

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR
Programa de Pós-Graduação em Química
Associação UEL – UEPG - UNICENTRO

**CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS DE Nb₂O₅ NA AUSÊNCIA OU
PRESENÇA DE NANOTUBO DE CARBONO E/OU CARBETO DE
SILÍCIO NA SUPERFÍCIE DA LIGA DE ALUMÍNIO AA 3003**

Martha Tussolini

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção de Grau de Doutor em Química, no curso de Pós-Graduação em Química, Doutorado Associado UEL/UEPG/UNICENTRO.

Orientador: Dr. Paulo Rogério Pinto
Rodrigues

Guarapuava-PR
2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR
Programa de Pós-Graduação em Química
Associação UEL – UEPG - UNICENTRO

**CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS DE Nb₂O₅ NA AUSÊNCIA OU
PRESENÇA DE NANOTUBO DE CARBONO E/OU CARBETO DE
SILÍCIO NA SUPERFÍCIE DA LIGA DE ALUMÍNIO AA 3003**

Martha Tussolini

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção de Grau de Doutor em Química, no curso de Pós-Graduação em Química, Doutorado Associado UEL/UEPG/UNICENTRO.

Orientador: Dr. Paulo Rogério Pinto
Rodrigues

Guarapuava-PR

2015

*“Apesar de tudo eu ainda creio na bondade humana”
Anne Frank*

*Dedico esse trabalho ao meu marido João Hugo,
aos meus pais e a minha querida irmã Loyse,
sem vocês seria impossível mais esta conquista.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me capacitado em mais essa etapa!

Ao meu orientador Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues, pela orientação e pela grande amizade.

A UNICENTRO pela oportunidade de desenvolvimento desse trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida nos primeiros anos do trabalho.

Ao Instituto Federal de Mato Grosso pela concessão do afastamento.

Aos meus colegas do GPEL, Larissa, Bianca, Guilherme, André, Paulo, Marilei pelas discussões científica e descontração.

Ao Guilherme pelos ensaios de MEV.

Ao LabMAat pelas análises de Raio X e TGA.

Ao André pela ajuda nos planejamentos fatoriais.

Ao Thiago pela colaboração nos ensaios de polarização.

Ao João Hugo pela construção do abrasômetro de roda de borracha.

Aos colegas Maicon, Everson e Fernando pelas valiosas contribuições nesse trabalho.

A Aline pelos inúmeros favores e conversas valiosas.

As amigas Ellen e Carine pela força em nosso tempo de UFFS.

Aos amigos de Barra do Garças pelas trocas de aulas quando precisei.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, meu muito Obrigada!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 FOSFATIZAÇÃO	3
2.2 TRATAMENTOS A BASE DE CROMO	4
2.3 TRATAMENTOS A BASE DE NÍQUEL	6
2.4 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE USANDO PROCESSO SOL GEL	7
2.4.1 <i>Método Pechini para geração de filmes</i>	12
2.5 FILME A BASE DE NIÓBIO.....	14
2.6 CARBETO DE SILÍCIO (SiC).....	16
2.7 NANOTUBO DE CARBONO (NTC)	16
3. OBJETIVOS	18
3.1 OBJETIVO GERAL	18
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO	19
4.2 PREPARAÇÃO DA RESINA CONTENDO NIÓBIO	19
4.3 COMPARAÇÃO DE REVESTIMENTOS.....	21
4.3.1 <i>Tratamento de superfície a base de Cr (VI)</i>	21
4.3.2 <i>Tratamento de superfície térmico (T.T)</i>	21
4.3.3 <i>Revestimento sem Nb₂O₅</i>	21
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAIS	21
4.5 ADIÇÃO DE SiC E NTC.....	25
4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	26
4.7 RAIO X.....	28
4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	28
4.9 TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	28
4.10 DETERMINAÇÃO DA MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO SEMI-QUANTITATIVA DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE NIÓBIO.	29
4.11 FLUORESCÊNCIA DE RAIO X.....	29
4.12 TESTE DE ABRASÃO	29
4.13 TESTE DE DEFORMAÇÃO	29
4.14 TESTE DA FITA FILAMENTOSA	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO METÁLICO	31
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO	32
5.2.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva</i>	32
5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS REVESTIMENTOS	33
5.3.1 <i>Seleção do eletrólito</i>	33
5.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA OS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL I - 2 ³ COM PONTO CENTRAL E FACE CENTRAL.	41
5.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA OS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO	

