

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA
QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

Brenda Caroline da Silva Cardozo

**NOVOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS COM BASE EM COMPÓSITOS DE
LIGA ZINCO-NÍQUEL COM ÓXIDO DE GRAFENO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

RIO DE JANEIRO
2023

Brenda Caroline da Silva Cardozo

**NOVOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS COM BASE EM COMPÓSITOS DE
LIGA ZINCO-NÍQUEL COM ÓXIDO DE GRAFENO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e em parceria com a empresa Eletromatrix, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Eliane D'Elia

Coorientadora: Iris Gonçalves da Silva
Moreira

RIO DE JANEIRO

2023

CIP - Catalogação na Publicação

C628n Cardozo, Brenda Caroline da Silva
Novos revestimentos anticorrosivos com base em
compósitos de liga zinco-níquel com óxido de grafeno /
Brenda Caroline da Silva Cardozo. -- Rio de
Janeiro, 2023.
86 f.

Orientador: Eliane D'Elia.
Coorientador: Iris Gonçalves da Silva Moreira.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto
de Química, Bacharel em Química, 2023.

1. óxido de grafeno. 2. zinco-níquel. 3. corrosão.
4. eletroquímica. 5. névoa salina. I. D'Elia, Eliane
, orient. II. Moreira, Iris Gonçalves da Silva ,
coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

BRENDA CAROLINE DA SILVA CARDOZO

**NOVOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS COM BASE EM
COMPÓSITOS DE LIGA ZINCO-NÍQUEL COM ÓXIDO DE GRAFENO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Programa de Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Aprovada em: 28 de agosto de 2023.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br ELIANE D'ELIA
Data: 28/08/2023 15:06:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Eliane D'Elia (Orientadora)
Universidade Federal do Rio de Janeiro (DQI/IQ-UFRJ)

Iris Gonçalves da Silva Moreira

Mestre Iris Gonçalves da Silva Moreira (Coorientadora)
Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ)

Alcinatto

Prof. Dr. Fernando Henrique Cincotto (Membro interno)
Universidade Federal do Rio de Janeiro (DQI/IQ-UFRJ)

Jéssica Nogueira da Cunha

Dr^ª. Jéssica Nogueira da Cunha (Membro interno)
Pós doutoranda em Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ)

Dedico a minha família, amigos, colegas de curso e trabalho que me apoiaram em toda a trajetória da graduação. E é claro, ao meu cachorro Paládio.

AGRADECIMENTOS

Eu não poderia começar os agradecimentos sem ser pelos meus pais, sobrinhos e a minha prima Thamiris que estiveram sempre do meu lado em tudo. Por cada pessoa que a UFRJ me deu a oportunidade de conhecer dentro da própria química e nos diversos projetos em que fiz parte, em especial aos contadores, o qual tem um enorme espaço no meu coração por ser o projeto de extensão mais incrível que eu pude ter escolhido participar, coordenado por mulheres incríveis e com uma equipe ainda mais. Dele, eu guardo várias memórias maravilhosas e levo as melhores pessoas para a minha vida pessoal: Aurora, Bibi, Lu e Mari.

Na química não foi diferente, também fiz diversas amizades: umas mais breves, outras que só acabei fazendo no final da graduação e aquelas que vem desde o primeiro semestre (Anderson, Guilherme, Kevin, Drika, Fábio e Valter). Fora dos muros do fundão, eu também tive um suporte incrível de pessoas que vem desde o meu ensino fundamental II (Loira, Fofão e Robson) e que eu sou muito grata por fazermos essa passagem da adolescência a vida adulta juntos.

Na UFRJ, eu surtei e reclamei bastante não vou negar. Mas eu também cresci e me tornei uma pessoa e profissional melhor. Tive a oportunidade de fazer iniciação científica em dois laboratórios: Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC/COPPE) e no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (LABEE). E neles aprender mais sobre a química, sobre a pesquisa e até mesmo sobre coisas que vão além do mundo acadêmico. Eu ganhei um pouco mais de confiança na pesquisadora que posso ser e isso só aumentou a vontade de continuar lutando nesse mundo difícil que é o da pesquisa.

Não posso deixar de agradecer ao meu cachorro que me ajudou muito desde que o adotei em 2021. Quantas não foram as vezes em que estava dando tudo errado e eu estava desmotivada em que parei e fui brincar com ele. Ele foi crucial para suportar o estresse dessa empreitada na química, a qual é incrivelmente difícil, mas que eu amo. Não é atoa que o dei o nome de Paládio.

Por fim, agradeço a professora Eliane D'Elia pela oportunidade de fazer parte do LABEE e a todos os alunos do mesmo, em especial a Íris que esteve ao meu lado do início ao fim nesse projeto. E ao professor, Roberto Salgado, por ter sido um excelente orientador acadêmico.

“Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é também, uma criança colocada à frente de fenômenos naturais que impressionam como se fossem um conto de fadas.”

- Marie Curie

RESUMO

CARDOZO, Brenda. Novos revestimentos anticorrosivos com base em compósitos de liga zinco-níquel com óxido de grafeno. Orientadora: Eliane D'Elia e coorientadora: Iris Gonçalves da Silva Moreira, Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso em Química com Atribuições Tecnológicas – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2023.

O desenvolvimento de novos revestimentos com base em compósitos de liga zinco-níquel com óxido de grafeno eletrodepositado são uma alternativa econômica para melhorar o desempenho anticorrosivo do aço carbono que tem sido amplamente empregado na indústria. Isto proporciona uma melhora na qualidade e aumento no tempo de vida útil das peças desse material. As condições que levam a filmes mais resistentes contra a corrosão foram investigadas por meio de ensaios eletroquímicos de medidas de impedância eletroquímica e curvas de polarização anódica e catódica. A caracterização do óxido de grafeno e dos revestimentos foram realizadas a partir de técnicas de Potencial Zeta, Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR), Espectroscopia Raman, Fluorescência de Raios X (FRX), Difractometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS). Os revestimentos dos compósitos com adições 0,05; 0,1; 0,3 e 0,5 mg mL⁻¹ de OG sintetizado no LABEE e cedidos pelo CTNano foram avaliados por meio de análises eletroquímicas e por meio de ensaio de corrosão atmosférica em câmara de névoa salina. Nas análises eletroquímicas, as melhores condições foram as com adições de óxido de grafeno cedidos pelo CTNano a 0,1 mg mL⁻¹ e a 0,5 mg mL⁻¹. E os ensaios em câmara de névoa salina corroboraram com esse resultado.

Palavras-chave: óxido de grafeno, zinco-níquel, corrosão, eletroquímica, névoa salina.

ABSTRACT

CARDOZO, Brenda. New anticorrosive coatings based on zinc-nickel-graphene oxide alloy composites. Orientation: Eliane D'Elia and coorientation: Iris Gonçalves da Silva Moreira, Rio de Janeiro, 2023. Completion of Course Work in Chemistry with Technological Assignments – Chemistry Institute, Federal University of Rio de Janeiro, 2023.

The development of new coatings based on electroplated zinc-nickel alloy compounds with graphene oxide is an economical alternative to improve the anticorrosive performance of mild steel that has been widely used in industry. This provides an improvement in quality and an increase in the useful life of parts made from this material. The conditions that lead to more resistant films against corrosion were investigated through electrochemical tests of electrochemical impedance measurements and anodic and cathodic polarization curves. The characterization of graphene oxide and coatings were carried out using Zeta Potential, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), Raman spectroscopy, X-Ray Fluorescence Spectroscopy (FRX), X-ray diffraction analysis (DRX) and scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy SEM/EDS. In addition, the performance of parts with additions of 0.1 and 0.5 mg mL⁻¹ of OG was evaluated using an atmospheric corrosion test in a salt spray chamber. Coatings of composites with additions 0.05; 0.1; 0.3 and 0.5 mg mL⁻¹ of GO synthesized at LABEE and provided by CTNano were evaluated through electrochemical analysis and through atmospheric corrosion tests in a salt mist chamber. In the electrochemical analyses, the best conditions were those with additions of graphene oxide provided by CTNano at 0.1 mg mL⁻¹ and at 0.5 mg mL⁻¹. And the tests in a saline mist chamber corroborated this result.

Keywords: graphene oxide, zinc-nickel, corrosion, electrochemistry, salt spray test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais estruturas dos modelos teóricos de óxido de grafeno	23
Figura 2. Variações na forma da seção transversal dos pites contidos na norma ASTM G46	24
Figura 3. Desenho esquemático das classificações da corrosão de acordo com a morfologia	26
Figura 4. Diagrama de potencial zeta envolvendo um material em um eletrólito aquoso	28
Figura 5. Exemplo de cristal ATR com dois “pontos quentes” em sua superfície superior	29
Figura 6. Diagrama de níveis de energia de espalhamento Raman	31
Figura 7. Energia de linha como função do número atômico	33
Figura 8. Transições de elétrons com a linha raio-X correspondente	34
Figura 9. O fenômeno da difração de raios X de um cristal	35
Figura 10. Configuração experimental padrão para uma EIS	38
Figura 11. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica representada por: (a) Gráfico de Nyquist e Gráfico de Bode, (b) $ Z $ versus $\log \omega$ e (c) $-\Phi$ versus $\log \omega$	39
Figura 12. Sistema de eletrodeposição da liga ZnNi pura e com adições de óxido de grafeno com diferentes concentrações	45
Figura 13. Célula eletroquímica de 3 eletrodos utilizada durante as análises eletroquímicas de curva de polarização e impedância	48
Figura 14. Câmara de Névoa Salina	49
Figura 15. Espectros de potencial zeta para o óxido de grafeno puro com (a) concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ em pH 4 e pH 12 para OG sintetizado no LABEE e cedido pelo CTNano. (b) diferentes concentrações de $0,05$ e $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ em pH 4 e pH 13 para OG sintetizado em laboratório	50
Figura 16. Espectros de potencial zeta puro e do óxido de grafeno adicionado em banho eletrolítico da liga ZnNi nas concentrações de $0,1$ e $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ em pH 13..	52
Figura 17. Espectros de FTIR para o óxido de grafite e óxido de grafeno obtidos na síntese 1:10	53

Figura 18. (a) Espectros Raman de óxido de grafeno sintetizado no LABEE com razão 1:10 e óxido de grafeno comercial cedido pelo CTNano (b) zoom da região espectral da banda D e G do espectro	54
Figura 19. (a) Espectros Raman de óxido de grafeno sintetizado no LABEE com razão 1:10, da liga ZnNi pura e do compósito ZnNi com adição de OG (b) zoom da região espectral da banda D e G do espectro (a)	55
Figura 20. Imagem registrada da placa de aço carbono revestida (a) com a liga ZnNi pura no espectro Raman com ampliação de 20x. (b) com o compósito de ZnNi com OG na concentração de 0,5 mg mL ⁻¹ sintetizado no LABEE. (c) com o compósito de ZnNi com OG na concentração 0,5 mg mL ⁻¹ cedido pelo CTNano	56
Figura 21. DRX (a) do grafite em pó (b) do óxido de grafeno 1: 10	57
Figura 22. (a) DRX do óxido de grafeno 1:10 (b) zoom da região mais detalhada com deslocamento das intensidades apenas para discussão do DRX. Região ampliada da parte detalhada referente a faixa (c) 35 – 45° e (d) 57 – 66°	58
Figura 23. MEV da placa de aço carbono (a) revestida com a liga ZnNi pura com ampliação de 2.000 X e com 5.000 X (b), revestida com o compósito ZnNiOG com ampliação de 2.000 X (c) e 5.000 X (d)	60
Figura 24. Espectro EDS da Liga ZnNi pura mostrando os elementos químicos identificados	61
Figura 25. Espectro EDS da Liga ZnNiOG mostrando os elementos químicos identificados	62
Figura 26. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagrama de Bode (log Z versus log f) (c) Diagrama de Bode (ϕ versus log f) obtidos no potencial de circuito aberto para o aço carbono 1020 com os diferentes revestimentos em NaCl 3,5% para todas as condições	63
Figura 27. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagrama de Bode (log Z versus log f) (c) Diagrama de Bode (ϕ versus log f) obtidos no potencial de circuito aberto para o aço carbono 1020 revestido com a liga ZnNi pura e com compósitos de ZnNi com adições de óxido de grafeno cedido pelo CTNano nas concentrações de 0,1 e 0,5 mg mL ⁻¹ e sintetizado no LABEE a 0,5 mg mL ⁻¹ , em NaCl 3,5%	65
Figura 28. Curvas de Polarização (a) para todas as condições e (b) para as condições utilizadas nos testes na câmara de névoa salina	66

Figura 29. Registro após 389 horas na câmara de névoa salina dos corpos de provas revestidas, sendo (a) Liga ZnNi (b) Compósito da liga ZnNi com OG, sintetizado no LABEE a 0,5 mg mL ⁻¹ e cedido pelo CTNano, (c) a 0,5 mg mL ⁻¹ (d) a 0,1 mg mL ⁻¹	67
Figura 30. Registro fotográfico após 868 horas na câmara de névoa salina dos corpos de provas revestidas, sendo (a) Liga ZnNi (b) Compósito da liga ZnNi com OG, sintetizado no LABEE a 0,5 mg mL ⁻¹ e cedido pelo CTNano, (c) a 0,5 mg mL ⁻¹ (d) a 0,1 mg mL ⁻¹	68
Figura 31. Microestereoscopia após 868 horas na câmara de névoa salina com ampliação de 4,0x dos corpos de provas revestidos com a liga ZnNi Pura, sendo: (a) e (b) parte superior; (c) e (d) meio; (e) e (f) parte inferior do corpo de prova	69
Figura 32. Microestereoscopia após 868 horas na câmara de névoa salina com ampliação de 4,0x dos corpos de provas revestidos com o compósito da liga ZnNi com OG cedido pelo CTNano a 0,1 mg mL ⁻¹ , sendo (a) e (b) parte superior; (c) e (d) meio; (e) e (f) parte inferior do corpo de prova	70
Figura 33. Microestereoscopia após 868 horas na câmara de névoa salina com ampliação de 4,0x dos corpos de provas revestidos com o compósito da liga ZnNi com OG sintetizado no LABEE a 0,5 mg mL ⁻¹ , sendo (a) e (b) parte superior; (c) e (d) meio; (e) e (f) parte inferior do corpo de prova	71
Figura 34. Microestereoscopia após 868 horas na câmara de névoa salina com ampliação de 4,0x dos corpos de provas revestidos com o compósito da liga ZnNi com OG cedido pelo CTNano a 0,5 mg mL ⁻¹ , sendo (a) e (b) parte superior; (c) e (d) meio; (e) e (f) parte inferior do corpo de prova	72
Figura 35. (a) Registro fotográfico; Microestereoscopia com ampliação de (b) 4,0x e (c) 15,8x da amostra A da Liga ZnNi Pura após 868 horas na câmara de névoa salina	73
Figura 36. (a) Registro fotográfico; Microestereoscopia com ampliação de (b) 4,0x e (c) 15,8x da amostra B da Liga ZnNi Pura após 868 horas na câmara de névoa salina	74
Figura 37. (a) Registro fotográfico; Microestereoscopia com ampliação de (b) 4,0x e (c) 10,1x da amostra B da Liga ZnNi com OG sintetizado no LABEE a 0,5 mg mL ⁻¹ após 868 horas na câmara de névoa salina	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Revisão de sínteses de óxido de grafeno encontradas na literatura	21
Tabela 2. Exemplo de cristal ATR com dois “pontos quentes” em sua superfície superior	30
Tabela 3. Composição química genérica de um aço carbono correspondente à designação SAE/AISI 1020	43
Tabela 4. Potenciais zeta (mV) para o óxido de grafeno puro sintetizado no LABEE com diferentes concentrações e pH	51
Tabela 5. Potenciais zeta (mV) para o óxido de grafeno cedido pelo CTNano com concentração de 0,5 mg mL ⁻¹ em pH diferentes	51
Tabela 6. Potenciais zeta (mV) do óxido de grafeno adicionado em banho eletrolítico utilizado na produção da liga ZnNi nas concentrações de 0,1 e 0,5 mg mL ⁻¹	52
Tabela 7. Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para os óxidos de grafite e óxido de grafeno	53
Tabela 8. Porcentagem (%) em massa dos principais elementos químicos contidos na eletrodeposição da liga ZnNiOG com voltagem aplicada de 0,3 A	59
Tabela 9. Porcentagem (%) em massa dos principais elementos químicos contidos na eletrodeposição da liga ZnNiOG com voltagem aplicada de 0,5 A	59
Tabela 10. Porcentagem (%) em massa dos principais elementos químicos contidos na eletrodeposição da liga ZnNi pura	61
Tabela 11. Porcentagem (%) em massa dos principais elementos químicos contidos na eletrodeposição da liga ZnNiOG	62
Tabela 12. Valores de IZI em baixa frequência (f = 0,01 Hz)	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA E DO PROBLEMA	17
1.2 APLICABILIDADE E MOTIVAÇÃO DO PROJETO	19
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 ÓXIDO DE GRAFENO (OG)	21
3.2 CORROSÃO	22
3.3 REVESTIMENTO METÁLICO POR ELETRODEPOSIÇÃO	26
3.4 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO	27
3.4.1 Potencial zeta	27
3.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – Modo de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)	29
3.4.3 Espectroscopia Raman	31
3.4.4 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)	32
3.4.5 Difração de Raios-X (DRX)	35
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com acoplamento Detector de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	36
3.5 ANÁLISES DE CORROSÃO	37
3.5.1 Análises Eletroquímicas	37
3.5.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	37
3.5.1.2 Polarização Potenciodinâmica	40
3.5.2 Análises em Névoa Salina (Salt-Spray)	40
4 METODOLOGIA	42
4.1 SÍNTESE 1:10 DE ÓXIDO DE GRAFENO	42
4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA ELETRODEPOSIÇÃO	42
4.2.1 Preparo da solução alcalina de Zn ²⁺ e Ni ²⁺ eletrolítico	42
4.2.2 Preparo das soluções de ZnNi com diferentes concentrações de OG	43
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS	43
4.3.1 Lixamento	44
4.3.2 Decapagem química	44
4.3.3 Eletrodeposição da liga de ZnNi pura e da liga ZnNiOG com diferentes adições	

de óxido de grafeno	44
4.3.4 Controle de camada	45
4.4 ANÁLISE DE CARACTERIZAÇÃO	45
4.4.1 Potencial zeta	45
4.4.2 Espectroscopia FTIR-ATR	46
4.4.3 Espectroscopia Raman	46
4.4.4 Difratomia de raios-X (DRX)	46
4.4.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios- X	46
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com acoplamento detector de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	47
4.5 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	48
4.6 ANÁLISES EM NÉVOA SALINA (SALT SPRAY)	48
4.6.1 Ensaio na câmara de névoa salina	48
4.6.2 Microestereoscopia após o ensaio na câmara de névoa salina	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO	50
5.1.1 Potencial zeta	50
5.1.1.1 <i>Potencial zeta referente ao óxido de grafeno</i>	50
5.1.1.2 <i>Potencial zeta das partículas presentes no banho de deposição da liga ZnNi</i>	51
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR)	52
5.1.3 Espectroscopia Raman	54
5.1.3.1 <i>Espectroscopia Raman do óxido de grafeno</i>	54
5.1.3.2 <i>Espectroscopia Raman referente à liga ZnNi e seu compósito com OG</i>	55
5.1.4 Difratomia de raios-X (DRX)	56
5.1.4.1 <i>DRX referente à grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno</i>	56
5.1.4.2 <i>DRX referente a liga ZnNi e seu compósito com OG</i>	57
5.1.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios- X	58
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com acoplamento detector de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	59
5.2 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	62
5.2.1 Impedâncias eletroquímica	62
5.2.2 Polarização potenciodinâmica	65

5.3 ANÁLISE EM NÉVOA SALINA (SALT SPRAY)	67
6 CONCLUSÃO	77
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA E DO PROBLEMA

O aço carbono pode ser encontrado praticamente de todas as formas. É utilizado em caldeiras, vasos de pressão, trocadores de calor, tubulações e outros sistemas de serviço de temperatura moderada em que boa resistência e ductilidade são desejadas. Um aço com alto teor de carbono possui a sua dureza e resistência à tração aumentadas, são ideais para tratamentos isotérmicos (austêmpera e martêmpera), nos quais as mudanças de fase ocorrem em uma temperatura constante. A desvantagem é que maiores quantidades de carbono reduzem a soldabilidade do material. Porém, um aço de baixo teor de carbono tem vantagens além da alta soldabilidade, ele é mais facilmente transformado e adaptado, sendo o aço carbono mais versátil (DO VALE, 2011; DUSTRE, 2022).

Tal aço apresenta vasta aplicação nas indústrias devido à sua resistência mecânica. Contudo, sua resistência à corrosão é relativamente baixa, principalmente em meios de alta temperatura, umidade e em soluções com valores extremos de pH (baixo e alto) quando comparada à corrosão dos aço com altos teores de cromo e níquel, contudo, ainda há várias aplicações (DOLABELLA, 2016).

Os revestimentos de ligas à base de zinco (Zn), como a liga zinco-níquel (ZnNi) são uma alternativa econômica de melhorar o desempenho anticorrosivo do aço carbono que tem sido amplamente empregado na indústria. Essa liga apresenta um excelente poder de penetração e cobertura uniforme mesmo em peças com perfis pronunciados, além de produzir camadas isentas de tensões e dúcteis. (ELETROMATRIX, 2023).

A inclusão de partículas nanoestruturadas de grafeno está sendo considerada como um reforço ideal em revestimentos desses compósitos, pois apresentam uma excelente condutividade térmica cuja faixa é de 3000 a 5000 W m⁻¹ K⁻¹, grande área de superfície específica teórica, equivalente a 2630 m² g⁻¹, excelentes propriedades mecânicas e inércia química notável (LI et al., 2021).

A eletrodeposição é uma técnica de fácil processamento e baixo custo, além de estar se mostrando promissora para aplicações em larga escala desses revestimentos de compósitos metal-grafeno. A mesma permite aquecer os compósitos

das ligas zinco-níquel até 120°C durante 24 horas, sem alterar a forma do produto final (LI et al., 2021).

Em uma visão geral, o grafeno possui baixa dispersibilidade em água. Contudo, na forma de óxido de grafeno (OG), as suas folhas exibem uma barreira para impedir que a penetração da corrosão no meio do revestimento e boas propriedades mecânicas. Além disso, possui muitos grupos funcionais hidrofílicos, como: hidróxila, épxi e carboxila, os quais podem formar ligações hidrogênio com as moléculas da água com facilidade, possibilitando uma dispensão uniforme na solução de galvanoplastia (LI et al., 2021).

Estas propriedades dependerão principalmente dos parâmetros experimentais como tensão aplicada, concentração dos constituintes do banho de eletrodeposição, pH do meio e da natureza das partículas utilizadas na produção dos compósitos.

1.2 APLICABILIDADE E MOTIVAÇÃO DO PROJETO

A Eletromatrix Indústria Galvânica é uma empresa 100% brasileira e parceira desse projeto. Ela é voltada para produção de revestimentos metálicos por galvanoplastia, onde a sua missão é prestar serviços de tratamento de superfícies metálicas em revestimento de cádmio, zinco, níquel, liga zinco-níquel, prata, ouro, fosfatização, cobre, óxido negro, alodine, cromo, cobre e estanho. É uma empresa homologada na indústria de petróleo & gás, aviação, infraestrutura, defesa e marítima. Entretanto, até o momento, não existe nenhum processo que envolva o óxido de grafeno no processo de obtenção dos revestimentos da empresa, logo a proposta é inovar na Eletromatrix com novos processos envolvendo revestimentos com base em compósitos de metais com óxido de grafeno em substituição a revestimentos metálicos puros como o da liga zinco-níquel (ELETROMATRIX, 2023).

