

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Marielle Mara da Silva

DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE TiO_2 , TiO_2/RGO E $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$
DEPOSITADOS EM AÇO AISI 304 PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTOS
ANTICORROSIVOS

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEx/DQ. 1.549

D. 841

Marielle Mara da Silva

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE TiO_2 , TiO_2/RGO E $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$
DEPOSITADOS EM AÇO AISI 304 PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTOS
ANTICORROSIVOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof^o. Marcelo Machado Viana

Coorientadora: Prof^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

S586d Silva, Marielle Mara da.
2023 Desenvolvimento de filmes finos de TiO_2 , TiO_2/RGO e $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$
D depositados em aço AISI 304 para aplicação como revestimentos anticorrosivos
[manuscrito] / Marielle Mara da Silva. 2023.
125 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcelo Machado Viana.
Coorientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 98-109.
Apêndices: f. 110-125.

1. Físico-química – Teses. 2. Filmes finos – Teses. 3. Dióxido de titânio – Teses. 4. Aço inoxidável – Teses. 5. Revestimentos – Teses. 6. Corrosão e anticorrosivos – Teses. 7. Microscopia eletrônica – Teses. 8. Raios X – Difração – Teses. 9. Fourier, Espectroscopia de infravermelho por transformada de – Teses. 10. Nanopartículas – Teses. I. Viana, Marcelo Machado, Orientador. II. Lins, Vanessa de Freitas Cunha, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Desenvolvimento de Filmes Finos de TiO₂, TiO₂/RGO e TiO₂/RGO/Nb₂O₅ Depositados em Aço AISI 304 para Aplicação como Revestimentos Anticorrosivos"**

Marielle Mara da Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marcelo Machado Viana - Orientador
UFMGProfa. Vanessa de Freitas Cunha Lins - Coorientadora
UFMGProf. Fabiano Vargas Pereira
UFMGProf. Fernando Cotting
UFMG

Belo Horizonte, 29 de junho de 2023.

Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 05/07/2023, às 11:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 05/07/2023, às 12:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Fabiano Vargas Pereira, Professor do Magistério Superior**, em 05/07/2023, às 12:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Fernando Cotting, Professor do Magistério Superior**, em 05/07/2023, às 14:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2438996** e o código CRC **C15DC0A6**.

À minha avó Mirtes por ser minha força e àqueles
que são motivos dos meus sorrisos.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Nanoestruturados do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Machado Viana e coorientação da Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida e pela honra em ter uma família maravilhosa pela qual sempre fui amada, principalmente por minha Vó Mirtes, que é a base desse amor tão grande.

Aos meus pais, que me deram a vida e ensinaram-me a vivê-la com dignidade. Obrigada pela companhia e pelo amor incondicional, por acreditarem e confiarem em mim. Especialmente, à minha amada e forte Mãe, que sem sua força e exemplo, eu jamais teria chegado tão longe. Eu te amo, Mãe! Obrigada por toda a compreensão e amor.

Ao meu irmão Matheus, pela amizade, companheirismo e conselhos, sempre me encorajando a desvendar e enfrentar novos desafios. Aos meus tios, tias e primos, pelos momentos de família descontraídos e pela torcida, que ajudaram essa jornada ser mais leve.

Aos meus amigos, pela amizade sincera, apoio e por torcerem sempre para o melhor pra mim, e também pela compreensão da minha ausência em alguns momentos.

Aos meus armys: Sthéfany, Samuel e Keiliane, pela amizade e momentos incríveis que compartilhamos, e em especial ao BTS por manter a minha sanidade em momentos de frustração e pressão, me lembrando que tudo vai dar certo, 감사합니다!

Ao Professor Dr. Marcelo Machado Viana, por aceitar o meu convite de ser meu orientador, desde a iniciação científica até o mestrado aprendi muito com você e te admiro. Obrigada pela oportunidade de aprender com você, por acreditar em mim e em minhas ideias, pela paciência porque sei que posso ser teimosa, e pelos conselhos e pelas valiosas contribuições científicas, que foram determinantes tanto para a execução deste trabalho quanto para a minha formação profissional e pessoal.

A Professora Dr^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins, por aceitar ser minha coorientadora. Foi um grande prazer ser sua aluna e me aprofundar em um ramo da ciência que é a corrosão, através das suas aulas, debates e discussões, consegui focar e moldar minha postura como engenheira

química e enfrentar novos desafios na indústria. Obrigada pela paciência, conselhos, compreensão, apoio, disponibilidade e carinho, sua orientação foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Dr^a. Nelcy Della Santana Mohallem, pela colaboração e apoio com infraestrutura.

Agradeço aos meus queridos colegas do grupo de pesquisa GAIAH, por proporcionaram um ambiente de trabalho tão agradável e prazeroso! Obrigada a todos pelo convívio, amizade, conhecimentos compartilhados, auxílio na execução de alguns procedimentos; principalmente a Juliana Neves, Anne Veloso, Aline Almeida, Sthéfany Zaida e Samuel Arthur. Um agradecimento especial para a Aline Almeida e Sthéfany Zaida, além de colegas de grupo de pesquisa elas são minhas amigas que zelo com muito amor, obrigada por estarem comigo, me apoiarem, escutarem as minhas angústias e comemorarem comigo em cada passo durante essa jornada.

Agradeço aos professores Dr. Fernando Cotting e Dr. Manuel Houmard, e também a todos os colegas do Laboratório de Corrosão da Engenharia Química-UFGM, por todo o apoio e aprendizado. Em especial a Dr^a. Jorgimara Braga, pela convivência, paciência e suporte nos experimentos eletroquímicos realizados.

A Dr^a. Andréia Bicalho e ao técnico Fernando Souza, pela colaboração e disponibilidade para realização de algumas análises.

Ao técnico Nyccolas Emanuel de Souza pelo suporte do equipamento PalmSense4 para setar todas as condições dos experimentos.

Ao Dr. Gustavo Gomes, pelo auxílio na análise e discussão sobre pentóxido de nióbio, compartilhando o seu conhecimento e trabalhos desenvolvidos.

Agradeço a Trie pelo apoio e incentivo a pesquisa, e pela bolsa concedida. E em especial a Joana Bretz por sempre ter acreditado em mim e no meu potencial, obrigada pelos conselhos que me impulsionaram profissionalmente e me impactaram pessoal também, é com grande carinho que lhe agradeço.

Aos funcionários da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG, em especial, às queridas Ana Carolina e Simone Gomes, pelo auxílio e atenção na resolução das questões burocráticas.

Aos porteiros, meninas da equipe de limpeza e demais funcionários do Departamento de Química da UFMG, pelo apoio e gentileza.

Ao Departamento de Química, pela infraestrutura e suporte técnico.

A todos que puderam, de alguma forma, colaboraram na execução deste trabalho, bem como contribuíram na minha formação tanto acadêmica quanto profissional e pessoal.

RESUMO

Estratégias promissoras na busca pela adequação de métodos para mitigar a corrosão podem envolver proteção por barreira física utilizando revestimentos, e também por proteção eletroquímica, por meio de proteção catódica ou anódica, porém ainda assim torna-se necessário o desenvolvimento de métodos com baixo custo e baixo impacto ambiental. Nesse sentido, a proteção fotocatódica se apresenta como um método híbrido de barreira física e proteção catódica, pois utiliza-se revestimentos formados por semicondutores que são capazes de absorver a luz e polarizar a superfície, e estes revestimentos também se tornam uma barreira física de proteção. Neste trabalho, foram preparados filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) e este combinado com óxido de grafeno reduzido (RGO) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) para produzir revestimentos anticorrosivos para o aço AISI 304. As amostras obtidas foram caracterizadas quanto a sua composição, estrutura, morfologia através de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET e HRTEM), microscopia de força atômica (AFM) e as propriedades eletroquímicas foram analisadas por potencial de circuito aberto (OCP), extrapolação de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Na tentativa de alterar a região de absorção de radiação do TiO_2 para baixos comprimentos de onda, foram preparados filmes finos de TiO_2 com GO, no qual as amostras revestidas com filme fino TiO_2/GO calcinada a 400°C com 3 camadas, apresentou um expressivo aumento de rugosidade, uma deposição uniforme ao longo da superfície e maior resistência à corrosão comparado ao aço AISI 304. Já as amostras que contém Nb_2O_5 apresentaram aumento discreto nos valores de resistência de corrosão. Contudo, esse estudo se deu de modo a avaliar a utilização de filmes finos como fotocátodos. Observou-se que todos os filmes apresentaram resistência a corrosão mesmo sob luz visível, e que as composições, propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas se mostraram distintas, a depender da quantidade de camadas depositadas, quantidade de fases distintas presentes e das propriedades intrínsecas de TiO_2 , GO e Nb_2O_5 .

Palavras-chave: filmes finos; dióxido de titânio; óxido de grafeno; pentóxido de nióbio; nanocompósitos; corrosão; proteção fotocatódica.

ABSTRACT

Promising strategies in the search for adequacy of methods to mitigate corrosion may involve physical barrier protection, using coatings and paints, and electrochemical protection, through cathodic or anodic protection, however, it is still necessary to develop methods with low cost and environmental impact. Photocathodic protection presents itself as a hybrid method of physical barrier and cathodic protection, as it uses coatings formed by semiconductors that can absorb light and polarizing the surface, and these coatings also become a physical barrier of protection. In this work, thin films of titanium dioxide (TiO_2) were prepared and combined with reduced graphene oxide (RGO) and niobium pentoxide (Nb_2O_5) to produce anticorrosive coatings for AISI 304 steel. composition, structure, morphology by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM and HRTEM), atomic force microscopy (AFM) and electrochemical properties were analyzed by open circuit potential (OCP), Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In an attempt to change the radiation absorption region of TiO_2 to low wavelengths, thin films of TiO_2 with GO were prepared, in which the samples coated with thin film TiO_2/GO calcined at 400°C with 3 layers, showed a significant increase in roughness, a uniform deposition along the surface and greater resistance to corrosion compared to AISI 304 steel. As for the samples containing Nb_2O_5 , it showed an increase in the value of corrosion resistance, but not significantly. However, this study was carried out in order to evaluate the use of thin films as photocathodes. It was observed that all films showed resistance to corrosion even under visible light, and that the compositions, structural, morphological and electrochemical properties were different, depending on the number of deposited layers, amount of different phases present and the intrinsic properties of TiO_2 , GO and Nb_2O_5 .

Keywords: thin films; titanium dioxide; reduced graphene oxide; niobium pentoxide; nanocomposites; corrosion; photocathode protection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representações das estruturas cristalinas do aço (Fonte: Adaptado de HOSFORD, 2012).....	26
Figura 2 - Diagrama de Schaeffler DeLong mostrando as diferentes microestruturas (Fonte: Adaptado de HANDBOOK OF STAINLESS STEEL, 2013).	28
Figura 3 - Infográfico com a representação da distribuição do uso do aço na sociedade (Fonte: WORLD ASSOCIATION STEEL, 2021).	29
Figura 4- Representação da formação da Austenita através da adição de elementos de liga na estrutura Ferrita (Fonte: Adaptado de HOSFORD, 2012).....	30
Figura 5 - Disciplinas e fatores que envolvem o estudo de corrosão (Fonte: Adaptado de MCCAFFERTY, 2010).	34
Figura 6 - Representações de formas de corrosão (Fonte: Adaptado de PEDEFERRI, 2018). ...	34
Figura 7 - Métodos práticos comumente adotados para controle de corrosão (Fonte: Adaptado de GENTIL, 2011).	36
Figura 8 - Diagrama esquemático da estrutura do semicondutor(a) e processo de proteção fotocatódica (PFC)(b) (Fonte: Adaptado de XU, et. al 2021).	37
Figura 9 - Propriedades dos sistemas compósitos recobrimento-substrato a serem controladas para o desenvolvimento de um recobrimento eficiente (Fonte: Adaptado de RICKERBY, 1991).....	40
Figura 10 – Representação esquemática da classificação das técnicas de engenharia de superfície (Fonte: Adaptado de RICKERBY, 1991).....	42
Figura 11 - Representação esquemática das (a) etapas do processo sol gel com as (b) rotas de tecnologia e possíveis produtos e (c) método dip-coating (Fonte: Adaptado de BRINKER e SCHERER, 1990).....	43
Figura 12 - Representação das curvas de polarização da corrosão de um metal Me em solução aquosa (Fonte: WOLYNEC, 2003).	52
Figura 13- Representação de arranjo experimental para determinação do OCP (Fonte: Próprio autor).....	53
Figura 14 - Representação de uma célula de corrosão e seu circuito elétrico equivalente (CEE), WE é o eletrodo de trabalho, CE é o contra eletrodo e RE é o eletrodo de referência (Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2003).....	56
Figura 15- Curvas de polarização experimentais para ferro imerso em ácido clorídrico de várias concentrações (Adaptado de MCCAFFERTY, 2010).....	58
Figura 16 - Amostra de aço 304 (a) antes e (b) pós processo de lixagem. (Fonte: próprio autor).....	65
Figura 17 - Representação esquemática do dip-coater. (Fonte: próprio autor).....	66
Figura 18 - Conjunto de imagens das amostras de aço revestidas após o processo de deposição dos filmes finos de TiO ₂ , TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ (fonte: próprio autor)	67
Figura 19 - Representação da divisão da amostra para realização de triplicata em ambiente escuro e em ambiente com incidência de luz visível (fonte: próprio autor).....	69
Figura 20 - (a) Câmara utilizada para os testes eletroquímicos e (b) ambiente interno da câmara com a célula eletroquímica e lâmpada de LED. (Fonte: próprio autor)	69

Figura 21 - Célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra eletrodo (CE), todos em contato com o eletrólito. (Fonte: próprio autor)	70
Figura 22 - Difratoograma de raios X da amostra de óxido de grafeno (GO).....	71
Figura 23 - Difratoograma de raios X da amostra de pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅).....	72
Figura 24 – Conjunto de difratogramas de raios X para o substrato de (a) aço AISI 304 e os revestimentos de (b) TiO ₂ , (c) TiO ₂ /GO e (d) TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅	73
Figura 25 - (a) Micrografia de MET para a amostra de GO e seu respectivo (b) padrão de difração de elétrons.....	74
Figura 26 - (a-b) Micrografias de MET e (c-d) HRTEM para a amostra de Nb ₂ O ₅ e seu respectivo (e) padrão de difração de elétrons e (f) análise composicional por EDS.	75
Figura 27 - (a-b) Micrografias de HRTEM para a amostra de revestimento de TiO ₂ , (c) análise de composição por EDS e seu respectivo (d) padrão de difração de elétrons.....	76
Figura 28 - (a) Micrografias de MET para a amostra de revestimento TiO ₂ /GO, (b-f) mapeamento de raios X-EDS dos elementos Fe, O, Cr, Ti e C, respectivamente, ao longo da amostra, (g-h) micrografias de HRTEM, (i) padrão de difração de raios X.....	77
Figura 29 - a) Micrografias de MET e (b) HRTEM para a amostra de revestimento TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ , (c) espectro EDS com análise composicional e (d) padrão de difração de elétrons.	78
Figura 30 - Imagens de AFM da (a) amostra de aço 304 e (b) imagem topográfica em 3D.....	79
Figura 31 - Imagens de AFM das amostras revestidas com filmes finos de TiO ₂ de (a) 1 camada; (c) 3 camadas; (e) 5 camadas e (b)(d)(f) suas respectivas imagens topográficas em 3D.	80
Figura 32 - Imagens de AFM das amostras revestidas com filmes finos de TiO ₂ /GO de (a) 1 camada; (c) 3 camadas; (e) 5 camadas e (b)(d)(f) suas respectivas imagens topográficas em 3D.	81
Figura 33 - Imagens de AFM das amostras revestidas com filmes finos de TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ de (a) 1 camada; (c) 3 camadas; (e) 5 camadas e (b)(d)(f) suas respectivas imagens topográficas em 3D.	82
Figura 34 - Conjunto de curvas de OCP da amostra de aço 304 e esta revestidas com filme finos de TiO ₂ , TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ com 3 camadas (a) em ambiente escuro e (b) com incidência de luz visível.	84
Figura 35 - Conjunto de curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas pela extrapolação de Tafel da amostra de aço 304 e esta revestidas com filme finos de TiO ₂ , TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ com 3 camadas (a) em ambiente escuro e (b) com incidência de luz visível.	86
Figura 36 - a) Estrutura do modelo TT-Nb ₂ O ₅ com camadas 4h destacadas (ou seja, a camada atômica densamente compactada, cor: rosa) e uma camada 4g destacada (ou seja, a camada atômica fracamente compactada, cor: azul claro). (b) Arranjos atômicos da camada 4h e da camada 4g vistos do eixo c. (Fonte: Adaptado de CHEN et al., 2017).	88
Figura 37 - (a) Estrutura do TT-Nb ₂ O ₅ com cátion após a otimização da geometria. Os oito cátions incorporados em uma célula unitária e a camada 4g onde os cátions estão localizados é destacada em azul. (b) Estrutura de ligação local de um cátion incorporado e sua coordenação atômica. A coordenação de ponte entre o cátion e o O 4h é destacada com linhas tracejadas azuis. (Fonte: Adaptado de CHEN et al., 2017).	89

Figura 38 - Conjunto de diagramas de (a)(b) Nyquist e (c)(d) Bode da amostra de aço 304 e esta revestidas com filme finos de TiO ₂ , TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ com 3 camada (a)(c) em ambiente escuro e (b)(d) com incidência de luz visível.	91
Figura 39 - (a) Representação do circuito elétrico equivalente e (b) este considerando o coeficiente Zw, quando há controle por difusão.....	92
Figura A.1 - Curvas de TG para (a) grafite e (b) óxido de grafeno (GO).	111
Figura B.1 - Espectro de FTIR para o óxido de grafeno (GO).....	113
Figura B.2 - Espectro de FTIR para o pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅).	114
Figura C.1 – Curvas de OCP para a amostra de aço 304, medidas em triplicata, eixo Y-Potencial e eixo X- Tempo.	116
Figura C.2 - Conjunto de curvas de OCP, medidas em triplicata, eixo Y-Potencial e eixo X- Tempo, de amostras revestidas com filme finos de TiO ₂ com 1 camada (a)em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b)em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c)em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.	116
Figura C.3 - Conjunto de curvas de OCP, medidas em triplicata, eixo Y-Potencial e eixo X- Tempo, de amostras revestidas com filme finos de TiO ₂ /GO com 1 camada (a)em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b)em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c)em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.	117
Figura C.4 - Conjunto de curvas de OCP, medidas em triplicata, eixo Y-Potencial e eixo X- Tempo, de amostras revestidas com filme finos de TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ com 1 camada (a)em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b)em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c)em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.....	118
Figura D.1 - Curvas potenciodinâmicas por extrapolação de Tafel, medidas em triplicata, para a amostra de aço 304.	119
Figura D.2 - Conjunto de curvas potenciodinâmicas por extrapolação de Tafel, medidas em triplicata, de amostras revestidas com filme finos de TiO ₂ com 1 camada (a)em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b)em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c)em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.	119
Figura D.3 - Conjunto de curvas potenciodinâmicas por extrapolação de Tafel, medidas em triplicata, de amostras revestidas com filme finos de TiO ₂ /GO com 1 camada (a)em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b)em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c)em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.....	120
Figura D.4 - Conjunto de curvas potenciodinâmicas por extrapolação de Tafel, medidas em triplicata, de amostras revestidas com filme finos de TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ com 1 camada (a)em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b)em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c)em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.....	121

Figura E.1 - Curvas de EIS medidas em triplicata, (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de Bode para a amostra de aço 304 em meio salino.....	122
Figura E.2 - Curvas de EIS medidas em triplicata, diagramas de Nyquist de amostras revestidas com filme finos de TiO_2 de (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas; diagramas de Bode para (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas e as mesmas amostras sobre incidência de luz visível (c)(f)(i), respectivamente.	123
Figura E.3 - Curvas de EIS medidas em triplicata, diagramas de Nyquist de amostras revestidas com filme finos de TiO_2/GO de (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas; diagramas de Bode para (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas e as mesmas amostras sobre incidência de luz visível (c)(f)(i), respectivamente.	124
Figura E.4 - Curvas de EIS medidas em triplicata, diagrama de Nyquist de amostras revestidas com filme finos de $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ de (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas; diagrama de Bode para (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas e as mesmas amostras sobre incidência de luz visível (c)(f)(i), respectivamente.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos de liga e seus efeitos (Fonte: Handbook Stainless Steel, 2013)	26
Tabela 2 - Valores de rugosidade do substrato de aço AISI 304 e deste revestido com os filmes finos de TiO ₂ , TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅	79
Tabela 3 – Conjunto de valores médios de potencial de circuito aberto para as amostras de TiO ₂ , TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ , expostas no escuro e sobre luz visível.	85
Tabela 4 - Conjunto de valores médios de densidade de corrente de corrosão para as amostras de TiO ₂ , TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ , expostas no escuro e sobre luz visível.	90
Tabela 5 - Conjunto de valores médios de densidade de corrente de passivação para as amostras de TiO ₂ , TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ , expostas no escuro e sobre luz visível.....	90
Tabela 6 - Conjunto de valores médios de impedância para as amostras de TiO ₂ , TiO ₂ /GO e TiO ₂ /GO/Nb ₂ O ₅ , expostas no escuro e sobre luz visível.....	94
Tabela A1 - Grupos funcionais do GO e seus respectivos números de onda.....	113
Tabela A2 - Grupos funcionais do Nb ₂ O ₅ e seus respectivos números de onda.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Constante

AFM - Microscopia de força atômica

AISI - American Iron and Steel Institute

ANO - Oxalato niobato de amônio hidratado

ATR - Reflectância total atenuada

BC - Banda de condução

BCC - Corpo cúbico centrado

BV - Banda de valência

C - Capacitor

c_1 - Constante de proporcionalidade

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CVD - Deposição química de vapor

d - Espaçamento interplanar entre as fileiras de átomos

DRX - Difração de raios X

e^- - elétrons fotoexcitados

E - Potencial

EDS - Espectroscopia por energia dispersiva

EEC - Circuito elétrico equivalente

EELS - Espectroscopia de perda de energia de elétrons

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

EPD - Deposição eletroforética

FCC - Corpo cúbico de face centrada

FTIR - Espectroscopia com transformada de Fourier na região do infravermelho

g - Aceleração da gravidade

h - Espessura de camada

h^+ - Buracos criados na banda de valência após a fotoexcitação

HIP - Prensagem isostática à quente

HRTEM - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

I - Corrente elétrica

i - Densidade de corrente

IA - Implantação atômica

II - Implantação iônica

Me - Metal

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

n - Número inteiro

OCP - Potencial de circuito aberto

PFC - Proteção fotocatódica

PVD - Deposição física de vapor

R - Resistor/Resistência

RE - Eletrodo de referência

RMS - Raíz quadrada média

SAED - Difração de área selecionada

TG - Termogravimetria

TT - Fase ortorrômbica

U - Velocidade de retirada do substrato

UV - Ultravioleta

WE - Eletrodo de trabalho

Z - Impedância

η - Viscosidade da solução precursora

θ - Ângulo dos feixes de raios-X

λ - Comprimento de onda característico dos feixes de raios-X que incidem sobre a amostra cristalizada

ρ - Densidade da solução precursora

f - Frequência

ω - Coeficiente angular

ϕ - Ângulo de fase

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1 <i>Objetivos específicos</i>	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 <i>Aços inoxidáveis</i>	23
3.1.1 <i>Aços inoxidáveis austeníticos.....</i>	30
3.1.1.1 <i>Aço AISI 304.....</i>	31
3.2 <i>Corrosão.....</i>	32
3.2.1 <i>Métodos de proteção.....</i>	35
3.2.1.1 <i>Proteção Fotocatódica</i>	36
3.3 <i>Engenharia de superfície.....</i>	40
3.3.1 <i>Técnicas de engenharia de superfície</i>	41
3.3.1.1 <i>Deposição sol-gel</i>	42
3.4 <i>Nanomateriais de TiO₂, RGO e Nb₂O₅.....</i>	46
3.4.1 <i>Dióxido de titânio (TiO₂).....</i>	46
3.4.2 <i>Óxido de grafeno reduzido (RGO)</i>	47
3.4.3 <i>Pentóxido de nióbio (Nb₂O₅).....</i>	48
3.4.4 <i>Filmes nanocompósitos de TiO₂/RGO e TiO₂/RGO/Nb₂O₅</i>	49
3.5 <i>Técnicas eletroquímicas</i>	51
3.5.1 <i>Potencial de circuito aberto – OCP.....</i>	51
3.5.2 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i>	54
3.5.3 <i>Extrapolação de Tafel.....</i>	57
3.6 <i>Técnicas de caracterização de filmes finos</i>	60
3.6.1 <i>Difração de raios X (DRX).....</i>	60
3.6.2 <i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....</i>	61
3.6.3 <i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	61
4. METODOLOGIA.....	63
4.1 <i>Materiais e reagentes</i>	63
4.2 <i>Síntese de óxido de grafeno (GO).....</i>	63
4.3 <i>Síntese de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅)</i>	63
4.4 <i>Preparo de sistemas sol-gel de TiO₂, TiO₂/GO e TiO₂/GO/Nb₂O₅</i>	64
4.5 <i>Preparo dos substratos de aço AISI 304</i>	65

4.6 Deposição dos filmes finos	65
4.7 Caracterização dos filmes finos	67
4.8 Ensaios eletroquímicos.....	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1 Caracterização de GO, Nb ₂ O ₅ e filmes finos	71
5.1.1 Difração de raios X (DRX).....	71
5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	74
5.1.3 Microscopia de força atômica (AFM)	79
5.2 Ensaios eletroquímicos.....	84
5.2.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	84
5.2.2 Extrapolação de Tafel.....	86
5.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	91
6. CONCLUSÕES.....	96
REFERÊNCIAS	98
APÊNDICES	110
APÊNDICE A – Caracterização de óxido de grafeno por análise térmica	110
APÊNDICE B – Caracterização de óxido de grafeno e pentóxido de nióbio por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	112
APÊNDICE C – Curvas de potencial de circuito aberto (OCP).....	116
APÊNDICE D – Curvas de polarização potenciodinâmicas por Extrapolação de Tafel.....	119
APÊNDICE E – Curvas de espectroscopia de impedância (EIS)	122

1. INTRODUÇÃO

O aço desempenha um papel vital no mundo moderno. Além de ser um dos materiais base para a construção e infraestrutura, o aço é o viabilizador de uma ampla gama de atividades fabris, sendo utilizado em vários setores, como: transporte, utilidades domésticas, construção civil, embalagens e recipientes, energia, agricultura, setor automobilístico, equipamentos mecânicos e elétricos industriais, entre outros [1].

Apesar do aço ser aplicado em vários segmentos, a aplicabilidade deste material enfrenta adversidades devido à sua natureza quimicamente reativa e ao ambiente no qual é exposto, sendo susceptível à corrosão. Por definição, a corrosão é a degradação das propriedades dos materiais devido às interações físico-químicas material-ambiente [2-3]. A força motriz desse processo é a redução da energia de Gibbs do sistema, no qual o metal tende a retornar espontaneamente ao estado de menor energia [4-5], perdendo suas propriedades mecânicas e ficando mais frágil, ocasionando o surgimento de rupturas na estrutura metálica, vazamentos devido à presença de falhas em dutos ou equipamentos, falha potencial de equipamentos e dispositivos, perda e contaminação de produtos, redução na eficiência energética, desperdício de recursos, apresentando também riscos à saúde humana e ambiental [5-7].

Atualmente, as tecnologias que envolvem processos anticorrosivos de metais podem ser divididas em duas categorias: proteção por barreira física e métodos de proteção eletroquímica. A barreira física de proteção é um processo no qual reveste-se a superfície do substrato de metal para evitar a penetração e o contato de oxigênio, água e sal, impedindo que o metal reaja quimicamente com essas substâncias [12-13]. Já a proteção eletroquímica, refere à polarização catódica do metal pela aplicação de uma força eletromotriz para diminuir a taxa de corrosão, incluindo um ânodo de sacrifício e uma corrente. Assim, aplica-se uma fonte de corrente contínua ao metal para que este possa ser polarizado e se tornar o cátodo do sistema, sendo estável à corrosão [14]. Porém, ainda existem algumas deficiências a serem resolvidas, como alto consumo de energia elétrica, manutenções frequentes nos revestimentos, perda do metal nas áreas anódicas e poluição ambiental [13-15].

Tendo o propósito de suprir as deficiências dos métodos anticorrosivos convencionais, a proteção fotocatódica (PFC) é uma tecnologia que combina as propriedades fotoelétricas de

semicondutores e o mecanismo de proteção catódica [16- 17]. Os semicondutores são capazes de absorver a energia da luz e fazer a transição eletrônica da banda de valência para condução, e através do circuito externo, chegam ao metal, proporcionando a polarização do substrato de metal, diminuindo a corrente e entrando em um estado termodinamicamente estável, suprimindo o processo de corrosão [16-18].

Revestimentos projetados com base em tecnologias de filmes finos vêm sendo introduzidos [19-20] para proteção contra a corrosão, no qual o filme fino tem como função impedir a migração de espécies iônicas através da camada de revestimento, ou atuar como um ânodo de sacrifício, ou ainda incorporando um inibidor de corrosão [20]. Os materiais compósitos possuem propriedades características de adesão, tolerância à deformação, características de autocura e condutividade térmica [21], que incentivam seu uso destes como materiais de revestimento que melhoram a eficiência de proteção contra a corrosão. Assim, estes revestimentos podem apresentar características bastante interessantes, como inibir a propagação de trincas e melhorar as propriedades de superfície do material, tais como proteção à corrosão, proteção ao desgaste, e funcionar como barreira de difusão [20-21].

Investigações acerca da aplicação de revestimentos de filmes finos como fotoeletrodos foram feitas anteriormente [15-16], porém para projetar um fotoeletrodo eficiente para aplicação em PFC, este deve ser considerado sob os aspectos de geração, transferência e armazenamento de fotoelétrons. Para atender a essas necessidades, diversos estudos propuseram o uso de fotoeletrodos baseados em TiO_2 aprimorados sinergicamente, porém ainda é uma área em expansão [15-16,19].

Contudo, devido a gama de aplicações do aço 304 na sociedade, este trabalho tem como proposta a aplicação de filmes finos de TiO_2 , TiO_2/RGO e $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, ambos depositados em aço AISI 304, visando a obtenção de revestimentos anticorrosivos com comportamento duo, ou seja, aplicáveis em mecanismos de proteção por barreira física e proteção fotocatódica, através de revestimentos com semicondutores, podendo agir como protetor catódico ou anódico.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a obtenção de filmes finos aderentes e homogêneos de TiO_2 , TiO_2/RGO e $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparados pelo método sol-gel e depositados sobre o aço AISI 304 por *dip-coating* (imersão controlada), para a aplicação como revestimentos finos anticorrosivos com capacidade de proteção fotocatódica e proteção por barreira física.

2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno (GO) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) com propriedades adequadas à integração com os revestimentos de TiO_2 a serem produzidos;
- Preparar as soluções precursoras de TiO_2 , TiO_2/RGO e $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ pelo processo sol-gel com propriedades físico-químicas adequadas;
- Depositar as soluções em aço AISI 304, com superfície preparada e utilizar *dip-coating* com condições operacionais controladas;
- Caracterizar a composição, textura, morfologia e estrutura dos filmes finos de TiO_2 , TiO_2/RGO e $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$;
- Avaliar as propriedades anticorrosivas por meios de ensaios eletroquímicos, visando a aplicação como fotoeletrodo e estudo do mecanismo deste em proteção fotocatódica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro que contêm um mínimo de cerca de 12% em massa de cromo. Estes aços alcançam suas características de inox por meio da formação de um filme rico em óxido de cromo, invisível e aderente, que se forma e se restaura na presença de oxigênio, evitando a formação de produtos de corrosão [18]. Poucos aços inoxidáveis contêm mais de 30% de cromo ou menos de 50% em massa de ferro. Além do cromo, outros elementos podem ser adicionados para melhorar características particulares, tais como: níquel, manganês, molibdênio, cobre, titânio, silício, nióbio, alumínio, enxofre e selênio. O carbono está normalmente presente em quantidades que variam de 0,03% a 1,0% em massa [19].

As primeiras descobertas ocorreram nos séculos XVIII e XIX, começando com a identificação do cromo como elemento de liga. Ligas de ferro-cromo também foram investigadas experimentalmente durante o século XIX. O aumento significativo do avanço aconteceu no início do século XX com uma série de descobertas feitas no contexto do uso comercial de ligas de ferro-cromo e ferro-cromo-níquel e o surgimento da metalurgia como uma disciplina de engenharia moderna [20]. Em 1912, o inglês Harry Brearly, ao investigar o desenvolvimento de novas ligas para canos de rifle, ele notou que os reagentes de ataque ácido habituais para aço não atacavam aços com alto teor de cromo e concluiu que um aço com mais de 10% de cromo poderia ser vantajoso nesta aplicação particular. Ele então produziu um lingote contendo aproximadamente 13% de cromo e 0,24% de carbono. Porém, a liga não apresentou a melhora desejada no que diz respeito aos canos das armas; no entanto, o material do mesmo molde foi eventualmente transformado em lâminas de talheres [21]. Essa, então, foi a primeira fundição comercial do que posteriormente ficou conhecido como aço inoxidável. O relato real de Brearly da história foi o seguinte:

Quando a observação microscópica desses aços estava sendo feita, uma das primeiras coisas que se notou foi que ao utilizar os reagentes usuais, o aço não decaçou ou foi decaçado muito lentamente, e isto foi observado para os aços que contêm baixo teor de carbono e alto cromo. Fiquei curioso porque apenas especificar a composição do material não era suficiente, visto que em diferentes condições de tratamento térmico alguns agravariam e outros não. O uso do material para fins de artilharia, como originalmente pretendido, não pareceu despertar interesse. Mas eu relatei mais tarde as propriedades não corrosivas incomuns para cada uma das firmas com as quais eu estava

associado, sugerindo propósitos para os quais este material poderia ser usado com vantagem, incluindo cutelaria. Ninguém ficou impressionado; talvez a ideia de produzir em escala comercial um aço que não sofresse corrosão parecesse ridícula [21].

Na Alemanha em 1913, Eduard Maurer trabalhou no laboratório de pesquisa da Krupp AG, atualmente ThyssenKrupp AG, como o primeiro metalúrgico. Enquanto procurava materiais adequados para uso em tubos pirométricos, Maurer descobriu que algumas ligas de ferro-cromo com aproximadamente 8% de níquel, que Benno Strauss fizera anteriormente, eram imunes a ataques após meses de exposição a vapores ácidos do laboratório no qual trabalhava. Maurer e Strauss são reconhecidos por obter patentes e estabelecer a utilidade comercial dos aços inoxidáveis cromo-níquel que se tornaram os mais usados de todas as classes de aço inoxidável, sendo os pioneiros na Alemanha [18,21]. Durante esse período, vários outros pioneiros na América também estavam experimentando aços com alto teor de cromo para potencial aplicação comercial. Em 1911, Elwood Haynes experimentou aços com alto teor de cromo para determinar o efeito do cromo na resistência à corrosão, dureza, elasticidade e qualidades de corte. Christian Dantsizen do *General Electric Research Laboratory* também começou a experimentar em 1911 com aços com alto teor de cromo para possível desenvolvimento comercial [21].

O aço inoxidável é uma conquista notável da metalurgia, e foi descrito como “o metal milagroso” e “o coroamento da metalurgia” pelo proeminente metalúrgico do século XX Carl Zapffe. O aço inoxidável não é apenas uma conquista brilhante da metalurgia moderna, mas também um legado da indústria humana e do progresso [22,23].

Alguns fatores devem ser considerados para projetar um aço inoxidável, como: resistência à corrosão, propriedades mecânicas e físicas, características de fabricação em baixas e altas temperaturas, e soldagem [24].

As propriedades e a estrutura cristalográfica dos aços inoxidáveis são determinadas pela composição química e estrutura metalúrgica. Atualmente estes aços são classificados em quatro classes principais, conforme a microestrutura/estrutura cristalográfica (Figura 1):

- **Martensíticos:** são ligas Fe-Cr-C com ou sem adição de outros elementos de liga. O teor de cromo é 12-18% em peso e o carbono é 0,1-1,2 % em peso. Várias outras adições também são feitas, como molibdênio, vanádio, nióbio, titânio e cobre; para obter certas propriedades desejáveis. Essas ligas são austeníticas até 1050°C, mas se transformam em

martensita no resfriamento. Esses aços inoxidáveis são caracterizados por altíssima resistência e baixa tenacidade. As aplicações típicas incluem lâminas de turbinas, molas, acessórios para aeronaves, instrumentos cirúrgicos, facas, talheres, lâminas de barbear e outras peças resistentes ao desgaste. Exemplos típicos de aços inoxidáveis martensíticos são tipos AISI: 403, 410, 420 e 431 [24].

