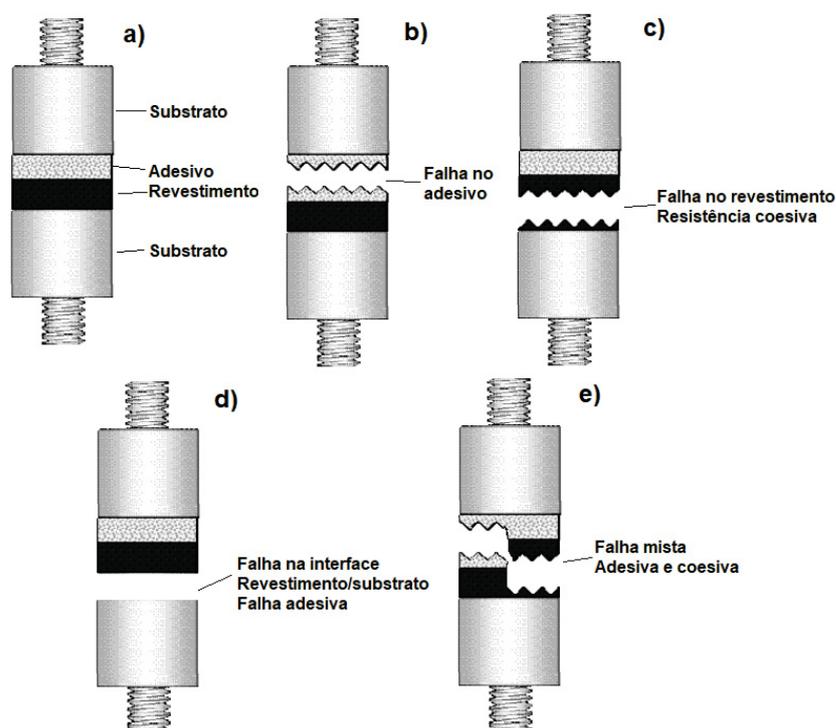
Este ensaio avalia a adesão do revestimento na peça pelas condições da região da fratura. Os cilindros são posicionados verticalmente e tracionados com uma força axial crescente a uma taxa de deslocamento de 1 mm/minuto. Após o rompimento, o equipamento disponibiliza a força aplicada para logo calcular a tensão de ruptura em MPa.

Além do resultado da resistência a tração, é analisada a região da fratura quanto ao modo de falha, conforme a Figura 27. A falha no adesivo indica que o revestimento aplicado tem tensão de ruptura inferior à tensão de ruptura do revestimento, ou seja, indica que a adesão e coesão do revestimento possuem limite acima do ponto de ruptura do próprio adesivo epóxi. Outra origem desta falha pode ser algum problema na preparação da superfície do substrato e/ou no processo de cura do adesivo epóxi.

A falha no revestimento ou falha coesiva, ocorre no interior da camada do revestimento e pode indicar que é necessário ajustar os parâmetros do processo da AT do revestimento e até mesmo o material a ser aspergido.

A falha na interface revestimento/substrato ou falha adesiva pode significar que os parâmetros de jateamento, que direcionam o grau de rugosidade da superfície da amostra, não foram suficientes ou também podem indicar que os parâmetros da AT não foram ideais. A falha mista ocorre na camada do adesivo epóxi e na camada do revestimento. Este tipo de falha pode significar que o revestimento teve boa aderência e boa coesão das partículas do revestimento.

FIGURA 27 - TIPOS DE FALHA DE ADERÊNCIA.



FONTE: Adaptado de (ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010).
 LEGENDA: a) corpo de prova antes do ensaio; b) falha no adesivo; c) falha no revestimento; d) falha na interface revestimento/substrato; e) falha mista.

3.4.4 Ensaio de Microdureza Vickers

O ensaio de dureza é uma medição importante para demonstrar a resistência de um material contra deformações plásticas localizadas. Os testes de dureza são normalmente aplicados por serem mais simples e de menor custo, pois não exigem preparações complicadas do material e o ensaio é não destrutivo, ou seja, apenas uma pequena parte do material sofrerá deformação para o cálculo do número de dureza (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2009).

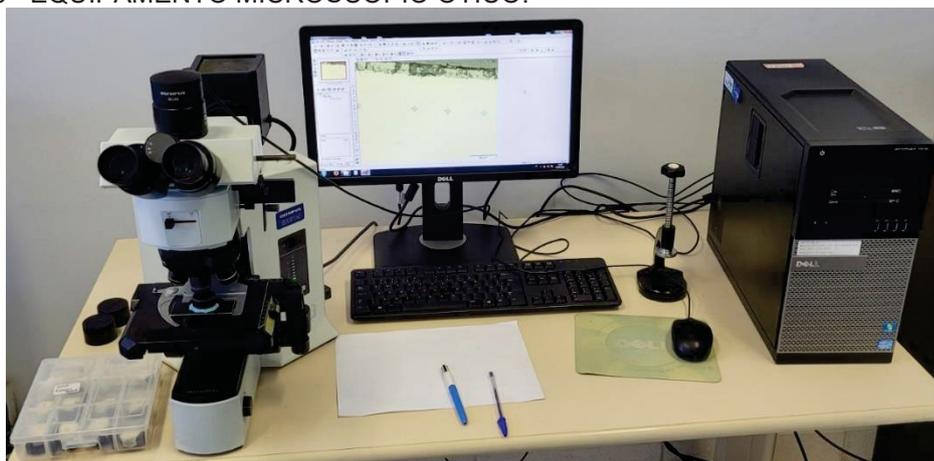
A técnica utilizada é a microdureza Vickers, utilizando o equipamento Shimadzu, modelo HMV-2T, do Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR. O equipamento foi configurado para utilizar carga de 0,025 kgf (245,2 N) por 10 segundos, ou seja, os resultados calculados devem ser expressos na forma $HV_{0,025}$.

As medidas tomadas nestes pontos foram posteriormente observadas pelo MEV/EDS do CME e pelo microscópio óptico Olympus, modelo BX51M, do Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR. Conforme Figura 28.

O microscópio Olympus, modelo BX51M, é um microscópio metalúrgico de estrutura vertical usado para visualização e captura de imagens em campo claro e

fluorescência. Este microscópio possui uma câmera Olympus que permite ao CCD capturar claramente até mesmo a luz fraca, sendo integrado ao software de análise AnalySIS, versão 5.7, da Olympus Soft Imaging Solutions, que foram usados para a coleta das imagens micrográficas deste trabalho.

FIGURA 28 - EQUIPAMENTO MICROSCÓPIO ÓTICO.

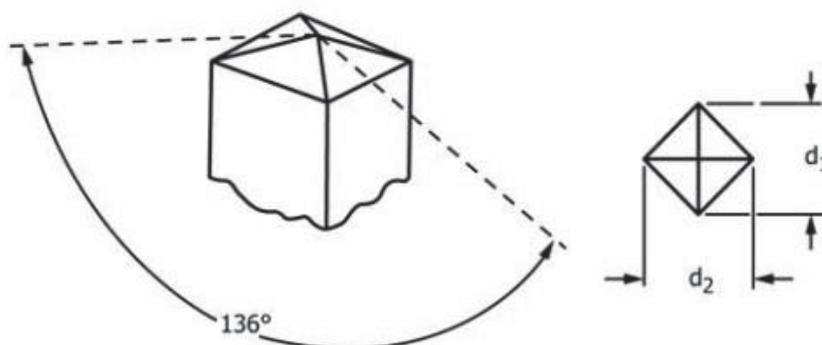


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Microscópio óptico Olympus BX51M.

Os resultados das indentações são analisados pelo software, onde é possível medir os comprimentos das indentações. Os cálculos de microdureza Vickers foram orientados conforme norma ASTM E384-17. A microdureza é medida utilizando cargas nos indentadores que variam de 1 a 1.000 gf ($9,8 \times 10^{-3}$ a 9,8 N). A expressão utilizada para caracterizar a microdureza é o Vickers Hardness Number (HV), devido ao indentador possuir uma forma piramidal quadrada no formato de um diamante com ângulos de 136° , conforme mostrado na Figura 29. As unidades de medição devem estar no Sistema Internacional (SI), sendo as cargas medidas em gramas-força (gf) e as medidas diagonais em micrômetros (μm), conforme a Equação 5 (ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017).

FIGURA 29 - DESENHO DO INDENTADOR DE ENSAIO DE MICRODUREZA DO TIPO VICKERS E FÓRMULA DE CÁLCULO.



FONTE: Adaptado de (ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017).

$$HV = 1854,4 \frac{P}{d^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

P = força em gramas-força [gf]

d = comprimento médio da diagonal em micromêtros [μm]

$d = (d_1 + d_2)/2$

3.4.5 Ensaio de Porosidade

A avaliação da porosidade é realizada através de uso de software que tratam as imagens obtidas do microscópio Olympus BX51, dos cortes transversais das chapas grossas preparadas na baquelite. O software executa um tratamento visual na imagem para dimensionar a quantidade de poros e/ou vazios. O software utilizado foi o ImageJ que avalia a porosidade através de uma imagem ampliada da amostra. É necessário que os dados da imagem, como escala e valor de ampliação da imagem metalográfica, sejam conhecidos para configuração.

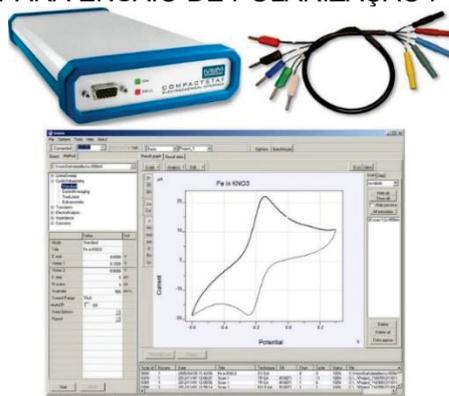
São utilizados os seguintes passos para configuração e medição de quantidade de poros e/ou vazios pelo ImageJ: Transformação da imagem em 8 bits; binarização da imagem usando Threshold e medição do percentual de porosidade.

3.4.6 Ensaio de Corrosão

Foi determinado para este estudo conduzir ensaios para avaliar a suscetibilidade à corrosão localizada por pites, obtendo informações sobre iniciação da corrosão por pite e sua propagação subsequente. Para isso, foram seguidas as

orientações da norma ASTM G61-1986 (reprovada 2018), que é um método de teste padrão para conduzir medições cíclicas de polarização potenciodinâmica, a fim de determinar a susceptibilidade relativa à corrosão localizada por pites. Os ensaios foram realizados com o equipamento da marca Ivium, modelo Vortex.One.EIS, juntamente com o software de análise IviumSoft, ver Figura 30.

FIGURA 30 – EQUIPAMENTO PARA ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.

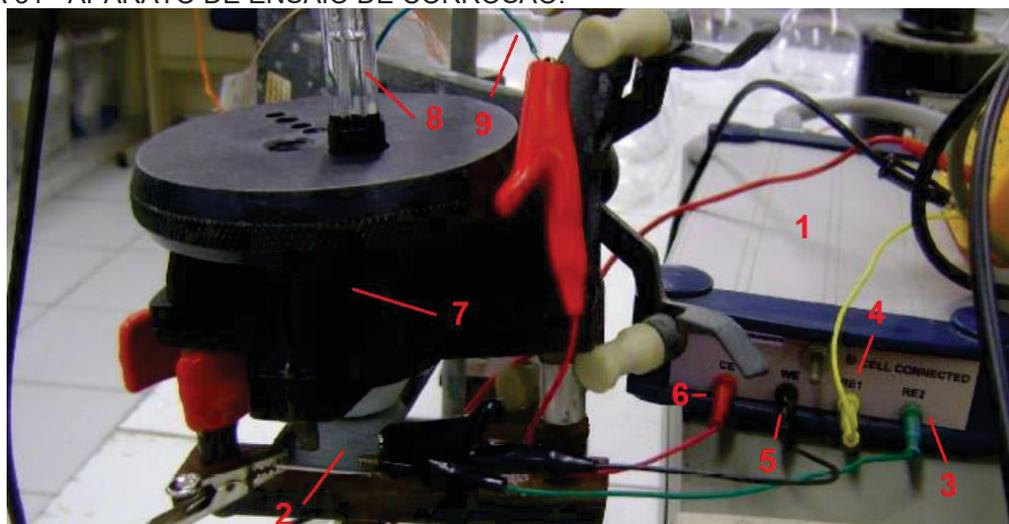


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Equipamento Ivium Vortex.One.EIS e software de análise IviumSoft.

A norma ASTM G5-2014 (reprovada 2021), é um método de teste de referência padrão para conduzir medições de polarização potenciodinâmica anódica. Este método visa verificar a técnica e a instrumentação utilizadas, conforme ilustrado na Figura 31.

FIGURA 31 - APARATO DE ENSAIO DE CORROSÃO.

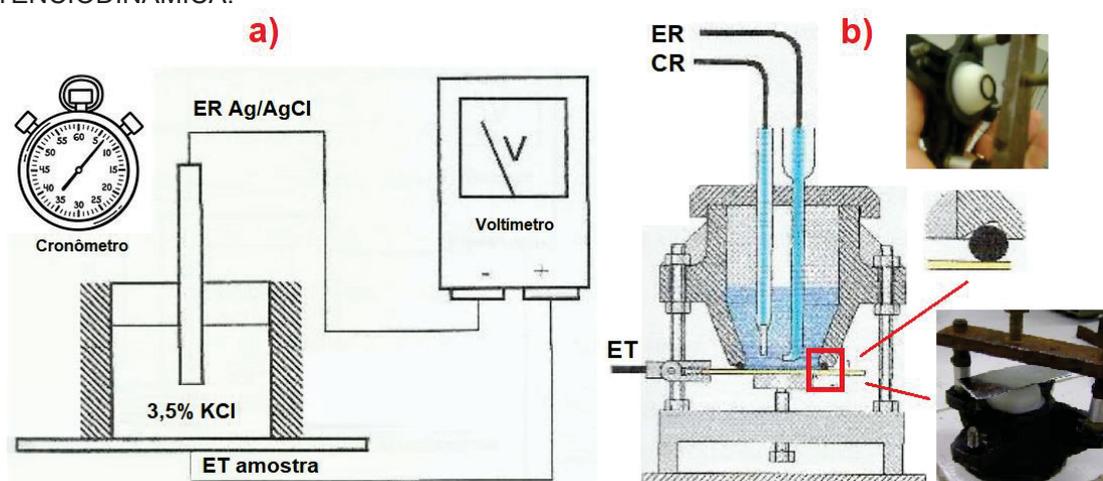


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: 1) Potenciostato; 2) amostra de metal para o ensaio; 3) verde (referência 2), colocado junto com o conector pertencente ao eletrodo de trabalho; 4) amarelo (eletrodo de referência); 5) preto (contra eletrodo de platina CE); 6) vermelho (eletrodo de trabalho ET); 7) Célula de ensaio eletroquímico; 8) eletrodo de referência; 9) azul (eletrodo de referência ER - Ag/AgCl saturado).

O potencial de repouso (E_{rep}), potencial de corrosão (E^*) ou potencial em circuito aberto do metal é determinado após três minutos de estabilização do metal em uma solução de 3,5 % de cloreto de potássio (KCl 0,5 M), utilizando um cronômetro e um voltímetro. Este valor é obtido monitorando a evolução ou regressão espontânea do E_{rep} em relação ao eletrodo de referência ER de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl). O diagrama esquemático do aparato ou célula eletroquímica pode ser visto na Figura 32 (ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014).

FIGURA 32 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO DE ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.



FONTE: Adaptado de (SANTOS, 2022).

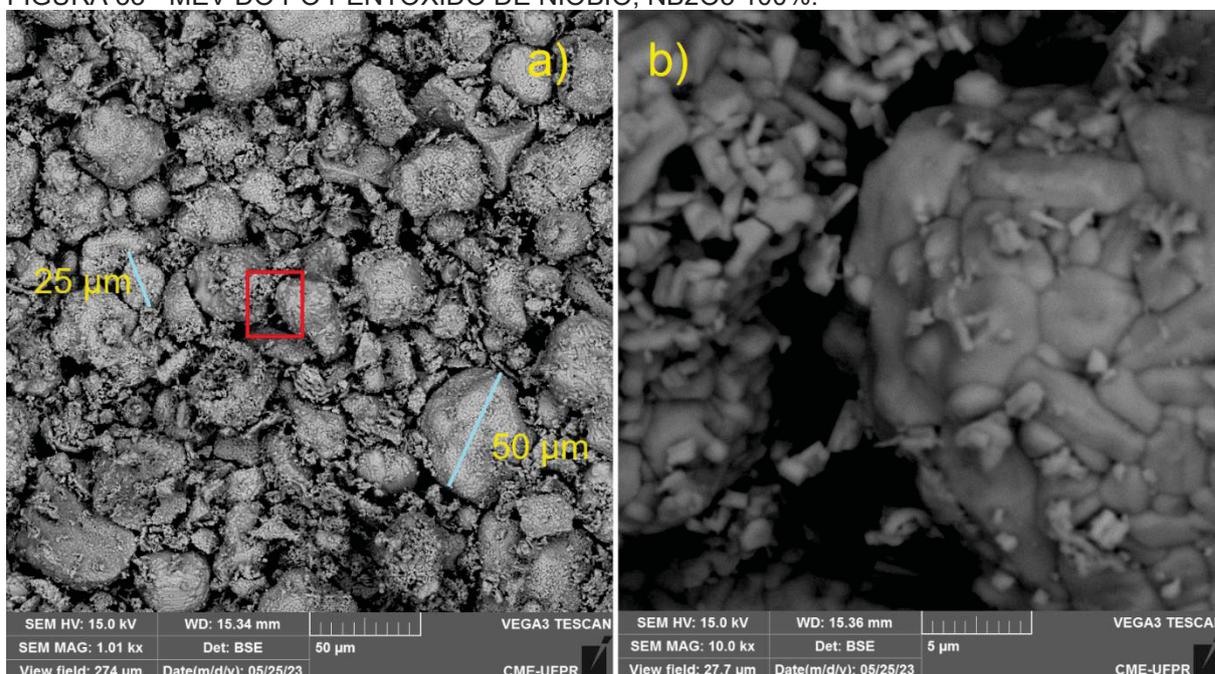
LEGENDA: a) esquema de medição de tempo e potencial de repouso E_{rep} ; b) detalhes da chapa de metal para ensaio em amarelo, forma de aperto, solução aquosa KCl e eletrodos ER, ET, CE.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS E MISTURAS

O pó de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), fornecido pela CBMM, apresenta uma estrutura monoclinica. A granulometria do material é $D_{90} \pm 50 \mu\text{m}$. Com pureza de 99,2%, os 0,8% restantes, conforme análise do fabricante (Anexo A). A Figura 33 mostra as imagens MEV, pelo CME da UFPR, do pó de pentóxido de nióbio puro, com ampliações de 1000 e 10000 vezes.

FIGURA 33 - MEV DO PÓ PENTÓXIDO DE NIÓBIO, Nb_2O_5 100%.

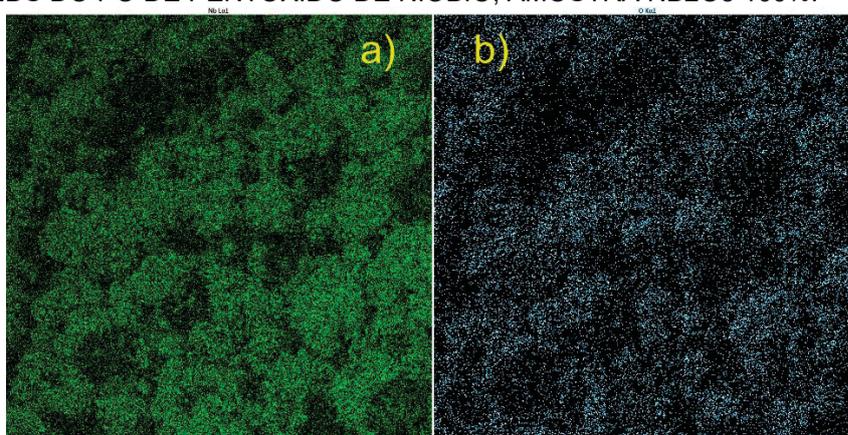


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Imagem ampliada de 1000x com dimensões de partículas de 25 e 50 μm ; b) ampliação de 10000x da área em vermelho.