EXPERIMENTAL II – 2 ² COM FACE CENTRADA E PONTO CENTRAL.	51
5.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL III - 2 ³ COM PONTO CENTRAL E FACE CENTRADA ...	58
5.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL IV- 2 ³ COM FACE CENTRADA E PONTO CENTRAL COM REPETIÇÃO.	64
5.8 COMPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	79
5.9 TESTE DE AUTO CURA.....	86
5.10 ADIÇÃO DE SIC NA RESINA PRECURSORA DO FILME DE Nb ₂ O ₅	91
5.11 ADIÇÃO DE NTC NA RESINA PRECURSORA DO FILME DE Nb ₂ O ₅	98
5.12 ADIÇÃO DE SIC E NTC NA RESINA PRECURSORA DO FILME DE Nb ₂ O ₅	103
5.13 TESTE DA FITA FILAMENTOSA	108
6. CONCLUSÕES	109
7. Sugestões para trabalhos futuros	110
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i>	Fórmulas estruturais dos alcóxidos de silício (Nassar <i>et al.</i> , 2002).....	10
<i>Figura 2.</i>	Mecanismo da catálise ácida (Nassar <i>et al.</i> , 2002).....	11
<i>Figura 3.</i>	Mecanismo da catálise básica (Nassar <i>et al.</i> , 2002).....	11
<i>Figura 4.</i>	Representação das reações envolvidas no método Pechini (FERRI, 2007)	13
<i>Figura 5.</i>	Fluxograma do preparo da resina a base de óxido de nióbio.....	19
<i>Figura 6.</i>	Fluxograma do preparo do revestimento de óxido de nióbio.....	20
<i>Figura 7.</i>	Cela eletroquímica utilizada nos ensaios de auto cura.	27
<i>Figura 8.</i>	Imagem gerada por MEV da superfície da liga de alumínio 3003, com aumento de 133x.....	31
<i>Figura 9.</i>	Imagem gerada por MEV. Aumento de 500 vezes. Liga de alumínio 3003 sem (A) e com revestimento de óxido de nióbio (B).....	32
<i>Figura 10.</i>	Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão da liga de alumínio 3003 em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4, sem e com revestido de óxido de nióbio.	34
<i>Figura 11.</i>	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódica em meio de sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4, para a Liga da Al 3003 sem e com revestido de óxido de nióbio.	35
<i>Figura 12.</i>	Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão da liga de alumínio 3003 em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4, com 800 mg L ⁻¹ de NaCl, sem e com revestido de óxido de nióbio.....	36
<i>Figura 13.</i>	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódica em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl, para a Liga da Al 3003 na presença e com ausência de revestimento de óxido de nióbio.....	38
<i>Figura 14.</i>	Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão para a liga de alumínio 3003 em 800 mg L ⁻¹ de NaCl, na presença e com ausência do revestimento de óxido de nióbio.....	39
<i>Figura 15.</i>	Curvas de polarização potenciodinâmicas anódica em 800 mg L ⁻¹ de NaCl, para a Liga da Al 3003 na presença e ausência do revestimento de óxido de nióbio.	40
<i>Figura 16.</i>	Curvas de polarização potenciodinâmica anódica das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental I, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.	42
<i>Figura 17.</i>	Superfície de resposta para a sobretensões dos revestimentos de óxido de nióbio em função de imersão e tempo de espera, para as velocidades de (A) 6 cm/min, (B) 12 cm/min e (C) 18 cm/min	46
<i>Figura 18.</i>	Imagens obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 com revestimento de óxido de nióbio depositado nas condições do ensaio 8 (A) e ensaio 14 (B), com aumentos de 100x (26-1) e 500x (26-2).....	47

<i>Figura 19.</i> Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 17-(A), (A) região amarela indicando presença de Nb, (B) região vermelha indicando presença de Al.48	
<i>Figura 20.</i> Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 17 -2(B), (A) região clara indicando presença de Nb, (B) região clara indicando presença de Al.49	
<i>Figura 21.</i> Imagem obtida por MEV da região transversal do depósito de óxido de nióbio variando o tempo após a emersão, (A) sem, (B) 5 minutos, (C) 10 minutos e (D) substrato metálico.50	
<i>Figura 22.</i> Curvas de PP das amostras de liga de Al 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental II, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.53	
<i>Figura 23.</i> Superfície de resposta para a η dos revestimentos de óxido de nióbio em função de A (Imersão) e B (Espera), com velocidade de imersão 12 cm.min ⁻¹ ...55	
<i>Figura 24.</i> Curva de TGA do complexo amoniacal de nióbio em pó.56	
<i>Figura 25.</i> Curva de TGA/DTG razões molares (n/n) entre AC/EG de 1:4, e entre o AC e o CANb 10:1,5.....57	
<i>Figura 26.</i> Curva de TG razões molares (n/n) entre ácido cítrico/etilenoglicol de 1:4, e entre o ácido e o complexo amoniacal de nióbio 10: (1,5; 1,0; 0,5).58	
<i>Figura 27.</i> Curvas de PP das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, nas condições do planejamento experimental IV, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.60	
<i>Figura 28.</i> Superfície de resposta para a sobretensões dos revestimentos de óxido de nióbio em função do tempo em 100° C e tempo de calcinação em 450° C, para as concentrações de (A) 0,5; (B) 1,0 e (C) 1,5.....63	
<i>Figura 29.</i> Curvas de PP das amostras de liga de Al 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental IV, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.65	
<i>Figura 30.</i> Superfície de resposta para a sobretensões dos revestimentos de óxido de nióbio em função do tempo em 100° C e tempo de calcinação em 450° C, para as concentrações de (A) 0,5; (B) 1,0 e (C) 1,5.....68	
<i>Figura 31.</i> Imagens obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 sem (A) e com tratamento térmico a 100°C por 60 minutos e a 450°C por 10 (B), 20 (C) e 30 (D) minutos, com aumento de 3000x.70	
<i>Figura 32.</i> Raio-X da liga de alumínio 3003 sem (A) e com tratamento térmico de 60 minutos em 100°C e (B) 10, (C) 20 e (D) 30 minutos em 450°C.....71	
<i>Figura 33.</i> Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão da liga de alumínio 3003, com diferentes tratamentos térmicos de 450°C, 10, 20 e 30 minutos, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.....73	
<i>Figura 34.</i> Curvas de PP das amostras de liga de alumínio 3003 com diferentes tratamentos térmicos em 450°C, 10, 20 e 30 minutos, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.....73	
<i>Figura 35.</i> Imagens obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 revestida com óxido de nióbio com tratamento térmico a 100°C por 60 minutos e a 450°C por 10 (A), 20 (B) e 30 (C) minutos, com aumento de 100x.....75	