- Ferríticos: são ligas de Fe-Cr com 15-30 % em massa de cromo, baixo carbono, sem níquel e frequentemente contém molibdênio, alumínio, nióbio ou titânio. A conformabilidade e soldabilidade desses aços são pobres, mas possuem resistência à corrosão de moderada a boa. No entanto, essas ligas são propensas a fragilização em alta temperatura. Técnicas modernas de fusão e refino, como Vácuo-Oxigênio-Descarburação e Argônio-Oxigênio-Descarburação, alcançaram uma redução considerável nos teores de C e N nessas ligas. Os aços com baixo conteúdo intersticial apresentam melhor conformabilidade, soldabilidade e tenacidade. Alguns aços típicos nesta categoria são os tipos AISI: 405, 409, 410S, 430, 434 e 446 [24].
- Austeníticos: são ligas que contêm 18-25% em peso de cromo e 8-20% em peso de níquel e baixo carbono. Esses aços também podem ter adições de molibdênio, nióbio ou titânio e são predominantemente austeníticos em todas as temperaturas. As ligas austeníticas constituem o maior grupo de aços inoxidáveis em uso, perfazendo 65 a 70% do total. Eles ocupam sua posição dominante não apenas por causa de sua excelente resistência à corrosão, mas também por causa de um extenso inventário de propriedades auxiliares, que incluem resistência em temperaturas elevadas, estabilidade em temperaturas criogênicas e facilidade de fabricação, incluindo soldabilidade. Alguns aços inoxidáveis austeníticos representativos são os tipos AISI: 301, 302, 304, 305, 309, 310 e 316 [22-24].
- Duplex (ferrítico e austenítico): esses aços contêm austenita e ferrita em proporções iguais e são caracterizados por uma tenacidade superior, em comparação com os aços inoxidáveis totalmente ferríticos, e excelente resistência à corrosão. O equilíbrio entre ferrita e austenita é obtido ajustando as quantidades de cromo (18-26% em peso), níquel (5-6% em peso), molibdênio (1,5-4% em peso) e nitrogênio [21-24].

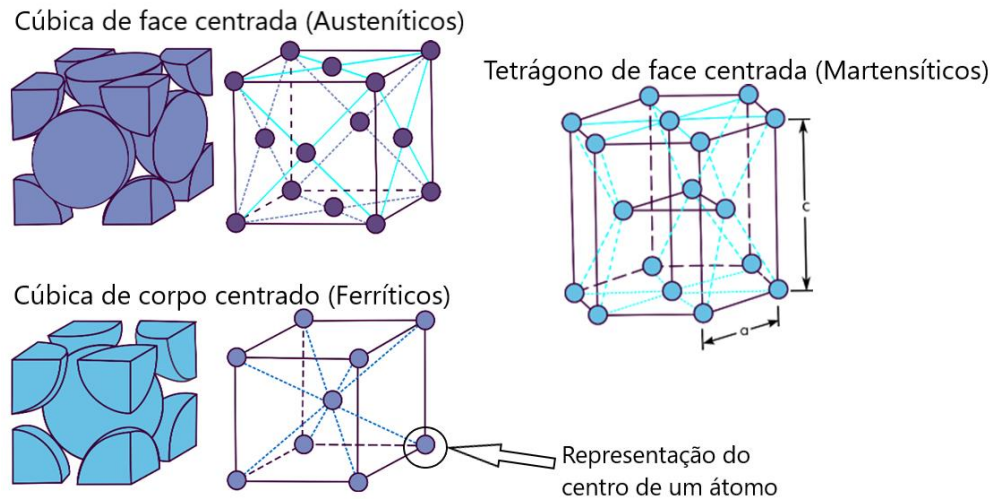


Figura 1- Representações das estruturas cristalinas do aço (Fonte: Adaptado de HOSFORD, 2012).

Os elementos de liga são elementos adicionados ao aço e possuem efeitos específicos nas propriedades dos aços inoxidáveis. Com o intuito de entender por que diferentes classes possuem composições diferentes, a Tabela 1 fornece uma breve visão dos principais elementos de liga e seus efeitos na microestrutura e propriedades [18, 22-24].

Tabela 1 - Elementos de liga e seus efeitos (Fonte: Handbook Stainless Steel, 2013)

Elemento	Efeito na estrutura e propriedades
Cromo (Cr)	Fornece a resistência básica à corrosão, devido a fina camada protetora aderente de óxido de cromo. Todos os aços inoxidáveis têm um teor de Cr de pelo menos 10,5% e a resistência à corrosão aumenta com o aumento do teor de cromo. O cromo também aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas e promove uma microestrutura ferrítica.
Níquel (Ni)	Promove uma microestrutura austenítica. Aumenta a ductilidade e a tenacidade, também reduz a taxa de corrosão no estado ativo e, portanto, é vantajoso em ambientes ácidos. No endurecimento por precipitação de aços, o níquel também é usado para formar os compostos intermetálicos que são usados para aumentar a resistência. Em graus martensíticos, a adição de níquel combinada com menor teor de carbono melhora a soldabilidade.
Molibdênio	Aumenta significativamente a resistência à corrosão uniforme e localizada e promove

(Mo)	fortemente uma microestrutura ferrítica. Em aços martensíticos, aumentará a dureza em temperaturas de revenido mais altas devido ao seu efeito na precipitação de carboneto.
-------------	--

Cobre (Cu)	Aumenta a resistência à corrosão em certos ácidos e promove uma microestrutura austenítica. Também pode ser adicionado para diminuir o endurecimento por trabalho em classes para melhorar a usinabilidade. Também pode ser adicionado para melhorar a conformabilidade.
-------------------	--

Manganês (Mn), Silício (Si) e Alumínio (Al)	O manganês é geralmente utilizado em aços inoxidáveis para melhorar a ductilidade a quente. Seu efeito no equilíbrio ferrita / austenita varia com a temperatura: em baixa temperatura, o manganês é um estabilizador de austenita, mas em altas temperaturas ele estabiliza a ferrita. O manganês aumenta a solubilidade do nitrogênio e é usado para obter altos teores de nitrogênio em aços inoxidáveis duplex e austeníticos. Já o silício aumenta a resistência à oxidação, tanto em altas temperaturas quanto em soluções fortemente oxidantes em baixas temperaturas. Promove uma microestrutura ferrítica e aumenta a resistência. O alumínio melhora a resistência à oxidação, se adicionado em quantidades substanciais, é um desoxidante que remove a oxidação superficial.
--	---

Titânio (Ti) e Nióbio (Nb)	Tanto titânio quando o nióbio são fortes formadores de ferrita e um forte formador de carboneto, reduzindo assim o conteúdo efetivo de carbono e promovendo uma estrutura ferrítica de duas maneiras. Em aços austeníticos com maior teor de carbono, é adicionado para aumentar a resistência à corrosão intergranular (graus estabilizados), mas também aumenta as propriedades mecânicas em altas temperaturas. Em aços inoxidáveis ferríticos, o titânio é adicionado para melhorar a tenacidade, a conformabilidade e a resistência à corrosão. Nos aços martensíticos, o nióbio diminui a dureza e aumenta a resistência ao revenido.
-----------------------------------	---

Carbono (C) e Nitrogênio (N)	O carbono e o nitrogênio são fortes formadores de austenita que também aumenta significativamente a resistência mecânica. No entanto, também reduz a resistência à corrosão intergranular causada pela formação de carboneto, que era um problema nos primeiros aços inoxidáveis. Em aços inoxidáveis ferríticos, o carbono/nitrogênio reduzirá fortemente a tenacidade e a resistência à corrosão. Nos aços martensíticos, o carbono aumenta a dureza e a resistência, mas diminui a tenacidade.
-------------------------------------	---

Os efeitos dos elementos de liga na microestrutura dos aços inoxidáveis, também estão resumidos no diagrama empírico de Schaeffler-DeLong (Figura 2). O diagrama é baseado no fato de que os elementos de liga podem ser divididos em estabilizadores de ferrita e estabilizadores de austenita. Isso significa que favorecem a formação de ferrita ou austenita na microestrutura [18,26, 28]. Se a capacidade dos estabilizadores de austenita de promover a formação de austenita estiver relacionada com a do níquel, e os estabilizadores de ferrita igualmente comparados ao cromo, torna-se possível calcular o efeito estabilizador total de ferrita e austenita dos elementos de liga no aço e os equilíbrios de fase. Isso fornece os chamados equivalentes de cromo e níquel no diagrama de Schaeffler-DeLong: Níquel equivalente e Cromo equivalente, representados nos eixos da Figura 2 [28]. Desta forma, é possível levar em consideração o efeito combinado dos elementos de liga. O diagrama Schaeffler-DeLong foi originalmente desenvolvido para metal de solda, ou seja, descreve a estrutura após fusão e resfriamento rápido, mas também fornece uma visualização útil do efeito dos elementos de liga para material forjado e recozido.

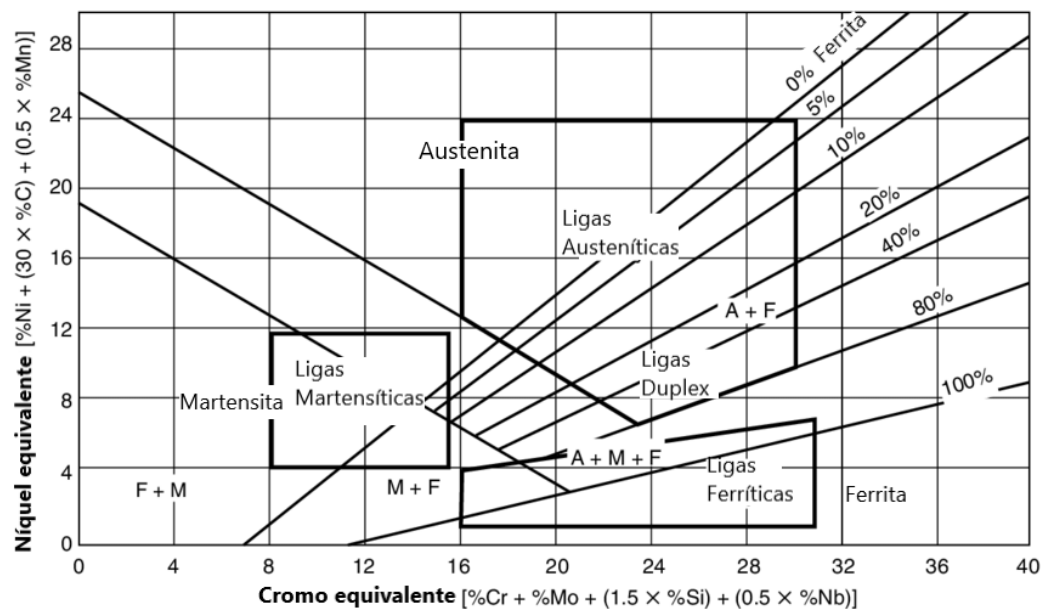


Figura 2 - Diagrama de Schaeffler DeLong mostrando as diferentes microestruturas (Fonte: Adaptado de HANDBOOK OF STAINLESS STEEL, 2013).

Assim, os aços inoxidáveis são projetados a partir do balanceamento dos elementos de liga para a obtenção de uma microestrutura apropriada, e que esta seja mantida durante o

processamento, e a estrutura e as propriedades finais necessárias sejam obtidas por tratamento térmico. Tratamento térmico inadequado, em altas temperaturas ou soldagem podem, entretanto, levar à formação de outras fases [18, 23-28]. Estes podem ser termodinamicamente estáveis ou cineticamente favorecidos em regimes de temperatura mais baixos e podem ter uma grande influência nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

O estudo dos aços possibilita, atualmente, uma ampla utilização destes nas mais diferentes áreas. De acordo com World Association Steel (2021), as aplicações do aço estão concentradas seguintes áreas mostradas na Figura 3, e essa gama de aplicabilidade é devida às propriedades como: boa resistência à corrosão, à oxidação, alta ductilidade, entre outras [26,27], sendo que o Brasil é o 9º maior produtor de aço, com produção de 35,3 milhões de toneladas no ano de 2021 [26].

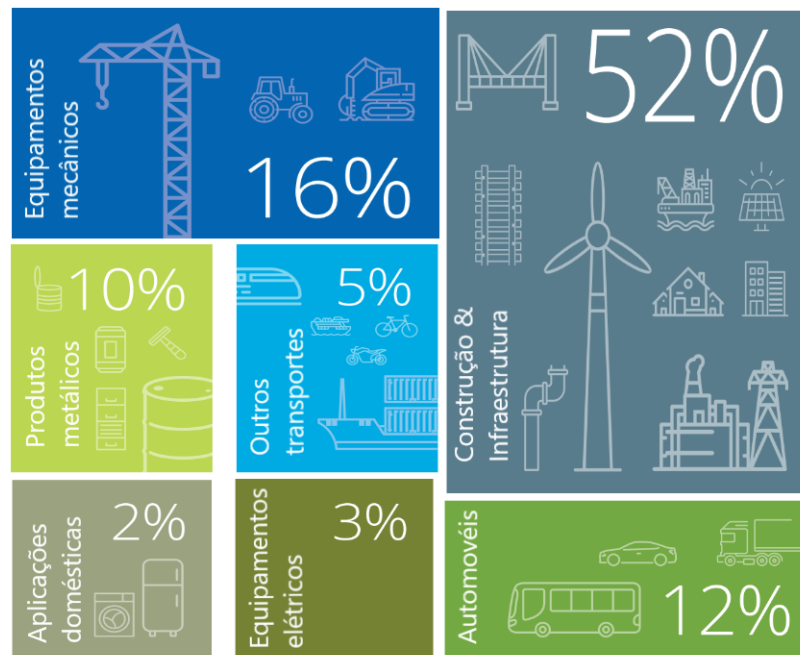


Figura 3 - Infográfico com a representação da distribuição do uso do aço na sociedade (Fonte: WORLD ASSOCIATION STEEL, 2021).

3.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são uma família de ligas com excepcional resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Eles possuem resistência, tenacidade e conformabilidade insuperáveis entre as ligas comercialmente viáveis, de temperaturas criogênicas a elevadas, também são avaliados esteticamente e são ambientalmente benignos. Estes aços apresentam muitas vantagens do ponto de vista metalúrgico, podem ser macios o suficiente (ou seja, com uma resistência ao escoamento de cerca de 200 MPa) para serem facilmente formados pelas mesmas ferramentas que trabalham com aço carbono, mas também podem ser incrivelmente fortes por trabalho a frio, até níveis de escoamento de mais de 2.000 MPa (290 ksi) [18, 22-24]. Sua estrutura austenítica cúbica de face centrada (fcc) é obtida pela adição de outras ligas ao cromo e ao ferro, como níquel, manganês, carbono e nitrogênio. O níquel é adicionado em faixas de concentração de 3,5–3,7%, manganês na faixa de 1,15%, nitrogênio na faixa de 0,1–0,4% e carbono de 0,02 a 1,0% [24]. A estrutura fcc é muito resistente e dúctil até o zero absoluto.

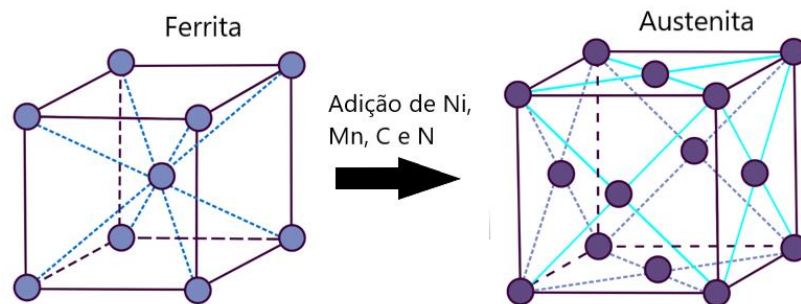


Figura 4- Representação da formação da Austenita através da adição de elementos de liga na estrutura Ferrita (Fonte: Adaptado de HOSFORD, 2012).

Estes aços não perdem sua resistência em temperaturas elevadas tão rapidamente quanto ligas à base de ferro ferrítico (bcc, cúbico de corpo centrado). As versões menos resistentes à corrosão podem suportar o ataque corrosivo normal do ambiente cotidiano, enquanto os tipos mais resistentes à corrosão podem até mesmo suportar água do mar fervente [22-24]. Porém, essas ligas possuem algumas fraquezas relativas, tais como:

- Os aços inoxidáveis austeníticos são menos resistentes à oxidação cíclica do que os tipos ferríticos porque seu maior coeficiente de expansão térmica tende a fazer com que o revestimento protetor de óxido se estilhace [24].

- Eles podem sofrer rachaduras por corrosão sob tensão se usados em um ambiente para o qual tenham resistência à corrosão insuficiente [24].
- O limite de resistência à fadiga é apenas cerca de 30% da resistência à tração (vs. ~ 50 a 60% para aços inoxidáveis ferríticos). Isso, combinado com seus altos coeficientes de expansão térmica, os torna especialmente suscetíveis à fadiga térmica. No entanto, os riscos dessas limitações podem ser evitados tomando as precauções adequadas [24, 30-34].

3.1.1.1 AÇO AISI 304

Os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 possuem a seguinte composição em massa: máximo de 0,08% de carbono, 18-20% de cromo, 8-11% de níquel, e máximos de 2% de manganês e de 1% de silício [29,37]. Dentre os aços que pertencem a linha dos inoxidáveis, o 304 é um dos aços inoxidáveis mais versáteis e amplamente usados no mercado, em: indústrias químicas, indústrias de cimento indústria aeronáutica, ferroviária, naval, petroquímica, usinas de energia, indústrias de óleo e gás, papel e celulose, indústrias do setor alimentício e automobilístico, por exemplo [30,31].

No entanto, o aço inoxidável 304 é suscetível à corrosão e dependendo da concentração de cloretos no meio, da temperatura e do pH, as seguintes formas de corrosão podem ocorrer: intergranular, por erosão, por pites, por frestas e sob tensão [31-34]. Em indústrias, a corrosão pode ocorrer através de gases de processo que contém SO_x , H_2O , CO_2 , Cl^- e NO_x que operam em torno das temperaturas do ponto de orvalho [35,36].

3.2 Corrosão

Corrosão, de uma forma genérica, pode ser entendida como toda a forma de deterioração de qualquer material causado pela ação do meio no qual está exposto, sendo o material metálico, cerâmico, plástico etc. Em se tratando de materiais metálicos, temos a chamada corrosão metálica, ou seja, a transformação do metal ou liga metálica por sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, resultando em produtos de corrosão com liberação de energia [29]. Várias definições de corrosão foram dadas e algumas delas são reproduzidas abaixo:

- i. Corrosão é o desperdício de superfície que ocorre quando os metais são expostos a ambientes reativos [29].
- ii. A corrosão é o resultado da interação entre um metal e ambientes que resulta em sua destruição gradual [29].
- iii. A corrosão é um aspecto da decomposição de materiais por agentes químicos ou biológicos [29].
- iv. A corrosão é uma metalurgia extrativa ao contrário. Por exemplo, o ferro é feito de hematita por aquecimento com carbono. O ferro corrói e reverte em ferrugem, completando assim seu ciclo de vida [38,39].
- v. Corrosão é a deterioração dos materiais em decorrência da reação com o meio ambiente [40].
- vi. Corrosão é o ataque destrutivo de um metal por reação química ou eletroquímica com o meio ambiente [41].

Apesar das diferentes definições, pode-se observar que a corrosão é basicamente o resultado da interação entre os materiais e o ambiente. Até a década de 1960, o termo corrosão restringia-se apenas aos metais e suas ligas e não incorporava cerâmicas, polímeros, compósitos e semicondutores em seu regime [29]. O termo corrosão agora abrange todos os tipos de materiais naturais e artificiais, incluindo biomateriais e nanomateriais, e não se limita apenas a metais e ligas [39].

Residentes de regiões industrializadas vivem em sociedades baseadas no metal. Vários tipos de aço são usados em estruturas residenciais e comerciais, em pontes e treliças, em automóveis, trens de passageiros, vagões ferroviários, navios, cais, docas, anteparas, em oleodutos e tanques de armazenamento, e na construção de motores [26]. Além disso, os metais

também são usados em várias aplicações eletrônicas, como discos de computador, circuitos impressos, conectores e interruptores. Os metais são até usados no corpo humano como quadril ou joelho substituições, como *stents* arteriais e como placas cirúrgicas, parafusos e fios. Existem 85 metais na Tabela Periódica e qualquer que seja o uso final, todos os metais comuns tendem a reagir com o ambiente em diferentes extensões e em taxas diferentes. Assim, a corrosão metálica é um fenômeno natural e é o ataque destrutivo de um metal por seu ambiente de forma a causar uma deterioração das propriedades do metal. De acordo com GENTIL (2011), a corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos [29].

A corrosão deprecia os metais, convertendo-os em óxidos ou outros produtos de corrosão, por este motivo, a corrosão também é chamada de metalurgia reversa, porque o processo de corrosão retorna os metais ao seu estado natural mais estável termodinamicamente como óxidos ou sulfetos ou outros compostos [42]. Assim, a corrosão afeta o fornecimento global de metais, removendo componentes ou estruturas de serviço, de modo que sua substituição consome uma parte do fornecimento total de recursos materiais da terra [38-42]. Ambientalistas estão interessados em conservar nosso suprimento de metais não apenas para conservar minerais, mas também para reduzir a quantidade de materiais sólidos em aterros ou centros de reciclagem [42].

A ciência da corrosão é direcionada para o ganho de conhecimento científico básico, a fim de compreender a corrosão mecanismos. A engenharia de corrosão envolve conhecimento científico acumulado e sua aplicação a proteção contra corrosão. Idealmente, a ciência da corrosão e a engenharia da corrosão complementam e reforçam ambos. Os corrosionistas mais eficazes são aqueles que entendem tanto da ciência e engenharia da corrosão [38]. A Figura 5 a seguir, contém os principais ambientes, materiais, condições e fatores que influenciam o processo corrosivo e devem ser analisados quando se estuda a corrosão.

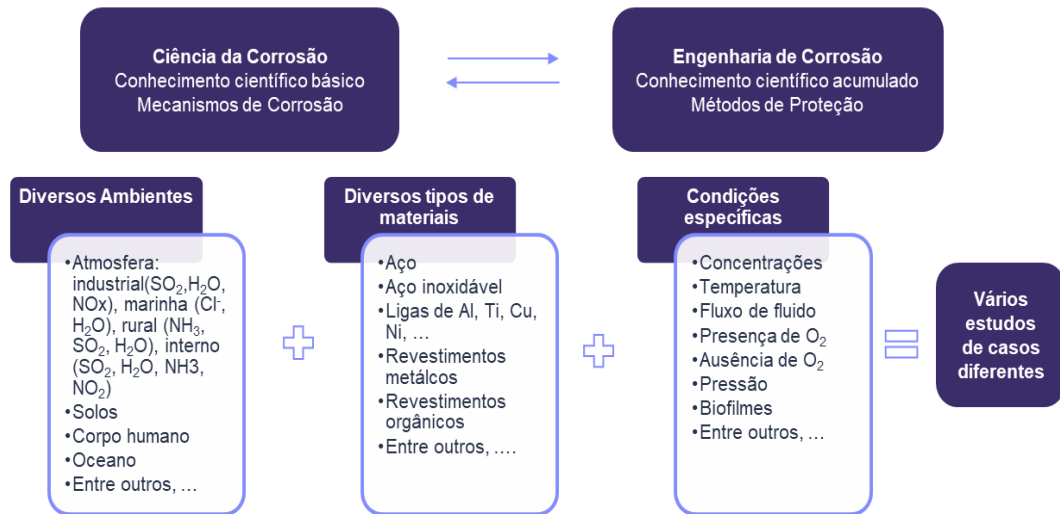


Figura 5 - Disciplinas e fatores que envolvem o estudo de corrosão (Fonte: Adaptado de MCCAFFERTY, 2010).

O dano por corrosão apresenta duas morfologias principais no que diz respeito à superfície exposta ambientalmente: em toda a superfície, a chamada corrosão uniforme, apenas em uma pequena porção dela, a chamada corrosão localizada. Além disso, em condições específicas e na presença de uma carga de tração, os ataques podem causar a formação de fissuras perpendiculares à tensão de tração, denominadas fissuras por corrosão sob tensão [42]. Em geral, os processos de corrosão trazem todos os constituintes do material à solução, mesmo que em alguns casos apenas um constituinte seja dissolvido (corrosão seletiva) ou apenas a borda do grão seja atacada produzindo corrosão intergranular. A Figura 6 mostra a morfologia das várias formas de corrosão esquematicamente.

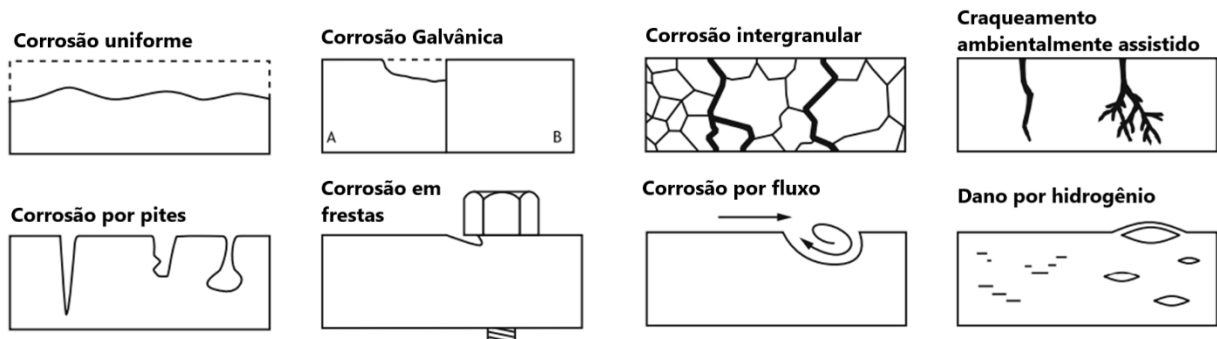


Figura 6 - Representações de formas de corrosão (Fonte: Adaptado de PEDEFERRI, 2018).

3.2.1 Métodos de proteção

Atualmente, as tecnologias de proteção a corrosão de materiais metálicos podem ser divididas em duas categorias: proteção por barreira física e métodos de proteção eletroquímica.

A barreira física de proteção é um processo no qual reveste-se a superfície do substrato de metal para evitar a penetração e o contato de oxigênio, água e sais, como: cloreto de sódio, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, entre outros; impedindo que o metal reaja quimicamente com essas substâncias [39,42]. No entanto, em algumas aplicações os revestimentos devem apresentar não só a resistência à corrosão, como também, resistência mecânica e estabilidade térmica.

Já a proteção eletroquímica, refere à polarização catódica do metal pela aplicação de uma força eletromotriz para diminuir a taxa de corrosão, incluindo um ânodo de sacrifício e uma corrente. Assim, aplica-se uma fonte de corrente contínua ao metal para que este possa ser polarizado e se tornar o cátodo do sistema, sendo estável à corrosão [43]. A proteção catódica é uma das tecnologias mais amplamente aplicadas para a anticorrosão de metais de engenharia. Pode ser classificado em dois tipos: proteção catódica de corrente impressa e proteção anódica de sacrifício. A proteção catódica de corrente impressa é que o metal protegido se conectará ôhmico com o pólo negativo da fonte de alimentação externa e um eletrodo inerte se conectará com o pólo positivo. Ambos são colocados no eletrólito de corrosão para formar uma célula eletrolítica, assim o metal será protegido como um cátodo [29]. Este método é empregado principalmente para proteger metais usados no solo, água do mar e rio que podem fornecer um ambiente de célula eletrolítica. A proteção anódica de sacrifício é que conecta uma peça de metal ativo (o zinco é o metal mais utilizado) com um potencial de autocorrosão muito mais negativo do que o metal protegido, atribuindo à diferença de potencial de autocorrosão entre eles, o metal protegido pode ser polarizado para a região estável à corrosão pelo ânodo de metal sacrificial. Porém, existem algumas deficiências a serem resolvidas, como alto consumo de energia elétrica, manutenções frequentes nos revestimentos, perda do metal nas áreas anódicas e poluição ambiental [42-44].

Os métodos de proteção adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos, podem ser esquematizados de acordo com a Figura 7. Segundo GENTIL (2011), as

condições ambientais em que os métodos são comumente usados são: atmosfera, submersa em água e subterrânea.

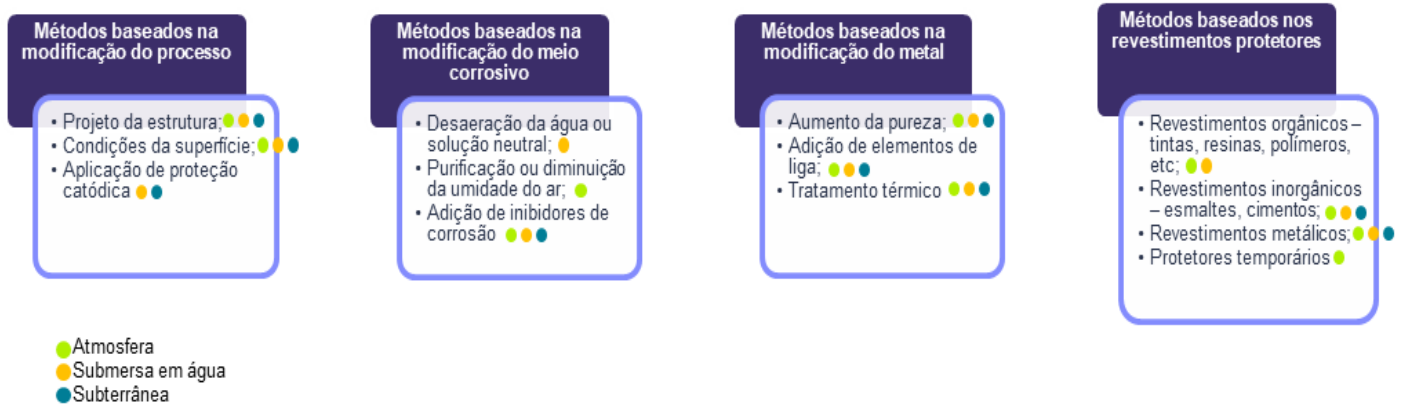


Figura 7 - Métodos práticos comumente adotados para controle de corrosão (Fonte: Adaptado de GENTIL, 2011).

No estudo de um processo corrosivo devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material, da forma de emprego deste e do meio corrosivo. A corrosão e o seu controle não devem ser tratados isoladamente, pois o estudo de um pressupõe o estudo do outro e assim, direciona para o melhor método de proteção. Os métodos apresentados na Figura 7, podem e são utilizados para controlar a corrosão, porém o fator econômico é primordial, pois deve-se levar em consideração os gastos relacionados com a deterioração e manutenção, como por exemplo, paradas de unidades industriais, perda de eficiência, perda de produto, contaminações, danos ambientais e à saúde humana também [40-43]. Contudo, alinhando ao fato de que o aço é uma das *comodities* mais utilizadas na sociedade, demonstra-se a importância de se aprimorar os métodos protetivos contra corrosão.

3.2.1.1 PROTEÇÃO FOTOCATÓDICA

Tendo o propósito de suprir as deficiências dos métodos anticorrosivos convencionais citados na seção 3.2.1 e diminuir o impacto econômico, a proteção fotocatódica (PFC) é uma tecnologia que combina as propriedades fotoelétricas de semicondutores e o mecanismo de proteção catódica [45-47]. A ideia básica do método de PFC é substituir o ânodo de sacrifício por

um fotoanodo semiconductor que gera elétrons na banda de condução após irradiação. Os semicondutores possuem a banda de condução vazia (BC) e a banda de valência preenchida (BV), quando excitados por luz ou pelo aumento de temperatura, os elétrons fazem a transição de BV para BC, de modo que BC torna-se um estado quase preenchido, vide a Figura 8(a). O processo PFC (Figura 8(b)), ocorre quando a energia da luz irradiada na superfície do semiconductor é maior ou igual à energia da banda proibida do semiconductor (banda que separa a banda de valência e a banda de condução, *band-gap*), os elétrons em BV absorvem a energia da luz e fazem a transição para BC e através do circuito externo, chegam ao metal. Assim, ocorre a polarização do substrato de metal, causando desvio negativo do potencial de autocorrosão, diminuindo a corrente e entrando em um estado termodinamicamente estável, suprimindo o processo de corrosão [44-47].

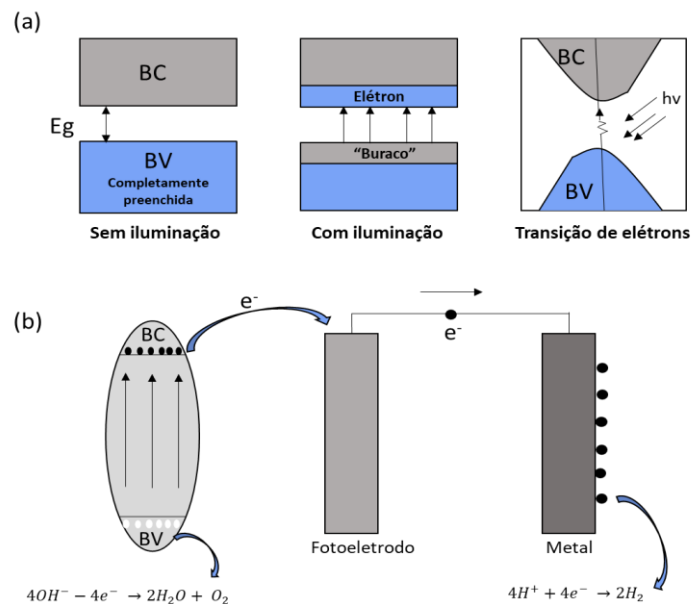


Figura 8 - Diagrama esquemático da estrutura do semiconductor(a) e processo de proteção fotocatódica (PFC)(b) (Fonte: Adaptado de XU, *et. al* 2021).

Portanto, a tecnologia de PFC é um método moderno de proteção catódica de metal, sustentável e não poluente [44,47], sendo que a essência da proteção catódica é fornecer um elétron mais negativo ao metal protegido, que pode ser oxidado pelas espécies oxidantes, para substituir a corrosão do metal, assim quando a taxa de elétrons que fornecem ao metal é maior do que a velocidade de consumo dos elétrons da espécie oxidante, os elétrons enriquecem no metal

protegido e polarizam o potencial deste para uma região mais negativa [44]. De acordo com o princípio de proteção catódica, acredita-se que a proteção catódica semicondutora PFC seja viável, mas as caracterizações físicas e químicas do material semicondutor têm requisitos especiais, estes seguem a seguir:

- i. O potencial de BC do semicondutor deve ser mais negativo do que o potencial de autocorrosão do metal protegido. Nesse caso, os elétrons fotogerados podem ultrapassar a barreira de energia entre o semicondutor e o metal protegido e substituir o metal para se tornar o cátodo para as espécies oxidantes no meio corrosivo [44];
- ii. Os semicondutores devem estar em um efeito retificador do tipo n. No processo de proteção catódica de metal, o eletrodo de metal protegido deve ser usado como o cátodo e o eletrodo semicondutor como ânodo. Sabemos que uma corrente de fotoanodo pode ser obtida em um fotoeletrodo de filme fino semicondutor do tipo n sob a iluminação. Portanto, com base no efeito de retificação do tipo n, o fotoanodo pode ser usado para fornecer elétrons fotogerados ao metal para protegê-lo. No entanto, o efeito retificador do semicondutor tipo p é contrário ao do tipo n, portanto não é adequado para proteção catódica PFC [44,45,47, 48-52];
- iii. Os orifícios fotogerados devem ser protegidos por um agente de retenção de orifícios. No fotoanodo, a velocidade de transferência de elétrons fotogerados é muito mais rápida do que os orifícios fotogerados, de modo que os elétrons podem chegar ao substrato traseiro rapidamente através do filme fino semicondutor e, em seguida, transferir para o metal protegido. Enquanto isso, o orifício fotogerado se transferirá para a superfície do semicondutor e oxidará os agentes que prendem o orifício ao seu redor. Porém, se não houver agente de captura de buraco no meio ambiente ou se a quantidade do agente for muito baixa, o processo de despolarização do ânodo será inibido, o que aumentará a dificuldade do processo de separação dos pares elétron-buraco fotogerados. Em geral, as moléculas de água no meio ambiente apresentam-se amplamente. Portanto, o potencial do produto de furos fotogerados por fotoanodo deve ser mais positivo do que o potencial de oxidação da água [44, 48-52];
- iv. Os materiais semicondutores devem ser estáveis, que não podem ser corroídos pelo meio ambiente circundante no processo de proteção [44].

Contudo, devido ao alto consumo de energia demandado pelo processo de proteção catódica tradicional e a alta demanda de recursos para controlar danos gerados a partir de processos corrosivos, é necessário o desenvolvimento de tecnologia de proteção contra corrosão de metais sustentável, eficiente e de baixo custo. O método PFC é o substituto com maior potencial para os esquemas de proteção tradicionais, que oferece um método mais ecológico e mais barato [44,45].

3.3 Engenharia de superfície

A engenharia de superfície abrange a modificação de uma superfície pela aplicação de um filme fino, aprimoramento por plasma, bombardeio de íons, automontagem, tratamento químico ou outros processos [53]. Esta ciência possui como principal objetivo o estudo e a otimização da eficiência de tratamentos de superfície ou revestimentos. As técnicas de engenharia de superfície estão sendo usadas em praticamente todas as áreas da tecnologia, incluindo automotiva, aeroespacial, mísseis, energia, eletrônica, biomédica, têxtil, petróleo, petroquímica, química, siderúrgica, energia, cimento, máquinas-ferramentas e indústrias de construção. Eles estão sendo usados para desenvolver uma ampla gama de propriedades funcionais avançadas, incluindo propriedades físicas, químicas, elétricas, eletrônicas, magnéticas, mecânicas, resistentes ao desgaste e resistentes à corrosão nas superfícies de substrato necessárias. Quase todos os tipos de materiais, incluindo metais, cerâmicas, polímeros e compósitos, podem ser depositados em materiais semelhantes ou diferentes. Também é possível formar revestimentos de materiais avançados (por exemplo, vidro metálico, polímeros, superredes, fotocatalisadores), depósitos graduados, metamateriais, depósitos multicomponentes, entre outros.