As partículas de pentóxido de nióbio, com tamanhos micrométricos, foram observadas pelo MEV, conforme Figura 33a. Uma das partículas, que parece ser a maior visível na figura, possui aproximadamente 50 μm (0,05 mm), enquanto outra, de forma regular, tem cerca de 25 μm (0,025 mm). A espectroscopia EDS da Figura 33a, revelou a presença dos seguintes elementos: 70,0% de nióbio (representado em verde) e 27,4% de oxigênio (em azul), conforme apresentado na Figura 34.

FIGURA 34 - EDS DO PÓ DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO, AMOSTRA NB2O5 100%.

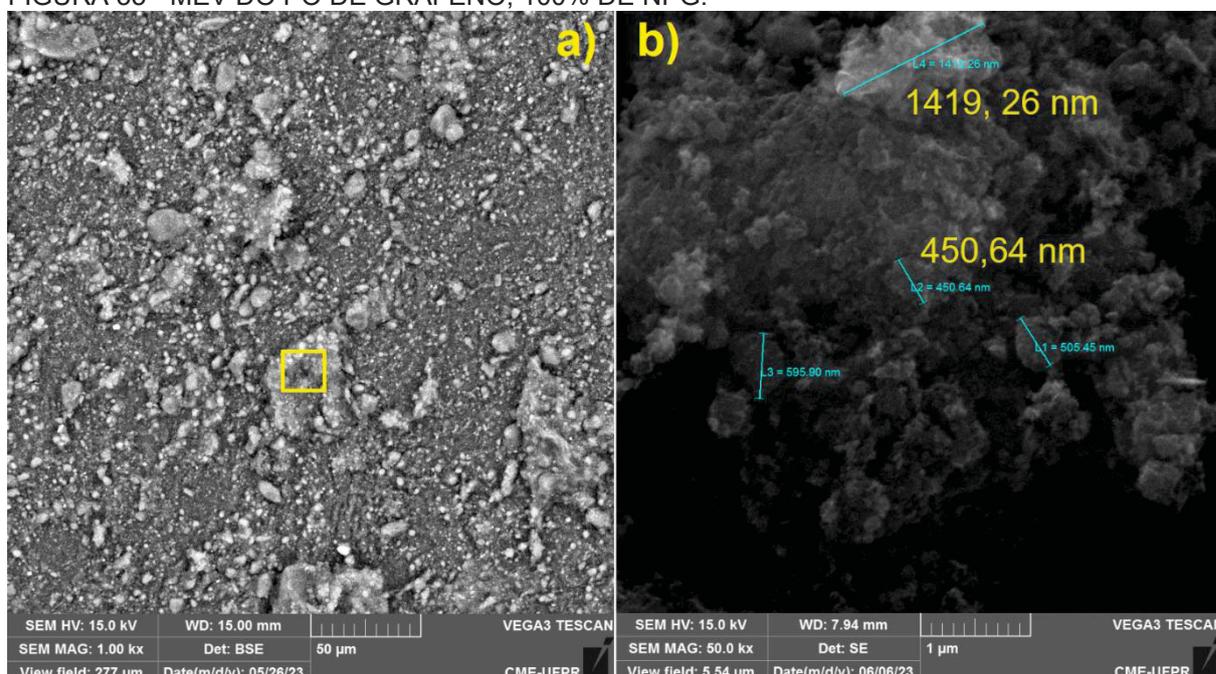


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Espectro EDS da Figura 33a, na ampliação de 1000x: a) nióbio; b) oxigênio.

O pó de grafeno, fornecido pela Sigma Aldrich, é composto por agregados de plaquetas nanométricas com menos de $2\ \mu\text{m}$ e possui uma área superficial de $750\ \text{m}^2/\text{g}$, conforme especificado pelo fabricante (Anexo B). Esta característica foi confirmada através do MEV. Na Figura 35b, é possível observar dimensões de agregados de partículas variando de $450,64\ \text{nm}$ ($0,45\ \mu\text{m}$) a $1419,26\ \text{nm}$ ($1,41\ \mu\text{m}$).

FIGURA 35 - MEV DO PÓ DE GRAFENO, 100% DE NPG.



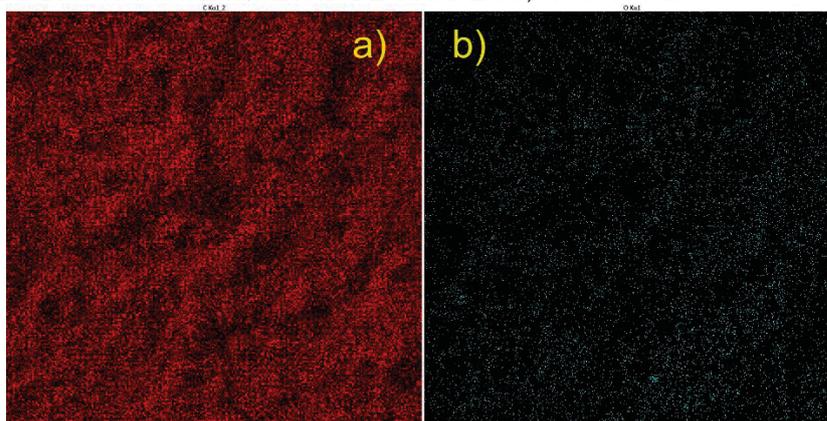
FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Imagem de 1000x; b) ampliação de 50000x da área em amarelo, com dimensões de partículas desde $450,64$ a $1419,26\ \text{nm}$.

A espectroscopia EDS da composição das nanoplaquetas de grafeno (Npgs), conforme mostrado na Figura 36, revelou a presença de $89,1\%$ de carbono (em

vermelho) e 9,6% de oxigênio (em azul). Além disso, foram detectados outros elementos em teores inferiores a 0,6%, como alumínio, enxofre, silício e cobre. No entanto, não é possível confirmar a presença desses elementos com base nas especificações técnicas fornecidas pelo fabricante.

FIGURA 36 - EDS DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO, NPG 100%.



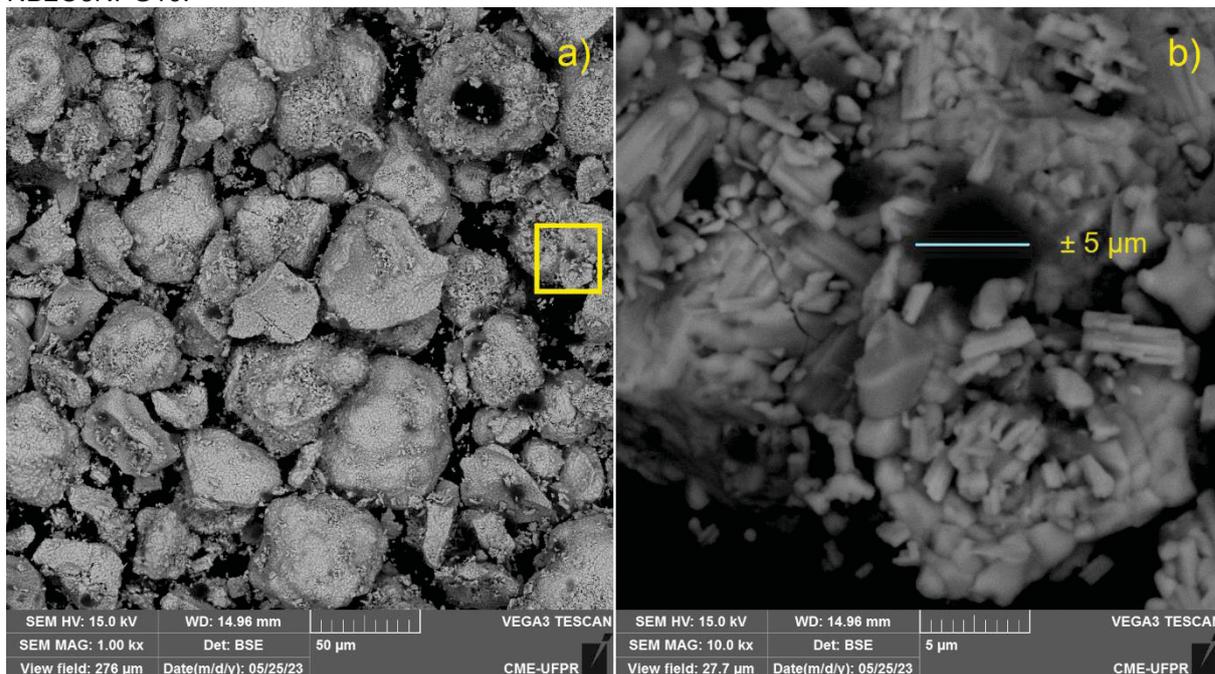
FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Espectro EDS da Figura 35a, na ampliação de 1000x: a) carbono; b) oxigênio.

A espectroscopia EDS não é capaz de identificar especificamente o grafeno. No entanto, como o grafeno é uma forma alotrópica do carbono, ele pode ser identificado como o elemento carbono. Essa impossibilidade de identificação também se aplica a outros alotropos do carbono, como o grafite e o diamante.

Após a mistura dos pós de pentóxido de nióbio com nanoplaquetas de grafeno, foi realizada a caracterização dessas misturas por MEV e EDS antes da aplicação de aspersão térmica. Nas Figuras 37 e 38, podem ser observadas as características da mistura com 1% de grafeno, conforme análise por MEV e EDS, respectivamente. Esta mistura foi denominada Nb2O5Npg10.

FIGURA 37 - MEV DA MISTURA DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 1% DE GRAFENO, AMOSTRA NB2O5NPG10.

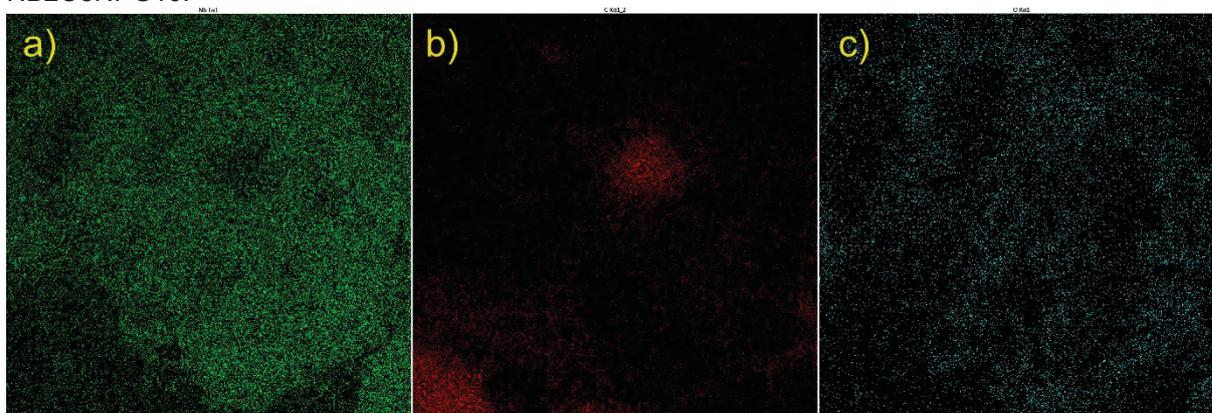


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: MEV pelo CME. a) Imagem de 1000x; b) ampliação de 10000x da área em amarelo, com dimensão de partícula de grafeno aderida no pentóxido de nióbio com dimensão de cerca de 5 µm.

A espectroscopia EDS da mistura Nb2O5Npg10, apresentada na Figura 38, revela uma composição de 43,5% de nióbio, 37,1% de carbono e 17,3% de oxigênio. Além de outros elementos em concentração inferiores a 2,5% em volume. Observa-se que as nanoplaquetas de grafeno estão aderidas às partículas de pentóxido de nióbio, sendo detectadas como carbono pelo EDS.

FIGURA 38 - EDS DA MISTURA DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 1% DE GRAFENO, AMOSTRA NB2O5NPG10.

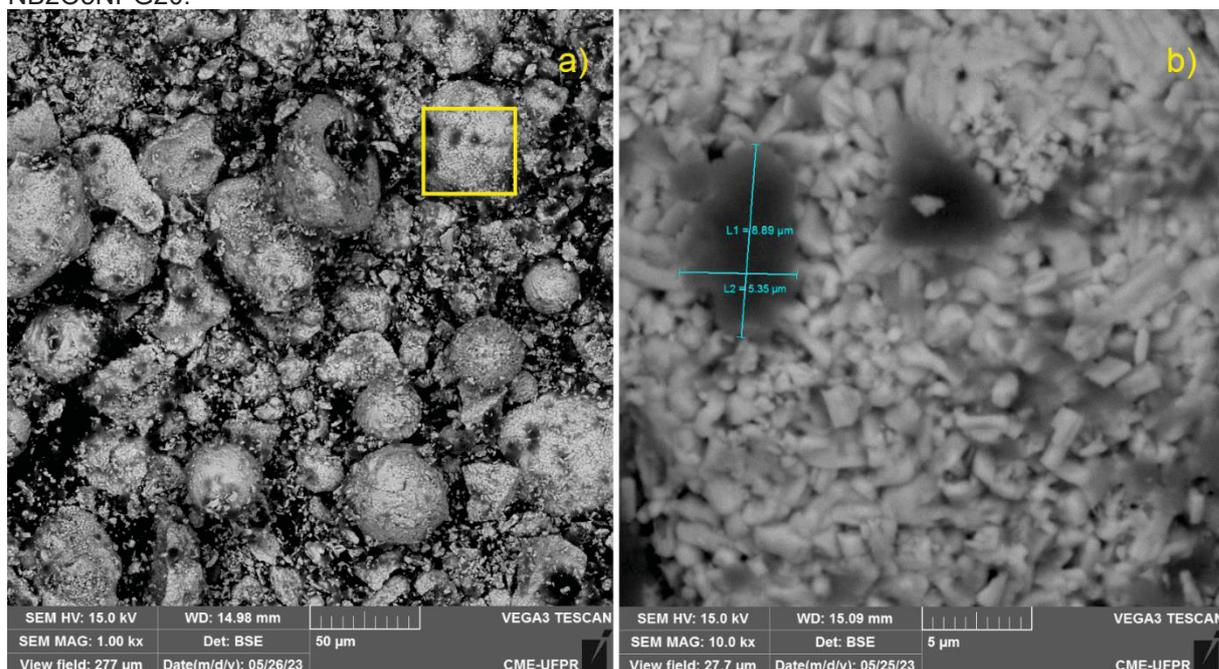


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Espectro EDS da Figura 37b, na ampliação de 10000x: a) nióbio; b) carbono; c) oxigênio.

Para a outra mistura, contendo 2% de grafeno e denominada Nb2O5Npg20, a caracterização está apresentada na Figura 39. Nesta figura, observa-se as nanoplaquetas de grafeno dispersas entre as partículas de pentóxido de nióbio. As dimensões de uma nanoplaqueta de grafeno aderida a uma partícula de pentóxido de nióbio, mostrada na Figura 39b, são de 8,89 μm de comprimento por 5,35 μm de largura.

FIGURA 39 - MEV DA MISTURA DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 2% DE GRAFENO, AMOSTRA NB2O5NPG20.

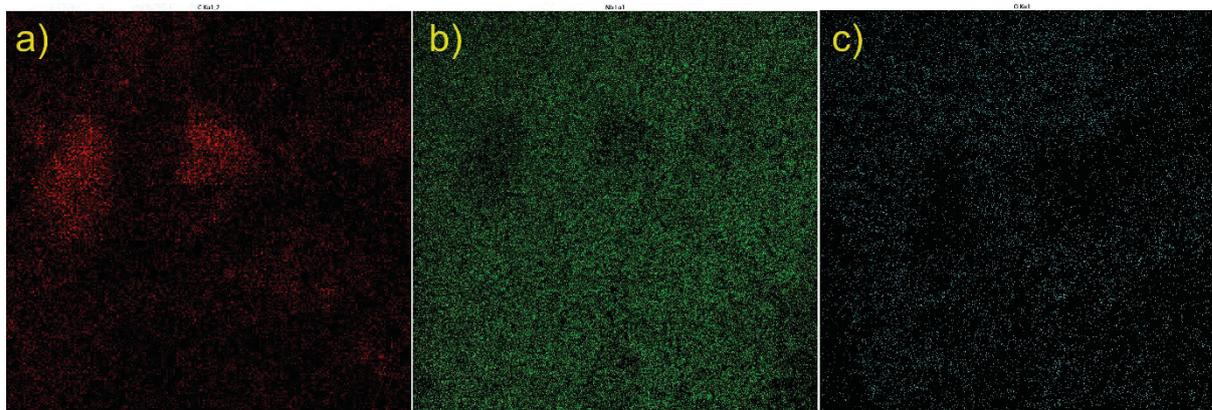


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: MEV pelo CME. a) Imagem de 1000x; b) ampliação de 10000x da área em amarelo, com dimensão de partícula de grafeno aderida no pentóxido de nióbio com dimensão de 8,89 x 5,35 μm .

A espectroscopia EDS da mistura Nb2O5Npg20, apresentada na Figura 40, revela uma composição de 43% de carbono, 40,2% de nióbio e 13,5% de oxigênio, com outros elementos presentes em volumes inferiores a 2,5%. Na Figura 39b, observa-se novamente a presença das Npgs aderidas ao pentóxido de nióbio.

FIGURA 40 - EDS DA MISTURA DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO COM 2% DE GRAFENO, AMOSTRA NB2O5NPG20.



FONTÉ: O autor (2023).

LEGENDA: Espectro EDS da Figura 39b, na ampliação de 10000x: a) carbono; b) nióbio; c) oxigênio.

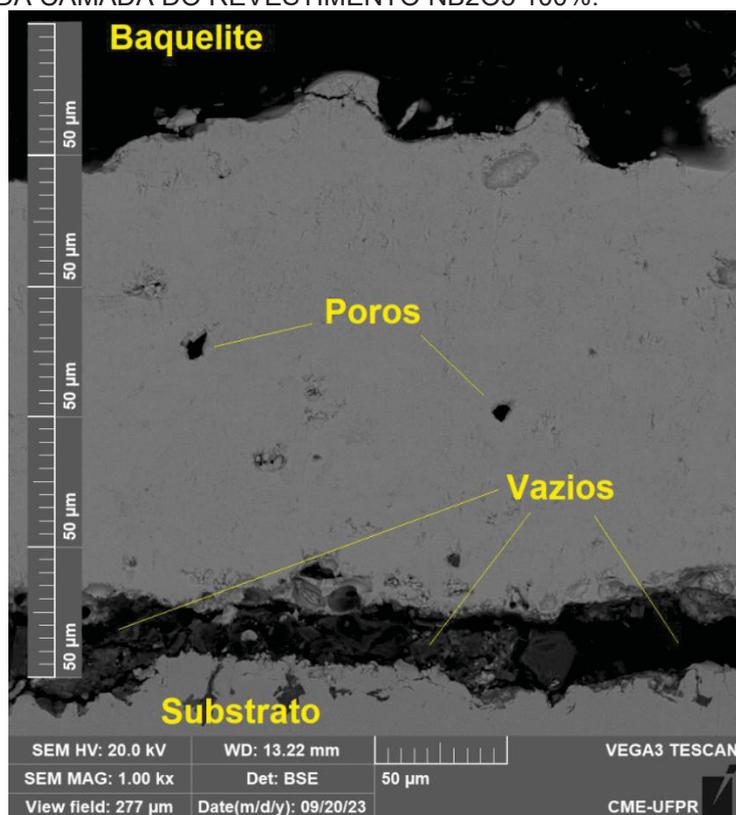
A análise de átomos leves utilizando Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) é desafiadora devido à baixa energia dos raios X emitidos, que são facilmente absorvidos pelo detector ou pela própria amostra, ao ruído de fundo que dificulta a distinção entre sinal real e ruído, à eficiência reduzida do detector para raios X de baixa energia e à interferência de elementos pesados que podem mascarar os sinais dos átomos leves.