<i>Figura 36.</i> Difratomogramas de Raio-X, do quartzo revestida com óxido de nióbio com tratamento térmico a 100°C por 60 minutos e a 450°C por 10 (A), 20 (B) e 30 (C) minutos.	76
<i>Figura 37.</i> Difrátograma de XPS para a superfície do óxido de nióbio depositado com 60 min a 100°C, 20 minutos a 450°C e a [Nb] 1, sob liga de alumínio 3003.	78
<i>Figura 38.</i> Difrátograma de XPS para a superfície do óxido de nióbio depositado com 60 min a 100°C, 20 minutos a 450°C e a [Nb] 1, sobre liga de alumínio 3003. .	79
<i>Figura 39.</i> Imagens obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 com revestimento de Cr ⁺⁶ (A) e pentóxido de nióbio (B), com aumentos de 500x.	80
<i>Figura 40.</i> Mapeamento eletrônico por EDS a partir Figura 5.33 (A), (A) região vermelha indicando presença de Al, (B) região verde indicando presença do Cr.	82
<i>Figura 41.</i> Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 5.33 (B), (A) região vermelha indicando presença de Al, (B) região amarela indicando presença do Nb. ...	83
<i>Figura 42.</i> Curvas de PP das amostras de liga de alumínio 3003 sem e com T.T, na presença e ausência dos revestimentos Nb ₂ O ₅ , resina sem complexo amoniacal de nióbio e Cr ⁺⁶ em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.....	85
<i>Figura 43.</i> Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003, em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4, com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.....	86
<i>Figura 44.</i> Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003 com revestimento de Cr ⁺⁶ , em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4, com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.	87
<i>Figura 45.</i> Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003 com revestimento de Cr ⁺⁶ riscado, em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4, com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.....	88
<i>Figura 46.</i> Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003 com revestimento de óxido de nióbio em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4, com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.....	89
<i>Figura 47.</i> Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003 com revestimento de óxido de nióbio riscado, em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4, com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.	90
<i>Figura 48.</i> Curvas de polarização potenciodinâmica anódica das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com pentóxido de nióbio, sem e com SiC, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.	92
<i>Figura 49.</i> Curvas de polarização potenciodinâmica anódica das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com pentóxido de nióbio, sem e com NTC, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.	99
<i>Figura 50.</i> Curvas de polarização potenciodinâmica anódica das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com pentóxido de nióbio, com 0,1 g NTC e diferentes proporções de SiC, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.	104
<i>Figura 51.</i> Teste da fita filamentosa, para a liga de alumínio 3003 revestida com: (A) Nb ₂ O ₅ +0,1g de NTC (B) Nb ₂ O ₅ +5,75 g de SiC (C) Nb ₂ O ₅ +0,1g de NTC+5,75 g de SiC (D) Nb ₂ O ₅	108

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1.</i> Planejamento experimental I, delineamento fatorial 2^3 com face centrada e ponto central, para o efeito do tempo imerso (imersão), velocidade de imersão e emersão (velocidade) e tempo de espera depois de emergido (espera).	22
<i>Tabela 2.</i> Planejamento experimental II, delineamento fatorial 2^2 com face centrada e ponto central, para o efeito do tempo de imerso (imersão) e tempo de espera depois de emergido (espera), onde a velocidade foi fixada em 12 cm min^{-1}	23
<i>Tabela 3.</i> Planejamento experimental III, delineamento fatorial 2^3 com face centrada e ponto central, para o efeito do tempo nos tratamentos térmicos 100 e 450°C e a razão n/n de Nb na resina.	24
<i>Tabela 4.</i> Planejamento experimental IV, delineamento fatorial 2^3 com face centrada e ponto central em triplicata, para o efeito do tempo nos tratamentos térmicos 100 e 450°C e a razão n/n de Nb na resina.	25
<i>Tabela 5.</i> Proporção de SiC e NTC na resina, razões molares (n/n) entre AC/EG de 1:4, entre o AC/CANb 10:1, AC/SiC 10:X (n/g) e AC/NTC 10:X (n/g).	26
<i>Tabela 6.</i> Composição percentual da liga de alumínio 3003, obtidas via fluorescência de raio X.	31
<i>Tabela 7.</i> Composição percentual em massa da liga de Alumínio 3003 sem e com revestimento de NbxOy , analisada via EDS.	33
<i>Tabela 8.</i> Potencial de corrosão em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, para a Liga de Al 3003 sem e com revestimento de óxido nióbio.	34
<i>Tabela 9.</i> Potencial de corrosão em de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl para a Liga de Al 3003 sem e com revestimento de óxido de nióbio. ...	36
<i>Tabela 10.</i> Potencial de corrosão em 800 mg L^{-1} de NaCl para a Liga de Al 3003 sem e com revestimento de óxido de nióbio.	39
<i>Tabela 11.</i> Potenciais de corrosão das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental I, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mol L^{-1} de NaCl.	41
<i>Tabela 12.</i> Resposta do planejamento experimental I - 2^3	43
<i>Tabela 13.</i> Análise dos efeitos principais para as η (V) dos filmes de óxido de nióbio depositados a partir do planejamento experimental I.	44
<i>Tabela 14.</i> Espessura dos filmes de oxido de nióbio com diferentes tempos após a emersão.	51
<i>Tabela 15.</i> Potenciais de corrosão das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental II, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.	52
<i>Tabela 16.</i> Resposta do planejamento fatorial II.	54
<i>Tabela 17.</i> Análise dos efeitos principais para as (η) (V) dos filmes de óxido de nióbio depositados a partir do planejamento experimental II.	54
<i>Tabela 18.</i> Potenciais de corrosão das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas	

com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental III, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.....	59
<i>Tabela 19.</i> Resposta do planejamento experimental III.	61
<i>Tabela 20.</i> Análise dos efeitos principais para as (η) (V) dos filmes de óxido de nióbio depositados a partir do planejamento experimental III.	61
<i>Tabela 21.</i> Potenciais de corrosão das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental IV, em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl.....	64
<i>Tabela 22.</i> Resposta do planejamento fatorial IV.....	66
<i>Tabela 23.</i> Análise dos efeitos principais para as (η) (V) dos filmes de óxido de nióbio depositados a partir do planejamento experimental IV.	66
<i>Tabela 24.</i> Potencial de corrosão em sulfato de sódio 0,5 molL ⁻¹ em pH 4, com 800 mg L ⁻¹ , para a Liga de Al 3003 com e sem tratamentos: pentóxido de nióbio, T. T., resina sem nióbio e Cr ⁺⁶	84
<i>Tabela 25.</i> Potencial de corrosão em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl, para a Liga de Al 3003 com revestimento de pentóxido de nióbio, com diferentes proporções de SiC.	91
<i>Tabela 26.</i> Micrografias obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 e liga de alumínio 3003 com T.T, sem e com Nb ₂ O ₅ , na presença e ausência de SiC, sem e com deformação, aumento de 133x.....	94
<i>Tabela 27.</i> Valores do diâmetro da deformação do substrato, substrato com T.T, revestimento de Nb ₂ O ₅ com SiC.	96
<i>Tabela 28.</i> Valores do desgaste por abrasão das amostras: Al 3003, Al 3003 com T.T, Al 3003 com revestimento de Nb ₂ O ₅ e Al 3003 com revestimento de Nb ₂ O ₅ com adição de SiC em diferentes proporções.	97
<i>Tabela 29.</i> Potencial de corrosão em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4 com 800 mg L ⁻¹ de NaCl, para a Liga de Al 3003 com revestimento de pentóxido de nióbio, com diferentes proporções de NTC.....	98
<i>Tabela 30.</i> Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio 3003 e liga de alumínio 3003 com T.T, sem e com Nb ₂ O ₅ , na presença e ausência de NTC, sem e com deformação, aumento de 133x.....	100
<i>Tabela 31.</i> Valores do diâmetro da deformação do substrato, substrato com T.T, revestimento de Nb ₂ O ₅ com NTC.....	102
<i>Tabela 32.</i> Valores do desgaste por abrasão das amostras: Al 3003, Al 3003 com T.T, Al 3003 com revestimento de Nb ₂ O ₅ e Al 3003 com revestimento de Nb ₂ O ₅ com adição de NTC em diferentes proporções.....	103
<i>Tabela 33.</i> Potencial de corrosão em sulfato de sódio 0,5 mol L ⁻¹ em pH 4 com 800 mg L ⁻¹ , para a Liga de Al 3003 com revestimento de pentóxido de nióbio, com NTC + SiC.	103
<i>Tabela 34.</i> Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio 3003 e liga de alumínio 3003 com T.T, sem e com Nb ₂ O ₅ , na presença e ausência de NTC+SiC, sem e com deformação, aumento de 133x.....	105
<i>Tabela 35.</i> Valores do diâmetro da deformação do substrato, substrato com T.T,	