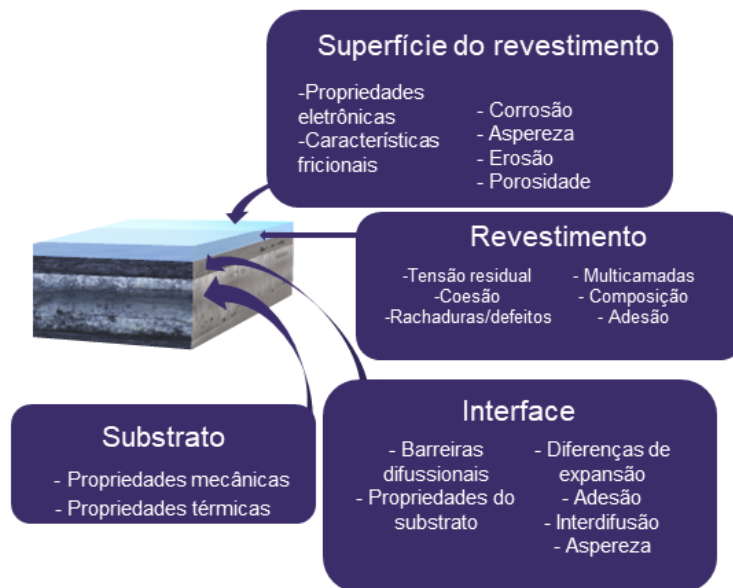


Figura 9 - Propriedades dos sistemas compósitos recobrimento-substrato a serem controladas para o desenvolvimento de um recobrimento eficiente (Fonte: Adaptado de RICKERBY, 1991).

Os tratamentos de superfície buscam alterações significativas nas propriedades mecânicas, térmicas, químicas, tribológicas e triboquímicas. Devido a grande quantidade e variação dos tratamentos, é necessário um critério de seleção na escolha da técnica de recobrimento ou tratamento. No entanto, deve-se atentar a alguns pontos além daqueles já apresentados anteriormente na Figura 9, como:

- O recobrimento e/ou tratamento de superfície não deve prejudicar as propriedades do material inicial [55,56];
- O processo de recobrimento deve ser capaz de recobrir o componente tanto em termos de forma quanto de tamanho [56];
- Algumas modificações nas especificações do material inicial podem ser necessárias para acomodação do recobrimento [53,55-57];
- Além de viabilidade técnica, o processo deve ser viável economicamente e essa viabilidade deve ser analisada globalmente, ou seja, deve se levar em consideração não só o custo do recobrimento, mas todos os efeitos, tais como melhoria do produto final e diminuição do tempo de parada. Na seleção do material para o recobrimento, outros fatores são também importantes, tais como: as propriedades intrínsecas do material, a resistência do material de recobrimento ao ataque esperado, a compatibilidade do recobrimento com o substrato nas condições de uso, o custo e a disponibilidade do material [53,58].

3.3.1 Técnicas de engenharia de superfície

Novos métodos de aplicação de recobrimentos, melhoria e aperfeiçoamento das técnicas de deposição existentes e novas aplicações para os recobrimentos vêm se proliferando nos últimos anos, impulsionados pelas demandas e necessidades tecnológicas. O critério de seleção para escolha da técnica de engenharia de superfície adequada é complexo e trabalhoso. A Figura 10, mostra uma representação esquemática das principais técnicas de engenharia de superfície. Muitos desses processos são originários de indústrias eletrônicas e de semicondutores, onde o controle de composição e taxas de crescimento são requisitos altamente necessários [53,59]. Subsequentemente, com o avanço da tecnologia originou-se a versatilidade desses métodos e levaram estes à utilização na maioria das áreas da engenharia de recobrimento.

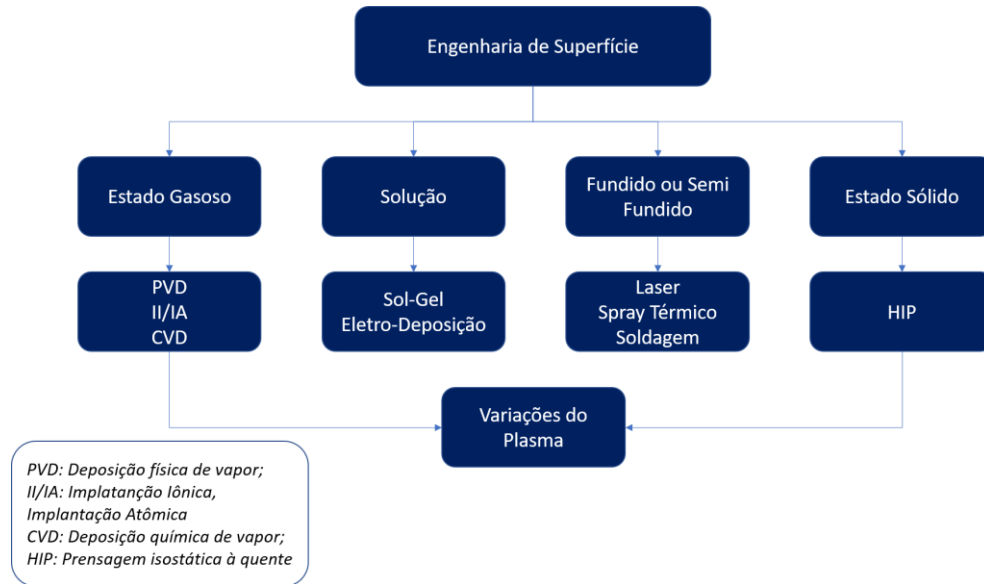


Figura 10 – Representação esquemática da classificação das técnicas de engenharia de superfície (Fonte: Adaptado de RICKERBY, 1991).

3.3.1.1 DEPOSIÇÃO SOL-GEL

Diversas técnicas são utilizadas na deposição de filmes finos, tais como por evaporação, à vácuo, *sputtering* e seus derivados, feixe de íons, por plasma, deposição química de vapor, por pulso de alta energia, sol-gel e outras [56]. Dentre todas as técnicas citadas, o método sol-gel se destaca por não ter a necessidade de se trabalhar em altas temperaturas e a utilização de grandes fontes de energia, sendo uma técnica com custo energético baixo, e também é um método bastante versátil pois permite a preparação de nanomateriais em variadas formas como filmes finos, materiais particulados, monólitos, aerogéis, xerogéis, fibras, etc [56,57]. Possibilita a obtenção de materiais com elevada pureza, resistência térmica e mecânica, e com um bom controle de espessura e porosidade [57].

No processo sol-gel, o “sol” é formado por uma dispersão de partículas coloidais, ou seja, partículas com dimensões entre 1 e 100 nm, estável em um fluido, enquanto o “gel” é definido como um sistema com uma estrutura rígida formada pela polimerização das partículas coloidais na suspensão, criando uma estrutura interligada com líquido nos interstícios. A formação da rede é baseada na hidrólise e polimerização inorgânica do material, que ocorrem simultaneamente,

onde a principal característica do processo sol-gel é a existência de um alcóxido metálico dissolvido em um solvente orgânico [60] e envolve várias etapas, na seguinte ordem: hidrólise e policondensação, gelificação, envelhecimento, secagem, densificação e cristalização. Neste processo ocorre a transição do sistema sol (dispersão de partículas coloidais) para o sistema gel (estrutura rígida formada pela polimerização das partículas coloidais na suspensão), a Figura 11 (a) representa as etapas do processo e (b) os produtos que podem ser obtidos.

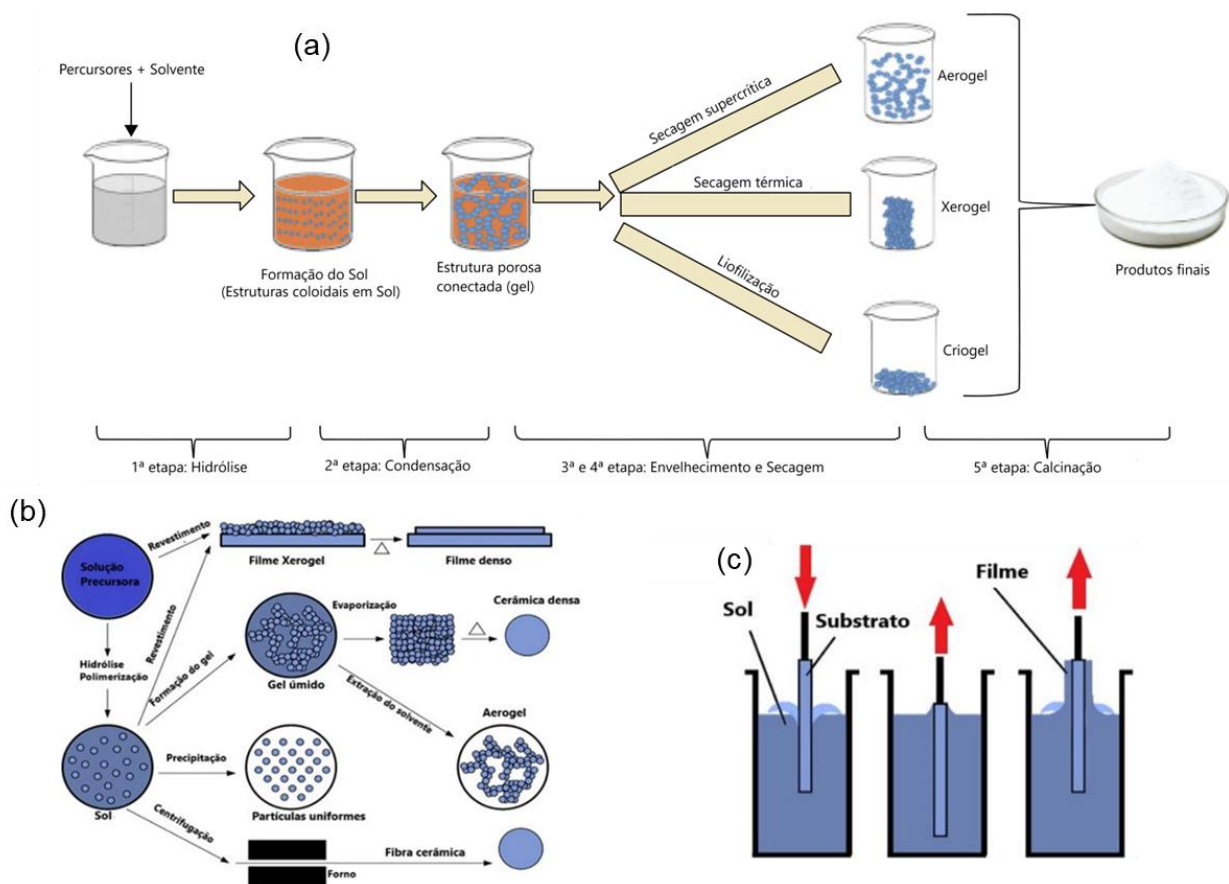


Figura 11 - Representação esquemática das (a) etapas do processo sol gel com as (b) rotas de tecnologia e possíveis produtos e (c) método dip-coating (Fonte: Adaptado de BRINKER e SCHERER, 1990).

O método sol-gel é simplificadaamente uma polimerização inorgânica, que ocorre através de reações de hidrólise e condensação. Inicialmente, ocorre a hidrólise do grupo alcóxido devido à substituição nucleofílica de grupos alcóxidos metálicos, como o isopropóxido de titânio (RO-Ti) por grupos hidroxilas (O-H), provenientes da água presente no sistema, de acordo com a reação a seguir:



Na segunda etapa ocorre a formação do gel pela condensação dos grupos $Ti(OH)_n$ formados na hidrólise, produzindo ligações metal-oxigênio-metal e subprodutos como água ou álcool [57]:



A etapa de condensação pode ser catalisada tanto por reações ácidas e básicas, tendo cinéticas diferentes para cada tipo de rota e gerando materiais diferentes em tamanho de partícula e forma, e possuem as seguintes classes: estruturas lamelares ordenadas, redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada, redes poliméricas formadas através da agregação física e particulados (coloidais) com estruturas desordenadas. Vale ressaltar que a composição, estrutura e viscosidade dos produtos da reação dependem fortemente do grau de hidrólise/condensação [56,57,60]. Desse modo, um controle cauteloso das variáveis do processo se faz necessário para alcançar o produto desejado.

Um revestimento por *dip-coating* (Figura 11(b)), consiste em mergulhar perpendicularmente o substrato na solução precursora e retirá-lo com uma velocidade constante, para ter o controle da espessura dos filmes e a homogeneidade destes [53,57]. A deposição dos filmes ocorre devido a evaporação do solvente, policondensação e a interação do material com o substrato, assim, a solução pode ser adequadamente depositada formando uma camada de filme fino. Na etapa de retirada do substrato, diversas são as forças atuando na formação do filme, como: tensão superficial, forças as relacionadas à viscosidade do sol e a gravitacional [57]. Desse

modo, a espessura de uma camada depositada está intimamente relacionada com as propriedades físico-químicas do sol, além da velocidade de retirada do substrato, a Equação 4, mostra a relação entre elas:

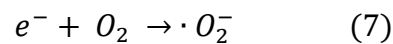
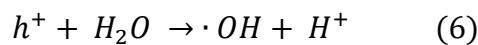
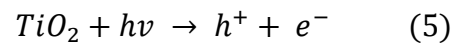
$$h = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (4)$$

onde h é a espessura da camada; η é a viscosidade da solução precursora; U é a velocidade de retirada do substrato; ρ é a densidade da solução precursora; g é a aceleração da gravidade e c_1 é uma constante de proporcionalidade [57]. A espessura do recobrimento formado num substrato pode ser controlada também por meio da deposição consecutiva de diversas camadas, envolvendo a realização sucessiva das etapas de imersão, retirada e evaporação, até que a espessura desejada seja atingida.

3.4 Nanomateriais de TiO₂, RGO e Nb₂O₅

3.4.1 Dióxido de titânio (TiO₂)

Vários materiais, tais como nitretos, óxidos de metais de transição, polímeros, nanopartículas incorporadas em matrizes poliméricas; metais orgânicos etc.; têm sido usados como revestimentos protetores em superfícies metálicas para prevenir a corrosão [49,50,61]. Dentre esses materiais, filmes finos de dióxido de titânio (TiO₂) têm sido amplamente utilizados, pois proporcionam maior resistência ao desgaste, dureza e alta resistência à corrosão [44,45,49,50]. O TiO₂ é um semicondutor que apresenta banda de energia proibida - *band-gap* (diferença de energia entre a banda de valência e banda de condução) entre 3,0 a 3,2 e.V, dependendo da estrutura cristalina: anatásio, bruquita e rutilo [50,51]. Quando esse tipo de material absorve fótons de energia compatível com seu *band-gap*, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, permitindo a formação de elétrons fotoexcitados (e⁻), além de buracos com potencial de redução (h⁺). Após o tempo de relaxação, há uma recombinação do par, com esses elétrons promovidos sendo retornados aos níveis de valência. Tanto o elétron foto excitado quanto os buracos produzidos podem se envolver em reações de oxirredução, levando à formação de espécies radicalares que apresentam elevado potencial de degradação de moléculas orgânicas. Os h⁺ formados na banda de valência têm a capacidade de produzir $\cdot OH$ por meio da oxidação de água adsorvida na superfície do semicondutor (Equação 6). Já os elétrons excitados para a banda de condução levam à formação de radicais como o $\cdot O_2^-$, devido à redução de moléculas de oxigênio presentes na atmosfera (Equação 7) [51,62,63].



Esses radicais altamente reativos gerados são capazes de degradar moléculas orgânicas, permitindo que o TiO₂ possa ser vislumbrado em demandas tecnológicas como na decomposição de poluentes orgânicos em efluentes, em superfícies autolimpantes, entre outras aplicações [51,62,63].

O TiO_2 tem sido amplamente utilizado em fotocatalise, devido à sua baixa toxicidade, fácil preparação, baixo custo, alta estabilidade e excelentes propriedades fotossensíveis [44,45]. Devido ao seu largo *band-gap*, o TiO_2 só obtém resposta à luz ultravioleta (4% da energia solar), assim, estratégias de dopagem metálica e não metálica, foram aplicadas para aprimorar a capacidade de absorção de luz visível do TiO_2 e inibir a taxa de recombinação de pares elétron-buraco [63-67]. LI e colaboradores (2017), investigaram o comportamento de TiO_2 dopado com nanopartículas (NPs) de prata (Ag). Os compósitos TiO_2/Ag apresentaram ampla absorção na região de luz visível além disso, a alta barreira *Schottky** entre TiO_2 e Ag pode suprimir a recombinação de pares elétron-buraco fotogerados, podendo melhorar o desempenho da proteção fotocatódica do TiO_2 sob iluminação de luz visível. Alguns trabalhos na literatura evidenciam a combinação de TiO_2 com materiais à base de óxido de grafeno (GO), titanatos, como o titanato de estrôncio (STO) [66,67], dentre outros, que mostram resultados satisfatórios na degradação de substâncias pelo aumento do tempo de recombinação de elétrons na estrutura durante a fotocatalise heterogênea.

Com o intuito de expandir as aplicações do semicondutor TiO_2 , também tem sido explorado as propriedades fotocatalíticas e de superhidrofilicidade sob irradiação por ultravioleta (UV). Isso faz com que esse material seja vislumbrado como componente de novos materiais com características autolimpantes, bactericidas, revestimentos, células fotovoltaicas, por exemplo [51].

3.4.2 Óxido de grafeno reduzido (RGO)

O grafeno é uma das variedades alotrópicas do carbono, assim como o diamante, a grafite, os nanotubos de carbono e os fulerenos. Este é uma folha de duas dimensões (material) de uma camada atômica espessa de átomos de carbono dispostos hexagonalmente densamente ligados, em uma estrutura semelhante a um favo de mel. Possui propriedades únicas como: alta condutividade elétrica, elevada área superficial excepcional condutividade térmica e excelente rigidez mecânica [68].

Análoga à estrutura do grafeno, o óxido de grafeno (GO), que é uma única camada de átomos de carbono que contém ligação C-C e C-O com a hibridização sp^2 e sp^3 , também possui propriedades interessantes como: resistência mecânica notável, condutividade, boa dispersão em

água e solventes orgânicos, entre outros [69]. No entanto, cada propriedade apresentada pelo GO é um reflexo da sua obtenção e/ou meio de oxidação, o que impactará na sua estrutura, hibridização, presença de grupos laterais, entre outras características intrínsecas [70].

O óxido de grafeno reduzido (RGO) é um dos derivados do grafeno, no qual é obtido através de tratamentos de redução térmica ou química do óxido de GO. O RGO é considerado um suporte ideal para semicondutores devido à sua estrutura bidimensional única, alta condutividade e mobilidade de elétrons, alta área superficial e excelente estabilidade química [44,45,61]. O RGO é atraente devido ao seu baixo custo, alto volume e capacidade de processamento em temperatura ambiente. Um dos métodos usados para gerar RGO é o método de deposição eletroforética (EPD) e por redução térmica, que é um método bem desenvolvido e econômico que tem sido aplicado com sucesso para a deposição de nanotubos de carbono para formar filmes condutores transparentes e fósforos para displays [32-34]. Estudos anteriores relataram que o RGO aumenta o desempenho do TiO_2 no processo de proteção fotocatódica, pois é capaz de aprimorar a eficiência de transferência de elétrons [44,45,71,72].

3.4.3 Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

O pentóxido de nióbio é um composto nióbio-oxigênio e a descoberta deste material e seus derivados se iniciou por volta de 1940 com Brauer. Este pesquisador alemão publicou o primeiro artigo propondo que o nióbio possui quatro estados de oxidação: Nb^0 , Nb^{2+} , Nb^{4+} e Nb^{5+} , sendo que os óxidos NbO e NbO_2 possuíam apenas uma fase cristalina, e o Nb_2O_5 apresentava dois polimorfos [73]. No entanto, ele descobriu que o Nb_2O_5 apresenta três fases cristalinas e nomeou os polimorfos T (tie f, do alemão, que significa baixo), M (mittel, médio) e H (hoch, alto), de acordo com a temperatura de tratamento térmico [73,74]. CHEN e SWALIN (1966) apresentaram um relatório científico sobre suas descobertas, discutindo a presença de defeitos na α - Nb_2O_5 (fase H) (alpha (α), descrita na literatura como a região com os não mais distintas fases estequiométricas), chamando a atenção para a natureza não estequiométrica do Nb_2O_5 . Eles propuseram que as vacâncias de oxigênio de carga simples ou dupla criam um semicondutor do tipo n com excesso de metal, aumentando a condutividade elétrica e diminuindo o *band-gap*, assim, foram desenvolvidos os primeiros estudos que relataram o uso de óxido de nióbio como catalisador ou suporte para partículas metálicas.

As propriedades eletrônicas do pentóxido de nióbio mostraram-se adequadas para o processo fotocatalítico, uma vez que absorve luz na região do UV e possui similaridade química com o TiO_2 [75-77]. YOSHIDA e Colaboradores (1990), apresentaram as propriedades do Nb_2O_5 para a foto-oxidação do propeno, atribuindo a boa atividade à baixa densidade de elétrons nos locais de oxigênio, como uma indicação de defeitos na estrutura [78]. O uso do pentóxido de nióbio como um semicondutor começou a se disseminar e suas modificações variam de Nb_2O_5 , Nb_2O_5 dopado, ou compostos, como $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Vários estudos foram relatados desde então, estudando diferentes formas para Nb_2O_5 e suas implicações em suas propriedades, como microesferas [79], nanotubos [80], nanofios [81], nanobastões [82] e nanoplacas [83].

Nos últimos anos, os óxidos à base de nióbio nanoestruturados surgiram como um dos materiais mais importantes para baterias, supercapacitores e tecnologias de células de combustível [84,85]. Foi demonstrado que o pentóxido de nióbio ortorrômbico (TT- Nb_2O_5) com estrutura em camadas exhibe comportamento pseudocapacitivo inerente com alta difusividade iônica, alta capacidade e boa estabilidade estrutural em baterias de íons monovalentes [86]. Devido à estabilidade química e resistência à corrosão, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um material favorável para a criação de dispositivos que podem armazenar energia sustentável com estabilidade de longo prazo [86-88]. Contudo, apesar de todos os esforços e da enorme produção científica empregando o pentóxido de nióbio, ainda há espaço para descobertas e estudos, principalmente com foco em mecanismos de transporte, dopagem metálica de Nb_2O_5 , compósitos, revestimentos, entre outros.

3.4.4 Filmes nanocompósitos de TiO_2/RGO e $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Revestimentos à base de dióxido de titânio são amplamente utilizados como revestimentos anticorrosivos e os tornam adequados para uso como camada de proteção fotocatódica em metal, uma vez que os elétrons liberados sob irradiação UV fornecem um mecanismo para prevenir a corrosão do metal. Este comportamento é semelhante aos sistemas de proteção catódica metálica, exceto que no caso da proteção fotocatódica, o TiO_2 não atua como ânodo de sacrifício e não se decompõe com o tempo. Muitos estudos recentes foram direcionados para melhorar o desempenho do TiO_2 sob luz visível [89], incluindo a dopagem do TiO_2 com vários elementos. Os aços inoxidáveis revestidos com GO têm muitas aplicações, por exemplo,

tem sido considerado como um material com potencial para substituir o grafite em placas bipolares de células de combustível [90]. Estudos demonstraram que as superfícies metálicas revestidas com GO apresentam excelente barreira contra a difusão de oxigênio [90]. LI e Colaboradores (2020) sintetizaram com sucesso o dióxido de titânio dopado com óxido de grafeno (TiO_2/GO). Os resultados revelaram que, em comparação com GO e TiO_2 em componentes únicos, a capacidade de dispersão de TiO_2/GO na matriz de resina epóxi foi obviamente melhorada e o estado da superfície voltou de hidrofílico para hidrofóbico. Os resultados dos testes eletroquímicos também indicaram que a capacidade anticorrosiva do revestimento é aprimorada [91]. Outros estudos também relatam um comportamento promissor de filmes de GO e TiO_2 , tendo aumento na resistência à corrosão [91-98].

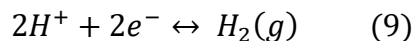
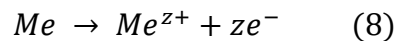
KUMAR e Colaboradores (2021), sintetizaram filmes de pentóxido de nióbio depositados em amostras de vidro e aço 304, e relataram que o revestimento de Nb_2O_5 sintetizado a 200°C apresenta menor densidade de corrente, potencial de corrosão e alta resistência à corrosão, o que é melhor em comparação com outros revestidos investigados e as amostras não revestidas, fornecendo as propriedades de proteção óptica e de material mais eficientes contra corrosão localizada [99]. Estudos utilizando a combinação sinérgica de TiO_2 e Nb_2O_5 foram apresentados na área biomédica, no qual investigaram os fenômenos simultâneos de desgaste e corrosão que afetam a superfície dos revestimentos de Nb_2O_5 , TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ em implantes, no qual, a amostra $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ apresentou um comportamento intermediário em que quanto ao desgaste não se degrada como o filme de TiO_2 porém sofre alguns processos de pite na superfície que não são tão severos como os apresentados pelo filme de Nb_2O_5 , tendo um balanceamento das propriedades [100]. Outros autores também apresentaram resultados positivos perante a combinação do TiO_2 e Nb_2O_5 como revestimentos anticorrosivos, fotocatalisadores, células solares e combustíveis, aplicações biomédicas, baterias, entre outros [99-107]; porém a quantidade de dopagem e técnica de deposição ainda é um desafio. Contudo, os filmes finos de TiO_2/RGO e $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ são uma proposta de combinação sinérgica para obtenção de revestimentos anticorrosivos, que atuem em proteção por barreira física e em proteção fotocatódica, e podendo também, proporcionar modificações significativas nas propriedades mecânicas, térmicas, químicas, tribológicas e triboquímicas, possibilitando que a superfície desempenhe funções distintas do substrato.

3.5 Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas baseiam-se, em geral, na medição da resposta de uma célula eletroquímica contendo uma fase condutora de íons, o eletrólito, mediante a aplicação de uma entrada elétrica através de eletrodos condutores de elétrons imersos no eletrólito, e assim, essas técnicas permitem a investigação dos fenômenos de passivação, anodização, proteção catódica e anódica e revestimento de proteção de sacrifício ou por barreira de substrato metálico, logo, a grande parte das formas típicas de corrosão podem ser analisadas [108-110], tendo uma análise do processo de corrosão através do acompanhamento do fluxo de elétrons, possibilitando o levantamento do estudo da cinética do processo corrosivo, no qual as técnicas convencionais trabalham somente as propensões termodinâmicas para o processo realizar-se espontaneamente, e mensura a perda de massa acumulada. Outra vantagem, é que as técnicas eletroquímicas possibilitam a avaliação das taxas de corrosão sem a remoção de corpos de prova do meio/ambiente de exposição ou alteração da amostra [111].

3.5.1 Potencial de circuito aberto – OCP

O potencial de corrosão é um potencial assumido pelo metal em relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também designada como medida de potencial em circuito aberto. Por exemplo, admitindo-se um processo de corrosão de um metal Me numa solução desaerada envolvendo basicamente a reação anódica de dissolução do metal (Equação 8) e a reação catódica de redução do hidrogênio (Equação 9), e a solução é de elevada condutividade:



Nessas condições, cada uma das reações acima será caracterizada pelo seu respectivo potencial de equilíbrio e as correspondentes curvas de polarização. Para que ocorra corrosão é essencial que o potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal, E_{Me} , seja menor do que o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio, E_H . A Figura 12 mostra os potenciais de equilíbrio e também a curva anódica do metal e a curva catódica do hidrogênio.

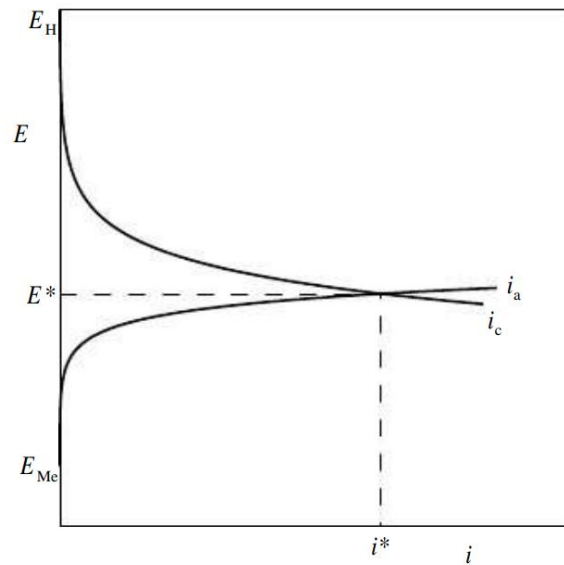


Figura 12 - Representação das curvas de polarização da corrosão de um metal Me em solução aquosa (Fonte: WOLYNEC, 2003).

Para que a reação de dissolução do metal ocorra é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos pois, do contrário, ela tenderá rapidamente ao equilíbrio. Por outro lado, para que a reação de redução de hidrogênio ocorra é necessário que ela receba elétrons. Assim, se esta reação utilizar os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal, ambas as reações terão prosseguimento, ou seja, ocorrerá simultaneamente corrosão do metal e evolução do hidrogênio. Assim, é necessário que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da reação anódica seja igual à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica. No entanto, isto somente é possível quando a densidade de corrente anódica i_a da dissolução do metal for igual à densidade de corrente catódica i_c da redução do hidrogênio, e o sistema terá que assumir um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio, o potencial E^* correspondente à intersecção da curva anódica do metal com a curva catódica do hidrogênio. Genericamente um potencial desse tipo é designado em eletroquímica como potencial misto, porém no caso particular de corrosão ele é designado como potencial de corrosão, ou potencial de circuito aberto.

Na Figura 13 o metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por eletrodo de trabalho (WE). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (RE) são conectadas diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância, e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão. Em muitas aplicações existe interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, pois por meio deste processo espontâneo pode-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização [111].

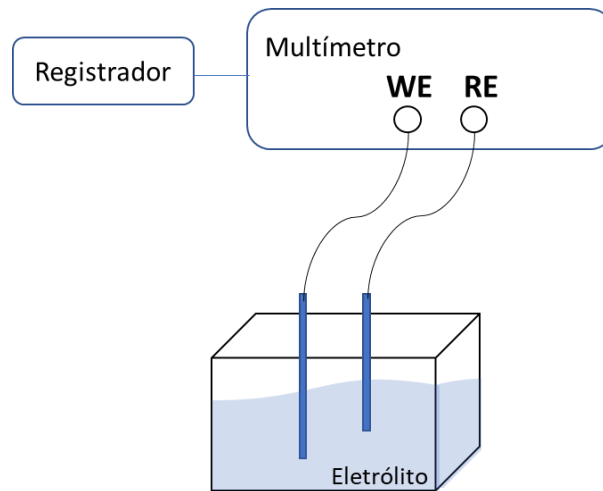


Figura 13- Representação de arranjo experimental para determinação do OCP
(Fonte: Próprio autor).

O potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos. Uma das mais antigas aplicações da medida do potencial de corrosão é na avaliação da eficiência da proteção catódica de estruturas enterradas, principalmente dos oleodutos. Após a implantação dessa proteção, efetua-se a medida do potencial tubo-solo, que nada mais é do que a medida do potencial de corrosão do tubo. Se, para tubulações de aço, esse potencial com relação ao eletrodo de cobre-sulfato de cobre for inferior a $-0,8$ V, a proteção é considerada satisfatória [38]. Isso significa que a tubulação de aço se encontra num potencial em que a corrosão é desprezível. Uma outra aplicação possível da medida do potencial de corrosão é na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão que promovem proteção anódica e na avaliação de revestimentos e tintas [38,109-111].

3.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A impedância eletroquímica é um método em que, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, se aplica uma perturbação através de corrente alternada em diferentes valores de frequência. [38-42] Este método é conhecido como método de impedância eletroquímica ou método de impedância AC, foi também proposto o nome de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se: a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; determinação da resistência de polarização e a capacitância da dupla camada [111,112].

Sabe-se que, em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (10)$$

sendo $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz) e ω é em radianos [112]. A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá de acordo a expressão:

$$I(t) = B \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (11)$$

onde ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase. A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma equação semelhante à lei de Ohm:

$$E(t) = ZI(t) \quad (12)$$

e Z é chamado de impedância.

Usando-se a identidade matemática:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\text{sen}\phi \quad (13)$$

onde j é o número complexo, ou seja, $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância utilizando a relação:

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad (14)$$

ou

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (15)$$

Nas quais $|Z|$, Z_r e Z_i representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária o número complexo Z . Facilmente se verifica que:

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 = \left(\frac{A}{B}\right)^2 \quad (16)$$

$$Z_r = |Z|\cos\phi \quad (17)$$

$$Z_i = |Z|\sen\phi \quad (18)$$

$$\phi = \arctg \frac{Z_i}{Z_r} \quad (19)$$

A representação dos dados EIE é por meio de espectros de impedância conhecidos como gráficos de Nyquist (Z_i vs. Z_r) que representam a impedância real plotada contra sua parte imaginária e é frequentemente usado os gráficos de Bode ($\log|Z|$ vs. $\log f$, ϕ vs. $\log f$) que é a representação gráfica de o módulo da impedância e seu ângulo de fase, em função da frequência [38,111,112]. No entanto, MANSFELD e MARCUS (2005) em seus relatórios sugerem que os gráficos de Bode são mais apropriados para representar os dados de impedância porque a maioria dos pontos são completamente exibidos em todo o domínio de frequência dos espectros. Desta forma, permitindo um diagnóstico rápido do comportamento devido à sensibilidade do ângulo de fase para pequenas mudanças em função da variação de frequência, e constantes de tempo. Enquanto, os diagramas de Nyquist não são recomendáveis, pois a maioria dos dados são agrupados em ambas as extremidades do espectro [113].

Um circuito equivalente pode ser utilizado para ajustar os dados na impedância, em que cada elemento do circuito corresponde a um dos processos eletroquímicos, químicos ou físicos. Experimentalmente, quando uma análise EIE é escolhida para estudar o comportamento de corrosão de uma peça metálica (eletrodo de trabalho WE) que é imersa em uma solução aquosa por um determinado período de tempo de exposição, cujo equilíbrio é perturbado por uma onda senoidal de baixa amplitude sinal em função da frequência na presença de um contra eletrodo polarizável (CE) e um eletrodo de referência (RE), é necessário considerar alguns parâmetros elétricos (isto é, constante dielétrica, permissividade, condutividade, resistividade e carga de capacidade) que permitirão interpretar e deduzir o comportamento da corrosão e seu mecanismo de ajuste de dados EIE para um circuito elétrico RC [111,112]. Esses circuitos RC são montados

com capacitores (C) e resistores (R) em paralelo ou em série. C_{dl} é usado para representar a transferência de carga elétrica na interface metal/eletrólito conhecida como capacitância de uma dupla camada (em farads), e que está presente em todos os sistemas aquosos corrosivos. R_{ct} é a resistência da transferência de carga do sistema, que é o valor da impedância em sua componente real e R_s é a resistência da solução. A combinação desses três elementos passivos fornece um circuito elétrico equivalente simples (EEC) [112]. A contribuição experimental de cada parâmetro mencionado acima é como a mostrada na Figura 14.

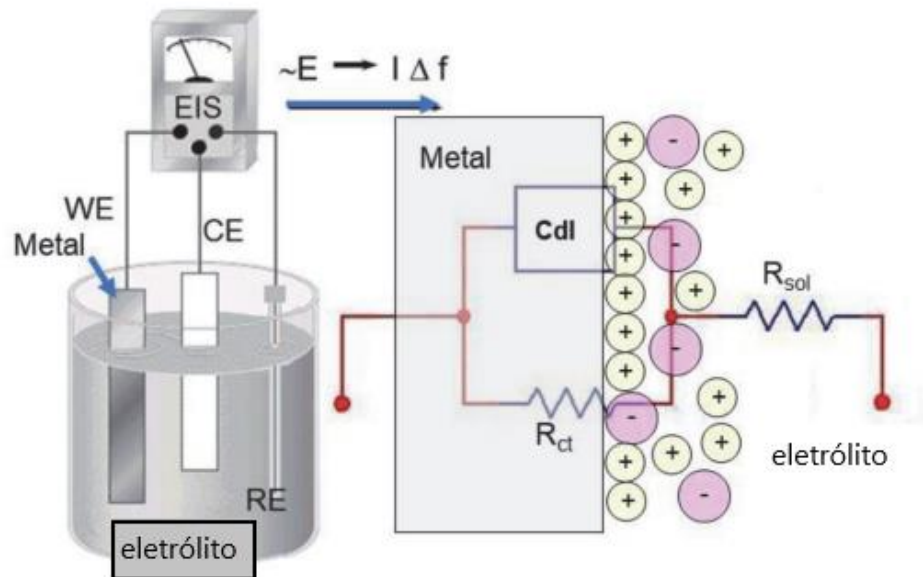


Figura 14 - Representação de uma célula de corrosão e seu circuito elétrico equivalente (CEE), WE é o eletrodo de trabalho, CE é o contra eletrodo e RE é o eletrodo de referência (Fonte: Adaptado de WOLYNEC, 2003).