Esta proposta apresenta uma ideia inovadora que busca novos revestimentos anticorrosivos com base em óxido de grafeno para serem aplicados na empresa Eletromatrix que é de pequeno porte e busca aprimorar os seus processos de deposição metálica, bem como o desempenho das peças produzidas, isso certamente refletirá em aumento de sua produtividade e competitividade. Além disso, é importante destacar que melhorar a qualidade dessas peças, tornará-las mais seguras para as pessoas que a utilizam. Visto que essas peças irão compor máquinas e veículos, os quais serão submetidos a pequenos e médios esforços. É difícil uma indústria não

utilizar o aço carbono em nenhum dos seus processos, portanto, o aço de boa qualidade é fundamental até para a economia do país. (ELETROMATRIX, 2023; SACCHELLI, 2023).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver novos revestimentos com base em compósitos de liga ZnNi com óxido de grafeno eletrodepositado sobre peças de aço carbono destinadas a diferentes setores industriais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Síntese e caracterização do óxido de grafeno por meio das técnicas de: Potencial zeta, Espectroscopia FTIR-ATR, Espectroscopia Raman e DRX.
- 2) Otimização das condições para a deposição dos compósitos ZnNiOG por eletrodeposição sobre as peças de aço carbono.
- 3) Caracterização dos filmes formados sobre as peças de aço carbono após eletrodeposição por meio das técnicas: Espectroscopia Raman, FRX, DRX e MEV/EDS.
- 4) Encontrar condições que levem a filmes mais resistentes contra a corrosão mesmo usando concentrações menores de íons metálicos no banho de deposição. Serão realizadas análises eletroquímicas de impedância e curvas de polarização para avaliar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos.
- 5) Avaliação do desempenho das peças revestidas frente à corrosão em meio salino por meio de ensaio de corrosão atmosférica em câmara de névoa salina na melhor e na pior condição encontrada nas análises eletroquímicas com realização de microestereoscopia após o teste.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ÓXIDO DE GRAFENO (OG)

O óxido de grafeno se comporta como um isolante com resistência de folha ($R_s \sim 1012 \Omega/\text{sq}$). Isto ocorre devido a defeitos e grupos de oxigênio. Apresenta uma grande área de superfície específica teórica de cerca de $890 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e uma excelente condutividade térmica cuja faixa é de 3000 a $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. As propriedades ópticas incluem as duas absorções características em aproximadamente 230 nm e 300 nm , referentes respectivamente, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nas ligações aromáticas $\text{C}=\text{C}$ e $n \rightarrow \pi^*$ nas ligações $\text{C}=\text{O}$ (menos energética). E a fotoluminescência, sendo excelente por exemplo para sensoriamento biológico e fotoeletrônico. Além disso, pode ser utilizado em compósitos, materiais de sorção e armazenamento de energia. Também possui excelentes propriedades mecânicas e inércia química notável (TRIKKALLOTIS et al., 2021; LI et al., 2021).

O OG é um composto químico não estequiométrico de carbono, oxigênio e hidrogênio em proporções variáveis que dependem em grande parte da metodologia aplicada de síntese. Durante a etapa de oxidação da grafite são introduzidos vários grupos funcionais, como o epóxido de oxigênio (ligação de átomo de oxigênio), carbonila ($\text{C}=\text{O}$), hidroxila ($-\text{OH}$), fenol e até grupos organossulfatos (impurezas de enxofre). Tais grupos são defeitos de funcionalização e de rede no plano (defeitos de vacância e defeitos de buraco), os quais são distribuídos semi-aleatoriamente em GO's σ -estrutura da treliça hexagonal, e é essa estrutura originada rica em defeitos que possui um conjunto de propriedades únicas de GO (SUN et al, 2021).

Portanto, uma revisão sobre as sínteses e suas estruturas encontradas na literatura foi realizada (**Tabela 1**).

Tabela 1. Revisão de sínteses de óxido de grafeno encontradas na literatura

Método	Fonte de carbono	Oxidantes	Tempo de reação para óxido de grafite	Temp. (°C)	Características
Brodie, 1859	Grafite	KClO_3 , HNO_3	3~4 d	60	Método mais antigo
Staudenmaier, 1898	Grafite	KClO_3 , HNO_3 , H_2SO_4	96h	RT	Eficiência melhorada

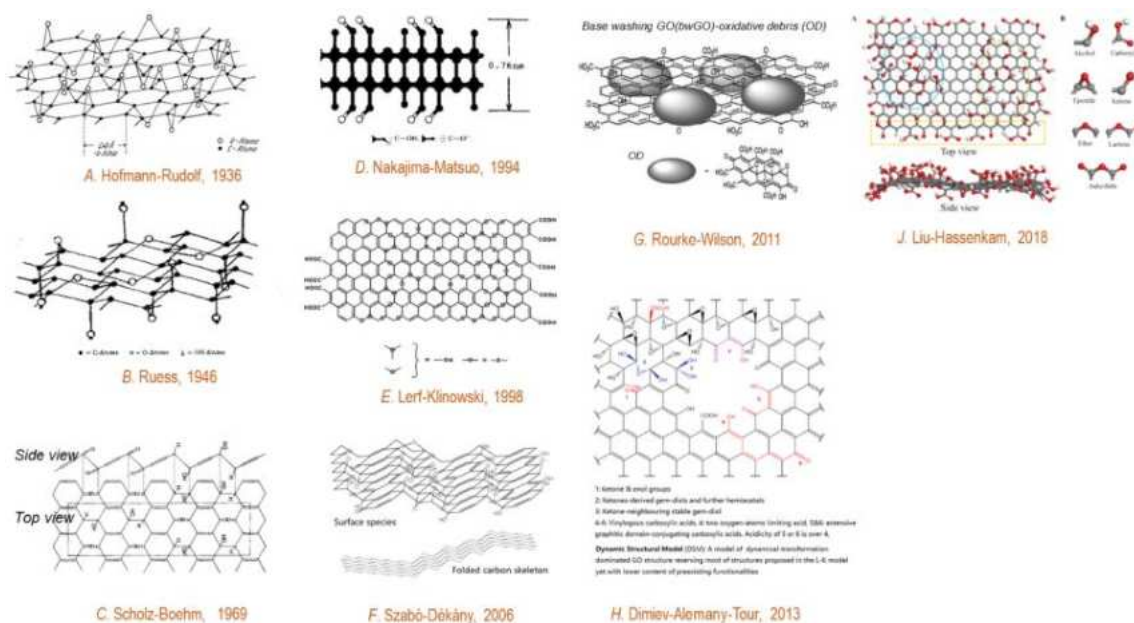
Hummers, 1958	grafite (~44 μm)	KClO_3 , NaNO_3 , H_2SO_4	< 2 h	< 29-35-98	Sem água, < 2h de processamento
Fu, 2005	Grafite	KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4	< 2 h	35	Validar NaNO_3 Desnecessário
Shen, 2009	grafite coloidal (~10 μm)	Peróxido de benzoíla (BPO)	10 min	110	Rápido e não ácido
Su, 2009	grafite sonicado (<3000 μm)	KMnO_4 , H_2SO_4	4 h	RT	Tamanho grande de OG
Marcano, 2010 e 2018	grafite (~150 μm)	KMnO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4	12 h	50	Ácidos bicomponentes, alto rendimento
Sun, 2013	grafite expandida	KMnO_4 , H_2SO_4	1,5 h	RT – 90	Alto rendimento de tamanho limitado, seguro
Eigler, 2013	grafite (~300 μm)	KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4	16 h	10	OG de alta qualidade
Chen, 2015	grafite (3-20 μm)	KMnO_4 , H_2SO_4	< 1 h	< 20-40-95	Alto rendimento
Panwar, 2015	Grafite	KMnO_4 , HNO_3	3 h	50	Ácidos tricomponentes, alto rendimento
Peng, 2015	grafite (>10 μm)	K_2FeO_4 , H_2SO_4	1 h	RT	Alto rendimento, menos poluição
Rosillo-Lopez, 2016	carbono de descarga de arco defeituoso	HNO_3	20 h	RT	OG de tamanho nano
Yu, 2016	grafite (~44 μm)	KMnO_4 , H_2SO_4 , H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	5 h	< 5-35-95	Menos impureza de manganita, menos ácido, alto rendimento, levemente oxidado
Dimiev, 2016	Grafite	98% H_2SO_4 , H_2SO_4 fumegante	3~4 h	RT	25 nm de espessura, 100% de conversão eletroquímica
Pei, 2018	folha de grafite	H_2SO_4	< 5 min	RT	suporte, alta eficiência e rendimento

Ranjan, 2018	Grafite	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , KMnO ₄	> 24 h	< RT- 35-95	Resfrie a reação exotérmica para manter a segurança
-----------------	---------	---	--------	----------------	---

RT = temperatura ambiente. Fonte: Adaptado de Sun, Ling (2021, p. 5-6). Structure and Synthesis of graphene oxide

As principais estruturas dos modelos teóricos contidos na **Tabela 1** acima são demonstradas na **Figura 1** abaixo:

Figura 1. Principais estruturas dos modelos teóricos de óxido de grafeno



Fonte: Sun, Ling (2021, p. 3). Structure and Synthesis of graphene oxide

3.2 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração causada por interações físico-químicas entre o material e o meio são indesejáveis, visto que influenciam na durabilidade e desempenho dos materiais (GENTIL, 2011).

Pode ser classificada de acordo com sua morfologia, as causas ou mecanismos, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque. A caracterização por meio da morfologia é capaz de auxiliar na compreensão do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas. Portanto, as definições das classificações apresentadas abaixo são de acordo com a morfologia (GENTIL, 2011).

1) Corrosão uniforme:

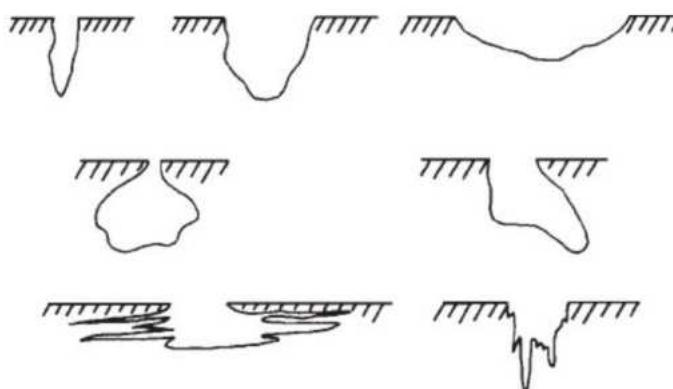
Se processa em toda extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura. Segundo Gentil (2021), utilizar a terminologia de corrosão localizada só para esse tipo é errôneo, pois poderia englobar a corrosão por pite ou alveolar generalizada, ou seja, toda a extensão da superfície corroída.

2) Corrosão localizada:

- (a) Por placas: se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações.
- (b) Alveolar: se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.
- (c) Por pites: se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, os quais são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.

Essa divisão é utilizada em classificações usuais no Brasil, como na norma ASTM G46, a qual apresenta o corte transversal de diferentes formas de pites, como demonstrado na **Figura 2**.

Figura 2. Variações na forma da seção transversal dos pites contidos na norma ASTM G46



Fonte: Norma ASTM G46, 1994 (Reapproved 2018)

(d) Intergranular ou intercrystalina:

Fica localizada entre os grãos da estrutura cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado.

(e) Intragranular, transgranular ou transcristalina:

Fica localizada através dos grãos da estrutura cristalina do material metálico, o qual pela perda de suas propriedades mecânicas poderá fraturar a menor sollicitação mecânica (como a corrosão intergranular, sendo que seus efeitos são muito mais catastróficos).

(f) Filiforme:

Se processa sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com filmes poliméricos, tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento. Ocorre com mais frequência em ambientes cuja umidade relativa do ar é maior que 85%, e em revestimentos mais permeáveis à penetração de oxigênio e água ou que apresentam defeitos.

(g) Empolamento pelo hidrogênio:

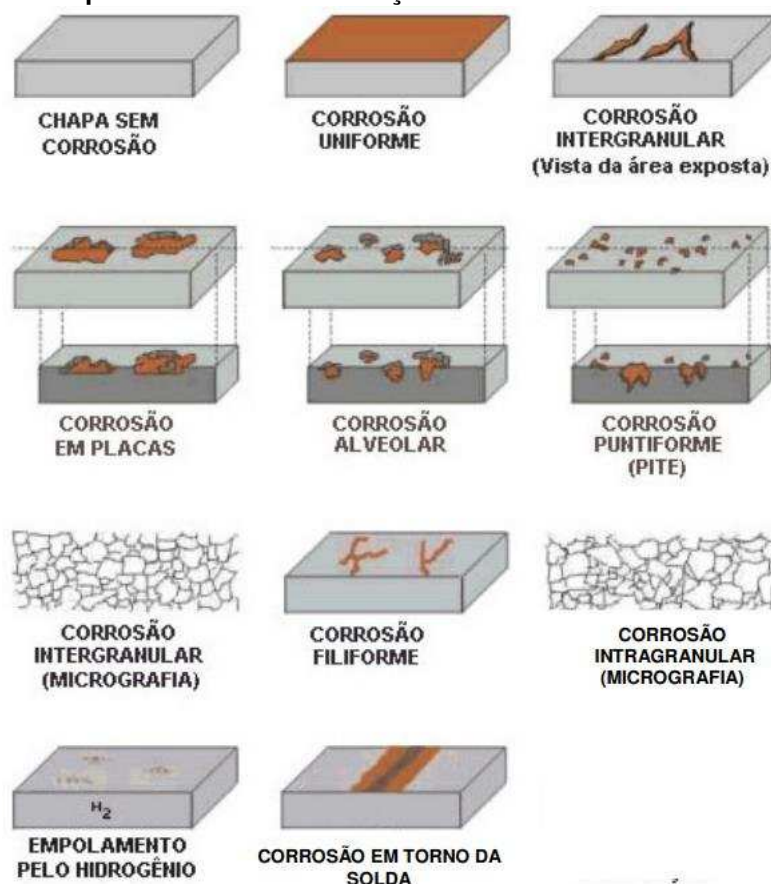
Se o hidrogênio atômico for gerado na superfície de um material, ele migra para o interior e acumula-se em defeitos existentes, como laminações ou inclusões não metálica. O hidrogênio acumulado passa da forma atômica a molecular e provoca o aparecimento de altas pressões no interior da falha. Quando o acúmulo de hidrogênio ocorre em falhas próximas à superfície, a deformação pode provocar empolamentos, sendo comum denominar este processo de empolamento pelo hidrogênio.

(h) Em torno do cordão de solda:

É observada na zona termicamente afetada (ZTA).

As classificações de corrosão de acordo com a morfologia descritas acima são ilustradas em um desenho esquemático contido na **Figura 3** abaixo.

Figura 3. Desenho esquemático das classificações da corrosão de acordo com a morfologia



Fonte: Araujo, Anne de Aguiar (2012). Gerenciamento de falhas por corrosão em dutos.

3.3 REVESTIMENTO METÁLICO POR ELETRODEPOSIÇÃO

É um processo muito utilizado devido a obtenção de um revestimento fino e relativamente livre de poros. Isto é importante economicamente e ambientalmente, pois se consegue uma proteção adequada sem excesso de metal eletrodepositado. É possível revestir também através de uma deposição potencioestática, porém não é método viável para aplicação em uma maior escala (GENTIL, 2011).

Os revestimentos de ligas metálicas são mais complexos do que os de um único metal, visto que é necessária a redução simultânea dos íons metálicos na superfície do eletrodo. Como solução, normalmente são adicionados agentes complexantes capazes de aproximar os potenciais dos metais que constituem a liga (DE SOUZA et al, 2016).

A eletrodeposição do zinco com elementos como o níquel é considerado uma codeposição anômala, portanto, o zinco (metal menos nobre) apesar de ter menor potencial de redução é depositado preferencialmente. Além disso, as ligas ZnNi

podem ser influenciadas por diversas variáveis, como temperatura, pH, composição das soluções, densidade de corrente, o transporte de massa dos eletrólitos em solução, entre outras variantes (ABOU-KRISHA et al., 2005; GNANAMUTHU et al., 2012; HAMMAM et al, 2009; OLIVEIRA, R. et al., 2019).

3.4 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

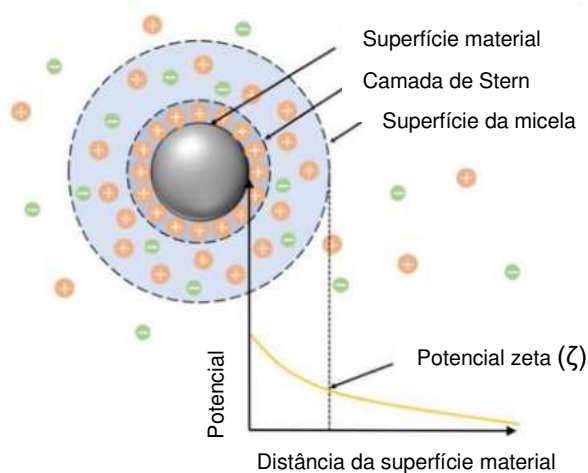
3.4.1 Potencial zeta

O potencial zeta (ζ) é o potencial no plano de cisalhamento, localizado entre a partícula em movimento e o líquido circundante, e pode ser determinado experimentalmente. É amplamente utilizado para quantificar a magnitude da carga de superfície (XIA, Z. et al, 2021).

Um potencial zeta positivo significa que a superfície do material tem uma carga de superfície líquida positiva nesta condição, assim como, um potencial zeta negativo representa uma carga de superfície líquida negativa. O valor deste parâmetro depende da natureza dos íons presentes na solução e também das propriedades da própria superfície sólida. Superfícies de materiais com potencial zeta entre -10 e +10 mV são consideradas aproximadamente neutras, enquanto superfícies com potencial zeta maior que +30 mV ou menor que -30 mV são considerados fortemente catiônicos e aniônicos (XIA, Z. et al, 2021).

Uma vez que o potencial zeta é uma propriedade do material sólido em contato com um líquido, as medições experimentais são uma ferramenta essencial para orientar a seleção de materiais para aplicações específicas. Além disso, o potencial zeta depende não apenas da composição do material na interface, mas também de sua estrutura em escala atômica (por exemplo, cristalinidade) e morfologia em mesoescala (XIA, Z. et al, 2021). A **Figura 4** apresenta um diagrama de potencial zeta.

Figura 4. Diagrama de potencial zeta envolvendo um material em um eletrólito aquoso



Fonte: Adaptado de Langmuir (2021, 37, p. 11618-11624). Surface Zeta Potential of ALD-Grown Metal-Oxide Films

De acordo com Reynosa-Martínez et al (2020), as sínteses de óxido de grafeno com razões 1:3 e 1:9 para valores de pH de 2 a 12 apresentaram valores de ζ inferiores a - 30 mV (com exceção da síntese 1:6 a pH 2), o que sugere que OG quando altamente oxidado é estável em qualquer pH, sendo ainda mais estável em pH alcalino. Ela atribui essa estabilidade em suspensão do material à concentração de grupos funcionais oxigenados e sua ionização. McCoy et al (2015) e Konkana (2012) encontraram um ζ negativo para todas as medidas de folhas de OG que realizaram para pH variando de 2 a 12. Tíden et al (2022) relataram que o ζ fica cada vez mais negativo conforme sai de pH 2 e vai para 7, mas aumenta ligeiramente em pH mais alto.

Krishnamoorthy et al (2013) associaram os valores ζ mais negativos à dissociação do ácido funcional, como o ácido carboxílico e a hidroxila. H. Yan et al (2014) atribuíram a estabilidade do OG em razão 1:3 à sua oxidação parcial e à predominância de grupos -OH, pois a carga negativa aumenta com o aumento do pH. Shih et al (2011) associaram a baixa concentração de grupos ácidos na síntese de OG 1:2 também à estabilidade em solução, visto que na síntese de OG 1:3 a densidade desses grupos foi maior de acordo com a análise de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Esse mesmo grupo também relatou um OG de proporção 1:3 instável em pH ácido e altamente estável em pH 14, devido à ionização de grupos funcionais, como o ácido carboxílico nas bordas da camada.

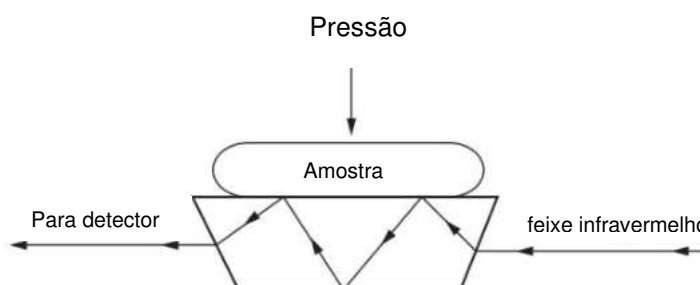
3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – Modo de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para medir um interferograma utilizando um interferômetro de Michelson, o espelho é movido para frente e para trás uma vez, isso é denominado varredura. Os interferogramas medidos durante a varredura são transformados por Fourier para produzir um espectro, por isso a denominação de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (SMITH, Brian C., 2011).

O modo de Reflexão Total Atenuada (ATR) baseia-se no conceito de reflexão interna. No ponto de reflectância interna, os feixes infravermelhos de entrada e saída ocupam o mesmo volume. Em condições corretas ($\theta_i \geq \theta_c$), os dois feixes sofrem interferência construtiva, isto é, no ponto de reflectância interna a amplitude infravermelha será maior que a amplitude em ambos os lados. A amplitude aumentada não tem para onde ir à superfície do cristal, indo para cima, o que resulta em uma luz infravermelha projetando-se para o espaço acima da superfície do cristal, denominada onda evanescente ou “ponto quente” (SMITH, Brian C., 2011).

Para obter um espectro FTIR-ATR de uma determinada amostra, ela é colocada em contato com o “ponto quente”, parte do feixe é absorvida pela amostra e o feixe é então focalizado no detector (**Figura 5**). Quando as absorbâncias da amostra atenuam a intensidade do feixe infravermelho totalmente refletido, o termo reflectância total atenuada (ATR) é utilizado (SMITH, Brian C., 2011).

Figura 5. Exemplo de cristal ATR com dois “pontos quentes” em sua superfície superior



Fonte: Adaptado de Smith, Brian C. (2011, p. 131). Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

Esta técnica FTIR-ATR pode ser utilizada para identificar um composto ou investigar a sua composição química, pois é uma análise que fornece evidências da

presença de grupos funcionais presentes na estrutura de determinada substância. O ATR é adequado para analisar soluções aquosas pois as pequenas profundidades de penetração mantêm as absorvâncias de água baixas o suficiente para que possam ser subtraídas de forma limpa (SMITH, Brian C., 2011).

É importante ter cuidado ao estudar soluções aquosas já que alguns cristais podem reagir ou se dissolver em ácidos ou bases fortes. As faixas de pH utilizáveis para cristais ATR estão listadas na **Tabela 2**.

Tabela 2. Exemplo de cristal ATR com dois “pontos quentes” em sua superfície superior

Material do cristal	Índice refrativo	Faixa de números de onda (cm^{-1})	Faixa de pH	Comentários
KRS-5	2,37	20000-250	5-8	macio, altamente tóxico, raramente utilizado atualmente
ZnSe	2,42	15000-600	5-9	Quebradiço, atacado por ácidos e bases fortes, antigamente era muito comum
Si	3,42	8900-660	1-12	-
Ge	4,0	5500-600	1-14	DP raso, durável
Diamante	2,42	30000-2200, 2000-400	1-14	Resistente, durável, absorve no IV médio, alto custo

Fonte: Adaptado de Smith, Brian C. (2011, p. 131). Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

Alguma das vantagens dessa técnica é que ela funciona em muitos tipos diferentes de amostras, é rápida e fácil, possui quantificação direta e é não destrutiva. Como toda técnica também existe desvantagens, como: falta de sensibilidade, alcance limitado em cm^{-1} , requer um cuidado com os cristais e é mais cara quando comparada as outras técnicas.

De acordo com Aragaw et al (2020), o óxido de grafeno apresenta picos intensos e amplos em cerca de 3457 cm^{-1} , devido às vibrações de alongamento do grupo $-\text{OH}$ de diferentes grupos funcionais alcóxi e carboxi. Em aproximadamente 1720 cm^{-1} , é possível visualizar um pico referente à deformação axial da ligação $\text{C}=\text{O}$ de carbonila e cetona e outro em 1631 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ de anel aromático.