4.2 RESULTADOS METALOGRAFÍCOS DOS REVESTIMENTOS

A seguir, são apresentadas análises MEV/EDS de cortes perpendiculares dos revestimentos e análises Raman/DRX das superfícies desses revestimentos, ambas preparadas a partir das chapas grossas.

O revestimento de pentóxido de nióbio puro (Nb₂O₅ 100%) obteve uma espessura de camada de aproximadamente 220 μm , conforme mostrado na Figura 41. Observam-se alguns poros e um vazio entre o revestimento e o substrato, formados durante o processo de lixamento e polimento.

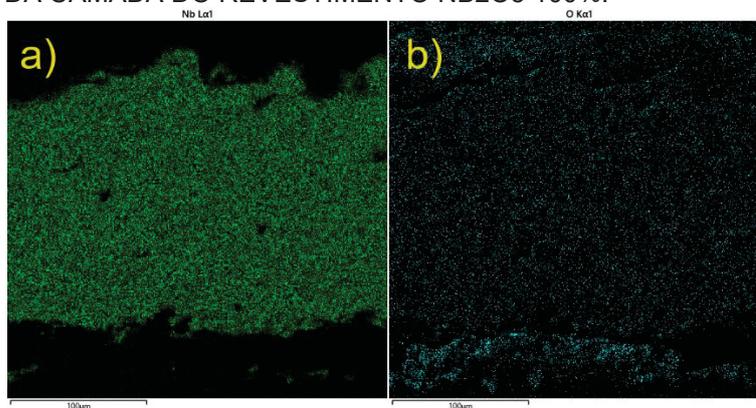
FIGURA 41 - MEV DA CAMADA DO REVESTIMENTO NB2O5 100%.



FONTE: O autor (2023).

O resultado do EDS, apresentado na Figura 42, mostram os três maiores percentuais de elementos em peso encontrados: nióbio com 37,5% (em verde), carbono com 34,3% (em vermelho) e oxigênio com 19,6% (em azul). A alta concentração de carbono identificado foi na região da baquelita.

FIGURA 42 - EDS DA CAMADA DO REVESTIMENTO NB2O5 100%.

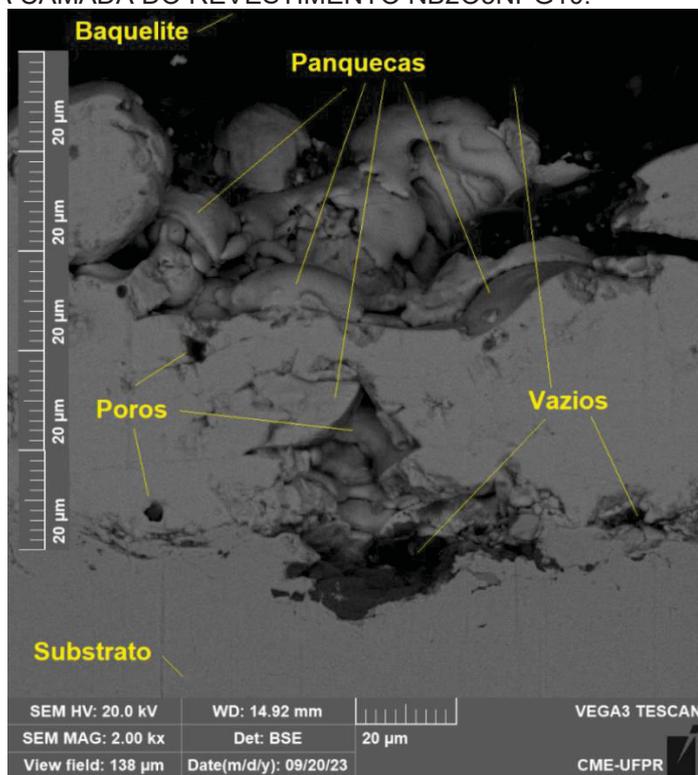


FONTE: O Autor (2023).

LEGENDA: Espectro EDS da Figura 41, na ampliação de 1000x: a) nióbio; b) oxigênio.

A camada do revestimento Nb2O5Npg10 analisada atingiu aproximadamente 90 μm , conforme mostrado na Figura 43. É possível identificar os poros e vazios formados, bem como a formação das panquecas.

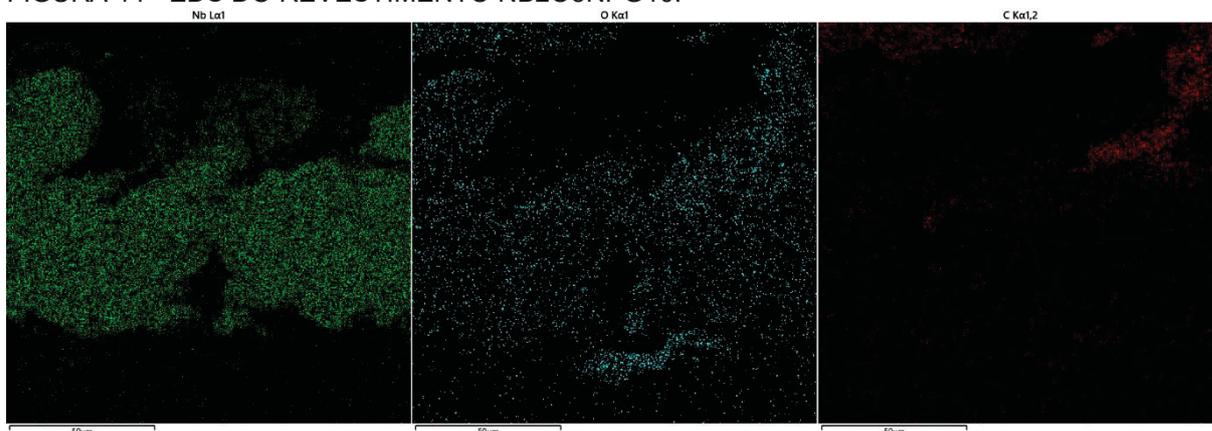
FIGURA 43 - MEV DA CAMADA DO REVESTIMENTO NB2O5NPG10.



FONTE: O autor (2023).

Os percentuais dos três elementos principais encontrados no EDS da Figura 44 nesta região são: 31,0% de nióbio (em verde), 26,9% de carbono (em vermelho) e 17,3% de oxigênio (em azul).

FIGURA 44 - EDS DO REVESTIMENTO NB2O5NPG10.

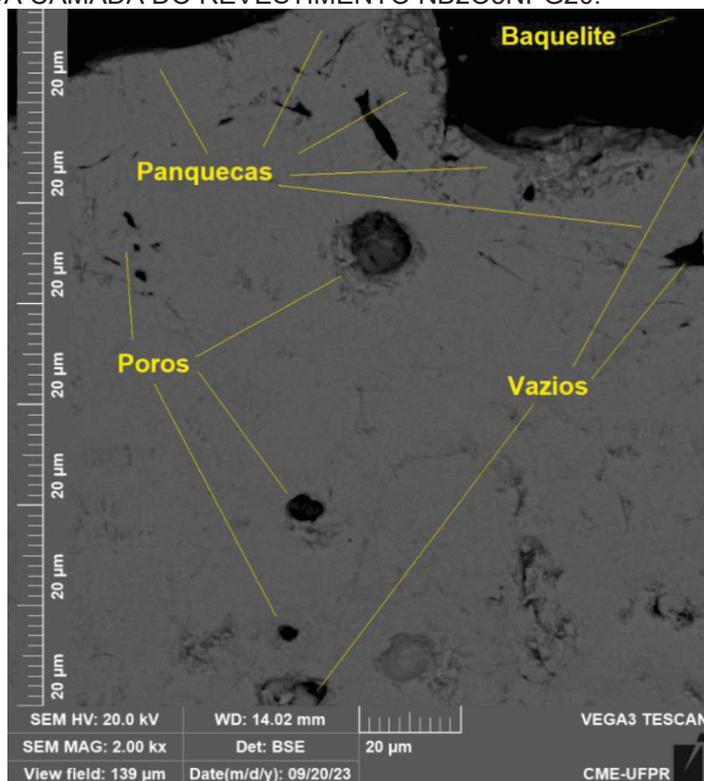


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Espectro EDS da Figura 43, na ampliação de 2000x: a) nióbio; b) oxigênio; c) carbono.

A espessura de camada do revestimento Nb₂O₅Npg₂₀ é de aproximadamente 150 µm, conforme mostrado na Figura 45. Observam-se poros bem definidos e vazios. As panquecas só podem ser identificadas através das trincas.

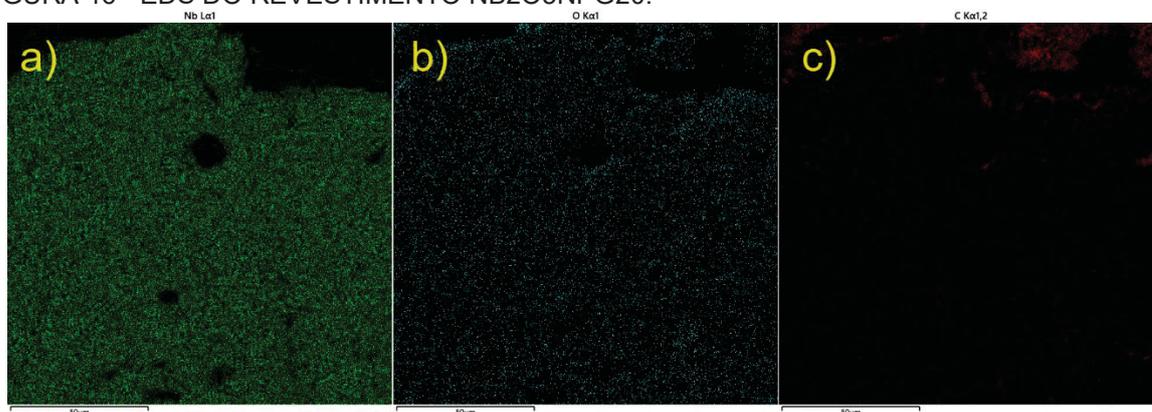
FIGURA 45 – MEV DA CAMADA DO REVESTIMENTO Nb₂O₅NPG₂₀.



FONTE: O autor (2023).

Na análise EDS (Figura 46) deste revestimento, os valores percentuais em peso dos principais elementos foram: 56,9% de nióbio (em verde), 24,2% de oxigênio (em azul) e 17,3% de carbono (em vermelho).

FIGURA 46 - EDS DO REVESTIMENTO Nb₂O₅NPG₂₀.



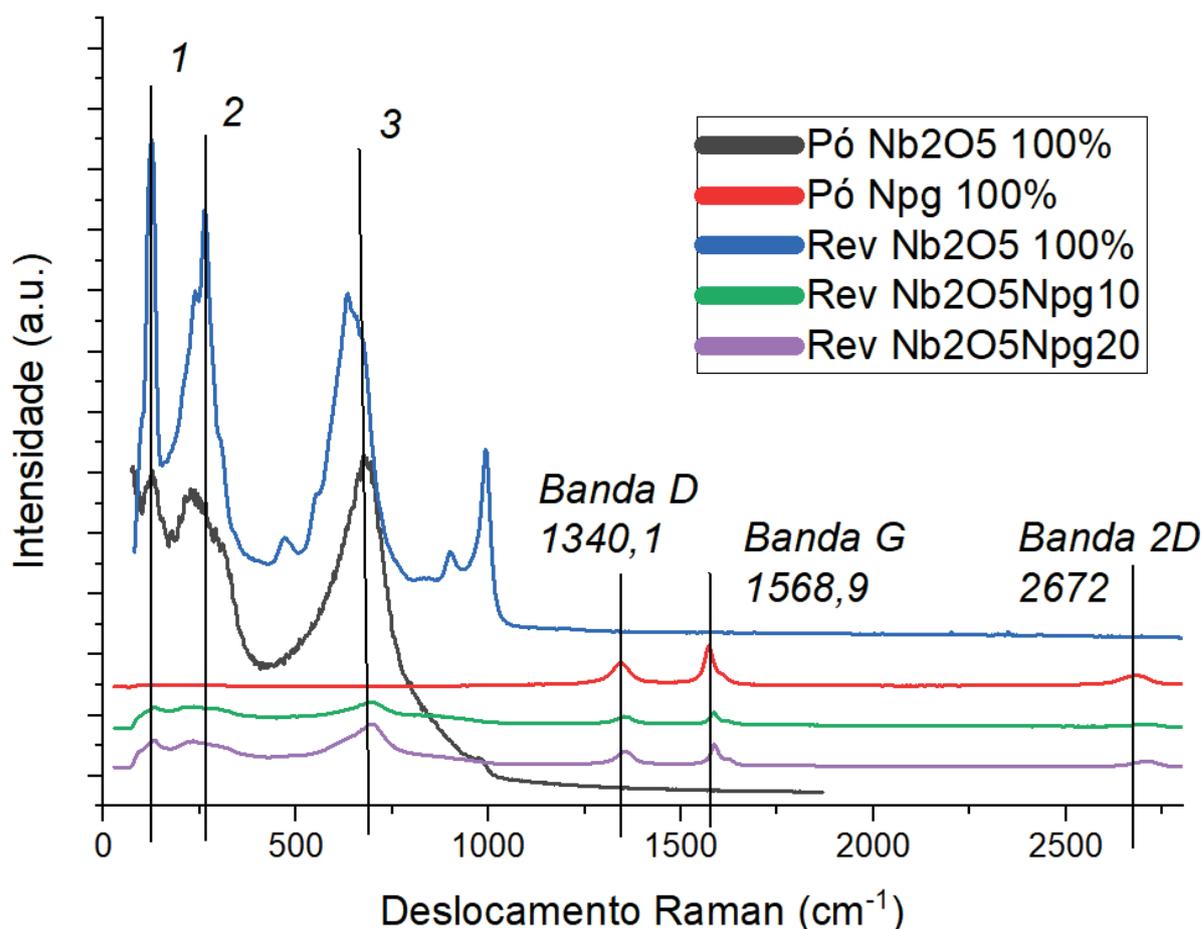
FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Espectro EDS da Figura 45, na ampliação de 2000x: a) nióbio; b) oxigênio; c) carbono.

Comparando os revestimentos Nb₂O₅ 100%, Nb₂O₅Npg10 e Nb₂O₅Npg20, podemos notar que o elemento carbono possui mais pontos distribuídos dentro das camadas de revestimentos que contêm misturas de grafeno. No entanto, o EDS não identifica este alotrópico do carbono, apontando-o somente como carbono.

A espectroscopia Raman dos pós de pentóxido de nióbio e de grafeno, bem como das superfícies dos revestimentos de Nb₂O₅ puro e das misturas Nb₂O₅Npg10 e Nb₂O₅Npg20, conforme ilustrado na Figura 47, permitiu a identificação dos elementos pentóxido de nióbio e o grafeno nesses revestimentos. Essa identificação não foi possível nas análises de EDS.

FIGURA 47 - RAMAN DOS PÓS E REVESTIMENTOS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E GRAFENO.



FONTE: O autor (2023).

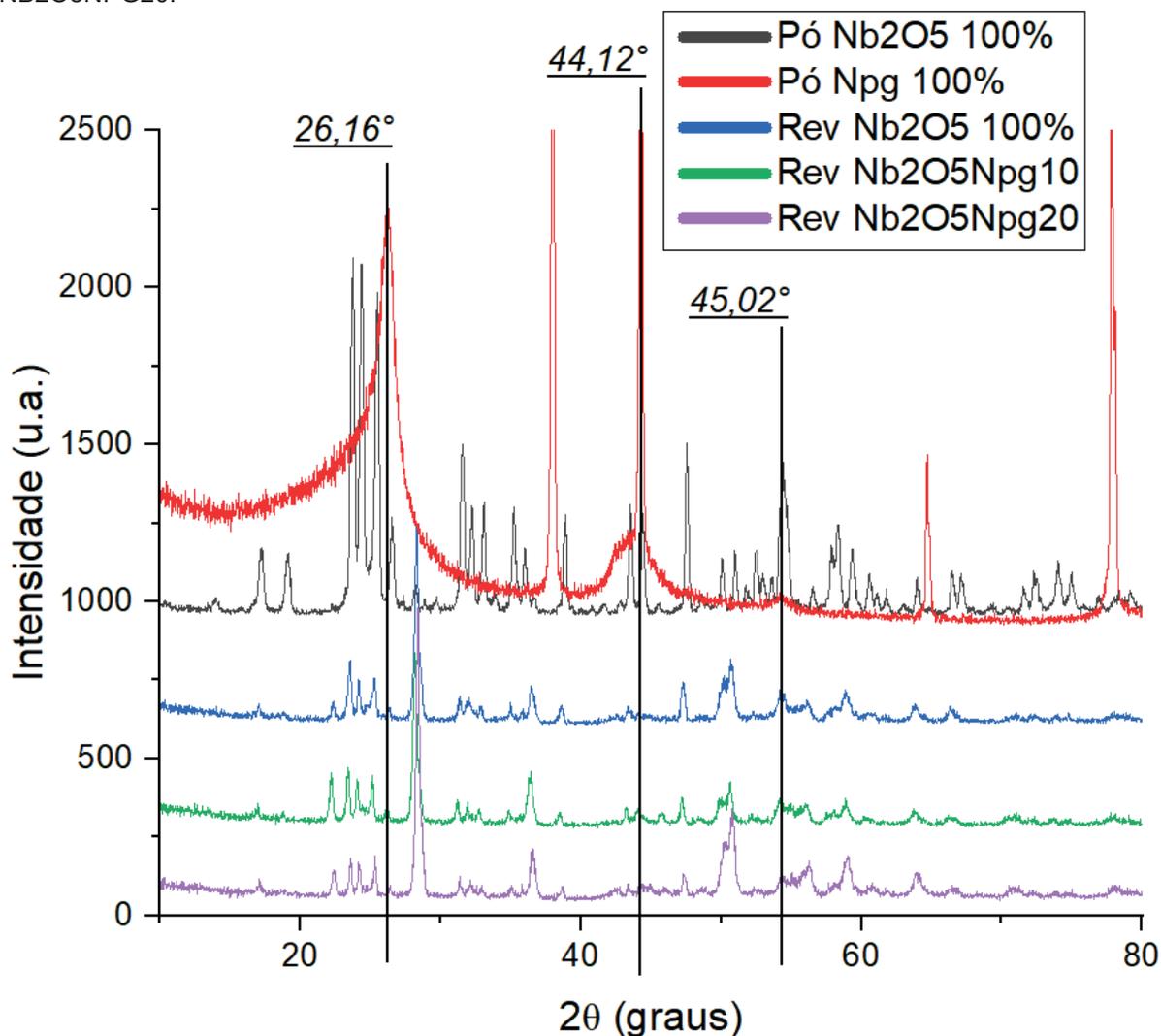
LEGENDA: Espectroscopia Raman de: 100% pó de pentóxido de nióbio, 100% pó de grafeno, superfície do revestimento Nb₂O₅ 100% e superfícies dos revestimentos Nb₂O₅Npg10 e Nb₂O₅Npg20. Os Picos 1,2 e 3 são dos óxidos de nióbio nas faixas 122, 260 e 660 respectivamente.

