



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA



Filipe dos Santos Vita

**NOVOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS COM BASE EM COMPÓSITOS
Sn-ÓXIDO DE GRAFENO**

Rio de Janeiro

2023

Filipe dos Santos Vita

**NOVOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS COM BASE EM COMPÓSITOS
Sn-ÓXIDO DE GRAFENO**

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Instituto de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Eliane D'Elia

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

V835n Vita, Filipe dos Santos
Novos revestimentos anticorrosivos com base em compósitos Sn-Óxido de Grafeno / Filipe dos Santos Vita. -- Rio de Janeiro, 2023.
79 f.

Orientadora: Eliane D'Elia.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química, 2023.

1. Estanho. 2. Revestimentos. 3. Óxido de Grafeno. 4. Compósitos. 5. Corrosão. I. D'Elia, Eliane, orient. II. Título.

Filipe dos Santos Vita

**NOVOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS COM BASE EM
COMPÓSITOS Sn-ÓXIDO DE GRAFENO**

Projeto Final de Curso submetido ao
Corpo Docente do Instituto de
Química, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de
Químico com Atribuições
Tecnológicas.

Aprovado por:



Prof^a. Dr^a. Eliane D'Elia (IQ/UFRJ)

Documento assinado digitalmente

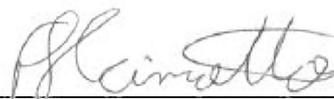
gov.br

EMERSON SCHWINGEL RIBEIRO

Data: 25/01/2023 10:44:57-0300

Verifique em <https://verificador.itl.br>

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro (IQ/UFRJ)



Prof. Dr. Fernando Henrique Cincotto (IQ/UFRJ)

Rio de Janeiro

2023

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ter estado comigo em todos os momentos, revelando-me uma resiliência a qual eu não imaginava ter e confortando-me nos momentos mais imprevisíveis e difíceis da minha jornada até aqui.

Agradeço à minha mãe Rosângela, por cada vez que estudou comigo, desde a infância, incentivando-me a buscar o conhecimento. Ao meu pai Marcos, por cada momento em que acordou cedo junto comigo apenas para me levar até a escola. A ambos, por tantos outros momentos felizes, pela confiança, apoio e incentivo durante os meus estudos e na minha vida como um todo. Com certeza, sem o amor e a dedicação de vocês eu não teria chegado tão longe. Vocês são o meu maior tesouro.

Aos meus demais familiares, que torceram por mim e contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui.

À minha orientadora e professora Eliane D'Elia, pela gentileza, confiança, acolhimento e pelos ensinamentos, que me fizeram ficar apaixonado pela área de corrosão, inspirando-me nos estudos para a elaboração deste trabalho.

Ao doutorando Victor Paiva, pela disponibilidade, por estar sempre me ajudando, aconselhando e ensinando coisas novas, as quais proporcionaram a realização desse trabalho. Seu apoio e amizade foram essenciais para a conclusão dessa fase da minha vida acadêmica.

À mestre Iris Moreira, pelo suporte e pela ajuda no laboratório, em nome de quem agradeço todos os demais companheiros do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica.

Aos amigos, pelas risadas, descobertas e pela boa convivência que pudemos ter ao longo dos anos de graduação.,

Aos meus professores Julio Carlos Afonso e Mauro Carvalho pelas experiências compartilhadas na Extensão e Iniciação Científica, respectivamente. Sem dúvidas, essas atividades e seus ensinamentos ajudaram a me moldar como um Químico melhor e mais maduro profissionalmente.

Ao meu professor de Química do ensino médio Jorge Veloso, que me fez descobrir a beleza desse campo da Ciência com as suas aulas, iniciando o caminho que eu segui até aqui.

Aos professores do Instituto de Química da UFRJ pelo conhecimento passado.

“Toda grande e profunda dificuldade carrega em si sua própria solução. Isso nos obriga a mudar o nosso pensamento, a fim de encontrá-la.”

(Niels Bohr)

RESUMO

A incorporação do óxido de grafeno (OG) aos revestimentos metálicos eletrodepositados tem se mostrado promissora no que tange à melhoria das suas propriedades anticorrosivas. Nesse contexto, o seu uso atende à expectativa da indústria por materiais compósitos que diminuam a quantidade de metais como o estanho (Sn), que, apesar da ampla aplicabilidade industrial e baixa toxicidade, enfrenta perspectiva de escassez e oscilação no preço. Este estudo desenvolveu e aprimorou revestimentos anticorrosivos com base em compósito de Sn-Óxido de Grafeno. Para isso, o óxido de grafeno foi gerado a partir da esfoliação por sonicação do óxido de grafite, este último sintetizado pelo método de Hummers. Foram preparados diferentes banhos de eletrodeposição, contendo íon estanhoso e sua mistura com óxido de grafeno, onde foram feitos planejamentos experimentais para avaliação e otimização de parâmetros como densidade de corrente, concentração de OG na obtenção do compósito, dentre outros. Os revestimentos foram eletrodepositados sobre peças de aço carbono 1020, com auxílio de um potenciostato, e a resistência à corrosão foi avaliada por ensaios eletroquímicos de impedância e curva de polarização. Os materiais sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Atenuada e Difração de Raios X, onde foi possível confirmar os seus perfis característicos. Os revestimentos compósitos Sn-Óxido de Grafeno na condição otimizada apresentaram maior resistência de transferência de carga e menor capacitância da dupla camada elétrica frente ao revestimento metálico puro, segundo os diagramas de impedância eletroquímica. Os ensaios de polarização mostraram uma menor densidade de corrente anódica com deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos com relação ao revestimento metálico puro, indicando proteção contra a dissolução anódica. Diante disso, condições promissoras e otimizadas de eletrodeposição do material compósito foram apresentadas, tendo sido confirmada a maior eficiência anticorrosiva deste em detrimento do revestimento metálico puro de estanho.

Palavras-chave: estanho; revestimentos; óxido de grafeno; compósitos; corrosão

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 – Recorte de duas estruturas diferentes do óxido de grafeno com defeitos, em vermelho, e sem.....	22
Figura 2 – Célula eletrolítica na qual os cátions monovalentes de um metal M são reduzidos no catodo.....	24
Figura 3 – Curvas de polarização e seus perfis característicos. Na direita, em pontilhado, extrapolação das retas de Tafel para obtenção da densidade de corrente de troca.	29
Figura 4 – Potenciostato e célula eletrolítica com sistema de três eletrodos.	30
Figura 5 – Potenciostato com analisador de resposta de frequência e sistema de três eletrodos acoplado a uma gaiola de Faraday.....	32
Figura 6 – Diagrama de Nyquist de um sistema eletroquímico simples com os valores de elementos de circuito equivalente.....	33
Figura 7 – Diagrama de Bode de um sistema eletroquímico simples com a curva pontilhada associada à $-\varphi$ e a curva contínua associada à $ Z $	33
Figura 8 – Circuito equivalente de uma célula eletroquímica simples.....	34
Figura 9 – Sistema de eletrodeposição com dois eletrodos. Em vermelho, o eletrodo de trabalho (placa de aço carbono) e em azul/preto, o contra eletrodo (fio de platina).	39
Figura 10 – Célula eletroquímica utilizada para ensaio de corrosão por 24 horas....	43
Figura 11 — Sistema eletroquímico com três eletrodos conectados a um potenciostato com analisador de resposta de frequência para ensaios de impedância e polarização. Em vermelho, o eletrodo de trabalho, em preto, o contra eletrodo e, em azul, o eletrodo de referência.	44
Figura 12 – Placas de aço carbono 1020 com estanho metálico eletrodepositado....	51
Figura 13 – Placas de aço carbono 1020 revestidas com compósito Sn-OG eletrodepositado com e sem aditivos	57

Figura 14 – Placas de aço carbono 1020 revestidas com o compósito Sn-OG eletrodepositado	58
Figura 15 – Placas de aço carbono 1020 revestidas com compósito Sn-OG eletrodepositado na condição de $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t=30 \text{ min}$	65
Figura 16 – Circuito equivalente atribuído às duplicatas do ponto ótimo do Sn e Sn-OG.....	69

GRÁFICOS

Gráfico 1 – Custo total global de corrosão em US\$ bilhões.	16
Gráfico 2 – Espectro no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada do Óxido de Grafeno	47
Gráfico 3 – Espectro no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada do Óxido de Grafite	47
Gráfico 4 – Difratomogramas de Raios X do óxido de grafite e do óxido de grafeno sintetizados	49
Gráfico 5 – Difratomogramas de Raios X da grafite e óxido de grafite e óxido de grafeno sintetizados	49
Gráfico 6 – Diagrama de Nyquist dos revestimentos de estanho das placas 1,2,3,4,5, 6 e 7 após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	52
Gráfico 7 – Diagrama de Bode com módulo da impedância dos revestimentos de estanho das placas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	53
Gráfico 8 – Diagrama de Bode com ângulo de fase dos revestimentos de estanho das placas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	53
Gráfico 9 – Curva de Polarização das placas revestidas de estanho 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v.....	55
Gráfico 10 – Diagrama de Nyquist das placas de aço carbono revestidas com Sn-OG eletrodepositado após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	60
Gráfico 11 – Diagrama de Bode com módulo de impedância dos revestimentos de Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	60

Gráfico 12 – Diagrama de Bode com ângulo de fase dos revestimentos de Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	61
Gráfico 13 – Curvas de Polarização das placas 1, 2, 3, 4 e 5 revestidas com Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v.....	63
Gráfico 14 – Curvas de Polarização das placas 6, 7, 8, 9, 10 e 11 revestidas com Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	63
Gráfico 15 – Diagrama de Nyquist com pontos experimentais e traçado simulado das duplicatas dos revestimentos de Sn e Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	66
Gráfico 16 – Diagrama de Bode (módulo de impedância) com pontos experimentais e traçado simulado das duplicatas dos revestimentos de Sn e Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	66
Gráfico 17 – Diagrama de Bode (ângulo de fase) com pontos experimentais e traçado simulado das duplicatas dos revestimentos de Sn e Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	67
Gráfico 18 – Curvas de Polarização das duplicatas do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes tipos de aço carbono e suas características e aplicações	19
Tabela 2 – Composição do banho de eletrodeposição do estanho metálico	38
Tabela 3 – Planejamento experimental da eletrodeposição do estanho metálico	40
Tabela 4 – Composição do banho de eletrodeposição do compósito estanho-óxido de grafeno com aditivos	40
Tabela 5 – Composição do banho de eletrodeposição compósito estanho-óxido de grafeno sem aditivos	41
Tabela 6 – Diluição das soluções de óxido de grafeno (OG)	41
Tabela 7 – Planejamento experimental do compósito estanho-óxido de grafeno	42
Tabela 8 – Sínteses do óxido de grafite e seus respectivos rendimentos	46
Tabela 9 – Potenciais de circuito aberto (OCP) estabilizados das placas revestidas de estanho após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	52
Tabela 10 – Valores de módulo de impedância em 0,01 Hz e ângulo de fase máximo das placas revestidas de estanho após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	55
Tabela 11 – Potenciais de circuito aberto (OCP) estabilizados das placas revestidas com Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	59
Tabela 12 – Valores de módulo de impedância em 0,01 Hz e ângulo de fase máximo das placas revestidas com Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	62
Tabela 13 – Potenciais de circuito aberto (OCP) estabilizados das duplicatas do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	65
Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos dos elementos de circuito equivalente das duplicatas do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	68

Tabela 15 – Erros estimados dos parâmetros eletroquímicos dos elementos de circuito equivalente das duplicatas do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	68
Tabela 16 – Valores de módulo de impedância, ângulo de fase máximo e desvio padrão relativo das duplicatas das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	70
Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos médios de impedância e do modelo de circuitos equivalentes do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	Problemática da corrosão	15
2.2	Revestimentos anticorrosivos	17
2.3	Aço carbono	19
2.4	Revestimento de estanho	20
2.5	Óxido de grafeno (OG)	21
2.6	Revestimento de estanho-óxido de grafeno	23
2.7	Eletrodeposição	23
2.8	Polarização	27
2.9	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	30
3	OBJETIVO	36
3.1	Objetivo geral	36
3.2	Objetivos específicos	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Síntese do óxido de grafite	37
4.2	Produção de óxido de grafeno	37
4.3	Preparo das placas de aço carbono	38
4.4	Eletrodeposição do Sn	38
4.5	Eletrodeposição do Sn-OG	40
4.6	Ensaio eletroquímico	42
4.7	Validação dos resultados	45
4.8	Caracterização	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Síntese do óxido de grafite	46
5.2	Caracterizações do óxido de grafite e óxido de grafeno	47
5.3	Avaliação dos revestimentos de estanho	50
5.4	Avaliação dos revestimentos compósitos Sn-OG	56
5.5	Validação dos desempenhos dos revestimentos de Sn e Sn-OG	64
6	CONCLUSÃO	73
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 INTRODUÇÃO

A corrosão, diante do avanço industrial e tecnológico no mundo, vem se apresentando como um dos principais problemas que afetam a economia dos países, gerando prejuízos em diversos setores que demandam investimentos vultuosos como o setor industrial, de infraestrutura, telecomunicações, energia, dentre outros. Isso se dá porque a corrosão é um processo espontâneo que atua deteriorando materiais metálicos, que são amplamente empregados no cotidiano de uma nação.

No Brasil, segundo um estudo feito em 2015 pela *International Zinc Association* (IZA) em parceria com a Universidade de São Paulo, a corrosão impactou a economia do país em 236 bilhões de reais, valor equivalente a 4% do produto interno bruto (PIB) do Brasil no ano referido (MACHADO, 2019). Na Índia, outro país emergente, as perdas chegam ao valor de 5-7% do PIB a cada ano, segundo levantamento também feito pela IZA (INDIA..., 2021).

Nesse contexto, visando combater a corrosão, surgem alternativas como o uso de revestimentos anticorrosivos como tintas, filmes cerâmicos, revestimentos metálicos ou até mesmo inibidores de corrosão. Os revestimentos atuam como barreira ou como material que se oxida no lugar daquele que se pretende proteger, já os inibidores são substâncias que retardam a corrosão quando adicionados ao meio corrosivo. Um exemplo dessas alternativas é o aço inoxidável, uma liga bastante resistente à corrosão, mas que ainda possui preço elevado (COLLINS, 2016).

Diante disso, os revestimentos anticorrosivos compostos por metais apresentam-se como uma possibilidade interessante, dada a boa durabilidade e maior resistência mecânica e térmica frente aos orgânicos (WITHARAMAGE et al, 2022). Nessa categoria, o estanho (Sn) se mostra como um metal promissor, tendo em vista a sua baixa toxicidade, vasta aplicabilidade (eletrônica, alimentícia, soldas...) e viabilidade industrial, gerando filmes com a resistência desejada.

Contudo, apesar do bom desempenho do estanho, existe um prognóstico de escassez futura deste elemento, exigindo-se alternativas que diminuam a sua quantidade aplicada em revestimentos (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2020). Desse modo, o compósito Sn-Óxido de grafeno apresenta-se como uma opção eficiente devido às propriedades anticorrosivas do óxido de grafeno, além de características químicas que facilitam a deposição e melhoram o filme.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver novos revestimentos anticorrosivos com base em compósitos Sn-Óxido de grafeno reduzidos sobre peças de aço carbono, otimizando-se as condições de eletrodeposição visando a geração de filmes mais resistentes contra a corrosão. Para os estudos de resistência à corrosão, foram utilizadas peças de aço carbono 1020, devido à sua vasta aplicabilidade industrial e à sua perecibilidade diante da ação corrosiva.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

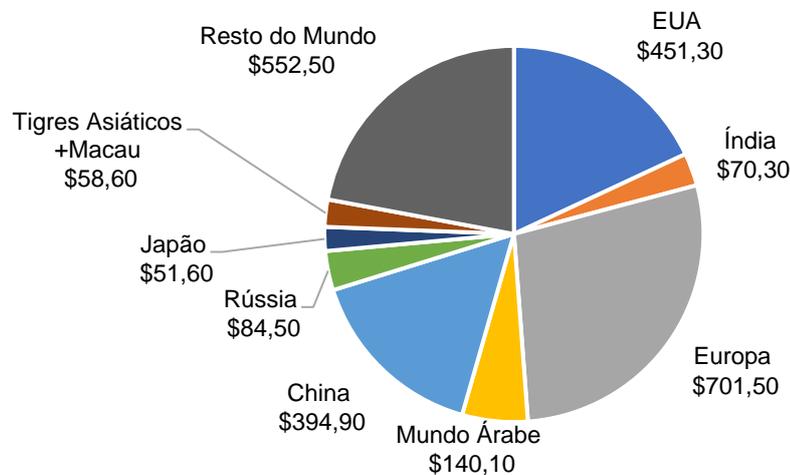
2.1 Problemática da corrosão

O fenômeno da corrosão pode ser definido, segundo Gentil (2011) como “a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos”. A interação entre o meio e o material, geralmente espontânea, pode ser caracterizada por fatores como temperatura, tensão, fluxo de fluidos (água, ácidos, bases, sais, gases), umidade, concentração de espécies reativas e morfologia do material (FAYOMI; AKANDE; ODIGIE, 2019). Ademais, pesquisas até mesmo apontam a ação de microrganismos (Ex: *Acidithiobacillus ferrooxidans*) como também sendo capazes de desencadear, inibir ou agravar esse fenômeno (INABA et al, 2019).

De maneira geral, os materiais corroídos ficam inutilizados ou prejudicados para os fins destinados, sofrendo com modificações estruturais, químicas e desgaste, os quais afetam a durabilidade e a qualidade destes, gerando uma série de complicações. Atualmente, a corrosão representa um grave problema para diversos países, afetando estruturas de larga escala, como estruturas metálicas de construções e meios de transporte, a estruturas menores, como as de eletrodomésticos, utensílios, próteses e até mesmo peças de circuitos eletrônicos. É possível, ainda, destacar as inúmeras tubulações, sobretudo gasodutos e oleodutos, além de equipamentos industriais como caldeiras, reatores e trocadores e calor, que são severamente afetados pela corrosão no setor industrial (GENTIL, 2011).

Esses problemas fazem com que a indústria não meça esforços em tentar mitigar a corrosão e suas consequências, o que por sua vez tem um custo elevadíssimo podendo custar de 1 a 5% do produto interno bruto de uma nação, dada a abrangência da adversidade (MAZUMDER, 2020). A *Association for Materials Protection and Performance*, em levantamento realizado no ano de 2016, estimou e comparou os custos de uma nação ou região relacionados com a corrosão, levando em conta o custo direto, de capital, de remediação e os custos operacionais. Segundo o estudo, Taiwan, Hong Kong, Coreia do Sul, Singapura e Macau, juntos, tiveram a somatória equivalente a 58 bilhões de dólares de gasto com a corrosão, uma quantia significativamente menor que os Estados Unidos, que gastou, sozinho, aproximadamente 451 bilhões de dólares, conforme o exposto no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Custo total global de corrosão em US\$ bilhões.



Fonte: elaborado pelo autor com base em Koch et al. (2016).

O custo global da corrosão é indicado, ainda, segundo a pesquisa, em 2,5 trilhões de dólares, o correspondente a 3,3% do PIB mundial de 2016. Ademais, destacam-se os possíveis custos envolvendo multas e indenizações no que tange à possibilidade de acidentes e danos ao meio ambiente ou patrimônio, que não foram computados pelo estudo.

Além das adversidades econômicas que a problemática da corrosão introduz, ressaltam-se os diversos acidentes associados. Em 2018, a ponte Morandi colapsou em Gênova, Itália, vitimando 43 pessoas e tem como causa apontada os danos nos cabos de aço causados pela corrosão (FUMAGALLI, 2021). Em 2000, no Rio de Janeiro, Brasil, um alambrado do estádio de São Januário cedeu durante uma partida de futebol, ferindo 160 pessoas, após superlotação na arquibancada, com peritos apontando fadiga e corrosão acentuada como fatores (GOMIDE, 2001).

No ano de 1997, outro acidente marcante foi relatado, nos Estados Unidos, com uma varanda da Universidade da Virgínia colapsando, ferindo 18 pessoas e vitimando 1, durante uma formatura, com a explicação sendo atribuída à corrosão invisível nas vigas de sustentação (O'KEEFE et al, 1999). Em 1992, houve a queda do EI Al Boeing 747 em Amsterdã, Holanda, que vitimou 43 pessoas e teve como fundamento provável a corrosão por pite e fadiga de pinos de aço da estrutura do avião (PETROVIC, 2016).

Anteriormente, em 1984, o desastre em Bopal, Índia, envolvendo a fábrica de pesticidas da *Union Carbide*, foi potencializado pela contribuição do ferro corroído do

tanque e das tubulações de aço não inoxidável, que catalisou a reação fortemente exotérmica entre a água vazada e o isocianato de metila, resultando no vazamento de fosgênio e do próprio isocianato, ambos tóxicos na forma gasosa, vitimando 8.000 pessoas (PETROVIC, 2016).