revestimento de Nb_2O_5 com NTC + SiC..... 107

Tabela 36. Valores do desgaste por abrasão das amostras: Al 3003, Al 3003 com T.T, Al 3003 com revestimento de Nb_2O_5 e Al 3003 com revestimento de Nb_2O_5 com adição de NTC+SiC em diferentes proporções. 107

Lista de siglas e abreviaturas

SiC – Carbeto de silício

EG – Etilenoglicol

AC – Ácido cítrico

CANb – Complexo amoniacal de nióbio

T.T – Tratamento térmico

ECA – Potencial de circuito aberto

PP – Polarização potenciodinâmica anódica

E_{corr} – Pontencial de corrosão

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

TG – Termogravimetria

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

(η) – Sobretensão

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

NTC – Nanotubo de carbono

TS – Tratamento de superfície

RESUMO

Martha Tussolini. CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS DE Nb₂O₅ NA AUSÊNCIA OU PRESENÇA DE NANOTUBO DE CARBONO E/OU CARBETO DE SILÍCIO NA SUPERFÍCIE DA LIGA DE ALUMÍNIO AA 3003. Tese de doutoramento. UNICENTRO, Guarapuava – PR, 2015.

É de notório saber o amplo uso de metais nos setores produtivos industriais, alguns deles requerendo além das características específicas deste material, melhorias quanto a resistências a corrosão, ou mecânicas, tais como dureza, fricção, etc. Um dos processos de aumento da resistência a corrosão e de dureza do material metálico, é o de cromação, entretanto os problemas de saúde acarretados pelo seu uso, pois o cromo é carcinogênico, tem causado restrições a utilização deste processo. Pesquisas são desenvolvidas para se encontrar processos que levem a substituição da cromação, entre eles o NIKASIL®, processo a base de níquel e carbeto de silício (SiC), que também devido aos problemas alergênicos causados pelo níquel, tem sido minimizado a sua aplicação industrial. Este trabalho teve como objetivo principal estudar e desenvolver um processo de revestimento metálico a base de Nb₂O₅, nanotubos de carbono (NTC) e carbeto de silício (SiC), para liga de alumínio AA 3003 com a finalidade de substituição aos tratamentos à base de Cr⁺⁶. Neste estudo foram empregadas técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas, tais como: planejamento experimental, polarização potenciodinâmica anódica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), difração de raios X, termogravimetria, fluorescência de raios X, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, microscopia eletrônica de varredura, abrasão e deformação. Os resultados experimentais mostraram que o revestimento mais eficiente a base Nb₂O₅ obtido pelo método Pechini, foi nas condições de: 5 minutos de imersão e emersão na resina polimérica, a velocidade de 12 cm min⁻¹, com tratamento térmico inicial de 60 minutos em 100°C, seguido de 20 minutos a 450°C. A razão molar do sol gel foi de 1:4 (de ácido cítrico / etilenoglicol), e do ácido e complexo amoniacal de nióbio de 10:1 (n/n). Determinou-se que a morfologia do filme formado é homogênea e composta por Nb₂O₅ e matéria orgânica. Uma melhor resistência à corrosão foi obtida com o revestimento de Nb₂O₅ proposto, quando comparado com o tratamento de superfície de Cr⁺⁶, sugerindo uma possível substituição deste revestimento. A

adição de NTC e SiC ao processo de obtenção do filme de Nb_2O_5 , promove a minimização da resistência à corrosão do revestimento, contudo aumenta a dureza e a resistência ao desgaste abrasivo do mesmo. Medidas de EIE mostraram que o filme gerado de Nb_2O_5 não apresenta a mesma auto cura dos filmes a base de Cr^{+6} , entretanto, observou-se que para o substrato revestido com Nb_2O_5 para tempos de até 96 horas de imersão no eletrólito de teste, os valores de resistência registrados foram na ordem de 10^5 ohm cm^2 , valores superiores aos do revestimento de Cr^{+6} , e que até 96 horas de imersão para o revestimento de Nb_2O_5 riscado os valores de impedância foram superiores aos do revestimento de Cr^{+6} .

Palavras-Chave: tratamento de superfície, sol gel, revestimento, corrosão, filme.

ABSTRACT

Martha Tussolini. CHARACTERIZATION OF Nb₂O₅ LAYERS IN THE ABSENCE OR PRESENCE OF CARBON NANOTUBES AND / OR SILICON CARBIDES IN ALUMINUM ALLOY AA 3003 SURFACE. PhD thesis. UNICENTRO, Guarapuava - PR, 2015.