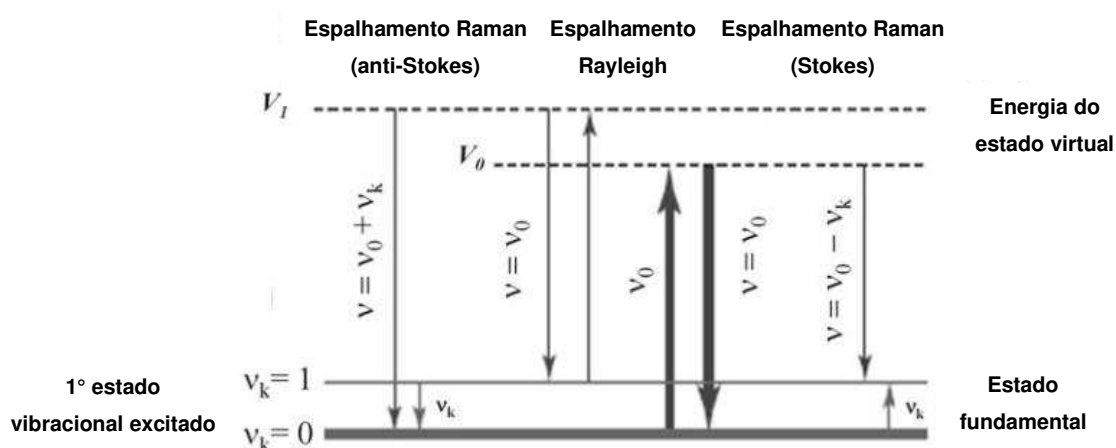
3.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman e a IR se completam. E normalmente, são realizadas ambas para análise de caracterização. Pois de acordo com os princípios da espectroscopia FTIR, a mesma é sensível a vibrações do grupo funcional heteronuclear e ligações polares, principalmente ligações C-H e OH, enquanto a espectroscopia Raman, é sensível a ligações moleculares homonucleares, principalmente ligações Si-Si, C-C, C=C e C≡C (YOSHIKAWA, 2023).

A espectroscopia Raman é um método de detecção da luz espalhada inelasticamente em uma frequência diferente da luz incidente, a qual corresponde a uma vibração molecular ou vibração de rede na amostra. A linha resultante é chamada de Stokes ou linha anti-Stokes Raman. O espalhamento elástico é chamado de espalhamento Rayleigh (YOSHIKAWA, 2023).

No espalhamento Raman Stokes, um átomo ou uma molécula absorve energia e o fóton espalhado tem menos energia que o fóton incidente. O espalhamento Raman anti-Stokes, um átomo ou uma molécula perde energia, e o fóton espalhado tem mais energia do que o fóton incidente. Além disso, existe o espalhamento Rayleigh, neste caso, os fótons incidente e espalhado possuem a mesma energia, ou seja, nenhuma energia é trocada (YOSHIKAWA, 2023). A **Figura 6** mostra o diagrama de níveis de energia para esses espalhamentos.

Figura 6. Diagrama de níveis de energia de espalhamento Raman



Fonte: Adaptado de Yoshikawa, Masanobu (2023, p. 6 of cap. 2). Advanced Optical Spectroscopy Techniques for Semiconductors

Algumas vantagens dessa técnica são que o método pode ser aplicado para sistemas reais, pois é não destrutivo e não intrusivo; as amostras podem ser utilizadas de qualquer forma, sem a necessidade de serem diluídas ou alteradas; é sensível a estruturas pequenas, permitindo a identificação de sistemas amorfos e a análise de filmes finos que por métodos de difração são de difícil aplicação (TSCHIRNER, 2012; DE LA CHAPELLE; PUCCI, 2013).

Wu et al (2015) sugeriam que o OG na síntese 1:3 é parcialmente oxidado com áreas mantendo uma alta concentração de caráter sp^2 . Sethuraman et al (2013) utilizaram a relação de intensidade dos picos referentes às bandas D e G (I_D/I_G) como uma medida de desordem estrutural. E Zhou et al (2018) notaram que o grau de desordem estrutural aumenta significativamente quando comparado ao grau de desordem da grafite.

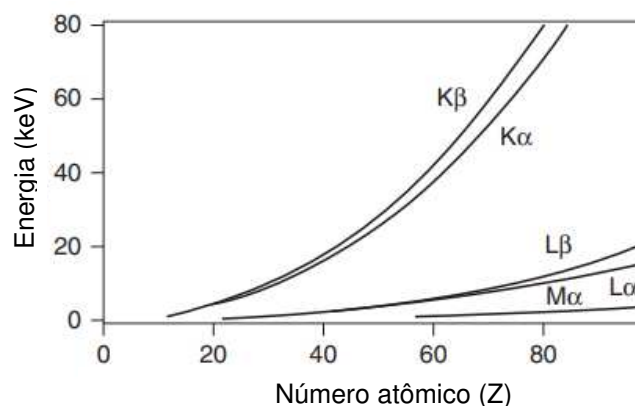
Krishnamoorthy et al (2013) encontraram as bandas D (aproximadamente em 1353 cm^{-1}) e as bandas G (aproximadamente em 1603 cm^{-1}) que são características do OG nos espectros Raman, assim como os picos harmônicos na faixa de $2650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ em pH 6,5, mas em pH 11,3 não conseguiram visualizar nenhum pico atribuído ao OG, pois os óxidos metálicos que o grupo estava trabalhando se sobrepunham aos picos do OG.

3.4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Todas as técnicas de FRX se baseiam na emissão de raios-X, após excitação, dos elementos químicos contidos em determinada amostra. Tal excitação pode ser por uma fonte de radiação gama (γ), por feixes de raios-X ou por partículas carregadas.

A **Figura 7** evidencia que a energia da radiação característica aumenta com o número atômico (Z). E as energias de linha de um elemento químico diminuem da série K sobre a série L para a série M, e na faixa de energia que normalmente utilizada para a espectrometria de raios-X (1-40 keV) quase todos os elementos emitem sua radiação característica, com exceção dos elementos químicos com $Z \leq 7$ (HASCHKE, 2021).

Figura 7. Energia de linha como função do número atômico

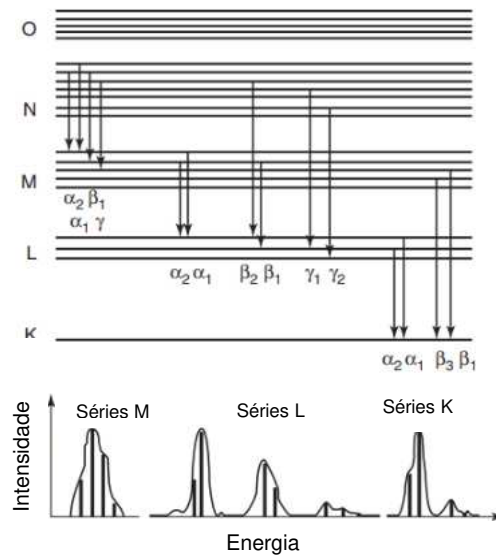


Fonte: Adaptado de Haschke M. et al (2021, p. 13 of cap. 2). X-ray Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications

A intensidade da radiação característica é determinada pelo número e tipo de átomos no volume excitado. Assim como é influenciada pela intensidade I_0 da radiação primária. Se uma camada interna de elétrons é ionizada, a transição de uma camada externa de elétrons é descrita pela probabilidade de transição (p). Para níveis de energia próximos, p tem o maior valor; portanto, as linhas em α são as mais intensas dentro de uma série. Para níveis de energia com uma diferença maior, as probabilidades de transição são menores, ou seja, as intensidades das linhas β são proporcionalmente menores; no entanto, suas energias são mais altas (HASCHKE, 2021).

A partir das regras de seleção quântica, as transições especiais de elétrons podem ser excluídas, tendo uma probabilidade de transição, portanto equivalente a $p = 0$. Para as principais transições de elétrons, os nomes das linhas de raios X correspondentes estão demonstrados na **Figura 8**.

Figura 8. Transições de elétrons com a linha raio-X correspondente



Fonte: Adaptado de Haschke M. et al (2021, p. 14 of cap. 2). X-ray Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications

Após uma transição de elétrons, a energia liberada é emitida. Isso é possível pela emissão de radiação característica, que se deve às grandes diferenças de energia dos níveis de elétrons envolvidos na faixa de radiação de raios X. Outra possibilidade é a transferência da energia para um elétron externo do átomo e sua emissão. Este processo é denominado de efeito Auger. A probabilidade de emissão de um fóton de raios X novamente depende do número atômico (Z) e é denominada de rendimento de fluorescência (ω_{fluo}). Como um átomo ionizado sempre vai para o estado básico estável, a **equação 1** mostra que os rendimentos de fluorescência são muito pequenos para elementos com números atômicos baixos (HASCHKE, 2021).

$$\omega_{\text{fluo}} + \omega_{\text{Auger}} = 1 \quad (1)$$

A maioria dos átomos então emite a energia liberada pela transição para o estado fundamental como elétron Auger e apenas alguns poucos como fótons de raios-X. Esta é a principal razão para a baixa sensibilidade da espectrometria de raios X para elementos leves. Para energias de radiação mais altas, o rendimento da fluorescência aumenta significativamente (HASCHKE, 2021).

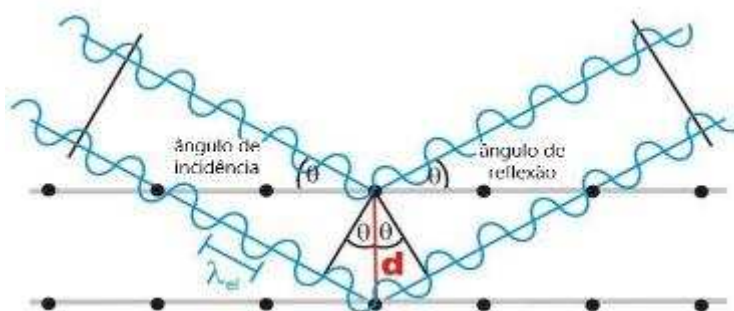
Algumas vantagens da técnica FRX são que pode ser feita uma análise qualitativa ou quantitativa sobre a constituição da matéria, o que permite a

determinação da composição química; é não destrutiva; relativamente simples, rápida e multielementar.

3.4.4 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X baseia-se na interferência construtiva entre os raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Quando um cristal com uma distância interplanar (d) é irradiado pelos feixes de raios X com um determinado comprimento de onda (λ), a difração de raios X ou a interferência construtiva entre os feixes de raios X elasticamente espalhados, pode ser observada a ângulos específicos 2θ ao satisfazer a lei de Bragg (**equação 2**), como demonstrado na **Figura 9**.

Figura 9. O fenômeno da difração de raios X de um cristal



Fonte: SILVA, RENATO F. (2020, p. 74). A difração de raios X: uma técnica de investigação da estrutura cristalina dos materiais.

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

Sendo:

n = uma integral λ ;

λ = comprimento de onda dos raios X;

d = distância interplanar que gera a difração;

θ = ângulo de difração.

A **equação 2** relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética ao ângulo de difração e ao espaçamento do retículo cristalino em determinada amostra. Os raios X difratados são detectados, processados e contados (SILVA, 2020).

Os picos de difração obtidos e convertidos para espaçamentos d permitem a identificação do composto, visto que cada composto possui um conjunto de espaçamentos d específicos (SILVA, 2020).

A técnica de DRX é de fácil, rápida e não-destrutiva para amostras, possui uma alta precisão nos cálculos de espaçamento interplanar (d) e a partir dela é possível caracterizar monocristais, materiais policristalinos e amorfos.

De acordo com Aragaw et al (2020), o ângulo de difração corresponde à distância das camadas entre as folhas de grafite. O pico de difração da grafite que fica centrado em aproximadamente 27° corresponde a menor distância. Quando ocorre a oxidação para OG, o pico muda para cerca de $10,4^\circ$. Isso mostra o maior espaçamento das camadas entre as folhas de OG devido à introdução de funcionalidade oxigenadas ($-\text{COC}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, COOH) no plano basal e nas bordas.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com acoplamento Detector de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

O acoplamento EDS é um detector de energia dispersiva acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), o qual é uma técnica de microanálise que permite uma alta capacidade de ampliação e visualização da amostra para análises de determinadas áreas (FERRES-ERES et al, 2010).

O MEV utiliza um feixe de elétrons para explorar a superfície de determinada amostra e gerar imagens com conformação tridimensional e com alta resolução do material analisado. O acoplamento EDS realiza uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa, visto que sua análise é realizada na superfície da substância, o que é apenas uma estimativa da concentração dos elementos presentes (DUARTE et al., 2003; DEDAVID et al., 2007).

O funcionamento do EDS baseia-se na energia de raios-X emitida por determinada amostra durante as transições eletrônicas ocasionadas por um feixe de elétrons, a qual será lida pelo equipamento de acordo com a respectiva voltagem e classificada, visto que cada elétron de cada elemento química possui uma energia de emissão bem definida (SCOUTARIS et al., 2014; GOLDSTEIN et al., 2003).

Há duas exigências para análise: a amostra deve estar no estado sólido, pois é gerado um vácuo dentro do MEV assim que o material é colocado dentro do equipamento e deve apresentar condutividade para que os elétrons que são arrancados possam se locomover para gerar emissão de radiação (SEVERIN, 2004; PARWEEN, 2016).

Uma das vantagens da técnica EDS é que ela produz rapidamente um espectro de raios-X, o qual varia de zero a dezenas de quilo elétron-volts (keV) ou ainda, a produção desse espectro de uma amostra de tamanho micrométrico com mínima preparação. Então, é uma técnica rápida para análises qualitativas e semiquantitativas. Além disso, o EDS possui uma caracterização muito localizada na partícula e da superfície em um nível mais profundo quando comparado a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Porém, assim como todo método existe algumas limitações, como: baixa sensibilidade a oligoelementos e elementos mais leves que o sódio (Na), a perda de elementos voláteis durante a excitação é um fenômeno devidamente conhecido. O método de espectroscopia por comprimento de onda dispersivo (WDS) é mais preciso e consegue detectar a abundância elementar mais baixa, por isso, costuma ser mais utilizado para análises químicas reais, mas a resolução do EDS melhorou bastante e o mesmo é uma alternativa confiável e precisa (SEVERIN, 2004; MURRIETA-PAZOS et al., 2012; MURRIETA-PAZOS et al., 2013; VIEIRA, MARIA et al. 2021, MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING, 2016).

De acordo com Reynosa-Martínez et al (2020) foi possível a visualização de diferentes rugosidades entre as proporções de síntese 1:3 e 1:6 com a de 1:9, a qual diferente das outras não apresentou uma superfície relativamente lisa e sim, com uma considerável maior rugosidade. Eles argumentaram que isso ocorre devido às diferentes oxidações, visto que uma maior concentração de defeitos de rede apresenta maiores distorções, o que gera uma rugosidade superficial que pode ser visualizada por MEV.

3.5 ANÁLISES DE CORROSÃO

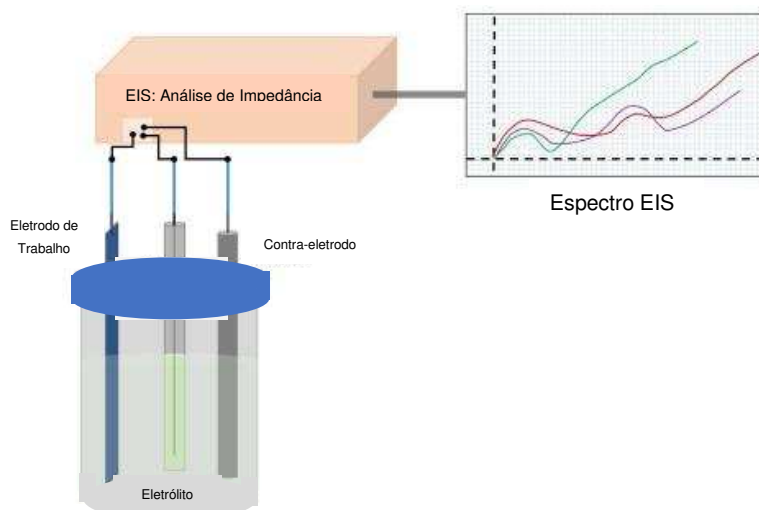
3.5.1 Análises Eletroquímicas

3.5.1.1 *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)*

A técnica de impedância eletroquímica é uma técnica não-destrutiva. Essa técnica complementada com métodos de polarização é de extrema importância para os avanços que acontecem na área da corrosão (GENTIL, 2011). Ela é uma técnica versátil e quantitativa, onde uma tensão alternada de baixa amplitude é aplicada ao

eletrodo de trabalho, e as mudanças correspondentes na amplitude e na fase da corrente são medidas como funções da frequência de perturbação (BARD et al, 2001; DSOKE et al, 2013). A **Figura 10** mostra a configuração padrão para uma EIS (AROTE, 2021).

Figura 10. Configuração experimental padrão para uma EIS



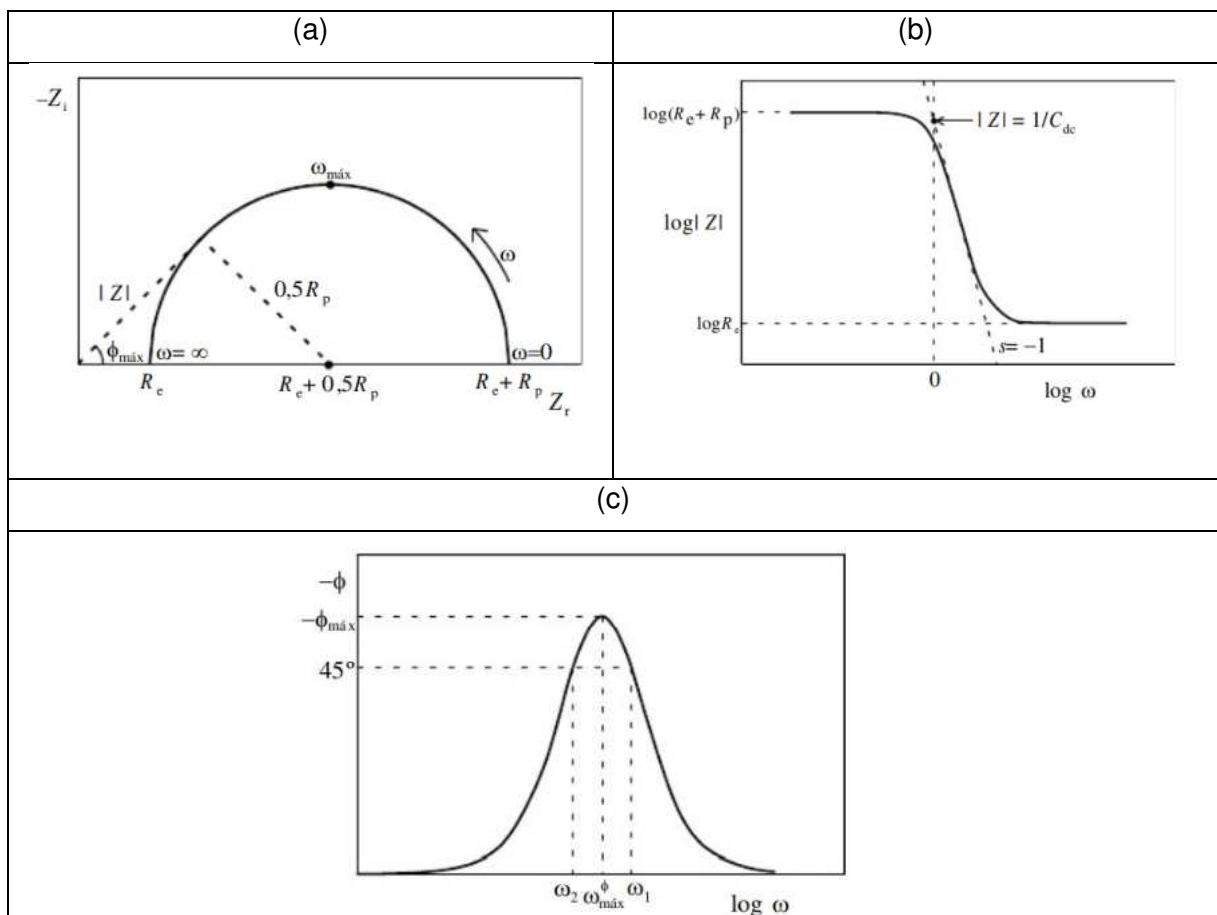
Fonte: AROTE, SANDEEP (2021, p. 21). *Electrochemical Energy Storage Devices and Supercapacitors: An overview*.

A célula eletroquímica possui o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contra-eletródo. O eletrodo de trabalho é constituído do material que será analisado, o eletrodo de referência é em relação ao qual o potencial do eletrodo de trabalho será medido e o contra-eletródo é constituído de um material inerte e condutor que permite o fluxo de corrente elétrica no eletrodo de trabalho e de referência. (MATTOS et al, 1983).

Os resultados obtidos são expressos em dois formatos de gráficos. A **Figura 11.(a)** é o gráfico de Nyquist, o qual representa a componente imaginária da impedância ($-Z_i$) *versus* a componente real (Z_r). Essa representação é um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$. Sendo R_p , a resistência de polarização e R_e , a resistência do eletrólito. Os baixos valores de frequência (ω) estão ao lado direito do semicírculo, onde o ponto $\omega=0$ e está sobre o eixo Z_r (igual ao somatório de $R_e + R_p$). Logo, conforme a ω cresce, ocorre o deslocamento para a esquerda, atingindo o valor de ω máximo e quando o ponto tende ao infinito, volta a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicante por R_e . E o gráfico de Bode, o qual plota o módulo de impedância ($|Z|$) *versus* $\log \omega$ e de $-\Phi$ *versus* $\log \omega$, representados na **Figura 11.(b)** e **Figura 11.(c)**,

respectivamente. Para as baixas e as altas frequências, o valor de $|Z|$ não dependem de ω , portanto, os valores de R_e e R_p são determinados de acordo com os patamares horizontais da **Figura 11.(b)**. E para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a ω , portanto, obtêm-se uma reta com declive $s = -1$ e o valor de C_{dc} é determinado por meio da extrapolação dessa reta $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$). Na **Figura 11.(c)**, o valor de $\Phi_{máx}$ é o ângulo de fase máximo no diagrama de Nyquist e o valor de ω que o determina é $\omega_{máx}^{\Phi}$. Os valores de ω_1 e ω_2 são os valores de ω equivalentes a $\Phi = -45^\circ$ (WOLYNEC, 2003).

Figura 11. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica representada por: (a) Gráfico de Nyquist e Gráfico de Bode, (b) $|Z|$ versus $\log \omega$ e (c) $-\Phi$ versus $\log \omega$.



Fonte: WOLYNEC, S. (2003). Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.

A análise desses gráficos pode permitir estimar a cinética da reação, determinando parâmetros como resistência à transferência de carga, além da resistência de polarização, resistência de eletrólito e capacitância da dupla camada elétrica.

3.5.1.2 Polarização potenciodinâmica

O comportamento eletroquímico de um metal é importante experimentalmente e teoricamente, principalmente em estudos que envolvam um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão ou de equilíbrio. É necessário impor experimentalmente um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão. Para isso, deve-se aplicar uma perturbação no potencial de eletrodo com uma fonte de energia externa que seja estável e controlada. Quando esse processo ocorre, o eletrodo sofre polarização. A extensão da polarização é denominada de sobretensão ou sobrepotencial, ela é medida em função do potencial de equilíbrio (E_e). E é normalmente designada por η (WOLYNEC, 2003). Deste modo, quando o potencial resultante da polarização é equivalente a E , têm-se a **equação 3**:

$$\eta = E - E_e \quad (3)$$

Então, quando η for positivo, há uma polarização anódica e quando η for negativo, há uma polarização catódica. Sendo suas respectivas sobretensões, η_a para sobretensão anódica e η_c para sobretensão catódica (WOLYNEC, 2003).