Foram encontrados grafeno nos revestimentos Nb₂O₅Npg10 e Nb₂O₅Npg20, conforme a Figura 47, que podem ser identificados com as faixas de bandas D, G e 2D similares encontradas no pó das nanoplaquetas mostradas na revisão de literatura

da Figura 15b e Figura 16b do capítulo 2.3.3. Os valores encontrados são de banda D em $1340,1 \text{ cm}^{-1}$, banda G em $1568,9 \text{ cm}^{-1}$, banda 2D em 2672 cm^{-1} .

É comprovado a existência do grafeno através das especificações técnicas do fabricante do grafeno, a Sigma-Aldrich conforme o Anexo B onde mostra os valores padrões da Banda D e Banda G com valores aproximados de $\pm 1350 \text{ cm}^{-1}$ e $\pm 1550 \text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 48 - PADRÕES DRX ENCONTRADOS DOS REVESTIMENTOS Nb2O5NPG10 E Nb2O5NPG20.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Difractometria de raios X de: 100% pó de pentóxido de nióbio, 100% pó de grafeno, superfície do revestimento Nb₂O₅ 100% e superfícies dos revestimentos Nb₂O₅Npg10 e Nb₂O₅Npg20.

Na Figura 48, não foi possível identificar os padrões DRX do grafeno nos revestimentos das misturas Nb₂O₅Npg10 e Nb₂O₅Npg20, ao contrário do que ocorre com o espectro Raman. No entanto, é interessante observar os picos na análise do

pó Npg 100%, com valores de picos principais em 26,16° seguidos por picos 44,12° e 54,02°. O pico principal de 26,16° coincide com os produtos de grafeno comercializados nos Estados Unidos, conforme Figura 16b, e corresponde ao valor especificado pelo fabricante na especificação técnica no Anexo B.

4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR DOBRAMENTO

Os resultados, na Tabela 18, incluem os dados sobre as chapas com e sem revestimentos de grafeno. A Figura 49 mostra os resultados dos ensaios de dobramento.

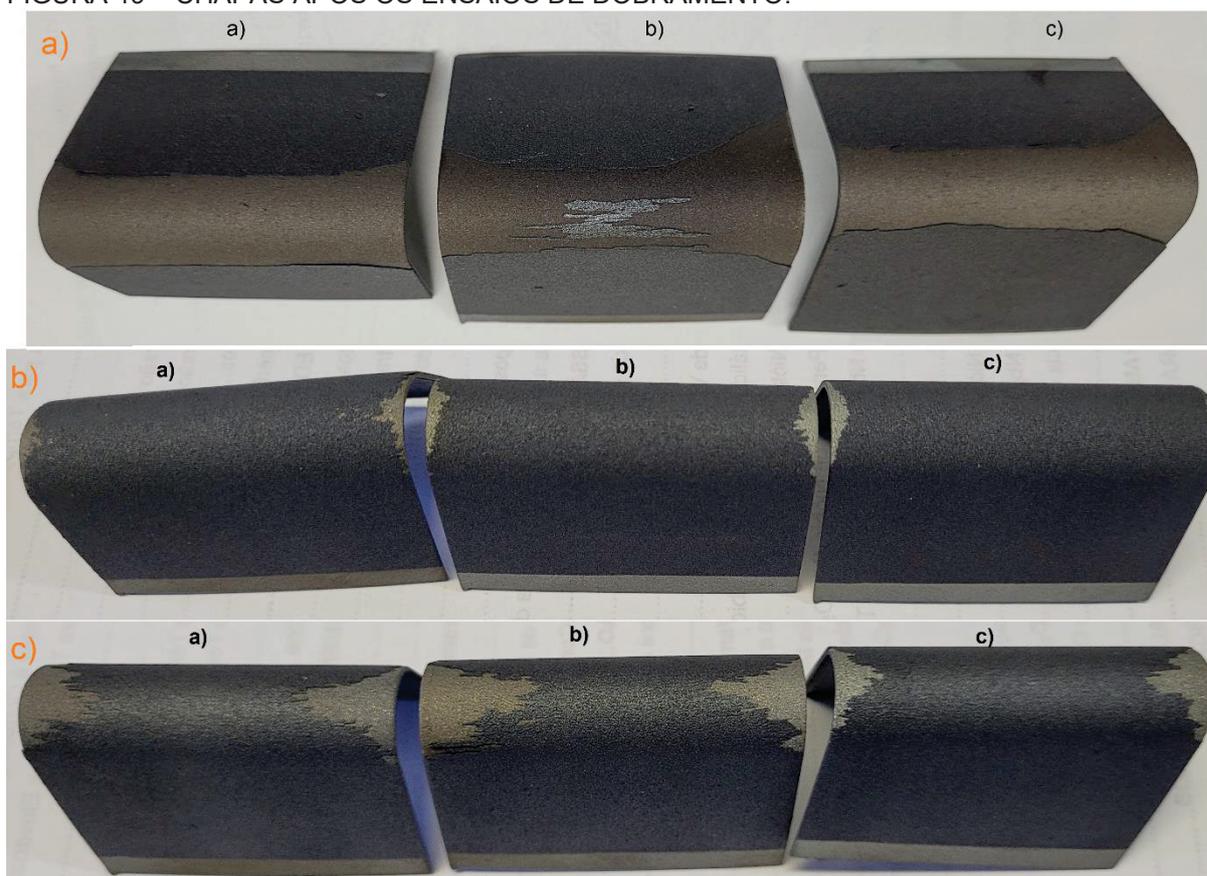
TABELA 18 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR DOBRAMENTO.

Tipo do revestimento	Critério de avaliação segundo padrão	Identif. amostra	Espessura média da camada [μm]	Ra médio [μm]
Nb2O5 100%	Rejeitada	Chapa fina 02	238,00	7,01
		Chapa fina 03	168,00	5,91
		Chapa fina 04	165,00	6,18
Nb2O5Npg20	Marginal/Ideal	Chapa fina 02	137,60	6,60
		Chapa fina 03	124,00	6,33
		Chapa fina 04	117,20	6,98
Nb2O5Npg20	Marginal/Ideal	Chapa fina 02	137,60	6,60
		Chapa fina 03	124,00	6,33
		Chapa fina 04	117,20	6,98

FONTE: O autor (2023).

Os resultados dos ensaios de dobramento do revestimento de Nb2O5 100% foram rejeitados. No entanto, os revestimentos de Nb2O5Npg10 e Nb2O5Npg20 passaram nos ensaios de acordo com o critério de avaliação da norma Petrobrás N-2568. Embora apresentem micro trincas, não há desgarramento ou deslocamento central das chapas. O deslocamento nas pontas é permitido, pois nessa região corresponde ao limite do substrato e da estrutura do revestimento.

FIGURA 49 – CHAPAS APÓS OS ENSAIOS DE DOBRAMENTO.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Nb₂O₅ 100%; b) Nb₂O₅Npg10; c) Nb₂O₅Npg20.

Os dois revestimentos com grafeno exibem boa ductibilidade, permitindo que as chapas finas resistam a trincas ou deslocamento. Isso se deve ao fato de o grafeno ser resistente à tensão em um plano específico, embora seja macio e flexível fora deste plano. As folhas dos agregados de grafeno podem se realinhar no plano de alongamento e, ainda assim, manter a estrutura agregada funcionando como uma mola (KASHANI, ITO, *et al.*, 2019).

4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO

Os resultados dos ensaios de adesão por tração dos revestimentos estão na Tabela 19. Os resultados de tensão de ruptura dos cilindros de controle têm o objetivo de verificar quais seriam as maiores tensões possíveis. Caso o revestimento fosse “excepcional” ou superior à tensão de ruptura do ensaio, isso seria considerado uma falha do próprio adesivo, e não uma falha do revestimento.

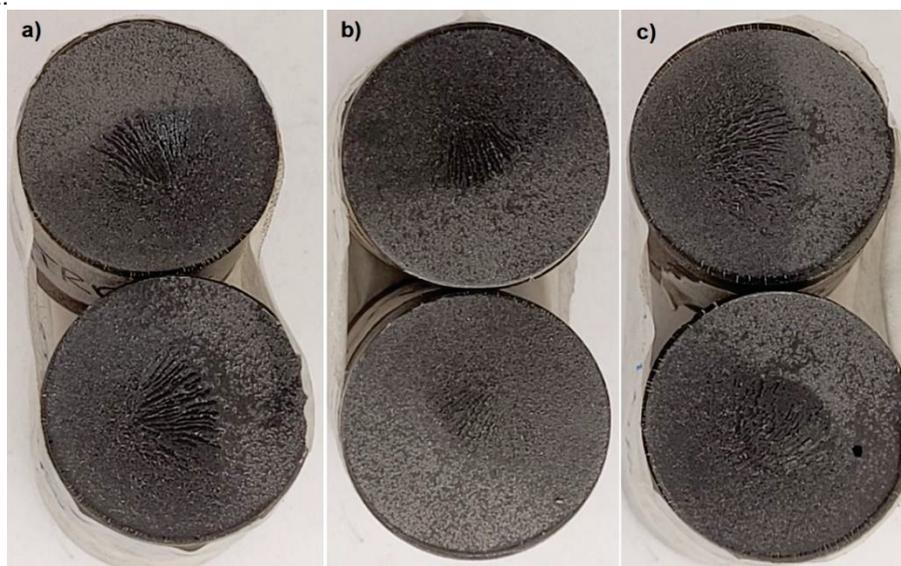
TABELA 19 - RESULTADOS GERAIS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO.

Tipo do revestimento	Tensão de ruptura média [MPa]	Identif. amostra	Tensão [MPa]	Tipo de falha
Cilindros de controle	31,57	Cil 1	31,14	Adesivo (epoxi)
		Cil 2	32,25	Adesivo (epoxi)
		Cil 3	31,31	Adesivo (epoxi)
Nb2O5 100%		Cil 1	Não houve ensaio	Adesivo (interface revestimento e substrato)
		Cil 2		
		Cil 3		
Nb2O5Npg10	15,50	Cil 1	12,20	Adesivo (interface revestimento e substrato)
		Cil 2	17,54	
		Cil 3	16,75	
Nb2O5Npg20	16,35	Cil 1	15,66	Adesivo (interface revestimento e substrato)
		Cil 2	19,07	
		Cil 3	14,31	

FONTE: O autor (2023).

Não houve ensaio de adesão por tração nos revestimentos de Nb2O5 100%, os revestimentos nos três cilindros se deslocaram do substrato logo após o resfriamento a temperatura ambiente.

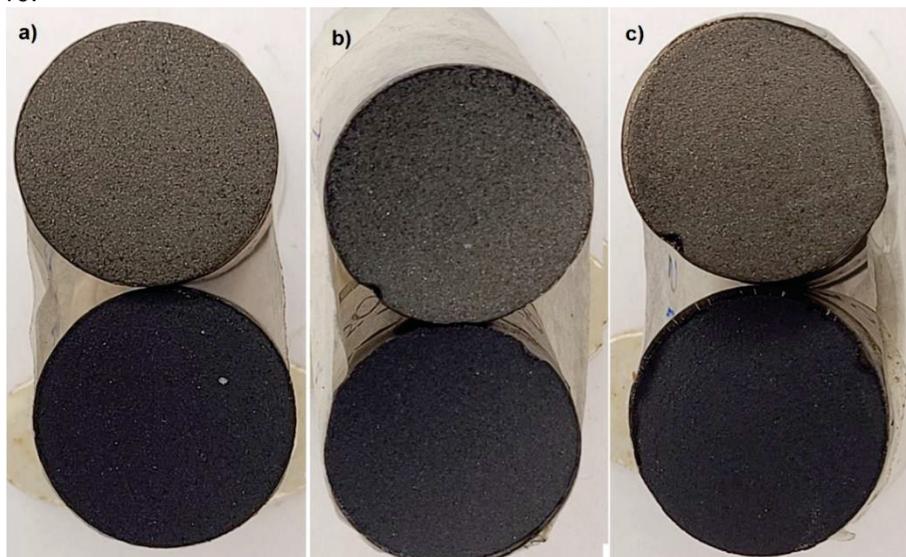
FIGURA 50 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO NOS CILINDROS DE CONTROLE.



FONTE: O autor (2023).

Os resultados dos ensaios dos cilindros de controle tiveram falha do tipo adesivo. É uma falha do modo de cisalhamento onde houve escorregamento do epóxi deixando vestígios nos dois lados das superfícies dos cilindros, conforme Figura 50.

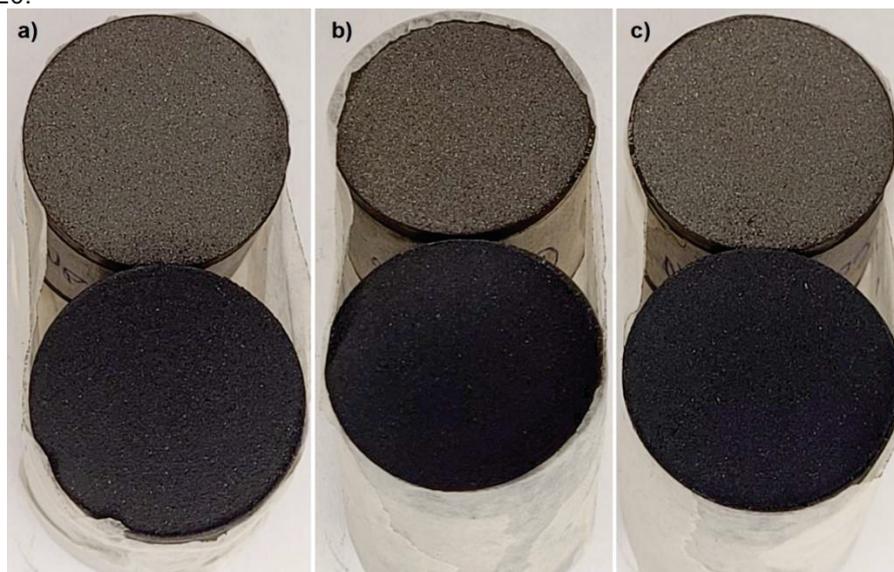
FIGURA 51 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO DO REVESTIMENTO NB2O5NPG10.



FONTE: O autor (2023).

Os ensaios de adesão por tração com as misturas de grafeno Nb2O5Npg10 e Nb2O5Npg20 apresentaram resultados positivos. No entanto, ambos os revestimentos sofreram falha de ruptura do tipo adesiva, na qual toda a camada do revestimento se desprende da interface do substrato aspergido e aderiu ao adesivo epóxi do cilindro de contra corpo. Figuras 51 e 52, respectivamente.

FIGURA 52 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADESÃO POR TRAÇÃO DO REVESTIMENTO NB2O5NPG20.



FONTE: O autor (2023).

Ainda que a opção com 2% de grafeno (conforme indicado na Tabela 19) tenha apresentado uma média ligeiramente superior, não é possível determinar qual das

duas opções foi superior. Isso ocorre porque ambas as opções sofreram deslocamento total do revestimento, que ficou aderido à cola nos cilindros de contracorpo (cilindros inferiores nas Figura 51 e Figura 52). Portanto, podemos afirmar corretamente que o grafeno melhora a coesão do revestimento, aumentando a ligação das partículas aspergidas (SRIKANTH e BOLLEDDU, 2023).

4.5 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS

Na Tabela 20, apresentamos os resultados da média e do maior valor de microdureza encontrados nos revestimentos de pentóxido de nióbio, tanto sem quanto com a adição de grafeno. Observamos uma melhoria significativa na microdureza do revestimento com a adição do grafeno. Esses resultados corroboram os achados de (MURRAY, RANCE, *et al.*, 2018), que relataram aumento de 5% na microdureza com a adição de 1% em peso de grafeno. Em nossos testes, verificamos um aumento 5,6% na microdureza com a adição de 1% de grafeno e um aumento de 28% com a adição de 2% de grafeno no pentóxido de nióbio. Estes percentuais foram calculados com base na média das indentações.

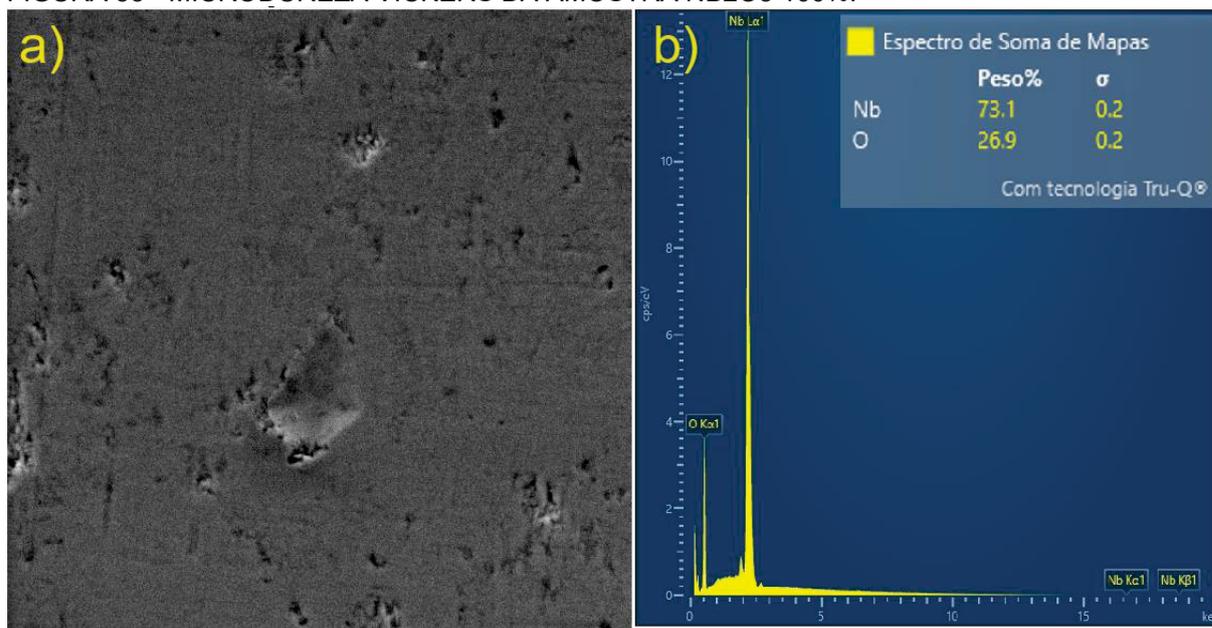
TABELA 20 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS.

Revestimento	Média Ajustada [HV_{0,025} kgf]	Valor máximo [HV_{0,025} kgf]	Desvio padrão [s]
Nb2O5 100%	593,2	672,1	154,1
Nb2O5Npg10	629,0	698,6	181,1
Nb2O5Npg20	833,3	1037,4	395,7

FONTE: O autor (2023).

A Figura 53 apresenta o resultado do ensaio da amostra revestida com Nb2O5 100%. O revestimento neste ponto demonstrou um valor máximo de dureza de HV_{0,025} = 672,1.

FIGURA 53 - MICRODUREZA VICKERS DA AMOSTRA NB2O5 100%.

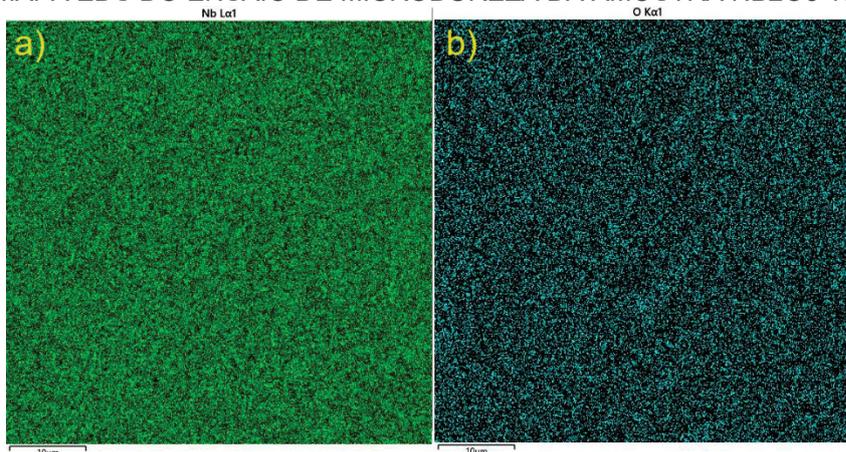


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) $HV_{0,025} = 672,1$; b) Espectro EDS deste ponto com 73,1% de nióbio e 26,9% de oxigênio.