It is a public knowledge the widespread use of metals in industrial production sectors, some of them addition requiring to the specific characteristics of these material improvements as resistance to corrosion or mechanical, such as hardness, friction, etc. A process for increasing the corrosion resistance and toughness of the metal material, is the chroming, however health problems entailed by their use, because chromium is a carcinogen, has caused the use of this process constraints. Searches are developed to meet the processes that take place in chroming, including NIKASIL®, a process based on nickel and silicon carbide (SiC), also due to problems caused by allergens nickel, has been minimized their industrial application . This work aimed to study and develop a process of metal coating the basis of Nb₂O₅, carbon nanotubes (NTC) and silicon carbide (SiC), AA 3003 aluminum alloy for replacing the Cr-based treatments 6. This study employed electrochemical techniques and not electrochemical such as: experimental design, anodic potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray diffraction, thermogravimetry, X-ray fluorescence, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy , abrasion and deformation. The experimental results showed that the most effective coating based Nb₂O₅ obtained by the Pechini method, the conditions were: 5 minutes of immersion and emersion into the polymer resin, a speed of 12 cm min⁻¹, with an initial heat treatment by 60 minute at 100 ° C followed by 20 minutes at 450 ° C. The sol gel molar ratio was 1:4 (citric acid / ethylene glycol) and acid and niobium ammonium complex of 10:1 (n/n). The morphology of the film formed is homogeneous and comprises organic matter and Nb₂O₅. Better corrosion resistance is obtained with the proposed Nb₂O₅ coating, compared to surface treatment Cr⁺⁶, suggesting a possible replacement of coating. The addition of SiC NTC and the process of obtaining the Nb₂O₅ film promotes minimizing the corrosion resistance of the coating, however, increases the hardness and abrasive wear resistance thereof. EIS measurements showed that the film generated Nb₂O₅ have not the same self-healing of the base film of Cr⁺⁶, however, it was observed that for the coated substrate Nb₂O₅ times until to 96 hours of immersion in the test electrolyte, the strength values were recorded in the order of 10⁵ ohms cm² higher than those of Cr⁺⁶ coating, and immersion until to 96 hours for coating scratched Nb₂O₅ impedance values were higher than those of Cr⁺⁶ coating.

Keywords: surface treatment, sol gel, coating, corrosion film.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, não conseguimos imaginar nosso cotidiano sem a presença dos metais. Isso, porque esses materiais apresentam propriedades bastante interessantes, como resistência mecânica, ductibilidade, condutividade térmica e elétrica, o que possibilitam as mais diversas aplicações, como na indústria automotiva (CAVALCANTE *et al.*, 2010), aeronáutica (DA COSTA *et al.*, 2001), alimentícia (GARCEZ *et al.*, 2010), construção civil (FERRAZ, 2003), entre outras (SANTOS *et al.*, 2011).

O alumínio e suas ligas se destacam por sua versatilidade, pois são considerados metais leves, devido a sua baixa densidade. Por serem amplamente utilizados, é importante apresentarem uma boa resistência à corrosão. Pois este material em contato com meios agressivos e contendo o íon cloreto sofrem processos corrosivos (VIOMAR *et al.*, 2012). Neste sentido, é fundamental a proteção do substrato metálico.

Existem inúmeros métodos que tendem a retardar os processos de corrosão, como a utilização de inibidores tanto inorgânicos como orgânicos (TUSSOLINI *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 1996). Pode-se citar como tratamento de superfície muito utilizado pela indústria a fosfatização com posterior pintura, niquelação e a cromação. O grande problema destes revestimentos é a utilização de elementos tóxicos. Neste sentido, há a crescente necessidade do desenvolvimento de novos tratamentos de superfície, que sejam resistentes a corrosão e não apresentem danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Este trabalho utiliza como substrato metálico a liga de alumínio 3003, onde o elemento de liga utilizado é o Mn, que é um metal abundante e barato, comparado com o cromo utilizado em outras ligas. A liga 3003 é aplicada tanto em tubos de trocadores de calor, antenas, radiadores, entre outros.

O tratamento de superfície proposto neste trabalho é à base de óxido de nióbio. A utilização do nióbio é justificada pelo fato do Brasil ser o maior produtor deste elemento, sendo assim, é importante se desenvolver novas aplicações para esse material.

O estudo terá o intuito de substituir o revestimento de Cr^{+6} , utilizado industrialmente e que tem sido banido de vários países por ser carcinogênico, pelo filme de óxido de nióbio, com semelhante resistência a corrosão.

Para melhorar as propriedades de desgaste por abrasão e dureza do revestimento, o filme de óxido de nióbio terá a adição de nanotubo de carbono e carbeto de silício, pois essas propriedades também são importantes para o revestimento.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Os metais apresentam propriedades bastante versáteis como, resistência mecânica, ductilidade, alto ponto de fusão, condutividade térmica. Estas características possibilitam inúmeras aplicações desses materiais, que vão desde utensílios domésticos à indústria automobilística. Devemos ressaltar ainda, que os metais quando expostos em atmosferas agressivas tendem a sofrer processos corrosivos, o que danifica as peças e as colocam em risco. Por essa razão, utilizam-se revestimentos que tendem a retardar a oxidação, aumentando a vida útil dos objetos. A seguir são citados alguns desses revestimentos.

2.1 Fosfatização

A fosfatização corresponde a um método de proteção de metais onde a solução fosfatizante é aplicada por aspersão ou imersão. De maneira geral, consistem na precipitação de um metal bivalente e íons fosfatos (PO_4^{3-}) em uma superfície metálica (Oliveira, 2008).

A fosfatização é um processo de cristalização. A velocidade de formação dos cristais de fosfato depende do número de núcleos formados e da velocidade de crescimento desses núcleos. A formação dos cristais é influenciada por vários fatores, como: composição do metal base, preparação da superfície, composição do banho de fosfato e controle e execução do processo (BANCZEK, 2008).

Estão disponíveis no mercado diferentes fosfatos como: de ferro (LOPES *et al.*, 2010), zinco (SPAGNOL *et al.*, 2008), tricatiônico (LIMA *et al.*, 2010), entre outros. Adicionam-se a eles aceleradores como nitratos, nitritos, cloratos, cada um com a finalidade de se obter propriedades específicas para o revestimento (BANCZEK *et al.*, 2008).