3.5.2 Análises em Névoa Salina (Salt-spray)

Difícilmente haverá uma relação direta entre a resistência à corrosão e a resistência a ação da névoa salina, devido a vários fatores que influenciam o progresso da corrosão, como por exemplo: a formação de películas protetoras. O método Salt-spray fornece um meio de verificar se a qualidade de um filme metálico protege ou não contra a corrosão (ISO 2017).

Segundo Pathak et al (2010), a câmara de Salt-spray salina possui menos dióxido de carbono (CO_2) do que quando comparada à exposição de um ensaio de campo. A solubilidade do CO_2 em água diminui na presença de cloreto de sódio (NaCl) e há diferença na concentração entre a câmara salina (5% em peso de NaCl) e a água do mar (3,5% em peso de NaCl). Por isso, esses testes são adequados para avaliação de proteção de filmes depositados na superfície metálica contra a corrosão para análises de discontinuidades, poros e danos e revestimentos que possuem natureza suficientemente semelhante (ISO, 2017). Este ensaio também é muito útil para

classificação de acordo com o número de horas que o material resiste até o surgimento do ponto de corrosão ou até que determinada área superficial apresente corrosão branca ou vermelha (PIMENTA et al, 2016).

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE 1:10 DE ÓXIDO DE GRAFENO

Para a preparação da síntese de óxido de grafeno utilizou-se uma modificação do método de Hummers, o qual é um método de redução química pois o mesmo tem como vantagem a possibilidade de aplicação em larga escala. Pesou-se 3 g de grafite em pó e 1,5 g de nitrato de potássio (NaNO_3), e adicionou-se em um béquer imerso em banho de gelo. Posteriormente, sob agitação mecânica constante, acrescentou-se 75 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Após a homogeneização e com agitação constante, adicionou-se 30 g de permanganato de potássio (KMnO_4) à mistura. Transferiu-se o béquer para um banho com temperatura equivalente a 35 °C durante 3 horas. Em seguida, acrescentou-se 150 mL de água destilada à mistura, o que conseqüentemente aumentou a temperatura para cerca de 98 °C, a qual foi mantida por 15 minutos com o auxílio de um banho de aquecimento. Visando descontinuar as reações de oxidação da grafite em pó, adicionou-se à mistura uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (500 mL de água destilada e 30 mL de H_2O_2 30 volumes). Para purificar o óxido de grafite, utilizou-se a remoção da fração residual de grafite, seguida de lavagens com 250 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) 5% para retirada de íons livres oriundos dos reagentes utilizados ao decorrer da síntese e posteriores lavagens com água destilada até atingir um pH neutro. Por fim, o óxido de grafite foi sonicado para a formação de óxido de grafeno durante 20 horas

4.2 PREPARO DA SOLUÇÕES PARA ELETRODEPOSIÇÃO

4.2.1 Preparo da solução alcalina de Zn^{2+} e Ni^{2+} eletrolítico

Para a preparação da solução alcalina de zinco-níquel eletrolítico, utilizou-se como base a solução comercial da ATOTECH. Pesou-se 60,0 g de hidróxido de sódio (NaOH) e dissolveu-se em um béquer com 94,0 mL de água destilada. Posteriormente, sob agitação mecânica constante, adicionou-se 4,75 g de óxido de zinco (ZnO) até total solubilização. Ao atingir a temperatura ambiente, verteu-se a solução para um balão volumétrico de 500 mL. Por fim, acrescentou-se 0,75 mL de

abrillantador e avolumou-se até 500 mL. O abrillantador é um surfactante e visa a redução acentuada da tensão superficial da água.

Importante salientar que o ZnO utilizado tem 99,5 % de pureza com um máximo de 0,001 % de chumbo (Pb), máximo de 0,005 % de cádmio (Cd) e máximo de 0,005 % de enxofre (S).

A quantidade de níquel é ajustada no banho, através do eletrodo de níquel no banho de eletrodeposição, pois o mesmo deve ser mantido na faixa de 12 – 15 % de deposição. Os seguintes parâmetros influenciam na quantidade de níquel necessária: a relação entre as concentrações de Ni : Zn no banho; altas quantidades de níquel aumentam a quantidade de níquel no depósito e altas quantidades de zinco no banho diminuem a quantidade de níquel no depósito. (ATOTECH, 2021).

4.2.2 Preparo das soluções de ZnNi com diferentes concentrações de OG

Em 4 balões volumétricos de 500 mL, adicionou-se às concentrações de 0,05 g/L; 0,1 g/L; 0,3 g/L e 0,5 g/L de óxido de grafeno sintetizados no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (LABEE). E em outros 4 balões volumétricos de 500 mL, adicionou-se às mesmas concentrações de óxido de grafeno comercial produzido no laboratório do CTNano de Minas Gerais. Avolumou-se os 8 balões volumétricos para o sistema de 500 mL.

4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras utilizadas foram placas de aço carbono correspondente à designação da Society of Automotive Engineers (SAE) e da American Iron Steel Institute (AISI) 1020. A composição química genérica do aço está contida na **Tabela 3**.

Tabela 3. Composição química genérica de um aço carbono correspondente à designação SAE/AISI 1020.

Designação SAE/AISI	Composição química (%)					
	Carbono	Manganês	Fósforo máx.	Enxofre máx.	Cobre	Boro
1020	0,18 – 0,23	0,30 – 0,60	0,030	0,050	0,20	0,0005 – 0,003

Fonte: Adaptado de Gerdau (2003, p. 33). Manual de aços.

As amostras de aço carbono SAE/AISI 1020 foram cortadas em diferentes tamanhos e utilizadas de acordo com as exigências de cada análise:

- 1,8 cm x 1,8 cm: Espectroscopia Raman, FRX e DRX;
- 2,5 cm x 2,5 cm: MEV/EDS e as análises eletroquímicas;
- 3,0 cm x 6,0 cm: Ensaio de névoa salina e microestereoscopia.

4.3.1 Lixamento

Os corpos de prova foram preparados através do método de lixamento visando a remoção de defeitos e riscos profundos. O processo foi manual e consistiu no aumento sucessivo de lixas com granulometria cada vez maior. A sequência de lixas utilizada para as amostras da névoa salina foram de 100, 320 e 600 grãos. E para as demais amostras, utilizou-se 100, 320, 600 e 1200 grãos. Na passagem de cada lixa foi mudada a direção da amostra em 90° até o desaparecimento dos traços referentes a lixa anterior (RHODE, 2010).

4.3.2 Decapagem química

A decapagem química foi realizada de acordo com o procedimento comercial da empresa Eletromatrix. Os corpos de prova foram imersos em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 20% durante um minuto no ultrassom, posteriormente lavado com água destilada e secado. Depois, a amostra foi imersa em uma solução de etanol durante um minuto no ultrassom, posteriormente lavada com água destilada e secada. Por fim, o corpo de prova foi imerso em uma solução de H₂SO₄ concentrado durante 20 segundos, posteriormente lavado com água destilada.

4.3.3 Eletrodeposição da liga de ZnNi pura e da liga ZnNiOG com diferentes adições de óxido de grafeno

Os filmes da liga ZnNi pura e dos compósitos ZnNiOG com adições de diferentes concentrações de OG sobre o aço carbono foram obtidos por meio da técnica de eletrodeposição com aplicação de um determinado valor de potencial. Para isso, utilizou-se o aço carbono 1020 como cátodo (o qual irá reduzir e atuar como agente oxidante) e uma placa de níquel como ânodo (a qual irá oxidar e atuar como

agente redutora) em uma solução de íons Zn^{2+} e Ni^{2+} sem e com diferentes adições de óxido de grafeno preparadas previamente (**item 4.2.2.**).

Figura 12. Sistema de eletrodeposição da liga ZnNi pura e com adições de óxido de grafeno com diferentes concentrações



Fonte: Fotografia retirada no Laboratório de Eletroquímica e Electroanalítica (LABEE/IQ/UFRJ)

4.3.4 Controle de camada

O revestimento foi realizado de acordo com o procedimento comercial da empresa Eletromatrix. A espessura foi controlada numa faixa de 12-15 μm a partir de um medidor de espessura de camadas CM-8822.

4.4 ANÁLISE DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Potencial zeta

As medidas do potencial zeta médio das partículas foram determinadas utilizando água como solvente a 25 °C em uma cubeta de medição Omega Mat. N° 225288 com 50 execuções processadas manualmente e 16,7 V ajustados de modo automático. Essas medidas foram realizadas em um Espalhador Dinâmico de Luz (DLS) - Anton Paar Litesizer 500 no laboratório PEM-CDC UFRJ campos Duque de Caxias.

4.4.2 Espectroscopia FTIR-ATR

Os espectros dos grupos funcionais foram realizados por FTIR com espectrômetro Nicolet, modelo 6700FT-IR no Laboratório 628 do Instituto de Química da UFRJ. O espectro infravermelho foi medido na faixa entre 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em KBr como agente dispersante e posteriormente prensadas.

4.4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um Microscópio Raman SENTERRA da Bruker no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) da COPPE/UFRJ. Utilizou-se o laser em 532 nm, uma potência de 5 mW e realizou-se 10 varreduras de 30 s cada com uma resolução na faixa de 3 a 5 cm^{-1} . As medidas foram realizadas com lentes objetivas Olympus LWD com ampliações de 20x e 100x.

4.4.4 Difratomia de raios-x (DRX)

Os difratogramas das amostras da liga ZnNi pura e do compósito ZnNiOG foram obtidos no Laboratório Multiusuário de Difratomia de RX do Instituto de Química (IQ) da UFRJ com o difratômetro Rigaku XR, modelo Ultima IV ($\text{Cu K}\alpha$ 0,1542 nm), fonte fixa de energia (40 hV, 20 mA) com um detector modelo D/ Tex Ultra 250 1D) e filtro de Ni. A liga pura e o seu compósito com óxido de grafeno foram analisados em amostras com 1,8 cm x 1,8 cm. Para o óxido de grafeno, utilizou-se 5-40 $^{\circ}\text{C}$ 2θ e para as ligas, 5-80 $^{\circ}\text{C}$ 2θ . Há metais que caem em regiões maiores, por isso, para as ligas, a faixa vai até 80 $^{\circ}\text{C}$.

4.4.5. Espectrometria de Fluorescência de Raios- X

As análises de FRX foram realizadas a vácuo no equipamento Supermini 200-Rigaku. No porta amostra, foi utilizado um filme prolene com dimensão de 44 mm de diâmetro, tubos de Raios-X 50 kV, 200 W e ânodo de Pd. Os detectores usados foram um contador de cintilação F-PC e S-PC com utilização de gás P10 e um trocador de

amostra automático para 12 posições. Devido à sensibilidade dessa análise, os elementos atômicos abaixo do flúor são transparentes ao equipamento.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com acoplamento detector de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As análises de MEV foram realizadas utilizando um Microscópio Tescan, modelo Vega 3 equipado com um sistema de microanálise por espectrometria de raios X (EDS) da Bruker, modelo Nano GmbH no Núcleo Multiusuário de Microscopia da COPPE/UFRJ. As análises foram executadas com 20,0 KeV e analisadas com ampliações de 2.000 X e 5.000 X

4.5 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

Em todas as análises eletroquímicas de curvas de polarização e medidas de impedância eletroquímica, utilizou-se uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho (o aço carbono 1020), uma rede de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de calomelano saturado como referência. Antes da medida de impedância eletroquímica o potencial de circuito aberto (ECA) foi estabilizado por 86400 s. Na sequência medida de impedância eletroquímica foi realizada no ECA na faixa de 100 kHz a 1 mHz com 10 mV de amplitude de perturbação e 10 pontos por década. Imediatamente após a medida de impedância eletroquímica, curva de polarização potenciodinâmica foi obtida de -200 mV a +200 mV do ECA com uma taxa de varredura de 0,166 mV s⁻¹. As análises eletroquímicas foram realizadas em solução de NaCl a 3,5% e no mesmo potenciostato de modelo Autolab PGSTAT 128 N da Metrohm acoplado a um computador. O software utilizado foi o NOVA 2.1.5.

Figura 13. Célula eletroquímica de 3 eletrodos utilizada durante as análises eletroquímicas de curva de polarização e impedância



Fonte. Fotografia retirada no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (LABEE/IQ/UFRJ)

4.6 ANÁLISES EM NÉVOA SALINA (SALT SPRAY)

4.6.1 Ensaio na câmara de névoa salina

As amostras foram testadas em condições que simulam o intemperismo até o aparecimento de corrosão vermelha. Os parâmetros da câmara de névoa salina foram ajustados de acordo com a norma ASTM B117-19, a qual utiliza uma solução 5 % \pm 2 em massa de NaCl, com pH variando de 6,5 a 7,2. A temperatura da câmara equivalente a 35 °C e a pressão a 90 kPa. Os corpos de provas foram posicionados com a parte depositada na frente e com a proporção de 2:1 de resina + endurecedor epóxi (composição química da resina: 60% Diglicidil Eter Bisfenol-A, CAS nº 25066-36-6; composição química do endurecedor: álcool benzílico, CAS nº 100-51-8 25% a 50%) para a saída de ar da névoa nos suportes com abraçadeiras de nylon.

Durante o período de teste, a câmara foi aberta todos os dias e o horário registrado para controle

Figura 14. Câmara de Névoa Salina



Fonte. Fotografia retirada no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (LABEE/IQ/UFRJ)

4.6.2 Microestereoscopia após o ensaio na câmara de névoa salina

As microestereoscopias foram obtidas utilizando um Microscópio Estereoscópio Stemi 580 da Zeiss no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) da COPPE/UFRJ. As medidas foram realizadas com lentes objetivas com ampliações de 4,0x, 10,1x e 15,8x.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

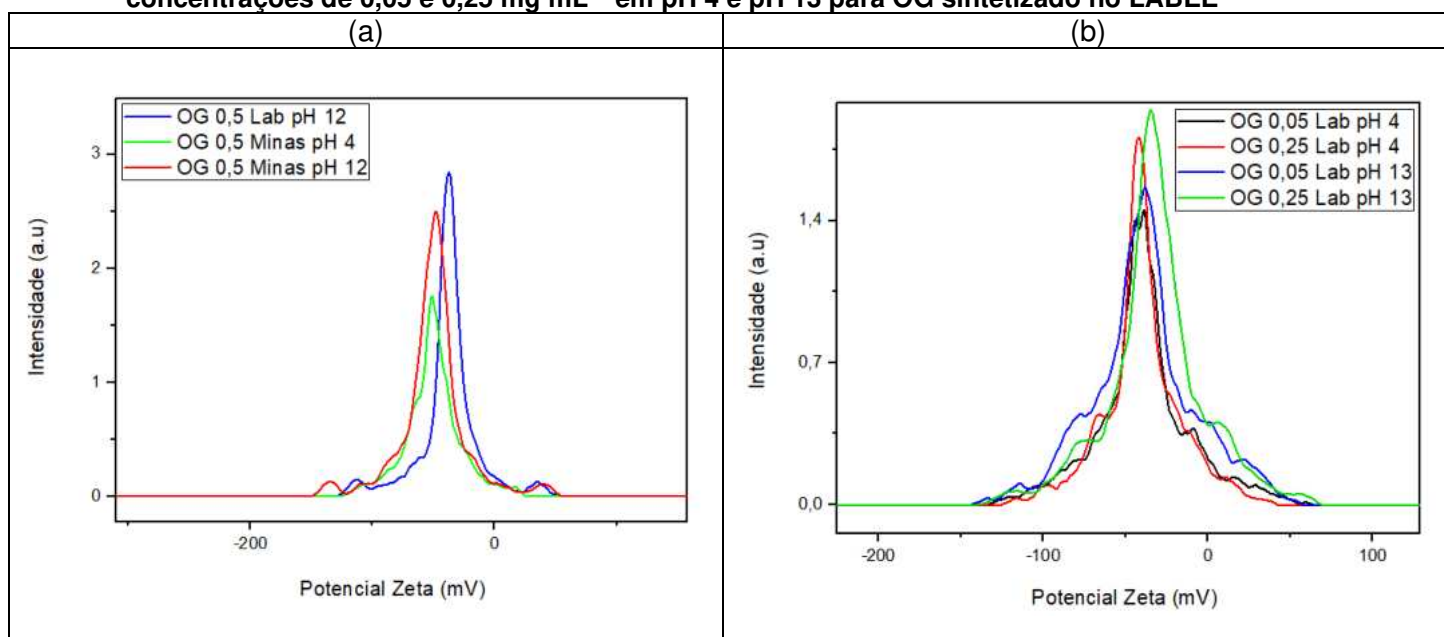
5.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Potencial zeta

5.1.1.1 Potencial zeta referente ao óxido de grafeno

Os espectros contidos na **Figura 15** evidenciam que o potencial zeta (ζ) apresentou uma tendência crescente de valor à medida que o pH da suspensão aumenta.

Figura 15. Espectros de potencial zeta para o óxido de grafeno puro com (a) concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ em pH 4 e pH 12 para OG sintetizado no LABEE e cedido pelo CTNano. (b) diferentes concentrações de $0,05$ e $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ em pH 4 e pH 13 para OG sintetizado no LABEE



A **Tabela 4** e a **Tabela 5** relacionam os potenciais zeta referente ao óxido de grafeno sintetizados no LABEE e o cedido pelo CTNano (Minas) presentes na **Figura 15**.

Tabela 4. Potenciais zeta (mV) para o óxido de grafeno puro sintetizado no LABEE com diferentes concentrações e pH

Especificações das soluções	Potencial zeta (mV)
OG LABEE 0,05 mg L ⁻¹ pH 4	-42,63
OG LABEE 0,25 mg L ⁻¹ pH 4	-42,14
OG LABEE 0,5 mg L ⁻¹ pH 12	-42,13
OG LABEE 0,05 mg L ⁻¹ pH 13	-33,98
OG LABEE 0,25 mg L ⁻¹ pH 13	-32,79

Tabela 5. Potenciais zeta (mV) para o óxido de grafeno cedido pelo CTNano com concentração de 0,5 mg mL⁻¹ em pH diferentes

Especificações das soluções	Potencial zeta (mV)
OG CTNano 0,5 mg L ⁻¹ pH 4	-48,44
OG CTNano 0,5 mg L ⁻¹ pH 12	-47,58

O OG do LABEE mostrou uma tendência a aumentar o potencial zeta de acordo com que o pH é aumentado. Diferente das concentrações, as quais não demonstram nenhuma oscilação considerável. Também é possível visualizar essa tendência no OG do CT Nano.

5.1.1.2 Potencial zeta das partículas presentes no banho de deposição da liga ZnNi

Ao comparar o espectro da **Figura 16** e os resultados apresentados na **Tabela 6** com os espectros da **Figura 15** e os resultados das **Tabelas 4 e 5**, nota-se que o potencial zeta (ζ) do óxido de grafeno sofreu uma mudança após ser adicionado ao banho eletrolítico utilizado na produção da liga ZnNi para valores positivos. O pH selecionado foi equivalente a 13, pois o OG tanto do LABEE quanto do CTNano demonstraram uma tendência a aumentar o potencial zeta em maior pH, tornando o sistema mais estável.

Figura 16. Espectros de potencial zeta puro e do óxido de grafeno adicionado em banho eletrolítico da liga ZnNi nas concentrações de 0,1 e 0,5 mg mL⁻¹ em pH 13

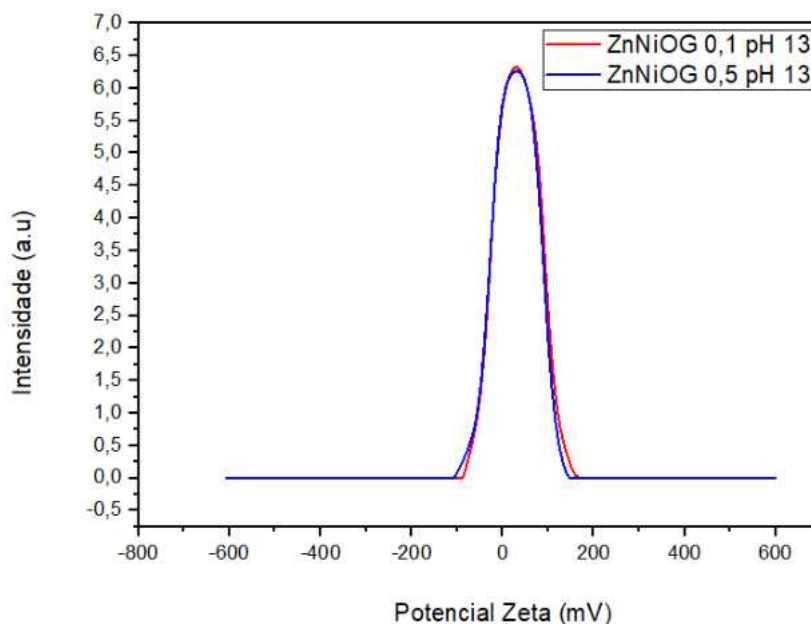


Tabela 6. Potenciais zeta (mV) do óxido de grafeno adicionado em banho eletrolítico utilizado na produção da liga ZnNi nas concentrações de 0,1 e 0,5 mg mL⁻¹

Especificações das soluções	Potencial zeta (mV)
ZnNiOG 0,1 mg L ⁻¹ LABEE pH 13	3,88
ZnNiOG 0,5 mg L ⁻¹ LABEE pH 13	2,08

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros FTIR-ATR referentes ao óxido de grafite e óxido de grafeno preparados de acordo com a metodologia do **item 4.1.**, em que foi utilizada a proporção 1:10 de grafite e KMnO₄ estão contidos na **Figura 17**. Essa proporção foi baseada em experimentos anteriores de um grupo do mesmo laboratório, os quais mostraram que era a proporção mais eficiente.

Figura 17. Espectros de FTIR para o óxido de grafite e óxido de grafeno obtidos na síntese 1:10

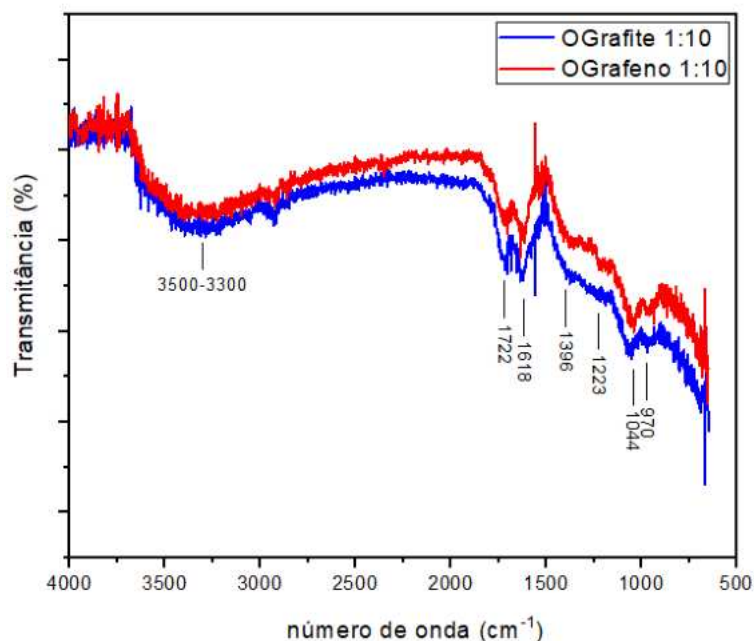


Tabela 7. Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para os óxidos de grafite e óxido de grafeno

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuições
1722	Deformação axial da ligação C=O (carbonila e cetona)
1618	Deformação axial da ligação C=C (anel aromático)
1396	Deformação angular da ligação C-O-H
1223	Deformação axial assimétrica da ligação C-O-C
1044	Deformação axial simétrica da ligação C-O-C
970	Deformação axial normal de C-O de álcoois

As principais bandas presentes nos espectros e suas respectivas atribuições estão contidas na **Tabela 7** acima. Nela, é possível constatar a presença das bandas referentes às ligações C=C, C=O, C-O-H, C-O-C e C-O, as quais mostram a presença de grupos funcionais característicos dos óxidos de grafite e grafeno.