Assim, para um processo de corrosão que pode ser representado pelo circuito equivalente da Figura 14, os valores experimentais de Z_r e Z_i , determinados pela técnica de impedância AC, deverão satisfazer a Equação 19.

3.5.3 *Extrapolação de Tafel*

O método de extrapolação de Tafel pode ser usado para determinar a taxa de corrosão de um metal quando a dissolução metálica está sob controle de ativação. A aplicação mais comum é para metais imersos em soluções ácidas desaeradas para as quais a reação anódica é Equação 8 e a reação catódica a Equação 9 [38,111]. A desaeração da solução restringe a reação catódica apenas à evolução do hidrogênio, em vez de incluir também a redução catódica do oxigênio. Além disso, em soluções ácidas desaeradas, as películas de óxido inicialmente presentes na superfície do metal são dissolvidas pela solução ácida a caminho da obtenção do potencial de circuito aberto em estado estacionário. Assim, a única reação anódica é a dissolução da superfície do metal nu [38], sendo assim, a extrapolação de Tafel é classificada como uma técnica destrutiva.

A Figura 15 mostra curvas experimentais de polarização anódica e catódica para ferro imerso em soluções de HCl de várias concentrações [38]. Essas curvas foram obtidas depois que um potencial de circuito aberto em estado estacionário foi obtido pela primeira vez. Se existir uma região Tafel bem definida, como na Figura 15, as regiões Tafel anódica e catódica podem ser extrapoladas de volta para sobretensão zero. A intersecção das vertentes anódica e catódica de Tafel dá o potencial de corrosão E_{corr} e a densidade de corrente de corrosão i_{corr} , conforme indicado na Figura 15.

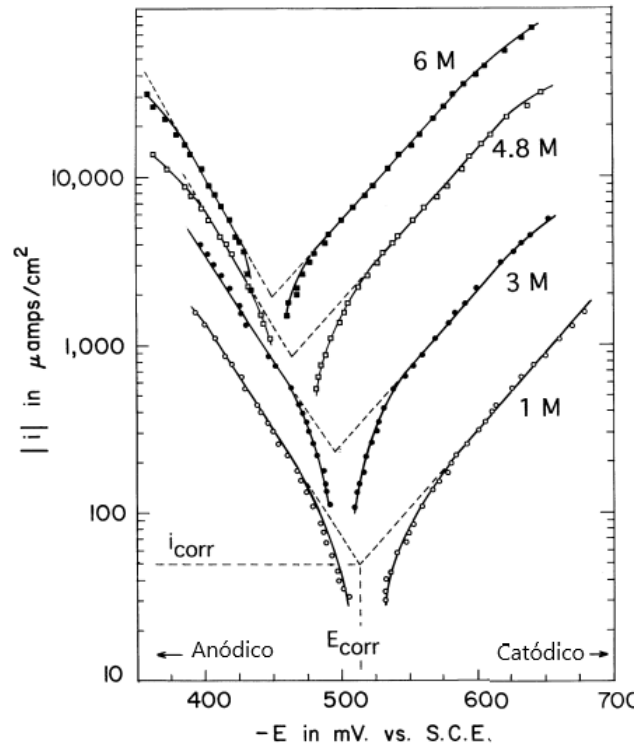


Figura 15- Curvas de polarização experimentais para ferro imerso em ácido clorídrico de várias concentrações (Adaptado de MCCAFFERTY, 2010)

O método de extrapolação Tafel é válido se as seguintes condições se aplicarem:

- i. Ambos os ramos anódico e catódico das curvas de polarização estão sob controle de ativação (A polarização de concentração pode ocorrer em direção ao final da cauda das regiões de Tafel, mas esta é um pequeno efeito. Por exemplo, para altas taxas de dissolução anódica, o acúmulo de cátions dissolvidos próximo a a superfície do eletrodo pode causar um efeito de concentração, que se manifesta como um leve desvio da região anódica de Tafel em altas sobretensões anódicas. A agitação da solução pode minimizar efeitos de polarização de concentração.) [38];
- ii. Existem regiões Tafel anódicas e catódicas bem definidas (mais de uma década de corrente) [38,111];
- iii. As reações anódicas e catódicas que ocorrem no potencial de corrosão são também as únicas reações que ocorrem durante a determinação das curvas de polarização. Isto é, mudanças no potencial do eletrodo não devem induzir reações eletroquímicas em

direção catódica [38]. (Isso também significa que os filmes de produtos de corrosão não são formados em potenciais anódicos.);

- iv. A corrosão é de natureza geral (isto é, uniforme) e não ocorre corrosão localizada. (Por exemplo, um ataque preferencial rigoroso do metal ao longo dos contornos de grão pode fazer com que os grãos individuais do metal se desalojem da superfície do metal. Esses grãos desalojados continuariam a produzir íons metálicos dissolvidos em solução, mas são desconectados do circuito eletroquímico para não contribuir para a taxa de corrosão medida pelo método de Tafel. Esse fenômeno é chamado de “efeito de pedaços” [114].

A taxa de corrosão também pode ser determinada por extrapolação de Tafel tanto do catódico quanto da curva de polarização anódica sozinha. Se apenas uma curva de polarização for usada, geralmente é a curva catódica que geralmente produz uma região de Tafel mais longa e melhor definida. A polarização anódica pode às vezes produzir efeitos de concentração, rugosidade da superfície o que pode levar a desvios do comportamento Tafel [38], assim, o uso de ambas as regiões de Tafel anódica e catódica são preferidas para uma análise mais assertiva.

3.6. Técnicas de caracterização de filmes finos

3.6.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX é baseada na interferência construtiva de raios X monocromáticos em uma amostra. Os raios X são gerados usando um tubo de raios catódicos, filtrados para construir a radiação monocromática, colimados para concentrar a radiação e direcionados para o espécime [115]. A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva (e um raio difratado) quando as condições satisfazem a lei de Bragg [115], Equação 20 a seguir:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (20)$$

Na equação da lei de Bragg, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda característico dos feixes de raios-X que incidem sobre a amostra cristalizada, d é o espaçamento interplanar entre as fileiras de átomos e θ é o ângulo dos feixes de raios-X. Esta lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética com o ângulo de difração e o espaçamento da rede em uma amostra cristalina [115]. Esse padrão de difração pode ser pensado como uma impressão digital química. Portanto, a identificação química pode ser realizada comparando esse padrão de difração com um banco de dados de padrões conhecidos. Por meio de uma análise cuidadosa das posições de pico, a determinação estrutural de amostras desconhecidas pode ser alcançada, sendo DRX uma técnica indispensável para a caracterização de materiais, e é utilizada principalmente para:

- Identificação de material cristalino;
- Identificação de várias formas polimórficas;
- Distinguir entre material amorfo e cristalino;
- Quantificação da porcentagem de cristalinidade das amostras;
- Determinação de espaçamento interplanar e tamanho de cristalito, entre outras informações;

3.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), os sinais detectados são aqueles relacionados a elétrons que atravessam e interagem com a amostra. Os elétrons são partículas carregadas e, portanto, ao contrário dos raios X ou nêutrons, podem ser acelerados e focados com precisão por campos eletromagnéticos. A incidência desse feixe de elétrons sobre uma amostra, leva a geração de vários tipos de sinais, e é possível obter informações sobre a estrutura, composição química, entre outras. Em MET os sinais detectados são aqueles relacionados a elétrons que atravessam e interagem com a amostra, e os contrastes nas imagens formadas estão relacionados com a espessura da amostra, o número atômico dos átomos presentes, fenômenos de difração, entre outras origens. Desse modo, permite que sejam observados detalhes morfológicos da microestrutura da amostra, além de sua estrutura cristalina, análise de defeitos e de interfaces em sólidos. Os elétrons também interagem fortemente com a matéria e a difração de elétrons pode ser realizada em materiais de dimensões nanométricas. Para tensões de aceleração de 100-1000 kV, o comprimento de onda do elétron varia de 0,004 a 0,001 nm, ordens de magnitude menores que os espaçamentos atômicos nos materiais [115,116].

Esta microscopia também pode ser acoplada a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), que permite a realização de análise elementar de elementos leves, sendo útil na identificação de elementos de baixo número atômico, bem como no mapeamento das distribuições desses elementos em nível nanométrico, na análise composicional associada com transições eletrônicas discretas e ionizações, entre outros [115]. Contudo, a MET com seus vários modos de imagem e habilidades analíticas, é uma ferramenta indispensável para a caracterização química e estrutural em nanoescala de todos os tipos de materiais.

3.6.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM, do inglês atomic force microscopy) é uma das técnicas de microscopia de varredura por sonda, em que as imagens são geradas por meio de medidas das forças de atração ou de repulsão entre a superfície da amostra e a sonda que a varre. A sonda utilizada consiste em uma sonda disposta na ponta de uma haste que, por ter baixa constante de mola, é muito sensível e pode sofrer facilmente deflexões por meio da ação de

forças de ordem de grandeza muito baixa. Essas deflexões são baseadas nas forças de van der Waals entre as nanopartículas e a ponta no microscópio AFM, e essa interação/deflexão é detectada por meio de um sistema óptico, em que um feixe a laser incide sobre a haste e é refletido para um fotodetector. Esse, por fim, transmite os dados de deflexão para um computador que os converte em imagem. Assim, é possível detectar e medir, com muita sensibilidade, a deflexão referente às interações entre a agulha e a amostra analisada. O AFM é ideal para caracterizar nanopartículas e nanomateriais, no qual oferece informações qualitativas e quantitativas sobre propriedades físicas, incluindo tamanho, morfologia, textura da superfície e rugosidade; e informações estatísticas, incluindo tamanho, área de superfície e distribuições de volume, também podem ser determinadas [117].

O AFM oferece alta resolução e visualização em imagens 3D do movimento da ponta com alta resolução. O ambiente de vibração do instrumento limita a resolução na vertical, enquanto a resolução na horizontal é limitada pelo diâmetro da ponta utilizada para escaneamento. Normalmente, os instrumentos AFM têm resoluções verticais de menos de 0,1 nm e resoluções X-Y de cerca de 1 nm. Além disso, o AFM pode caracterizar nanomateriais em vários meios, incluindo ar ambiente, ambientes controlados e até dispersões líquidas [117]. Desse modo, tem se mostrado de extrema importância nas áreas de ciência dos materiais e de superfícies, pois permite o estudo morfológico, topográfico e textural da superfície de amostras das mais diversas naturezas.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: isopropóxido de titânio IV (Aldrich), isopropanol (Merck), ácido acético (CRQ), acetilacetona (Merck), ácido clorídrico (Neon) 37% PA, etanol absoluto (Merck), ácido sulfúrico (Synth) 98% PA, ácido fosfórico (Synth) 85% PA, grafite (Asbury Carbon), permanganato de potássio (Êxodo Científica), peróxido de hidrogênio (Dinâmica) 50% vol, oxalato niobato de amônio hidratado (CBMM), água destilada.

4.2 Síntese de óxido de grafeno (GO)

O material foi sintetizado através de uma rota química ácida, de acordo o método Hummers modificado [98], utilizando o grafite expandido da Asbury Carbon. Primeiramente, 20 mL da solução precursora para obtenção do óxido de grafeno foi preparada com pó de grafite expandido, ácido sulfúrico (H_2SO_4 (aq.)) e solução de ácido fosfórico (H_3PO_4 (aq.)), na proporção volume de (9:1). A mistura foi tratada a $100^\circ C$ por 2 horas, sob agitação magnética. Posteriormente, o permanganato de potássio ($KMnO_4(s)$) foi adicionado à mistura, proporção de (1:5). A mistura foi novamente aquecida sob agitação a $50^\circ C$ por 1 hora. Em seguida, foram adicionados 50 mL de água destilada. A mistura foi sonicada durante 2 horas. Em seguida, 20 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 (aq.)) foram adicionados a esta dispersão. A solução foi então centrifugada por 5 minutos a 3500 rpm, o sobrenadante foi removido sequencialmente e adicionado um volume de ácido clorídrico (HCl 10% v/v) igual ao da água destilada utilizada na última etapa. Por fim, a solução foi lavada com água destilada até a neutralização (pH~6), e o pó finalmente obtido pela liofilização.

4.3 Síntese de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

Várias sínteses de nanopartículas de pentóxido de nióbio já foram mapeadas e relatadas na literatura anteriormente, e cada síntese leva a um material com características intrínsecas distintas, como tamanho de partícula, área superficial específica, porosidade, fase cristalina, presença de

defeitos, entre outros [99-100]. Neste trabalho, o método empregado para obtenção das nanopartículas de Nb_2O_5 é o método hidrotérmico [101-103], devido às principais vantagens como: obtenção de estruturas porosas com grandes áreas superficiais e reação em baixas temperaturas [101].

A síntese foi realizada utilizando uma autoclave de aço inoxidável contendo um copo de Teflon sob agitação magnética contínua. 3 g de ANO – oxalato niobato de amônio hidratado ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM, Brasil); foram dispersos em 30 mL de água destilada e uma adição posterior de peróxido de hidrogênio 50% em vol. (1:10 Nb: H_2O_2 razão molar). A suspensão foi colocada na célula hidrotérmica e a temperatura ajustada para 150 °C e mantida por 4 h. O material obtido foi lavado com água destilada até pH = 7, filtrado e seco a 80 °C por 12 h. Em seguida, o pó obtido foi calcinado a 700 °C para obtenção de Nb_2O_5 com estrutura cristalina e fase TT [104].

4.4 Preparo de sistemas sol-gel de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Para a síntese dos filmes finos de TiO_2 , preparou-se uma solução sol-gel precursora, em um ambiente que apresentava umidade relativa do ar abaixo de 40% e temperatura de 25 °C. Essa solução, baseada em isopropóxido de titânio IV e isopropanol, foi obtida conforme descrito no trabalho de VIANA e Colaboradores (2006). Posteriormente, para o preparo dos filmes contendo o GO, este foi disperso em isopropanol por sonicação de 1 hora a uma potência de 250 W e a suspensão foi adicionada gradualmente ao sol-gel de TiO_2 , formando o sol-gel TiO_2/GO , em uma proporção 4% m/m GO/ TiO_2 .

Para os filmes com a presença de Nb_2O_5 , dispersou-se o Nb_2O_5 em isopropanol e submetido a sonicação por 1 hora, e posteriormente adicionou-se esta solução gradualmente às suspensões de TiO_2/GO na mesma proporção %m/m anteriormente utilizada, formando-se o sol-gel de $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

4.5 Preparo dos substratos de aço AISI 304

Primeiramente, cortou-se a chapa de aço inoxidável 304 em máquina de corte do tipo guilhotina, obtendo amostras de placas de aço AISI 304 de dimensões 50mm x 50mm x 3mm, vide Figura 16(a). Estas amostras foram submetidas a um processo de lixagem utilizando uma sequência de lixas de SiC de 50 a 2000 mesh, com o objetivo de uniformizar a superfície das amostras antes do processo de deposição, obtendo-se um aspecto espelhado, Figura 16(b). Posteriormente, as amostras foram lavadas com sabão alcalino e enxaguadas em ampla quantidade de água deionizada, e limpas através de um banho de ultrassom em acetona e etanol, respectivamente, por 20 minutos à 250 W. Posteriormente foram secas com um jato de ar e embaladas em papel e plástico filme, para evitar contato com oxigênio. As amostras de AISI 304 foram armazenadas em dessecador até o processo de recobrimento.

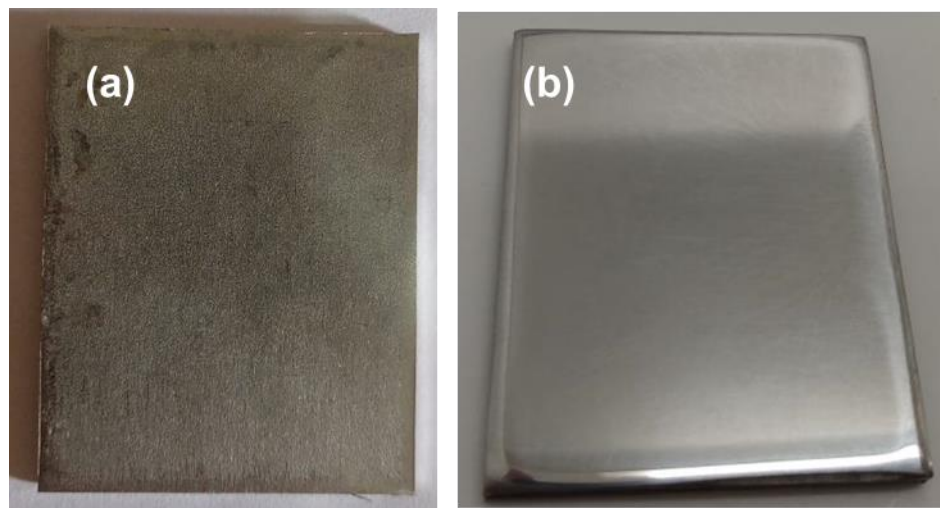


Figura 16 - Amostra de aço 304 (a) antes e (b) pós processo de lixagem. (Fonte: próprio autor)

4.6 Deposição dos filmes finos

Para o revestimento das amostras de aço 304 pelo processo *dip-coating*, foi utilizado um equipamento que permite que os substratos fossem presos ao braço do aparelho, controlando assim a velocidade e o tempo de imersão. A imagem esquemática do equipamento de imersão segue a seguir, Figura 17:

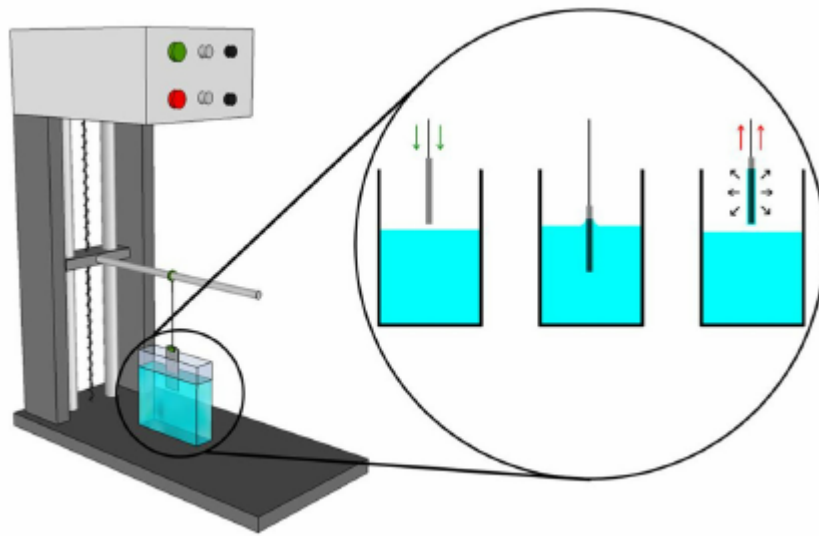


Figura 17 - Representação esquemática do *dip-coater*. (Fonte: próprio autor)

De forma a se aperfeiçoar a qualidade dos revestimentos, foi realizado um estudo prévio e buscou-se o melhor valor de velocidade de retirada do substrato da solução que foi de 1,4 mm/s, que forneceu revestimentos sem micro trincas e menor quantidade de defeitos de borda.

Após a imersão e formação de cada camada, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento à temperatura de 50°C em estufa por 20 minutos. Posteriormente, calcinou-se as amostras através de um tratamento térmico durante 30 minutos na temperatura 400°C, utilizando taxas de aquecimento e resfriamento lentos 2°C.min⁻¹.

No mais, as amostras foram calcinadas a 400°C por 2 horas para obter os filmes compostos de TiO₂/RGO e TiO₂/RGO/Nb₂O₅. A redução de GO ocorrerá termicamente durante a calcinação, sem o uso de compostos redutores tóxicos como hidrazina, boro-hidreto de sódio, entre outros [54]. A seguir na Figura 18, consta o conjunto das amostras de aço 304 revestidas pelos filmes finos.

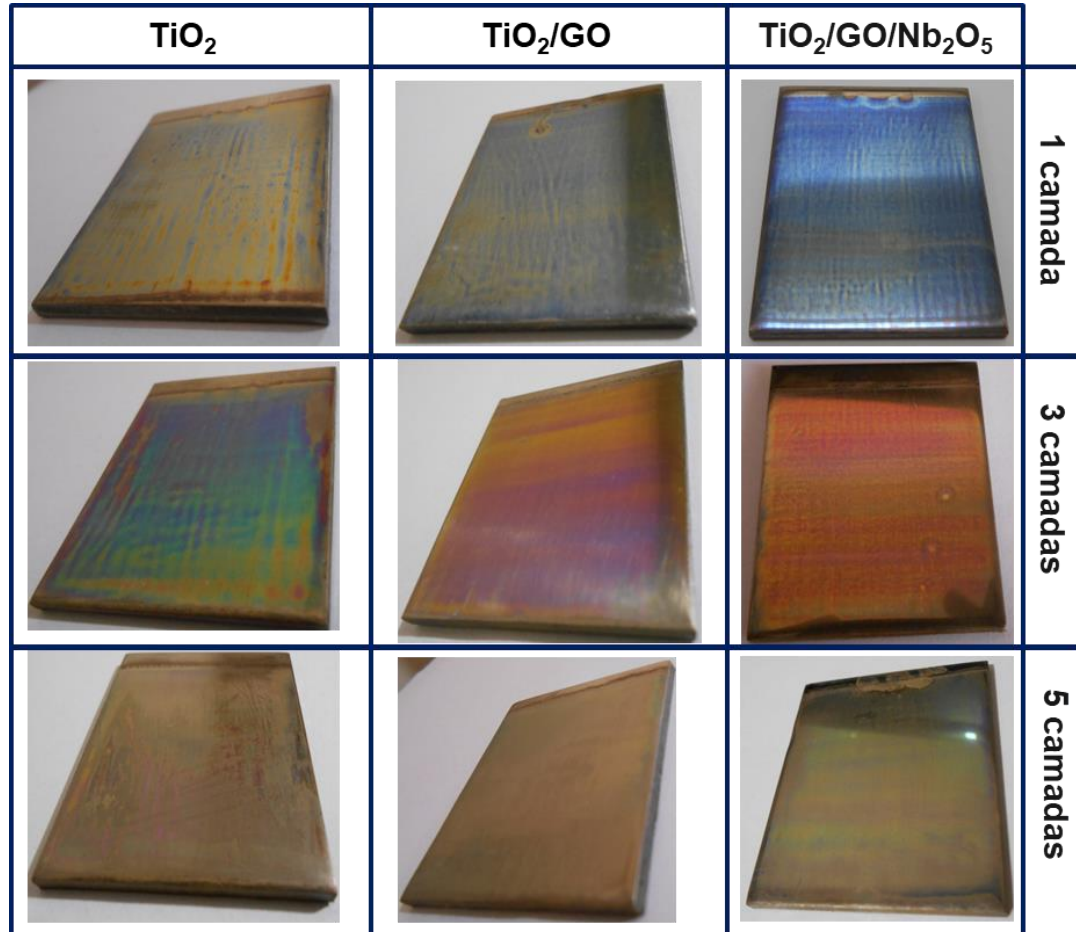


Figura 18 - Conjunto de imagens das amostras de aço revestidas após o processo de deposição dos filmes finos de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (fonte: próprio autor)

4.7 Caracterização dos filmes finos

Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas por meio do equipamento XRD-7000 X-Ray Diffractometer, da Shimadzu. Para essas medidas, utilizou-se tubo de $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas por meio do equipamento FEI TECNAI G2, operando sob vácuo com feixe de elétrons de 200 kV, utilizando filamento de tungstênio. Cada um dos filmes analisados teve sua superfície raspada com uma lâmina de corte e, sobre essa região raspada, foi adicionada uma gota de isopropanol. Em seguida,

uma grade de cobre/carbono (poros de 200 mesh) foi depositada sobre essa região e só retirada para a análise após a completa secagem do solvente.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram adquiridas utilizando um equipamento MFP-3D, da Asylum Research. Para essas análises, utilizou-se sondas 34 de silício (modelo AC160TS-R3, da Olympus), com constante de mola de 26 N.m^{-1} e frequência de ressonância de 300 kHz, operando em modo oscilatório com contato intermitente. Para determinação dos valores de rugosidade, utilizou-se o método root mean square (RMS), por meio do software do próprio equipamento.

Para verificar os grupos funcionais presentes das amostras de GO e Nb_2O_5 e a obtenção destes, foram feitas análises por FTIR utilizando-se o equipamento Perkin Elmer FTIR RX I e foi utilizado o modo reflectância total atenuada (ATR-diamante). Como o acessório de ATR dispensa o preparo de amostras, as análises foram feitas com o material em pó.

A amostra de GO foi submetida a uma programação controlada de temperatura para verificação da variação da massa das amostras em função da temperatura. Utilizou-se o equipamento TGQ5000 da TA Instruments, a taxa de aquecimento foi de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético. Os materiais foram aquecidos até $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.8 Ensaio eletroquímicos

Para os testes eletroquímicos e análise do desempenho fotocatódico dos revestimentos sintetizados, as seguintes técnicas foram realizadas: espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), potencial de circuito aberto (OCP) e curvas de polarização potenciodinâmica utilizando extrapolação de Tafel; no escuro e na incidência de luz visível, utilizando lâmpada LED à potência de 100W. A amostra foi separada em 6 quadrantes, tendo uma área de contato de $4,91 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, de acordo com o bocal da amostra, vide a Figura 19, do lado esquerdo foram realizados todos os testes no escuro e do lado direito todos os testes sobre luz visível, e dividiu-se de forma horizontal em região 1(R1), 2(R2) e 3(R3); a fim de obter réplicas que representem a superfície da amostra.

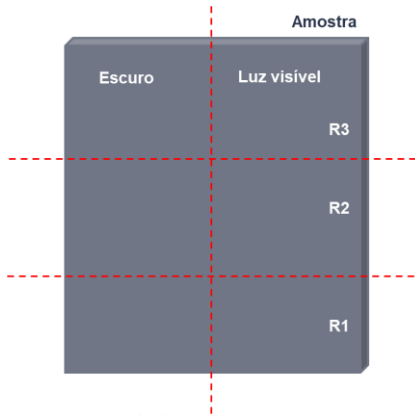


Figura 19 - Representação da divisão da amostra para realização de triplicata em ambiente escuro e em ambiente com incidência de luz visível (fonte: próprio autor)

A realização dos testes eletroquímicos ocorreu através da utilização do potenciostato PalmSens4, com uma célula de três eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo saturado de calomelano (SCE, do inglês saturated calomel electrode) e o contra eletrodo, constituído de um fio de platina enrolado sobre si mesmo a fim de maximizar a área superficial. O meio eletrolítico utilizado foi uma solução salina de 3,5% m/v NaCl o, e o eletrodo de trabalho foi a chapa de aço inoxidável AISI 304, com uma área de contato igual a 0,049 m².

A Figura 20(a) exhibe o ambiente de teste, utilizando uma câmara e Figura 20(b) internamente, contendo a lâmpada de LED e a célula eletroquímica. Já a Figura 21, é a célula eletroquímica utilizando o contra eletrodo de platina, o eletrodo saturado de calomelano (SCE) e o eletrodo de Trabalho.

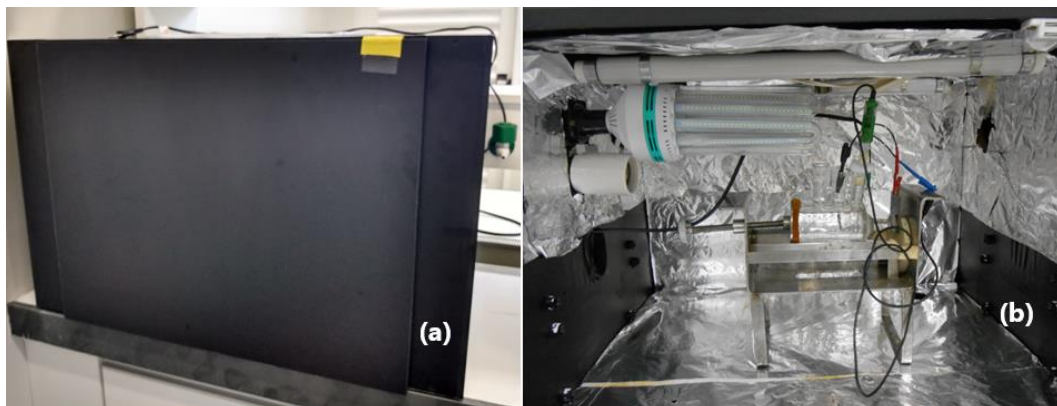


Figura 20 - (a) Câmara utilizada para os testes eletroquímicos e (b) ambiente interno da câmara com a célula eletroquímica e lâmpada de LED. (Fonte: próprio autor)

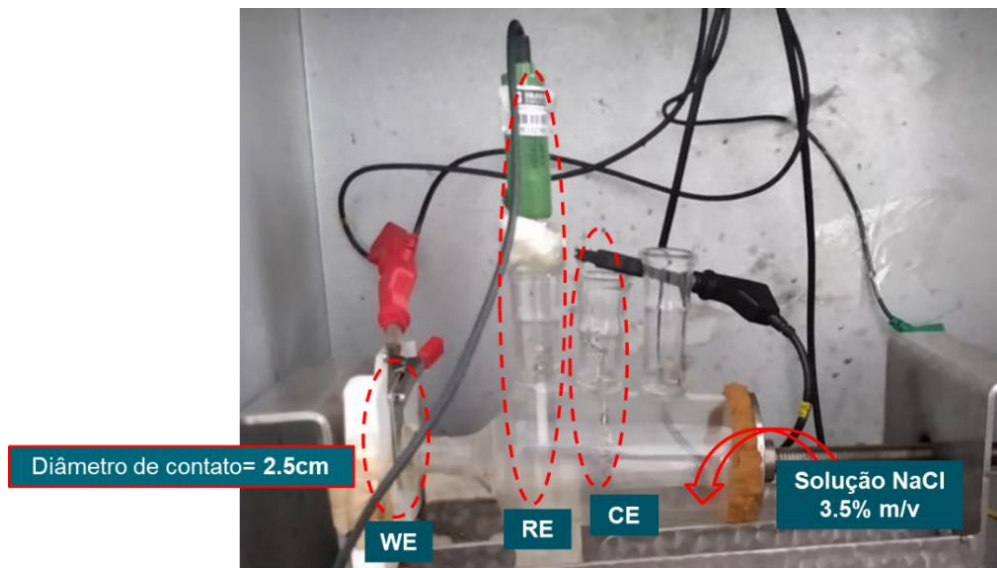


Figura 21 - Célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra eletrodo (CE), todos em contato com o eletrólito.
(Fonte: próprio autor)

Este esquema de montagem foi utilizado para todos os ensaios eletroquímicos, que foram realizados com no mínimo três réplicas, para obter maior significância e avaliar a consistência dos dados.

Para a obtenção do potencial de circuito aberto, OCP, a célula eletroquímica foi montada e conectada eletricamente ao potenciostato. O tempo estipulado para este ensaio foi de aproximadamente 7200 segundos. O valor de OCP após a estabilização corresponde ao potencial de corrosão, com isso, foram encontrados os potenciais de corrosão (E_{corr}).

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) ocorreram na faixa de frequências de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz, utilizando uma perturbação senoidal de 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto. Após os aços serem submetidos à análise por espectroscopia de impedância eletroquímica, foi realizada a análise de Tafel, com polarização de ± 300 mV em relação ao potencial de corrosão, e taxa de varredura de potencial de 1 mV/s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização de GO, Nb₂O₅ e filmes finos

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os materiais sintetizados e os revestimentos de filmes finos preparados foram primeiramente caracterizados por DRX. Essa técnica permite que sejam identificadas e determinadas as fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados e filmes finos obtidos, além de observar possíveis alterações estruturais decorrentes da calcinação. Os difratogramas de raios X do grafite, GO, Nb₂O₅ e filmes finos de TiO₂, TiO₂/GO e TiO₂/GO/Nb₂O₅ estão apresentados nas Figuras 22-24.

A Figura 22, apresenta os difratogramas de raios X do grafite e GO, no qual se observa um pico dominante em $2\theta = 26,87^\circ$ na curva do grafite, onde está relacionado a estrutura deste material, e picos em $2\theta = 10,17^\circ$ e $2\theta = 25,65^\circ$ na curva do GO; onde o primeiro pico indica a distância entre as camadas de grafeno e o segundo pico de difração está relacionado com a estrutura grafítica restante não oxidada [126]. A equação de Bragg (Equação 20) foi aplicada para avaliar a distância entre as camadas de grafeno, apresentando um espaçamento de 0,83 nm .

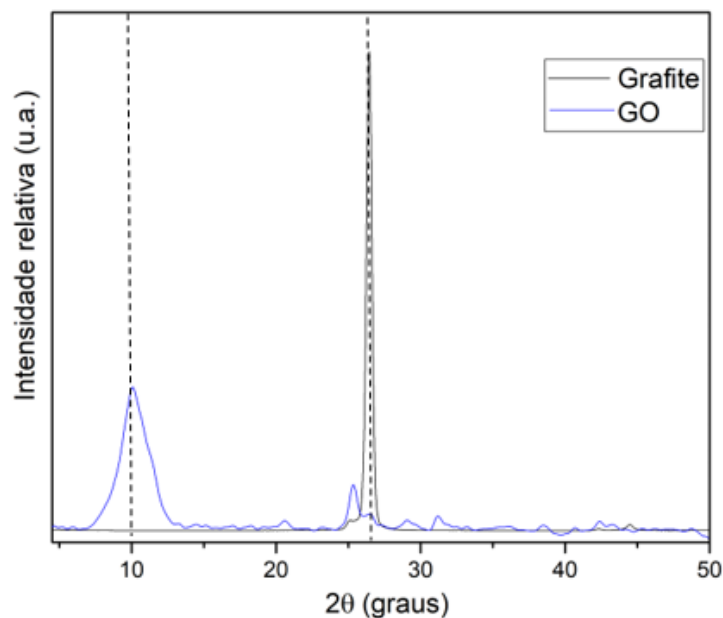


Figura 22 - Difratograma de raios X da amostra de óxido de grafeno (GO).

O difratograma de raios X para Nb_2O_5 está apresentado na Figura 23 abaixo, onde foi possível identificar o pentóxido de nióbio na fase ortorrômbica e também corroborar com os resultados obtidos por FTIR (Apêndice Figura A3). Os resultados obtidos foram similares aos resultados encontrados por GOMES e Colaboradores (2021), onde foi possível observar os picos característicos referente aos planos (0 0 1) ($2\theta = 22,65^\circ$; $d = 0,393 \text{ nm}$) e (1 0 0) ($2\theta = 28,95^\circ$; $d=0,384 \text{ nm}$) dados cristalográficos de ICSD #1840. As reflexões coincidem com as da fase ortorrômbica (TT- Nb_2O_5) de pentóxido de nióbio, que consiste em NbO_6 octaedro e NbO_7 bipirâmides pentagonais -canto ou -borda, esta compartilhada no plano a-b e canto compartilhado na direção c. Vale ressaltar que as reflexões também coincidem com as da fase TT- Nb_2O_5 relatada em literatura, que podem conter diversos tipos de defeitos (vacâncias de átomos ou átomos extras, como Cl), e tem sido apresentando que ter estrutura pseudo-hexagonal ou monoclínica, mas muitas vezes é considerado como uma estrutura ortorrômbica menos cristalina [124].

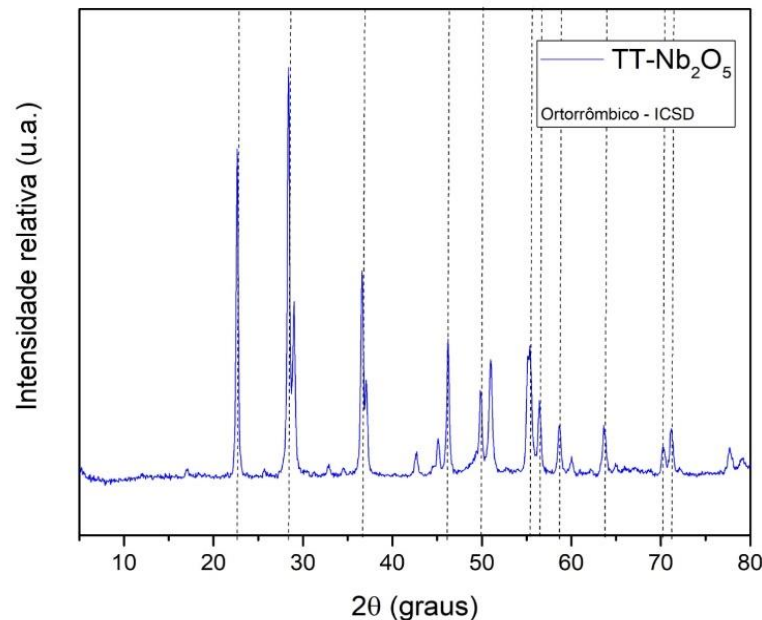


Figura 23 - Difratograma de raios X da amostra de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

Na Figura 24, está um conjunto de difratogramas de raios X referente ao aço e aos revestimentos analisados de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Foi possível indexar os planos referente a fase austenita do aço, vide Figura 24 (a), no qual o plano (1 1 1) é a fase $\gamma\text{-Fe}$

(Austenita) do aço inoxidável 304 e os picos de difração referente aos planos (2 0 0) e (2 2 0) evidenciam que há presença da fase martensita (α -Fe) também [22,24,27,28]. Já os revestimentos estão apresentados na Figura 24(b-d), no qual foi possível indexar os planos referente ao TiO_2 na fase anatásio em todos os revestimentos de acordo com o PDF N° 4-577, porém não foi possível identificar picos de difração referentes ao GO e Nb_2O_5 , isso pode ser devido a sensibilidade do equipamento e a quantidade (em % =massa de material/massa de TiO_2) adicionada de GO e Nb_2O_5 . Porém, no difratograma de raios X apresentado na Figura 24(d), na região destacada em vermelho, em $2\theta=30^\circ$, há um sùtil pico no qual pode se relacionado ao plano (1 0 0) do Nb_2O_5 (vide Figura 23), mas não é possível afirmar tal hipótese, sendo necessário a análise em maiores concentrações de GO e Nb_2O_5 .