2.2 Revestimentos anticorrosivos

Revestimentos anticorrosivos podem ser definidos como uma ou mais camadas de um material ou substância estendidas sobre a superfície de um substrato, que conferem ao próprio a diminuição da corrosão por meio da alteração de propriedades físico-químicas do sistema revestimento-substrato. Geralmente, o principal desafio da confecção desse tipo de material é garantir a manutenção da proteção do substrato em longo prazo, tendo em vista a complexidade dos vários fatores que compõem o ambiente corrosivo, prejudicando a performance e a vida útil desses revestimentos.

É esperado que os revestimentos anticorrosivos apresentem um bom desempenho e durabilidade e tais características estão intrinsecamente ligadas com o pré-tratamento do substrato, a espessura do revestimento, a adesão entre o revestimento e o substrato, o tipo do substrato e revestimento, além de outros parâmetros influenciados pelo ambiente (VELEVA, 2012). Como também, é desejado que o revestimento apresente homogeneidade, boa resistência química e mecânica, de modo que preserve a sua aparência quando submetido à condição adversa como estresse, atrito, rachaduras e outros efeitos do ambiente.

Os principais problemas concernentes aos revestimentos envolvem heterogeneidades, as quais permitem a passagem de espécies reativas do meio corrosivo para o substrato, através da interface revestida. Como exemplo desses defeitos no material, destacam-se bolhas de ar, poros, rachaduras, contaminantes, solventes aprisionados, trincas e áreas fracamente aderidas (SØRENSEN, et al. 2009).

A proteção conferida pelos materiais revestidos pode funcionar de três maneiras distintas: proteção por barreira, passivação da superfície do substrato ou proteção sacrificial. A proteção por barreira age com o revestimento funcionando como um agente impermeabilizante de líquidos, gases e íons que impede o contato de espécies reativas diretamente com o substrato. Já, a proteção por passivação da superfície do substrato, atua pelo efeito inibidor de substâncias químicas presentes

no revestimento ou em solução. Por fim, a proteção sacrificial envolve o sacrifício, normalmente, de um metal mais eletroquimicamente ativo que o substrato para a corrosão (SØRENSEN, et al. 2009).

Os revestimentos podem ser categorizados em três tipos: orgânico, inorgânico e metálico. Os inorgânicos são caracterizados por serem formados sobre a superfície do substrato, através de uma reação química ou eletroquímica, e seus maiores exemplos são óxidos, carbetos, boretos, nitretos, silicetos, vidro, cimento, porcelana, entre outros. Eles também podem envolver compósitos entre metais e as matrizes inorgânicas citadas e alguns de seus processos mais comuns de formação são a anodização, formando Al_2O_3 sobre o substrato, a cromatização, tendo $\text{Cr}(\text{OH})_3$. $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ como camada protetora, e a fosfatização, que forma como revestimento fosfatos de ferro, zinco e manganês (GENTIL, 2011).

Os revestimentos orgânicos baseiam-se, principalmente, em tintas e polímeros (teflon, polietileno, polipropileno, policloreto de vinila...) e, geralmente, são mais baratos que os metálicos, além de serem o tipo mais comum empregado (LYON; BINGHAM; MILLS, 2016). As películas baseadas em tintas, usualmente, possuem duas camadas, sendo a mais próxima ao substrato chamada de primer, formada por substâncias à base de epóxi e sílica, e a mais externa chamada de acabamento, a qual sua função está associada a fins estéticos e à proteção contra a radiação UV ou danos mecânicos, sendo formada por filmes alquídicos, epóxi e vinil (SONG, 2020).

Já, os revestimentos metálicos, envolvem metais ou ligas que podem ser oxidados no lugar do substrato, como o caso dos anodos de sacrifício, ou ainda que conferem maior resistência à corrosão a partir do novo sistema substrato-revestimento. Os metais podem ser eletrodepositados sobre o substrato, que, normalmente, também consiste em um metal ou em uma liga como aço. Os exemplos mais comuns desse tipo de revestimento são alumínio, cromo, níquel, zinco, estanho, chumbo e cádmio.

Como nova tendência do tipo de material em questão, destaca-se o uso de nanocompósitos de metal com materiais de carbono para reforço dos revestimentos, os quais permitem uma boa barreira de proteção contra a corrosão, aperfeiçoando os filmes metálicos. Nesse cenário, o óxido de grafeno surge como uma alternativa viável e promissora para reforçar materiais anticorrosivos (LI et al, 2022; VERMA; ALFANTAZI; QURASHI, 2021).

2.3 Aço carbono

O aço carbono é uma liga metálica formada majoritariamente por ferro e carbono, no qual este segundo elemento está presente, usualmente, com teor inferior a 1,5%. Nela, também pode haver a presença de metais como manganês, cromo, magnésio, vanádio e outros, em teores mínimos. Suas principais vantagens estão associadas ao baixo custo frente ao aço inoxidável, por exemplo, além da facilidade na modificação de suas propriedades de acordo com a variação do teor de carbono, podendo-se obter maior resistência, dureza, ductibilidade e outras propriedades mecânicas desejáveis (DWIVEDI; LEPKOVÁ; BECKER, 2017).

Além das características supracitadas, pode ser classificado em diferentes tipos quanto ao teor carbono, sendo eles: aço de baixo carbono (<0,25%), aço de médio carbono (0,25%-0,70%) e aço de alto carbono (0,70%-1,05%). No que se refere a esse tipo de aço liso, pode ainda ser classificado quanto à porcentagem de carbono em massa, conforme a Tabela 1 (DWIVEDI; LEPKOVÁ; BECKER, 2017).

Tabela 1 – Diferentes tipos de aço carbono e suas características e aplicações

Aço carbono	% em massa de C	Característica	Aplicação
1008	0,08	Excelente soldabilidade	Peças e formas
1018	0,18	Alta ductilidade e boa soldabilidade	Geral e soldagem
1020	0,20	Alta ductilidade e usinabilidade	Peças e usinagem
1030	0,30	Resistência e dureza moderada	Peças e molas
1045	0,45	Alta resistência e dureza	Transmissão de potência e eixos

Fonte: elaborado pelo autor com base em Dwivedi, Lepková e Becker (2017) e Aisi (2013).

No que concerne ao emprego industrial, o uso desse tipo de aço é vasto, abrangendo vários tipos de indústrias como automobilística, naval, de eletrodomésticos, siderúrgicas e tantas outras mais. Outrossim, no setor de construções, encontra igual uso geral para vigas de edifícios e pontes. Desse modo,

o aço carbono se apresenta como um material barato e disponível para diversos fins, sendo amplamente utilizado (ROGERS, 2016).

O aço carbono 1020, substrato utilizado neste trabalho, além de ser composto por ferro em sua maioria, é, geralmente, composto por manganês (0,3% a 0,6%), carbono (0,18% a 0,23%), enxofre (máximo de 0,05%) e fósforo (máximo de 0,04%). Possui densidade de $7,87 \text{ g cm}^{-3}$ e pode ser trabalhado a frio e a quente, na faixa de $482 \text{ }^\circ\text{C}$ a $649 \text{ }^\circ\text{C}$, possuindo diversas aplicações, além das anteriormente citadas, como na confecção de alfinetes, correntes, superfícies e até mesmo engrenagens, sendo essencial para aplicações industriais de uma maneira geral (AISI..., 2013).

Todavia, mesmo que apresente significativas vantagens, o aço carbono, de um modo geral, possui como principal problema a fragilidade frente à corrosão. Dessa maneira, faz-se necessário o uso de revestimentos anticorrosivos e inibidores que possam lidar com essa questão, reforçando esse tipo de aço, haja vista que, muitas vezes, por questões de aplicação e custo, o aço inoxidável não é uma alternativa viável do ponto de vista industrial. Assim, este trabalho apresenta um material promissor que pode lidar com essa questão de maneira eficaz.

2.4 Revestimento de estanho

O estanho (Sn) é um metal pós-transição maleável, de tonalidade branco-prateada, brilhoso e com baixa toxicidade. É também caracterizado por ser dúctil e resistente à corrosão, formando revestimentos anticorrosivos finos e uniformes, com camada de fácil controle, que o viabilizam economicamente. Também é notabilizado por possuir as formas +2 e +4, esta última, mais estável, como os principais estados de oxidação.

Os revestimentos de estanho possuem variadas aplicações em áreas distintas. Na microeletrônica e circuitos impressos, é apontado como alternativa promissora aos revestimentos de chumbo utilizados em soldas e outros componentes. No setor industrial, serve como revestimento anticorrosivo e alternativo a metais potencialmente tóxicos, sobretudo na indústria alimentícia. Na área de joalheria e decoração, ajuda a reduzir o custo de peças, frente a metais mais caros, mantendo ou melhorando as suas qualidades. No âmbito de pilhas e baterias, ajuda a melhorar o ciclo de vida delas, além de servir como anodo para pilhas recarregáveis (WALSH; LOW, 2016)

Outra característica importante do estanho é a possibilidade de sua deposição, tanto em banho ácido, quanto em banho básico. No primeiro tipo de banho, ele, geralmente, apresenta-se como Sn^{2+} , e necessita de aditivos que inibam a oxidação a Sn^{4+} como hidroquinona, sulfito de sódio, hidrazina, dentre outros. Já, no segundo, o elemento encontra-se complexado na forma do íon SnO_4^{4-} , com o uso de aditivos sendo opcional. Portanto, sua versatilidade é de grande interesse para a indústria, que escolhe o tipo de banho e os aditivos levando em consideração os custos, os parâmetros de deposição e a propriedade desejada do revestimento (WALSH; LOW, 2016),

Não obstante a eficiência dos revestimentos do metal em questão, este enfrenta problemas relacionados à escassez e preço, com previsões de que as reservas mundiais se esgotem em menos de 50 anos, caso a demanda global atual aumente (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2020). Desse modo, a utilização de banhos que possuam uma quantidade menor de estanho e mantenham ou aumentem a eficiência anticorrosiva é de grande interesse. Assim, nanocompósitos formados por estanho e outros materiais, como óxido de grafeno, apresentam-se como alternativa promissora para esse fim.

2.5 Óxido de grafeno (OG)

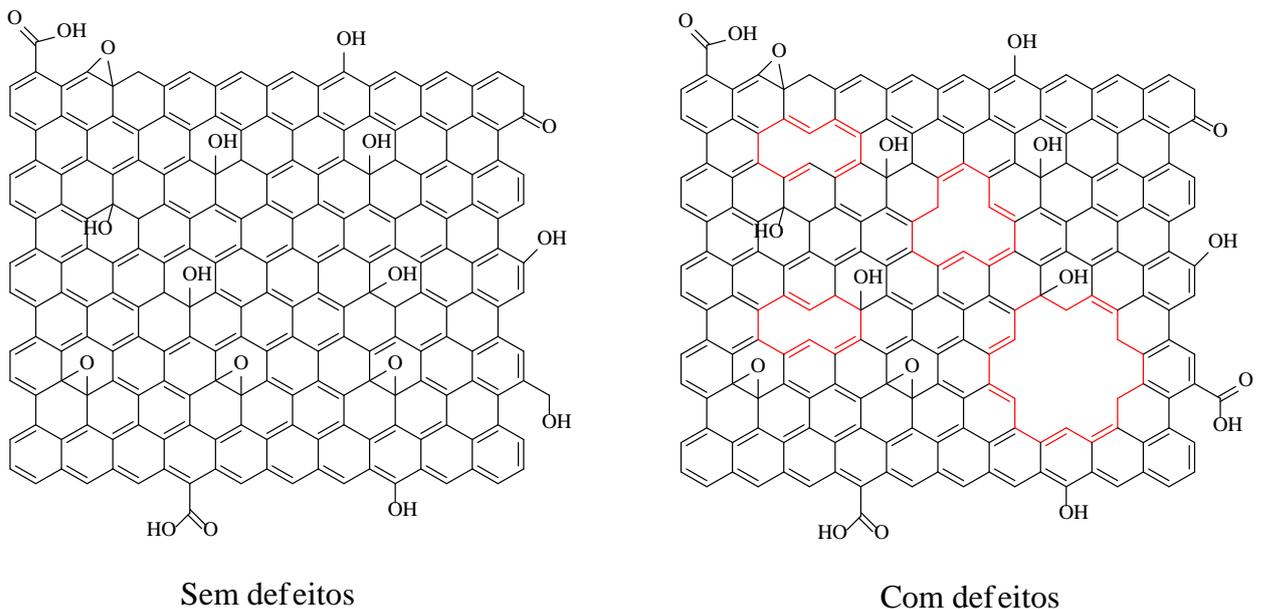
O grafeno é um alótropo do carbono, cuja estrutura consiste em uma camada plana de anéis hexagonais interligados entre si por meio de ligações sp^2 entre os átomos. Suas propriedades envolvem alta condutividade elétrica, térmica, ótima resistência mecânica, inércia química e ainda auspiciosa proteção contra a corrosão (EIGLER; HIRSH, 2014).

Contudo, ainda que, o grafeno, sem defeitos, possa oferecer uma boa blindagem contra as espécies reativas do meio corrosivo, acaba sendo um desafio imobilizá-lo em superfícies metálicas, dispersá-lo nos banhos aquosos de eletrodeposição e, ainda, obtê-lo a um custo baixo (SINGH et al, 2013; DUAN, 2019; REKHA; SRIVASTAVA, 2019). Diante disso, o óxido de grafeno surge como alternativa viável, sendo naturalmente hidrofílico e sintetizado com relativa facilidade a partir da grafite, que é abundante e acessível economicamente (REKHA; SRIVASTAVA, 2019).

O óxido de grafeno é um composto originado a partir da quebra de algumas ligações sp^2 do grafeno, as quais transformam-se em ligações C-O. Tal material conta, comumente, com a presença dos grupos hidroxila, carboxila, carbonila e epóxi, que conferem um caráter polar à substância. O OG ainda apresenta uma boa estabilidade, baixo custo frente ao grafeno e a possibilidade de funcionalização, a qual permite contornar algumas propriedades reduzidas em relação ao grafeno como condutividade elétrica e térmica, por exemplo (ZAABA et al, 2017; KULLYAKOOL et al, 2020).

A síntese do óxido de grafeno ocorre, usualmente, a partir da esfoliação sônica do óxido de grafite, que por sua vez é geralmente sintetizado a partir da oxidação da grafite, conforme o método de Hummers, um método amplamente utilizado e estabelecido na literatura científica, desde 1958 (LIU et al., 2018).

Figura 1 – Recorte de duas estruturas diferentes do óxido de grafeno com defeitos, em vermelho, e sem.



Fonte: elaborado pelo autor.

2.6 Revestimento de estanho-óxido de grafeno

O revestimento de estanho com óxido de grafeno consiste na união de dois materiais distintos com capacidade anticorrosiva, a fim de potencializar ainda mais tal característica. A esse tipo de material é dado o nome de compósito.

Atualmente, está relatado na literatura científica que os revestimentos com compósitos de metais, via de regra, possuem uma resistência à corrosão maior que o revestimento metálico puro. Isso ocorre pela mudança de características morfológicas e eletroquímicas que o compósito introduz no revestimento, porém tal mudança ainda não foi totalmente desvendada, demandando técnicas de alta resolução para melhores esclarecimentos como a Microscopia Eletrônica de Transmissão, por exemplo (REKHA; SRIVASTAVA, 2019).

O compósito formado por estanho e óxido de grafeno apresenta, especificamente, mudanças na textura, morfologia e nos grãos dos cristais do revestimento formado em comparação com o depósito de estanho puro. Essas mudanças, sobretudo na textura, mostram-se como responsáveis por uma maior impermeabilização do revestimento, melhorando a eficiência anticorrosiva, porém, em compósitos com concentrações altas de óxido de grafeno, foi verificada a ocorrência de corrosão galvânica, sendo, portanto, as concentrações, um fator chave a ser considerado (GUPTA; SRIVASTAVA, 2018).

Ademais, quando o óxido de grafeno se liga ao metal, durante a eletrodeposição, acaba sendo reduzido, por conta da corrente catódica aplicada, ocorrendo a remoção dos grupos funcionais polares e o aumento da hidrofobicidade do compósito, algo que potencializa o efeito de barreira do compósito contra espécies reativas polares, aumentando, por conseguinte, a capacidade protetiva do revestimento. Simultaneamente, propriedades como condutividade elétrica e térmica são aumentadas frente ao OG.

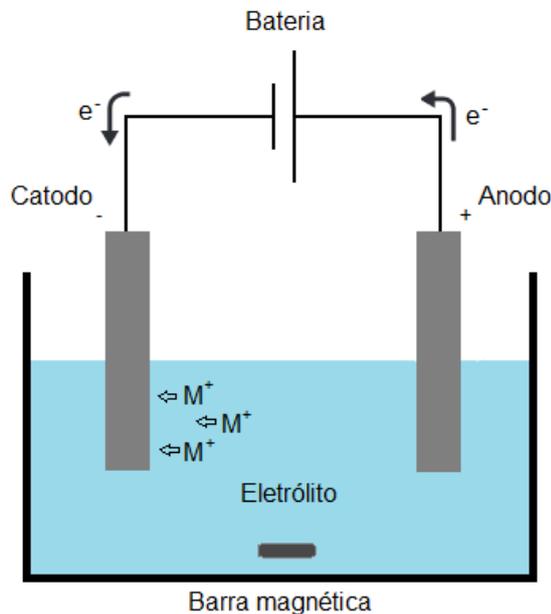
2.7 Eletrodeposição

A eletrodeposição ou galvanoplastia consiste em um processo eletroquímico no qual a superfície de um material condutor é revestida por um depósito gerado a partir de uma solução, geralmente, aquosa, contendo um sal do metal que compõe o revestimento. Sua origem remonta ao século XIX, época em que, no ano de 1805, um

químico italiano chamado Luigi Valentino Brugnatelli conseguiu depositar ouro sobre dois medalhões de prata, conectando, a estes, um fio, uma pilha voltaica e uma solução contendo íons ouro (NEBIOLO, 2021).

O princípio da eletrodeposição baseia-se na passagem de corrente elétrica em uma célula eletrolítica contendo um eletrodo de trabalho (catodo), no qual o metal em solução é reduzido, e um outro eletrodo (anodo), que pode ser composto pelo próprio metal a ser depositado (anodo solúvel) ou por um metal inerte (anodo insolúvel). A corrente é gerada por uma tensão externa e os elétrons fluem pelos eletrodos, permitindo a ocorrência de reações de oxirredução na interface destes com a solução, as quais garantem o fechamento do circuito, com os íons positivos e negativos dos eletrólitos migrando e difundindo, funcionando como os portadores de carga em solução.

Figura 2 – Célula eletrolítica na qual os cátions monovalentes de um metal M são reduzidos no catodo



Fonte: elaborado pelo autor.

A galvanoplastia é fundamentada na eletrólise, um processo físico-químico no qual a passagem de corrente em solução fornece a energia necessária para a ocorrência de reações eletroquímicas não espontâneas, modificando o gradiente de potencial eletroquímico. Adicionalmente, a eletrólise pode ser descrita conforme as duas Leis de Faraday, onde, a primeira, enuncia a relação proporcional entre a

quantidade de eletricidade e a quantidade de uma substância a ser eletrodepositada no eletrodo e, a segunda, formula que a massa das substâncias depositadas, dissolvidas, ou formadas no eletrodo são proporcionais às massas equivalentes destas (FAYOMI; AKANDE; SODE, 2019).

De maneira geral, diante das experiências de Faraday, é possível descrever, genericamente, para um dado metal M, formado após ganhar z elétrons, a principal semirreação que ocorre no catodo como:



Nesse contexto, pode-se expressar matematicamente a relação equivalente entre o número de mols de elétrons (z) participantes da semirreação e o número de mols do metal envolvido, de acordo com a sua carga, conforme a Equação 1. Nela, Q é a carga envolvida na corrente elétrica, m é a massa eletrodepositada, M a massa molar do metal, e a carga do elétron e N_A é o número de Avogadro.

$$Q = \frac{m}{M} N_A z e \quad (1)$$

Ao produto $N_A e$, usualmente, atribui-se a letra F, sendo, esta, a constante de Faraday de valor aproximado de 96485 C mol^{-1} (*NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY*, 2018). No que tange à carga Q, pode ser calculada integrando a corrente elétrica, de acordo com a Equação 2.

$$Q = \int I(t) dt \quad (2)$$

Assim, assumindo-se um valor constante de corrente elétrica e, substituindo o termo $N_A e$ por F, a Equação 1 pode ser simplificada, sendo expressa como a Equação 3, onde I é a corrente elétrica e t é o tempo de deposição.

$$It = \frac{m}{M} z F \quad (3)$$

Em escala microscópica, o mecanismo da eletrodeposição baseia-se no transporte de massa por meio da migração, difusão e convecção das espécies presentes no meio. A migração está basicamente relacionada com um movimento desencadeado pela atração e repulsão eletrostática dos íons em solução frente aos eletrodos polarizados, já, a difusão, está relacionada ao movimento ocasionado pelo gradiente de concentração gerado na interface entre o eletrodo e solução, devido ao consumo das espécies carregadas nas reações redox. Por fim, a convecção está associada a um movimento desordenado dos eletrólitos, sendo gerada especialmente por agitação mecânica (LEE, 2006).