Banczek *et al.*, (2008) (2009), estudaram a adição dos aditivos oxalato de nióbio de amônio e benzotriazol no banho de fosfato de zinco. Obtiveram na presença desses aditivos um revestimento mais espesso, com menor porosidade e maior resistência à corrosão para o aço carbono. Concluíram ainda, que o oxalato de nióbio pode substituir o passivador a base de CrO_3 dos processos de

fosfatização.

Spagnol *et al.*, (2007) adicionaram moléculas orgânicas na fase de ativação da superfície no processo de fosfatização a base de ferro, determinaram que a presença dos aditivos contribuíram para uma maior resistência a corrosão do revestimento para o substrato de aço carbono 1008.

O revestimento obtido através da fosfatização não apresenta uma ação anticorrosiva muito significativa isoladamente, para isso, é necessária a pintura da superfície, o que aumenta significativamente a proteção do revestimento (OLIVEIRA, 2008).

2.2 Tratamentos a base de cromo

Dentre os revestimentos para aumentar a resistência à corrosão de metais, um dos mais efetivos é a cromatização, ele é bastante difundido pela sua alta eficiência e pelo baixo custo. Sendo um dos tratamentos mais eficientes para corrosão localizada em alumínio (TOMACHUK *et al.*, 2012).

A corrosão localizada se dá pelo ataque de pequenas regiões sobre a superfície metálica, onde geralmente o restante da área permanece inalterada. Uma forma extrema de corrosão localizada é o pite, que são cavidades produzidas pelos processos corrosivos, comuns em meios contendo o íon cloreto (RAMANATHAN *et al.*, 1988). A corrosão por pite consiste em um sitio ativo que possui duas regiões anódica e catódica em contato elétrico contínuo, na presença de um eletrólito (SANTOS *et al.*, 2011).

O alumínio em contato com o ar atmosférico forma uma camada passiva de óxido protetor, este filme oferece uma maior resistência à corrosão para o metal (ALVES, 2012). Contudo, em meios contendo o íon cloreto o alumínio se torna suscetível à corrosão por pites, onde ocorre a dissolução do filme de óxido de alumínio e a formação de cloreto de alumínio, solúvel (ROLDEN *et al.*, 2012; PEREIRA, 2010). Por isso, a cromatização se torna uma opção de proteção contra a corrosão para o alumínio exposto a meios agressivos.

Na cromatização, uma solução contendo íons cromato é colocada em contato

com a superfície metálica, sendo formada uma camada de oxi/hidróxido de cromo (III) com propriedades anticorrosivas altamente favoráveis, contendo também cromo (VI), na forma de um óxido misto, nesta camada (SANTOS, 2011).

Quando a superfície metálica tratada com revestimento de conversão à base de cromatos sofre um processo de corrosão localizada ou é riscada, o Cr^{+6} presente no filme, migra para a área exposta da superfície do metal, interage com o metal ou com o óxido da superfície, e é reduzido para a forma de monocamada de Cr^{+3} , reparando a proteção anticorrosiva da região, esta característica é chamada de auto-cura (FRANKEL *et al.*, 2001).

O revestimento contendo Cr^{+6} é eficiente para inibir a corrosão e de baixo custo, como citado anteriormente. Apesar disso, o uso de cromatos e compostos contendo cromo tem sido limitado desde 1982, devido seu efeito carcinogênico. A Agência de proteção Ambiental (EPA) vem regulamentando a emissão e o uso dos cromatos através de vários atos como: Lei da água limpa, Compensação e lei da responsabilidade (CRCLA) e Controle de substâncias Tóxicas Act (TSCA) (EPA Federal Register, 1995). Infelizmente, as mesmas propriedades que fazem o Cr^{+6} um inibidor de corrosão eficiente, também o torna ambientalmente perigoso. Evidências mostram que o Cr^{+6} se reduz a Cr^{+5} e causa danos ao DNA humano (XIANGLIN *et al.*, 1994). A exposição aos cromatos ocorre principalmente por inalação, ingestão e contato com a pele, os problemas causados por eles vão desde lesões na pele, alergia até cânceres (GENTIL, 1996). Por essa razão, têm sido realizados vários estudos na tentativa de se obter revestimento com características semelhantes às do cromo, mas com a eliminação deste elemento.

Tomachuk *et al.*, (2012) prepararam um revestimento a base de cério sobre o aço eletro galvanizado. Realizaram ensaios de impedância eletroquímica, potencial de circuito aberto e névoa salina, verificaram que a camada de cério apresentou a mesma proteção que o revestimento de cromo hexavalente. Foi observado o efeito de auto cura para o filme de cério, isso é devido aos diferentes estados de oxidação III e IV do elemento.

Outro elemento que possui características semelhantes às descritas anteriormente, é o nióbio, por isso, iremos apresentar algumas propriedades dele a

diante.

2.3 Tratamentos a base de níquel

O processo de revestimento a base de níquel é bastante utilizado, em aplicações decorativas, para melhorar a resistência à corrosão e ao atrito (RAMANATHAN, 1988)

A niquelagem consiste na passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos que são mergulhados numa solução aquosa condutora de sais de níquel. O fluxo de corrente contínua faz com que um dos eletrodos (ânodo) se dissolva, enquanto o outro eletrodo (cátodo) torna-se coberto de níquel. O níquel em solução está na forma de Ni^{+2} e é depositado na forma de Ni^0 na superfície do cátodo (CASAGRANDE, 2009).

Entre os banhos à base de níquel, o mais difundido é o banho Watts, a composição básica dele é: sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico (FOLQUENIN, 2010). Os banhos mais modernos contêm aditivos: niveladores, que tendem a atenuar a rugosidade do revestimento; abrillantadores cuja função é dar brilho ao depósito; agentes tensoativos, que diminuem a tensão superficial na interface cátodo/banho para evitar a formação de poros; refinadores, que diminuem o tamanho dos grãos depositados e endurecedores que aumentam a dureza do filme (LISBOA *et al.*, 2009).

As matérias primas empregadas neste processo resultam em resíduos perigosos, tornando essa atividade de alto impacto ambiental, uma vez que o metal utilizado apresenta forte tendência de bioacumulação, somando-se aos solventes e ácidos utilizados nas etapas de desengraxe e decapagem (CASAGRANDE, 2009).