De acordo com a análise EDS realizada no ponto de máxima dureza, foram detectadas, conforme esperado, apenas as presenças de nióbio e oxigênio, conforme ilustrado na Figura 54.

FIGURA 54 – MAPA EDS DO ENSAIO DE MICRODUREZA DA AMOSTRA NB2O5 100%.

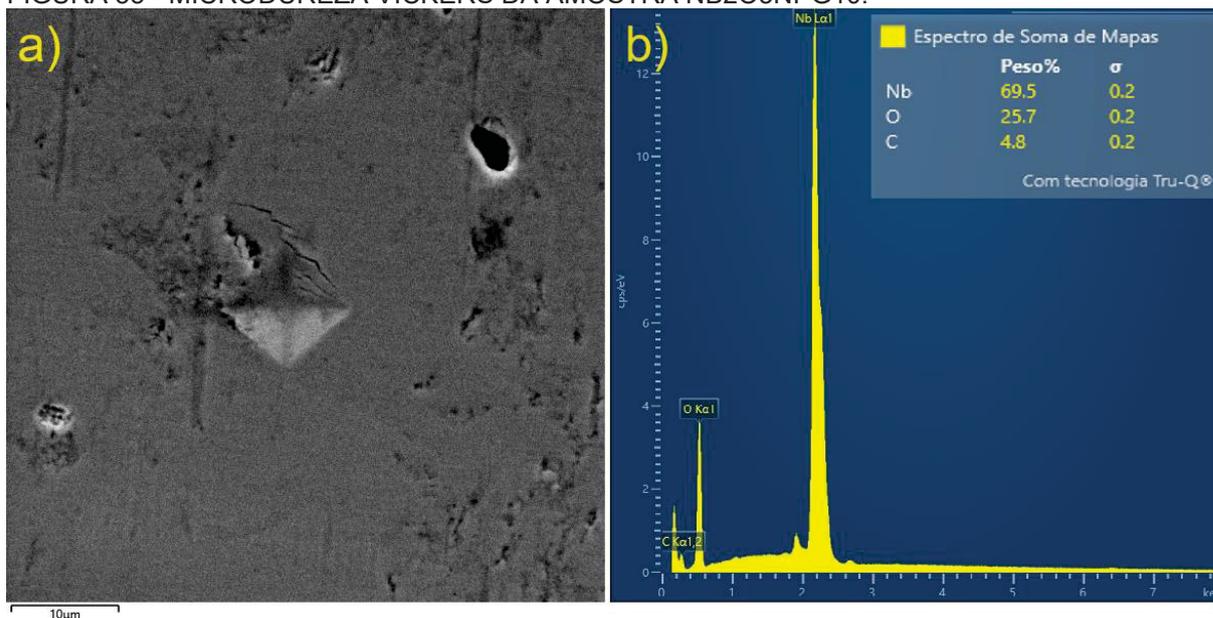


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) nióbio; b) oxigênio.

O valor de dureza de $HV_{0,025} = 698,6$ para o revestimento com 1% de grafeno na amostra Nb2O5Npg10 é bastante significativo, Figura 55. A presença de grafeno pode melhorar as propriedades mecânicas do material, como a dureza, devido à sua alta resistência e rigidez.

FIGURA 55 - MICRODUREZA VICKERS DA AMOSTRA NB2O5NPG10.

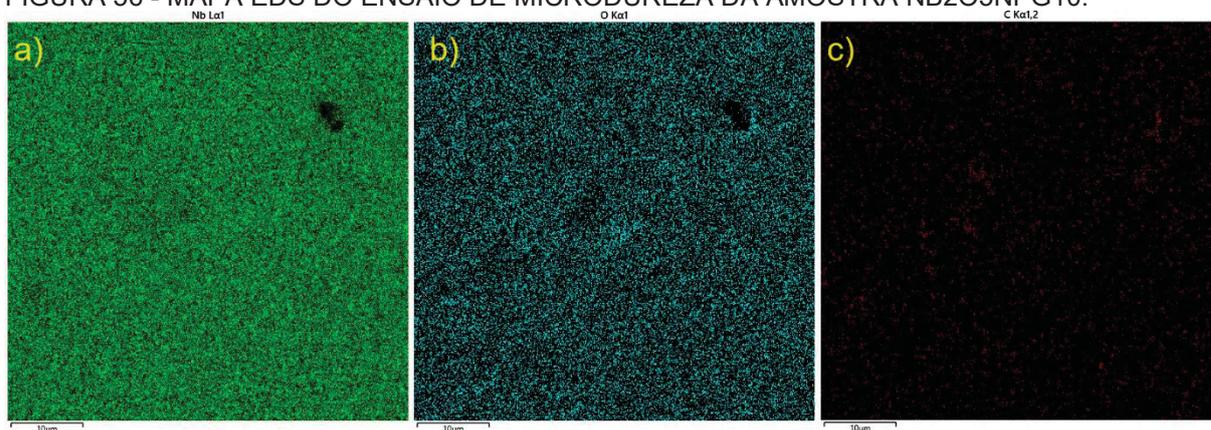


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) $HV_{0,025} = 698,6$; b) Espectro EDS deste ponto com 69,5% de nióbio, 25,7% de oxigênio e 4,8% de carbono.

A análise EDS, da Figura 56, realizada no ponto de máxima dureza, foram detectadas: nióbio, oxigênio e o carbono, conforme espectro dos elementos de mapas da Figura 55b.

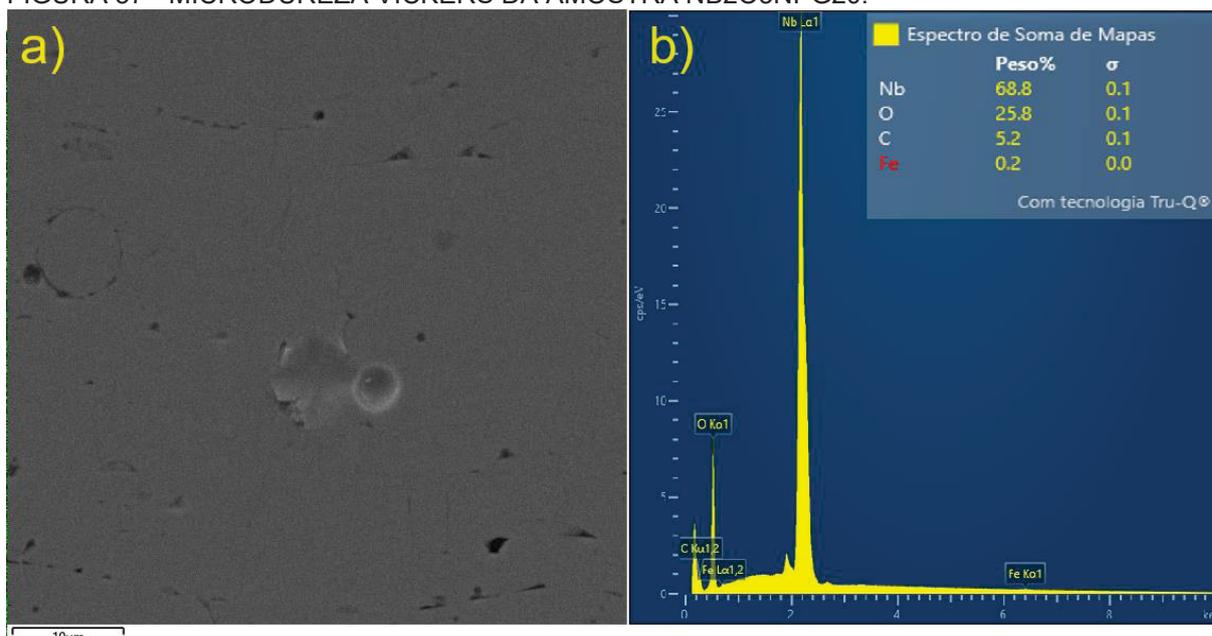
FIGURA 56 - MAPA EDS DO ENSAIO DE MICRODUREZA DA AMOSTRA NB2O5NPG10.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) nióbio; b) oxigênio; c) carbono.

FIGURA 57 - MICRODUREZA VICKERS DA AMOSTRA NB2O5NPG20.

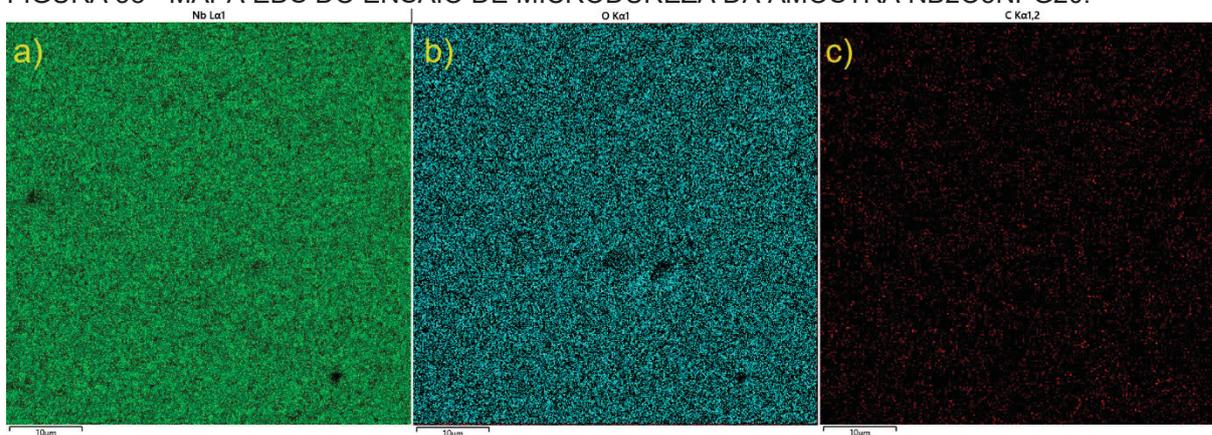


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) $HV_{0,025} = 1037,4$; b) Espectro EDS deste ponto com 68,8% de nióbio, 25,8% de oxigênio, 5,2% de carbono e 0,2% de ferro.

O maior valor de microdureza foi encontrado na amostra com 2% de grafeno. Observou-se também um aumento no percentual de carbono, conforme Figura 57b. O valor de dureza de $HV_{0,025} = 1037,4$ representa um acréscimo de cerca de 28% em relação ao revestimento de pentóxido de nióbio puro. Na análise EDS deste revestimento, não foi identificado nenhum ponto acumulado de carbono (grafeno) que pudesse indicar uma concentração especial. O elemento carbono está bem distribuído na camada do revestimento. No espectro do mapa, observa-se um percentual de 0,2% de ferro, que pode ser considerado uma impureza ou, um ruído da análise.

FIGURA 58 - MAPA EDS DO ENSAIO DE MICRODUREZA DA AMOSTRA NB2O5NPG20.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) nióbio; b) oxigênio; c) carbono.

4.6 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE POROSIDADE

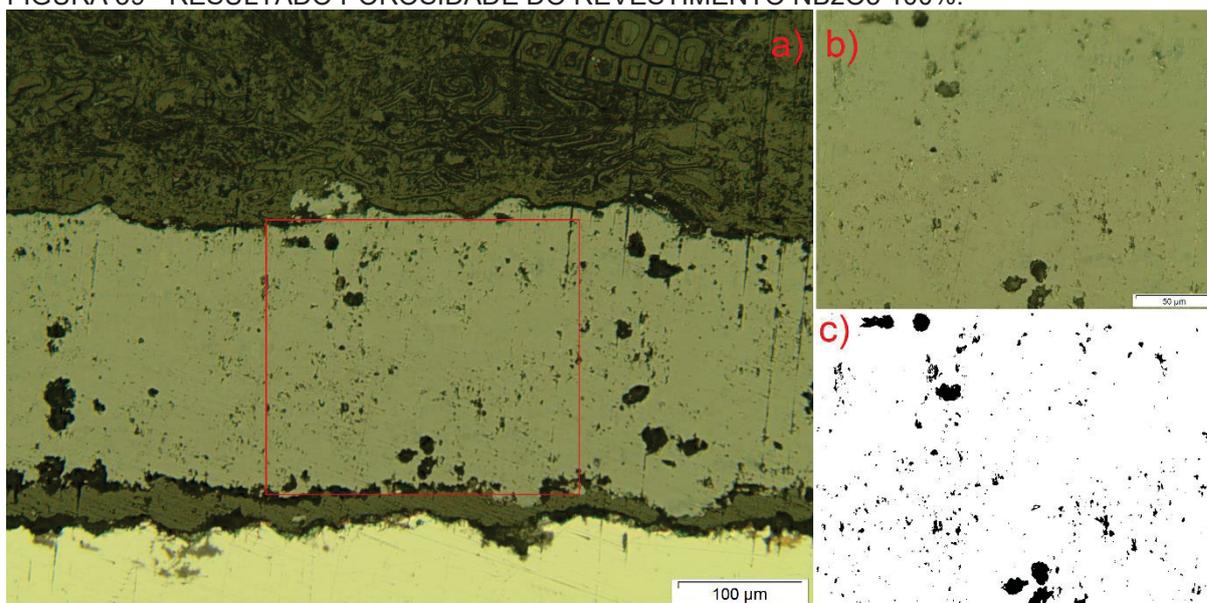
Os resultados dos ensaios de porosidade utilizando o software ImageJ indicaram uma redução de porosidade com a adição de grafeno ao pentóxido de nióbio. Podemos verificar os resultados na Tabela 21.

TABELA 21 - RESULTADOS DE PERCENTUAIS DE POROS E/OU VAZIOS DAS AMOSTRAS.

Amostras	Poros e/ou vazios [%]	Área de camada [%]	Área de imagem calculável [pixels]
Nb2O5 100%	3,70	96,30	3021433
Nb2O5Npg10	1,90	98,11	2288472
Nb2O5Npg20	3,31	96,69	3033592

FONTE: O autor (2023).

FIGURA 59 - RESULTADO POROSIDADE DO REVESTIMENTO NB2O5 100%.

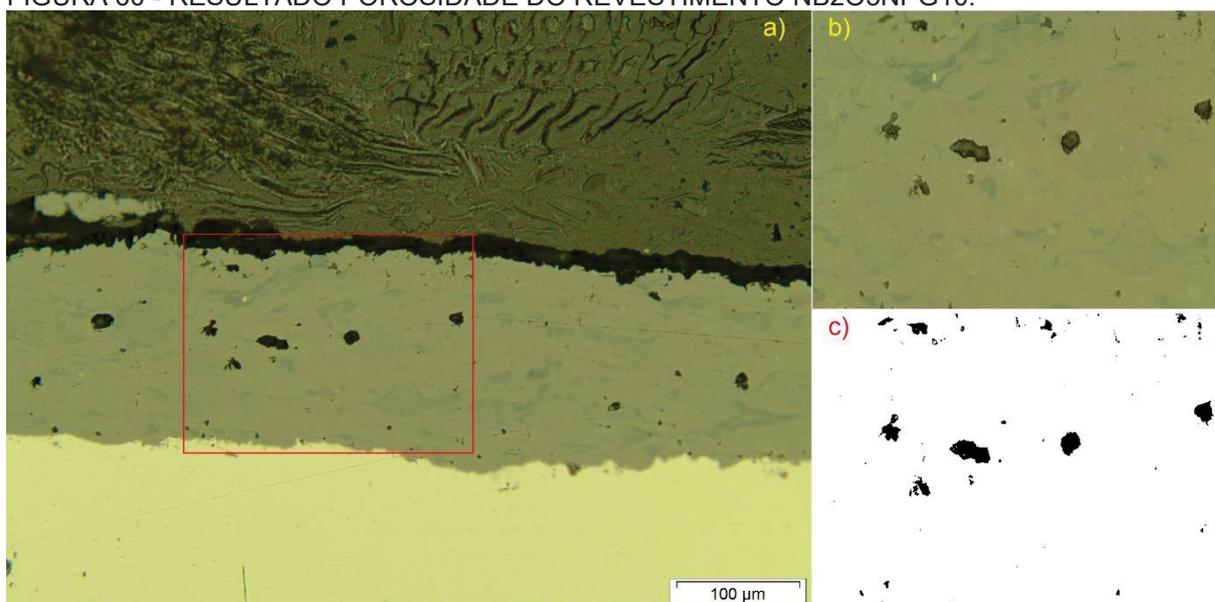


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Imagem do Microscópio Ótico (MO) Olympus BX51M com ampliação de 200x; b) MO com ampliação de 500x para tratamento; c) Imagem tratada e analisada pelo ImageJ.

A amostra Nb2O5Npg10, mostrado na Figura 60, apresentou a melhor performance na redução de poros e/ou vazios, resultando em uma camada muito homogênea quando comparada ao revestimento composto apenas de pentóxido de nióbio (Nb2O5 100%).

FIGURA 60 - RESULTADO POROSIDADE DO REVESTIMENTO NB2O5NPG10.

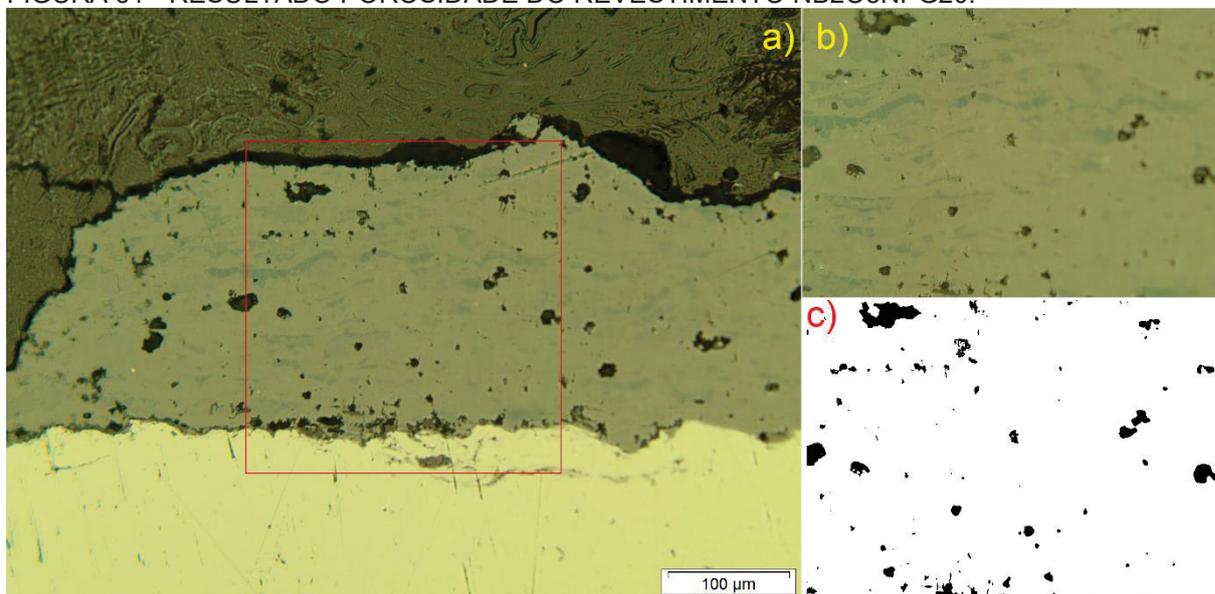


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Imagem do Microscópio Ótico (MO) Olympus BX51M com ampliação de 200x; b) MO com ampliação de 500x para tratamento; c) Imagem tratada e analisada pelo ImageJ.