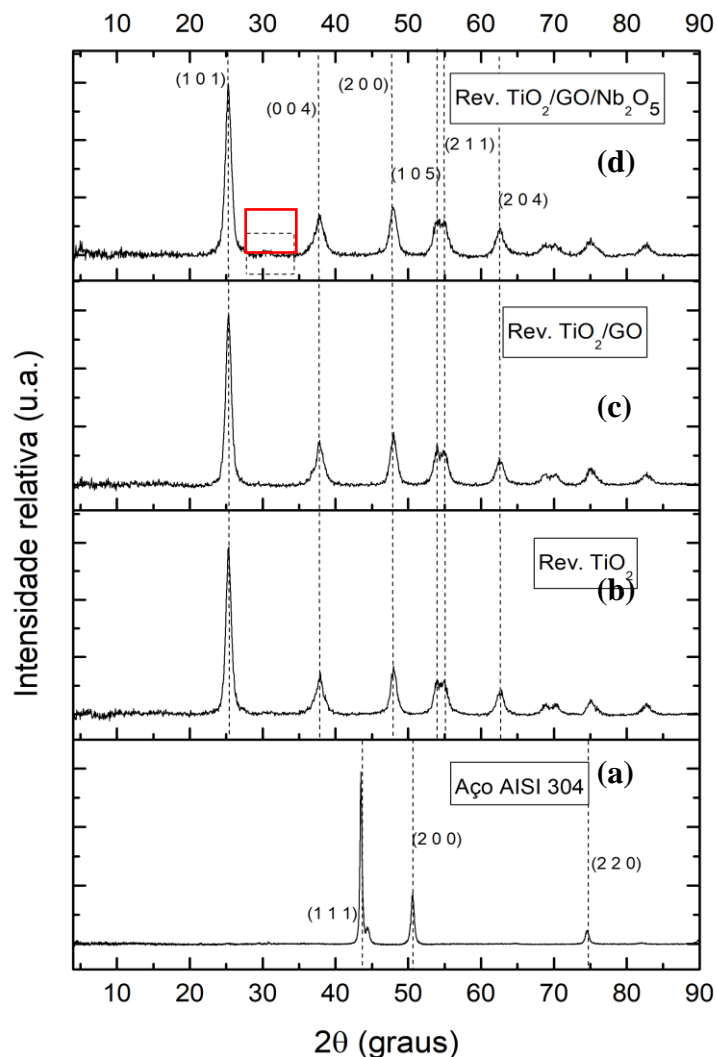


Figura 24 – Conjunto de difratogramas de raios X para o substrato de (a) aço AISI 304 e os revestimentos de (b) TiO_2 , (c) TiO_2/GO e (d) $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) Figura 25(a), evidenciou a presença de poucas folhas de GO presentes em uma estrutura micrométrica contendo algumas dobras. O resultado do MET corrobora o número de folhas encontrado pela técnica DRX. A estrutura cristalográfica das folhas de óxido de grafeno foi caracterizada pela técnica SAED (Fig. 25(b)). A maioria das folhas exibiu um único conjunto de difração hexagonal (o padrão de 6 dobras é consistente com uma rede hexagonal) e manchas relativamente bem definidas associadas ao grafite empilhado AB Bernal [127]. Além disso, o pequeno alongamento observado para as manchas indica que os domínios possuem poucas falhas rotacionais de empilhamento. Em particular, o padrão SAED mostrado aqui além de evidenciar a estrutura cristalina, também evidenciou que há poucas falhas de empilhamento rotacional entre as camadas GO presentes.

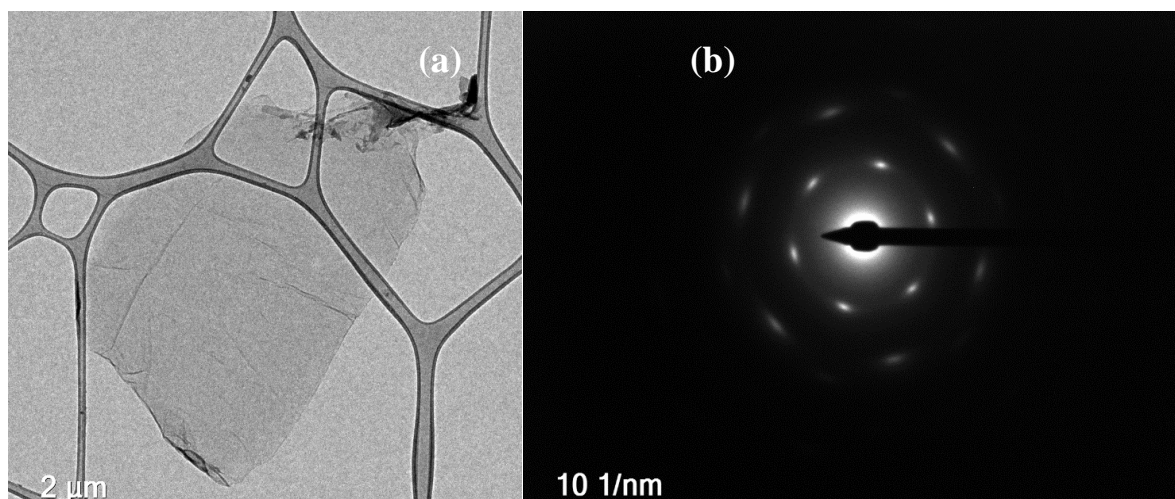


Figura 25 - (a) Micrografia de MET para a amostra de GO e seu respectivo (b) padrão de difração de elétrons.

De acordo com Figura 26, a reação solvotérmica para obtenção de Nb_2O_5 produziu nanopartículas em uma rede interligada (Figura 26(a)) formada por partículas de (60 ± 16) nm, que tendem a formar pequenos aglomerados (Figura 26(b-c)). Franjas da rede bem definidas são vistas na imagem de HRTEM (Figura 26(d)), refletindo a cristalização e um espaçamento interplanar d de 0,296 nm, correspondente ao plano (1 0 1) TT- Nb_2O_5 [74, 124]. A difração de elétrons e mapeamento elemental por EDS, estão apresentados na Figura 26(e-f) respectivamente, onde foi possível observar um padrão de difração de elétrons anelar, com planos de difração

indexados em (0 0 1), (1 0 0) e (1 0 1), e estes planos de rede são característicos da fase ortorrômbica do Nb_2O_5 [124], e através do EDS foi possível detectar os principais elementos como o nióbio (Nb) e oxigênio (O), corroborando com os resultados.

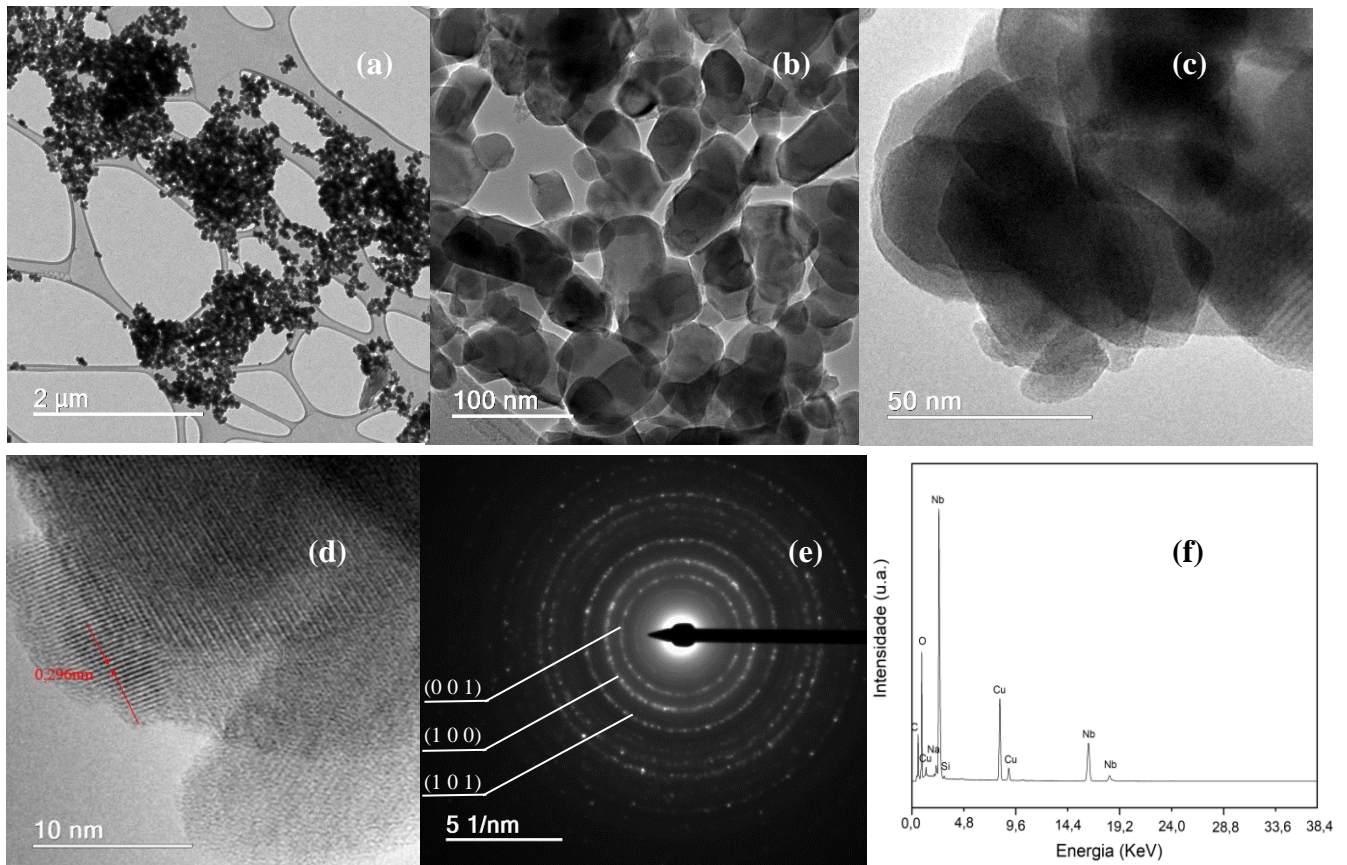


Figura 26 - (a-b) Micrografias de MET e (c-d) HRTEM para a amostra de Nb_2O_5 e seu respectivo (e) padrão de difração de elétrons e (f) análise composicional por EDS.

A partir da Figura 27 (a-b), é possível observar as nanopartículas do revestimento de TiO_2 e uma distância entre os planos cristalográficos de 0,279 nm. Essa distância corresponde ao plano (004) indexado no difratograma de raios X para o TiO_2 na fase cristalina anatásio (PDF N° 4-577). No espectro EDS exibido na Figura 27(c), notam-se sinais referentes aos elementos de liga do aço AISI 304 como, ferro (Fe) e cromo (Cr), e confirma a presença de titânio (Ti) e oxigênio (O) que são provenientes do revestimento, sendo que o oxigênio pode ser proveniente tanto do revestimento quando da camada passiva do aço AISI 304. O padrão de difração de elétrons

adquirido (Figura 27(d)) confirma que a amostra possui cristalinidade, porém os pontos de difração são difusos, que indica que há uma certa parte do material que se encontra amorfa e/ou formado por nanocristalinos com dimensões muito pequenas [125].

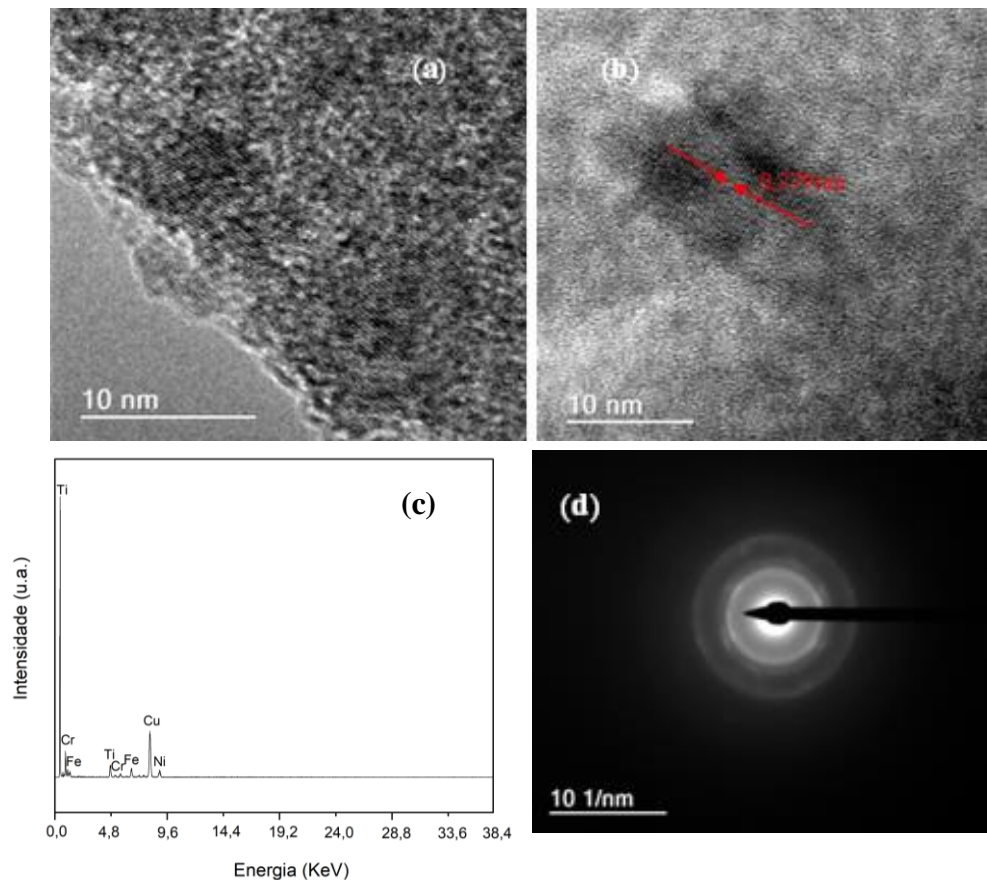


Figura 27 - (a-b) Micrografias de HRTEM para a amostra de revestimento de TiO_2 , (c) análise de composição por EDS e seu respectivo (d) padrão de difração de elétrons.

Para o revestimento de TiO_2/GO , temos as seguintes micrografias na Figura 28, onde a Figura 28(a) apresenta a imagem do revestimento de TiO_2/GO em escala micrométrica e que não apresenta rugosidade ou defeitos texturais. Foi possível observar franjas de difração definidas com uma distância entre os planos de 0,312 nm (Figura 28(g)), que corresponde ao plano (1 0 1) da fase anatásio do TiO_2 (PDF N° 4-577). Já na Figura 28(h), observa-se um aglomerado de partículas, com várias franjas e algumas até sobrepostas. Foi realizado um mapeamento de raios X, Figura 28(b-f), onde foi possível detectar elementos provenientes do revestimento, como

titânio, carbono e oxigênio, ao longo de toda a amostra. A Figura 28(i), apresenta um padrão de difração anelar, característicos de materiais policristalinos.

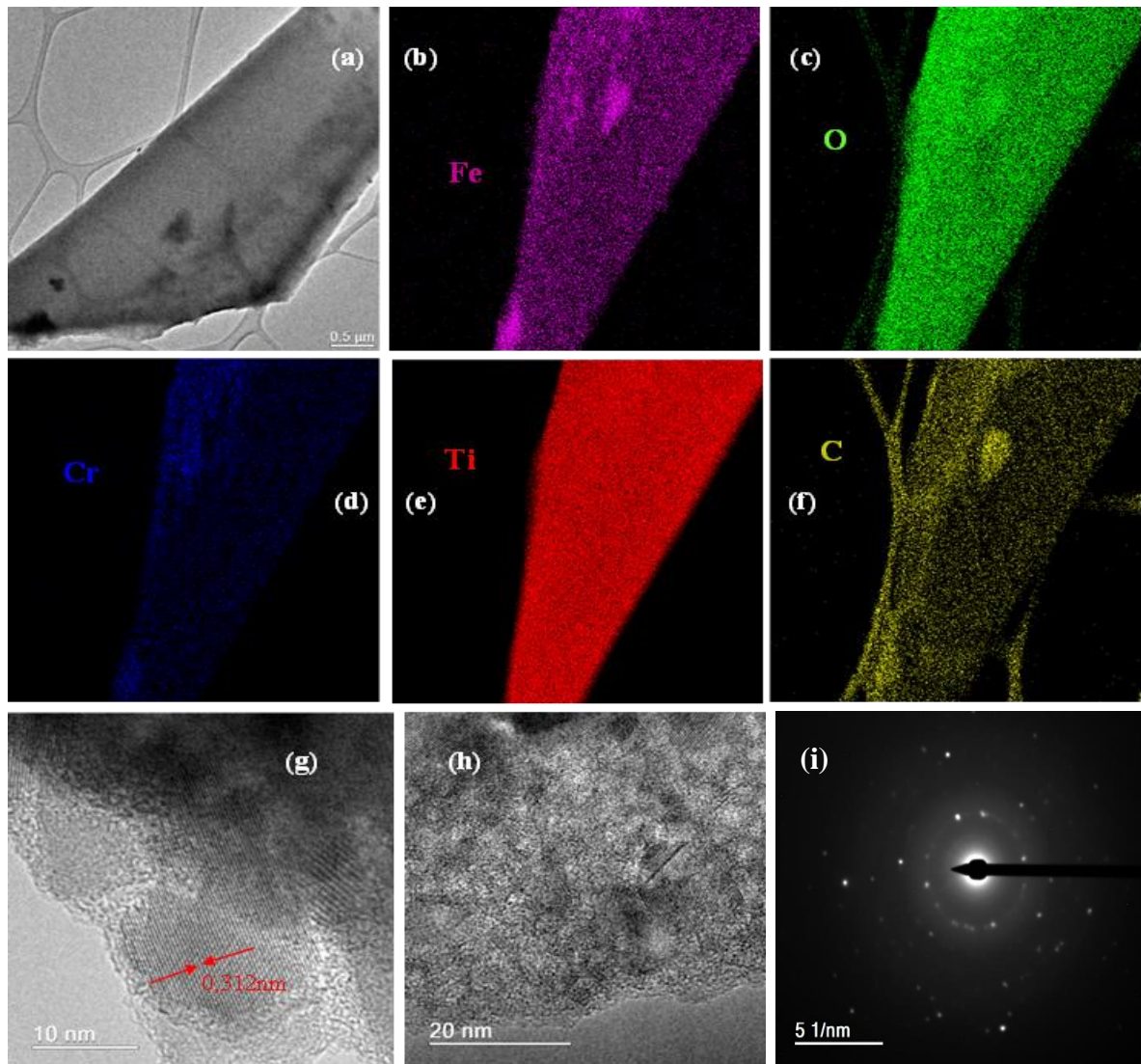


Figura 28 - (a) Micrografias de MET para a amostra de revestimento TiO_2/GO , (b-f) mapeamento de raios X-EDS dos elementos Fe, O, Cr, Ti e C, respectivamente, ao longo da amostra, (g-h) micrografias de HRTEM, (i) padrão de difração de raios X.

As micrografias dos revestimentos de $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ estão apresentadas na Figura 29(a-b), onde na Figura 29(b) é possível observar uma aglomeração de partículas, com franjas de rede bem definidas e distintas distâncias entre os planos cristalinos, sendo possível indexar as distâncias interplanares, em $d = 0,332 \text{ nm}$ referente ao plano (1 0 1) do TiO_2 na fase anatásio e $d =$

0,243 nm equivalente ao plano (1 0 1) do Nb_2O_5 na fase ortorrômbica. A difração de elétrons (Figura 29(c)) indica uma policristalinidade da amostra, porém não segue um padrão anelar que pode ser associado a presença de fases distintas dos componentes do revestimento. Foi possível detectar todos os elementos na análise composicional por EDS, sendo que apenas titânio, carbono e oxigênio que correspondem ao revestimento. Ao que tudo indica, não foi possível detectar o nióbio (Nb) devido a pouca quantidade e a sensibilidade do equipamento.

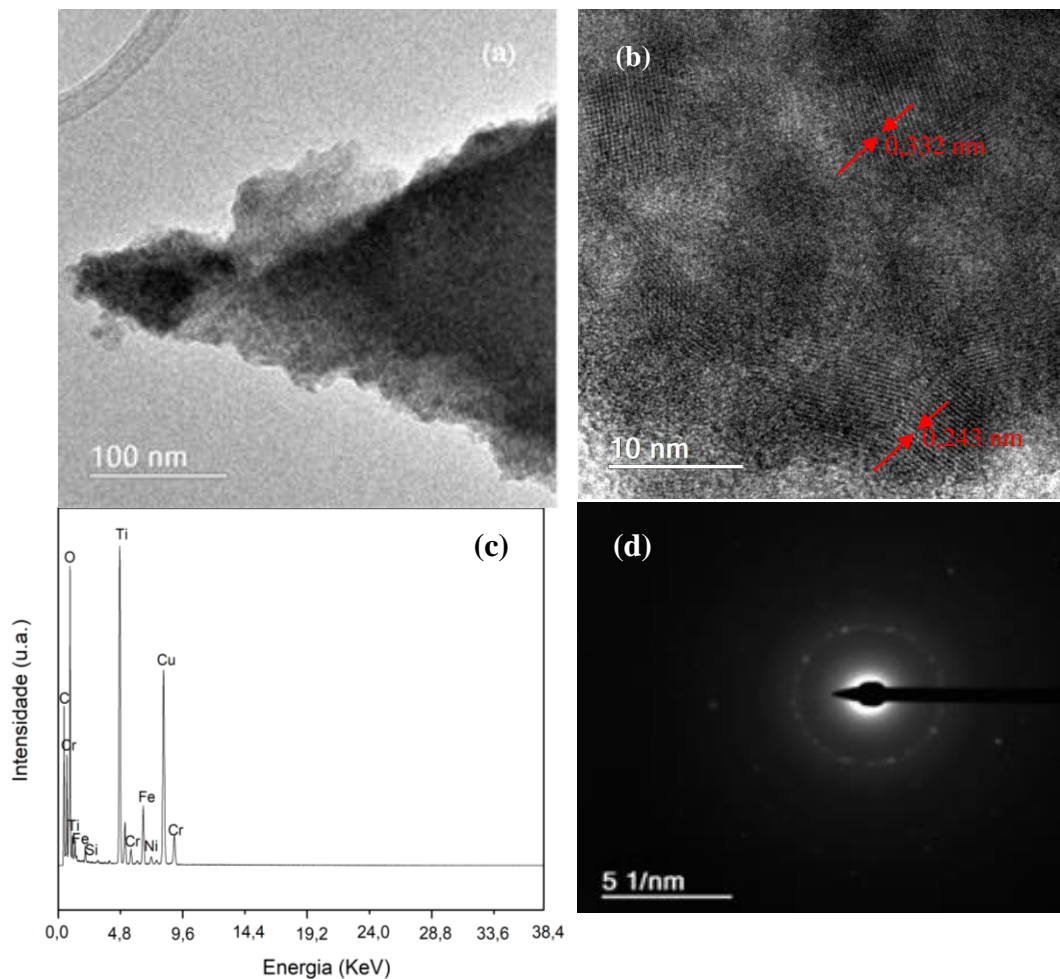


Figura 29 - a) Micrografias de MET e (b) HRTEM para a amostra de revestimento $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, (c) espectro EDS com análise composicional e (d) padrão de difração de elétrons.

5.1.3 Microscopia de força atômica (AFM)

As caracterizações morfológicas das amostras foram realizadas por meio de análises por AFM, onde foi possível investigar a textura e a rugosidade das superfícies do aço e dos filmes. A Tabela 2, apresenta os valores de rugosidades das amostras analisadas.

Tabela 2 - Valores de rugosidade do substrato de aço AISI 304 e deste revestido com os filmes finos de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

	Rugosidade RMS (nm)			
	Aço 304	TiO_2	TiO_2/GO	$\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$
	38,7	-	-	-
1 camada	-	16,7	61,9	59,6
3 camadas	-	21,5	123,0	92,6
5 camadas	-	35,8	222,3	155,4

As imagens de AFM para a amostra de aço após pré-tratamento da superfície, são apresentadas na Figura 30. Nessas imagens, percebe-se que a superfície contém padrões de trincas/deformações provenientes do processo siderúrgico e do processo de lixagem, obtendo então uma superfície heterogênea e rugosa com presença de trincas.

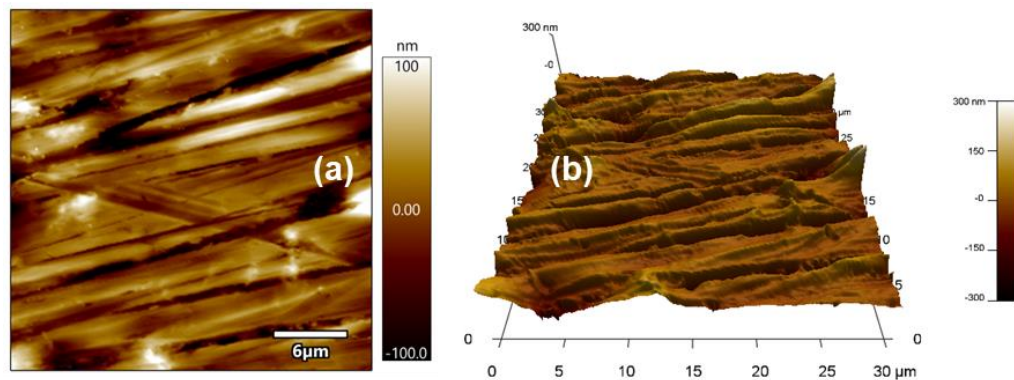


Figura 30 - Imagens de AFM da (a) amostra de aço 304 e (b) imagem topográfica em 3D.

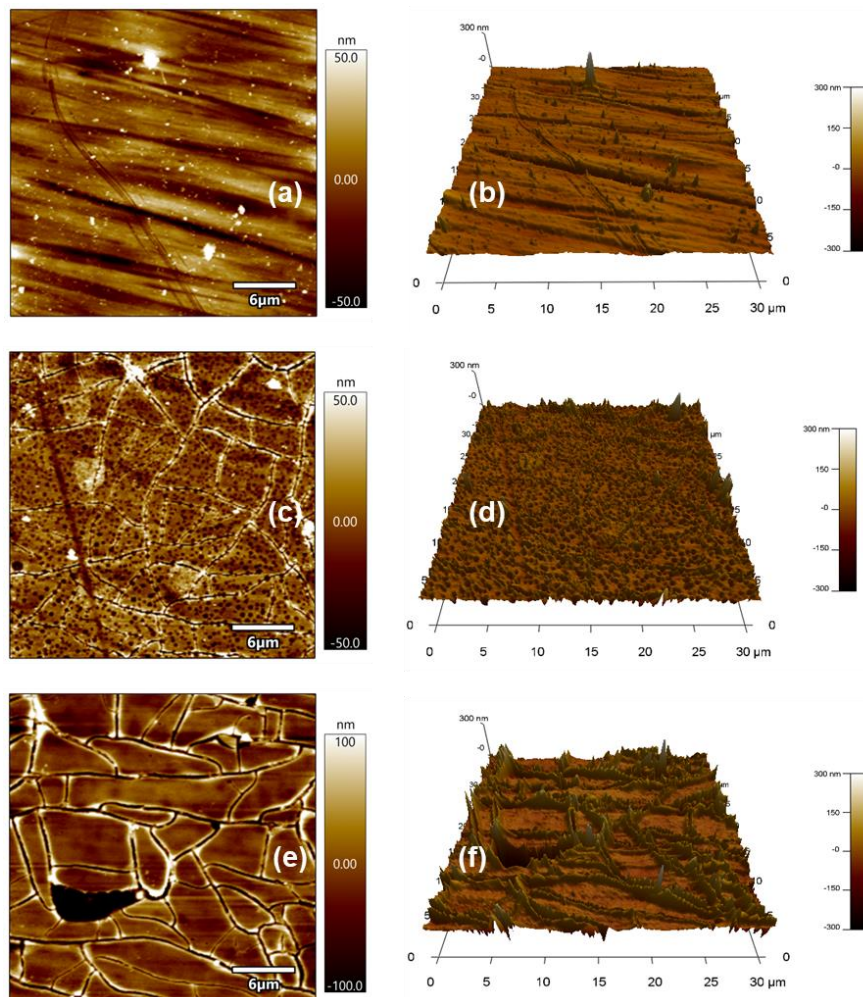


Figura 31 - Imagens de AFM das amostras revestidas com filmes finos de TiO_2 de (a) 1 camada; (c) 3 camadas; (e) 5 camadas e (b)(d)(f) suas respectivas imagens topográficas em 3D.

A Figura 31, apresenta os revestimentos de TiO_2 de 1, 3 e 5 camadas. Observa-se que no revestimento de 1 camada é possível identificar os padrões de trincas do substrato, porém, podemos observar também que superfície ficou mais homogênea e menos rugosa, tendo uma redução da quantidade de cumes e vales na topografia 3D (Figura 31(b,d,f)), devido a distribuição uniforme do filme fino na superfície do substrato, assim, indicando que o método de deposição foi eficaz. À medida que aumenta o número de camadas há um aumento trincas e defeitos do revestimento, devido a camada de revestimento ser mais espessa, durante o processo de calcinação dos filmes ocorre o craqueamento dos filmes devido a expansão térmica e a microcristalização do filme, dando origem a trincas/defeitos que são locais propensos a ataque corrosivos [128-129], sendo um defeito significante para uma proteção anódica.

Na Figura 32, estão apresentados os revestimentos de TiO_2/GO de 1, 3 e 5 camadas, e estes apresentaram uma rugosidade maior quando comparado aos revestimentos de TiO_2 , vide Tabela 2. Observa-se que independentemente do número de camadas, o revestimento é rugoso e isso se deve ao fato da adição do GO, que sendo um óxido, há a presença de grupos funcionais como epóxi e hidroxila adsorvidos na superfície do óxido e estas nanoestruturas com diversos tamanhos. Porém, de acordo com os THEMA e Colaboradores (2013), em uma temperatura de calcinação de 500°C , ocorre a redução do GO no filme fino, vide a análise térmica do GO Apêndice Figura A1, e assim, uma quantidade considerável de características provenientes das partículas GO desaparece da superfície, mas ainda assim, o aumento da rugosidade é significativo [130], proporciona o aumento da superfície ativa em contato com o eletrólito.

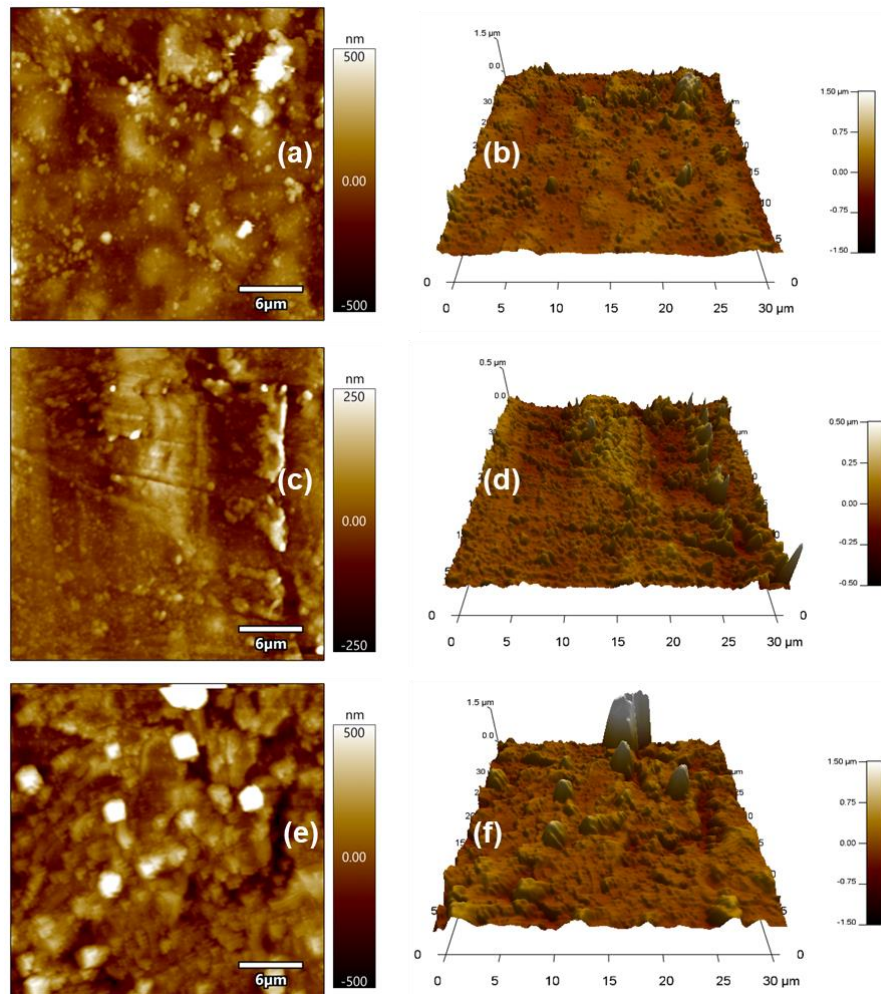


Figura 32 - Imagens de AFM das amostras revestidas com filmes finos de TiO_2/GO de (a) 1 camada; (c) 3 camadas; (e) 5 camadas e (b)(d)(f) suas respectivas imagens topográficas em 3D.

A Figura 33 apresenta as imagens dos revestimentos de $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ de 1, 3 e 5 camadas, quando a quantidade de pentóxido de nióbio é menor, a rugosidade da superfície dos filmes misturados permanece similar ao filme de TiO_2/GO , porém já é possível visualizar defeitos na estrutura do recobrimento. Isso pode ser devido à microcristalização dos materiais do filme [98, 129-131]. O processo de crescimento de materiais presentes num filme fino geralmente envolve três etapas, a adsorção de superfície, nucleação e crescimento, sucessivamente. Para filmes finos cristalinos, após a nucleação, a taxa de crescimento do grão é 20% mais rápida que a do grão circundante, formando assim uma protuberância na superfície perpendicular à direção do filme e, finalmente, formando uma morfologia de superfície granular [132]. Se o filme for amorfo, ele cresce na mesma taxa, resultando em uma superfície lisa e plana. Portanto, as superfícies de filmes amorfos são mais suaves do que os filmes com boa cristalinidade.

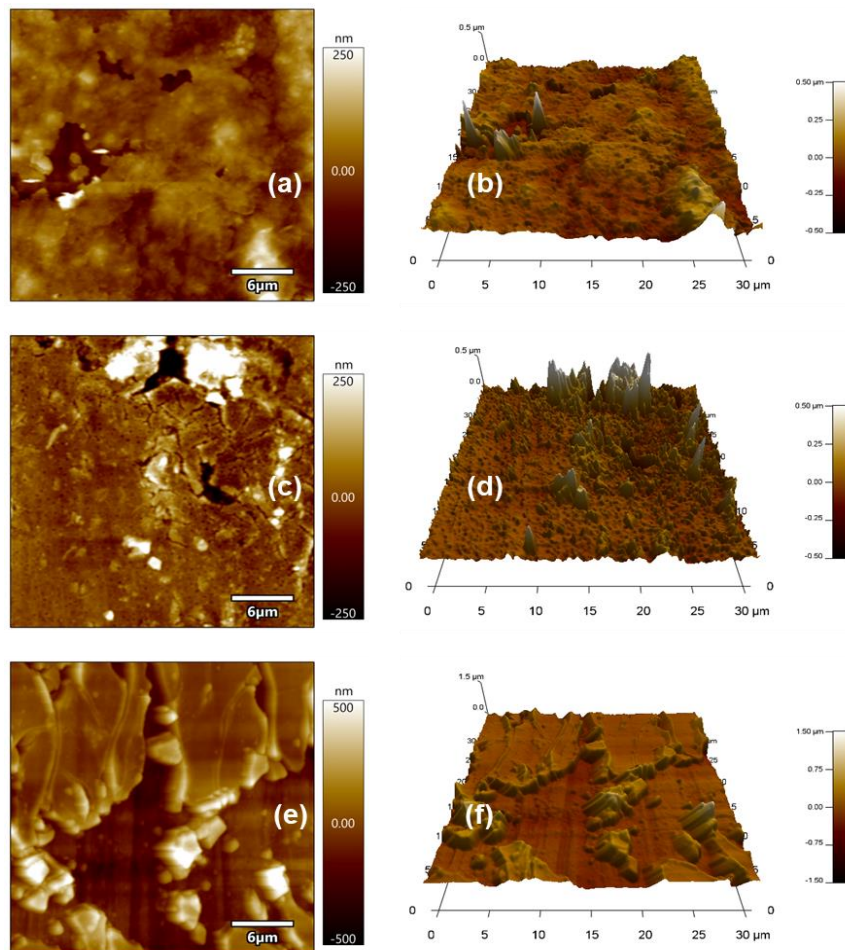


Figura 33 - Imagens de AFM das amostras revestidas com filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ de (a) 1 camada; (c) 3 camadas; (e) 5 camadas e (b)(d)(f) suas respectivas imagens topográficas em 3D.