Vale destacar, ainda, que o mecanismo de geração do revestimento se dá pelos processos de nucleação e crescimento. Neles, de um modo geral, as partículas que formarão o depósito vão se agregando, originando clusters, que posteriormente formam núcleos que crescem, tornando-se grãos (ZHOU et al, 2018). Esses mecanismos são geralmente modelados com o auxílio de técnicas como voltametria cíclica, cronopotenciometria, cronoamperometria, entre outras, as quais permitem a exploração do perfil das espécies em solução e seus processos como a difusão, por exemplo.

Em relação aos parâmetros envolvidos na eletrodeposição, destacam-se densidade de corrente aplicada, agitação mecânica, tempo de deposição, distância entre os eletrodos, concentração das espécies em solução, aditivos de banho, estabilidade do eletrólito e natureza e morfologia dos eletrodos. Tais fatores influenciam diretamente na formação do revestimento e são objeto de estudo e otimização para cada tipo de depósito, visando as suas melhores características de acordo com a aplicação destinada.

Desse modo, o sólido eletrodepositado obtido pode possuir diferentes propriedades como cor, brilho, magnetismo, resistência à corrosão, resistência química e mecânica, condutividade elétrica, térmica, ductilidade, dureza, adesão, soldabilidade, maquinabilidade e outras mais. A depender da natureza do material que compõe o revestimento e das aplicações desejadas, algumas dessas características serão focadas em detrimento de outras, ensejando uma ampla variabilidade (KANANI, 2006).

2.8 Polarização

A polarização pode ser definida como o afastamento do potencial do eletrodo (E) frente ao potencial de equilíbrio (E_{eq}) por algum processo característico, como a corrosão, ou pela aplicação de um potencial externo gerado por uma fonte. A magnitude desse afastamento é dimensionada por uma grandeza denominada sobretensão (η), conforme expresso abaixo:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (4)$$

Para valores positivos de η afirma-se que a polarização e a sobretensão são anódicas. Já, para valores negativos, convencionam-se que estas são catódicas. Assim, a polarização pode se dar por três maneiras distintas: ativação, concentração e resistência.

A polarização de ativação envolve questões cinéticas relacionadas com a modificação da barreira da energia de ativação das reações de oxirredução que ocorrem na superfície do eletrodo. Assim, se uma sobretensão anódica é aplicada, a barreira para a reação de oxidação é diminuída em relação à da situação de equilíbrio e a barreira para a reação de redução é aumentada. No caso da sobretensão catódica, o oposto ocorre, com a barreira da redução diminuindo e a da oxidação aumentando.

Essas mudanças influem na velocidade das reações e são representadas matematicamente pela equação de Butler-Volmer representada abaixo, onde j é a densidade de corrente resultante, j_0 a densidade de corrente de troca, α é o coeficiente de transferência de carga, R a constante dos gases ideais e T a temperatura.

$$j = j_0 \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right] \quad (4)$$

Para valores absolutos de sobretensões maiores que 0,03 V, segundo Wolyneć (2013), é possível tornar um termo exponencial desprezível em relação ao outro. Assim, quando uma sobretensão anódica é aplicada, o termo $e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}}$ adquire um expoente positivo, sendo possível desprezar o termo $e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}}$, que possuirá valor ínfimo devido ao expoente negativo. Para uma sobretensão catódica, o termo

desprezado é o $e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}}$, já que a sobretensão é negativa. Desse modo, a Equação 4 pode ser simplificada e a densidade de corrente total j passa a ser chamada de densidade de corrente anódica (j_a) ou catódica (j_c), a depender do caso.

$$j_a = j_0 e^{\frac{\alpha z F \eta_a}{RT}} \quad (5)$$

$$j_c = -j_0 e^{\frac{-(1-\alpha)zF\eta_c}{RT}} \quad (6)$$

As Equações 5 e 6 podem ser reescritas aplicando-se logaritmos e, uma vez isolados os termos das sobretensões, tem-se as equações de Tafel, que permitem a obtenção experimental de parâmetros importantes, como a densidade de corrente de troca, graficamente, através de um ajuste linear.

$$\eta_a = \frac{2,303RT}{\alpha z F} \log \left(\frac{j_a}{j_0} \right) \quad (7)$$

$$\eta_c = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \log \left(\frac{|j_c|}{j_0} \right) \quad (8)$$

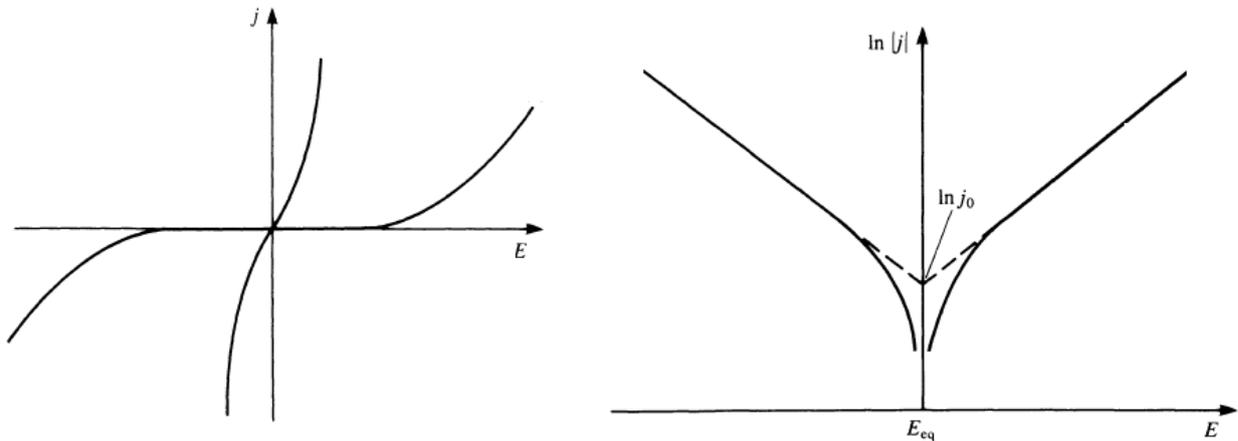
A polarização de concentração envolve a formação de um gradiente de concentração entre as espécies presentes na interface do eletrodo e as espécies presentes no seio da solução, situação a qual gera uma camada de difusão e afeta a curva de polarização, gerando encurvamento na reta prevista de uma curva de polarização $\log j$ versus E , por exemplo, devido à sobretensão que surge associada a esse tipo de polarização (HARRIS, 2012).

A polarização de resistência é atribuída à presença de camadas de gases ou filmes de óxido na superfície do eletrodo, por exemplo, que denotam uma resistividade que contribui para o potencial. Ademais, também pode envolver a passagem de uma corrente elétrica na vizinhança dos eletrodos, algo que também geraria uma sobretensão a mais a ser considerada (WOLYNEC, 2013).

Nesse contexto, a influência da polarização sobre a densidade de corrente pode ser visualizada pelas curvas de polarização, que são representações gráficas envolvendo os diferentes valores de potencial aplicados e as densidades de corrente

correspondentes. Essas grandezas podem ser registradas de maneiras distintas nos eixos cartesianos, inclusive com a densidade de corrente na forma logarítmica, conforme fora mostrado nas Equações 7 e 8.

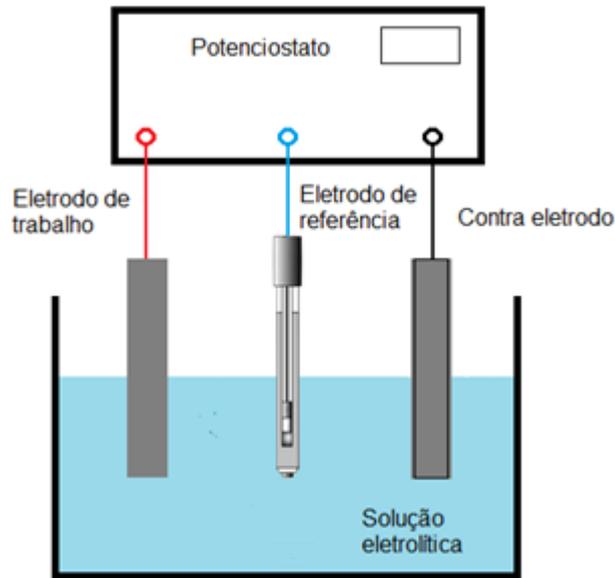
Figura 3 – Curvas de polarização e seus perfis característicos. Na direita, em pontilhado, extrapolação das retas de Tafel para obtenção da densidade de corrente de troca.



Fonte: Adaptado de Brett (1993).

Essas curvas podem ser obtidas experimentalmente com um auxílio de um potenciostato (Figura 4), o qual permite a aplicação de diferentes valores de potencial em torno do potencial de equilíbrio (ou corrosão, dependendo da circunstância), medindo-os com o auxílio de um eletrodo de referência e de um contra eletrodo, que garante uma imposição segura de corrente elétrica sobre si sem que ela afete o eletrodo de referência, algo que poderia interferir na leitura dos valores de potencial.

Figura 4 – Potenciostato e célula eletrolítica com sistema de três eletrodos.



Fonte: Adaptado de Lachize [21-?]

É importante destacar que, nos experimentos envolvendo corrosão, a exemplo dos realizados no presente trabalho, as sobretensões variam em torno de um potencial intermediário entre os potenciais de equilíbrio das reações catódica e anódica, ao qual é dado o nome de potencial de corrosão ou potencial em circuito aberto (OCP). Isso ocorre porque as densidades de corrente catódica e anódica também são iguais nesse caso e, com isso, é possível obter a densidade de corrente de corrosão, uma grandeza que representa a taxa de corrosão e é análoga à densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2013).

Desse modo, conforme mostrado na Figura 3, é possível obter o valor da densidade de corrente de troca, ou da densidade de corrente de corrosão, a partir da extrapolação das retas de Tafel, que se relacionam matematicamente com as equações de Tafel. Assim, informações importantes relacionadas à taxa de corrosão podem ser obtidas a partir destas curvas para cada tipo de material submetido a um meio corrosivo em um ensaio eletroquímico.

2.9 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica que atua pela imposição de um potencial alternado de pequena amplitude em um sistema

eletroquímico ou ainda pelo envio de uma corrente elétrica alternada perturbando o sistema, varrendo diferentes frequências. Em ambos os casos, são registradas as respostas do sistema, tanto em corrente, quanto em potencial, às perturbações enviadas e a impedância do sistema eletroquímico é calculada e registrada com base nessas grandezas (WANG et al., 2021).

O potencial alternado, $E(t)$, é enviado na forma de uma função senoidal e o mesmo ocorre com a corrente alternada, $I(t)$, gerada em resposta. Essas funções possuem amplitudes (E_0 e I_0) e fases que variam, conforme a resposta do sistema vai sendo registrada, e contribuem para o cálculo da impedância.

$$E(t) = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (9)$$

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \Phi) \quad (10)$$

Onde Φ é a defasagem e ω é a frequência angular dada por $\omega = 2\pi f$, na qual f é a frequência.

Dessa forma, a impedância (Z) pode ser compreendida como uma definição mais geral de um resistor (R), possuindo uma expressão análoga à Lei de Ohm (Equação 12). Isso se dá porque, em um circuito de corrente alternada, capacitores e indutores influem no valor da corrente, possuindo uma relação matemática diferente das usuais para circuitos de corrente contínua.

$$E(t) = ZI(t) \quad (11)$$

$$E = RI \quad (12)$$

A impedância (Z) é um número complexo que possui uma parte real (Z_{re}) e uma parte imaginária (Z_{im}), onde i é a raiz quadrada de -1 (Equação 13). Assim, o seu módulo pode ser calculado e verificado de acordo com a Equação 14 e o ângulo de fase de acordo com a Equação 15, a partir de um rearranjo matemático.

$$Z = Z_{re} - iZ_{im} \quad (13)$$

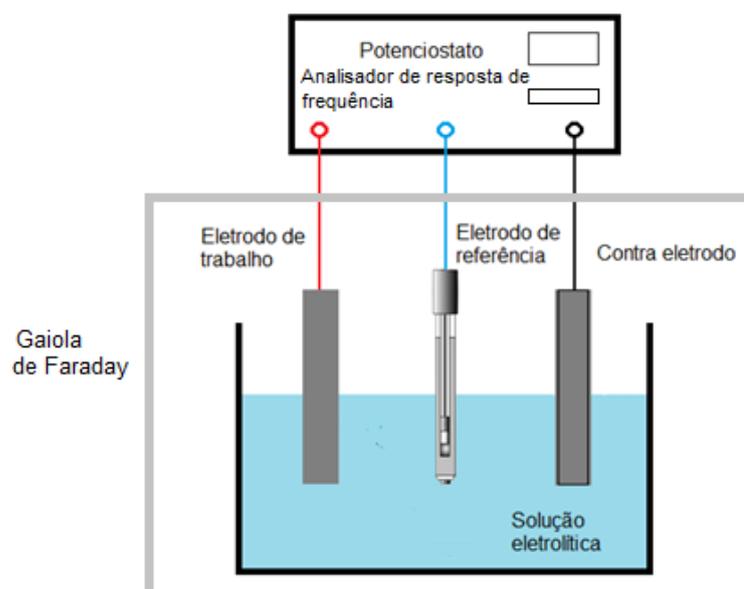
$$|Z|^2 = Z_{re}^2 + Z_{im}^2 \quad (14)$$

$$\Phi = \arctan\left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}}\right) \quad (15)$$

Nesse contexto, a impedância e as outras grandezas são registradas por um *software* e representadas graficamente, na maior parte dos casos, por duas formas chamadas de diagrama de Bode e diagrama de Nyquist. No diagrama de Bode (Figura 7), grandezas como a magnitude da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (Φ) são representadas no eixo das ordenadas contra a frequência (f) no eixo das abcissas. Já, no diagrama de Nyquist, o gráfico é representado por $-Z_{im}$ versus Z_{re} e possui a forma de uma semicircunferência (Figura 6).

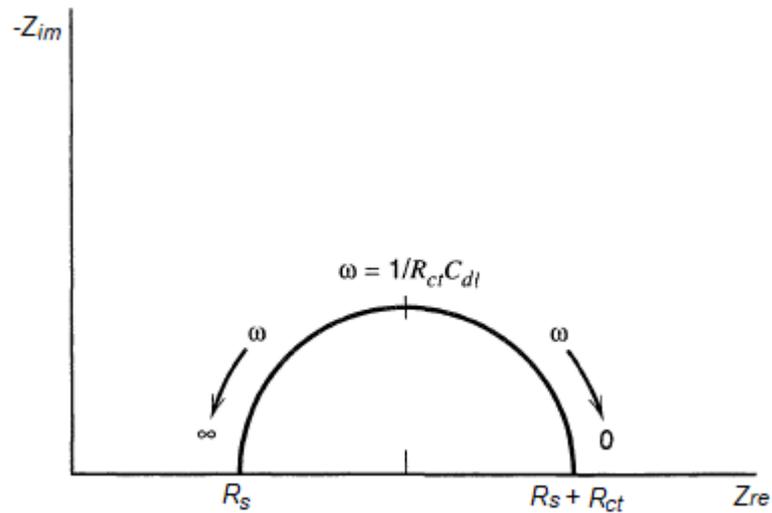
No que concerne à instrumentação, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica exige um sistema de três eletrodos similar mostrado na Figura 4, porém necessita de um potenciostato que possua um analisador de resposta de frequência acoplado internamente para registrar os sinais das respostas do sistema às perturbações provocadas, além de uma gaiola de Faraday para evitar a interferência de ruído externo na geração dos sinais.

Figura 5 – Potenciostato com analisador de resposta de frequência e sistema de três eletrodos acoplado a uma gaiola de Faraday



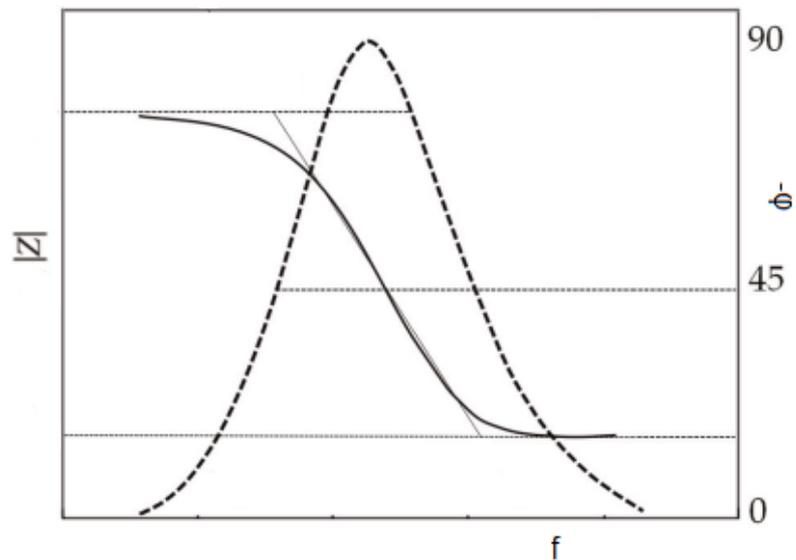
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 6 – Diagrama de Nyquist de um sistema eletroquímico simples com os valores de elementos de circuito equivalente



Fonte: Adaptado de Bard e Faulkner (2001).

Figura 7 – Diagrama de Bode de um sistema eletroquímico simples com a curva pontilhada associada à $-\varphi$ e a curva contínua associada à $|Z|$



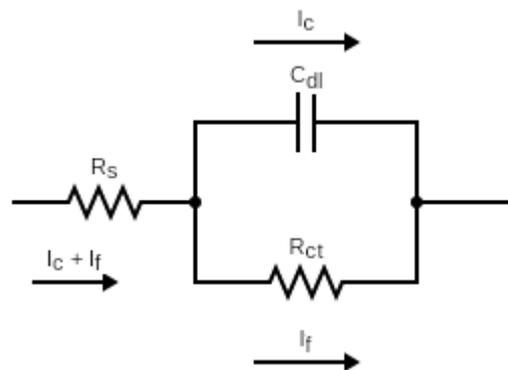
Fonte: Adaptado de Berradja (2019).

Uma maneira comum de interpretar os gráficos exemplificados acima é pelo modelo de circuitos equivalentes. Nele, os elementos de um circuito elétrico como

resistores e capacitores são associados a elementos de um sistema eletroquímico como a resistência da solução eletrolítica e a capacitância da dupla camada elétrica, por exemplo. Para a associação de um sistema eletroquímico simples, comumente, é usado um modelo tipo circuito equivalente de *Randles*, que relaciona a corrente de entrada do circuito (I) com a soma das contribuições da corrente faradaica (I_f), decorrente das reações eletroquímicas, e da corrente capacitiva derivada do carregamento da dupla camada elétrica (I_c) (BARD; FAULKNER, 2001).

No circuito equivalente em questão, a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o de referência é atribuída à resistência R_s , enquanto a resistência de transferência de carga ligada com as reações redox é atribuída à resistência R_{ct} do circuito. Por fim, o capacitor C_{dl} é associado à capacitância da dupla camada elétrica formada na interface do eletrodo de trabalho (BERRADJA, 2019).

Figura 8 – Circuito equivalente de uma célula eletroquímica simples



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante disso, através do diagrama de Nyquist, é possível obter os valores de cada resistência e capacitância a partir do cálculo da impedância equivalente do circuito da Figura 8, conforme a equação 16.

$$Z = R_s - i \left(\frac{R_{ct}}{R_{ct} C_{dl} \omega - i} \right) \quad (16)$$

Em situações mais complexas, como no caso da corrosão de uma placa revestida ou até de adsorção, os gráficos mudam e circuitos equivalentes mais complexos são modelados pelo *software* do instrumento a partir dos gráficos experimentais obtidos. Assim, no que tange à corrosão, é possível relacionar o aumento do valor da resistência de transferência de carga com a diminuição da taxa de corrosão.