A mistura Nb2O5Npg20 também apresenta uma redução de poros e/ou vazios, entretanto, não foi tão eficiente quanto a mistura com 1% de Npgs.

FIGURA 61 - RESULTADO POROSIDADE DO REVESTIMENTO NB2O5NPG20.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Imagem do Microscópio Ótico (MO) Olympus BX51M com ampliação de 200x; b) MO com ampliação de 500x para tratamento; c) Imagem tratada e analisada pelo ImageJ.

Conforme mencionado por (MURRAY, RANCE, *et al.*, 2018), a adição de 1% em peso de grafeno resultou em uma redução de 11% na porosidade do revestimento de alumina utilizando a técnica SHVOF. Por outro lado, (SIDDAIAH, KUMAR, *et al.*,

2019) descreve uma melhora na homogeneidade estrutural da camada de revestimento de níquel com 1% de grafeno utilizando o processo de eletrodeposição.

4.7 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CORROSÃO POR PITE PELA TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Para todos os revestimentos e os aços aqui comparados, foram determinados os potenciais de repouso (E_{rep}), os potenciais de pite (E_p) e os potenciais de proteção do pite (E_{pp}). Ver resultados dos ensaios eletroquímicos na Tabela 22.

TABELA 22 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE VOLTAMETRIA E/OU DA POTENCIODINÂMICA ANÓDICA CÍCLICA.

	Potencial de repouso (E_{rep}) [mV]	Início formação de pites (E_p) [mV]	Início Proteção de pites (E_{pp}) [mV]
SAE/AISI 316*	-25	500	-700
SAE/AISI 304*	-180	200	-120
SAE/AISI 1020*	-600	-210	-425
Nb2O5 100%	-900	100	-500
Nb2O5Npg10	-976	-800	-900
Nb2O5Npg20	-931	-600	-720

FONTE: O autor (2023).

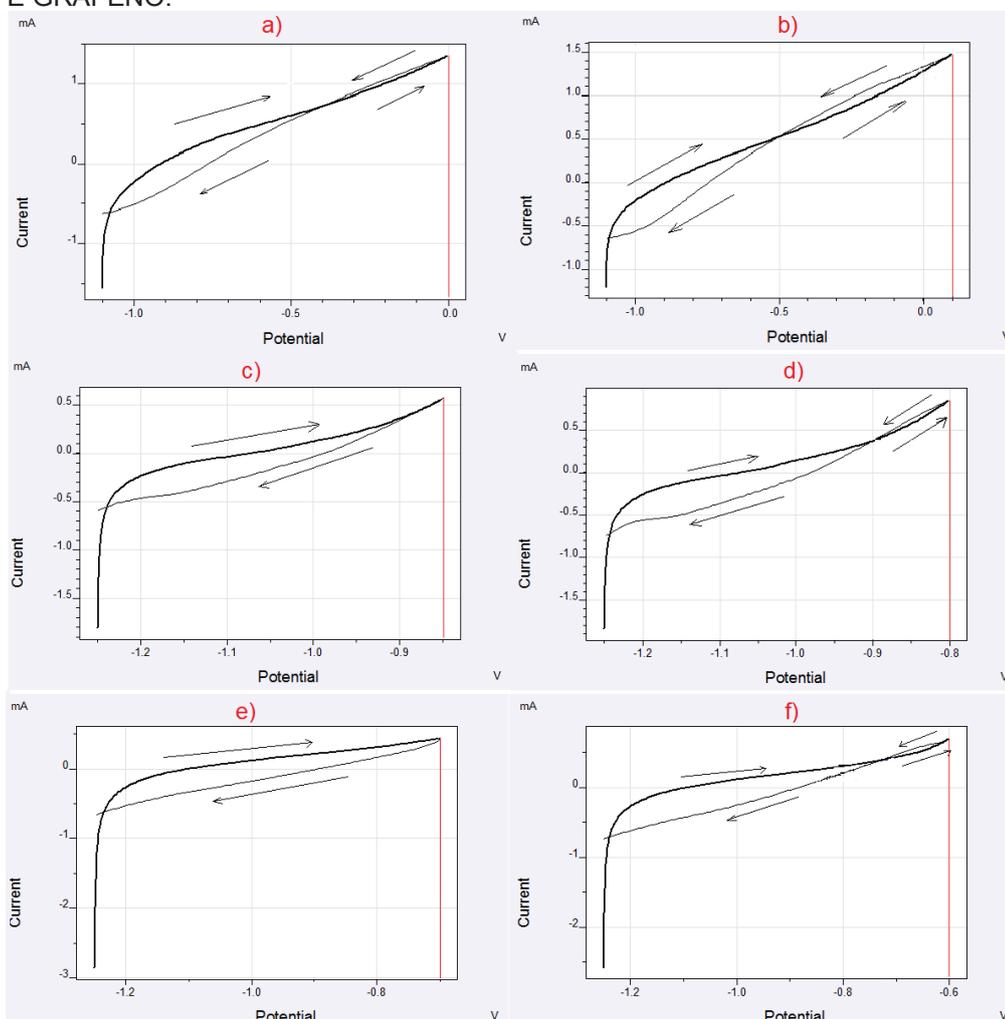
LEGENDA: (*) Resultados dos ensaios dos aços estão no Anexo C.

Os resultados dos potenciais de repouso dos revestimentos de 100% de pentóxido de nióbio, 1% de grafeno com pentóxido de nióbio e 2% de grafeno com pentóxido de nióbio foram: Nb2O5 100% com $E_{rep} = -900$ mV, Nb2O5Npg10 com $E_{rep} = -976$ mV e Nb2O5Npg20 com $E_{rep} = -931$ mV.

A obtenção da voltametria e/ou da potenciodinâmica anódica é um procedimento de polarização no sentido anódico a partir de um certo potencial inicial ($E_{inicial}$), com velocidade de varrimento padronizada de 5 mV/s, com o metal imerso em 3,5 % de cloreto de potássio ou (KCl 0,5 M). Um potencial inicial, ou $E_{inicial}$, é determinado para cada tipo de revestimento, com determinação da variação do potencial de vértice de cada amostra e retornando ao potencial inicial. Para o revestimento de Nb2O5 100%, o $E_{inicial}$ foi de -1100 mV, com potencial de vértice variando de 0,0 a 100 mV e retornando a -1100 mV. O revestimento de Nb2O5Npg10, teve o $E_{inicial}$ de -1250 mV, com potencial de vértice variando de -850 a -800 mV, retornando a -1250 mV. O revestimento de Nb2O5Npg20 partiu com $E_{inicial}$ de -1250

mV, com potencial de vértice variando de -700 a -600 mV e retornando a -1250 mV. Estes resultados estão apresentados na Figura 62.

FIGURA 62 – VOLTAMETRIA E/OU POTENCIODINÂMICA ANÓDICA DOS REVESTIMENTOS DE NIÓBIO E GRAFENO.



FONTE: O autor (2023).

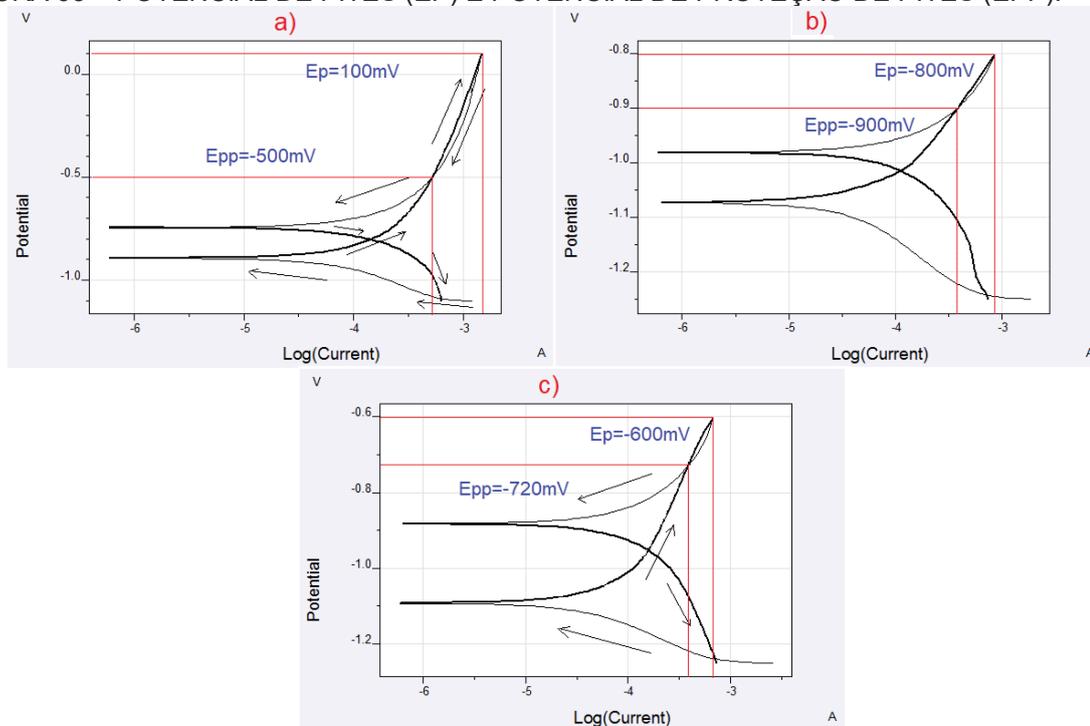
LEGENDA: Potencial de vértice variando de: a) e b) Nb2O5100 de 0 mV a 100 mV; c) e d) Nb2O5Npg10 de -850 mV a -800 mV; e) e f) Nb2O5Npg20 de -700 mV a -600 mV.

Em todos os casos, os comportamentos das curvas foram iguais, ou seja, a curva de retorno se dá por baixo da curva de ida (Figura 62a, Figura 62c e Figura 62e). Entretanto, para todos os casos, no intervalo do potencial de vértice, as curvas retornam por cima da curva de ida, indicando a formação de pites (Figura 62b, Figuras 62d e Figura 62f).

A formação de pites se encontra dentro do intervalo de potencial de vértice. Ao plotar o gráfico da varredura de potencial em função do log da densidade de corrente, identificamos os valores de potencial de formação de pite (E_p) e, quando a curva de

retorno volta e cruza a curva de ida, temos o valor do potencial de proteção do pite (Epp). Conforme Figura 63.

FIGURA 63 – POTENCIAL DE PITES (EP) E POTENCIAL DE PROTEÇÃO DE PITES (EPP).



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Nb2O5 100%; b) Nb2O5Npg10; c) Nb2O5Npg20.

Os resultados de potenciais de repouso de -25 mV, -180 mV e -600 mV, para o aço 316, aço 304 e aço 1020, respectivamente, indicam que o valor de potencial de repouso mais positivo para o aço inox 316 mostra que ele é mais nobre, seguido pelo aço inox 304 e, por último, o aço carbono 1020.

Os resultados de potenciais de repouso para os revestimentos mostram que o valor mais positivo é o Nb2O5 100%, seguido das misturas com 2% e 1% de grafeno. Esses valores são bem próximos e, portanto, pode-se afirmar que tanto o Nb2O5Npg10 (pior caso) quanto o Nb2O5 100% (melhor caso) têm poder semelhante em proporcionar proteção catódica quando o substrato for de aço carbono ou aço inoxidável. Além da proteção catódica, os revestimentos de pentóxido de nióbio com grafeno proporcionarão proteção por barreira. Nota-se que o revestimento com 2% de grafeno é mais positivo do que o com 1% de grafeno

Os resultados de potenciais de pites (Ep) indicam que os aços inoxidáveis 316 e 304 são mais nobres que todos os revestimentos de pentóxido de nióbio. Entretanto, o Ep do Nb2O5 100% é superior ao Ep do aço carbono, pois o potencial de pite do

primeiro está em 100 mV, enquanto o do aço carbono 1020 está em -210 mV. A adição de grafeno, inicialmente em 1%, piora o E_p , mas quando o percentual de grafeno é aumentado para 2%, há uma melhoria no início de formação de pites. O valor do potencial de pites (E_p) de +100 mV para o Nb₂O₅ 100% é mais positivo do que nas amostras contendo grafeno. Portanto, ao adicionar grafeno, a amostra apresenta mais defeitos, provavelmente devido à possibilidade de poros passantes.

O valor de potencial de proteção de pites (E_{pp}) de -500 mV do Nb₂O₅ 100% é mais positivo do que nas amostras contendo grafeno. Portanto, os pites formados nos revestimentos com grafeno são mais difíceis de serem protegidos, após sua formação, quando comparado com a amostra de Nb₂O₅ 100%.

Entretanto, as amostras com revestimento de pentóxido de nióbio contendo 2% de grafeno são superiores aos revestimentos com 1% de grafeno. Ou seja, os valores de E_{rep} , E_p e E_{pp} do revestimento Nb₂O₅Npg20 são mais nobres do que os do revestimento Nb₂O₅Npg10, mas ambos os revestimentos com grafeno são inferiores ao revestimento somente de pentóxido de nióbio. A adição de grafeno deve ser limitada à utilização para aumentar a performance do revestimento como proteção catódica.

5 CONCLUSÃO

O objetivo do estudo foi avaliar a viabilidade da deposição de revestimento de pentóxido de nióbio com nanoplaquetas de grafeno via aspersão térmica. Os resultados indicam que é possível realizar essa mistura e depositá-la mantendo as características do grafeno, além de melhorar a maioria das propriedades do revestimento de pentóxido de nióbio.

Os resultados demonstram que a inclusão de pequenas porcentagens de 1% e 2% de grafeno melhorou o desempenho nos ensaios realizados. Os efeitos significativos foram:

- Melhoria na adesão do revestimento, comprovada pelo ensaio de dobramento, devido principalmente ao efeito mola que a cadeia de grafeno oferece no revestimento de nióbio.
- Aumento da resistência à tração, devido à forte ligação do grafeno com o pentóxido de nióbio, mantendo a coesão das partículas e o revestimento intacto.
- Aumento da microdureza Vickers, com um aumento significativo nos revestimentos com 1% e 2% de grafeno, sendo este último uma melhoria de cerca de 28% em relação ao pentóxido de nióbio puro.
- Diminuição da porosidade e melhor homogeneidade da camada do revestimento, comprovada por análise visual e software especializado.
- Resistência à corrosão por pites: Não houve melhoria na resistência à corrosão por pites com a adição de grafeno, nem no potencial de proteção contra pites. No entanto, o revestimento de pentóxido de nióbio com grafeno aumenta a resistência à corrosão quando usado como proteção catódica (revestimento de sacrifício). A performance da mistura com 2% de grafeno foi superior à mistura com 1%.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Extrapolar os limites das quantidades de grafeno na mistura utilizada na pesquisa, assim como testar com outros elementos como alumínio, zinco, cobre, tungstênio, titânio, cromo, níquel, silício, entre outros.
- Providenciar um sistema de maior empacotamento na mistura, de forma a produzir misturas de pós no formato “brigadeiro”. Para isso, seria ideal fabricar um aparato em Y de vidro juntamente com bolas de vidro, visando proporcionar melhor deposição do revestimento.
- Aprofundar e acrescentar mais ensaios de resistência, tenacidade, outros métodos de ensaios corrosivos e, principalmente, o ensaio de riscamento. O grafeno se destaca pelas excelentes propriedades como lubrificante e por diminuir a resistência à fricção, evitando a delaminação das camadas do revestimento devido à alta coesão das partículas da camada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma ABNT NBR 15877**. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. ISBN ISBN: 978-85-07-02278-7.

ASM HANDBOOK. **Surface Engineering**. [S.I.]: ASM International, v. 5, 1994. 1056 p. ISBN ISBN: 978-0-87170-384-2.

ASM HANDBOOK. **Thermal Spray Technology**. [S.I.]: ASM International, v. 5A, 2013. 412 p. ISBN ISBN: 978-1-61503-996-8.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Norma ASTM C 633**. Reaprovada 1993. ed. [S.I.]: Annual Book of ASTM, v. 03.01, 1979.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Norma ASTM G5**. [S.I.]. 2014.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Norma ASTM E384**. [S.I.]: Annual Book of ASTM, 2017.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Norma ASTM G61**. Reaprovada 2018. ed. [S.I.]: ASTM International, 1986.

AWS - AMERICAN WELDING SOCIETY. COMMITTEE ON THERMAL SPRAYING. **Thermal Spraying: Practice, Theory, and Application**. Miami, Florida, Estados Unidos: AWS - American Welding Society, 1985. ISBN ISBN: 0871712466, 9780871712462.

BERMAN, D.; ERDEMIR, A.; SUMANT, A. V. **Graphene: a new emerging lubricant**. 17, Janeiro 2014. 31-42. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702113004574>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

BHORIA, R. S. Enhancing Liquid Phase Exfoliation of Graphene in Organic Solvents with Additives. In: _____ **Graphene and Its Derivatives - Synthesis and Applications**. [S.I.]: IntechOpen, 2019. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/63951>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

BRUZIQUESI, Carlos *et al.* **NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL**. 42(10), Outubro 2019. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/337273348_NIOBIO_UM_ELEMENTO_QUIMICO ESTRATEGICO_PARA_O_BRASIL. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering**. 8º. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. ISBN ISBN: 978-0-470-41997-7.

CARDOZO, Marcos A. **Revestimento de NbAl, aspergido termicamente, contra corrosão sob tensão em aço austenítico**. Curitiba: Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2014. 134 p. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/40124>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

CME - CENTRO DE MICROSCÓPIA ELETRÔNICA. Equipamentos. **CME UFPR**, 22 Janeiro 2024. Disponível em: <https://cme.ufpr.br/equipamentos/>.

DREYER, D. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, 39, Dezembro 2009. 228-240. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/228935150_The_chemistry_of_graphene_oxide. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

ESPALLARGAS, Nuria. **Future development of thermal spray coatings: Types, designs, manufacture and applications**. ISBN: 978-0-85709-769-9. ed. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2015.

FAUCHAIS, Pierre L.; HEBERLEIN, Joachim V. R.; BOULOS, Maher I. **Thermal spray fundamentals: From powder to part**. 2nd. ed. [S.l.]: Springer, 2014.

GOMES, Maria N. V. **Desenvolvimento do compósito de Fe3Al-k nanométrico em matriz de alumínio para revestimento depositado por aspersão térmica chama a pó**. Curitiba: Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/49414>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

GRAHAM, Ronald A.; SUTHERLIN, Richard C. **Niobium and Niobium alloys in Corrosive Applications**. [S.l.]: [S.n.], 2023. Disponível em:

https://assets.niobium.tech/-/media/niobiumtech/attachments-biblioteca-tecnica/nt_niobium-and-niobium-alloys-in-corrosive-applications.pdf. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

ISLAM, A. *et al.* **Ultra-Fast, Chemical-Free, Mass Production of High Quality Exfoliated Graphene**. ACS Nano, 15 Janeiro 2021. 1775-1784. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c09451>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

ISO 8501-1. **Preparação de Substrato de Aço antes da Aplicação de Tintas e Produtos Similares - Avaliação Visual de Limpeza de Superfície**. [S.l.]: ISO (International Organization for Standardization), 2007. 21 p.

KASHANI, H. *et al.* **Extraordinary tensile strength and ductility of scalable nanoporous graphene**. Science Advances, 15 Fevereiro 2019. 6. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/331151709_Extraordinary_tensile_strength_and_ductility_of_scalable_nanoporous_graphene. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

KLEIN, Evandro. **Nióbio: O potencial mineral no Brasil e no mundo**. [S.l.]: [S.n.], 2019. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/eventos/painel-1-klein_niobio_mme_sae_setembro19_3set-0945.pdf. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. **Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior**. Catalysis Today, 8, 25 Outubro 1990. 27-36. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/092058619087005N>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

KRISHNAMOORTHY, K. *et al.* **The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation**. Carbon, 53, Março 2013. 38-49. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622312008263>.