Adicionalmente, os processos de deposição, com taxa de deposição e pressão de deposição, afetarão a qualidade do filme, como cristalinidade, adesão, morfologia da superfície etc. À medida que aumenta a quantidade de diferentes materiais usados para deposição de filme, aumenta o impacto na qualidade da superfície do filme, sendo o filme de $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ de 5 camadas, um filme rugoso e com grandes regiões de vale, indicando defeitos superiores aos demais revestimentos analisados, devido a grande quantidade de materiais e fases distintas presentes.

5.2 Ensaio eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata em cada amostra produzida, a seguir será apresentado o resultado para a região 2 (região central da amostra) e para os revestimentos de 3 camadas, os demais resultados se encontram nos Apêndices C, D e E.

5.2.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O aço AISI 304 foi revestido por filmes finos de dióxido de titânio, e este com adição de óxido de grafeno e pentóxido de nióbio, sendo TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$; no qual foram expostos a uma solução salina de 3,5% m/v em ambiente escuro e com incidência de luz visível. A Figura 34 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto para as amostras mencionadas. Foram realizadas medidas em 3 regiões - triplicatas se encontram no Apêndice C; com o intuito de obter um valor médio representativo da superfície da amostra, tais valores estão apresentados na Tabela 3.

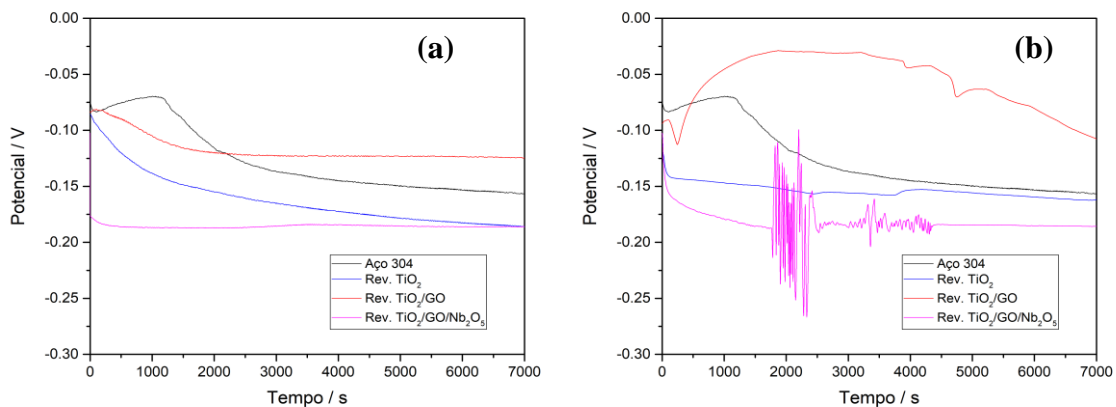


Figura 34 - Conjunto de curvas de OCP da amostra de aço 304 e esta revestidas com filme finos de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com 3 camadas (a) em ambiente escuro e (b) com incidência de luz visível.

Independente do ambiente de exposição, foi possível observar a estabilidade do potencial de circuito aberto para todas as amostras analisadas. De acordo com a Figura 34(b), a amostra de $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentou um sinal ruidoso, podendo ser relacionado a característica do filme

fino ou também devido a interferência durante a medição, como por exemplo, o bit metaestável. [133-138].

A partir da análise das curvas OCP, pode-se perceber que os filmes finos nanocompósitos preparados atuam como uma barreira efetiva contra corrosão, sendo um revestimento que funciona como um ânodo de proteção. Obteve-se um aumento no valor de OCP para as amostras expostas à luz visível, devido a uma proteção fotocatódica temporária formada [139-141].

As curvas OCP foram diferentes para cada amostra, embora todas tivessem um depósito semelhante de filme de TiO_2 . Conseqüentemente, a microestrutura do material tem influência e, como o filme de TiO_2 está entre o meio corrosivo e o material metálico, deve-se assumir que a difusão é permitida e o efeito de proteção anódica é mais importante do que o simples efeito de barreira [140]. A seguir consta a Tabela 3, com os valores médios de OCP de cada amostra analisada.

Tabela 3 – Conjunto de valores médios de potencial de circuito aberto para as amostras de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, expostas no escuro e sobre luz visível.

Valores médios de OCP (V vs. SCE)			
	TiO_2	TiO_2/GO	$\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$
Escuro			
1 camada	-0,151 ± 0,029	-0,219 ± 0,036	-0,184 ± 0,003
3 camadas	-0,159 ± 0,007	-0,113 ± 0,011	-0,189 ± 0,004
5 camadas	-0,202 ± 0,008	-0,216 ± 0,005	-0,218 ± 0,010
Sobre luz visível			
1 camadas	-0,151 ± 0,029	-0,175 ± 0,000	-0,182 ± 0,029
3 camadas	-0,159 ± 0,012	-0,084 ± 0,047	-0,169 ± 0,020
5 camadas	-0,191 ± 0,044	-0,218 ± 0,000	-0,166 ± 0,063

Os valores de OCP são similares, mas para as medidas realizadas no escuro, o revestimento com cinco camadas (vide Apêndice C) apresentou os menores valores de OCP e um

comportamento menos nobre no meio salino. A introdução de GO e pentóxido de nióbio também provocou uma redução no valor do OCP, exceto para a adição de GO em 3 camadas, tanto nas medidas no escuro e na luz visível, obteve-se um comportamento mais nobre que o aço 304 em meio salino.

5.2.2 Extrapolação de Tafel

Os diagramas de Tafel das amostras de aço inoxidável 304 revestidas com 1, 3 e 5 camadas de filmes finos de TiO_2 com teores de GO e Nb_2O_5 estão apresentados no Apêndice D. De acordo com a Figura 35, observa-se que todos os revestimentos de nanocompósitos têm densidades de corrente de corrosão mais altas (i_{corr}) e menor resistência à polarização (R_p) do que o substrato não revestido. A mudança do potencial de corrosão para valores mais negativos indica que o principal mecanismo de inibição da corrosão do aço por revestimentos nanocompósitos é impedir a reação catódica ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) [142].

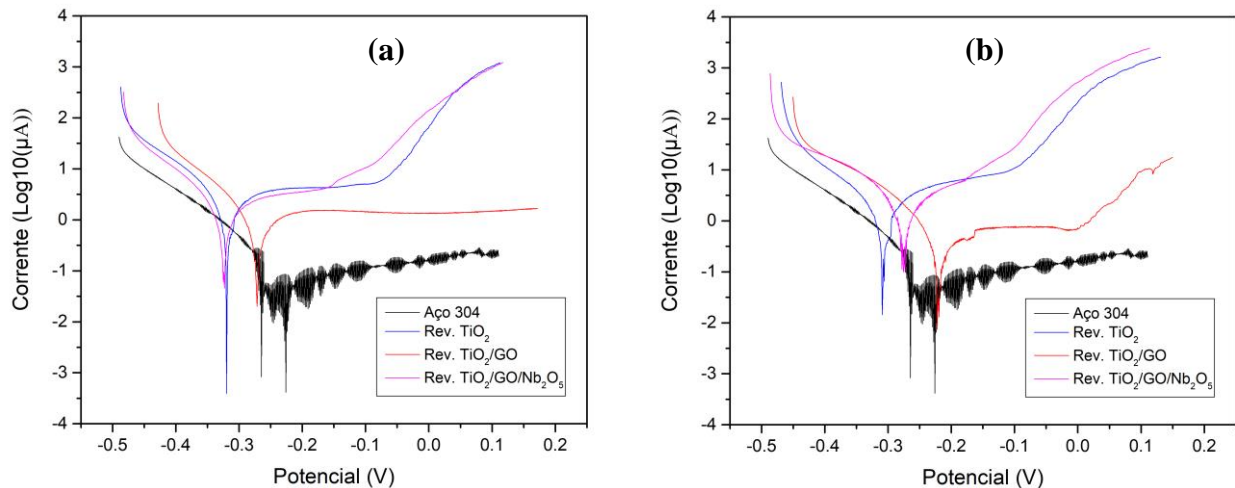


Figura 35 - Conjunto de curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas pela extrapolação de Tafel da amostra de aço 304 e esta revestidas com filme finos de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com 3 camada (a) em ambiente escuro e (b) com incidência de luz visível.

A morfologia da superfície dos revestimentos de 3 e 5 camadas (vide Apêndice D) formam barreiras físicas, porém não são efetivas, estas contêm poros e microfissuras; portanto, não poderia proteger eficientemente o substrato quando são expostos a soluções corrosivas.

Os revestimentos de TiO₂/GO apresentaram menores valores de corrente de corrosão comparado aos demais revestimentos, o que pode ser devido ao fato de que os revestimentos que contém o GO são mais adesivos, devido aos grupos funcionais interagirem com a película passiva do substrato, sendo pontos de ancoragem, e assim, impedindo o desenvolvimento de célula galvânica na interface revestimento/substrato. De acordo com AZADEH e Colaboradores [143], o óxido de grafeno reduzido é uma barreira de difusão natural para substratos metálicos, tendo um efeito sinérgico da presença de GO em adição ao TiO₂, como barreira contra íons corrosivos. Isto se deve ao fato de as folhas de óxidos de grafeno reduzidos cortam a superfície ativa da titânia devido à grande proporção de superfície e também, atua como uma barreira anódica no substrato, resultando em uma queda na cinética de ionização e, portanto, na taxa de corrosão (Fe → Fe²⁺). Portanto, uma maior concentração de GO poderia diminuir a densidade de corrosão e aumentar a resistência à polarização dos revestimentos nanocompósitos. Assim, levando em consideração o papel da microestrutura na atividade de inibição da corrosão, supõe-se que tais revestimentos apresentem mais trincas devido a maior concentração de GO e uma possível aglomeração do GO, e através dessas trincas seria fornecido um caminho preferencial para a solução penetrar pelos revestimentos nanocompósitos reduzindo sua resistência à corrosão.

Já os revestimentos que contém Nb₂O₅, também apresentam uma redução da densidade de corrente comparado com revestimento de TiO₂. De acordo com os estudos de YIN et al. [144] e Lee et al. [146], foi relatado que existem íons de oxigênio não reticulados em óxidos de metais de transição, como o Nb₂O₅, e este contém cátions com vários estados de valência que estão associados a íons O²⁻ em regiões deficientes em oxigênio, apresentando vacâncias de oxigênio que desempenham papel importante na captura de íons do meio eletrólito, como por exemplo, os íons cloreto presente em meio salino. Portanto, o aumento das vacâncias de oxigênio influenciará no comportamento da resistência dos filmes com Nb₂O₅, e espera-se que de vacâncias de oxigênio proporcione uma diminuição da velocidade de reação catódica e aumentando a resistência à corrosão, e assim, os íons cloretos capturados não irão interagir com os cátions metálicos, cessando o processo de corrosão [147]. Outra hipótese que explica a diminuição da densidade de corrente é a estrutura do Nb₂O₅ na fase TT, no qual consiste em um arranjo atômico de dois conjuntos de camadas atômicas alternadas, vide a Figura 36(a). De acordo com CHEN e colaboradores [147], elucidaram a estrutura e constataram que os íons de oxigênio não são muito compactados: ~40% dos íons de oxigênio estão localizados nas posições 4g Wyckoff do grupo

espacial Pbam (coordenadas atômicas: $x, y, 0$) e formam uma camada 4g ligeiramente compactada; os outros ~60% dos íons de oxigênio estão localizados nas posições 4h Wyckoff do grupo espacial Pbam (coordenadas atômicas: $x, y, 1/2$) e formam uma camada 4h mais densa. Assim, dado um padrão de empacotamento de oxigênio, todos os cátions Nb estão localizados dentro da camada mais densa de 4h. Portanto, as camadas 4h tornam-se as camadas primárias de ligação Nb-O (Figura 36(b)) e a densidade atômica da camada 4h é aproximadamente 2,6 vezes maior que a da camada 4g. Conseqüentemente, a camada 4g vagamente compactada provavelmente fornecerá acomodação espaçosa para íons, devido à baixa densidade atômica, menor efeito estérico e repulsão mínima de átomos de Nb carregados positivamente na camada 4h densamente compactada, dando a formação a uma “armadilha de cátion” (Figura 37(a)) no qual estarão na camada 4g formando “sítios de ponte” ou “ponte de cátion” (Figura 37(b)) uma vez que a coordenação linear O_{4h} -Cátion- O_{4h} é análoga a uma ponte linear, capturando os cátions Fe^{2+} e reduzindo a velocidade de reação catódica, diminuindo a densidade de corrente e aumentando a resistência à corrosão.

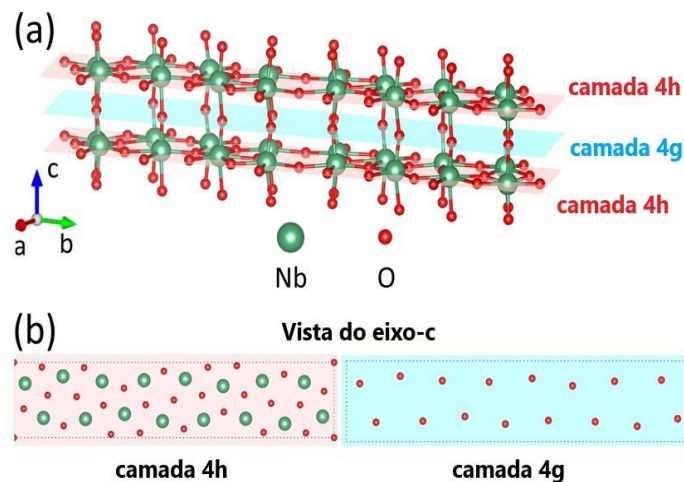


Figura 36 - a) Estrutura do modelo TT-Nb₂O₅ com camadas 4h destacadas (ou seja, a camada atômica densamente compactada, cor: rosa) e uma camada 4g destacada (ou seja, a camada atômica fracamente compactada, cor: azul claro). (b) Arranjos atômicos da camada 4h e da camada 4g vistos do eixo c. (Fonte: Adaptado de CHEN et al., 2017).

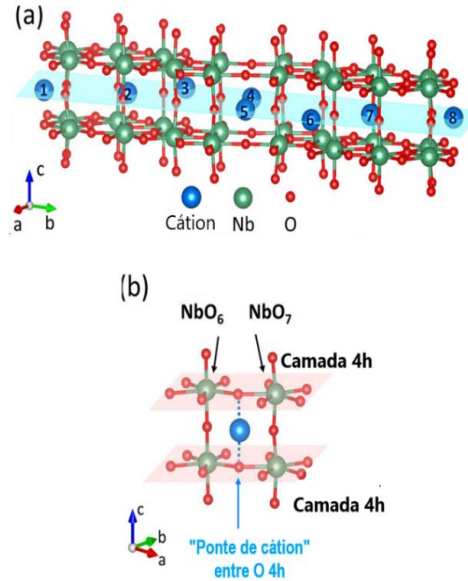


Figura 37 - (a) Estrutura do TT-Nb₂O₅ com cátion após a otimização da geometria. Os oito cátions incorporados em uma célula unitária e a camada 4g onde os cátions estão localizados é destacada em azul. (b) Estrutura de ligação local de um cátion incorporado e sua coordenação atômica. A coordenação de ponte entre o cátion e o O 4h é destacada com linhas tracejadas azuis. (Fonte: Adaptado de CHEN et al., 2017)

Outro ponto a ser ressaltado são as curvas de polarização com regiões passivas bem definidas, como a Figura 35(a) filme de TiO₂/GO, por exemplo, confirmando a presença da película passiva aderente e protetora do substrato, e a taxa de corrosão é equivalente a densidade de corrosão de passivação. Já em outras curvas em que a densidade de corrente aumenta continuamente com o potencial de forma súbita, caracterizando uma região denominada de transpassiva, onde ocorre a degradação da camada passiva e a taxa de corrosão é equivalente a densidade de corrente de corrosão. A seguir segue a Tabela 4 com os valores de densidade de corrente e a Tabela 5 com os valores de densidade de passivação de todas as amostras analisadas.

Tabela 4 - Conjunto de valores médios de densidade de corrente de corrosão para as amostras de TiO₂, TiO₂/GO e TiO₂/GO/Nb₂O₅, expostas no escuro e sobre luz visível.

Valores médios de densidade de corrente de corrosão- i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	TiO₂	TiO₂/GO	TiO₂/GO/Nb₂O₅
Escuro			
1 camada	4,668 ± 1,302	2,464 ± 0,316	1,551 ± 0,837
3 camadas	4,455 ± 0,228	1,999 ± 0,644	3,194 ± 0,584
5 camadas	4,790 ± 1,823	4,691 ± 1,181	3,862 ± 0,832
Sobre luz visível			
1 camadas	5,440 ± 2,051	3,441 ± 2,215	2,740 ± 1,012
3 camadas	4,241 ± 0,524	1,769 ± 0,665	4,386 ± 0,676
5 camadas	5,837 ± 1,422	5,318 ± 1,196	4,579 ± 0,669

Tabela 5 - Conjunto de valores médios de densidade de corrente de passivação para as amostras de TiO₂, TiO₂/GO e TiO₂/GO/Nb₂O₅, expostas no escuro e sobre luz visível.

Valores médios de densidade de corrente de passivação- i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	TiO₂	TiO₂/GO	TiO₂/GO/Nb₂O₅
Escuro			
1 camada	2,050 ± 1,199	1,405 ± 0,567	1,437 ± 0,480
3 camadas	2,807 ± 0,300	1,302 ± 0,242	1,966 ± 0,289
5 camadas	2,613 ± 1,445	2,241 ± 0,212	2,633 ± 0,344
Sobre luz visível			
1 camadas	1,883 ± 1,044	1,151 ± 0,184	1,485 ± 0,559
3 camadas	2,467 ± 1,225	0,823 ± 0,151	2,211 ± 0,536
5 camadas	3,403 ± 1,642	2,311 ± 0,582	4,551 ± 1,339

5.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As amostras foram submetidas à avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A Figura 38 (a)(b) apresenta os diagramas de Nyquist, onde um diâmetro maior do arco capacitivo no gráfico da impedância imaginária versus impedância real está relacionado à resistência à corrosão e Figura 38(c)(d) os diagramas de Bode representam a relação do módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência, para o aço 304 em meio salino à 3,5% m/v NaCl.

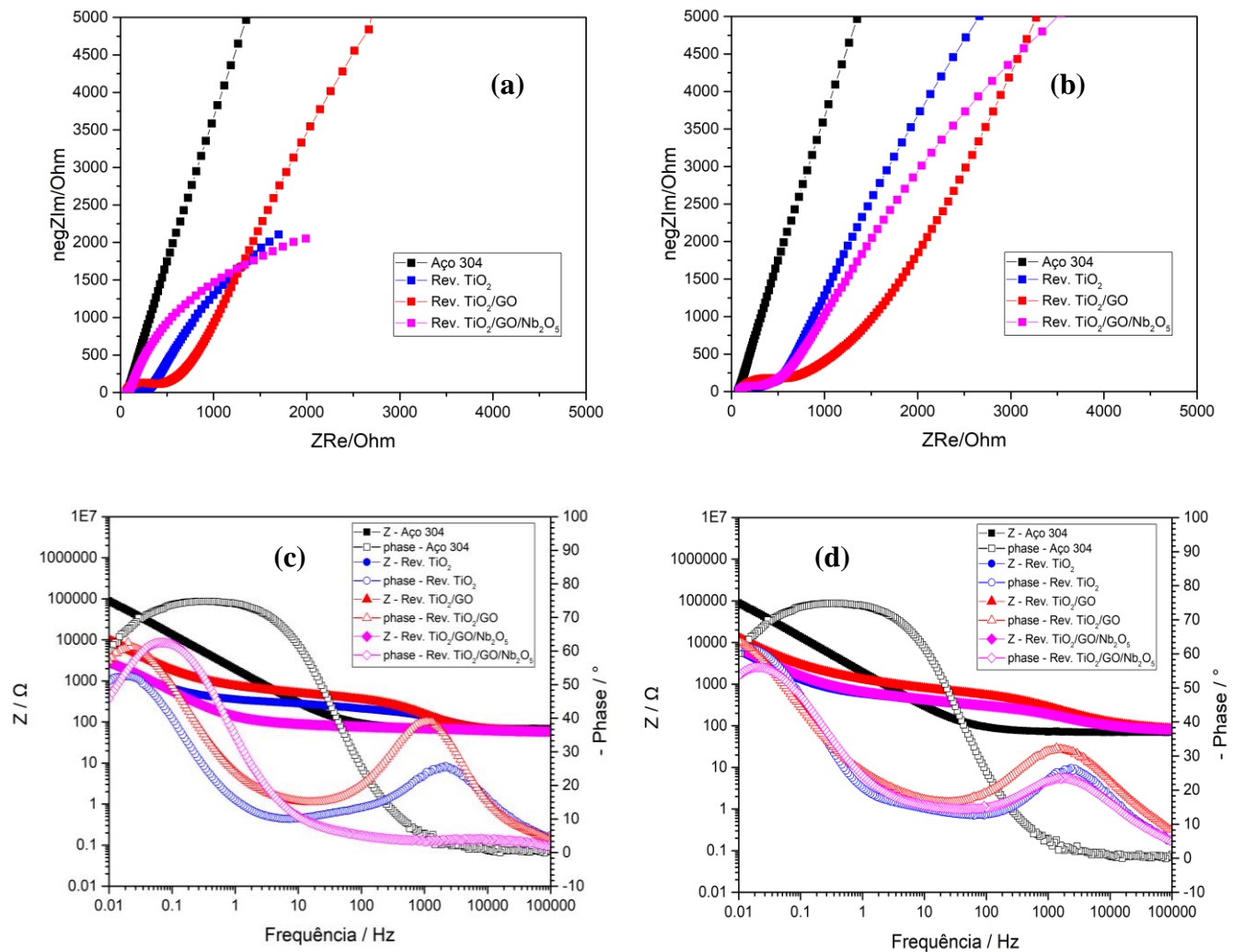


Figura 38 - Conjunto de diagramas de (a)(b) Nyquist e (c)(d) Bode da amostra de aço 304 e esta revestidas com filme finos de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com 3 camada (a)(c) em ambiente escuro e (b)(d) com incidência de luz visível.

Em ambos os diagramas é possível observar que independentemente da região analisada, foi obtido um comportamento similar, no qual, tem a presença de um máximo na curva do ângulo de fase do diagrama de Bode, que confirma a existência de um único arco capacitivo no diagrama de Nyquist, porém devido a faixa analisada, não foi possível observar o fechamento do arco e/ou o meio utilizado não foi agressivo suficiente para ter um arco capacitivo definido. NINGSHEN e colaboradores [145] também relatam a ocorrência de um único semicírculo no diagrama de Nyquist de aços inoxidáveis austeníticos em meio salino e ácido, podendo ser correlacionado com o circuito de Randles (Figura 39 (a)), no qual é um circuito elétrico equivalente que consiste em uma resistência eletrolítica ativa R_s em série com a combinação paralela da capacitância de camada dupla C_{dl} e uma resistência de transferência de carga R_{ct} . O elemento de Warburg pode ser adicionado ao circuito de Randles se ocorrer o controle por difusão (Z_w) da reação, Figura 39 (b). O circuito equivalente de Randles é um dos modelos mais simples possíveis que descrevem processos na interface eletroquímica, e como estamos analisando inicial somente o aço 304, há poucos processos na interface.

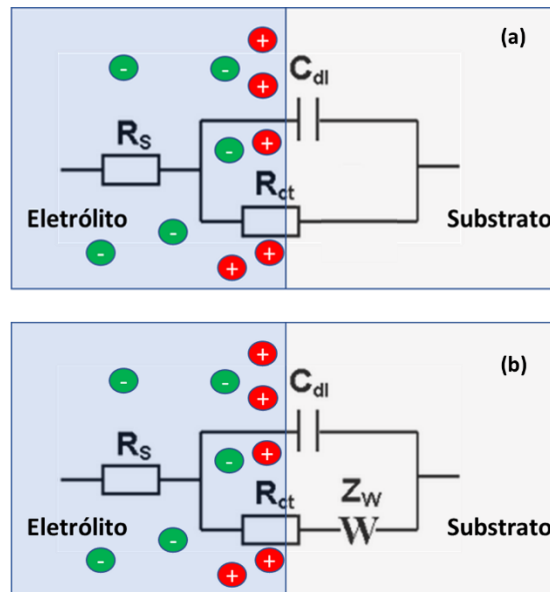


Figura 39 - (a) Representação do circuito elétrico equivalente e (b) este considerando o coeficiente Z_w , quando há controle por difusão.

De acordo com as Figuras 38(a)(b) e E.2 – Apêndice E, podemos analisar os resultados dos revestimentos de TiO_2 tanto no escuro e sobre a incidência de luz visível. Pode-se observar que foram obtidos comportamentos distintos devido aos diferentes ambientes de exposição. O revestimento de 1 camada em ambiente com luz, Figura E.2 (c), possui um maior ângulo de fase em baixas frequências, no qual pode-se observar também o maior arco de um semicírculo Figura E.2 (a), em todas as regiões analisadas, indicando uma resistência à corrosão superior aos demais, tanto no escuro quanto em incidência de luz, isso se deve ao fato da primeira camada ser mais aderente, porém ainda assim não é mais resistente que o aço 304, indicando que há defeitos no revestimento no qual houve a difusão de cargas através de defeitos/sítios ativos no filme de TiO_2 depositado.

Para os revestimentos contendo TiO_2/GO , temos os diagramas de Nyquist e Bode apresentados na Figura 38, onde pode-se observar uma performance superior do revestimento de 3 camadas comparado aos demais. Este revestimento apresentou um ângulo de fase de aproximadamente 65° (Figura E.3 (e-f) – Apêndice E), em baixas frequências, e um maior módulo de impedância e maior diâmetro do arco capacitivo, representado na Figura E.3 (d) – Apêndice E. Este revestimento obteve o comportamento similar, independentemente da região e ambiente de exposição. Assim, o revestimento com 3 camadas apresentou maior resistência à corrosão dentre os revestimentos TiO_2/GO analisados.

Por fim, os diagramas de Nyquist e Bode para os revestimentos com adição de Nb_2O_5 , estão apresentados na Figura 38 e E.4 – Apêndice E. Para o ambiente de exposição sem incidência de luz, o revestimento $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com 1 camada obteve uma resistência de corrosão superior aos demais, e isto é observado através dos diagramas Figura E.4 (a-b), no qual é apresentado um maior ângulo de fase e maior módulo de impedância em baixas frequências (b), e maiores arcos dos semicírculos em todas as regiões analisadas (a). Porém, quando os revestimentos foram sujeitos a incidência de luz visível, obteve-se uma inversão no comportamento, no qual revestimentos mais espessos, 3 e 5 camadas, passaram a ter uma resistência à corrosão superior comparada ao revestimento menos espesso, 1 camada. O revestimento de 3 camadas perante luz visível, apresentou um ângulo de fase de aproximadamente 64° , e maior módulo de impedância, sendo mais resistente à corrosão dentre os revestimentos com adição de Nb_2O_5 .

Apartir da Figura 38 (c)(d), é possível observar que há mais de uma constante de tempo, ou seja, mais de um máximo na curva de ângulo de fase, significando que processos eletroquímicos estão ocorrendo na interface eletrodo/solução e processos ocorrendo na interface substrato/revestimento. Esses processos podem estar associados a mecanismos eletroquímicos dos semicondutores e GO, sendo necessário uma avaliação mais profunda e utilização de modelagem/simulação de circuitos equivalentes bifásicos e trifásicos.

De acordo com o estudo de LINS e Colaboradores (2022), as resistências e capacitâncias obtidas por medições de impedância em baixas frequências podem ser muito sensíveis mesmo em pequenas mudanças na camada de proteção, dependendo da composição do eletrólito. Assim, os valores das impedâncias referentes à frequência 30 mHz podem ser usados para a comparação da resistência à corrosão dos revestimentos analisados, veja a Tabela 6 a seguir, onde estão apresentados os valores de impedâncias médios das regiões 1, 2 e 3 analisadas.

Tabela 6 - Conjunto de valores médios de impedância para as amostras de TiO₂, TiO₂/GO e TiO₂/GO/Nb₂O₅, expostas no escuro e sobre luz visível.

Impedância (kΩ.cm²)			
	TiO₂	TiO₂/GO	TiO₂/GO/Nb₂O₅
Escuro			
1 camada	12,320 ± 0,000	19,963 ± 1,830	19,580 ± 2,357
3 camadas	15,160 ± 1,477	27,322 ± 0,844	17,816 ± 2,760
5 camadas	22,577 ± 5,089	19,611 ± 1,480	18,689 ± 2,055
Sobre luz visível			
1 camada	11,406 ± 3,114	13,252 ± 1,692	13,595 ± 1,775
3 camadas	6,624 ± 1,175	19,629 ± 2,050	7,583 ± 0,755
5 camadas	6,747 ± 2,131	7,458 ± 0,548	8,638 ± 0,292

Em média de todas as regiões analisadas na superfície dos revestimentos em meio salino, o revestimento TiO₂/GO de 3 camadas obteve um maior valor médio de módulo de impedância comparado aos demais, sendo de $27,322 \pm 0,844 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ e $19,629 \pm 2,050 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, no ambiente escuro e sobre luz visível, respectivamente.

Contudo, pode-se concluir que para os resultados obtidos no escuro à medida que aumenta o número de camadas do revestimento de TiO₂, a sua impedância aumenta e assim, se torna mais resistente à corrosão, devido ao efeito de barreira física. Porém à medida que se adiciona GO e Nb₂O₅, estamos inserindo materiais e novas fases ao sistema de TiO₂, pode-se induzir defeitos e comprometer a resistência a corrosão. Quanto maior o teor de partículas presentes, maior a quantidade de fases, e estas sofrem alterações distintas durante o processo de expansão térmica que é realizada para a calcinação dos filmes. Com a adição de GO, o filme de 3 camadas apresentou maior valor de impedância, enquanto o de 5 camadas se comportou como o de 1 camada, talvez devido a defeitos no filme. Com a inserção de GO e pentóxido de nióbio, a maior resistência a corrosão foi obtida com apenas uma camada de revestimento.

Já os resultados obtidos perante a luz visível, além dos fatores já mencionados temos os eletroquímicos também, uma vez que o TiO₂ possui um largo *band-gap*, este só obtém resposta à luz ultravioleta, assim todos os revestimentos de TiO₂ tiveram valores inferiores de impedância comparados aos demais. Quando se adiciona o GO, aprimora-se a capacidade de absorção de luz visível do TiO₂ e inibe a taxa de recombinação de pares elétron-buraco, tendo então um aumento na impedância e resistência à corrosão, e proporcionando uma proteção fotocatódica ao substrato. Nos revestimentos que contém Nb₂O₅, trata-se de dois semicondutores tipo *n* com largos *band-gaps*, assim para aprimorar a performance deve ser avaliada a quantidade de GO necessária para suprir ambos os semicondutores e aprimorar a absorção de luz visível, e conseqüentemente, aprimorar a resistência à corrosão e a performance quanto à fotoproteção. O teor de GO adicionado foi efetivo em aumentar a impedância do revestimento TiO₂/GO para os revestimentos de uma e 3 camadas. Porém aumentou pouco a impedância do revestimento TiO₂/GO/Nb₂O₅.

6. CONCLUSÕES

Por meio desse trabalho, foi possível sintetizar o óxido de grafeno (GO) por meio do método de Hummers modificado e o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) utilizando uma síntese hidrotérmica, e através do método sol-gel foi possível preparar filmes finos de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ de forma eficaz e depositá-los utilizando um *dip-coater*, a uma velocidade de retirada controlada, obtendo-se revestimentos que apresentaram uma boa aderência e também propriedades ópticas distintas. Estes revestimentos foram desenvolvidos e testados para aplicação como revestimentos anticorrosivos, no qual houve a variação do número de camadas depositadas e também do ambiente de exposição.

Os filmes finos preparados e analisados se mostraram revestimentos promissores para serem utilizados como fotocátodos em proteção fotocatódica, porém, vale destacar que o revestimento de TiO_2 obteve melhor desempenho quando se adiciona o GO, devido a sua deficiência em absorver energia no espectro do visível. Apesar do objetivo ser o preparo de filmes finos com RGO, não foi possível identificar RGO através das técnicas de caracterização realizadas, porém foi relatado na literatura que a temperatura de calcinação dos filmes finos que contém GO à 400°C , é capaz de realizar uma redução do GO mas, há uma hipótese de que quando se incorpora o GO na estrutura de TiO_2 pode ter uma estabilização e assim, cessar o processo de redução térmica.

A amostra denominada TiO_2/GO com 3 camadas, exibiu os melhores resultados comparado ao substrato de aço AISI 304, mostrando-se como melhor candidata, já que esse filme fino se apresentou uniforme na superfície, não apresentando defeitos superficiais significativos que impactassem na performance de resistência à corrosão, permitindo que a superfície exposta ao meio corrosivo sofresse poucos danos perante o ataque de íons cloreto.

Os revestimentos que contém Nb_2O_5 se mostraram promissores, porém, devido ao Nb_2O_5 também possuir largo *band-gap*, o efeito deste material nos ensaios eletroquímicos não foi significativo, sendo necessário avaliar a quantidade de GO para suprir ambos os semicondutores e aprimorar a absorção perante a luz visível. Os resultados obtidos das técnicas de caracterização dos filmes finos, mostraram uma dificuldade de identificar partículas de Nb_2O_5 no revestimento, sendo uma hipótese de que o material tenha sofrido alguma precipitação.

Contudo, devido ao alto potencial destes materiais torna-se necessário estudar a variação do percentual de cada material para encontrar uma concentração otimizada para este sistema ternário, e também, ampliar o ambiente de exposição, testando por exemplo, em ambientes ácidos para simular gases industriais e em ambientes com temperaturas elevadas. Outro ponto importante, é aprofundar na modelagem computacional de impedância para obter um modelo que explique os fenômenos físico-químicos presentes no sistema. O estudo sistemático realizado desse sistema se mostrou de extrema importância na avaliação e entendimento das diferentes variáveis do processo de sintetização até aplicação, indicando que os revestimentos de TiO_2 , TiO_2/GO e $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparados como filmes finos possuem propriedades anticorrosivas, e são aplicáveis em proteção fotocatódica, método de proteção com baixo custo e impacto ambiental.