Na prática, outros elementos de circuito equivalente podem surgir em sistemas mais complexos estudados como resistores e capacitâncias associados ao revestimento, porém também é possível relacioná-los com a resistência à corrosão. Desse modo, essas associações tornam a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica uma ferramenta poderosa para o acompanhamento do desempenho de um material com revestimento anticorrosivo ou até mesmo com um inibidor.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

Desenvolver novos revestimentos anticorrosivos com base em compósitos Sn-Óxido de Grafeno reduzidos sobre peças de aço carbono 1020, destinadas a diferentes aplicações industriais, utilizando a eletrodeposição.

3.2 Objetivos específicos

Além disso, como objetivos específicos para o estudo dos revestimentos compósitos de Sn-Óxido de grafeno reduzido eletrodepositados, este trabalho propõe:

- (i) Sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno (OG) por análises de Difração de Raios X e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Atenuada;
- (ii) Otimizar as condições para a deposição dos compósitos estanho-óxido de grafeno reduzido por eletrodeposição sobre peças de aço carbono;
- (iii) Avaliar o efeito da presença de OG em comparação com o revestimento metálico puro sob diferentes condições;
- (iv) Examinar visualmente os aspectos físicos dos filmes formados sobre as peças de aço carbono;
- (v) Avaliar o desempenho das peças revestidas frente à corrosão em meio salino.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese do óxido de grafite

As sínteses do óxido de grafite feitas neste trabalho basearam-se no método de Hummers. Nesse contexto, foram adicionados 1 g de grafite em pó e 0,5 g de NaNO_3 em um kitassato imerso em um banho de gelo. Em seguida, foram adicionados 25 mL de H_2SO_4 concentrado sob agitação magnética. Aguardou-se o tempo de 10 minutos para homogeneização e logo após adicionaram-se à mistura, lentamente, ainda sob agitação, 10 g de KMnO_4 , aguardando igual período para nova homogeneização.

Decorrido o tempo, retirou-se o kitassato do banho de gelo e manteve-se ele aquecido a $35\text{ }^\circ\text{C}$, com o auxílio de uma placa de aquecimento, pelo tempo de 3 horas. Após isso, 50 mL de água de destilada foram adicionados à mistura, provocando o aumento da temperatura para cerca de $98\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura que foi mantida por 15 minutos com o auxílio da placa de aquecimento. Para interromper a oxidação da grafite, foram adicionados ao kitassato 166 mL de água destilada e 10 mL de H_2O_2 30 volumes previamente misturados em uma proveta.

Para purificação do óxido de grafite, adicionou-se ao kitassato uma mistura de 60 mL de água destilada com 8 mL de HCl concentrado contida em uma proveta. Posteriormente, aguardou-se uma semana até a sedimentação do óxido de grafite no fundo do kitassato, situação a qual permitiu múltiplas lavagens desse sólido por decantação, trocando-se a fase aquosa da mistura sucessivamente por água destilada até apresentar pH neutro. Após isso, o sólido remanescente foi isolado em um vidro de relógio, seco em uma estufa, em temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$, e pesado em balança analítica.

O procedimento supracitado foi realizado cinco vezes, obtendo-se cinco frações de óxido de grafite. As quatro últimas frações foram juntadas em uma.

4.2 Produção de óxido de grafeno

Para produção do óxido de grafeno, uma solução de óxido de grafite foi preparada, em frasco de vidro, solubilizando-se 1 g de óxido de grafite em 140 mL de

água destilada. Após isso, o frasco com a solução mãe foi colocado em banho de ultrassom por 20 horas para esfoliação, sendo posteriormente estocado.

4.3 Preparo das placas de aço carbono

Para posterior revestimento, foram preparadas placas de aço carbono 1020, de dimensões que variaram de 17 a 20 mm de altura, 24 a 26 mm de largura e 1 mm de espessura. As placas foram lixadas a mão e com o auxílio de uma politriz Arotec – Aropol 2V. Uma das faces das placas foi lixada apenas na granulometria 100 e a outra, na qual efetuou-se o revestimento metálico, foi lixada, sequencialmente, nas granulometrias 100, 320, 600 e 1200.

Após o polimento, as placas foram pré-tratadas, sendo imersas, primeiro, em uma solução NaOH 20% por 2 minutos, e, em seguida, em etanol 99% PA, também por 2 minutos, sob banho de ultrassom, em ambos os casos. Passadas essas imersões, as placas foram secas com papel interfolha e as faces lixadas apenas na granulometria 100 foram revestidas de esmalte base incolor, ficando isoladas. Após secagem ambiente, as placas foram imersas em solução de HCl 5% por 30 segundos e novamente secadas em papel interfolha. Por fim, foram medidas a altura e largura da área superficial de eletrodo das placas, usando um paquímetro digital, e elas foram armazenadas com papel interfolha em um dessecador.

4.4 Eletrodeposição do Sn

Após a preparação das placas, foram preparados 100,00 mL do banho de eletrodeposição do estanho com a composição disposta na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição do banho de eletrodeposição do estanho metálico

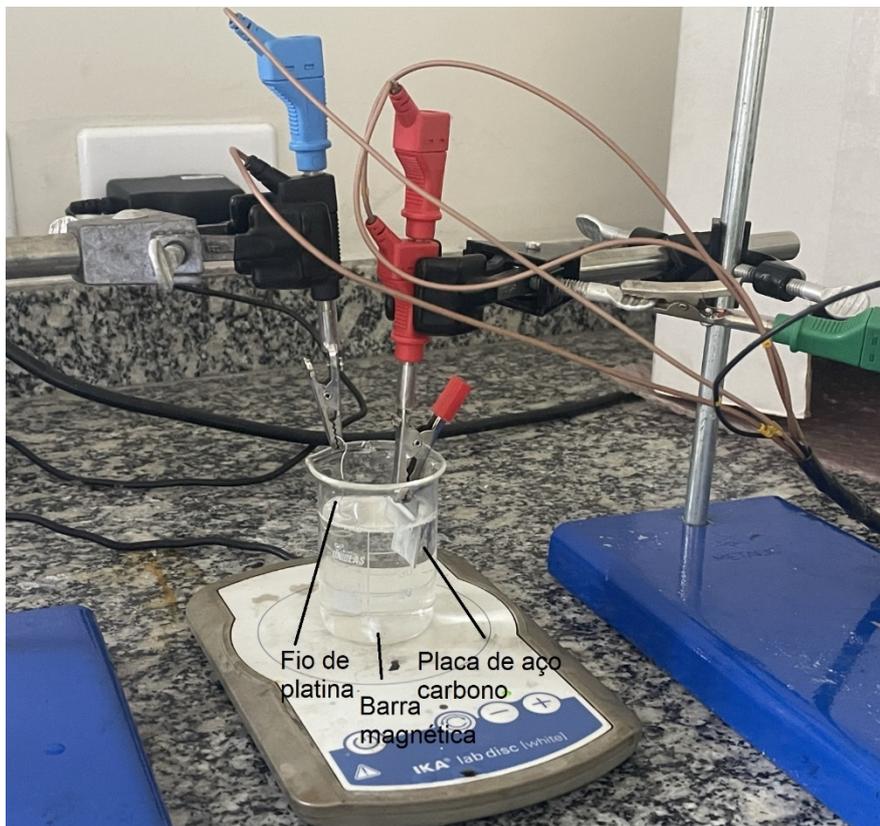
Composição	Concentração (g L⁻¹)
Sulfato de estanho (II)	20
Acetato de sódio	20
Gluconato de sódio	140
Lauril sulfato de sódio	0,5

Fonte: Adaptado de Gupta e Srivastava (2018).

Para isso, pesou-se, em um bécher, 2 g de sulfato de estanho (II) e adicionou-se um pequeno volume de água destilada, o suficiente para solubilizar o sal, com auxílio de um banho de ultrassom. Em seguida, foram adicionados 2 g de acetato de sódio e mais um pouco de água destilada foi acrescentada, colocando-se o bécher novamente por alguns segundos no banho de ultrassom, repetindo-se o procedimento da água e do ultrassom a cada nova adição de substância. Assim, adicionaram-se 14 g de gluconato de sódio e, por fim, 0,05 g de lauril sulfato de sódio. Após as adições, aferiu-se o pH da solução (pH~4) e avolumou-se a própria em balão volumétrico de 100,00 mL.

Preparado o banho, montou-se uma célula eletrolítica de dois eletrodos, com o catodo sendo a peça de aço carbono pré-tratada e o anodo um fio enrolado de platina. Os eletrodos foram imersos em um bécher com 50,00 mL do banho preparado e com uma barra magnética para agitação da solução eletrolítica. A célula foi acoplada a um potenciostato e diferentes densidades de corrente e tempos de eletrodeposição foram aplicados, de acordo com o planejamento experimental obtido com auxílio do modelo estatístico de triagem Plackett-Burman.

Figura 9 – Sistema de eletrodeposição com dois eletrodos. Em vermelho, o eletrodo de trabalho (placa de aço carbono) e em azul/preto, o contra eletrodo (fio de platina).



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 3 – Planejamento experimental da eletrodeposição do estanho metálico

Placa	Tempo (min)	j (mA cm ⁻²)
1	30	10,0
2	10	2,00
3	30	2,00
4	10	10,0
5	20	6,25
6	20	6,25
7	20	6,25

Fonte: elaborado pelo autor.

Ao término de cada eletrodeposição, os revestimentos foram levemente rinçados com água destilada e secos com secador de cabelo, sendo acondicionados, com papel interfolha, dentro de um dessecador para posterior ensaio eletroquímico.

4.5 Eletrodeposição do Sn-OG

Prepararam-se banhos de eletrodeposição do compósito estanho-óxido de grafeno com diferentes concentrações de OG e com e sem aditivos, de acordo com as tabelas abaixo.

Tabela 4 – Composição do banho de eletrodeposição do compósito estanho-óxido de grafeno com aditivos

Composição	Concentração (g L ⁻¹)
Sulfato de estanho (II)	20
Acetato de sódio	20
Gluconato de sódio	140
Lauril sulfato de sódio	0,5
Óxido de grafeno	0,625; 0,375 e 0,125

Fonte: Adaptado de Gupta e Srivastava (2018)

Tabela 5 – Composição do banho de eletrodeposição compósito estanho-óxido de grafeno sem aditivos

Composição	Concentração (g L⁻¹)
Sulfato de estanho (II)	20
Óxido de grafeno	0,625; 0,375 e 0,125

Fonte: Adaptado de Gupta e Srivastava (2018)

O procedimento de preparo dos banhos foi similar ao do banho de eletrodeposição do estanho. No banho com os aditivos, apenas houve a etapa extra de adição de alíquotas da solução de óxido de grafeno, usando micropipeta, logo após a adição do lauril sulfato de sódio, avolumando-se para 100,00 mL a seguir. No banho sem os aditivos, ao invés de se proceder com a adição de acetato de sódio, logo após a adição do sulfato, apenas foi adicionada a alíquota respectiva de OG, também avolumando-se para 100,00 mL.

Foram utilizadas diferentes alíquotas, dependendo da concentração da solução de óxido de grafeno utilizada para diluição e da concentração pretendida no banho eletrolítico, conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Diluição das soluções de óxido de grafeno (OG)

Alíquota (µL)	Solução estoque (g L⁻¹)	Banho de eletrodeposição (g L⁻¹)
4325	2,89	0,125
4320	8,68	0,375
7200	8,68	0,625

Fonte: elaborado pelo autor.

A aparelhagem da célula eletrolítica foi idêntica à da eletrodeposição do estanho, porém, nesse caso, foram avaliadas diferentes concentrações de óxido de grafeno no compósito, além das diferentes densidades de corrente e tempo de deposição, utilizando-se do mesmo modelo estatístico para o planejamento experimental. Após isso, os revestimentos também foram secos e acondicionados de maneira igual ao caso do estanho.

Tabela 7 – Planejamento experimental do compósito estanho-óxido de grafeno

Placa	j (mA cm ⁻²)	Concentração de OG (g L ⁻¹)	Tempo (min)
1	10,0	0,125	10
2	2,00	0,625	30
3	6,25	0,375	20
4	2,00	0,625	10
5	10,0	0,625	30
6	6,25	0,375	20
7	10,0	0,125	30
8	2,00	0,125	30
9	10,0	0,625	10
10	6,25	0,375	20
11	2,00	0,125	10

Fonte: elaborado pelo autor.

4.6 Ensaios eletroquímicos

Para realização dos ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e de polarização, lixaram-se (lixa de granulometria 100), cuidadosamente, as faces revestidas de esmalte das placas com revestimento, a fim de se retirar totalmente o esmalte. Para isso, previamente, aplicou-se, levemente, acetona, com auxílio de um algodão, a fim de facilitar o polimento, tomando-se cuidado para não respingar ou danificar o revestimento eletrodepositado durante o procedimento. Em seguida, limpou-se, com o mesmo cuidado, a face lixada, com papel interfolha umedecido levemente com etanol.

Após isso, foram montadas células eletroquímicas de vidro com uma solução corrosiva de NaCl 3,5 m/v, na qual os revestimentos das placas ficaram em contato constante com o meio salino por 24 horas antes da análise eletroquímica, a fim de se estabilizar o potencial de circuito aberto (OCP) do sistema eletroquímico em questão.

Figura 10 – Célula eletroquímica utilizada para ensaio de corrosão por 24 horas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Decorrido, aproximadamente, o tempo de 23 horas, um sistema de três eletrodos ligado a um potenciostato com analisador de resposta de frequência *Metrohm Autolab – PGSTAT128N* foi acoplado à célula eletroquímica, mais especificamente, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra eletrodo, com a própria placa revestida em uma das faces, com área exposta de aproximadamente $0,79 \text{ cm}^2$, funcionando como o eletrodo de trabalho. A célula eletroquímica acoplada foi colocada dentro de uma caixa de alumínio, que funcionou como gaiola de Faraday, e definiu-se, via software *NOVA 2.1.5*, a medição do potencial de circuito aberto, acompanhando a sua hora final de estabilização. Assim, decorridas, exatamente, 24 horas, as análises de impedância e polarização foram iniciadas pelo *software*.

Figura 11 — Sistema eletroquímico com três eletrodos conectados a um potenciostato com analisador de resposta de frequência para ensaios de impedância e polarização. Em vermelho, o eletrodo de trabalho, em preto, o contra eletrodo e, em azul, o eletrodo de referência.



Fonte: elaborado pelo autor

Os diagramas de impedância foram registrados na faixa de frequência de 10.000 Hz a 10 mHz, com o potencial senoidal sendo alternado na amplitude de 0,01 V em torno do potencial de circuito aberto.

Já, as curvas de polarização, foram obtidas com o potencial sendo varrido de -0,2 V a 0,2 V em torno do potencial de circuito aberto a uma velocidade de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$

Desse modo, obtidos os gráficos pelo *software*, avaliaram-se os elementos de circuito equivalente, no que concerne à impedância, e as retas de extrapolação de Tafel, no que se refere à polarização, definindo-se as placas com revestimento que melhor resistiram à corrosão.

4.7 Validação dos resultados

Para validação dos resultados, repetiu-se, em duplicata, a eletrodeposição do revestimento do Sn-OG e Sn em suas melhores condições de acordo com o resultado do planejamento experimental.

Feitas as eletrodeposições, os revestimentos foram submetidos aos ensaios eletroquímicos de modo similar ao anterior e os gráficos foram avaliados para confirmação dos resultados anteriormente verificados.

4.8 Caracterização

Foram registrados os espectros do óxido de grafite e do óxido de grafeno sintetizados através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Atenuada (FTIR-ATR) em um equipamento IRAffinity-1 - Shimadzu.

Obtiveram-se os perfis dos revestimentos de Sn e Sn-OG através da técnica de Difração de Raios X (DRX) em um equipamento Ultima IV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do óxido de grafite

Os rendimentos das sínteses do óxido de grafite realizadas podem ser observados na Tabela 8. As sínteses apresentaram diferentes rendimentos em que parte considerável ficou abaixo do valor relatado na literatura para o método de Hummers, o qual supera os 100%, devido à incorporação dos átomos de oxigênio na estrutura da grafite durante a reação de oxidação (HUANG et al., 2011; CHEN et al., 2015).

Tabela 8 – Sínteses do óxido de grafite e seus respectivos rendimentos

Síntese	Massa de Grafite (g)	Massa de Óxido de Grafite (g)	Rendimento (%)
1	1,035	1,216	117,5
2	1,018	0,823	80,8
3	1,033	0,467	45,2
4	1,043	1,380	132,3
5	1,045	0,659	63,1

Fonte: elaborado pelo autor.

Os rendimentos mais baixos apresentados na Tabela 8 provavelmente estão relacionados com o difícil controle da temperatura na etapa de oxidação, uma vez que a reação é bastante exotérmica e, por si só, pode fornecer a energia necessária para uma superoxidação, levando à geração excessiva de CO₂ e à perda indesejada de carbono.

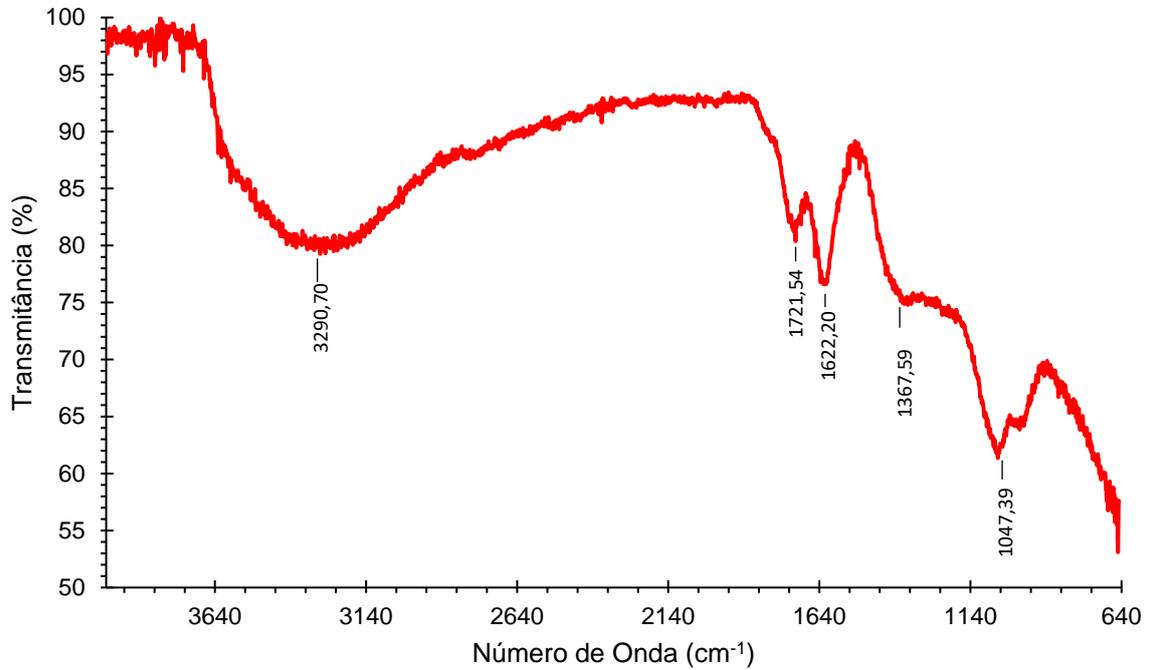
O rendimento foi calculado de acordo com a equação 20.

$$R(\%) = \frac{m_{ogr}}{m_{gr}} \cdot 100 \quad (20)$$

Onde m_{gr} é a massa de grafite pesada e m_{ogr} é a massa do óxido de grafite pesada e $R(\%)$ é o rendimento (XU; XIAO; YAN, 2015).