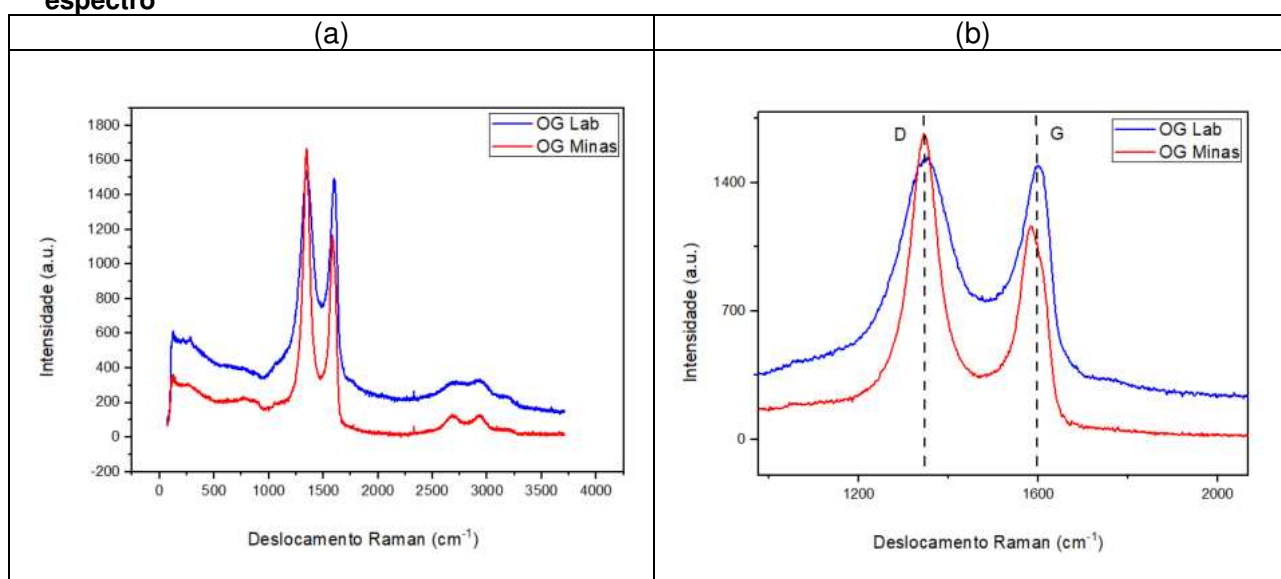
A banda na região de 3500-3300 cm⁻¹ é associada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a oxigênio pela presença de grupos hidroxila no OG e na água residual presente entre as folhas de OG. Por esses resultados é possível afirmar que houve a oxidação da grafite na síntese.

5.1.3 Espectroscopia Raman

5.1.3.1 Espectroscopia Raman do óxido de grafeno

Os espectros Raman referentes ao óxido de grafeno cedido pelo CTNano e o preparado no LABEE de acordo com a metodologia do **item 4.1.**, em foi utilizada a proporção 1:10 de grafite e KMnO_4 estão contidos na **Figura 18**.

Figura 18. (a) Espectros Raman de óxido de grafeno sintetizado no LABEE com razão 1:10 e óxido de grafeno comercial cedido pelo CTNano (b) zoom da região espectral da banda D e G do espectro



Ambos os espectros acima apresentam predominância da banda D e da banda G. A banda G aparece em cerca de 1580 cm^{-1} e é resultado de vibrações de átomos de carbono no plano com hibridização sp^2 , produzindo o modo vibracional de simetria E_{2g} . E a banda D aparece por volta de 1350 cm^{-1} e é o modo de simetria A_{1g} produzido por vibrações de átomos de carbono fora do plano e torna-se ativo devido à presença de defeitos estruturais (TUINSTR, F.; KOENIG J. L., 1970).

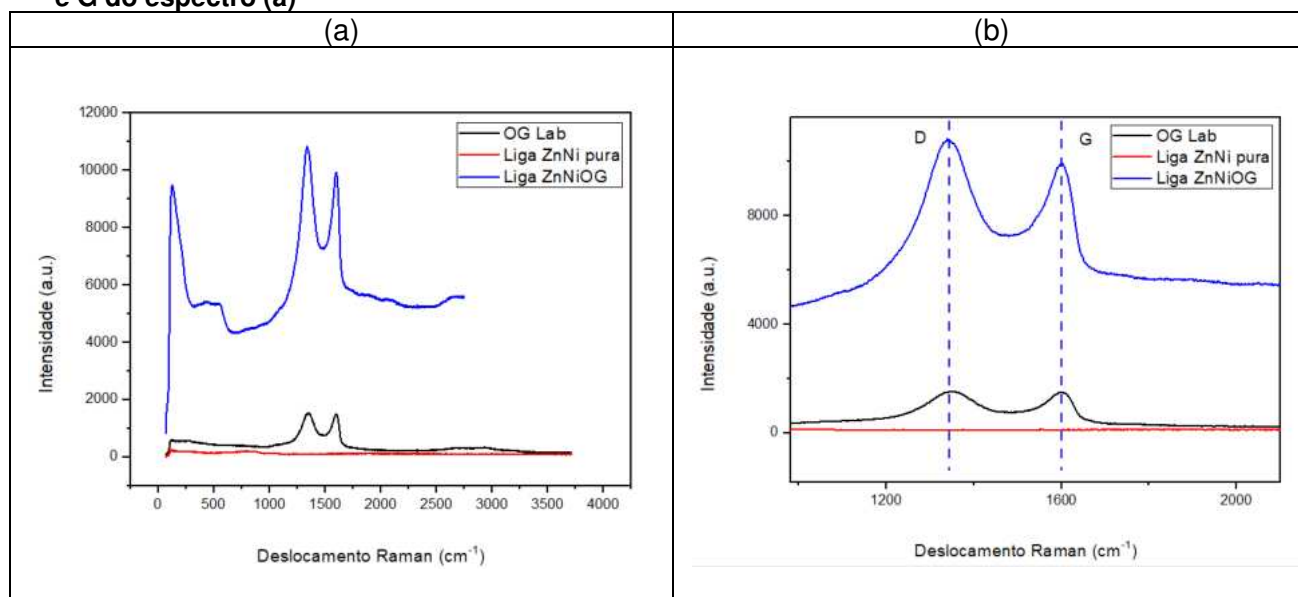
Os picos harmônicos característicos de OG podem ser visualizados na faixa de $2500\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ no OG sintetizado no LABEE e $2570\text{-}3280\text{ cm}^{-1}$ no OG cedido pelo CTNano.

Esses resultados são semelhantes à de outros trabalhos (CHEN et al., 2010; LIU et al., 2013; KRISHNAMOORTHY et al., 2013; ALMEIDA et al., 2021) que caracterizam o óxido de grafeno por meio da espectroscopia Raman. Esses resultados corroboram que as amostras analisadas eram de fato óxido de grafeno.

5.1.3.2 Espectroscopia Raman referente à liga ZnNi e seu compósito com OG

Os espectros Raman referentes a liga ZnNi pura e ao compósito ZnNiOG estão contidos na **Figura 19** junto com o espectro do óxido de grafeno sintetizado no LABEE.

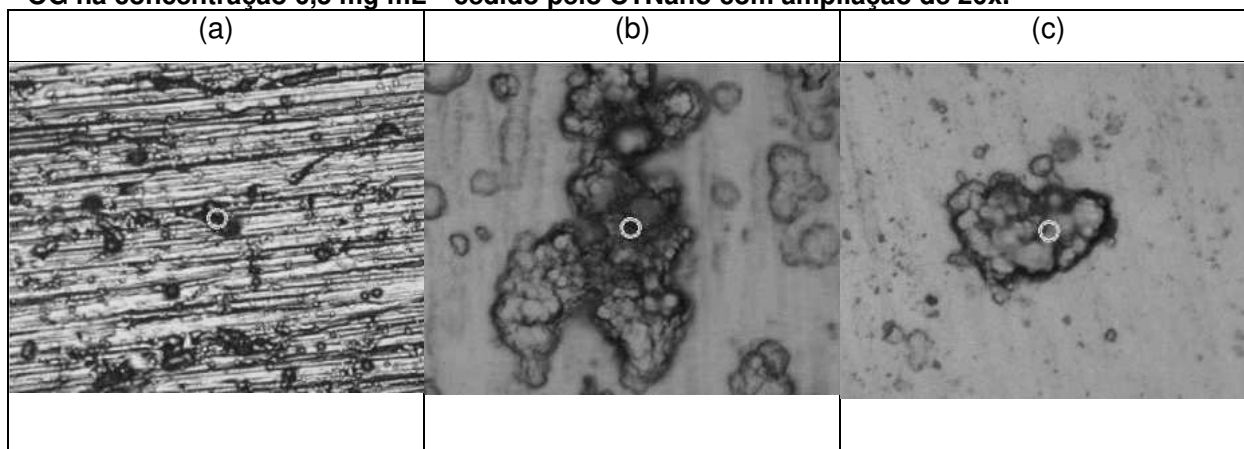
Figura 19. (a) Espectros Raman de óxido de grafeno sintetizado no LABEE com razão 1:10, da liga ZnNi pura e do compósito ZnNi com adição de OG (b) zoom da região espectral da banda D e G do espectro (a)



O espectro da liga ZnNi não apresenta sinal de Raman, já o compósito da liga ZnNi com OG sintetizado no LABEE apresenta as bandas D e G, como as encontradas nos espectros obtidos com os dois OG (LABEE e CTNano) apresentados na Figura 19. Com relação à razão I_D/I_G , a razão diminuiu no espectro do compósito sendo igual a 0,836, enquanto no espectro do OG foi igual 0,845. O valor obtido por essa razão estima o nível de desordem do material, ou seja, a liga ZnNiOG possui menos defeitos estruturais e uma melhor rede gráfica (OLIVEIRA, A. et al, 2019).

Na **Figura 20** é possível visualizar os pontos de análise em que o Microscópio Raman obteve os espectros contidos na **Figura 19**.

Figura 20. Imagem registrada da placa de aço carbono revestida (a) com a liga ZnNi pura no espectro Raman com ampliação de 20x. (b) com o compósito de ZnNi com OG na concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ sintetizado no LABEE com ampliação de 100x. (c) com o compósito de ZnNi com OG na concentração $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ cedido pelo CTNano com ampliação de 20x.



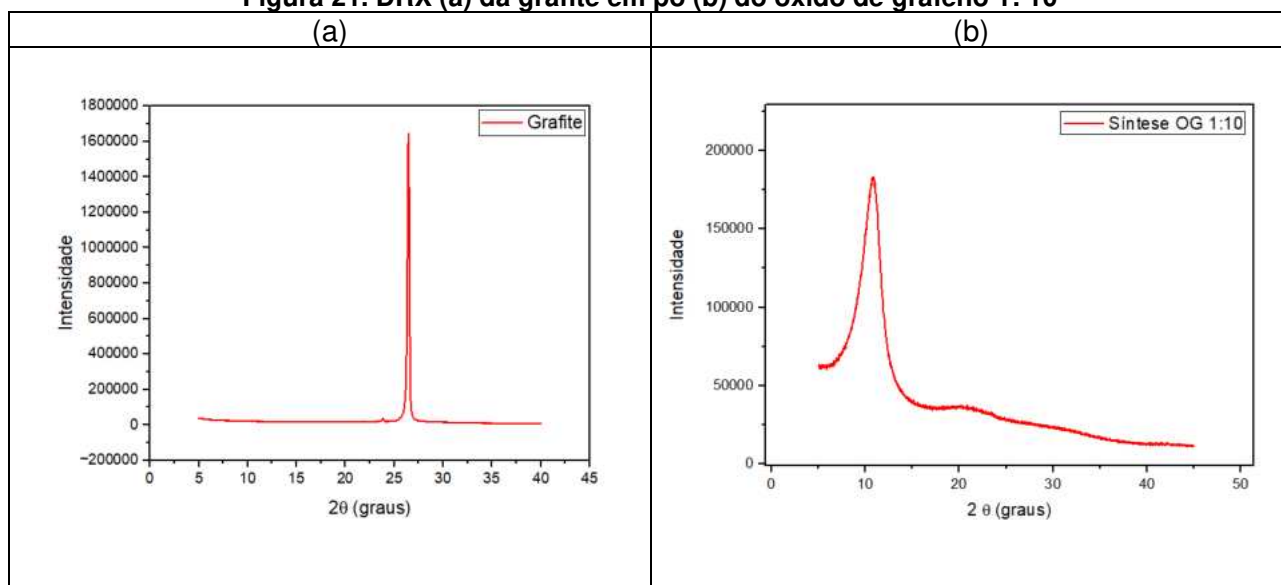
A partir da **Figura 19 e 20**, é possível constatar que houve uma alteração de morfologia do filme, a qual ocorreu devido à incorporação do óxido de grafeno na liga, visto que o espectro da liga ZnNiOG contém as bandas D e G, características do óxido de grafeno, e tem o início do pico harmônico também característico.

5.1.4 Difratometria de raios-x (DRX)

5.1.4.1 DRX referente à grafite e óxido de grafeno

A técnica de DRX confirma a cristalização e a mudança de fase da grafite para o óxido de grafeno. A **Figura 21.(a)** mostra o pico característico da estrutura grafítica da grafite em $26,5^\circ$ e na **Figura 21.(b)** é possível constatar o pico em $11-13^\circ$, característico do óxido de grafeno. O pico contido nessa faixa representa um aumento da periodicidade do empilhamento de camadas de grafeno causadas pela intercalação de átomos de oxigênio quando comparado à grafite.

Figura 21. DRX (a) da grafite em pó (b) do óxido de grafeno 1: 10

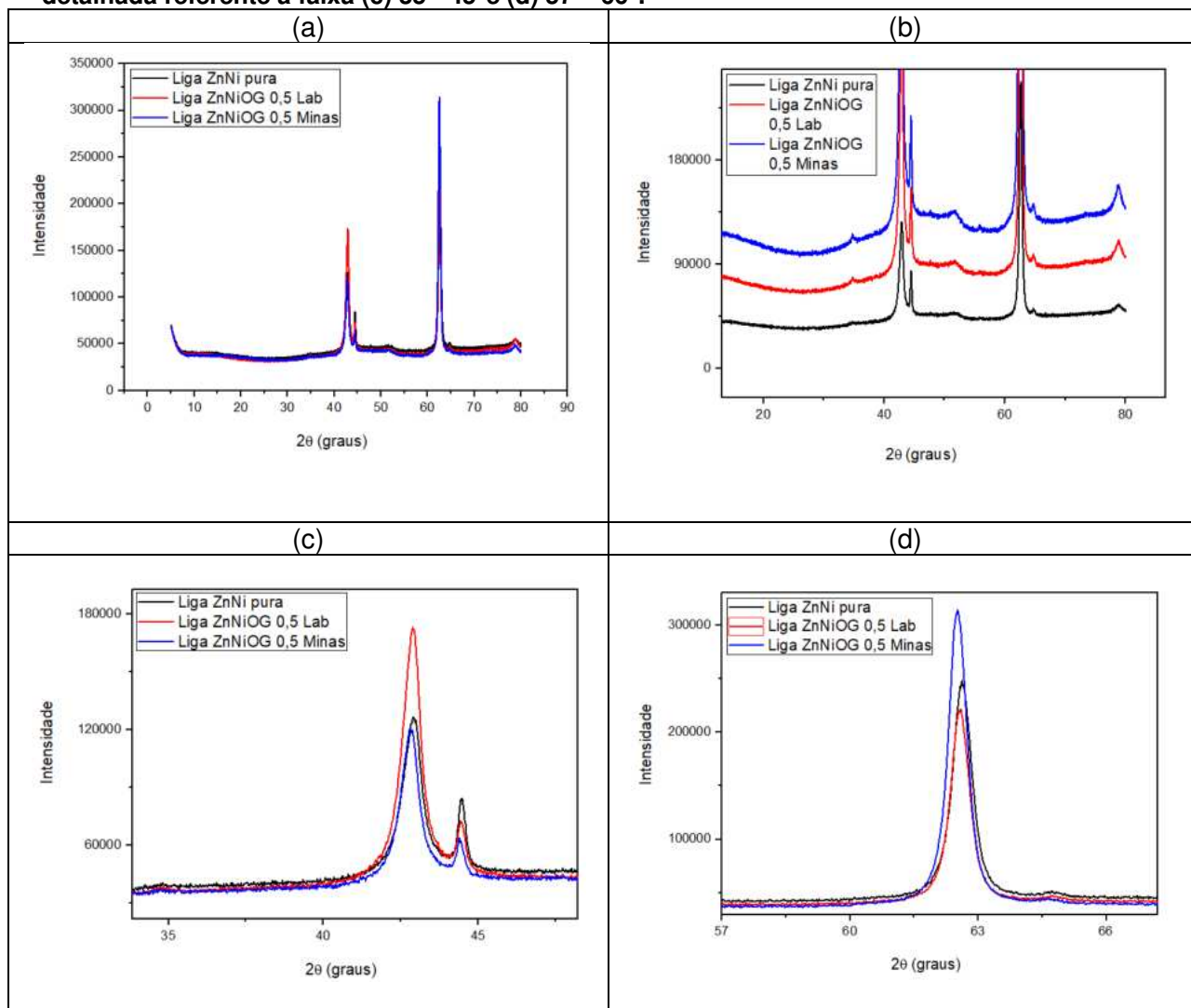


O pico característico da grafite, em 26,5°, praticamente desapareceu na síntese de 1:10 de grafite para KMnO_4 , mostrando a oxidação da grafite (HUANG et al., 2018; ARAGAW, 2020).

5.1.4.2 DRX referente a liga ZnNi e seu compósito com OG

As **Figuras 22. (a) e (c)** mostram dois picos em 43° e 44, 5°, respectivamente. Esses picos são referentes à liga ZnNi que possui um pico característico em torno de 43,69° e ao Zn puro que possui um pico característico em 43,6° (DIAFI, M. et al., 2017). As **Figuras 22. (a) e (d)** mostram um pico em aproximadamente 62,5°, que também é característico da liga ZnNi.

Figura 22. (a) DRX do óxido de grafeno 1:10 (b) zoom da região mais detalhada com deslocamento das intensidades apenas para discussão do DRX. Região ampliada da parte mais detalhada referente a faixa (c) 35 - 45° e (d) 57 – 66°.



Na **Figura 22. (b)** é possível notar que os picos referentes ao composto da liga com óxido de grafeno são mais intensos do que os da liga ZnNi pura.

A adição de óxido de grafeno provocou um aumento na intensidade dos picos apresentados nos difratogramas.

5.1.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios- X

A determinação da composição química do composto da liga ZnNi com OG com voltagem aplicada de 0,3 A foi realizada por FRX. Os valores de porcentagem (%) em massa dos elementos químicos podem ser vistos na **Tabela 8**.

Tabela 8. Porcentagem (%) em massa dos principais elementos químicos contidos no compósito da liga ZnNi com OG com voltagem aplicada de 0,3 A

Componente	% em massa
Alumínio (Al)	0,0806
Silício (Si)	0,1184
Enxofre (S)	0,0105
Potássio (K)	0,1884
Manganês (Mn)	0,0360
Ferro (Fe)	11,0754
Níquel (Níquel)	13,9071
Cobre (Cu)	0,1609
Zinco (Zn)	74,4227

Tabela 9. Porcentagem (%) em massa dos principais elementos químicos no compósito da liga ZnNi com OG com voltagem aplicada de 0,5 A

Componente	% em massa
Alumínio (Al)	0,1924
Silício (Si)	0,1854
Enxofre (S)	0,0316
Cloro (Cl)	0,0100
Potássio (K)	0,2190
Manganês (Mn)	0,0335
Ferro (Fe)	9,5405
Níquel (Níquel)	14,0230
Cobre (Cu)	0,1964
Zinco (Zn)	75,5376

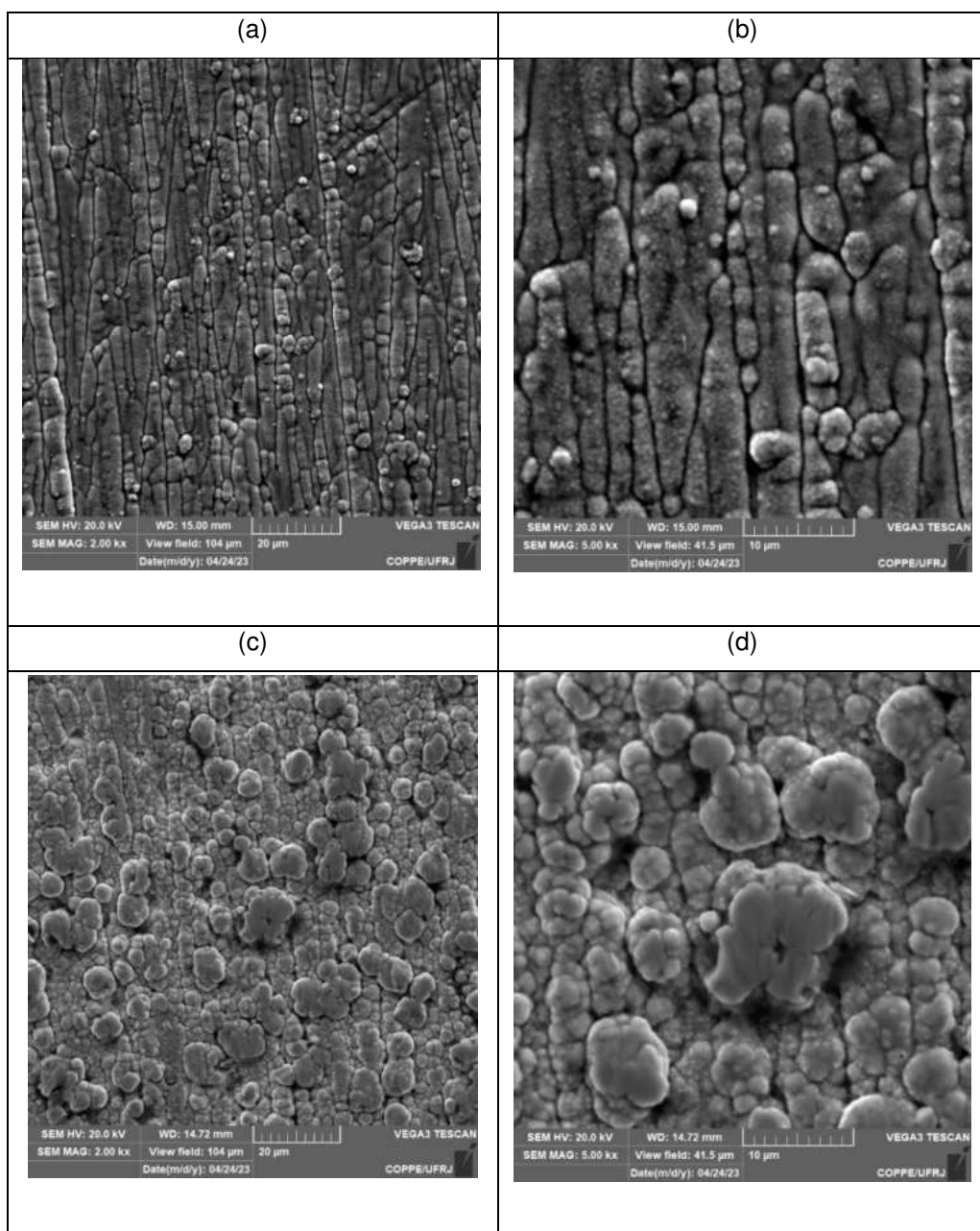
Ambas as placas de aço carbono revestidas com o compósito da liga ZnNi com OG apresentaram uma porcentagem de níquel dentro da faixa de 12-15%, a qual foi especificada pela Eletromatrix. Porém, devido ao procedimento de aplicação de 0,5 A na eletrodeposição apresentar uma porcentagem mássica de Fe inferior quando comparada a de 0,3 A, o mesmo foi definido como padrão. Além do tempo de eletrodeposição com 0,5 A também ser menor, possibilitando uma otimização do processo.