LABORATÓRIO DE ÓPTICA DE RAIOS X E INSTRUMENTAÇÃO. Equipamentos. **LORXI**, 22 Janeiro 2024. Disponível em: <https://fisica.ufpr.br/lorxi/equipamentos.html>.

LIMA, Carlos C.; TREVISAN, Roseana. **Aspersão Térmica: Fundamentos e aplicações**. Segunda. ed. [S.l.]: ARTLIBER, 2007. ISBN ISBN: 9788588098374.

LYAKISHEV, N. P.; TULIN, N. A.; PLINER, Y. L. **Niobium in steels and alloys. Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits, to alloy production and applications**. [S.l.]: CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 1984. 334 p. ISBN AIX-16-080220; EDB-86-017132.

MARIANO, Carolina. **Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por Aspersão Térmica para proteção à corrosão marinha**. Curitiba: Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, 2008. 78 p. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/22536>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

MARTÍNEZ, M. R. *et al.* **Hydrothermal Synthesis of rGO-TiO₂ Composites as High-Performance UV Photocatalysts for Ethylparaben Degradation**. *Catalysts*, 8 Maio 2020. 26. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/341235063>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

MASON, Hannah. **Graphene 101: Forms, properties and applications**. *Composites World*, 10 jan. 2020. Disponível em: <https://www.compositesworld.com/articles/graphene-101-forms-properties-and-applications>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

MATIOLO, Elves. **Estado da arte da tecnologia mineral do nióbio**. [S.l.]: [S.n.], 2019. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/eventos/painel-1-elves-matiolo_apresentacao-05_09_2019-mme-final.pdf. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

MURRAY, J. W. *et al.* **Alumina-graphene nanocomposite coatings fabricated by suspension high velocity oxy-fuel thermal spraying for ultra-low-wear**. *Journal of the European Ceramic Society*, aBRIL 2018. 1819-1828. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221917306908>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

ORGANOV, A. R. *et al.* **Structure, Bonding, and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions**. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 75, Janeiro 2013. 47-

77. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/288835294_Structure_Bonding_and_Mineralogy_of_Carbon_at_Extreme_Conditions. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. 1º. ed. São Paulo: Hemus, 1994. 172 p. ISBN ISBN: 978-8528903249.

PAREDES, Ramon S. C.; D'OLIVEIRA, Ana S. C. M. **Efeito da rugosidade e do preaquecimento do substrato na morfologia e aderência de revestimentos e alumínio depositados por aspensão térmica**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 8. 2008.

PAULA, Celmo Hudson R. D. **Avaliação microestrutural dos efeitos de grafeno em revestimentos a base de metal duro para aplicações em ativos petrolíferos**. Natal: Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022. 60 p. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/49700>. Acesso em: 12 Junho 2024.

PAWLOWSKI, Lech. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**. Segunda. ed. Villeneuve d'Ascq: John Wiley & Sons, 2008. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

PEITER, Carlos C. *et al.* **Panorama das Inovações e Economia Circular: Estudo de caso do Nióbio**. [S.l.]: [S.n.], 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/eventos/painel-1-paiter-semin-mme-nb-rev-3-1030.pdf>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

PEREIRA JUNIOR, Rui F. **Nióbio**. Brasília: ANM - Agência Nacional de Mineração, 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-3-niobio>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

PETROBRÁS N-2568. **Revestimentos Metálicos por Aspensão Térmica**. Revisão B. ed. [S.l.]: Petrobrás, v. SC-26, 2011. 49 p.

PORTAL THE WORLD MATERIAL. **SAE/AISI Steel Properties**. The Word Material, 2024. Disponível em: <https://www.theworldmaterial.com/>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

PORTAL WIKIPEDIA. **Niobium**. Wikipedia, 2023. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Niobium>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

REGIS JUNIOR, Oscar. **Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/Cu, Nb₂O₅/Ni e Nb₂O₅/Al aplicados por Aspersão Térmica para estruturas enterradas de linhas de transmissão**. Curitiba: Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais, 2011. 221 p. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/25838>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

RIBEIRO, Eduardo. **Niobium**. [S.l.]: [S.n.], 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/eventos/painel-2-eduardo-ribeiro-cbmm-mctic-05-09-2019-1125.pdf>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

RUSBARSKY, J.; PANDA, A. **Plasma and thermal spraying**. Academy of Sciences of Warsaw, Poland: Springer, v. Springer briefs in Applied Sciences and Technology, 2017. ISBN ISBN: 978-3-319-46273-8.

SANTOS, Larissa R. **Avaliação de desgaste e corrosão do revestimento do pentóxido de nióbio e alumínio aplicado por aspersão térmica chama a pó**. Curitiba: Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2022. 124 p. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/77464>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

SCHNEIDER, K. E. *et al.* **Thermal Spraying for Power Generation Components**. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

SEEHRA, M. S. *et al.* **Correlation between X-ray diffraction and Raman spectra of 16 commercial graphene—based materials and their resulting classification**. Carbon, 111, Janeiro 2017. 380-385. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316308697>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

SIDDIAH, A. *et al.* **Surface Energy and Tribology of Electrodeposited Ni and Ni–Graphene Coatings on Steel.** *Lubricants*, 7, n. 10, 9 Outubro 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4442/7/10/87>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

SIEGMANN, Stephan; ABERT, Christoph. **100 Years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop.** Suíça: [S.n.], 2012. ISBN <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.034>.

SILVA, José M. **Formação e redução eletroquímica de óxidos sobre ferro em solução de bicarbonato de sódio.** São Carlos: UFSC, 1994. 271 p.

SRIKANTH, A.; BOLLEDDU, V. **Influence of Reduced Graphene Oxide (rGO) on Plasma Sprayed Nanostructured Coatings.** *Journal of Thermal Spray Technology*, 32, 27 Fevereiro 2023. 1260-1272. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11666-023-01556-8>. Acesso em: 22 Janeiro 2024.

SUHARYADI, H.; SOEGIARTO, T. S.; YULIATIN, U. **Corrosion Study of Graphene Coatings on Carbon Steels.** *Proceedings of the 2nd Borobudur International Symposium on Science and Technology (BIS-STE 2020)*. [S.l.]: Advances in Engineering Research. 2021. p. 29-32.

THORPE, M. L. **Thermal Spray: Industry in transition.** *Advanced Materials & Processes*, OH, Estados Unidos, 143:5, 1 Maio 1993.

TROMMER, Rafael M.; BERGMANN, Carlos P. **Flame Spray Technology: Method for production of nanopowders.** [S.l.]: Springer, 2015. ISBN ISBN: 978-3-662-47161-6.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** [S.l.]: Edusp - Editora da Universidade de São Paulo, 2013. 179 p. ISBN ISBN 13: 9788531407499.

YU, Feng. **Graphene based coatings for corrosion protection.** [S.l.]: PhD thesis - Department of Micro and Nanotechnology of Technical University of Denmark, 2018. 193 p.

APÊNDICE 1 – TABELAS DE DADOS

TABELA 23 - DADOS AT DAS AMOSTRAS NB2O5 100%.

Nb2O5 100%	Rugosidade Ra [μm]	Espes. inicial [mm]	Espes. final [mm]	Camada [μm]	Média Rugosidade [μm]	Média Camada [μm]
Chapa fina 1 p1	4,97	0,970	1,200	230		
Chapa fina 1 p2	5,49	0,950	1,140	190		
Chapa fina 1 p3	6,42	0,960	1,125	165	6,04	199
Chapa fina 1 p4	7,38	0,960	1,150	190		
Chapa fina 1 p5	5,95	0,970	1,190	220		
Chapa fina 2 p1	7,83	0,950	1,110	160		
Chapa fina 2 p2	7,90	0,950	1,300	350		
Chapa fina 2 p3	6,64	0,950	1,090	140	7,01	238
Chapa fina 2 p4	6,67	0,960	1,350	390		
Chapa fina 2 p5	6,03	0,950	1,100	150		
Chapa fina 3 p1	4,92	0,960	1,150	190		
Chapa fina 3 p2	7,70	0,970	1,122	152		
Chapa fina 3 p3	6,65	0,960	1,090	130	5,91	168
Chapa fina 3 p4	4,44	0,960	1,170	210		
Chapa fina 3 p5	5,84	0,960	1,120	160		
Chapa fina 4 p1	6,94	0,970	1,160	190		
Chapa fina 4 p2	6,63	0,960	1,110	150		
Chapa fina 4 p3	5,28	0,960	1,135	175	6,18	165
Chapa fina 4 p4	5,42	0,960	1,140	180		
Chapa fina 4 p5	6,64	0,960	1,090	130		
Cilindro 1	5,94	3,590		610		
Cilindro 2	4,92	3,730		650	desplacou	desplacou
Cilindro 3	4,57	3,720		655		
Chapa grossa 1 p1	4,12	3,131	3,360	229		
Chapa grossa 1 p2	5,45	3,131	3,390	259	5,06	237
Chapa grossa 1 p3	5,61	3,131	3,355	224		

FONTE: O autor (2023).

TABELA 24 - DADOS AT DAS AMOSTRAS NB2O5NPG10.

Nb2O5Npg10	Rugosidade Ra [μm]	Espes. inicial [mm]	Espes. final [mm]	Camada [μm]	Média Rugosidade [μm]	Média Camada [μm]
Chapa fina 1 p1	5,81	0,970	1,070	100		
Chapa fina 1 p2	6,88	1,050	1,175	125		
Chapa fina 1 p3	5,48	0,973	1,080	107	6,02	116
Chapa fina 1 p4	5,87	0,971	1,080	109		
Chapa fina 1 p5	6,06	0,974	1,115	141		
Chapa fina 2 p1	7,92	0,968	1,068	100		
Chapa fina 2 p2	8,40	0,960	1,070	110		
Chapa fina 2 p3	6,51	0,962	1,038	76	7,42	130
Chapa fina 2 p4	6,68	0,964	1,040	76		
Chapa fina 2 p5	7,60	0,975	1,060	85		
Chapa fina 3 p1	5,63	0,962	1,060	98		
Chapa fina 3 p2	5,70	0,970	1,130	160		
Chapa fina 3 p3	7,70	0,969	1,078	109	6,53	117
Chapa fina 3 p4	6,57	0,971	1,090	119		
Chapa fina 3 p5	7,07	0,969	1,070	101		
Chapa fina 4 p1	6,41	0,971	1,058	87		
Chapa fina 4 p2	6,80	0,979	1,147	168		
Chapa fina 4 p3	6,14	0,976	1,070	94	6,22	109
Chapa fina 4 p4	5,91	0,972	1,061	89		
Chapa fina 4 p5	5,86	0,974	1,080	106		
Cilindro 1 p1	5,01	49,500	49,600	100		
Cilindro 1 p2	5,40	49,500	49,600	100	5,39	125
Cilindro 1 p3	5,53	49,500	49,600	100		
Cilindro 1 p4	5,62	49,500	49,700	200		
Cilindro 2 p1	4,79	48,600	49,000	400		
Cilindro 2 p2	5,68	48,600	48,900	300	5,33	275
Cilindro 2 p3	5,39	48,600	48,800	200		
Cilindro 2 p4	5,44	48,600	48,800	200		
Cilindro 3 p1	7,67	46,000	46,300	300		
Cilindro 3 p2	6,91	46,000	46,300	300	7,39	300
Cilindro 3 p3	7,95	46,000	46,300	300		
Cilindro 3 p4	7,02	46,000	46,300	300		
Chapa grossa 1 p1	4,67	3,130	3,380	250		
Chapa grossa 1 p2	4,89	3,120	3,375	255	4,93	253
Chapa grossa 1 p3	5,22	3,120	3,375	255		

FONTE: O autor (2023).

TABELA 25 - DADOS AT DAS AMOSTRAS NB2O5NPG20.

Nb2O5Npg20	Rugosidade Ra [μm]	Espes. inicial [mm]	Espes. final [mm]	Camada [μm]	Média Rugosidade [μm]	Média Camada [μm]
Chapa fina 1 p1	6,68	0,982	1,110	128		
Chapa fina 1 p2	7,37	1,000	1,119	119		
Chapa fina 1 p3	5,95	0,972	1,111	139	7,39	82
Chapa fina 1 p4	8,31	0,980	0,994	14		
Chapa fina 1 p5	8,62	0,985	0,994	9		
Chapa fina 2 p1	5,66	0,971	1,140	169		
Chapa fina 2 p2	7,14	0,975	1,170	195		
Chapa fina 2 p3	6,24	0,980	1,127	147	6,60	130
Chapa fina 2 p4	7,06	0,975	1,010	35		
Chapa fina 2 p5	6,89	0,971	1,073	102		
Chapa fina 3 p1	6,15	0,960	1,070	110		
Chapa fina 3 p2	6,74	0,960	1,081	121		
Chapa fina 3 p3	7,13	0,951	1,085	134	6,33	124
Chapa fina 3 p4	5,95	0,951	1,068	117		
Chapa fina 3 p5	5,69	0,951	1,089	138		
Chapa fina 4 p1	6,66	0,981	1,103	122		
Chapa fina 4 p2	6,88	0,985	1,094	109		
Chapa fina 4 p3	7,04	0,980	1,100	120	6,98	117
Chapa fina 4 p4	7,66	0,980	1,100	120		
Chapa fina 4 p5	6,67	0,980	1,095	115		
Cilindro 1 p1	3,98	22,000	22,200	200		
Cilindro 1 p2	4,12	22,000	22,200	200		
Cilindro 1 p3	5,71	22,000	22,200	200	4,70	200
Cilindro 1 p4	4,98	22,000	22,200	200		
Cilindro 2 p1	5,05	24,700	24,900	200		
Cilindro 2 p2	4,67	24,600	24,800	200		
Cilindro 2 p3	5,21	24,600	24,800	200	5,26	200
Cilindro 2 p4	6,09	24,600	24,800	200		
Cilindro 3 p1	3,57	24,600	24,800	200		
Cilindro 3 p2	4,02	24,600	24,800	200		
Cilindro 3 p3	3,94	24,600	24,800	200	4,05	200
Cilindro 3 p4	5,05	24,700	24,900	200		
Chapa grossa 1 p1	4,86	3,102	3,380	278		
Chapa grossa 1 p2	5,00	3,100	3,378	278	4,82	294
Chapa grossa 1 p3	4,61	3,100	3,425	325		

FONTE: O autor (2023).

APÊNDICE 2 – ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DOS AÇOS SAE 304/316

A composição química do aço 1020 é: 0,18 a 0,23% de carbono (C), 0,3 a 0,6% de manganês (Mn), <0,04% de fósforo (P) e <0,05% de enxofre (S). A composição química do aço 304 é: 18 a 20% de cromo (Cr), 8,0 a 10,5% de níquel (Ni) e quase nada de molibdênio (Mo). Já o aço 316 possui a seguinte composição química: 16 a 18% de cromo (Cr), 10 a 14% de níquel (Ni) e 2,0 a 3,0% de molibdênio (Mo). (PORTAL THE WORLD MATERIAL, 2024)

O potencial de repouso (E_{rep}) dos aços são calculados em relação ao eletrodo de referência de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl saturado), após 3 minutos de estabilização da região da superfície dos aços, imersos em 3,5% de cloreto de potássio (KCl) ou KCl 0,5M.

O potencial de repouso (E_{rep}) dos aços fora:

- Aço carbono 1020 com $E_{rep} = -600$ mV
- Aço inoxidável 316 com $E_{rep} = -25$ mV
- Aço inoxidável 304 com $E_{rep} = -180$ mV

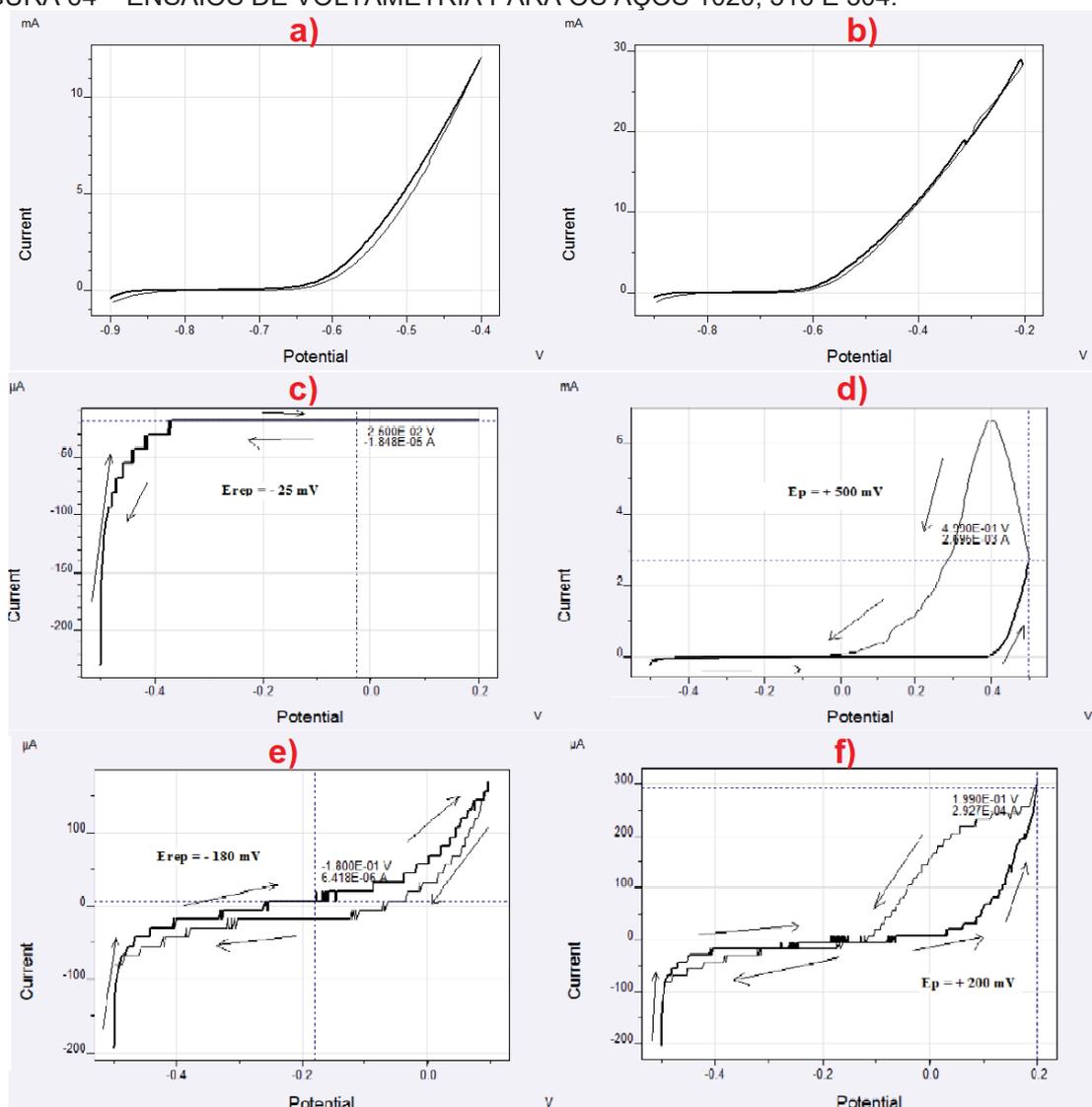
Na obtenção da voltametria e/ou da potenciodinâmica anódica dos aços, imersos em 3,5% de cloreto de potássio (KCl), foi realizada com um o potencial inicial para cada tipo de aço versus Ag/Ag saturado. Os potenciais de vértice variam de um potencial até outro potencial, retornando ao mesmo potencial inicial. Todas as voltametrias foram realizadas com velocidade de varredura de 5 mV/s.

Para o aço 1020: Potencial inicial de -900 mV, com potencial de vértice de -400 mV a -200 mV, retornando ao potencial inicial de -900 mV.

Para o aço inox 316: Potencial inicial de -500 mV, com potencial de vértice de 200 mV a 500 mV, retornando ao potencial inicial de - 500 mV.