Além disso, o níquel apresenta um efeito alergênico em contato com a pele, sendo seu uso restrito na Europa (SANTOS, 2011). Thyssen *et al.*, (2008), verificaram que pessoas que usaram brincos cobertos com níquel apresentaram dermatites.

2.4 Tratamento de superfície usando processo sol gel

O método sol gel consiste em uma rota de síntese de materiais onde ocorra uma transição do sistema sol, esta sendo uma dispersão de partículas coloidais, para um sistema gel (ALFAYA *et al.*, 2002).

O processo sol gel é conhecido há mais de um século. Há relato de 1845 (EBELMEN, 1846), quando Ebelmen obteve tetraetóxido de silício, a partir de SiCl_4 e álcool, esse material gelificou exposto a atmosfera e se tornou um sólido transparente. Contudo, foi empregado em escala industrial apenas na década de 30, quando Geffcken e Berger (GEFFCKEN *et al.*, 1939) buscando uma forma viável economicamente para o recobrimento de vidros com filmes de óxidos, perceberam que os alcóxidos poderiam ser utilizados para essa finalidade e conseguiram depositar camadas delgadas de óxido sobre vidros.

Na década de 70, surgiram mais alguns trabalhos sobre o processo sol gel, Levene e Thomas (LEVEN, *et al.*, 1972) e também Dislich (DISLICH, 1971) preparam vidros multicomponentes, mostrando a possibilidade de controlar as taxas de hidrólise e condensação de alcóxidos durante a transição sol gel. No entanto, a grande expansão na aplicação deste processo ocorreu após os trabalhos de Yoldas (YOLDAS, 1975) e Yamane (YAMANE *et al.*, 1978). O destaque destes trabalhos foi à obtenção através de uma rota líquida de um óxido metálico, levado a sólido posteriormente.

O termo sol é utilizado geralmente para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 a 100 nm) estável em um fluido. E o termo gel como um sistema formado pela estrutura rígida tridimensional, que pode ser obtida de duas diferentes maneiras, coloidais (gel coloidal), resultado da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão, e géis de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios, geralmente preparados a partir de soluções onde se promove as reações de polimerização e a formação do gel ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (IIER, 1979), daí a expressão sol gel.

O método sol gel apresenta várias vantagens no preparo de materiais: as

baixas temperaturas, normalmente utilizadas nas rotas de síntese, o que reduz a perda dos componentes mais voláteis e também possibilita a incorporação de biomoléculas, a obtenção de um material homogêneo, pois essa homogeneidade é obtida em escala molecular durante a formação do sol. Também pode-se planejar as características do material conhecendo e controlando os processos químicos fundamentais. Este método pode ter aplicação em catálise, fotocatalise, sensores, revestimentos, entre outros. (SREETHAWONG *et al.*, 2012)

SOO, *et al.* (2012) prepararam um filme utilizando alcóoxidos na forma de $Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$ na presença de etanol (EtOH) em diferentes proporções e um tratamento com água quente. As alterações nas condições de obtenção do sol gel influenciaram na espessura das películas, que variaram de 39 a 206 nm em função da razão molar do EtOH durante a preparação de sol gel. A cristalinidade de ZrO_2 também foi alterada, pois com o aumento da razão molar de EtOH o filme se tornou mais cristalino. Em outro trabalho (NOURI *et al.*, 2011), utilizou hidróxido de acetato de zircônio em etanol como precursores, utilizando diferentes temperaturas (300°C a 900°C) na calcinação dos filmes. Verificou-se que na temperatura de 500°C o revestimento foi mais resistente a corrosão sobre o aço inoxidável 316 L.

O processo sol gel envolve varias etapas: a hidrólise e condensação, gelatinização e secagem. Este processo pode ser dividido em dois grupos de acordo com o reagente de partida, os hidrolíticos, que são caracterizados pela utilização de espécies que contem ligações hidrolisáveis, envolvendo grupos alcóoxidos ou haletos e os não hidrolíticos que utilizam haletos metálicos juntamente com alcoxissilanos (LIVAGE *et al.*, 1988).

Hidrólise e condensação

Soluções aquosas de sais inorgânicos

Os sais de cátions metálicos (M^{n+}) em água são solvatados, resultando em três diferentes espécies no meio aquoso: aquo ($M-OH_2$), oxo ($M=O$) e hidroxio ($M-OH$). A partir dessas espécies é possível estimar se a hidrólise será favorecida em meio ácido, básico ou neutro, e qual espécie será predominante. Isto possibilita prever o comportamento químico das espécies frente à hidrólise e condensação (FERRI, 2007).

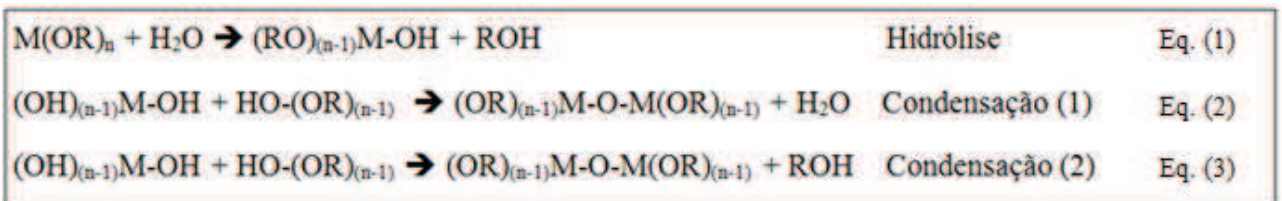
A condensação em solução aquosa pode ocorrer por diferentes mecanismos dependendo da coordenação do centro metálico, via olação e oxolação dependendo do número de coordenação do metal.

Olação ocorre quando são formadas ligações entre dois metais com grupos OH (grupo hidroxil), (M-OH-M). Este processo acontece através do mecanismo de segunda ordem (S_{n2}) onde o grupo OH é o nucleófilo e o H_2O (grupo aqua) é o abandonador, para metais com ligantes do tipo OH com todas as ligações de coordenação já feitas (SALIBA, 2009).