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com acoplamento detector de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A **Figura 23** apresenta as micrografias das superfícies de aço carbono 1020 sem revestimento e revestidas com filmes de ZnNi e ZnNi-OG. É possível constatar que houve uma alteração de morfologia do filme devido à incorporação do óxido de grafeno no compósito.

Na **Figura 23 (c) e (d)** fica nítida a maior rugosidade no revestimento que foi adicionado o OG, visto que há uma maior concentração de defeitos de rede causado pelo óxido de grafeno, o que gera a rugosidade superficial visualizada. A **Figura 23** mostra que a adição de OG ao banho de eletrodeposição levou a cristaltos maiores e mais redondos e a análise por EDS (**Figura 24 e Tabela 10**) mostrou a presença de Ni e Zn nos dois revestimentos de ZnNi e composto ZnNi-OG.

Figura 23. MEV da placa de aço carbono (a) revestida com a liga ZnNi pura com ampliação de 2.000 X e com 5.000 X (b), revestida com o composto ZnNiOG com ampliação de 2.000 X (c) e 5.000 X (d).



A **Figura 24** mostra a microanálise elemental do revestimento da liga ZnNi pura e na **Tabela 10**, a relação desses elementos em porcentagem (%) em massa.

Figura 24. Espectro EDS da Liga ZnNi pura mostrando os elementos químicos identificados

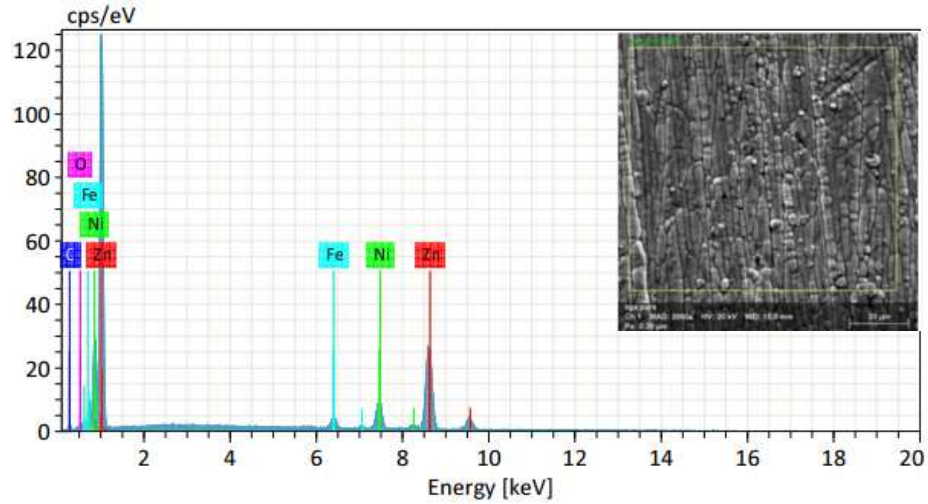


Tabela 10. Porcentagem (%) em massa dos principais elementos químicos no revestimento da liga ZnNi pura

Componente	% em massa
Carbono (C)	6,23
Oxigênio (O)	1,60
Ferro (Fe)	3,01
Níquel (Ni)	12,03
Zinco (Zn)	77,14

E a **Figura 25** mostra a microanálise elemental referente ao compósito ZnNi-OG e na **Tabela 11**, a relação desses elementos em porcentagem (%) em massa para esse revestimento.

Figura 25. Espectro EDS do compósito da liga ZnNi com OG mostrando os elementos químicos identificados

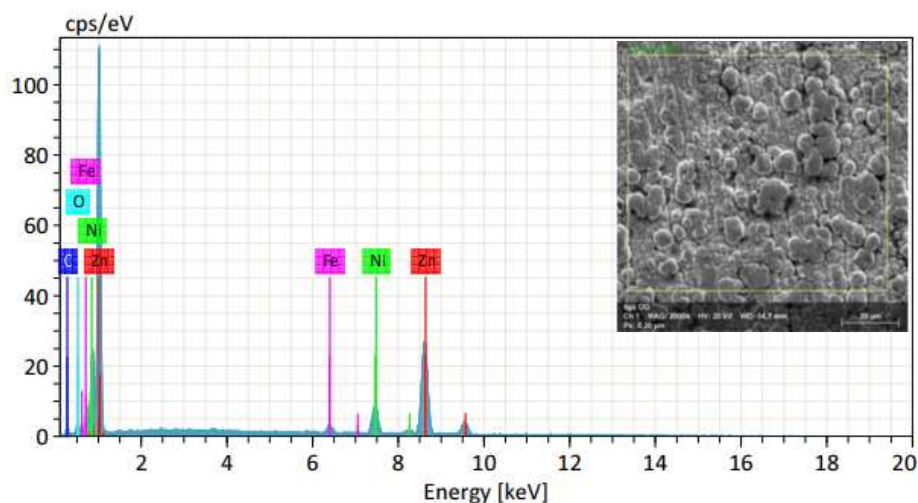


Tabela 11. Porcentagem (%) em massa dos principais elementos químicos contidos na eletrodeposição da liga ZnNiOG

Componente	% em massa
Carbono (C)	7,74
Oxigênio (O)	2,20
Ferro (Fe)	2,00
Níquel (Ni)	11,32
Zinco (Zn)	76,13

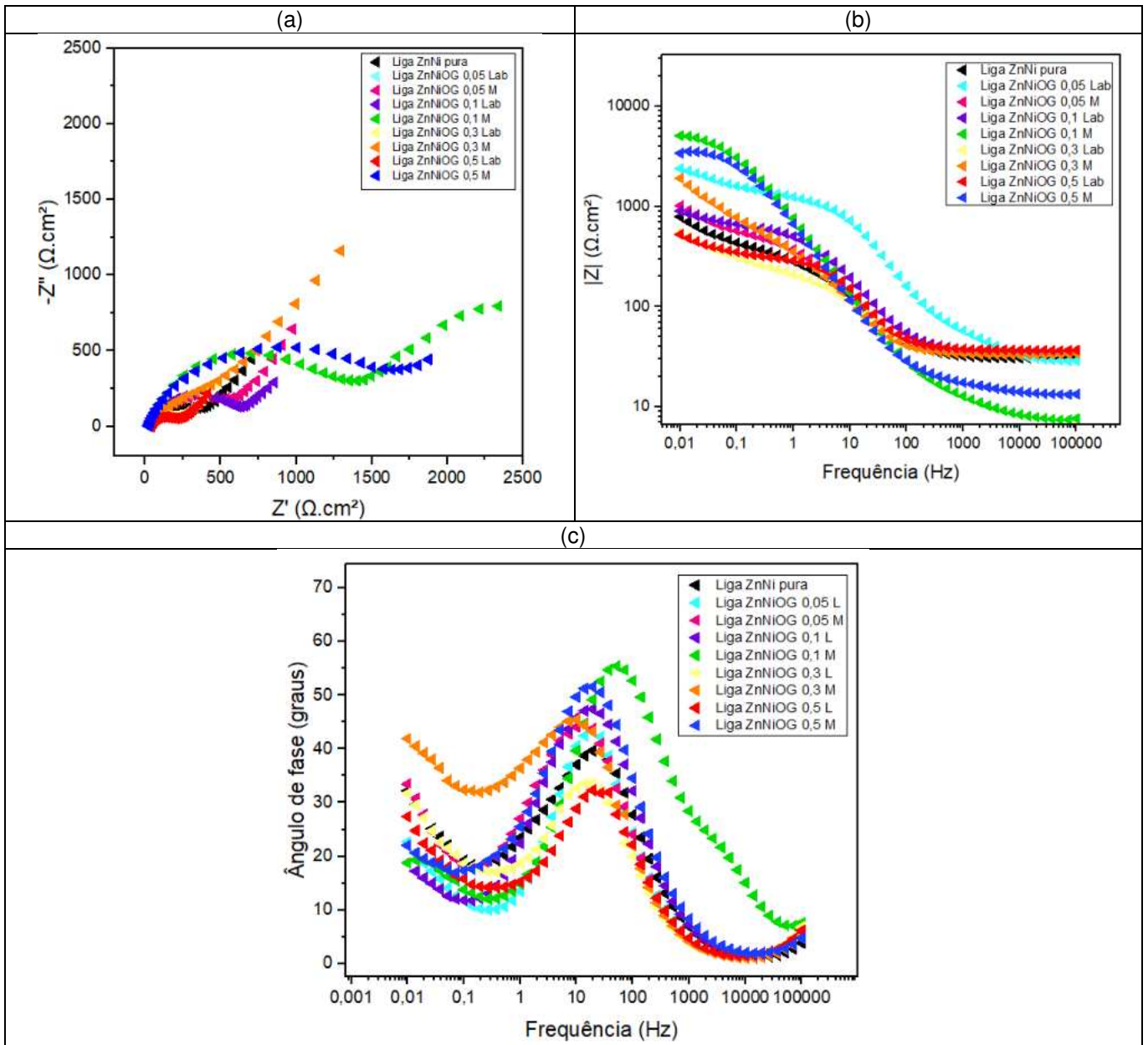
Houve um aumento na % de C na **Tabela 11** quando comparada a da **Tabela 10**, o que corrobora a formação do compósito com a adição de óxido de grafeno. Ocorre também a queda na % de Ni e o aumento na % de Zn, o que pode indicar um favorecimento ao zinco quando o óxido de grafeno é acrescentado.

5.2 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

5.2.1 Impedâncias eletroquímica

A **Figura 26. (a)** apresenta os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço carbono 1020 revestido com a liga ZnNi pura e seus compósitos de ZnNi com diferentes adições de óxido de grafeno, sintetizado no LABEE e cedido pelo CTNano, nas concentrações: 0,05; 0,1; 0,3 e 0,5 mg mL⁻¹ em NaCl 3,5%. O potencial de circuito aberto (OCP) não foi levado em consideração, pois as soluções ficaram imersas 24 horas antes da impedância.

Figura 26. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) (c) Diagrama de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos no potencial de circuito aberto para o aço carbono 1020 com os diferentes revestimentos em NaCl 3,5% para todas as condições.



Todos os revestimentos mostraram um arco capacitivo na faixa de mais altas frequências seguido de um comportamento capacitivo em mais baixas frequências. O arco capacitivo visto em mais altas frequências está associado à relaxação da dupla camada elétrica e à resistência de transferência de carga. E em mais baixas frequências à modificações na interface substrato/revestimento, como formação de produtos de corrosão e permeação de poros.

É possível notar na **Figura 26. (a)** que a incorporação de OG aumentou significativamente a impedância, demonstrando uma boa resistência à corrosão dos

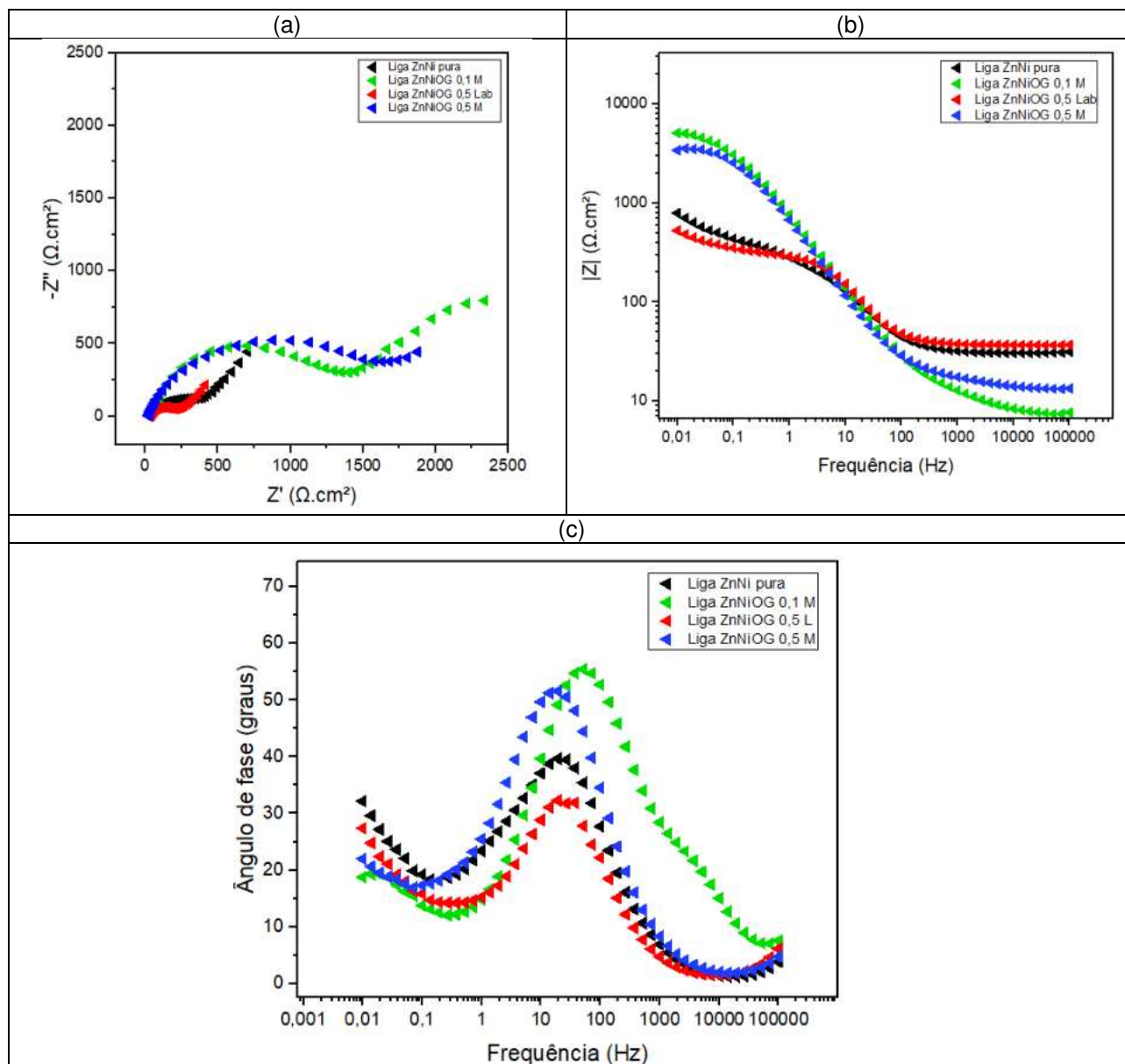
revestimentos testados. As melhores condições encontrada são do compósito da liga ZnNi com OG do CTNano a $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, visto que o mesmo apresentou o maior diâmetro do arco capacitivo quando comparada aos demais revestimentos. Além disso, na **Figura 26. (b e c)**, o gráfico de Bode mostra para essa condição o maior $|Z|$ em baixa frequência ($f = 0,01 \text{ Hz}$) (**Tabela 12**) e o maior ângulo de fase. Fazendo a mesma análise, a segunda melhor condição encontrada é o compósito de ZnNi com OG a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ e a pior é o compósito de ZnNi com OG do LABEE a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

Tabela 12. Valores de IZI em baixa frequência ($f = 0,01 \text{ Hz}$)

Condição	IZI ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Liga ZnNi pura	791,15
Liga ZnNiOG 0,05 L	2393,18
Liga ZnNiOG 0,05 M	1019,41
Liga ZnNiOG 0,1 L	902,57
Liga ZnNiOG 0,1 M	5096,74
Liga ZnNiOG 0,3 L	556,21
Liga ZnNiOG 0,3 M	1020,02
Liga ZnNiOG 0,5 L	547,46
Liga ZnNiOG 0,5 M	3405,14

Para uma melhor visualização da discussão acima, as **Figuras 27. (a), (b) e (c)** contêm respectivamente o gráfico de Nyquist, Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e Bode (ϕ versus $\log f$) plotados apenas com o branco (liga ZnNi pura), as duas melhores condições e a pior condição encontradas para os compósitos. Portanto, essas são as condições selecionadas para o ensaio na névoa salina.

Figura 27. (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagrama de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) (c) Diagrama de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos no potencial de circuito aberto para o aço carbono 1020 revestido com a liga ZnNi pura e com compósitos de ZnNi com adições de óxido de grafeno cedido pelo CTNano nas concentrações de 0,1 e 0,5 mg mL^{-1} e sintetizado no LABEE a 0,5 mg mL^{-1} , em NaCl 3,5%.

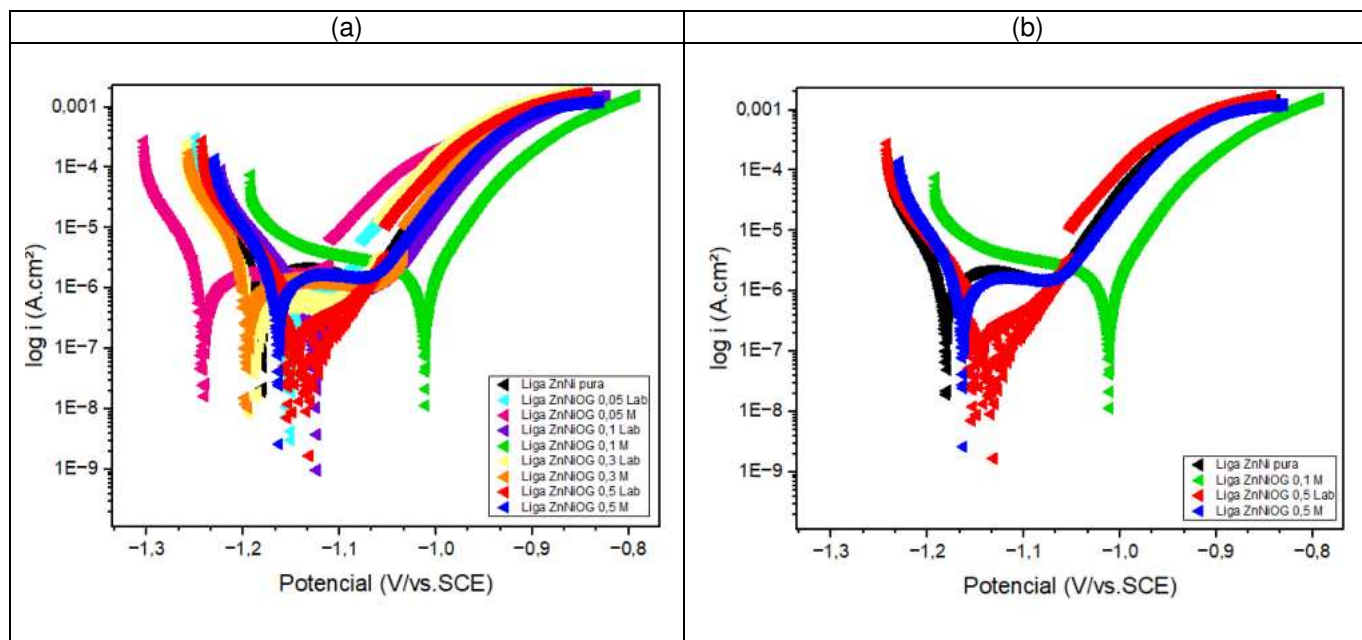


5.2.2 Polarização potenciodinâmica

A **Figura 28. (a)** apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidos para o aço carbono 1020 revestido com a liga ZnNi pura e com compósitos da liga ZnNi com OG com diferentes adições de OG, sintetizado no LABEE e cedido pelo CTNano, nas concentrações: 0,05; 0,1; 0,3 e 0,5 mg mL^{-1} . Na **Figura 28. (b)** estão

apresentadas as curvas de polarização nas condições selecionadas para os testes na câmara de névoa salina.

Figura 28. Curvas de Polarização (a) para todas as condições e (b) para as condições utilizadas nos testes na câmara de névoa salina



É evidente na **Figura 28. (a)** que as duas melhores condições identificadas nas análises de impedância, apresentaram curvas de polarização com maior deslocamento para potenciais mais positivos que todas as outras amostras e uma diminuição significativa das densidades de corrente anódica, o que indica melhores propriedades anticorrosivas. A liga ZnNi com OG sintetizado no LABEE a 0,5 mg mL⁻¹ apresentou muito ruído, o que pode prejudicar o resultado. Por isso, a polarização da mesma foi desconsiderada. Seria necessário repetir esse ponto devido a algum problema durante a análise.

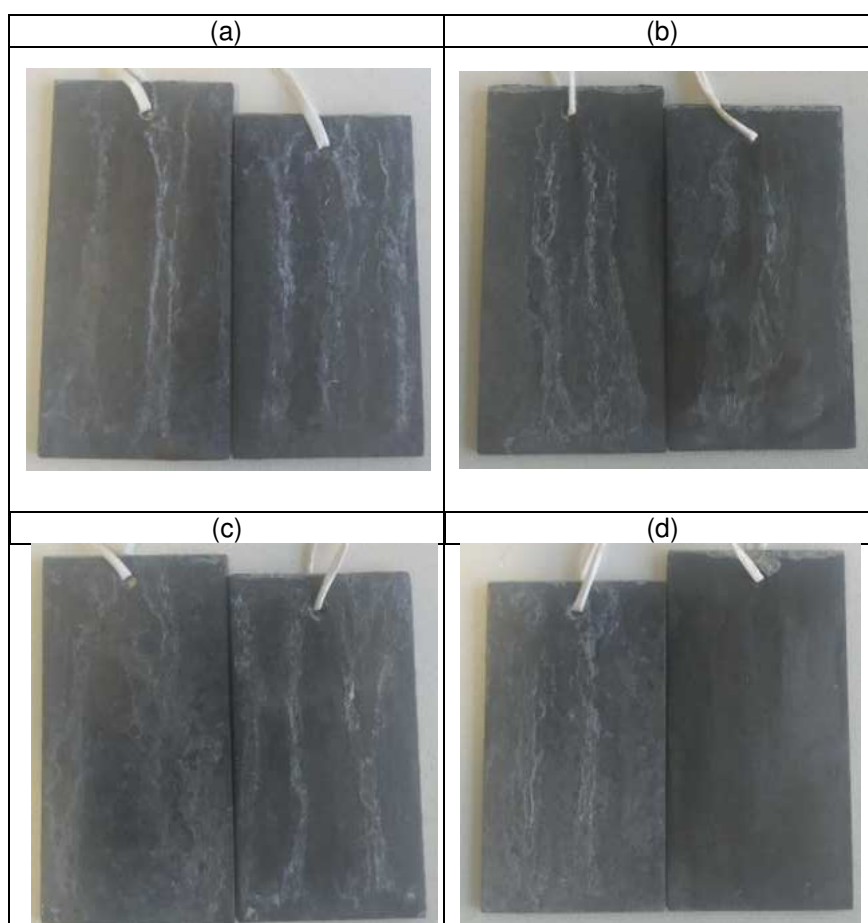
Ao analisar somente as condições selecionadas para a névoa salina, contidas na **Figura 28. (b)**, é possível constatar que o compósito da liga ZnNi com OG cedido pelo CTNano a 0,1 mg mL⁻¹ apresentou o maior deslocamento para a direita e uma diminuição significativa das densidades de corrente anódica de aproximadamente duas décadas, o que indica melhores propriedades anticorrosivas do que a liga ZnNi pura, o que indica que possui melhores propriedades anticorrosivas do que o branco, corroborando os resultados de impedância. Seguido da Liga ZnNi com OG cedido pelo CTNano a 0,5 mg mL⁻¹ e por último, a Liga ZnNi pura, sendo, portanto, a mais afetada pelo meio. Tais resultados corroboram com as análises de impedância.

5.3 ANÁLISE EM NÉVOA SALINA (SALT SPRAY)

Durante o período de teste, a câmara foi aberta todos os dias e o horário registrado para controle. O ensaio foi iniciado no dia 07 de março de 2023 e finalizado no dia 18 de maio de 2023. Tendo um total de 868 horas de duração de teste.