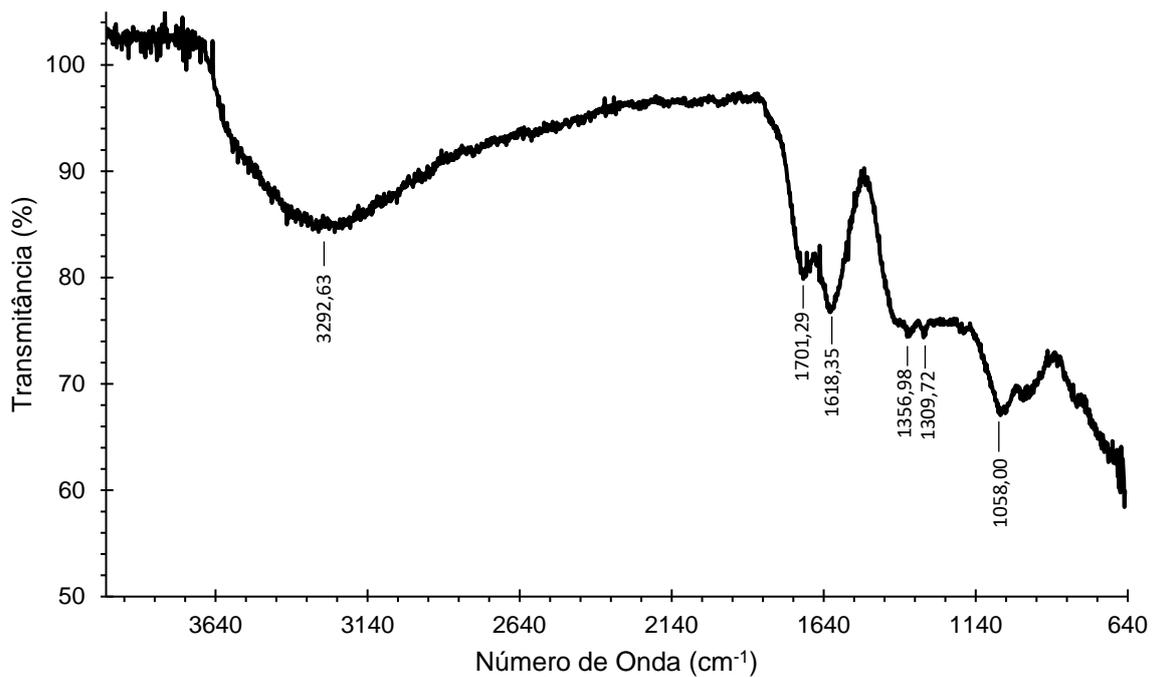
5.2 Caracterizações do óxido de grafite e óxido de grafeno

Gráfico 2 – Espectro no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada do Óxido de Grafeno



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 3 – Espectro no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada do Óxido de Grafite



Fonte: elaborado pelo autor.

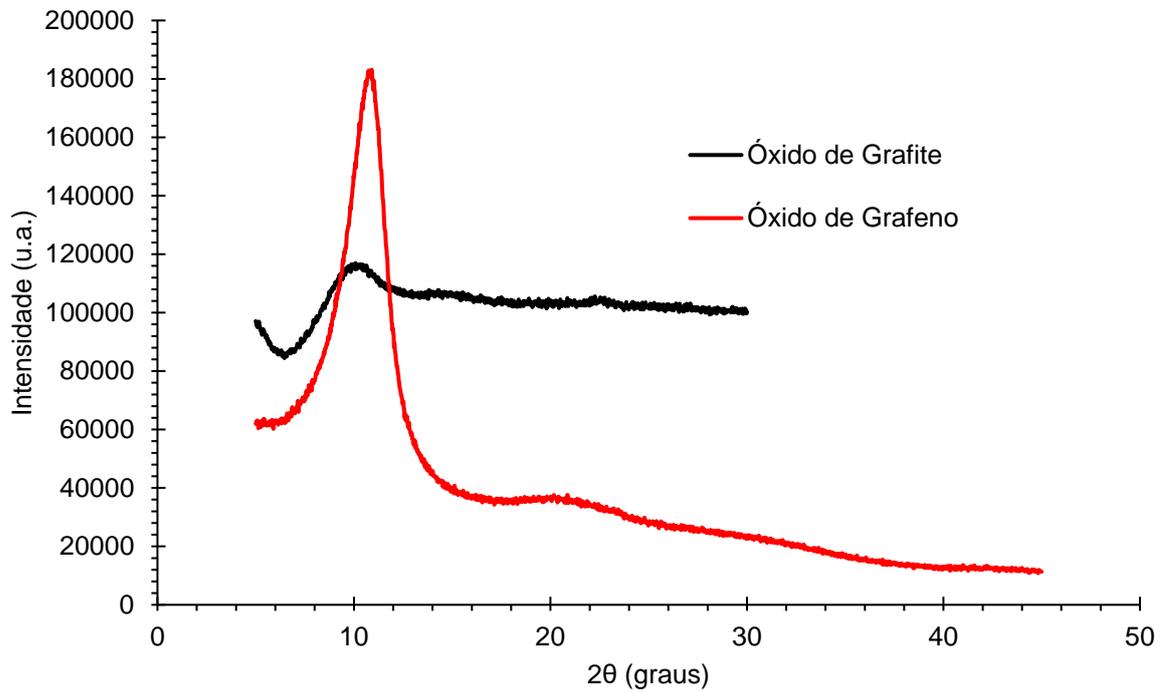
Os óxidos de grafite e grafeno sintetizados foram caracterizados pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR), na qual espectros com perfis característicos de cada substância puderam ser obtidos, de acordo com os Gráficos 2 e 3.

No Gráfico 2, a banda larga localizada em 3291 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H, que ocorre tipicamente entre $3200\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$. Já, o pico localizado em 1722 cm^{-1} , é característico do estiramento do grupo C=O de uma função oxigenada, o qual abrange a faixa de $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$. Além disso, os picos localizados em 1368 cm^{-1} e 1047 cm^{-1} podem ser relacionados com a deflexão angular da ligação C-O-H e com o estiramento da ligação C-O, respectivamente, as quais ocorrem caracteristicamente nos intervalos de $1220\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ e $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (HE et al., 2015; PAVIA et al., 2010; CHEN et al, 2015).

Ainda, no mesmo gráfico, o pico situado em 1622 cm^{-1} pode estar relacionado com o estiramento da ligação C=C localizado, geralmente, na faixa entre $1600\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$, todavia também pode ser referente à deflexão do grupo O-H de moléculas de água adsorvida, a qual ocorre tipicamente em valores de número de onda próximos de 1600 cm^{-1} (SALAZAR et al, 2015). É possível destacar que a hipótese da água adsorvida é reforçada por um pico bastante similar que também ocorre no Gráfico 3 do óxido de grafite (substância que não possui C=C). Por outro lado, o sinal do pico é mais bem resolvido no Gráfico 2, algo que pode sugerir o assinalamento do grupo C=C. Assim, a indicação do pico em questão não se mostra conclusiva.

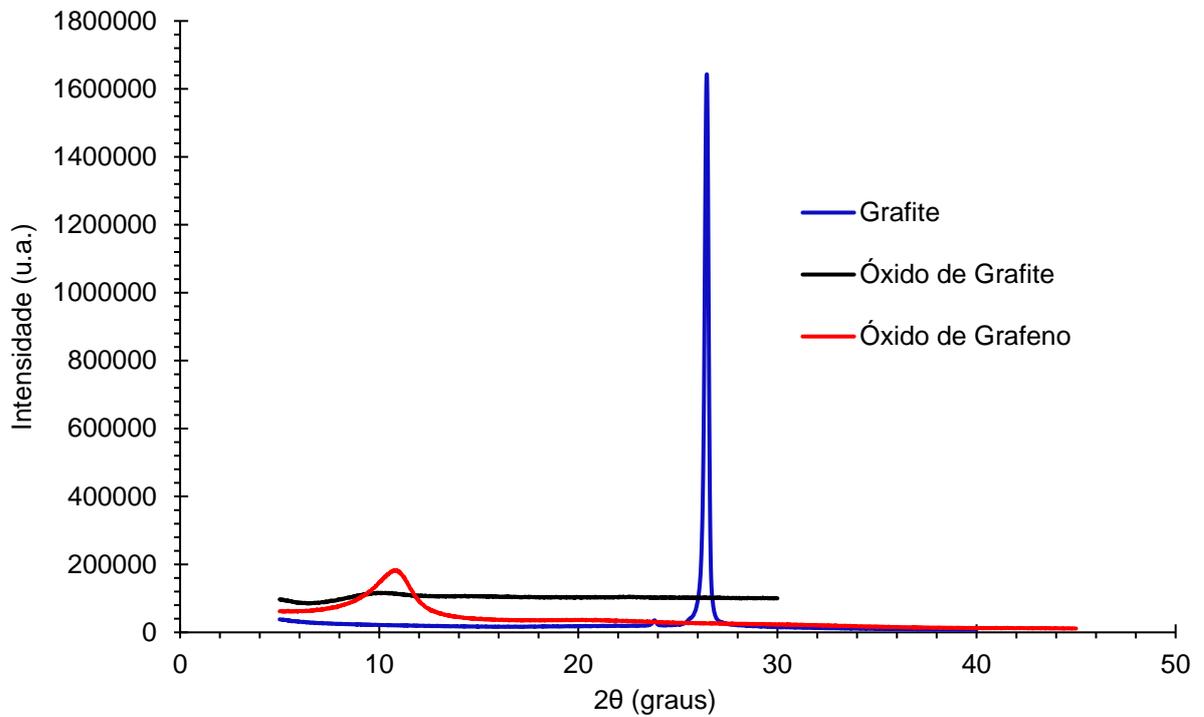
No Gráfico 3, os picos referentes aos grupos O-H, C-O-H e C=O também foram observados, com valores próximos dos apontados no Gráfico 2, contudo foi observado um pico em 1310 cm^{-1} que não foi verificado no Gráfico 2, estando esse provavelmente associado à ligação C-O de uma função oxigenada. Ainda foi observado um pico em 1618 cm^{-1} , que está relacionado com a deflexão do grupo O-H da água adsorvida pelo óxido de grafite (PAVIA et al, 2010).

Gráfico 4 – Difratoogramas de Raios X do óxido de grafite e do óxido de grafeno sintetizados



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 5 – Difratoogramas de Raios X da grafite e óxido de grafite e óxido de grafeno sintetizados



Fonte: elaborado pelo autor.

A grafite e os óxidos de grafite e grafeno também foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios X, na qual foi possível obter os difratogramas com os perfis correspondentes a cada substância mostrados nos Gráficos 4 e 5.

No Gráfico 4, é possível ver um pico de difração em cerca de 11° , característico dos óxidos de grafite e grafeno obtidos por rota química e representa o aumento, em comparação com a grafite, da periodicidade do empilhamento de camadas de grafeno causada pela intercalação de átomos de oxigênio. Ademais, no Gráfico 5, o pico associado à grafite é indicado em $26,5^\circ$ (002), característico da estrutura grafitica (SIBURIAN et al, 2018; AHMAD et al, 2020; AIN et al, 2019; YASIN et al, 2018). Desse modo, através dos Gráficos 4 e 5 é possível notar o desaparecimento do pico associado à grafite e o início de um sinal fraco do óxido de grafite em outra região até o surgimento do pico relacionado ao óxido de grafeno, confirmando a sua síntese e os dados indicativos do infravermelho.

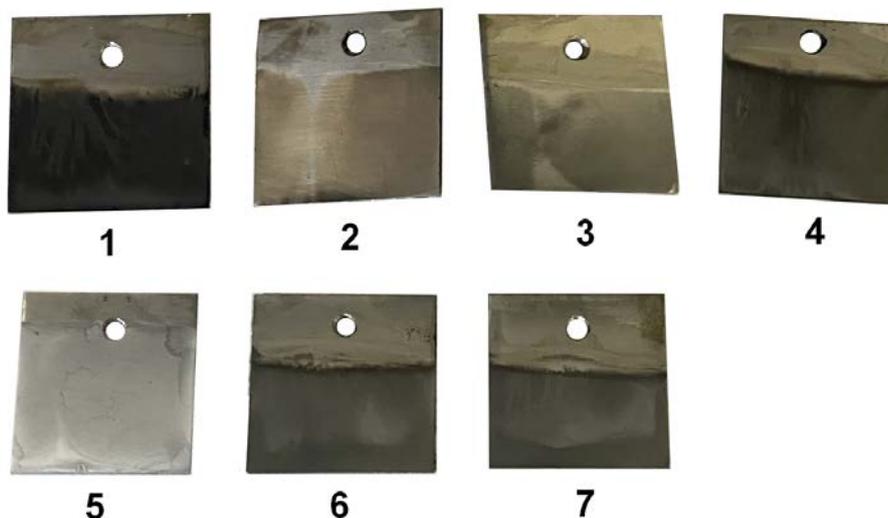
5.3 Avaliação dos revestimentos de estanho

Assim, os revestimentos de estanho foram eletrodepositados, conforme a semirreação abaixo:



Os depósitos obtidos no planejamento experimental do Sn são mostrados na Figura 12.

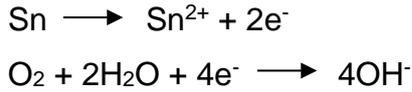
Figura 12 – Placas de aço carbono 1020 com estanho metálico eletrodepositado



Fonte: elaborado pelo autor.

Os revestimentos da Figura 12, de um modo geral, mostraram-se visualmente finos, com relativa aderência e apresentaram diferentes aspectos, conforme o esperado, devido às diferentes densidades de corrente e tempo aplicados, conforme o planejamento da Tabela 3. No que tange à cor, o depósito 5 apresentou a cor mais próxima ao branco-prateado relatado na literatura, enquanto outros revestimentos como o 1 e o 4 apresentaram tons aczentados mais escuros. Os depósitos 6 e 7, apesar das mesmas condições de galvanoplastia do depósito 5, apresentaram tonalidade mais escura com aspecto aczentado. Ademais, o revestimento da placa 5 apresentou a uniformidade mais satisfatória, enquanto outros tiveram falhas em áreas maiores como os revestimentos 2 e 3. Essas diferenças podem ser atribuídas às dificuldades inerentes à reprodutibilidade do polimento manual das placas, aos problemas de estabilidade e possível formação de espécies indesejadas no banho de eletrodeposição empregado, além da ocorrência de corrosão nas placas entre a etapa de pré-tratamento e eletrodeposição.

As placas revestidas foram submetidas aos ensaios eletroquímicos de polarização e impedância para avaliação da resistência à corrosão do revestimento. Antes, porém, o depósito ficou em contato com meio aquoso de NaCl 3,5% m/v por 24 horas, em uma célula eletroquímica, simulando um ambiente corrosivo para estabilização do potencial de corrosão. As prováveis reações são indicadas abaixo:



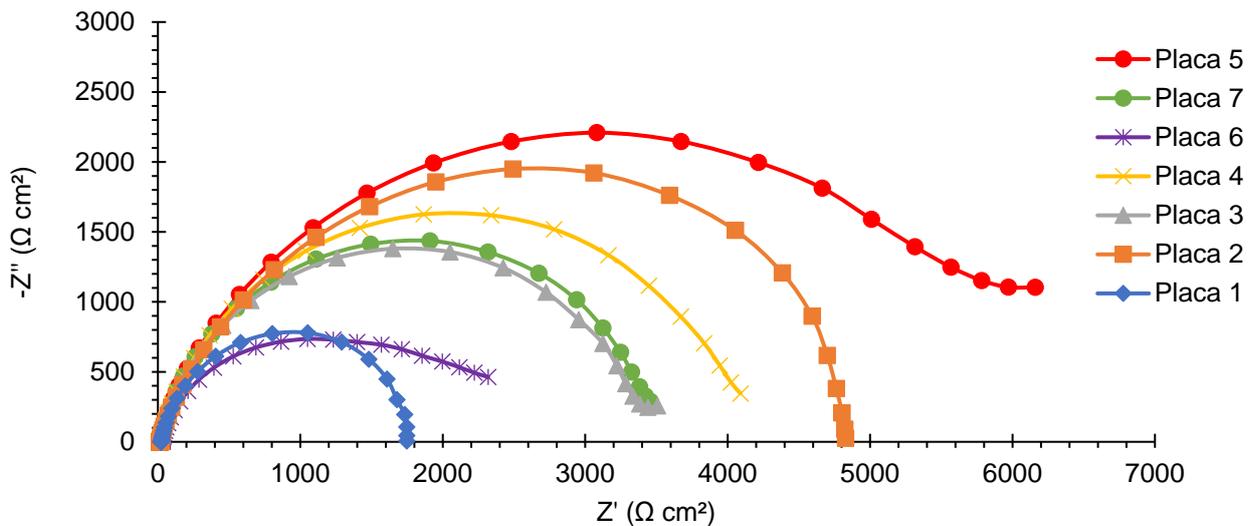
Assim, obtiveram-se os respectivos diagramas de impedância e as curvas de polarização de cada um deles, conforme disposto nos Gráficos 6, 7, 8, onde $-Z''$ é $-Z_{im}$ e Z' é Z_{re} . Ademais, também foi possível registrar o potencial de circuito aberto (OCP) estabilizado indicado na Tabela 9.

Tabela 9 – Potenciais de circuito aberto (OCP) estabilizados das placas revestidas de estanho após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v

Placa	Potencial de Circuito Aberto (V)
1	-0,6939
2	-0,7393
3	-0,7171
4	-0,7190
5	-0,6069
6	-0,6422
7	-0,6841

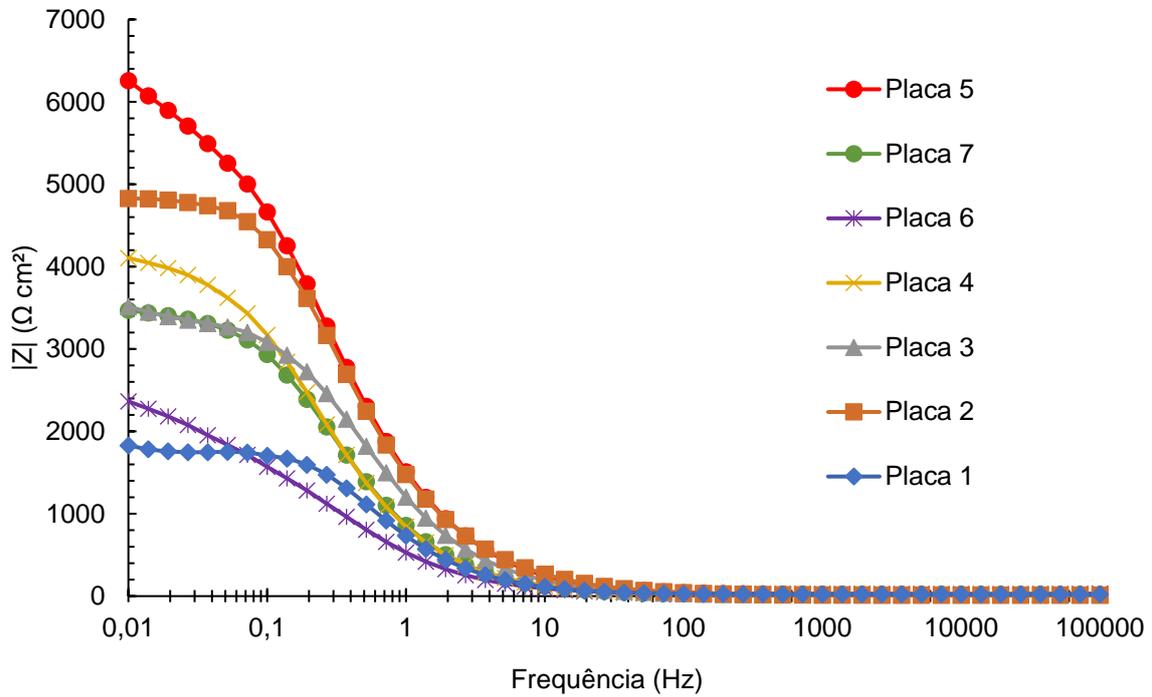
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 6 – Diagrama de Nyquist dos revestimentos de estanho das placas 1,2,3,4,5, 6 e 7 após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



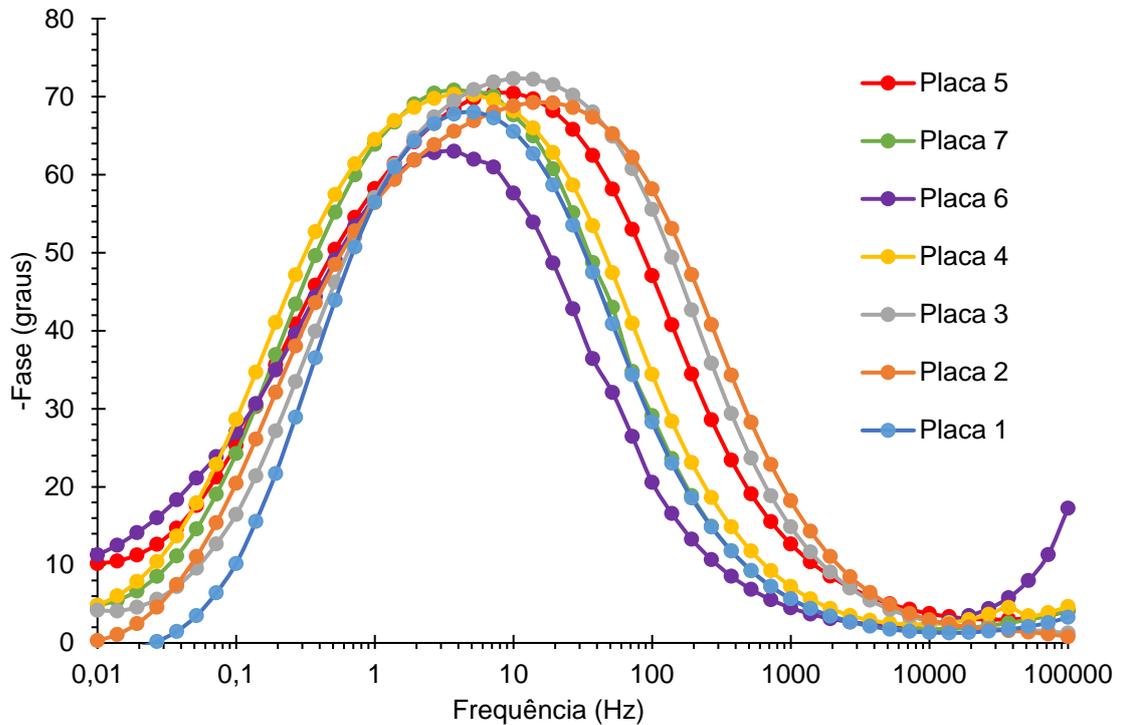
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 7 – Diagrama de Bode com módulo da impedância dos revestimentos de estanho das placas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 8 – Diagrama de Bode com ângulo de fase dos revestimentos de estanho das placas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

Nos Diagramas de Nyquist, expostos no Gráfico 6, é possível notar a presença de um arco capacitivo com diferentes diâmetros para cada revestimento analisado. Estes arcos estão relacionados com os valores de resistência de transferência de carga R_{ct} e da capacitância da dupla camada elétrica C_{dl} , conforme o modelo de circuito equivalente. Dessa maneira, quanto maior for o comprimento do arco, maior será a resistência de transferência de carga na interface eletrodo-solução e, por conseguinte, menor a taxa de corrosão.