REFERÊNCIAS

- [1] **AÇO Aplicações do aço, conheça as diferentes formas que o aço está presente no nosso cotidiano.** Instituto Aço Brasil, 2021. Disponível em: <<https://acobrasil.org.br/site/aplicacoes-do-aco/>>. Acesso em: 11 de fev. de 2021.
- [2] AMERICAN SOCIETY FOR METALS, ASM Handbook, v. 13A. **Corrosion: Fundamentals**, Testing and Protection, 2003.
- [3] GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011.
- [4] SHAW, B. A.; KELLY, R. G. **What is Corrosion? The Electrochemical Society Interface**, v. 15, n.1, pp. 24-26, 2006.
- [5] ASM International, ASM Handbook, **Corrosion: Understanding the Basics**, 2000.
- [6] **What are the Effects of Corrosion?** Camfil, 2017. Disponível em: <<https://cleanair.camfil.us>>. Acesso em: 11 de fev. de 2021.
- [7] SASTRI, V. S. **Challenges in Corrosion: Costs, Causes, Consequences, and Control**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [8] AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Butterworth-Heinemann, 2006.
- [9] PEDEFERRI, P. **Corrosion Science and Engineering**. Switzerland: Springer International Publishing, 2018.
- [10] CHRISTODOULOU, C.; GLASS, G.; WEBB, J.; et al. Assessing the long term benefits of impressed current cathodic protection. **Corrosion Science**, v.52, pp. 2671–2679, 2010.
- [11] XU, D.; LIU, Y.; CHEN, F.; et al. A review on recent progress in the development of photoelectrodes for photocathodic protection: Design, properties, and prospects. **Materials and Design**, v. 197, 109235, 2021.
- [12] BU, Y.; AO, J.-P. A Review on Photoelectrochemical Cathodic Protection Semiconductor Thin Films for Metals. **Green Energy & Environment**, v.2, issue 4, pp. 331-362, 2017.
- [13] LI, M.C.; LUO, S.L.; WU, P.F.; et al. Photocathodic protection effect of TiO₂ films for carbon steel in 3% NaCl solutions. **Electrochimica Acta**, v.50, issues 16-17, pp. 3401-3406, 2005.
- [14] PARK, H.; KIM, K.Y.; CHOI, W. Photoelectrochemical approach for metal corrosion prevention using a semiconductor photoanode, **The Journal of Physical Chemistry B**, v.106,

- issue 18, pp. 4775-4781, 2002.
- [15] MONTEMOR M.F., Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, pp. 17-37, 2014.
- [16] MAKHLOUF, A.S.H.; TIGINYANU, I.; PARK, J. Y.; et al. **Nanocoatings and Ultra-Thin Films: Technologies and Applications**. Woodhead Publishing, 2011.
- [17] SAMADZADEH, M.; BOURA, S.H.; PEIKARI, M.; *et al.* A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v.68, pp. 159-164, 2010.
- [18] **Handbook of Stainless Steel. Chapter 1: Introduction**. Outokumpu, Helsinki, Finland, 2013.
- [19] **ASM International. Chapter 1: Introduction to Stainless Steel**. Materials Park, Ohio, USA, 2000.
- [20] **ASM International. Chapter 2: The Early Discoveries**. Materials Park, Ohio, USA, 2010.
- [21] **ASM International. Chapter 3: Discoveries of the Commercial Usefulness of Stainless Steel**. Materials Park, Ohio, USA, 2010.
- [22] DAVIS, J. R. **Stainless steels, ASM Specialty Handbook: ASM International**, 1996.
- [23] ATLAS SPECIALTY METALS. **The Atlas Specialty Metals Technical Handbook of Stainless Steels**, 2008.
- [24] KHATAK, H. S.; RAJ, B., **Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring**. England: Woodhead Publishing Limited, 2002.
- [25] HOSFORD, W. F., **Iron and Steel**. University of Michigan: Cambridge University Press, 2012.
- [26] World Steel Association. 2021. **World Steel reports 2021**. Brussels, Belgium. Disponível em: <<https://worldsteel.org/wp-content/uploads/December-2021-crude-steel-production-and-2021-global-crude-steel-production-totals-4>>
- [27] PHANIDRA, S.D.; REDDY, A.H.S. **Electrochemical analysis of austenitic stainless steel of type 304L SS in nitric acid medium**. Rourkela, 2013. Bachelor of Technology (Metallurgical and Materials Engineering). National Institute of Technology.
- [28] **ASM International. Chapter 6: Austenitic Stainless Steels**. Materials Park, Ohio, USA, 2008.
- [29] GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011.

- [30] SANTOS, F. G. D. **Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Galvânica em Aços Inoxidáveis Ferrítico AISI 444 e Austenítico AISI 304 utilizados na Fabricação de Reservatórios Térmicos de Aquecimento Solar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2005.
- [31] NUNES, G. P. **Avaliação Eletroquímica do Aço Inoxidável 304L após diversos Processos de Soldagem**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2016.
- [32] GIRIJA, S.; MUDALI, U. K.; RAJU, V. R.; et al. Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method. **Materials Science and Engineering: A**, v. 407, issues 1-2, pp. 188-195, 2005.
- [33] CHANG, L.; VOLPE, L.; WANG, Y. L.; et al. Effect of machining on stress corrosion crack initiation in warm-forged type 304L stainless steel in high temperature water. **Acta Materialia**, v.165, pp. 203-214, 2019.
- [34] PRADHAN, S. K.; BHUYAN, P.; MANDAL, S. Individual and synergistic influences of microstructural features on intergranular corrosion behavior in extra-low carbon type 304L austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 139, pp. 319-332, 2018.
- [35] SASTRI, V. S. **Challenges in Corrosion: Costs, Causes, Consequences, and Control**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [36] JANSEN, A. **Alternative Solutions for Corrosion problem in Cement Plant Pollution Control Equipment**. IEEE-IAS/PCA 45th Cement Industry Technical Conference, May 2003, Dallas, Texas.
- [37] **Aperam. Austenitic Stainless Steel**. Minas Gerais, 2021.
- [38] MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Springer, 2010.
- [39] AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Elsevier & Technology Books, 2006.
- [40] FONTANA, M.G., **Corrosion Engineering**, ed. 3. New York: McGraw-Hill Book Company, 1986.
- [41] UHLIG, H.H, **Corrosion Handbook**. (Revised by Revie, R.W.) New York: John Wiley, 2000.
- [42] PEDEFERRI, P. **Corrosion Science and Engineering**. Switzerland: Springer International Publishing, 2018.
- [43] CHRISTODOULOU, C.; GLASS, G.; WEBB, J.; et al. Assessing the long term benefits of impressed current cathodic protection. **Corrosion Science**, v.52, pp. 2671–2679, 2010.

- [44] XU, D.; LIU, Y.; CHEN, F.; et al. A review on recent progress in the development of photoelectrodes for photocathodic protection: Design, properties, and prospects. **Materials and Design**, v. 197, 109235, 2021.
- [45] BU, Y.; AO, J.-P. A Review on Photoelectrochemical Cathodic Protection Semiconductor Thin Films for Metals. **Green Energy & Environment**, v.2, issue 4, pp. 331-362, 2017.
- [46] LI, M.C.; LUO, S.L.; WU, P.F.; et al. Photocathodic protection effect of TiO₂ films for carbon steel in 3% NaCl solutions, **Electrochimica Acta**, v.50, issues 16-17, pp. 3401-3406, 2005.
- [47] PARK, H.; KIM, K.Y.; CHOI, W. Photoelectrochemical approach for metal corrosion prevention using a semiconductor photoanode, **The Journal of Physical Chemistry B**, v.106, issue 18, pp. 4775-4781, 2002.
- [48] ZHANG, X; CHEN, G.; LI, W.; et al. Preparation and photocathodic protection properties of ZnO/TiO₂ heterojunction film under simulated solar light. **Materials**, v.12, n. 23:3856, 2019.
- [49] LIU, W.; KECHENG, Y.; HE, F.; et al. A highly efficient reduced graphene oxide/SnO₂/TiO₂ composite as photoanode for photocathodic protection of 304 stainless steel. **Materials Research Bulletin**, v. 113, pp. 6-13, 2019.
- [50] NAZEER, A. A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, pp. 11-22, 2018.
- [51] BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 396-428, 2015.
- [52] LI, H.; WANG, X.; WEI, Q.; et al. Enhanced photocathodic protection performance of Ag/graphene/TiO₂ composite for 304SS under visible light. **Nanotechnology**, v. 28, n. 22:225701, 2017.
- [53] RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings: A Hand book of Surface Engineering**. 1. ed. New York: Spinger Netherlands, 1991.
- [54] MATTOX, D. M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. 2. ed., New Mexico: William Andrew, 2010.
- [55] DAVIS, J. R. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. 1.ed., Estados Unidos da América: ASM International, 2001.
- [56] SESHAN, K., **handbook of thin-film deposition - processes and techniques**, v. 2. William andrew publishing, 2002.

- [57] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. 1 ed. San Diego, CA:Academic Press, 1990.
- [58] STERN, H. K. **Metallurgical and Ceramic Protective Coatings**. 1. ed. London: Springer, 1996.
- [59] BURAKOWSKI, T. **Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies**. London, CRC Press LLC, 1999.
- [60] HIRATSUKA, R.S.; SANTILI, C.V.; PULCINELLI, S.H.; **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. Química Nova, v.18(2), pp. 171-180, 1995.
- [61] SOONMIN, H.; VANALAKAR, S. A.; GALAL, A.; et al. A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection. **Mediterranean Journal of Chemistry**, v. 7, n. 6, pp. 433-451, 2018.
- [62] GANGULY, A. et al. Oxide-based nanostructures for photocatalytic and electrocatalytic applications. **CrystEngComm**, v. 17, n. 47, pp. 8978-9001, 2015.
- [63] GOMES, G. H. M. **Preparação e caracterização de filmes finos de TiO₂ dopados com nióbio pelo método sol-gel**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG,2017.
- [64] SILVA, A. F. R.; MOHALLEM, N. D. S.; VIANA, M. M. Titanium dioxide (TiO₂) and silver/titanium dioxide (Ag/TiO₂) thin films with self-cleaning properties. **Advanced Materials Letters**, v. 8, n. 4, pp. 444-448, 2017.
- [65] VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D. S.; MIQUITA, D. R.; et al. Preparation of amorphous and crystalline Ag/TiO₂ nanocomposite thin films. **Applied Surface Science**, v. 265, pp. 130- 136, 2013.
- [66] OKADA, K.; TAKAHASHI, M. Monolithic SrTiO₃/titanate nanotube/TiO₂ nanocomposite toward enhanced photocatalytic activity. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 127, n. 10, pp. 761–766, 2019.
- [67] DI LIBERTO, G. et al. Nature of SrTiO₃/TiO₂ (anatase) heterostructure from hybrid density functional theory calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 18, pp. 184704, 2020.
- [68] KARIMI, L. et al. Using graphene as a new route for preparation of electroconductive, self-cleaning, antibacterial and antifungal cotton fabric without toxicity: **Cellulose**, v. 21, p.3818-3827, 2014.
- [69] BRODIE, B. C. **On the Atomic Weight of Graphite**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, v. 149, p. 249-259, doi:10.1098/rstl.1859.0013, 1859.

- [70] DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-40, doi:10.1039/b917103g, 2010.
- [71] ALSHAMMARI, A.; HALIM, M. M.; YAM, F. K.; et al. The effect of substrate temperatures on the structural and conversion of thin films of reduced graphene oxide. **Physica B: Condensed Matter**, v. 572, pp. 296-301, 2019.
- [72] LI, H.; LI, Y.; WANG, M.; et al. Preparation and photocathodic protection property of ZnIn₂S₄/RGO/TiO₂ composites for Q235 carbon steel under visible light. **Nanotechnology**, v. 29, n. 43: 435706, 2018.
- [73] BRAUER, G.; Über die Oxyde des Niobs. **Naturwissenschaften**, v. 28(2), pp.30-30, 1940.
- [74] GOMES, G. H. M.; **Unraveling the anomalous nature of the niobium pentoxide**. Tese: Doutorado em Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, pp. 191, 2021.
- [75] CHEN, W.K.; SWALIN, R.A.; Studies on the defect structure of α -Nb₂O₅. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27(1), pp. 57-64, 1966.
- [76] MAEDA, A.; HU, Z.; KUNIMORI, K.; et al. Effect of high-temperature reduction on ammonia decomposition over niobia-supported and niobia-promoted rhodium catalysts. **Catalysis Letters**, v. 1(5), pp. 155-157, 1988.
- [77] NAKATA, K.; FUJISHIMA, A.; TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13(3), pp. 169-189, 2012.
- [78] YOSHIDA, S.; NISHIMURA, Y.; TANAKA, T.; et al. The local structures and photocatalytic activity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 8(1), pp. 67-75, 1990.
- [79] ZHANG, G.; ZHANG, Z.; ZHOU, G.; et al. Facile preparation of hierarchical Nb₂O₅ microspheres with photocatalytic activities and electrochemical properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2(24), pp. 9236-9243, 2014.
- [80] SUZUKI, S.; TESHIMA, K.; ISHIZAKI, T.; et al. Unique three-dimensional nano-/micro-textured surfaces consisting of highly crystalline Nb₂O₅ nanotubes. **Journal of Crystal Growth**, v.318(1), pp. 1095-1100, 2011.
- [81] WANG, X.; YAN, C.; YAN, J.; et al. Orthorhombic niobium oxide nanowires for next generation hybrid supercapacitor device. **Nano Energy**, v. 11, pp. 765-772, 2015.
- [82] LAM, S.-M.; SIN, J.-C.; SATOSHI, I; et al. Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. **Applied Catalysis A: General**, v.471, pp. 126-135, 2014.

- [83] LIU, H.; GAO, N.; LIAO, M.; et al. Hexagonal-like Nb₂O₅ Nanoplates-Based Photodetectors and Photocatalyst with High Performances. **Scientific Reports**, v.5(1), pp.7716, 2015.
- [84] LIM, E.; KIM, H.; JO, C.; et al. Advanced Hybrid Supercapacitor Based on a Mesoporous Niobium Pentoxide/Carbon as High-Performance Anode. **ACS Nano**, v. 8, n. 9, pp. 8968-8978, 2014.
- [85] YANG, R.; ZHANG, F.; LEI, X.; et al. Pseudocapacitive Ti-doped niobium pentoxide nanoflake structure design for fast kinetics anode towards high-performance Mg-ion based dual-ion battery. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 42, pp. 47539-47547, 2020.
- [86] KONG, L.; ZHANG, C.; ZHANG, S.; et al. High-Power and High-Energy Asymmetric Supercapacitors Based on Li⁺ -intercalation into T-Nb₂O₅/Graphene Pseudocapacitive Electrode. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, issue 42, pp. 17962-17970, 2014.
- [87] XU, S.; JIA, H.; WANG, C.; et al. Low-Temperature Preparation of SiO₂/Nb₂O₅/TiO₂-SiO₂ Broadband Antireflective Coating for the Visible via Acid-Catalyzed Sol-Gel Method. **Coatings**, v. 10, n.8, 737, 2020.
- [88] RANI, R. A.; ZOOLFAKAR, A. S.; AUSTIN, M. W.; et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, pp. 15683-15703, 2014.
- [89] MOTAHARI, M.; NOURBAKHS, A.A.; LOTFIAN, N.; et al. Photocathodic Protection of 316L Stainless Steel by Surface Coating of Photocatalytic Mesoporous TiO₂-WO₃ Nanocomposite. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2023.
- [90] MAHMOUDI, M.; RAEISSI, K.; KARIMZADEH, F.; et al. A study on corrosion behavior of graphene oxide coating produced on stainless steel by electrophoretic deposition. **Surface and Coatings Technology**, v.372, pp. 327-342, 2019.
- [91] LI, W.; SONG, B.; ZHANG, S.; et al. Using 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilane to Decorate Graphene Oxide with Nano-Titanium Dioxide for Enhancing the Anti-Corrosion Properties of Epoxy Coating. **Polymers**, v.12, pp.837, 2020.
- [92] ZHU, Z.; CHEN, S.; ZHANG, Y.; et al. Corrosion resistance of polyvinyl butyral/reduced graphene oxide/titanium dioxide composite coatings for stainless steel in different environments. **Progress in Organic Coatings**, v.173, 2022.
- [93] ALJOHANI, T. A.; ALBELADI, M. I.; ALSHAMMARI, B. A.; Improving pitting corrosion resistance of the commercial titanium through graphene oxide-titanium oxide composite. **Heliyon**, v.7(6), 2021.
- [94] SAYED, K. E.; HAMID, Z. A.; ELDIN, T. A. S.; et al. Anti-Corrosion Nickel/Reduced Graphene Oxide-Titanium Dioxide Coating for Mild Steel in Organic Acids. **Journal of Materials and Environmental Science**, v.10 (2), pp. 141-162, 2019.

- [95] BORDBAR-KHIABANI, A.; EBRAHIMI, S.; YARMAND, B.; Highly corrosion protection properties of plasma electrolytic oxidized titanium using rGO nanosheets. **Applied Surface Science**, v.486, pp.153-165, 2019.
- [96] MOHAMEND, L. Z.; HAMDY, G.; GABER, G. A.; Performance of GO/SiO₂, GO/TiO₂, and GO/ZrO₂ Nanocomposites Coatings as a Corrosion Barrier Layer on AlSi-Cu-Mg Alloy in 3.5 % NaCl Solution. **International Journal of electrochemical Science**, v.16, 2021.
- [97] SIRAJUNISHA, H.; BALAKRISHNAN, T.; SAKTHIVEL, P.; et al. Enhanced corrosion resistance, antibacterial and biological properties of sol-gel derived Ti-rGO-HAp nanocomposites. **Chemical Physics Impact**, v.6, 2023.
- [98] LIU, W.; YIN, K.; HE, F.; et al. A highly efficient reduced graphene oxide/SnO₂/TiO₂ composite as photoanode for photocathodic protection of 304 stainless steel. **Materials Research Bulletin**, v.113, pp. 6-13, 2019.
- [99] KUMAR, A.; MALIK, G.; ADALATI, R.; et al. Tuning the wettability of highly transparent Nb₂O₅ nano-sliced coatings to enhance anti-corrosion property. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.123, 2021.
- [100] OROZCO-HERNÁNDEZ, G.; DURÁN, P.G.; APERADOR, W. Tribocorrosion Evaluation of Nb₂O₅, TiO₂, and Nb₂O₅ + TiO₂ Coatings for Medical Applications. **Lubricants**, v.9, pp. 49, 2021.
- [101] HELLEIS, R.; MAIA, G.A.R.; CASTRO, E.G.D.; et al. Niobium- and titanium-based coating for the protection of carbon steel SAE 1020 against corrosion. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.69, n. 4, pp. 426-433, 2022.
- [102] CHAVAN, R. D.; PARIKH, N.; TAVAKOLI, M. M.; et al. Mesoscopic TiO₂/Nb₂O₅ Electron Transfer Layer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. **Advanced Materials Interfaces**, v.8(10), 2021.
- [103] VOSKANYAN, A. A.; ABRAMCHUK, M.; NAVROTSKY, A.; Entropy Stabilization of TiO₂-Nb₂O₅ Wadsley-Roth Shear Phases and Their Prospects for Lithium-Ion Battery Anode Materials. **Chemistry of Materials**, v.32 (12), pp. 5301-5308, 2020.
- [104] SACCO, O.; MURCIA, J. J.; LARA, A. E.; et al. Pt-TiO₂-Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.107, 2020.
- [105] IERVOLINO, G.; VAIANO, V.; MURCIA, J. J.; et al. Photocatalytic production of hydrogen and methane from glycerol reforming over Pt/TiO₂-Nb₂O₅. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.46(78), pp. 38678-38691, 2021.
- [106] MORAES, N. P.; TOREZIN, F. A.; DANTAS, G. V.J.; et al. TiO₂/Nb₂O₅/carbon xerogel ternary photocatalyst for efficient degradation of 4-chlorophenol under solar light irradiation.

Ceramics International, v.46(10), part A, pp. 14505-14515, 2020.

- [107] GOSWAMI, T.; REDDY, K. M.; BHEEMARAJU, A.; Silver Nanocluster Anchored TiO₂/Nb₂O₅ Hybrid Nanocomposite as Highly Efficient and Selective Visible-Light Sensitive Photocatalyst. **Chemistry Select**, v.4(22), 2019.
- [108] SANCHEZ, S. R.; SCHIFFRIN, D. J. The Flow Corrosion Mechanism of Copper Base Alloys in Sea Water in the Presence of Sulphide Contamination, **Corrosion Science**, v. 22, p. 585-607, 1982.
- [109] SCULLY, J. R.; TAYLOR, D. W. Electrochemical Methods of Corrosion Testing. In: Metals Handbook, v. 13: **Corrosion**, 9 ed., American Society for Metals, 1987.
- [110] GALVAN-MARTINEZ, R.; MENDOZA-FLORES, J.; DURAN-ROMERO, R.; GENESCA, J. Effect of Turbulent Flow on the Anodic and Cathodic Kinetics of API X52 Steel Corrosion in H₂S Containing Solutions. A Rotating Cylinder Electrode Study. **Materials and Corrosion**, v. 58, p. 514- 521, 2007.
- [111] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. EDUSP: São Paulo, 2003.
- [112] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Wiley, 2008.
- [113] MANSFELD, F.B.; MARCUS, Ph.. **Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering**. Boca Raton, FL, Taylor & Francis, 2005.
- [114] MARSH, G. A.; SCHASCHL, E.; The Difference Effect and the Chunk Effect. **Journal of the Electrochemical Society**, v.107, n.12, 1960.
- [115] WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. John Wiley & Sons, 2014.
- [116] PENNYCOOK, S.J. **Encyclopedia of Condensed Matter Physics**. Academic, 2005.
- [117] FARRÉ, M.; BARCELÓ, D.; Introduction to the analysis and risk of nanomaterials in environmental and food samples. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 59, pp. 1-32, 2012.
- [118] MARCANO D.C., KOSYNKIN D.V., BERLIN J.M., SINITSKII A., SUN Z., SLESAREV A., ALEMANY L.B., TOUR W. LU, J.M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano** 4 p. 4806–4814, 2010.
- [119] SU, K., LIU, H., GAO, Z.; et al. Nb₂O₅-Based Photocatalysts. **Advance Science**, v.8, 2021.
- [120] RANI, R. A.; ZOOLFAKAR, A. S.; O'MULLANE, A. P.; et al., Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v.2, 2014.

- [121] DO PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A.; Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.205, pp. 481–488, 2017.
- [122] BATALHA, D. C.; et al. Oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide promoted by Nb₂O₅ obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Molecular Catalysis**, v.489, 2020.
- [123] LEITE, E. R. et al. Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.37, 2006.
- [124] GOMES, G. H. M.; ANDRADE, R. R.; MOHALLEM, N. D. S. Investigation of phase transition employing strain mapping in TT- and T-Nb₂O₅ obtained by HRTEM micrographs. **MICRON**, v. 148, pp. 103112, 2021.
- [125] VIANA, M. M. et al. Nanocrystalline titanium oxide thin films prepared by sol-gel process. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 3B, p. 1081-1083, 2006.
- [126] NASCIMENTO, J. R.; OLIVEIRA, M. R.; VEIGA, A. G.; et al. Synthesis of Reduced Graphene Oxide as a Support for Nano Copper and Palladium/Copper Catalysts for Selective NO Reduction by CO. **ACS Omega**, v.5, n. 40, pp. 25568-25581, 2020.
- [127] MOREIRA, V. R. ; LEBRON, Y. A. R. ; DA SILVA, M. M. ; et al. Graphene oxide in the remediation of norfloxacin from aqueous matrix: simultaneous adsorption and degradation process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, pp. 34513-34528, 2020.
- [128] KOZLOVSKIY, A.; SHLIMAS, I.; DUKENBAYEV, K.; et al. Structure and corrosion properties of thin TiO₂ films obtained by magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 164, pp. 224-232, 2019.
- [129] ALSHAMMARI, A. S.; HALIM, M. M.; YAM, F. K.; et al. Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂)/Reduced Graphene Oxide (rGO) thin film composite by spray pyrolysis technique and its physical properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 166, 2020.
- [130] THEMA, F. T.; MOLOTO, M. J.; MAAZA, M.; et al. Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013.
- [131] KHIABANI, A. B.; EBRAHIMI, S.; YARMAND, B.; Highly corrosion protection properties of plasma electrolytic oxidized titanium using rGO nanosheets. **Applied Surface Science**, v. 486, pp. 153-165, 2019.
- [132] HERNÁNDEZ, G. O.; DURÁN, P. G.; APERADOR, W.; Tribocorrosion Evaluation of Nb₂O₅, TiO₂, and Nb₂O₅ + TiO₂ Coatings for Medical Applications. **Lubricants**, v. 9, n.5, pp. 49, 2021.

- [133] JEGDIC, B.; DRAZIX, D. M.; POPIC, J. P.; Open circuit potentials of metallic chromium and austenitic 304 stainless steel in aqueous sulphuric acid solution and the influence of chloride ions on them. **Corrosion Science**, v. 50, is. 5, pp. 1235-1244, 2008.
- [134] SAHRANI, F. K.; AZIZ, M.; IBRAHIM, Z.; et al. Open Circuit Potential Study of Stainless Steel in Environment Containing Marine Sulphate-Reducing Bacteria. **Sains Malaysiana**, v. 37, is. 4, pp. 359-364, 2008.
- [135] ZHANG, Y.; YANG, C.; ZHAO, L.; et al. Study on the Electrochemical Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Chloride Ion Solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 16, 2021.
- [136] SANUSI, M. S.; SHAMSUDIN, S. R.; RAHMAT, A.; et al. Electrochemical corrosion behaviours of AISI 304 austenitic stainless steel in NaCl solutions at different pH. **Green Design and Manufacture: Advanced and Emerging Applications**, v.2030, 2018.
- [137] TALEBIAN, M.; RAEISSI, K.; ATAPOUR, M.; et al. Pitting corrosion inhibition of 304 stainless steel in NaCl solution by three newly synthesized carboxylic Schiff bases. **Corrosion Science**, v.160, 2019.
- [138] ADENIYI, A. G; IGHALO, J. O.; Effect of Process Variables on the Crevice Corrosion in Type-304 Stainless Steels. **Recent Innovations in Chemical Engineering** (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering), v. 13, n. 5, pp. 379-389, 2020.
- [139] CABEZON, C. G.; HERNANDEZ, C. G.; MENDEZ, M. L. R.; et al. A new strategy for corrosion protection of porous stainless steel using polypyrrole films. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 37, n. 15, pp. 85-95, 2020.
- [140] MOTAHARI, M.; NOURBAKHSH, A.; BAKHSHESHI-RAD, H. R.; et al. Photocathodic Protection of 316L Stainless Steel by Surface Coating of Photocatalytic Mesoporous TiO₂-WO₃ Nanocomposite. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2023.
- [141] ZHU, Z.; CHEN, S. C.; WANG, W.; Corrosion resistance of polyvinyl butyral/reduced graphene oxide/titanium dioxide composite coatings for stainless steel in different environments. **Progress in Organic Coatings**, v. 173, 2022.
- [142] SADEGHIAN, Z.; HADIDI, M. R.; SALEHZADEH, D.; et al. Hydrophobic octadecylamine-functionalized graphene/TiO₂ hybrid coating for corrosion protection of copper bipolar plates in simulated proton exchange membrane fuel cell environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, is. 30, pp. 15380-15389, 2020.
- [143] AZADEH, M.; PARVIZY, S.; AFSHAR, A.; Corrosion resistance and photocatalytic activity evaluation of electrophoretically deposited TiO₂-rGO nanocomposite on 316L stainless steel substrate. **Ceramics International**, v. 45, pp. 13747-13760, 2019.

- [144] YIN, M.; LIU, X.; HU, L.; et al. Effects of Nb doping on microstructure and photocatalytic properties of TiO₂ thin film. **Desalination and Water Treatment**, v.57, pp. 6910-6915, 2016.
- [145] NINGSHEN, S.; KAMACHIMUDALI. U.; AMARENDRA, G. RAJ, B. Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v. 51, pp. 322-329, 2009.
- [146] LEE, K.; KIM, J.; MOK, I.S.; et al. RESET-first unipolar resistance switching behavior in annealed Nb₂O₅ films. **Thin Solid Films**, v. 558, pp. 423-429, 2014.
- [147] CHEN, D.; WANG, J. H.; CHOU, T.F.; et al. Unraveling the Nature of Anomalously Fast Energy Storage in T-Nb₂O₅. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 20, pp. 7071-7081, 2017.
- [148] LINS, V.; LAGE, M. D. A.; OLIVEIRA, M. D.; et al. Corrosion behavior of Al-3Mg-0.2Sc alloy processed by high pressure torsion and annealed. **Journal of Materials Research and Technology** – Manuscript. 2022.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Caracterização de óxido de grafeno por análise térmica

A análise térmica ou termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra em função da programação de temperatura. Esta técnica acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Já a termogravimetria derivada (DTG), é um arranjo matemático da TG, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, ou seja, a DTG é a derivada primeira da TG. O equipamento consiste em uma termobalança que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura à medida que a amostra é aquecida ou resfriada [A1].

De acordo com os dados obtidos na análise termogravimétrica, Figura A1, observou-se perda de massa em quatro estágios para amostra de óxido de grafeno. A perda de massa inicial começou abaixo de 100°C e foi atribuída à remoção de moléculas de água aderidas nas superfícies do material. A curva de perda de massa do GO a partir de 215,7 °C se deve à liberação de grupos funcionais aderidos à superfície das folhas de grafeno, como grupos hidroxila, carbonila e epóxi; a decomposição dessas funcionalidades de oxigênio são responsáveis pela liberação de CO e CO₂, reduzindo assim o óxido de grafeno [A2]. O grafite é composto por um grande número de folhas de grafeno que são mantidas juntas por forças de van der Waals, e essas folhas são densamente ligadas por ligações sp², de modo que os átomos distribuídos em sua estrutura formam uma rede cristalina, um empacotamento de átomos altamente estável. Quando esta estrutura sofre oxidação, a camada de átomos de carbono torna-se hibridação sp² e sp³, devido às ligações C-C e C-O, havendo um grau de desorganização na rede cristalina. Ocorreu uma perda de massa a 623,6°C, atribuída à degradação das folhas de óxido de grafeno reduzidas, e a 801,9°C ocorre a degradação da estrutura do grafite, ou seja, por sua estrutura cristalina ser altamente organizada, é necessário fornecer mais energia para desestabilizar e degradar a estrutura. Este último evento ocorre porque a estrutura do grafite não foi totalmente oxidada.

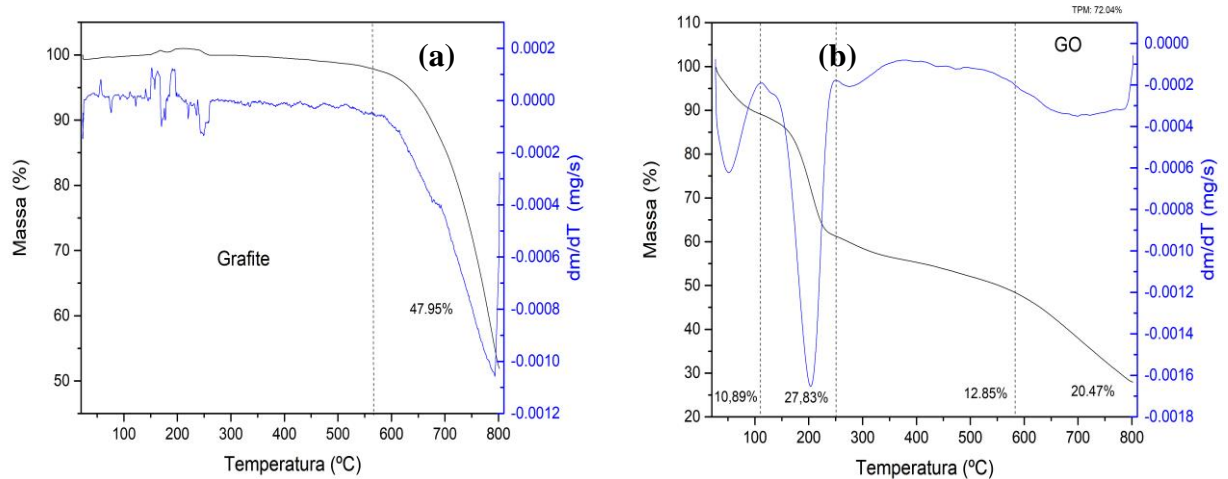


Figura A.1 - Curvas de TG para (a) grafite e (b) óxido de grafeno (GO).

Referências Bibliográficas

[A1] SKOOG, HOLLER, NIEMAN, **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.

[A2] ALSHAMMARI, A.; HALIM, M. M.; YAM, F. K.; et al. The effect of substrate temperatures on the structural and conversion of thin films of reduced graphene oxide. **Physica B: Condensed Matter**, v. 572, pp. 296-301, 2019.

APÊNDICE B – Caracterização de óxido de grafeno e pentóxido de nióbio por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste na medição da intensidade de energia que é absorvida por uma amostra, quando um feixe de radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético incide sobre ela. A luz infravermelha é absorvida em frequências específicas diretamente relacionadas às energias de ligação vibracional átomo-átomo na molécula. Quando a energia de ligação da vibração e a energia da luz infravermelha média são equivalentes, a ligação pode absorver essa energia. Diferentes ligações em uma molécula vibram em diferentes energias e, portanto, absorvem diferentes comprimentos de onda da radiação infravermelha. A frequência e a intensidade dessas bandas de absorção individuais contribuem para o espectro geral, criando uma impressão digital característica [A3]. O termo “transformada de Fourier” se origina do fato de que uma transformada de Fourier (um processo matemático) é necessária para converter os dados brutos (absorção de luz para cada posição do espelho) no resultado desejado (absorção de luz para cada comprimento de onda), convertendo um domínio (deslocamento do espelho em cm) em seu domínio inverso (números de onda em cm^{-1}), e assim, obtendo espectro [A4].

O modo ATR (Refletância Total Atenuada) reflete a radiação infravermelha por meio de um elemento refletor interno (IRE) que está em contato direto com a amostra. Esta reflexão da radiação IR gera uma onda evanescente na interface entre a amostra e o IRE que sonda a amostra. O parâmetro chave para geração de ondas evanescentes é que o ângulo crítico para reflexão interna deve ser excedido. Esta onda evanescente é refletida causando atenuação da radiação IV que sai do IRE. O elemento IRE consiste em material transparente infravermelho que possui um índice de refração mais alto do que a amostra que está sendo analisada. IREs como diamante, Ge, Si e ZnSe [A5].

Para verificar os grupos funcionais presentes nas amostras e a obtenção dos materiais desejados, foram feitas análises por FTIR utilizando-se o equipamento Perkin Elmer FTIR RX I e foi utilizado o modo refletância total atenuada (ATR-diamante). Como o acessório de ATR dispensa o preparo de amostras, as análises foram feitas com o material em pó.

O espectro de FTIR para o GO, confirmou o sucesso da oxidação do grafite (Figura A2). Alguns grupos funcionais como O-H, C-OH e C-O foram observados. A banda de absorção ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) corresponde a presença de moléculas de água e grupos álcoois. Em torno de 1600 cm^{-1} é atribuído a trechos de C=C da estrutura gráfrica não oxidada. O pico em torno de 1700 cm^{-1} é atribuído ao trecho C=O do grupo carboxila, 1200 cm^{-1} corresponde ao grupo de álcool com estiramento de C-OH, 1080 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento C-O de C-O-C. Comprimentos de onda característicos, estão apresentados na Tabela A1.

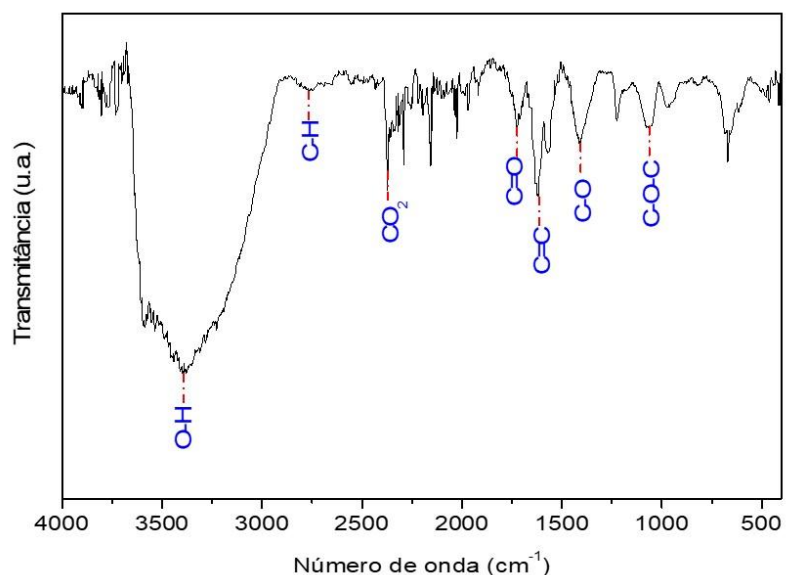


Figura B.1 - Espectro de FTIR para o óxido de grafeno (GO).

Tabela A1 - Grupos funcionais do GO e seus respectivos números de onda

Número de onda (cm^{-1})	Grupos funcionais
$\sim 3600\text{-}3200$	Estiramento de O-H de moléculas de água e grupos álcoois
~ 2300	Interferência de moléculas de CO_2
~ 1700	Ligação C=O
~ 1600	Ligação C=C

~1200	Vibração C-O
~1080	C-O de C-O-C

O espectro de FTIR para o Nb_2O_5 , confirmou a presença dos grupos funcionais característicos do pentóxido de nióbio (Figura A3). As bandas localizadas originaram-se devido a vibrações de estiramento de Nb–O e ligação N=O, enquanto a banda em $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração de flexão de Nb–O–Nb, os grupos e números de onda respectivos, estão apresentados na Tabela A2 [A6].

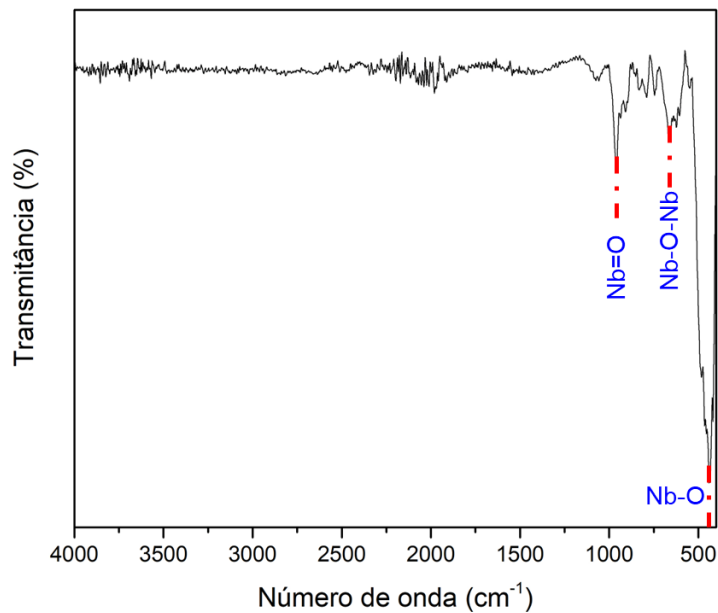


Figura B.2 - Espectro de FTIR para o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5).