Para o aço 304: Potencial inicial de -500 mV, com potencial de vértice de 100 mV a 200 mV, retornando ao potencial inicial de -500 mV.

FIGURA 64 – ENSAIOS DE VOLTAMETRIA PARA OS AÇOS 1020, 316 E 304.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) e b) Voltametria do aço 1020, potencial de vértice de -400 mV até -200 mV; c) Voltametria e potencial de repouso $E_{rep} = -25 \text{ mV}$ do aço 316; d) Curva de retorno da formação de pites em $E_p = 500 \text{ mV}$ do aço 316; e) Voltametria e potencial de repouso $E_{rep} = -180 \text{ mV}$ do aço 304; f) Curva de retorno da formação de pites em $E_p = 200 \text{ mV}$ do aço 304.

Tanto na voltametria quanto na potenciodinâmica anódica é muito importante o comportamento das curvas nas proximidades do potencial de vértice. Para os aços 1020, 316 e 304, podem ser verificados na Figura 64a, Figura 64c e Figura 64e, que as curvas de retorno se deram por baixo das curvas de ida. Não há formação de pites.

Nas Figuras 64b, Figuras 64d e Figuras 64f as curvas de retorno se deram por cima da curva de ida. Quando há formação de pites, os retornos das curvas se deram por cima das curvas de ida.

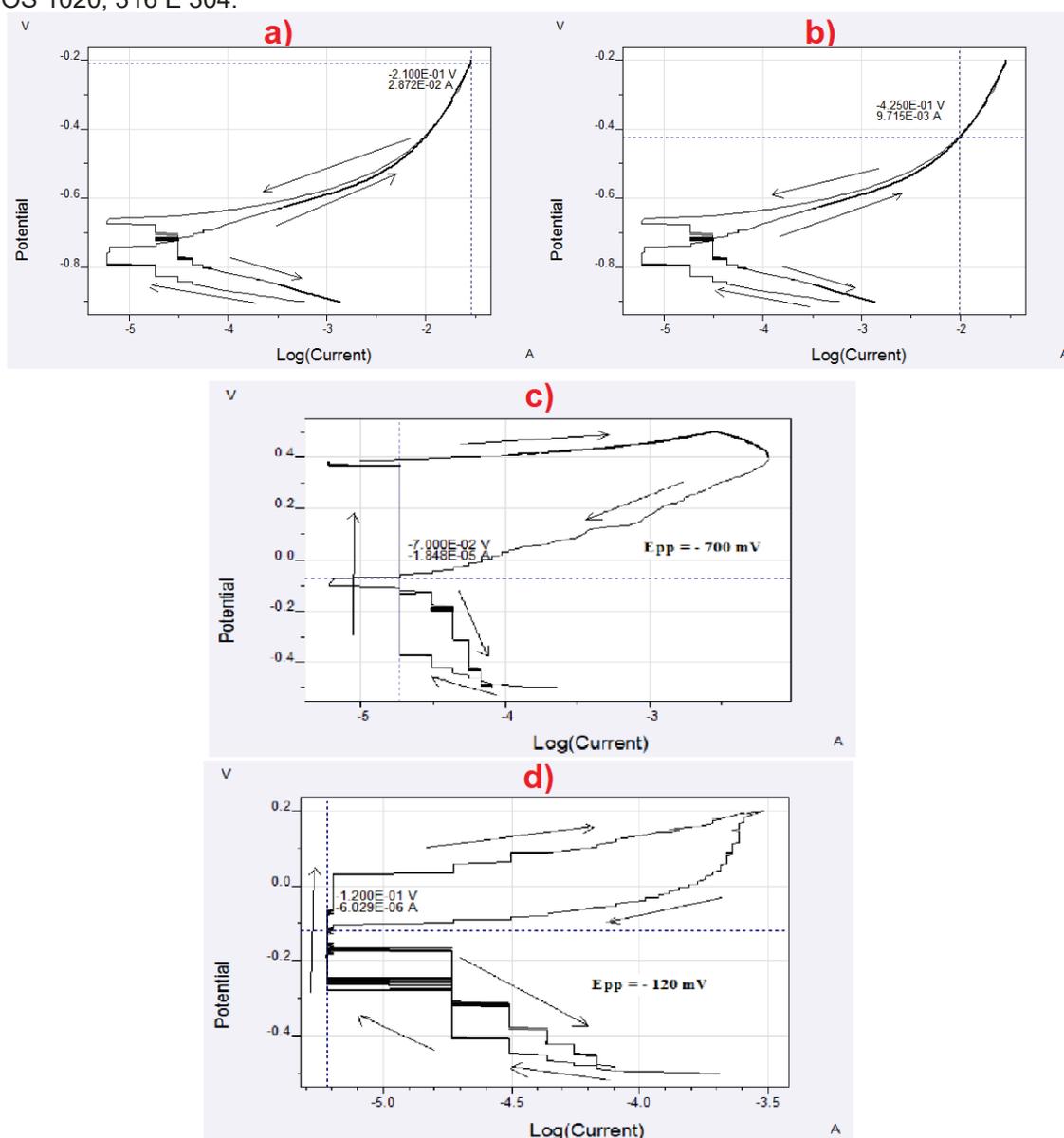
Os potenciais de pites (E_p) são:

- Aço carbono 1020 com $E_p = -210 \text{ mV}$

- Aço inoxidável 316 com $E_p = 500\text{mV}$
- Aço inoxidável 304 com $E_p = 200\text{ mV}$

Esses pites podem ser confirmados pela curva potenciodinâmica anódica, conforme Figura 65. Ao plotar E (potencial), em função de $\log i$ (corrente), obtém-se a potenciodinâmica anódica para os aços, imersos em 3,5% de KCl ou KCl 0,5M. Quando a curva de retorno cruza a curva de ida, tem-se os potenciais de proteção dos pites recém-formados (E_{pp}).

FIGURA 65 – POTENCIODINÂMICA ANÓDICA COM POTENCIAL DE PROTEÇÃO DE PITE DOS AÇOS 1020, 316 E 304.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: a) Aço 1020, início da formação de pites $E_p = -210\text{ mV}$; b) Aço 1020, potencial de proteção dos pites recém formado em $E_{pp} = -425\text{ mV}$; c) Aço 316, potencial de proteção de pites em $E_{pp} = -700\text{ mV}$; d) Aço 304, potencial de proteção de pites em $E_{pp} = -120\text{ mV}$.

A Figura 65 mostra que os potenciais de proteção dos pites (E_{pp}) recém-formados para os aços são:

- Aço carbono com $E_{pp} = -425 \text{ mV}$
- Aço inoxidável 316 com $E_{pp} = -700 \text{ mV}$
- Aço inoxidável 304 com $E_{pp} = -120 \text{ mV}$

Os resultados de potenciais de repouso (E_{rep}) foram de -600 mV , -25 mV e -180 mV , para os aços 1020, 316 e 304 respectivamente. O valor de potencial de repouso mais positivo, aço 316, mostra que o aço inox SAE/AISI 316 é mais nobre que o aço inox SAE/AISI 304 que é mais nobre que o SAE/AISI 1020.

Os resultados eletroquímicos de potenciodinâmica anódica obtiveram os valores de potenciais de pites (E_p) de -210 mV , 500 mV e 200 mV , para os aços 1020, 316 e 304 respectivamente. O valor de potencial de pite mais positivo, aço 316, mostra que o aço inox SAE/AISI 316 é mais nobre que o aço inox SAE/AISI 304 que é mais nobre que o SAE/AISI 1020.

Os Valores de potenciais de proteção de pites (E_{pp}) foram de -425 mV , -700 mV e -120 mV , para os aços 1020, 316 e 304 respectivamente. O valor de potencial de proteção de pites menos nobre para o aço inox 316, mostra que os pites formados nesse material são mais difíceis de serem protegidos, após sua formação.

ANEXO A – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO

FIGURA 66 - ANEXO A - ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO, PÁGINA 1.

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
Corrego da Mata S/N - Araxá - MG
38 183-970 - Brasil
Tel: +55 (34) 3669-3000- Fax: +55 (34) 3669-3300

Relatório de Análise

Data	14.02.2020
Nº Relatório	29686
Versão	1
Produto	Óxido de Nióbio Std HP
Pedido	AD08425
Lote	0000003830
Quantidade (kg)	2,00
Nº Labware	NA
Cliente	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA

4

Nº Relatório: 29686 V.1
CBMM - Informação Restrita

Página: 1/2

Responsável: CLEBER REINALDO DA CUNHA
Cargo: ANALISTA SÊNIOR
Registro: CRQ 02411797 2ª Região

FONTE: O autor (2023).

FIGURA 67 - ANEXO A - ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO, PÁGINA 2.

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
 Córrego da Mata S/N - Araxá - MG
 38.183-970 - Brasil
 Tel: +55 (34) 3669-3000- Fax: +55 (34) 3669-3300



Elemento	Resultado	Data Análise	LQ	Método
LOI (%)	0,2	14.02.2020	0,01	ITL-ACS-04
K (ppm)	585	14.02.2020	7	ITL-AIMS-03
Nb ₂ O ₅ (%)	99,2	14.02.2020	NA	ITL-AICP-14
Ta (ppm)	895	14.02.2020	305	ITL-AIMS-03
Fe (ppm)	206	14.02.2020	2	ITL-AIMS-03
Si (ppm)	184	14.02.2020	35	ITL-AFRX-10
Ti (ppm)	398	14.02.2020	52	ITL-AIMS-03
Na (ppm)	18	14.02.2020	8	ITL-ACS-07
S (ppm)	<20	14.02.2020	20	ITL-ACS-07
C (ppm)	<30	14.02.2020	30	ITL-AIMS-03
P (ppm)	26	14.02.2020	5	ITL-AIMS-03
Sn (ppm)	3	14.02.2020	2	ITL-AIMS-03
Pb (ppm)	1	14.02.2020	0,5	ITL-AIMS-03

Legenda:
 -- = Não Analisado
 LQ = Limite de Qualificação
 NA = Não Aplicado

Nota:
 1 - Metodologia de Análise:
 ITL-ACS-04 (Análise de Umidade)
 ITL-ACS-07 (Analisador LECO CS)
 ITL-AFRX-10 (Fluorescência de Raio-x)
 ITL-AICP-14 (Emissão Atômica ICP-OES)
 ITL-AIMS-03 (Análise por ICP-MS)
 2 - Os resultados relatados se referem apenas à totalidade do lote.
 3 - O certificado só pode ser reproduzido completamente.

Oxido
High Purity

5

Relatório: 29686 V.1
 CBMM - Informação Restrita

Página: 2/2

Responsável: CLEBER REINALDO DA CUNHA
 Cargo ANALISTA SÊNIOR
 Registro: CRQ 02411797 2ª Região

FONTE: O autor (2023).

ANEXO B – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS E NOTA FISCAL DO GRAFENO

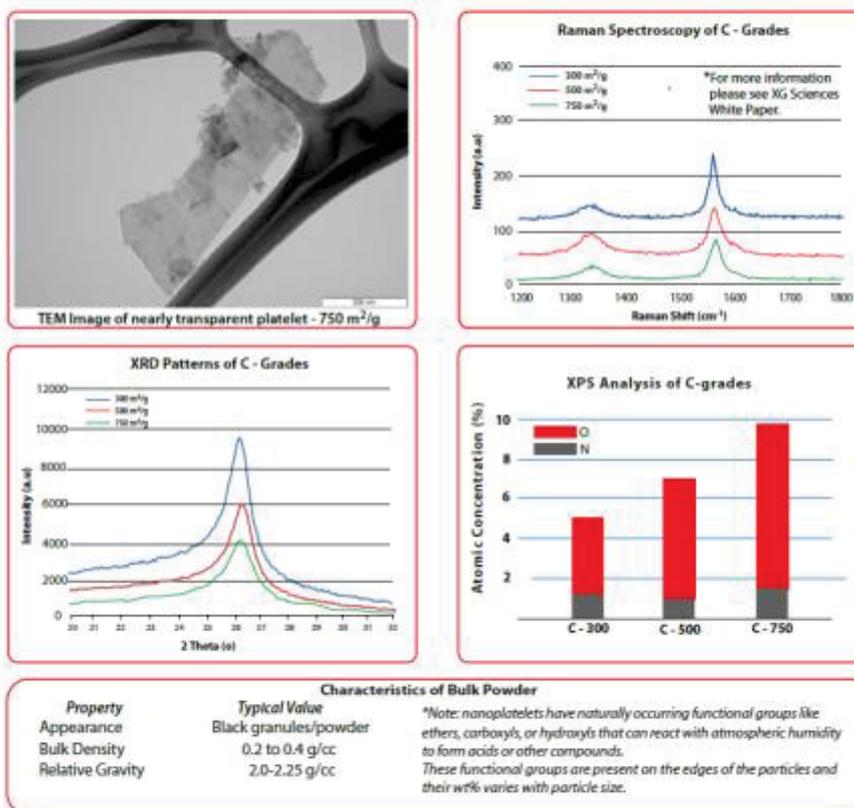
FIGURA 68 - ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO, PÁGINA 1.



xGnP® Graphene Nanoplatelets - Grade C

xGnP® Graphene Nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. Grade C particles are available in different grades that are designated by their approximate surface area.

Grade C particles typically consist of aggregates of sub-micron platelets that have a particle diameter of less than 2 microns and a typical particle thickness of a few nanometers, depending on the surface area. Grade C particles can be ordered with average surface areas of 300, 500, and 750 m²/g.



XG Sciences Inc.
3101 Grand Oak Drive
Lansing, MI 48911

+ 1 517 703 1110
info@xgsciences.com
www.xgsciences.com

FONTE: O autor (2023).

FIGURA 69 - ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO, PÁGINA 2.

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sigmaaldrich.comOutside USA: eurtechserv@sigmaaldrich.com

Product Specification

Product Name:
Graphene nanoplatelets - surface area 750 m² /g

Product Number: 900407

TEST	Specification
Appearance (Color)	Black
Appearance (Form)	Powder
Infrared Spectrum	Conforms to Structure
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure
Surface Area	
Specification: Report Only	
Product of Supplier	Confirmed
XG Sciences, Inc.	
Registered Trademark	Note
xGnP® is a registered trademark of XG Sciences, Inc.	

Specification: PRD.0.ZQ5.10000077694

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1

FONTE: O autor (2023).

FIGURA 70 - NOTA FISCAL DA COMPRA DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO.

RECEBEMOS DE SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA, OS PRODUTORES/OU SERVIÇOS CONSTANTES DA NOTA FISCAL ELETRÔNICA INDICADA AO LADO. EMISSÃO: 25/10/2022 VALOR TOTAL: R\$ 1.063,05. DESTINATÁRIO: HUGO TALES CREMA - AVENIDA CORONEL FRANCISCO HERÁCLITO DOS SANTOS, S/N JARDIM DAS AMÉRICAS CURITIBA/PR IDENTIFICAÇÃO E ASSINATURA DO RECEBEDOR:	NF-e Nº 000.124.428 Série 003		IDENTIFICAÇÃO DO EMITENTE  Sigma-Aldrich Brasil Ltda. Rua Torre Eiffel, nº 100 Galpão 2, 00 Parque Rincão - - 06705-481 Cota - SP Fone/Fax: 1137323100		DANFE Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica 0 - ENTRADA 1 - SAÍDA 1 Nº. 000.124.428 Série 003 Folha 1/1		 CHAVE DE ACESSO 3522 1068 3376 5800 0127 5500 3000 1244 2810 1456 3948 Consulta de autenticidade no portal nacional da NF-e www.nfe.fazenda.gov.br/portal ou no site da Sefaz Autorizadora						
	NATUREZA DA OPERAÇÃO Venda merc.rec. terc. dest. não contribuinte		INSCRIÇÃO ESTADUAL 278314627110		INSCRIÇÃO ESTADUAL DO SUBST. TRIBUT. 0990599157		PROTOCOLO DE AUTORIZAÇÃO DE USO 135221463769283 - 25/10/2022 09:54:52						
	DESTINATÁRIO / REMETENTE NOME / RAZÃO SOCIAL HUGO TALES CREMA		CNPJ / CPF 028.044.039-12		DATA DA EMISSÃO 25/10/2022		ENDEREÇO AVENIDA CORONEL FRANCISCO HERÁCLITO DOS SANTOS, S/N						
	BAIRRO / DISTRITO JARDIM DAS AMÉRICAS		CEP 81531-980		DATA DA SAÍDA/ENTRADA 25/10/2022		MUNICÍPIO CURITIBA						
	UF PR		FONE / FAX 4133613693		INSCRIÇÃO ESTADUAL 09:50:01		FATURA / DUPLICATA Num. 001 Merc. 19/11/2022 Valor R\$ 1.063,05						
	CÁLCULO DO IMPOSTO												
	BASE DE CALC. DO ICMS 1.063,05		VALOR DO ICMS 42,52		BASE DE CALC. ICMS S.T. 0,00		VALOR DO ICMS SUBST. 0,00						
	VALOR DO FRETE 0,00		VALOR DO SEGURO 0,00		DESCONTO 0,00		OUTRAS DESPESAS 0,00						
	V. TOTAL PRODUTOS 998,17						V. TOTAL DA NOTA 1.063,05						
	TRANSPORTADOR / VOLUMES TRANSPORTADOS												
NOME / RAZÃO SOCIAL REUNIDAS TRANSPOR RODOV DE CARGAS S		FRETE 0- Por conta do Rem		CÓDIGO ANTT PLACA DO VEÍCULO		UF CNPJ / CPF 83.083.428/0003-34							
ENDEREÇO RUA NELSON FRANCISCO 66		MUNICÍPIO SAO PAULO		UF INSCRIÇÃO ESTADUAL SP		QUANTIDADE ESPECIE 1 VOLUMES							
MARCA		NUMERAÇÃO		PESO BRUTO 2,556		PESO LÍQUIDO 0,250							
DADOS DOS PRODUTOS / SERVIÇOS													
CÓDIGO PRODUTO 900407-250G	DESCRIÇÃO DO PRODUTO / SERVIÇO NANOPLAQUETAS DE GRAFENO pFCPUFDest=0,00% pICMSUFDest=18,00% pICMSInterPart=100,00% vFCPUFDest=0,00 vICMSUFDest=148,83 vICMSUFRemet=0,00	NCM/SH 38019000	OCMST 100	CFOP 6108	UN Und	QUANT 1,0000	VALOR UNIT 998,1700	VALOR TOTAL 998,17	B.CÁLC ICMS 1.063,05	VALOR ICMS 42,52	VALOR IPI 64,88	ALIQ. ICMS 4,00	ALIQ. IPI 6,50
DADOS ADICIONAIS													
INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES Inf. Contribuinte: [REF.: SO: 8819310745 - PO: 001Pedido250grNPG - DV: 0458942635] Local de Entrega Departamento de Engenharia Mecânica Aços cuidados do Prof. Ramon Sigfredo Cortes Paredes (Laboratório de Aspersão Térmica e Solidificação Especial - LABATS) Telefones: 41-3261-3865 / 41-98818-2403 (Prof. Ramon) / 41-98288-8950 (Aluno Hugo) - Boleto para Clientes (Declaro que os produtos perigosos estão adequadamente classificados, embalados, identificados, e/ou rotulados para suportar os riscos das operações de transporte e que atendo as exigências da regulamentação) LOCAL DE ENTREGA - Nome: HUGO TALES CREMA Endereço: AVENIDA CORONEL FRANCISCO HERAC S/N Bairro: Cidade: CURITIBA Estado: PR Cep: 81531-980 Tel: 4199269695 Ramal: Complemento de Endereço: UFPR- Prédio: Andar: Sala: ICMS DIFAL ORIG.PART: R\$ 0 / DIFAL DEST.PAT. R\$ 148,83 - Email do Destinatário: CREMA@UFPR.BR						RESERVADO AO FISCO							

FONTE: O autor (2023).