A **Figura 29** mostra o registro do dia 04 de abril de 2023 (389 horas) e nela é possível visualizar que ocorre uma oxidação com formação de cloreto de zinco (corrosão branca) na superfície que modifica a área que fica exposta e mostra que a proteção do aço carbono já está comprometida (DANILISZYN, Kaio L. K, 2013).

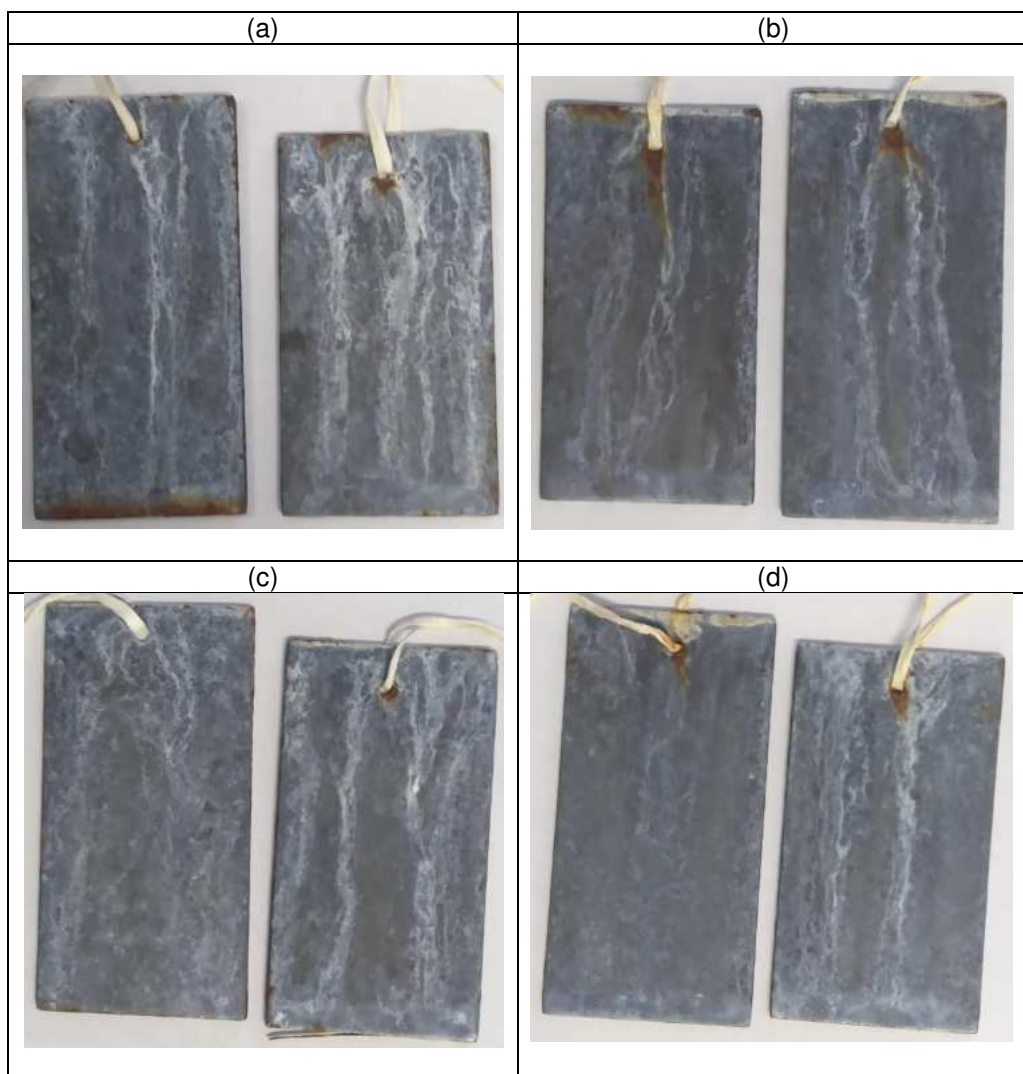
Figura 29. Registro após 389 horas na câmara de névoa salina dos corpos de provas revestidas, sendo (a) Liga ZnNi (b) Compósito da liga ZnNi com OG, sintetizado no LABEE a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ e cedido pelo CTNano, (c) a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ (d) a $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$.



A **Figura 30** mostra o registro do fim do ensaio (868 horas) e nela é possível observar que a corrosão vermelha foi observada nas bordas de todos os corpos de provas, assim como na região do furo. Essa corrosão pode ter sido iniciada pelas

concentrações das tensões das bordas, o que aumenta a probabilidade de ocorrência de corrosão e perda de aderência do revestimento eletrodepositado. Porém, esse efeito de borda ocorre em todos os corpos de prova. Já a corrosão branca pela formação de cloreto de zinco foi vista em todos os corpos de prova, sendo bem mais importante na liga de ZnNi pura.

Figura 30. Registro fotográfico após 868 horas na câmara de névoa salina dos corpos de provas revestidas, sendo (a) Liga ZnNi (b) Compósito da liga ZnNi com OG, sintetizado no LABEE a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ e cedido pelo CTNano, (c) a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ (d) a $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$.



As **Figura 31, 32, 33 e 34** mostram as microestereoscopias após o final do ensaio na câmara de névoa salina no dia 18 de maio de 2023 (total de 868 horas).

Figura 31. Microestereoscopia após 868 horas na câmara de névoa salina com ampliação de 4,0x dos corpos de provas revestidos com a liga ZnNi Pura, sendo: (a) e (b) parte superior; (c) e (d) meio; (e) e (f) parte inferior do corpo de prova.

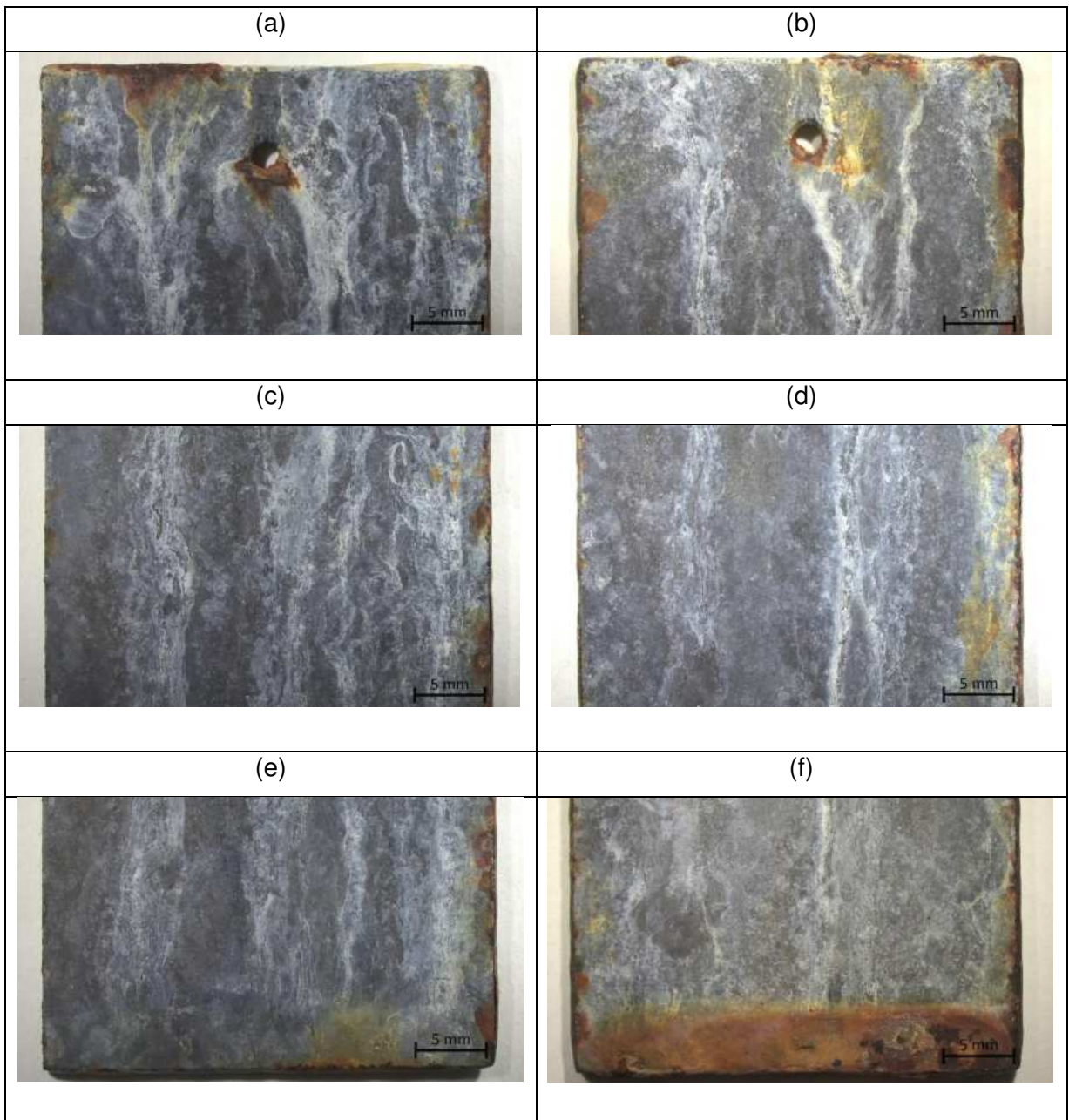


Figura 32. Microestereoscopia após 868 horas na câmara de névoa salina com ampliação de 4,0x dos corpos de provas revestidos com o compósito da liga ZnNi com OG cedido pelo CTNano a $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, sendo (a) e (b) parte superior; (c) e (d) meio; (e) e (f) parte inferior do corpo de prova.

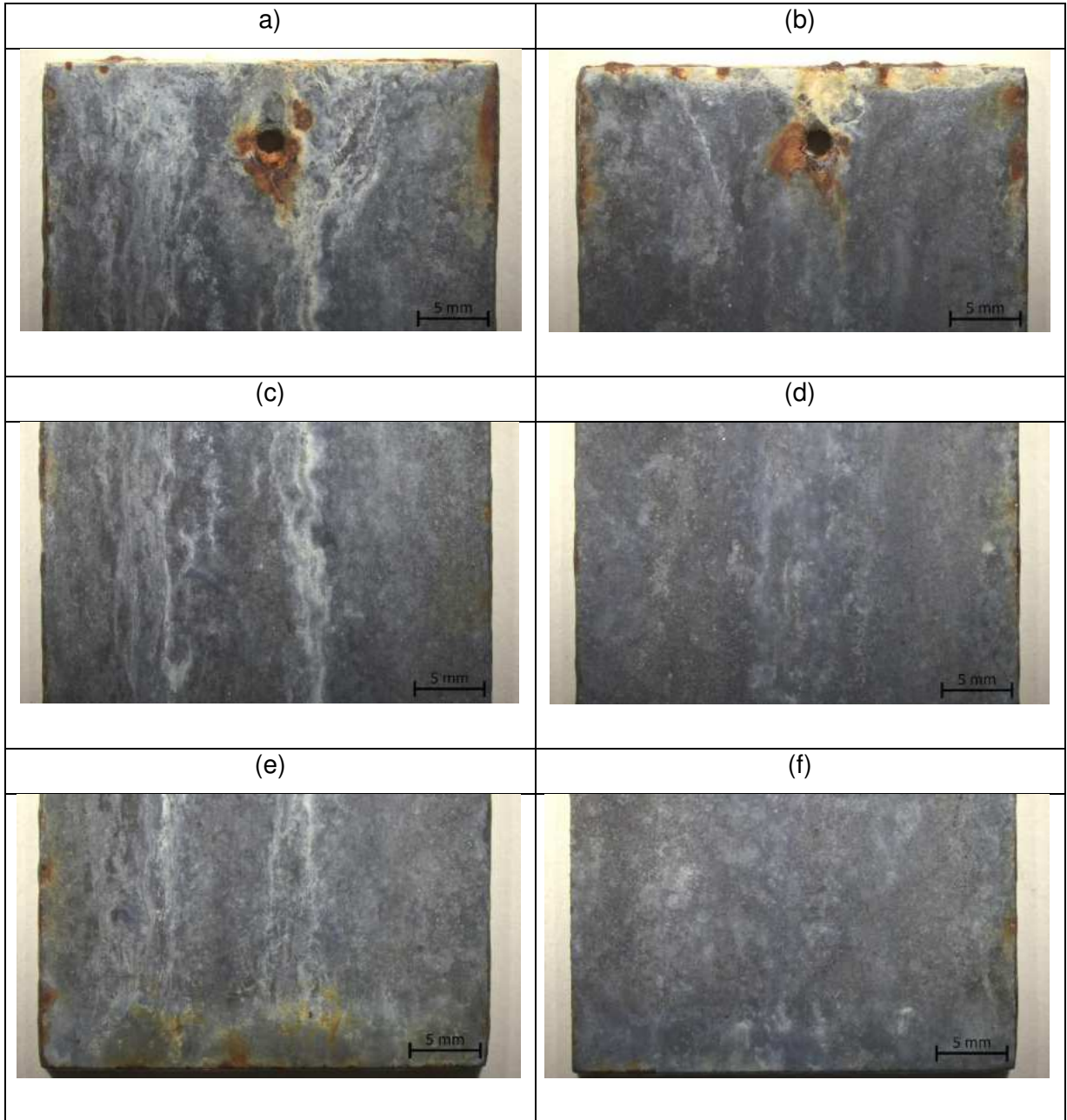


Figura 33. Microestereoscopia após 868 horas na câmara de névoa salina com ampliação de 4,0x dos corpos de provas revestidos com o composto da liga ZnNi com OG sintetizado no LABEE a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, sendo (a) e (b) parte superior; (c) e (d) meio; (e) e (f) parte inferior do corpo de prova.

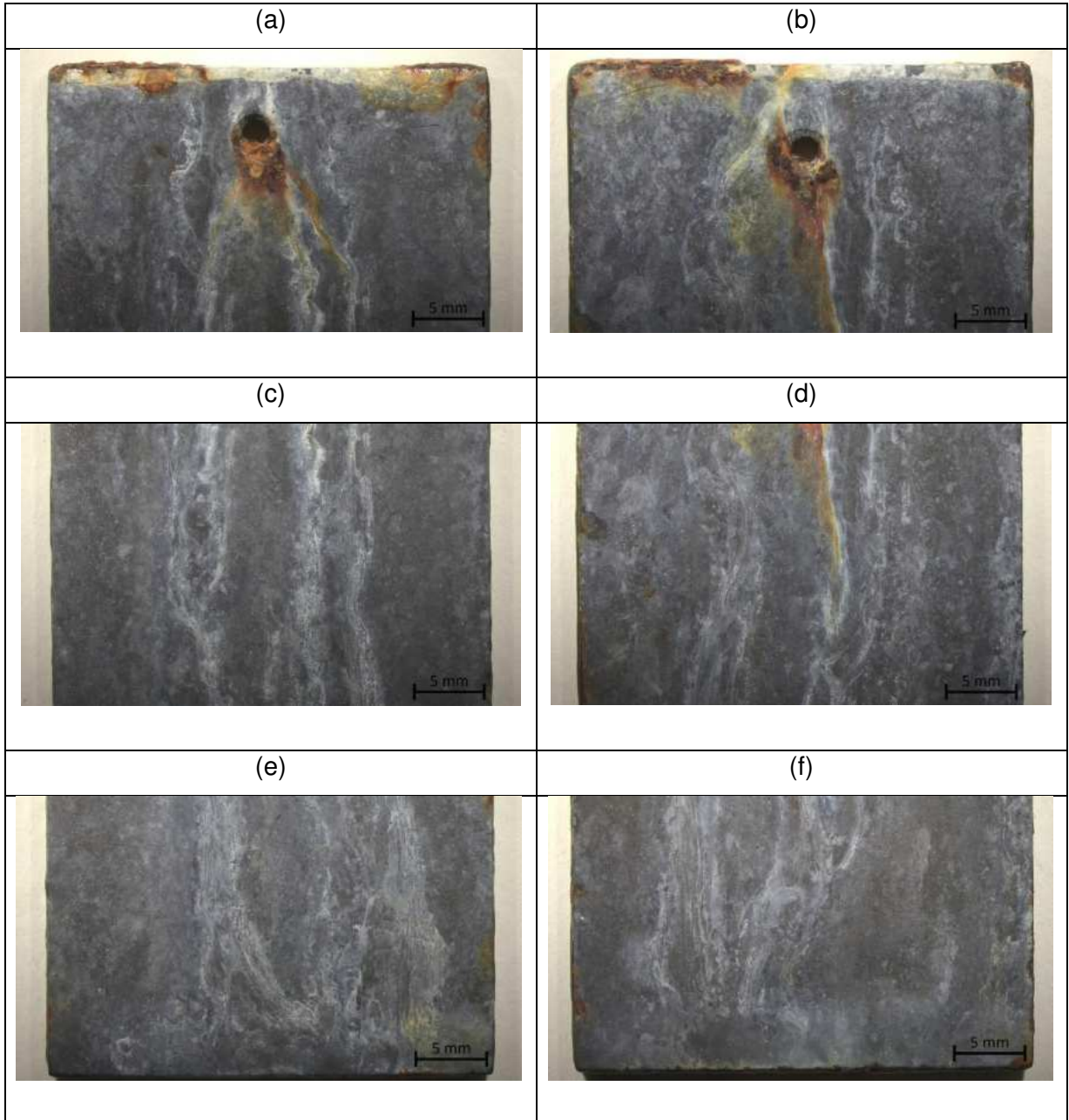
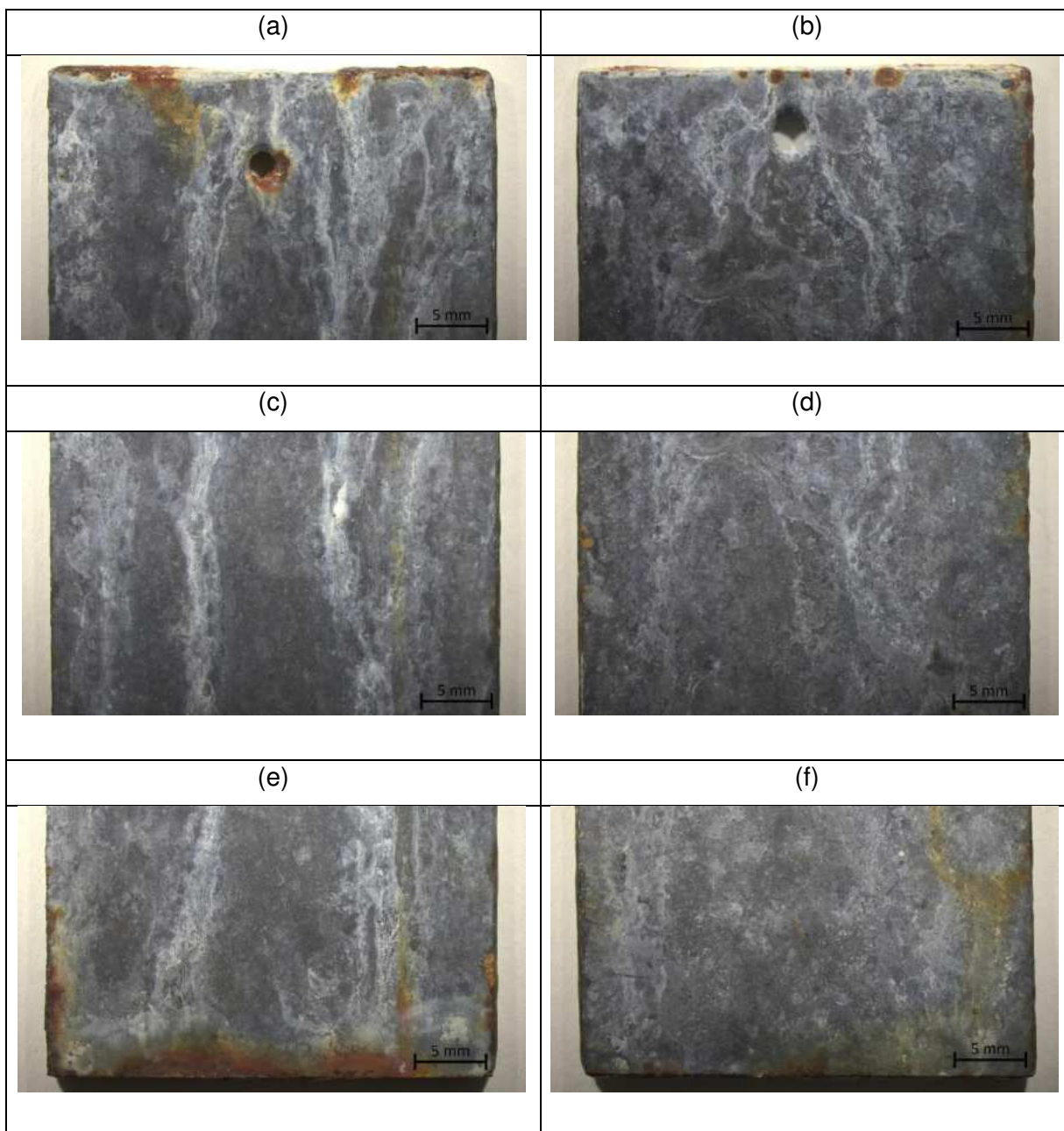


Figura 34. Microestereoscopia após 868 horas na câmara de névoa salina com ampliação de 4,0x dos corpos de provas revestidos com o compósito da liga ZnNi com OG cedido pelo CTNano a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, sendo (a) e (b) parte superior; (c) e (d) meio; (e) e (f) parte inferior do corpo de prova.



As **Figura 35, 36 e 37** mostram que os corpos de provas da duplicata da Liga ZnNi pura e uma da duplicata da Liga ZnNi com OG sintetizado no LABBE a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ sofreram corrosão vermelha na parte do meio do corpo de prova.

Figura 35. (a) Registro fotográfico; Microestereoscopia com ampliação de (b) 4,0x e (c) 15,8x da amostra A da Liga ZnNi Pura após 868 horas na câmara de névoa salina.

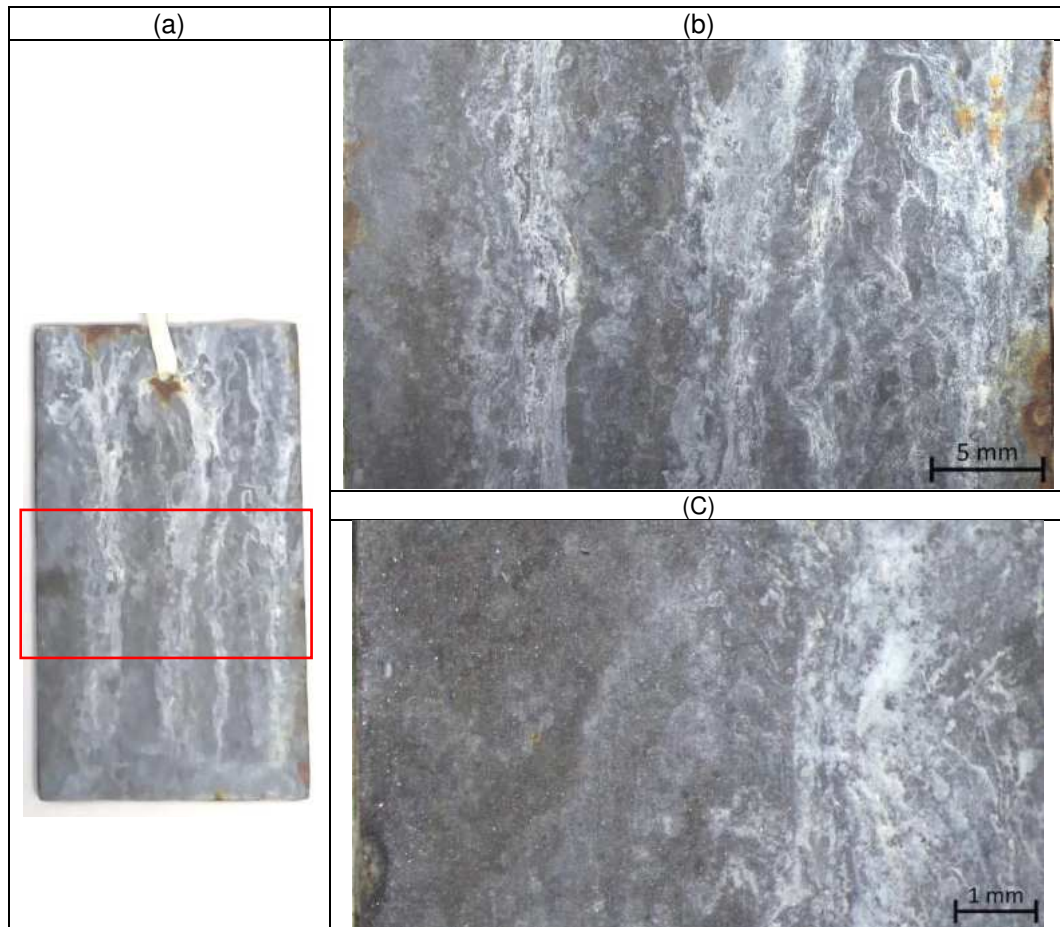


Figura 36. (a) Registro fotográfico; Microestereoscopia com ampliação de (b) 4,0x e (c) 15,8x da amostra B da Liga ZnNi Pura após 868 horas na câmara de névoa salina.