Por fim, a placa 5 apresentou um arco capacitivo maior que as demais placas, indicando que a resistência à corrosão nessa placa foi maior que nas demais do planejamento do Sn. Tal fato acompanhou os aspectos de melhor uniformidade, aderência e brilho desse depósito em relação aos outros, confirmando que nesse revestimento houve uma maior impermeabilidade às espécies reativas do meio corrosivo.

Os resultados do Diagrama de Nyquist foram confirmados pelos dados registrados nos Diagramas de Bode dos Gráficos 7 e 8. No Gráfico 7, o revestimento 5 apresentou o maior módulo de impedância na região de menor frequência ($f=0,01$ Hz), algo que também caracteriza uma boa propriedade de barreira do revestimento (BONIN et al, 2021). Além disso, no Gráfico 8, esse mesmo revestimento apresentou um ângulo de fase máximo, em módulo, próximo de 90° , aproximando-se da defasagem típica de um revestimento perfeito, que funciona como um capacitor ideal na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica (LOVEDAY et al, 2004).

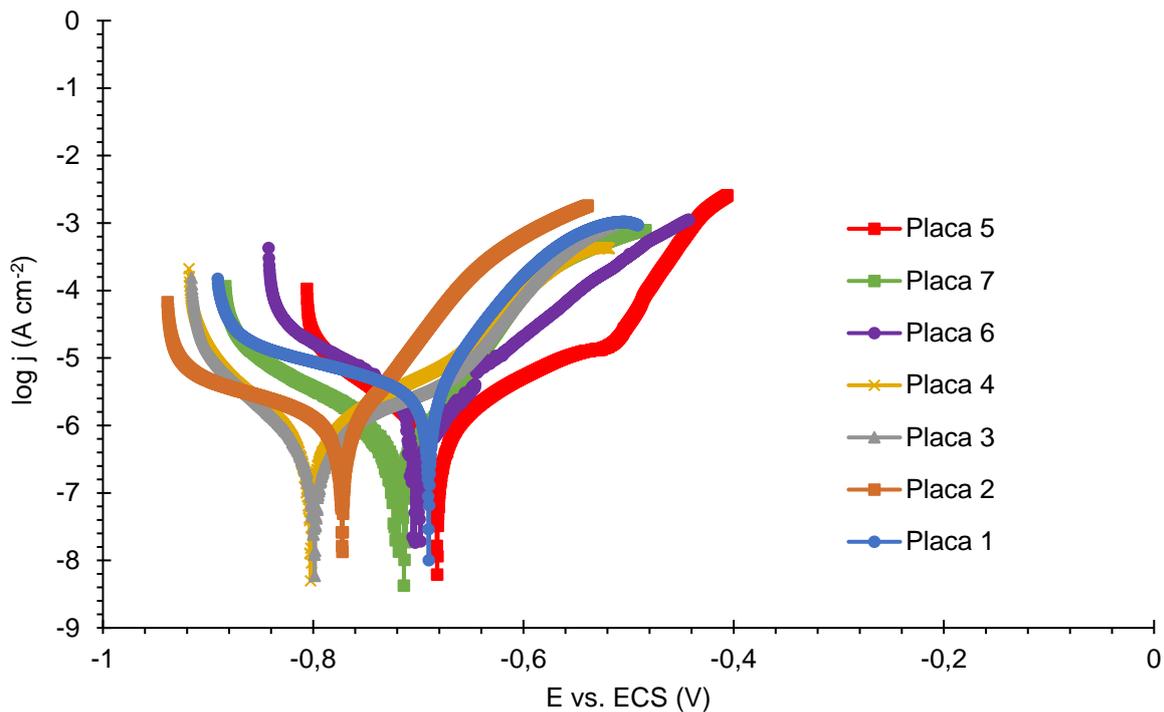
Os demais revestimentos apresentaram valores menores e intermediários de módulo de impedância, bem como de ângulo de fase, algo compatível com o esperado, segundo o aspecto visual apresentado em cada placa. Os valores exatos dessas grandezas de cada revestimento do planejamento podem ser conferidos na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de módulo de impedância em 0,01 Hz e ângulo de fase máximo das placas revestidas de estanho após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v

Placa	$ Z _{0,01 \text{ Hz}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$-\Phi_{\text{máx}} (^\circ)$
1	1830	68
2	4828	69
3	3517	72
4	4105	70
5	6258	70
6	2364	63
7	3470	71

Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 9 – Curva de Polarização das placas revestidas de estanho 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

Há algumas limitações para determinação da densidade de corrente de corrosão pelo uso do método da extrapolação de Tafel, que incluem o processo apresentar uma única reação catódica e sob controle de ativação, os trechos lineares serem de pelo menos uma década no gráfico $\log j$ vs. E , entre outras.

Como a reação catódica é provavelmente a de redução do oxigênio, fato comprovado pela curva catódica, que mostra uma grande região cuja densidade de corrente se mantém constante, comportamento característico de processos sob controle de difusão, o método da extrapolação das retas de Tafel não foi utilizado. Baseado nisso, as curvas de polarização foram tratadas de forma qualitativa.

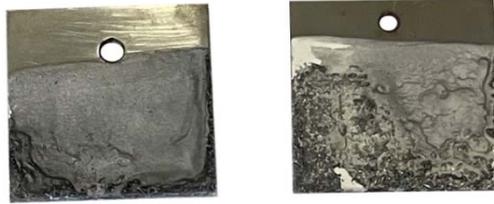
O Gráfico 9 mostra claramente que a curva da placa 5 se desloca para potenciais bem mais anódicos com decréscimo significativo da densidade de corrente anódica com relação às outras curvas de polarização. Este comportamento corrobora os resultados de impedância eletroquímica observados nos Gráficos 6, 7 e 8, onde foi possível verificar um maior valor de módulo de impedância para esta placa 5 na faixa de mais baixa frequência, em 0,01 Hz.

Desse modo, utilizando o *software Action Stat*, compararam-se os dados de módulo de impedância com as condições de tempo de deposição e densidade de corrente aplicada, através do modelo estatístico de Plackett-Burman, obtendo-se que as condições que melhor representaram resistência à corrosão foram as referentes à placa 5, sendo estas: $j=6,25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t=20 \text{ min}$. Tais condições foram as mesmas propostas por Gupta e Srivastava (2018) para a eletrodeposição do estanho e parecem ser as limítrofes, já que, em $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$, o revestimento obtido mostrou-se queimado, algo típico de altas densidades de corrente e, em $j=2 \text{ mA cm}^{-2}$, os depósitos correspondentes apresentaram fragilidade e aparente baixa espessura, sugerindo a insuficiência da densidade de corrente.

5.4 Avaliação dos revestimentos compósitos Sn-OG

Adicionalmente, foram eletrodepositados os revestimentos de Sn-OG, avaliando-se o uso dos aditivos do banho de Sn neste. Os filmes obtidos são mostrados na Figura 13.

Figura 13 – Placas de aço carbono 1020 revestidas com composto Sn-OG eletrodepositado com e sem aditivos



Sem aditivos



Com aditivos

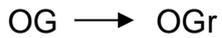
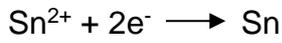
Fonte: elaborado pelo autor.

Em suma, verificou-se que os revestimentos eletrodepositados em banhos com aditivo apresentaram melhores características como aderência e uniformidade. Isso pode ser explicado pelo fato de o gluconato de sódio atuar como agente complexante do estanho, o que pode melhorar a sua dispersão na mistura com óxido de grafeno, de modo a otimizar o contato deste com a superfície da placa de aço carbono. Por outro lado, o acetato de sódio funciona como um tampão, ajudando a estabilizar o pH em 4 para conservar a espécie complexada em maior concentração, mantendo a otimização da deposição (RUDNIK; WLOCH, 2013). A reação de complexação é mostrada abaixo:



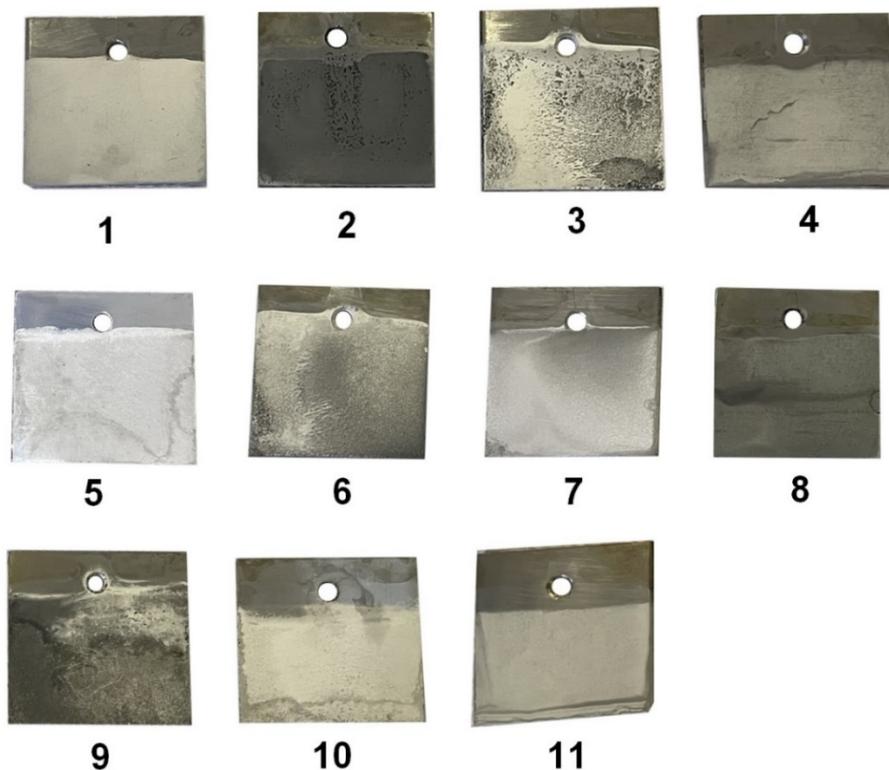
Já, o lauril sulfato de sódio, um surfactante, melhora a molhabilidade da superfície da placa, ajudando a formar um depósito mais uniforme e com menos poros, ainda ajudando na dispersão das partículas do eletrólito, crescimento dos grãos do revestimento e a evitar bolhas de gases como H_2 , que introduzem imperfeições no depósito (LOHSE; GIEBLER, 2012).

Os revestimentos do compósito de estanho com óxido de grafeno foram eletrodepositados de modo similar ao estanho, porém com a concomitante reação de redução do óxido de grafeno (OG) a óxido de grafeno reduzido (OGr):



Os depósitos obtidos no planejamento experimental com fins de produção do compósito Sn-OG são mostrados na Figura 14.

Figura 14 – Placas de aço carbono 1020 revestidas com o compósito Sn-OG eletrodepositado



Fonte: elaborado pelo autor.

Os depósitos, em princípio, mostraram-se com aparência similar aos do estanho, sobretudo na cor. As placas com os revestimentos 1, 5, 7, 10 e 11 apresentaram uma tonalidade mais próxima do branco-prateado, enquanto as placas dos filmes 2, 8, 9 e 6 apresentaram uma cor acizentada mais escura. No que tange à uniformidade e brilho, a placa 1 apresentou o melhor aspecto visual nesse sentido, já as outras apresentaram falhas, como poros e fissuras, em algum grau. As placas 9, 6

e 3 ainda apresentaram heterogeneidades consideráveis e aspecto escamoso nos depósitos. As características indesejáveis apontadas estão relacionadas com possíveis problemas de lixamento, corrosão das placas e, sobretudo, a problemas do banho, devido à presença do óxido de grafeno que, em uma concentração mais alta, pode afetar negativamente o banho.

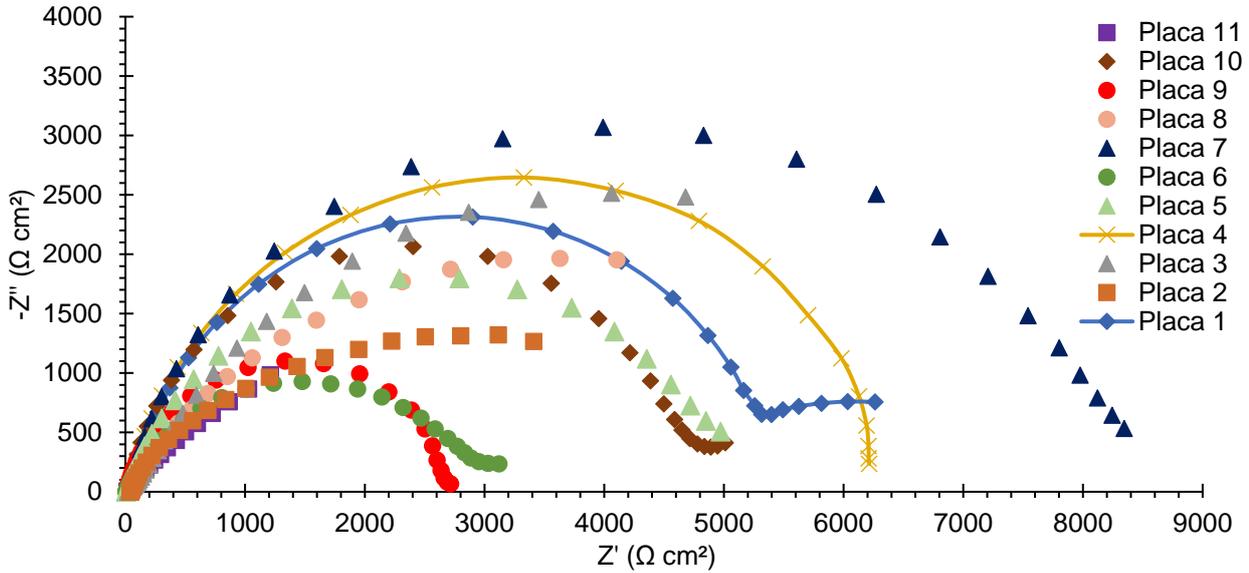
Tais placas também foram submetidas aos ensaios eletroquímicos de polarização e impedância nas mesmas condições dos revestimentos do estanho. Assim, obtiveram-se os respectivos diagramas de impedância e as curvas de polarização de cada um deles, bem como os potenciais de circuito aberto estabilizados expostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Potenciais de circuito aberto (OCP) estabilizados das placas revestidas com Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v

Placa	Potencial de Circuito Aberto (V)
1	-0,6462
2	-0,6800
3	-0,4986
4	-0,7127
5	-0,6911
6	-0,5914
7	-0,5669
8	-0,6665
9	-0,6886
10	-0,6444
11	-0,6111

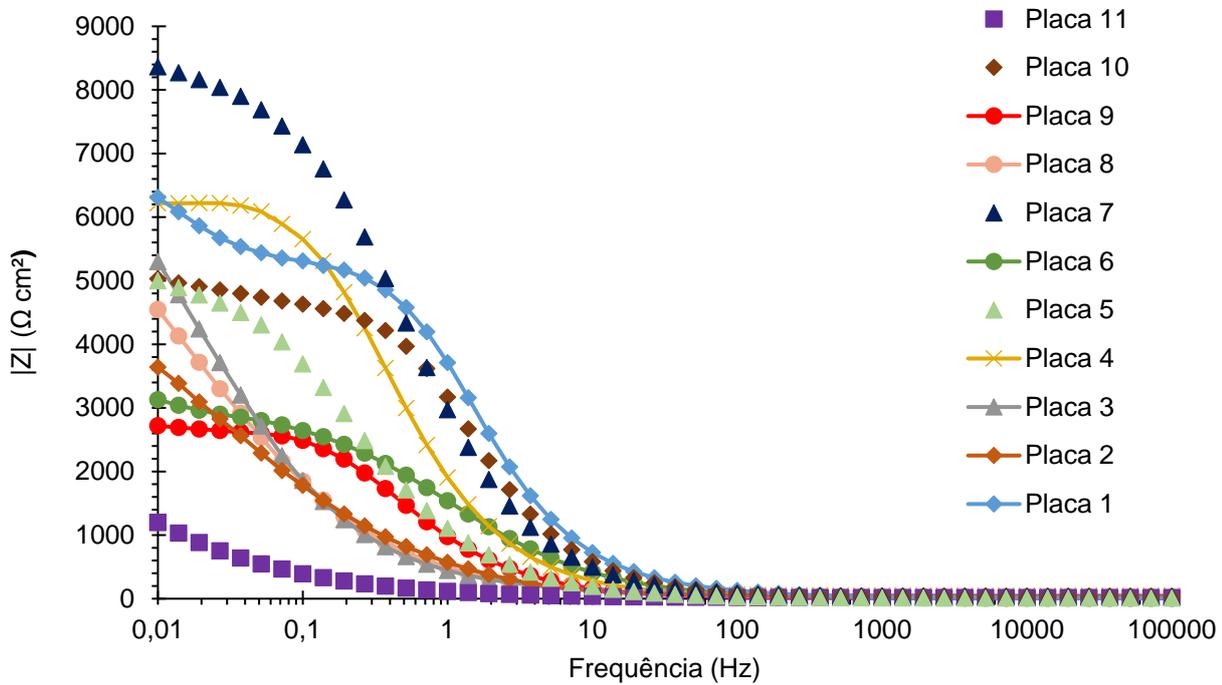
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 10 – Diagrama de Nyquist das placas de aço carbono revestidas com Sn-OG eletrodepositado após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



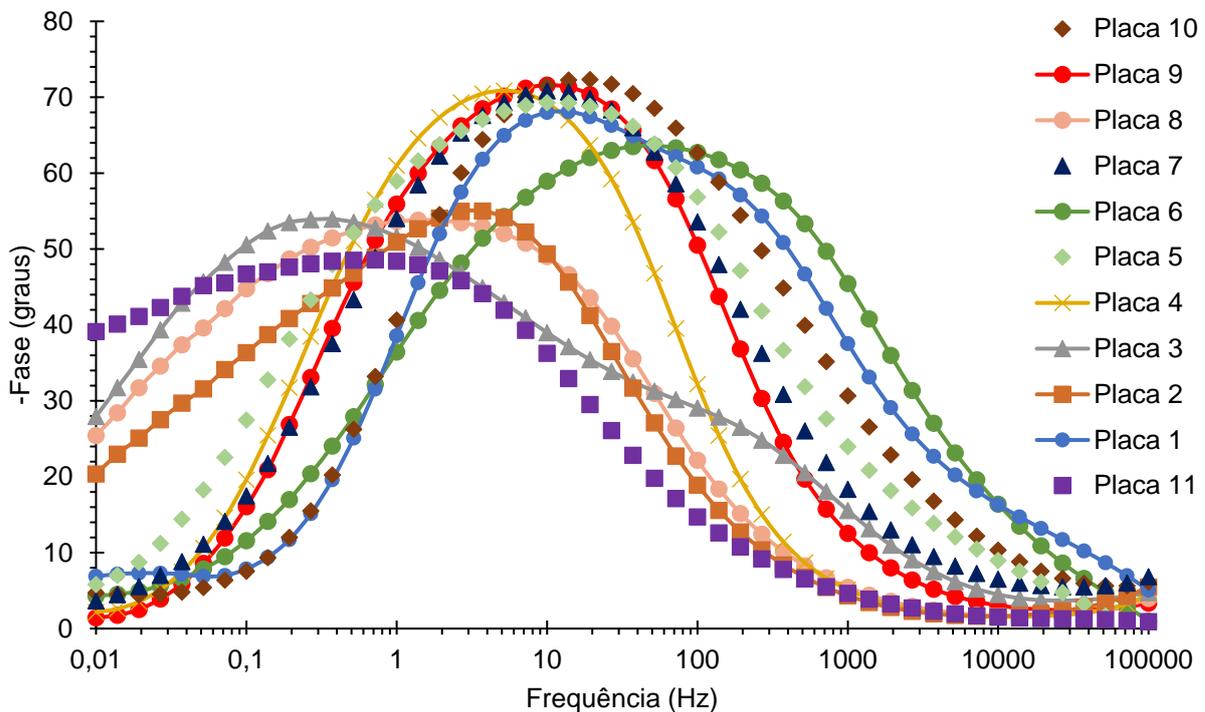
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 11 – Diagrama de Bode com módulo de impedância dos revestimentos de Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 12 – Diagrama de Bode com ângulo de fase dos revestimentos de Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

O Gráfico 10 mostra os Diagramas de Nyquist das placas de aço carbono revestidas com Sn-OG eletrodepositado. Neles, é possível notar que a placa 7 possui o maior arco capacitivo, com o semicírculo apresentando o maior diâmetro em relação aos demais. Tal fato denota que o revestimento dessa placa possui a maior resistência de transferência de carga, sendo apontado como o mais resistente à corrosão em relação aos outros. Ainda se observou a presença de um segundo arco menor na faixa de mais baixas frequências para o revestimento 1, algo que pode ser relacionado à ocorrência de mais de um fenômeno.