Tabela A2 - Grupos funcionais do Nb_2O_5 e seus respectivos números de onda

Número de onda (cm^{-1})	Grupos funcionais
~1080	Ligação N=O
~700	Vibração Nb-O-Nb
~480	Estiramento Nb–O

Referências Bibliográficas

[A3] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a espectroscopia**. Tradução da 4ª ed. Norte Americana. Cengage Learning, 2010.

[A4] PEAK, D.; **Encyclopedia of Soils in the Environment**. 1ª Ed. Academic Press, 2005.

[A5] BRAULT, J. W. New Approach to high-precision Fourier-transform spectrometer design. **Applied Optics**, v. 35, n.16, pp. 2891–2896, 1996.

[A6] KHAN, I.; BAIG, N.; QURASHI, A.; Graphitic Carbon Nitride Impregnated Niobium oxide (g-C₃N₄/Nb₂O₅) Type (II) Heterojunctions and its Synergetic Solar-Driven Hydrogen Generation. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 1, pp. 607-615, 2019.

APÊNDICE C – Curvas de potencial de circuito aberto (OCP)

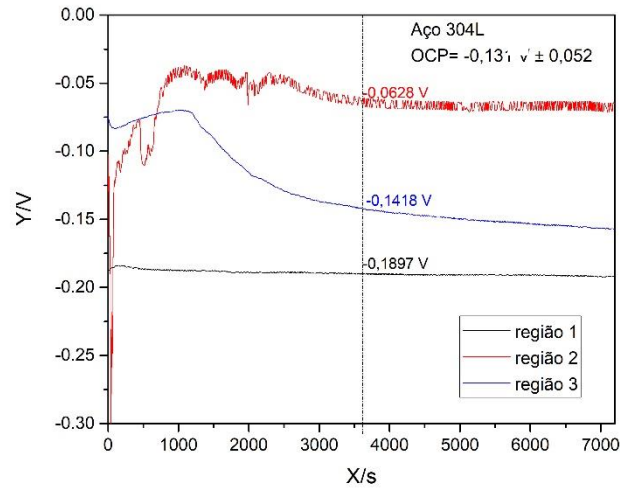


Figura C.1 - Curvas de OCP para a amostra de aço 304, medidas em triplicata, eixo Y-Potencial e eixo X- Tempo.

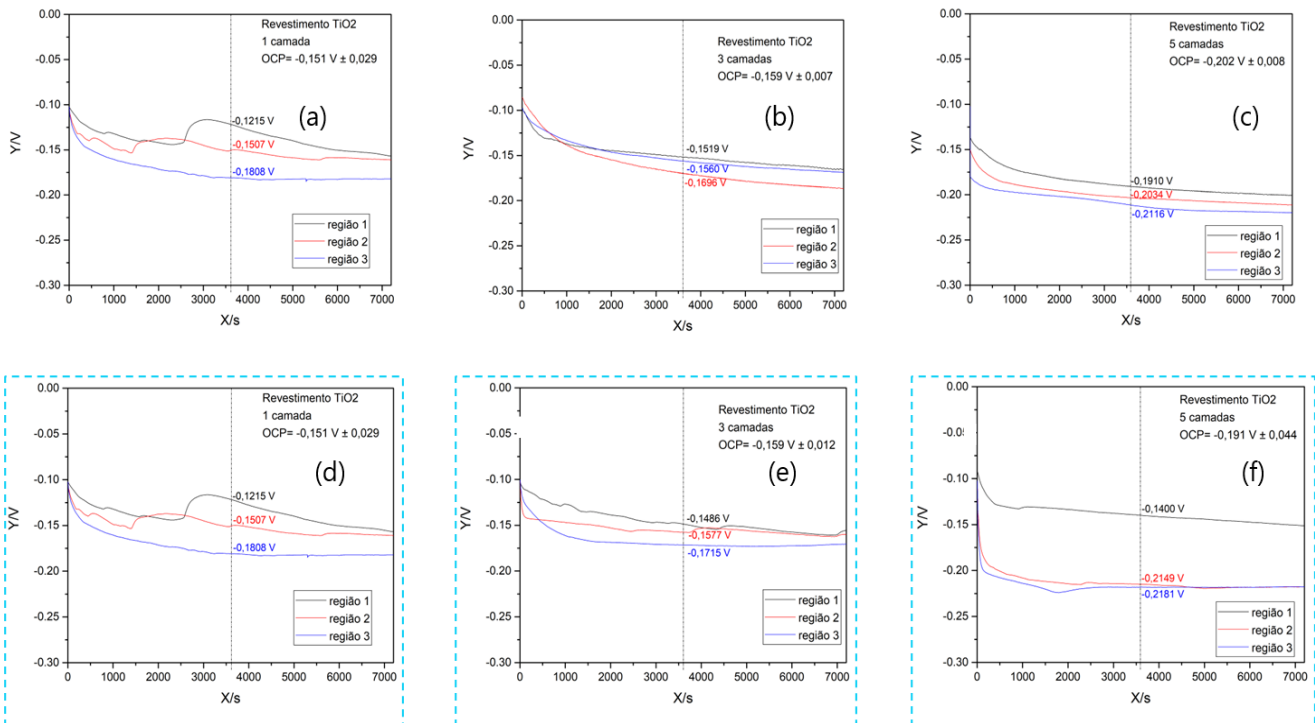


Figura C.2 - Conjunto de curvas de OCP, medidas em triplicata, eixo Y-Potencial e eixo X- Tempo, de amostras revestidas com filme finos de TiO_2 com 1 camada (a) em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b) em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c) em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.

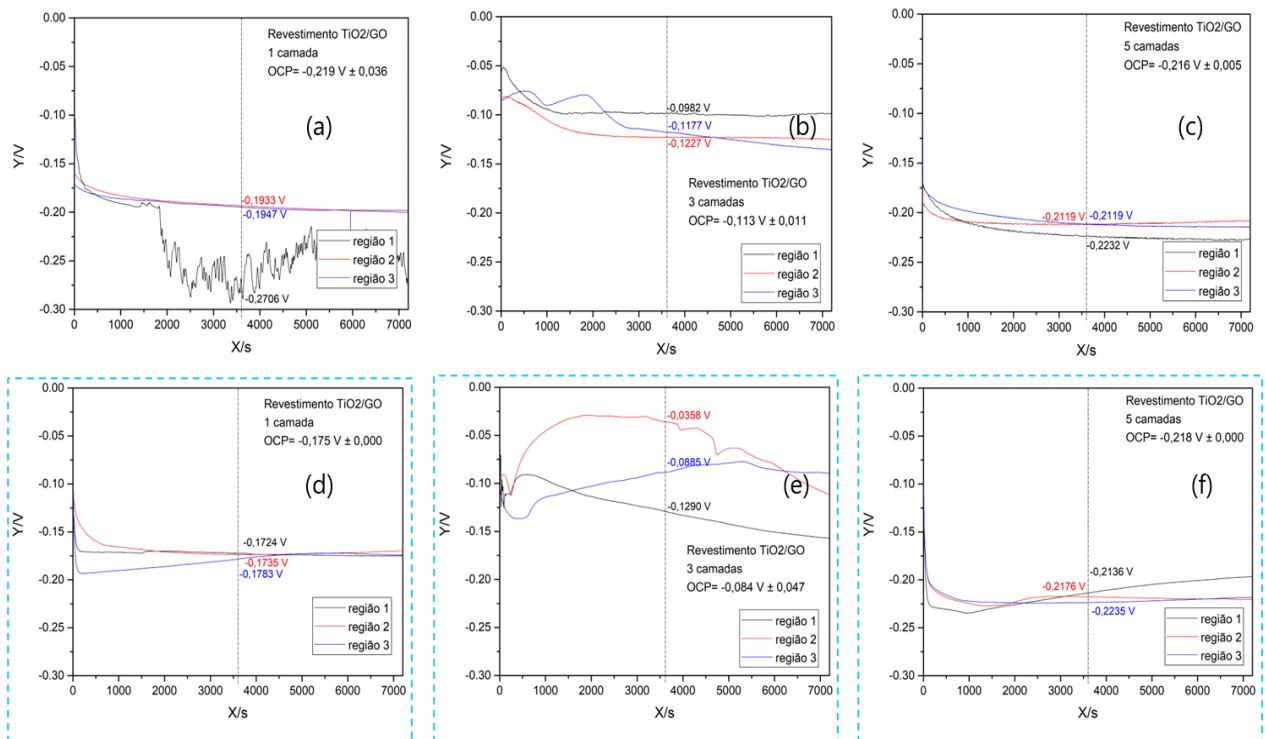


Figura C.3 - Conjunto de curvas de OCP, medidas em triplicata, eixo Y-Potencial e eixo X- Tempo, de amostras revestidas com filme finos de TiO₂/GO com 1 camada (a) em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b) em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c) em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.

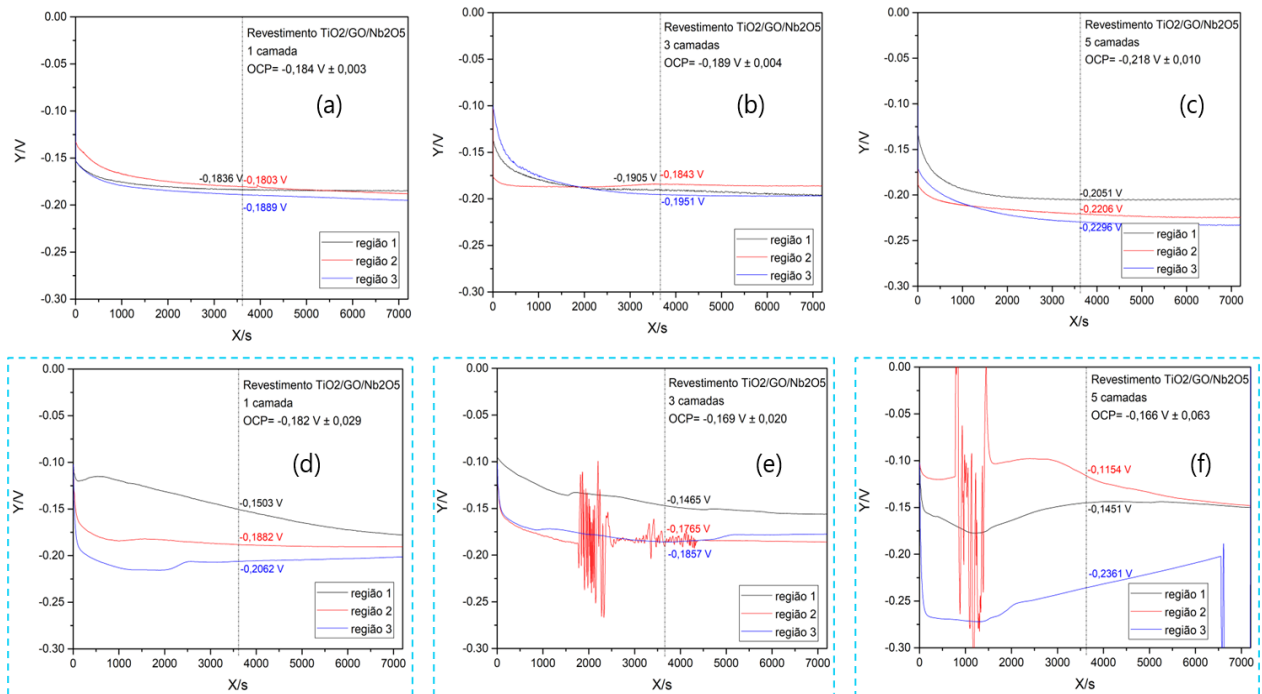


Figura C.4 - Conjunto de curvas de OCP, medidas em triplicata, eixo Y-Potencial e eixo X- Tempo, de amostras revestidas com filme finos de TiO₂/GO/Nb₂O₅ com 1 camada (a) em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b) em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c) em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.

APÊNDICE D – Curvas de polarização potenciodinâmicas por Extrapolação de Tafel

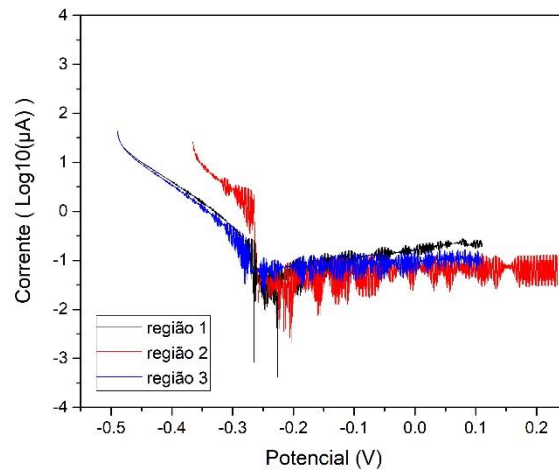


Figura D.1 - Curvas potenciodinâmicas por extrapolação de Tafel, medidas em triplicata, para a amostra de aço 304.

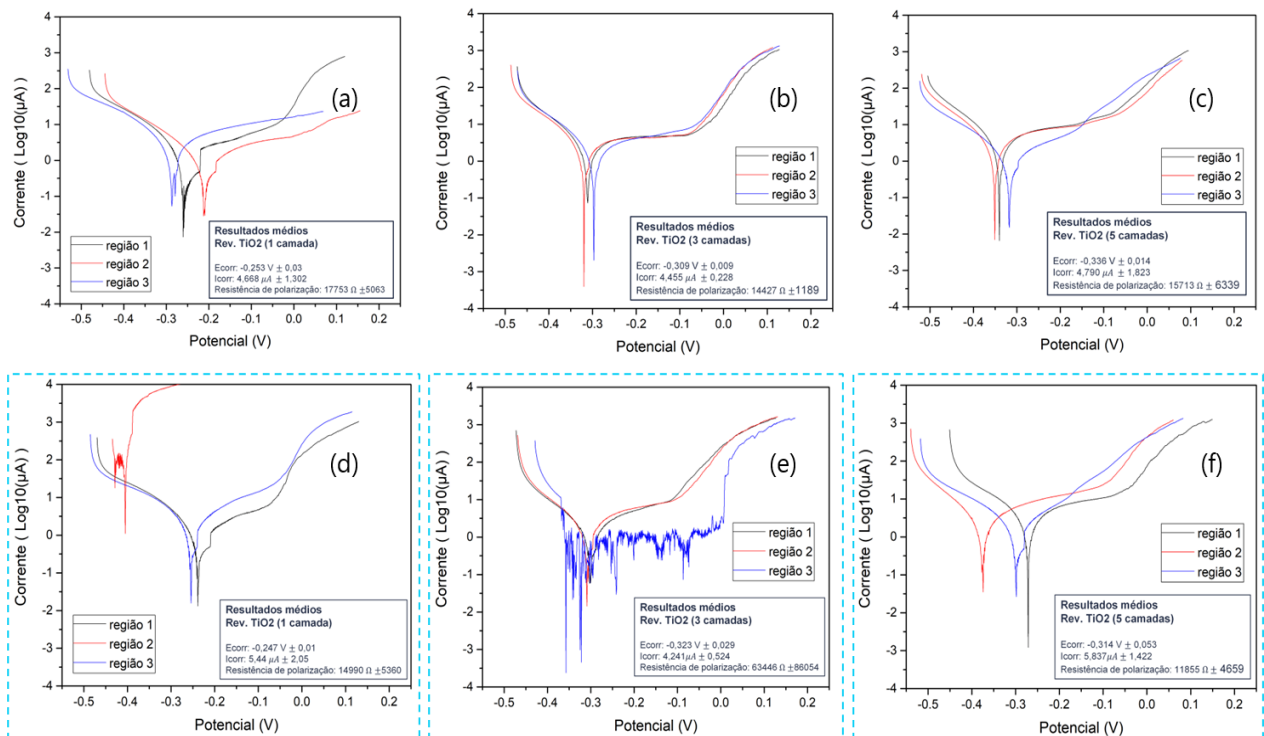


Figura D.2 - Conjunto de curvas potenciodinâmicas por extrapolação de Tafel, medidas em triplicata, de amostras revestidas com filme finos de TiO₂ com 1 camada (a) em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b) em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c) em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.

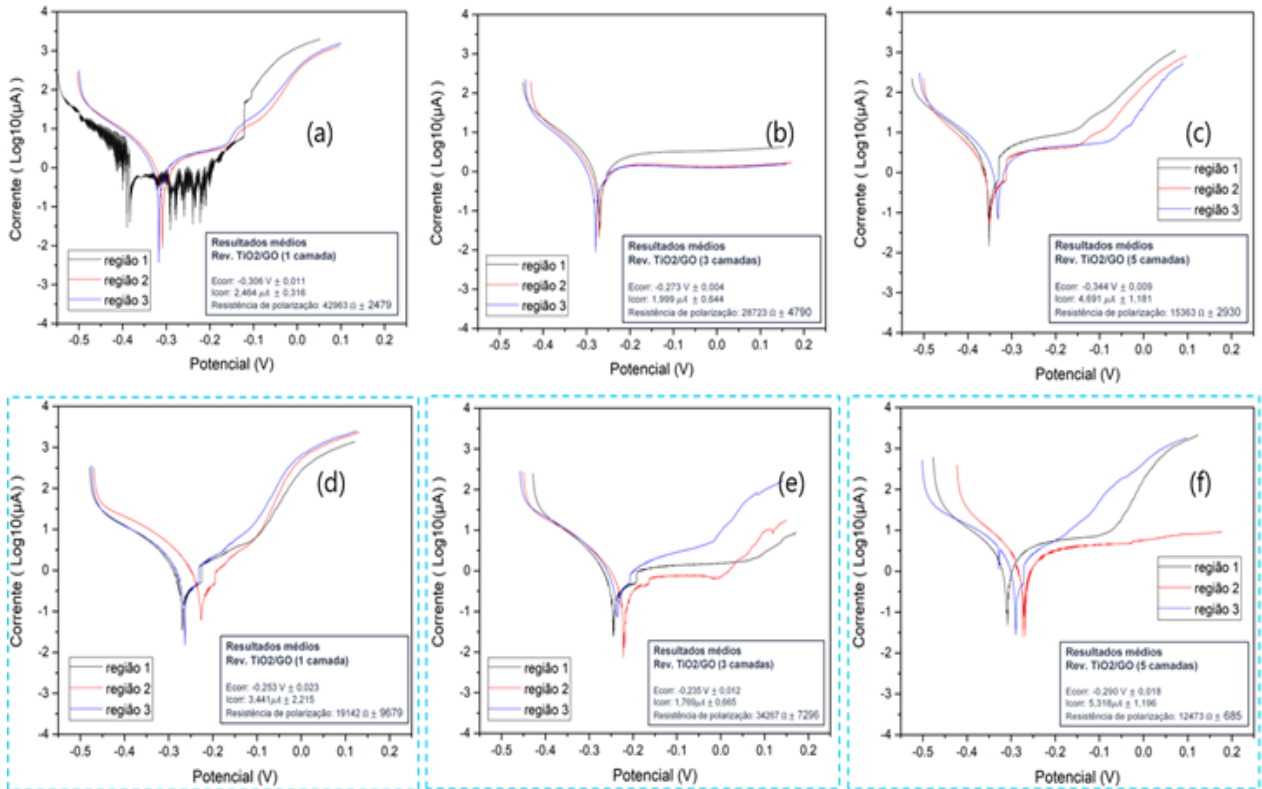


Figura D.3 - Conjunto de curvas potenciodinâmicas por extrapolação de Tafel, medidas em triplicata, de amostras revestidas com filme finos de TiO₂/GO com 1 camada (a) em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b) em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c) em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.

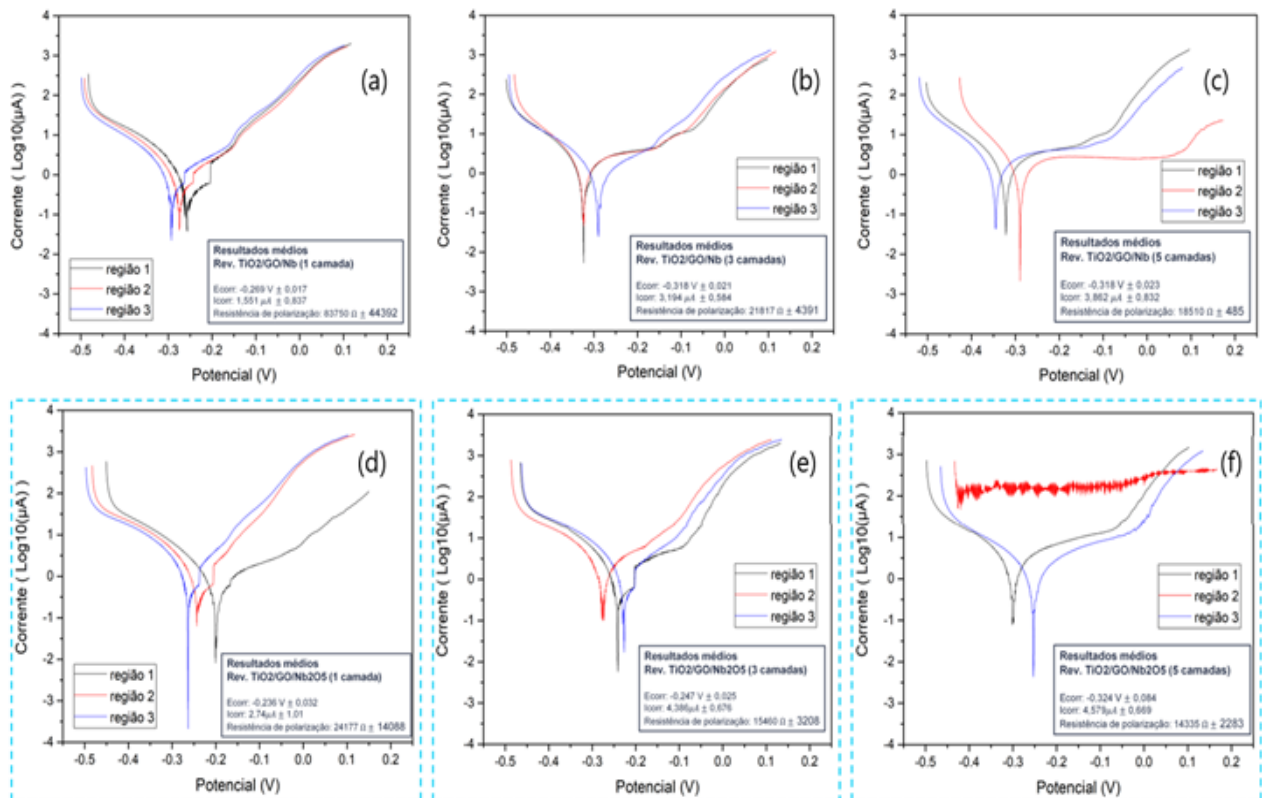


Figura D.4 - Conjunto de curvas potenciodinâmicas por extrapolação de Tafel, medidas em triplicata, de amostras revestidas com filme finos de TiO₂/GO/Nb₂O₅ com 1 camada (a) em ambiente escuro e (d) com incidência de luz visível; 3 camadas (b) em ambiente escuro e (e) com incidência de luz visível; e 5 camadas (c) em ambiente escuro e (f) com incidência de luz visível.

APÊNDICE E – Curvas de espectroscopia de impedância (EIS)

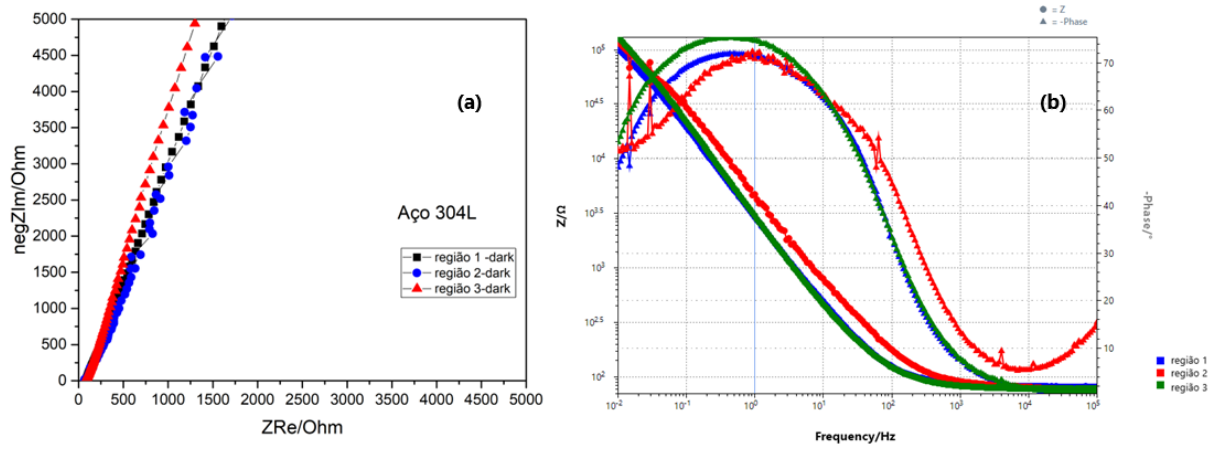


Figura E.1 - Curvas de EIS medidas em triplicata, (a) Diagrama de Nyquist e (b) diagrama de Bode para a amostra de aço 304 em meio salino.

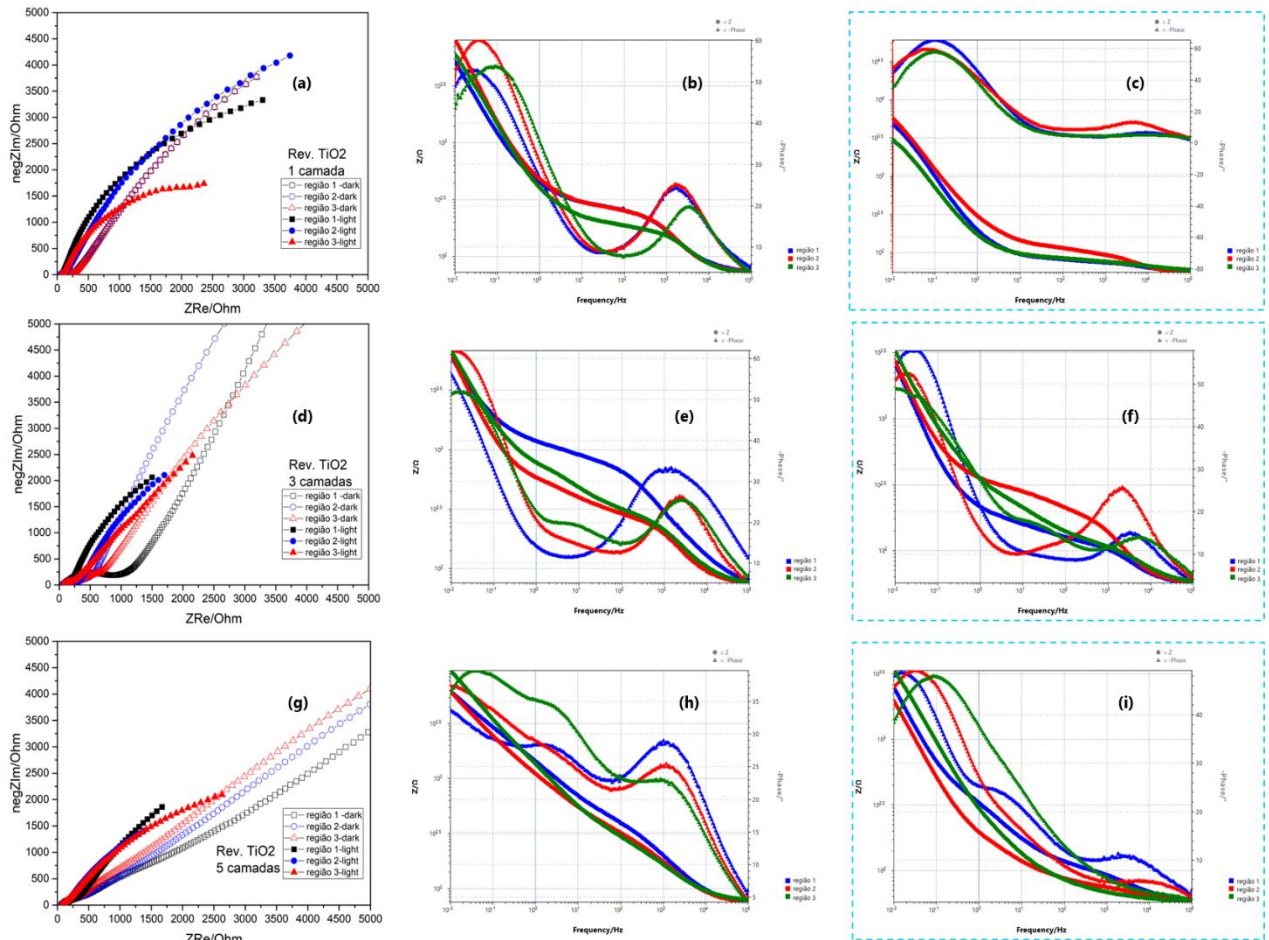


Figura E.2 - Curvas de EIS medidas em triplicata, diagramas de Nyquist de amostras revestidas com filme finos de TiO_2 de (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas; diagramas de Bode para (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas e as mesmas amostras sobre incidência de luz visível (c)(f)(i), respectivamente.

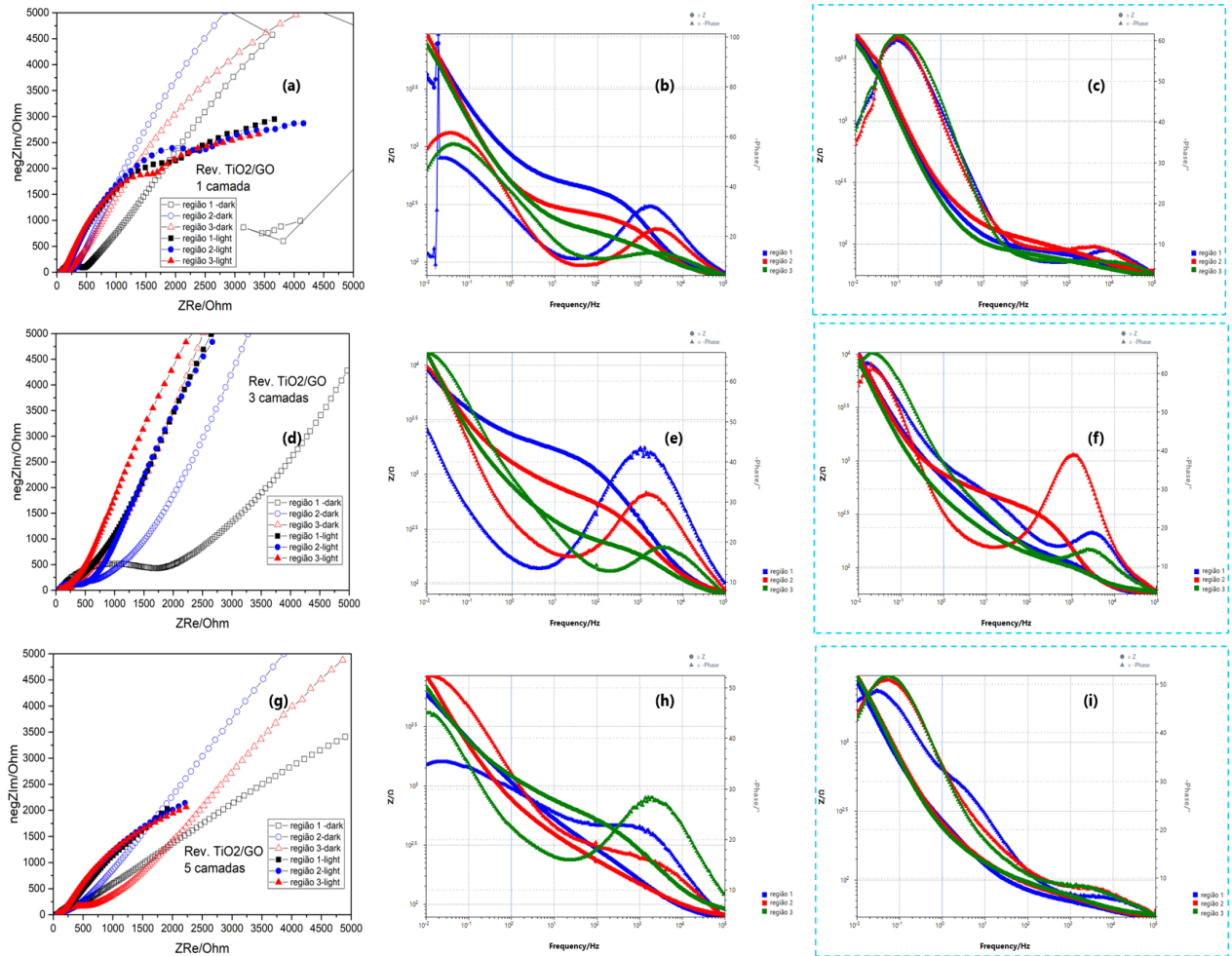


Figura E.3 - Curvas de EIS medidas em triplicata, diagramas de Nyquist de amostras revestidas com filme finos de TiO_2/GO de (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas; diagramas de Bode para (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas e as mesmas amostras sobre incidência de luz visível (c)(f)(i), respectivamente.

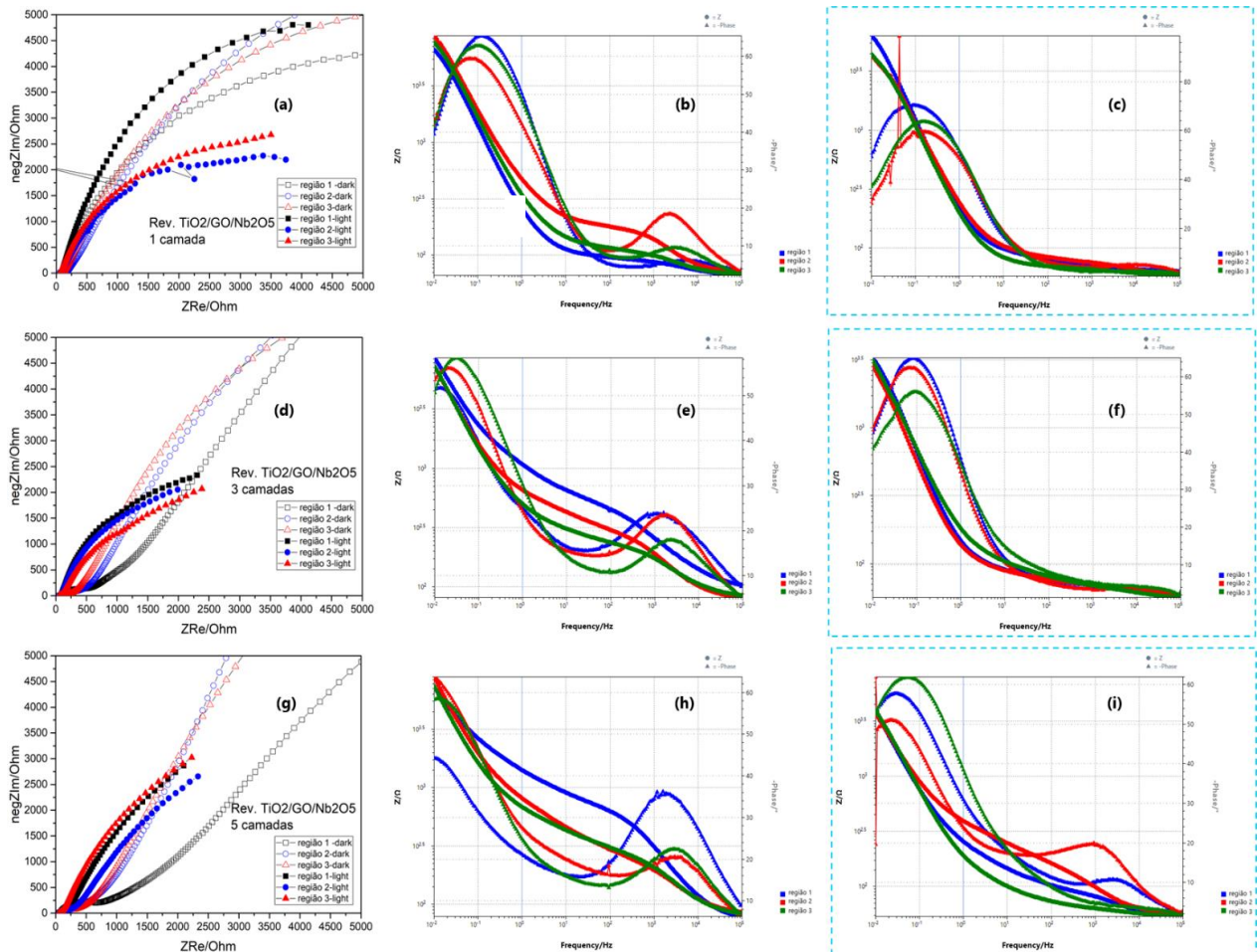


Figura E.4 - Curvas de EIS medidas em triplicata, diagrama de Nyquist de amostras revestidas com filme fino de $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ de (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas; diagrama de Bode para (a) 1 camada, (d) 3 camadas e (g) 5 camadas e as mesmas amostras sobre incidência de luz visível (c)(f)(i), respectivamente.