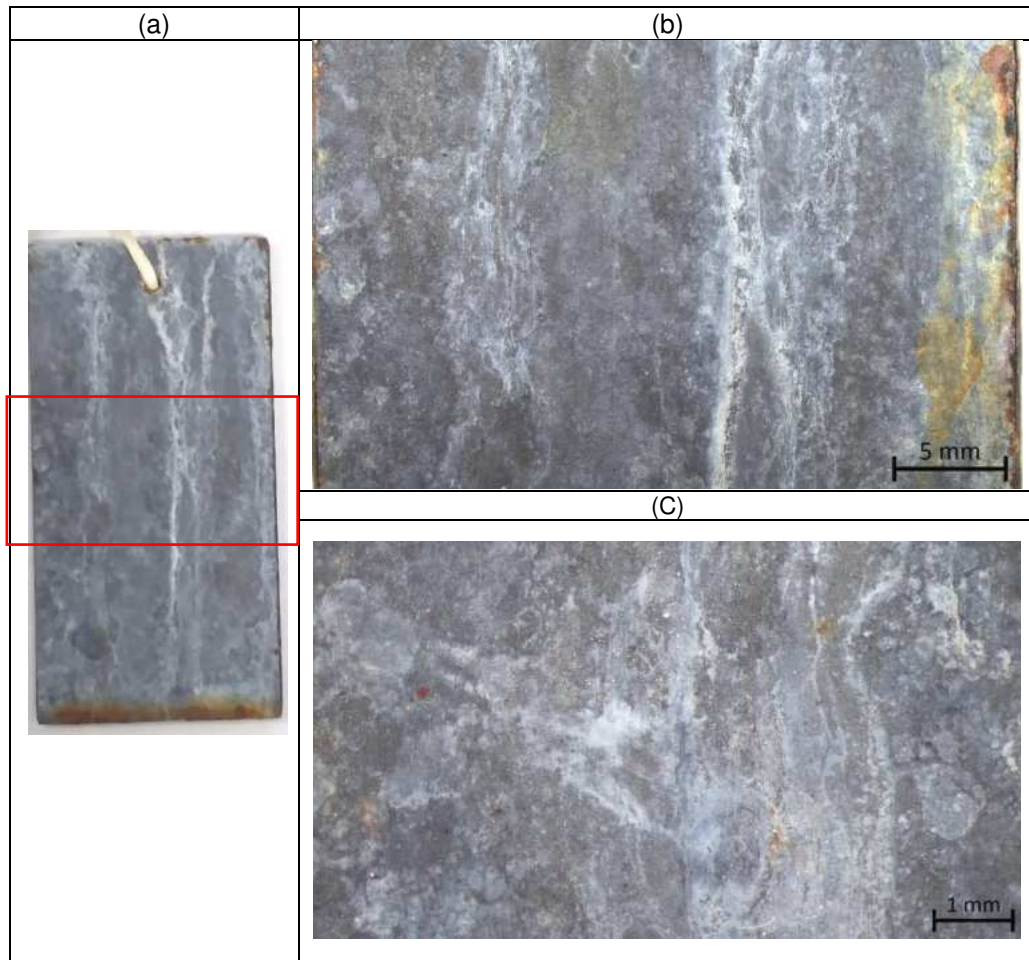
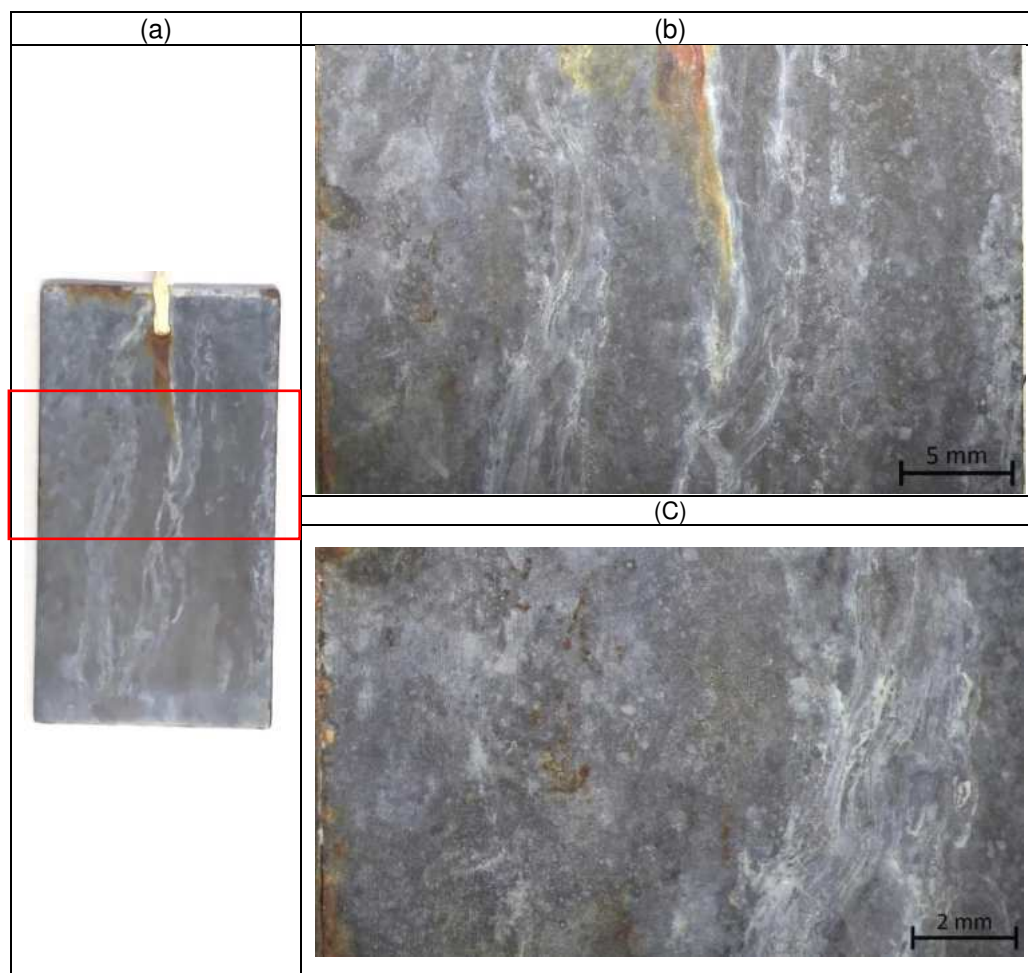


Figura 37. (a) Registro fotográfico; Microestereoscopia com ampliação de (b) 4,0x e (c) 10,1x da amostra B da Liga ZnNi com OG sintetizado no LABEE a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ após 868 horas na câmara de névoa salina.



Quando comparada as **Figuras 31, 32, 33, 34, 35, 36 e 37** é evidente que o corpo de prova mais deteriorado é os da duplicata da liga ZnNi pura. A melhor condição encontrada é a do revestimento compósito da Liga ZnNi com OG sintetizado pelo CTNano a $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, o qual apresentou menor deterioração e apenas na parte superior e do furo do corpo de prova. A parte inferior desses cp's estava demonstrando apenas um início de corrosão vermelha, diferente das outras condições que já possuíam uma deterioração mais avançada. Além de não possuir corrosão vermelha no meio dos corpos de provas.

Ao comparar os revestimentos dos compósitos da liga ZnNi com OG cedido pelo CTNano a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ e sintetizado pelo LABEE a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, é notável que o resulta corrobora as análises eletroquímicas, visto que o compósito com adição de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de OG cedido pelo CTNano apresentou a segunda menor destruição,

enquanto o compósito com adição de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ sintetizado no LABEE apresentou uma corrosão bem acelerada.

6 CONCLUSÃO

É possível afirmar que foi de fato sintetizado óxido de grafeno por meio da Espectroscopia FTIR-ATR, Espectroscopia Raman, potencial zeta e DRX. Assim como, foi satisfatória a caracterização dos filmes formados sobre as peças de aço carbono após eletrodeposição por meio dessas técnicas, acrescentadas das análises de FRX e MEV/EDS.

Foram encontradas condições otimizadas que levaram a filmes mais resistentes contra a corrosão por meio de análises de medidas de impedância eletroquímica e curvas de polarização para avaliar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos, acrescentadas de ensaios de névoa salina. Portanto, pode-se concluir que novos revestimentos com base em compósitos de liga ZnNi com óxido de grafeno eletrodepositado sobre peças de aço carbono destinadas a diferentes setores industriais foram desenvolvidos, e as melhores condições foram as adições de óxido de grafeno cedidos pelo CTNano a $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ e a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Fazer novas análises eletroquímicas em duplicata para as diferentes condições ampliando o tempo de imersão da impedância.
- 2) Realizar um novo ensaio na câmara de névoa salina, mas medindo o avanço médio e a penetração máxima da corrosão sob a película de revestimento de acordo com a norma NBR 8754, a qual destaca o revestimento a partir de um risco feito com ferramenta apropriada. Além de antes e depois do ensaio, testar a aderência do revestimento nas amostras.
- 3) Realizar testes de fragilização de hidrogênio e desidrogenação nas amostras revestidas.
- 4) Adaptar as duas melhores condições de revestimentos encontradas para um sistema numa escala maior, como por exemplo, tanques de 500 L como são utilizados na empresa Eletromatrix.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, Erica Cristina. **Síntese e Caracterização de óxido de grafeno para uso em capacitor eletroquímico**. Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação. São Paulo, v. 7, e. 7, 2021. DOI: 10.51891/rease.v7i7.1670.

ARAGAY, Belete Asefa. **Reduced graphene oxide-intercalated graphene oxide nano-hybrid for enhanced photoelectrochemical water reduction**. Journal of Nanostructure in Chemistry, v. 10, p. 9-18, 2020. DOI: 10.1007/s40097-019-00324-x.

ARAUJO, Anne de Aguiar. **Gerenciamento de falhas por corrosão em dutos**. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2012.

AROTE, Sandeep. **Electrochemical Energy Storage Devices and Supercapacitors: An Overview**. S. N. Arts, D.J. M. Commerce and B. N. S. Science College, Sangamner, Ahmednagar, India, 2021. DOI: 10.1088/978-0-7503-3103-6ch1.

ASFORA, Viviane Khoury. **Fluorescência de Raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

ATOTECH. **Boletim técnico do processo alcalino de zinco níquel eletrolítico**. V. 2.1, 2021.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. Wiley, ed. 2, p. 580-682, 2001.

DANILISZYN, Kaio L. K. **Análise do potencial de repouso e taxa de corrosão em ácido sulfúrico 0,1 molar e ácido oxálico 0,1 molar de um aço AISI 1020 submetido a processo de encruamento**. 2013. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa. 2013.

DEDAVID, B. A.; FOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EDIPUCRS, 2007.

DE SOUZA, T.M.; DE SENNA, L.F.; LAGO, D.B. **Eletrodeposição de revestimentos de ligas metálicas contendo cobre e cobalto empregando um eletrólito ambientalmente amigável**. Laboratório de Eletroquímica e Corrosão/ UERJ, 2016.

DE LA CHAPELLE, M. L.; PUCCI, A. **Nanoantenna: plasmon-enhanced spectroscopies for biotechnological applications**. [S. l.] CRC Press, v.1, 2013.

DIAFI, M.; DEGHECHE, K.; TEMAN, H. Ben. **The influence of CO²⁺ concentration on the electrodeposition of ZnNi films to obtain the ZnNi-CO composite coatings**. Laboratory of Thin Films and Applications, University of Biskra, v.9, e. 1, 2017. DOI: 10.4314/jfas.v9i1.7.

DO VALE, Alan Rafael Menezes. **Tratamento Térmico**. Belém: IFPA; Santa Maria: UFSM, 2011.

DOLABELLA, Luiza. **Estudo eletroquímico sobre a corrosão de aço carbono e aço inoxidável em meio contendo cloreto na presença de extrato etanólico de própolis**. 2016. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), [S. l.], 2016. p. 160.

DSOKE, S.; TIAN, X.; TÄUBERT, C.; SCHLÜTER S.; WOHLFAHRT-MEHRENS, M. **Strategies to reduce the resistance sources on electrochemical double layer capacitor electrodes**. Journal Power Sources, v. 238, e. 15, p. 422-429, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.031.

DUARTE, L. C. et al. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**. Pesquisa em Geociências, v. 30, ed. 2, p. 3-15, 2003.

DUSTRE. **Propriedades do aço carbono baixo, médio e alto: O que é o aço carbono? Aprenda tudo sobre**. [S. l.], 25 out. 2022. Disponível em:

<https://dustre.com.br/aco-carbono-o-que-e-tipos-e-propriedades/>. Acesso em: 26 jun. 2023.

ELETROMATRIX Indústria Galvânica. **Revestimentos: Zinco Níquel**. [S. l.]. Disponível em: <https://eletromatrix.com.br/revestimentos/zinco-niquel/>. Acesso em: 27 jun. 2023.

ELETROMATRIX Indústria Galvânica. **A Empresa**. [S. l.]. Disponível em: <https://eletromatrix.com.br/a-empresa/> Acesso em: 27 jun. 2023.

FERRER-ERES, M. A. Et al. **Archaeopolymetallurgical study of materials from an Iberian culture site in Spain by scanning electron microscopy with X-ray microanalysis, chemometrics and image analysis**. Microchemical Journal, v. 95, ed. 2, p. 298-305, 2010.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. LTC, e. 6, p. 360. Rio de Janeiro, 2011.

GERDAU. **Manual de aços**. 2003.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; LINDA SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and Xray Microanalysis**. Plenum Press, 2003.

GNANAMUTHU, R.M.; MOHAN, S.; SARAVANAN, G.; CHANG W.L. **Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn-Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material**. Journal of Alloys and Compounds, v.513, p. 449-454, 2012.

HAMMAMI, O.; DHOUBI, L.; TRIKI, E. **Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behavior in chloride solution**. Surface and Coatings Technology, v.203., n.19, p. 2863-2870, 2009.

HASCHKE, M et al. **X-ray Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications**. 2021.

HUANG, Hsin-Hui; KANISHKA, K. de Silva; KUMARA, G. R. A.; YOSHIMURA, Masamichi. **Structural Evolution of Hydrothermally Derived Reduced Graphene Oxide**. *Scientific Reports*, p. 8-6849, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-25194-1.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide**. *Journal of Analytical Chemistry Society*, v. 80, p. 1339, 1958.

KONKENA, B.; VASUDEVAN, S. **Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements**. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, ed. 7, p. 867-872, 2012. DOI: 10.1021/jz300236w.

KRISHNAMOORTHY, K.; VEERAPANDIAN, M.; YUN, K.; KIM, S. J. **The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation**. *Carbon N. Y.*, v. 53, p. 38–49, 2013. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.10.013.

LI, Sishi; SONG, Gongsheng; ZHANG, Yupeng; FU, Qiang; PAN, Chunxu. **Graphene-Reinforced Zn–Ni Alloy Composite Coating on Iron Substrates by Pulsed Reverse Electrodeposition and Its High Corrosion Resistance**. *ACS omega*, [s. l.], v. 6, ed. 21, p. 13728-13741, 2021. DOI: 10.1021/acsomega.1c00977.

MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING. **Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)**. *Handbook of Analytical Methods for Materials*, p. 15-16, 2016.

MATTOS, O.R; SILVA, M.S. **Um potenciostato/galvanostato rápido de projeto nacional**. COPPE – UFRJ, 1983.

MCCOY, T.M.; BROWN, P.; EASTOE, J.; TABOR, R.F. **Noncovalent magnetic control and reversible recovery of graphene oxide using iron oxide and magnetic surfactants**. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, ed. 3, p. 2124-2133, 2015. DOI: 10.1021/ am508565d.

MURRIETA-PAZOS, I.; GAIANI, C.; GALET, L.; SCHER, J. **Composition gradient from surface to core in dairy powders: Agglomeration effect**. *Food Hydrocolloids*, v. 26, p. 149-158, 2012.

MURRIETA-PAZOS, I.; GALET, L.; ROLLAND, C.; SCHER, J.; GAIANI, C. **Interest of microanalysis to characterize the surface composition of milk powder particles.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. Food Hydrocolloids, v. 111, p. 242-251, 2013.

Norma ABNT ISO/ IEC 17025, 2017. **Análise das principais mudanças e dificuldades enfrentadas por um laboratório de calibração**, 2017.

Norma ASTM B117, 2019. **Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.** Book of Standards, v. 3, e. 2, 2019. DOI: 10.1520/B0117-19.

Norma ASTM G46, 1994 (Reapproved 2018). **Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, ASTM Internacional**, West Conshohocken, PA, 2019.

Norma NBR 8754, 1985 (Reapproved 2020). **Corpos de prova revestidos e expostos a ambientes corrosivos – Método de avaliação.** Norma brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas, v.2, 2020.

OLIVEIRA, R. et al. **Eletrodeposição do Zn-Ni-Fe e Zn-Co-Fe: Efeito da oxidação espontânea do Fe²⁺ e do seu antioxidante ácido ascórbico.** 2019. 111 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2019.

OLIVEIRA, A. et al. **Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho.** Revista Virtual de Química, v.11, ed. 3, p. 866-877, 2019.

PARWEEN, R. et al. **Elemental Analysis of Cow's Milk Applying SEM-EDX Spectroscopy Technique.** FUUAST Journal of Biology, v. 6, ed. 2, p. 161-164, 2016.

PATHAK, S. S.; BLANTON, M. D.; MENDON, S. K.; RAWLINS, J.W. **Investigation on dual corrosion performance of magnesium-rich primer for aluminum alloys under salt spray test (ASTM B117) and natural exposure.** Corrosion Science, v. 52, ed. 4, p. 1453-1463, 2010. DOI: 10.1016/j.corosci.2009.11.032.

PIMENTA, Egnalda Pereira da Silva; GOULART-SANTOS, Sandra. **Resistência à corrosão de aços revestidos com zinco submetidos ao teste em câmara de névoa salina**. INTERCORR, 36. Anais [...]. ABRACO, 2016.

POPOV, V. N.; HENRARD L.; LAMBIN, P. **Resonant Raman spectra of graphene with point defects**. Carbon N. Y., v. 47, ed. 10, p. 2448-2455, 2009.

REGIS JUNIOR, Oscar. **Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/Cu, Nb₂O₅/Ni e Nb₂O₅/Al aplicados por aspersão térmica para estruturas enterradas de Linhas de Transmissão**. 2011. 243 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

REYNOSA-MARTÍNEZ, A. C.; NAVARRO, T. G.; GALLEGOS, W. R. et al. **Effect of the degree of oxidation of graphene oxide on As (III) adsorption**. J. Hazard Mater, p. 384-121440, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121440.

ROHDE, Regis. **Metalografia – Preparação de Amostras: Uma abordagem prática versão 3.0**. Laboratório de Ensaio Mecânicos e Materiais (LEMM), URI Santo Ângelo, 2010.

SANTOS, C.F. **Síntese, avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosiva de cloridratos de 4-fenil-5-(x-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas**. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2013.

SACCHELLI. **A importância do aço para a economia e a sustentabilidade**. [S. l.], Disponível em: <https://sacchelli.com.br/a-importancia-do-aco-para-a-economia-e-a-sustentabilidade/>. Acesso em: 27 set. 2023.

SCOUTARIS, N. et al. **SEM/EDX and confocal Raman microscopy as complementary tools for the characterization of pharmaceutical tablets**. International Journal of Pharmaceutics, v. 470, p. 88-98, 2014.

SETHURAMNA, V. A.; HARDWICK, L. J.; SRINIVASAN, V.; KOSTECKI, R. **Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation**. Journal of Power Sources, v. 28, ed. 11, p. 3655-3660, 2010.

SEVERIN, Kenneth P. **Dispersive Spectrometry of Common Rock**. Springer Science, 2004.

SILVA, Renato F. **A difração de raios X: uma técnica de investigação da estrutura cristalina dos materiais**. Revista Processos Químicos, v. 14, ed. 27, p. 73-82, 2020. DOI: 10.19142/rpq.v14i27.577.

SMITH, Brian C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2011.

SUN, Ling. **Structure and Synthesis of graphene oxide**. Chinese Journal of Chemical Engineering. v. 27, ed. 10, p. 2251-2260, 2019. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.05.003.

TELEGDI, J.; SHABAN, A.; VASTAG, G. **Biocorrosion – Steel**. Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2017. DOI: 10.1016/b978-0-12-409547-2.13591-7.

TIDÉN, Simon; DIAZ, Luis C.; TAHER, Mamoun; JANSSON, Ulf. **Synthesis of graphene oxide coated metal powders with improved flowability and reduced reflectance**. Surface and Coatings Technology, v. 444, 2022. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128644.

TRIKKALLOTIS, D.G.; CHRISTOFORIDIS, A.K.; MITROPOULOS, A.C.; KYZAS, G.Z. **Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques: A Comprehensive Review**. ChemEngineering, v. 5, ed. 64, 2021. DOI: 10.3390/chemengineering5030064.

TSCHIRNER, N.; NATURWISSENSCHAFTEN, D. DER. **Raman spectroscopy of β -carotene and CdSe-based nanocrystals**. 2012.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. **Raman Spectrum of Graphite**. The Journal of Chemical Physics, v; 53, e. 3, p. 1126-1130, 1960. DOI: 10.1063/1.1674108.

VIEIRA, M. E. M. .; SILVA, M. L. S. e .; OLIVEIRA, L. F. C. de; PERRONE, Ítalo T.; STEPHANI, R. . **X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) coupled with scanning electron microscope (SEM): fundamentals and applications in dairy**

products. Research Society and Development, [S. I.], v. 10, n. 10, p. e262101018622, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i10.18622.

WOLYNEC, Stephen. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** Editora da Universidade de São Paulo, ed. 1, 2003.

WU, R.; WANG, Y.; CHEN, L.; HUANG, L.; CHEN, Y. **Control of the oxidation level of graphene oxide for high efficiency polymer solar cells.** RSC Adv., v. 5, ed. 61, p. 49182-49187, 2015.

XIA, Z.; ROZYYEV V.; MANE A.U., ELAM J.W. **Surface Zeta Potential of ALD-Grown Metal-Oxide Films.** Langmuir, v.37, ed. 39, p. 11618-11624, 2021. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02028.

YAN, H et al. **Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the absorption of methylene blue.** Journal of Hazardous Materials, v. 268, p. 191-198, 2014.

YOSHIKAWA, Masanobu. **Advanced Optical Spectroscopy Techniques for Semiconductors,** 2023.

ZHOU, K. G. et al. **Electrically controlled water permeation through graphene oxide membranes.** Nature, v. 559, ed. 7713, p. 236-240, 2018.