Nos Gráficos 11 e 12 é possível ver os Diagramas de Bode das placas de aço carbono revestidas com Sn-OG eletrodepositado. No que se refere ao módulo de impedância, a placa 7 também apresentou o maior valor na posição de menor frequência ($f=0,01$ Hz), reforçando o indicativo de maior resistência à corrosão frente às demais. Outrossim, também apresentou o módulo do ângulo de fase máximo bem próximo de 90° , conforme o esperado para um revestimento próximo de um capacitor ideal. Em relação ao ângulo de fase do revestimento da placa 1, a curva aparenta

possuir dois ângulos de fase máximos muito próximos, reforçando o indício da ocorrência de dois fenômenos acoplados com constantes de tempo muito próximas.

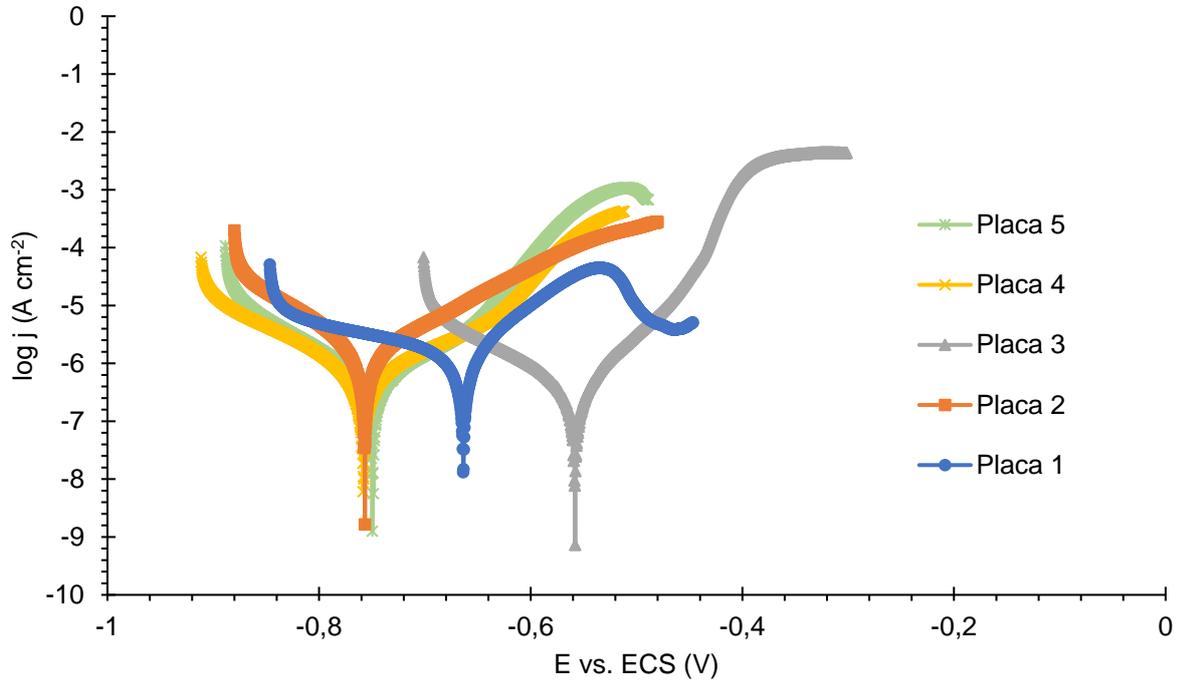
Nesse caso, os dados de impedância não confirmaram o esperado visualmente, já que a placa 1 aparentava maior uniformidade e menos falhas e teve a impedância e a resistência inferiores ao revestimento da placa 7. Por outro lado, o depósito da placa 7 ainda apresentou uma tonalidade branco-prateada e brilho desejáveis. As demais placas apresentaram valores intermediários ou menores dos parâmetros do ensaio de impedância, que podem ser conferidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores de módulo de impedância em 0,01 Hz e ângulo de fase máximo das placas revestidas com Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v

Placa	$Z _{0,01 \text{ Hz}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$-\Phi_{\text{máx}}$ (graus)
1	6309	68
2	3640	55
3	5298	54
4	6219	71
5	4999	69
6	3130	64
7	8363	71
8	4548	54
9	2718	72
10	5029	72
11	1196	48

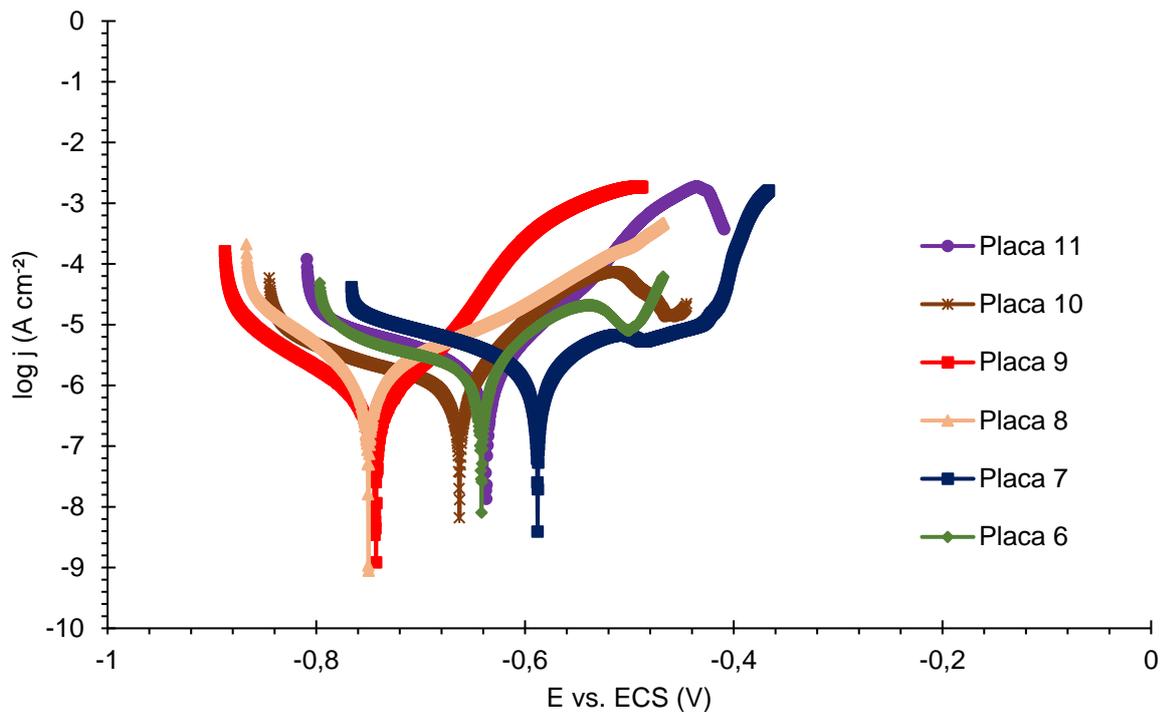
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 13 – Curvas de Polarização das placas 1, 2, 3, 4 e 5 revestidas com Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 14 – Curvas de Polarização das placas 6, 7, 8, 9, 10 e 11 revestidas com Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

Como discutido anteriormente, as curvas catódicas mostram claramente uma grande região com densidade de corrente catódica praticamente constante, o que pode estar relacionado a um processo sob controle de difusão. Portanto, o método da extrapolação das retas de Tafel não foi executado, tornando a análise desses resultados apenas de forma qualitativa.

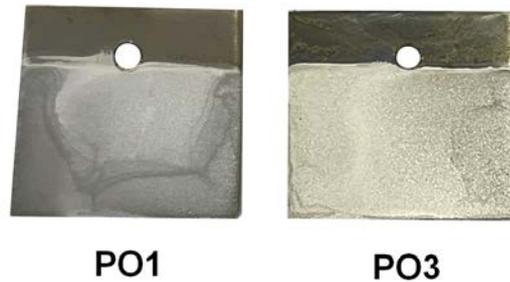
Nas curvas das placas 1 e 7 expostas nos Gráficos 13 e 14, é possível ver um decréscimo de densidade de corrente no ramo anódico das curvas, que provavelmente é devido às condições de eletrodeposição utilizadas nestes dois casos. No entanto, após essa região, a densidade de corrente volta a aumentar na placa 7 e 1, sugerindo provavelmente a quebra do revestimento nesses casos.

Diante disso, utilizando o *software Action Stat*, compararam-se os dados de módulo de impedância com as condições de tempo de deposição e densidade de corrente aplicada, através do modelo estatístico de Plackett-Burmann, obtendo-se que as condições que melhor representaram resistência à corrosão foram as referentes à placa 7, a saber: 0,125 g L⁻¹ de OG, $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t=30 \text{ min}$. A concentração de 0,125 g L⁻¹, a menor do planejamento, pode ser explicada como ideal pelo fato do óxido de grafeno em grandes concentrações estar relacionado com a corrosão galvânica (GUPTA; SRIVASTAVA, 2018). Além disso, nesse caso, a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} e o tempo de 30 minutos, os maiores do planejamento, indicaram propiciar a formação de um revestimento mais espesso e consolidado, amplificando o efeito de barreira.

5.5 Validação dos desempenhos dos revestimentos de Sn e Sn-OG

Nesse contexto, repetiu-se a deposição na condição ótima para produção do revestimento Sn-OG, em duplicata, e foram feitos novos ensaios eletroquímicos de impedância e polarização para validação, haja vista, que, ao contrário do estanho, essa condição só havia sido feita uma vez no planejamento experimental. As duplicatas são mostradas na Figura 15.

Figura 15 – Placas de aço carbono 1020 revestidas com composto Sn-OG eletrodepositado na condição de $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t=30 \text{ min}$



Fonte: elaborado pelo autor.

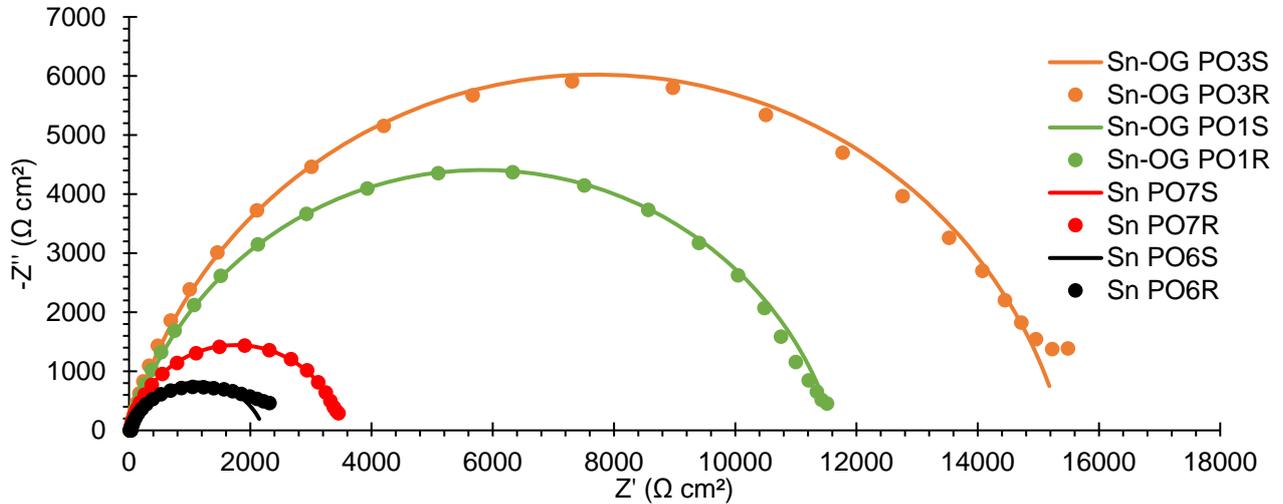
As placas das replicatas do ponto ótimo do composto apresentaram tonalidade branco-prateada, conforme o esperado, e relativa uniformidade, sobretudo na placa PO3, ainda que algumas fissuras e heterogeneidades tenham sido observadas.

Tabela 13 – Potenciais de circuito aberto (OCP) estabilizados das duplicatas do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v

Placa	Potencial de Circuito Aberto (V)
Sn PO6	-0,6422
Sn PO7	-0,6841
Sn-OG PO1	-0,5572
Sn-OG PO3	-0,5692

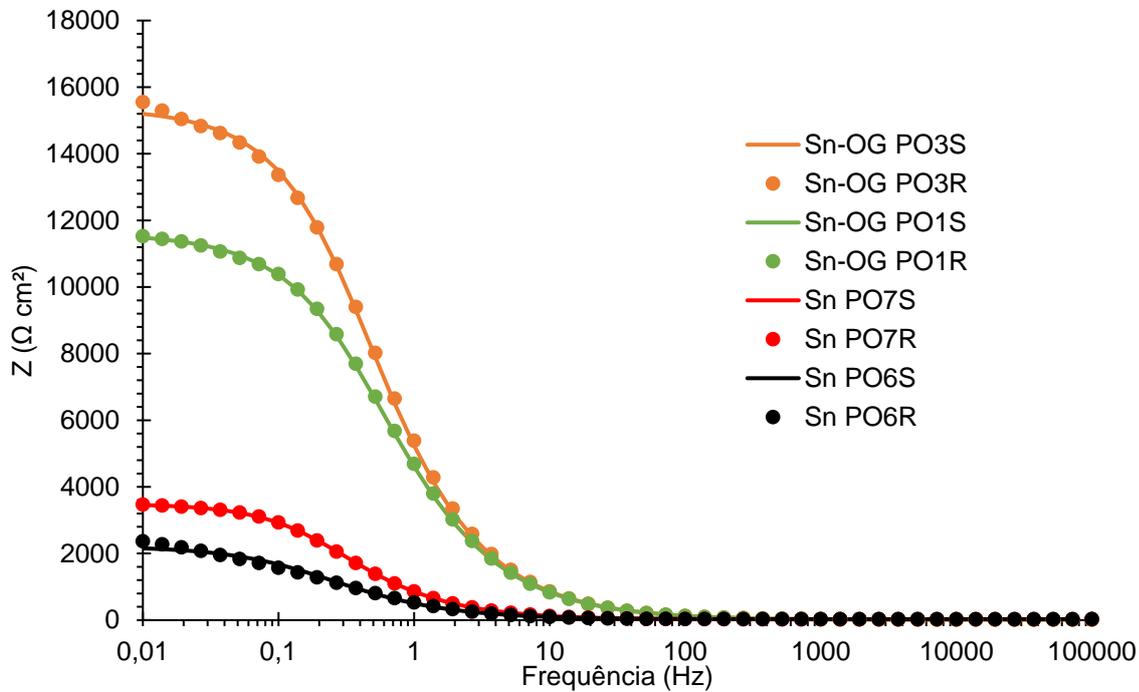
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 15 – Diagrama de Nyquist com pontos experimentais e traçado simulado das duplicatas dos revestimentos de Sn e Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



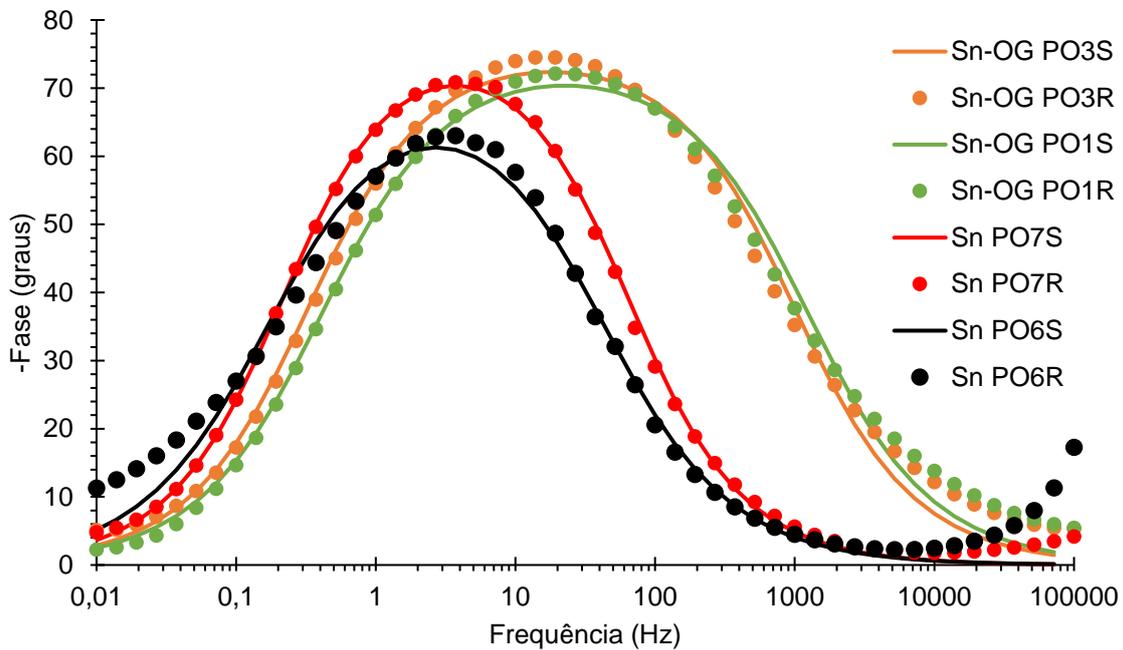
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 16 – Diagrama de Bode (módulo de impedância) com pontos experimentais e traçado simulado das duplicatas dos revestimentos de Sn e Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 17 – Diagrama de Bode (ângulo de fase) com pontos experimentais e traçado simulado das duplicatas dos revestimentos de Sn e Sn-OG eletrodepositados após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

Nos Diagramas de Nyquist (Gráfico 15) e Bode (Gráfico 16 e 17) obtidos para as duplicatas dos pontos da condição ótima do estanho (Sn PO6 e SnPO7) e do compósito (Sn-OG PO1 e Sn-OG PO3), utilizando o *software NOVA 2.1.5*, calcularam-se os parâmetros de resistência de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica, atribuindo-se o circuito equivalente da Figura 16. Com isso, nos gráficos, foram registradas as curvas ajustadas simuladas pelo software (Sn-OG PO3S, Sn-OG PO1S, Sn PO6S e SnPO7S), de acordo com o modelo de circuito equivalente, e os pontos experimentais para comparação. Desse modo, observou-se visualmente que as curvas referentes ao circuito escolhido ficaram bem ajustadas aos pontos experimentais, sugerindo que o circuito parece ter sido adequado para representar o sistema eletroquímico.

Os valores dos elementos de circuito equivalentes e seus erros associados foram calculados pelo *software* e podem ser conferidos nas Tabela 14 e 15, respectivamente.

Tabela 14 – Parâmetros eletroquímicos dos elementos de circuito equivalente das duplicatas do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v

Revestimento	R_{ct} (Ω cm²)	C_{dl} (μF cm⁻²)	N	R_s (Ω)	χ^2
Sn-OG PO1	11619	38,92	0,826	23,08	0,1577
Sn-OG PO3	15388	34,85	0,846	23,18	0,1856
Sn PO6	2200	420,4	0,809	33,82	0,2004
Sn PO7	3481	217,5	0,882	32,27	0,02521

Fonte: elaborado pelo autor.

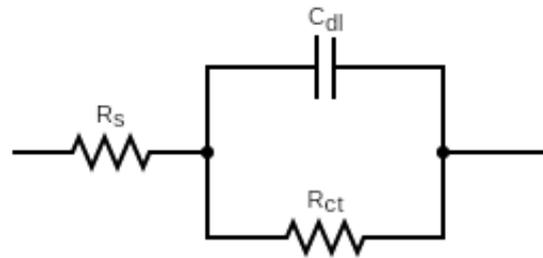
Tabela 15 – Erros estimados dos parâmetros eletroquímicos dos elementos de circuito equivalente das duplicatas do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v

Revestimento	Erro Estimado (%)		
	R_{ct}	C_{dl}	R_s
Sn-OG PO1	1,93	2,72	1,83
Sn-OG PO3	2,14	2,82	1,90
Sn PO6	2,71	3,10	1,52
Sn PO7	0,851	1,06	0,537

Fonte: elaborado pelo autor.

Onde R_{ct} é a resistência de transferência de carga, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica, R_s é a resistência da solução e χ^2 e N são parâmetros estatísticos do modelo de circuitos equivalentes. O valor de N está associado com a idealidade do comportamento capacitivo do revestimento e o valor de χ^2 está relacionado com o erro do circuito equivalente escolhido para o revestimento (GUPTA; SRIVASTAVA, 2018). Quanto mais próximo de 0 o valor de χ^2 , mais exato é o circuito escolhido para os pontos ajustados (METROHM, 2019).

Figura 16 – Circuito equivalente atribuído às duplicatas do ponto ótimo do Sn e Sn-OG



Fonte: elaborado pelo autor.

Para descrever o sistema, modelou-se o circuito expresso na Figura 16, típico de um revestimento, em que os elementos dimensionados na Tabela 14 são apontados.

O Diagrama de Nyquist do Gráfico 15 apresentou um arco capacitivo maior para os revestimentos da condição ótima das duplicatas do Sn-OG em relação às duplicatas do Sn, indicando uma maior resistência à corrosão do compósito em detrimento do metal nesse caso. Tal fato pôde ser confirmado pelos valores de resistência de transferência de carga da Tabela 14, obtidos pelo modelo de circuito equivalente, que indicaram valores quase cinco vezes maiores para os filmes com nanocompósito. Isso foi verificado em relação à capacitância da dupla camada elétrica, a qual teve valores menores para o material com óxido de grafeno em relação ao estanho puro, algo que evidencia uma menor probabilidade de corrosão, visto que haverá menos carga sendo acumulada na superfície do revestimento, diminuindo a chance de reações de corrosão (GUPTA; SRIVASTAVA, 2018). Além disso, o parâmetro χ^2 variou de 10^{-1} até a ordem de 10^{-2} , valores relativamente próximos de 0, enquanto os erros estimados das resistências e capacitâncias mostraram-se inferiores a 4%, segundo o *software*. Isso sugere que circuito equivalente representou satisfatoriamente os pontos experimentais dos diagramas.

Adicionalmente, foi verificado um desvio padrão relativo aceitável entre os valores do módulo de impedância de cada duplicata (Tabela 16), tendo em vista as dificuldades de reprodutibilidade dos revestimentos, indicando relativa precisão entre os resultados.

Como o esperado, as duplicatas do compósito Sn-OG apresentaram um maior arco capacitivo no Diagrama de Nyquist (Gráfico 15), bem como um maior módulo de impedância em 0,01 Hz e módulo do ângulo de fase mais próximo de 90° no Diagrama

de Bode (Gráfico 16 e 17), corroborando os dados do modelo de circuito equivalente que indicaram maior resistência à corrosão por parte desse material.

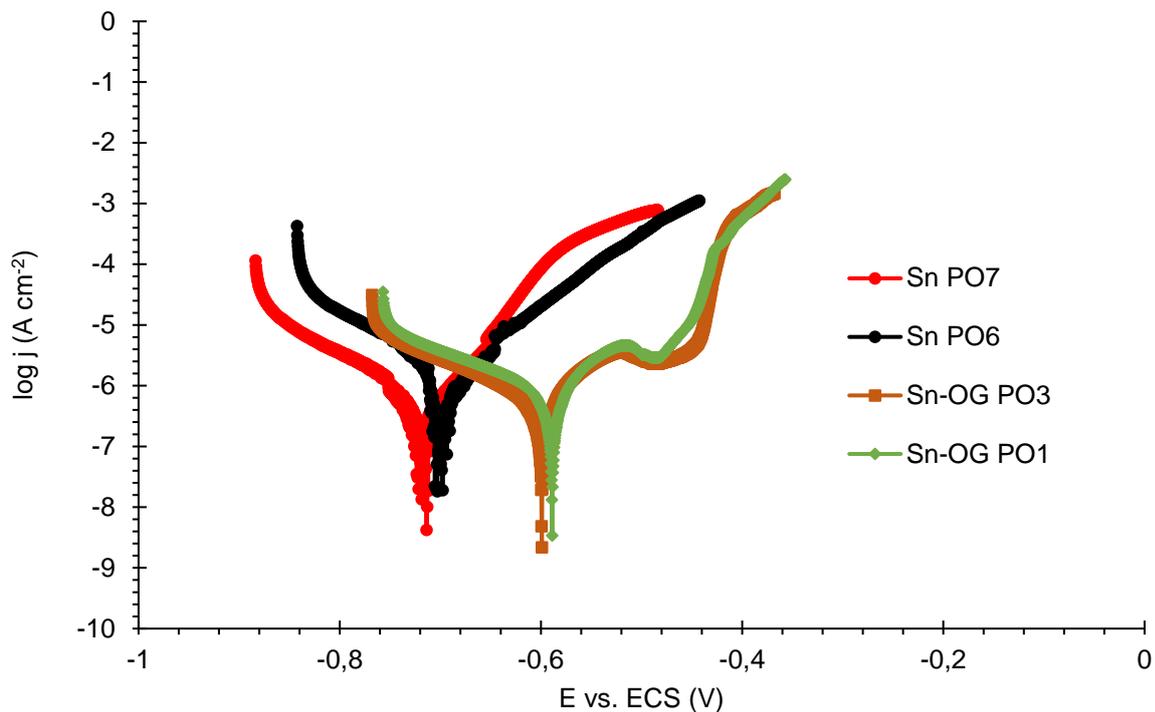
Tabela 16 – Valores de módulo de impedância, ângulo de fase máximo e desvio padrão relativo das duplicatas das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v

Revestimento	$Z _{0,01 \text{ Hz}} (\Omega \text{ cm}^2)$	Desvio Padrão Relativo (%)	$-\Phi_{\text{máx}}$ (graus)
Sn-OG PO1	11525		72
Sn-OG PO3	15552	21	74
Sn PO6	2364		63
Sn PO7	3470	27	71

Fonte: elaborado pelo autor.

No que tange às Curvas de Polarização, os revestimentos apresentaram perfis semelhantes aos outros, mas apenas os revestimentos Sn-OG PO1 e Sn-OG PO3 apresentaram diminuição significativa da densidade de corrente anódica, reforçando a hipótese da melhoria da propriedade de barreira com a presença do óxido de grafeno. Isso é corroborado pelas densidades de corrente anódica menores dos compósitos em relação ao depósito metálico, bem como pelo deslocamento do potencial de corrosão para regiões mais positivas, conforme é mostrado no Gráfico 18.

Gráfico 18 – Curvas de Polarização das duplicatas do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v



Fonte: elaborado pelo autor.

Desse modo, as duplicatas dos revestimentos compósitos Sn-OG apresentaram resultados que indicam uma maior resistência à corrosão, na condição ótima encontrada, frente às duplicatas dos revestimentos de Sn, na sua respectiva condição ótima. Isso pode ser explicado pelo fato de o óxido de grafeno introduzir melhoras na textura, morfologia em os grãos do depósito formado que melhoram a sua capacidade de barreira frente ao revestimento metálico comum. Assim, os resultados médios para o revestimento de Sn e Sn-OG na condição ótima calculados a partir dos valores de Sn-OG PO1, Sn-OG PO3, SnPO6 e SnPO7 podem ser conferidos na Tabela 17 para os dados de impedância.

Tabela 17 – Parâmetros eletroquímicos médios de impedância e do modelo de circuitos equivalentes do ponto ótimo das placas revestidas com Sn e Sn-OG após 24 horas de contato com solução corrosiva de NaCl 3,5% m/v

Revestimento na condição ótima	R_{ct} (Ω cm²)	C_{dl} (μF cm⁻²)	 Z _{0,01 Hz} (Ω cm²)	-Φ_{máx} (graus)
Sn	2841	319,0	2917	67
Sn-OG	13504	36,88	13538	73

Fonte: elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

A caracterização por DRX do óxido de grafeno sintetizado confirmou a presença dos picos característicos associados a essa substância na solução sintetizada. O resultado foi confirmado pelo espectro de FTIR-ATR, que indicou os perfis próprios das vibrações das ligações oxigenadas presentes no material em questão.

As condições de eletrodeposição do compósito estanho-óxido de grafeno e do estanho metálico foram otimizadas em relação aos parâmetros de densidade de corrente, concentração de OG e tempo de deposição, com o revestimento compósito da placa 7 destacando-se como ponto ótimo com a concentração de $0,125 \text{ g L}^{-1}$ de OG, densidade de corrente imposta de 10 mA cm^{-2} e tempo de deposição de 30 minutos.

Os revestimentos com Sn-OG eletrodepositados sobre peças de aço carbono apresentaram visualmente melhores aspectos físicos no que tange à uniformidade, espessura, brilho e cor branco-prateada em detrimento dos revestimentos de estanho metálico puro.

Os ensaios eletroquímicos de impedância e polarização revelaram, de um modo geral, maior performance anticorrosiva dos depósitos com OG em baixa concentração frente aos metálicos quando expostos em meio de NaCl 3,5% por 24 horas, indicando melhoria na propriedade morfológica e impermeabilizante do material.

As duplicatas das condições ótimas do revestimento metálico e do revestimento compósito apresentaram os valores médios de resistência de transferência de carga de $2841 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ para o primeiro e $13504 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ para o segundo, conforme o modelo de circuitos equivalentes, com erros estimados inferiores a 4%, ratificando a maior resistência anticorrosiva deste último.

Desse modo, houve a corroboração dos resultados encontrados na literatura acerca dos benefícios anticorrosivos do compósito Sn-OG, reforçando este material como um material promissor e uma alternativa viável ao metal puro para a confecção de materiais resistentes à corrosão pela indústria.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Algumas perspectivas podem ser elencadas a partir deste trabalho, estas são:

- Avaliar e otimizar outros parâmetros envolvidos na eletrodeposição como agitação mecânica, distância entre os eletrodos e concentração do sulfato de estanho;
- Realizar eletrodeposições usando anodo solúvel de Sn;
- Analisar o processo de difusão, nucleação e formação do depósito com outras técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica;
- Avaliar o desempenho anticorrosivo de revestimentos eletrodepositados a partir de banhos básicos e não aquosos de Sn com OG ou OGr, usando diferentes aditivos;
- Introduzir formas alternativas de pré-tratamento para as placas de aço carbono e avaliar os seus efeitos no que tange à aparência do revestimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIN, Qura Tul *et al.* The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 10, p. 901–911, 2019.

AHMAD, Aftab *et al.* Graphene oxide selenium nanorod composite as a stable electrode material for energy storage devices. **Applied Nanoscience**, v. 10, n. 4, p. 1243–1255, 2020.

AISI 1020 Carbon Steel (UNS G10200). **Azo Materials**, 18 jun. 2013. Disponível em: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9145>. Acesso em: 12 nov. 2022.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: Wiley, 2001.

BERRADJA, Abdenacer. Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates, *in*: SINGH, Ambrish (Org.). **Corrosion Inhibitors**, [s.l.]: IntechOpen, 2019.

BONIN, Pierre *et al.* Impedance analysis of the barrier effect of coil-coated materials: Water uptake and glass transition variations. **Progress in Organic Coatings**, v. 153, p. 106163, 2021.

BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**, Oxford ; New York: Oxford University Press, 1993.

CHEN, Ji *et al.* High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. **Carbon**, v. 81, p. 826–834, 2015.

COLLINS, Tony. 5 Different Types of Corrosion Prevention Methods, 2016. Disponível em: <https://eoncoat.com/corrosion-prevention-methods/>. Acesso em: 12 dez. 2022.

DUAN, Zhe. Application of graphene in metal corrosion protection. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 493, n. 1, p. 012020, 2019.

DWIVEDI, Deepak; LEPKOVÁ, Kateřina; BECKER, Thomas. Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. **RSC Advances**, v. 7, n. 8, p. 4580–4610, 2017.

EIGLER, Siegfried; HIRSCH, Andreas. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 30, p. 7720–7738, 2014.

FAYOMI, O S I; AKANDE, I G; SODE, A A. A Review on the Efficacy of Electroplating in Deteriorating Environments. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1378, n. 4, p. 042084, 2019.

FAYOMI, Ojo Sunday Isaac; AKANDE, Godwin; ODIGIE, S. Economic Impact of Corrosion in Oil Sectors and Prevention: An Overview. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1378, p. 022037, 2019.

FUMAGALLI, Monica. The corrosion of the Morandi Bridge: the story of a predictable collapse?. **International Paint&Coating Magazine**, Itália, 30 nov. 2021.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**, 6ª ed, Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos Editora, 2011.

GOMIDE, Raphael. Perícia culpa Vasco; estádio é interditado: Polícia aponta corrosão no alambrado de São Januário e diz que Vasco pode ser responsabilizado criminalmente. **Folha de São Paulo**, Rio de Janeiro, 1 jan. 2001.

GUPTA, Abhay; SRIVASTAVA, Chandan. Optimum amount of graphene oxide for enhanced corrosion resistance by tin-graphene oxide composite coatings. **Thin Solid Films**, v. 661, p. 98–107, 2018.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. 8ª ed. LTC Editora, 2012.

HE, Dongning *et al.* Mechanism of a green graphene oxide reduction with reusable potassium carbonate. **RSC Advances**, v. 5, n. 16, p. 11966–11972, 2015.

HUANG, NM *et al.* Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 3443–3448, 2011.

INABA, Yuta *et al.* Microbially Influenced Corrosion of Stainless Steel by Acidithiobacillus ferrooxidans Supplemented with Pyrite: Importance of Thiosulfate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 85, n. 21, p. e01381-19, 2019.

INDIA loses 5-7% of GDP due to corrosion: International Zinc Association. **The Economic Times**, India, 9 jun. 2021.

INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION. Report on Global Tin Resources & Reserves, 2020. Disponível em: <https://www.internationaltin.org/reports/2020-report-on-global-tin-resources-reserves/>. Acesso em: 14 nov. 2022.

KANANI, Nasser, **Electroplating: basic principles, processes and practice**, Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2006.

KOCH, Gerhardus; VARNEY, Jeff; THOMPSON, Neil *et al.* International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. **NACE International**, 2016.

KULLYAKOOL, Saifon *et al.* Highly Exfoliated Graphene Oxide with Enhanced Carbonyl Content and Facile Amine Functionalization for Biomedical Applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 7, p. 7260–7269, 2020.

LEE, SUNGGYU. **Encyclopedia of Chemical Processing**. Missouri, Columbia, 2006, v. 2.

LACHIZE, Françoise. **Les différents types d'électrodes**. MP*1 lycée Saint-Louis, [21-?]. Disponível em: <https://flachize.e-monsite.com/medias/files/les-differents-types-d-electrodes.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2022.

LI, Zhixian *et al.* Preparation and Properties of Pulsed Composite Coatings of Supercritical Graphene Quantum Dots. **Coatings**, v. 12, n. 10, p. 1458, 2022.

LIU, Xiu *et al.* Taking full advantage of KMnO₄ in simplified Hummers method: A green and one pot process for the fabrication of alpha MnO₂ nanorods on graphene oxide. **Chemical Engineering Science**, v. 192, p. 414–421, 2018.

LOHSE, André; GIEBLER, Eckart. Precise Monitoring of Surfactants in Electroplating Processes. **IST International Surface Technology**, v. 5, n. 3, p. 42–43, 2012.

LOVEDAY, David; PETERSON, Pete; RODGERS, Bob. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. **JCT CoatingsTech**, 2004.

LYON, Stuart; BINGHAM, R.; MILLS, D.J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, 2016.

MACHADO, Ariadne Pimentel. **Estudo avaliativo sobre a corrosividade de solos amazônicos por meio de análises geotécnicas, químicas e microbiológicas**. 2019. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.

MAZUMDER, Mohammad A. Jafar. Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation. **Global Journal of Engineering Sciences**, v. 5, n. 4, p. 1–5, 2020.

METROHM. **EIS Data fitting – How to obtain good starting values of equivalent circuit elements**, 2019.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Faraday constant**, 2018. Disponível em: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?f>. Acesso em: 27 dez. 2022.

NEBIOLO, Bill. The History of Electroplating and a Historical Review of the Evolution of NASF. **Finishing and Coating**, 30 mar. 2021. Disponível em: <https://finishingandcoating.com/index.php/plating/600-the-history-of-electroplating-and-a-historical-review-of-the-evolution-of-nasf>. Acesso em: 27 dez. 2022.

O'KEEFE, J. Stewart *et al.* Balcony collapse at the university of virginia graduation: what hath jefferson wrought?, **The Journal of Emergency Medicine**, v. 17, n. 2, p. 293–297, 1999.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.

PETROVIC, Zoran. Catastrophes caused by corrosion. **Vojnotehnicki glasnik**, v. 64, n. 4, p. 1048–1064, 2016.

ROGERS, Adam. About carbon steel and its uses: As UK metal stockists we're carbon steel suppliers as well as brass sheet suppliers and sellers of a huge range of aluminium products. So what, exactly, is carbon steel, and what is it used for? Here's our guide **METALEX**, 2016. Disponível em: <https://www.metalex.co.uk/carbon-steel-uses/>. Acesso em: 11 nov. 2022.

REKHA, M. Y.; SRIVASTAVA, Chandan. Microstructure and corrosion properties of zinc-graphene oxide composite coatings. **Corrosion Science**, v. 152, p. 234–248, 2019.

RUDNIK, Ewa; WŁOCH, Grzegorz. Studies on the electrodeposition of tin from acidic chloride–gluconate solutions. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 839–849, 2013.

SALAZAR, J. *et al.* Characterization of adsorbed water in MIL-53(Al) by FTIR spectroscopy and ab-initio calculations. **The Journal of chemical physics**, v. 142, p. 124702, 2015.

SIBURIAN, R. *et al.* New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 182–187, 2018.

SINGH, Bimal P. *et al.* Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 475–481, 2013.

SONG, Guang-Ling; FENG, Zhenliang. Modification, Degradation and Evaluation of a Few Organic Coatings for Some Marine Applications. **Corrosion and Materials Degradation**, v. 1, n. 3, p. 408–442, 2020.

SØRENSEN, P. A. *et al.* Anticorrosive coatings: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 6, n. 2, p. 135–176, 2009.

VELEVA, L. Protective Coatings and Inorganic Anti-Corrosive Pigments" (Chapter 28),, *in*: , [s.l.: s.n.], 2012, p. 282–299.

VERMA, Chandrabhan; ALFANTAZI, Akram; QURAIISHI, M. A. Quantum dots as ecofriendly and aqueous phase substitutes of carbon family for traditional corrosion inhibitors: A perspective. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 117648, 2021.

WALSH, F.C.; LOW, C.T.J. A review of developments in the electrodeposition of tin. **Surface and Coatings Technology**, v. 288, p. 79–94, 2016.

WANG, Shangshang *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, n. 1, p. 41, 2021.

WITHARAMAGE, Chathuranga S. *et al.* Corrosion-resistant metallic coatings for aluminum alloys by cold spray. **Corrosion Science**, v. 209, p. 110720, 2022.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas Em Corrosão**. 1ª ed. EDUSP Editora, 2013.

XU, Yeye; XIAO, Bo; YAN, Jiao. Optimization Process of Hummers with Large Diameter Graphite. **Proceedings of the 2015 International Symposium on Energy Science and Chemical Engineering**, Guangzhou City, China: Atlantis Press, 2015.

YASIN, Ghulam *et al.* Exploring the Nickel-Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 7, p. 1701166, 2018.

ZAABA, N.I. et al. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. **Procedia Engineering**, v. 184, p. 469–477, 2017.

ZHOU, Xinyu *et al.* Electrochemical Deposition and Nucleation/Growth Mechanism of Ni–Co–Y₂O₃ Multiple Coating. **Materials**, v. 11, n. 7, p. 1124, 2018.