Oxolação ocorre quando são formadas ligações entre dois metais com grupos $-O-$ (grupos oxo), (M-O-M). Pode ocorrer por diferentes vias: quando a esfera de coordenação do metal é insaturada, a reação acontece por adição nucleofílica (A_N) e quando a esfera de coordenação do metal está completamente saturada ocorre substituição nucleofílica (S_{n2}). Esta última ocorre ainda em duas etapas: a primeira entre os grupos oxo-hidroxil pelo mecanismo de A_N e a segunda por S_{N2} , com a eliminação de água (SILVA, 2014).

Alcóoxidos de metais de transição

Os alcóoxidos metálicos são os precursores mais utilizados no processo sol gel. Na hidrólise, grupos alcóoxidos são substituídos por hidroxilas com a eliminação de álcool, já que as reações ocorrem em meio alcoólico, pois os alcóoxidos são imiscíveis em água. A hidrólise de alcóoxidos ocorre por mecanismo S_{N2} e nessa etapa é formado o grupo (M-OH) enquanto que na condensação é formado o grupo (M-O-M) (FERRI, 2007).



Os mecanismos envolvidos na transição sol gel são bastante complexos, pois muitas das reações de condensação ocorrem ao mesmo tempo que às reações de hidrólise. Em função da baixa reatividade dos alcóoxidos são utilizados catalisadores, que podem ser ácidos ou básicos.

Catálise ácida e básica

Nassar *et al.*, (2002), sintetizaram sílicas a partir do processo sol gel com diferentes tipos de alcóxidos (Figura 3) e estudaram a influência da catálise ácida e básica. As sílicas tiveram como base o tetraetilortossilicato (TEOS). Ao TEOS foram adicionados, separadamente, metiltrimetoxissilano (MTMS), aminopropiltriétoxissilano (APTS), cloropropiltrimetoxissilano (TMOSCl) e água; como catalizadores foram usados HCl, NH₄OH e como solvente utilizou-se etanol.

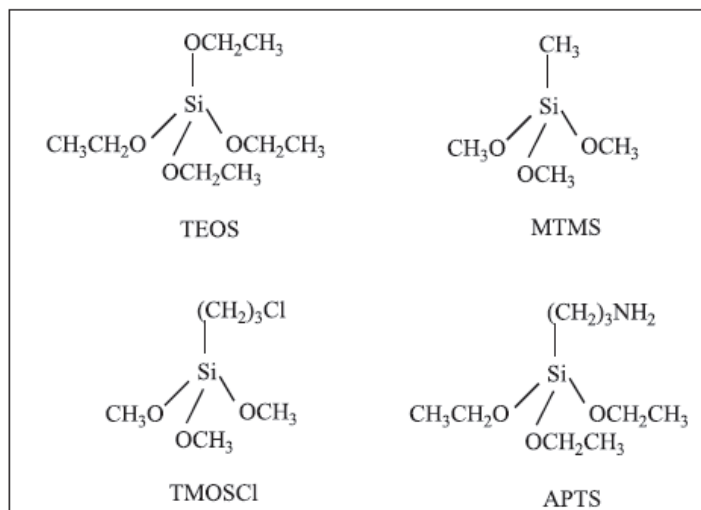


Figura 1. Fórmulas estruturais dos alcóxidos de silício (Nassar *et al.*, 2002).

Observou-se neste trabalho que o grau de condensação é dependente do tipo de catalisador utilizado e que a catálise ácida conduz a aproximadamente 70% de condensação e a básica à 90%. Os mecanismos propostos pelos autores para catalises ácida e básica são apresentados na Figura 2 e Figura 3.

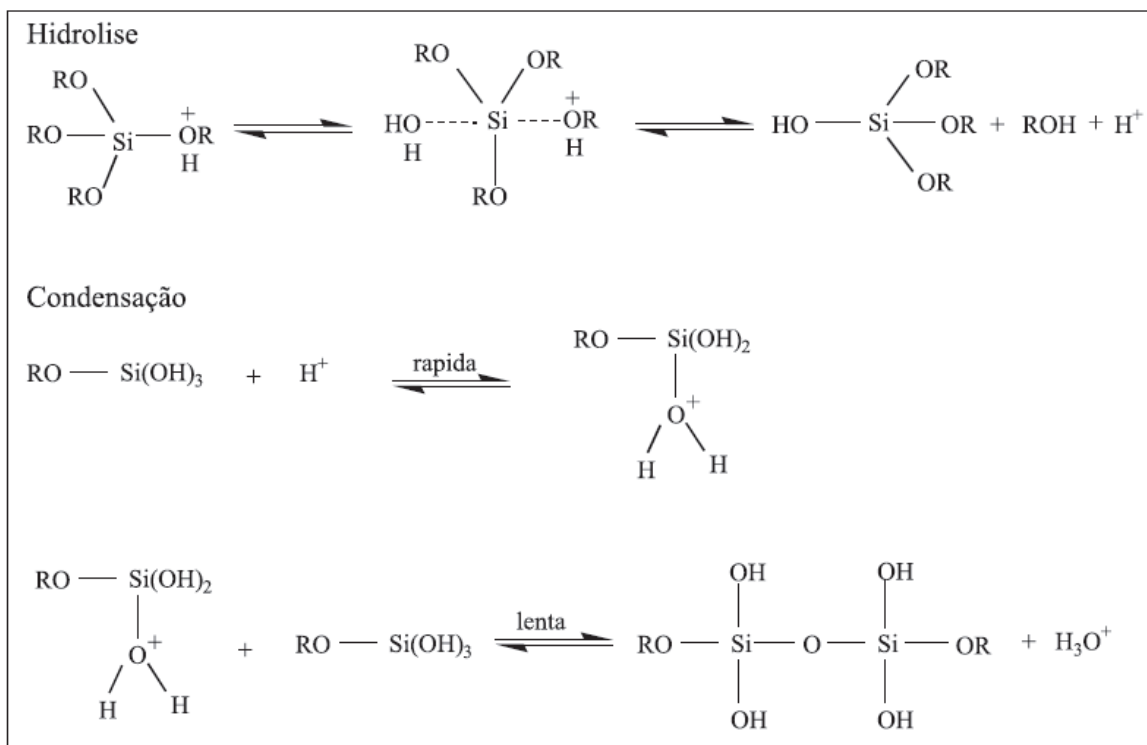


Figura 2. Mecanismo da catálise ácida (Nassar *et al.*, 2002).

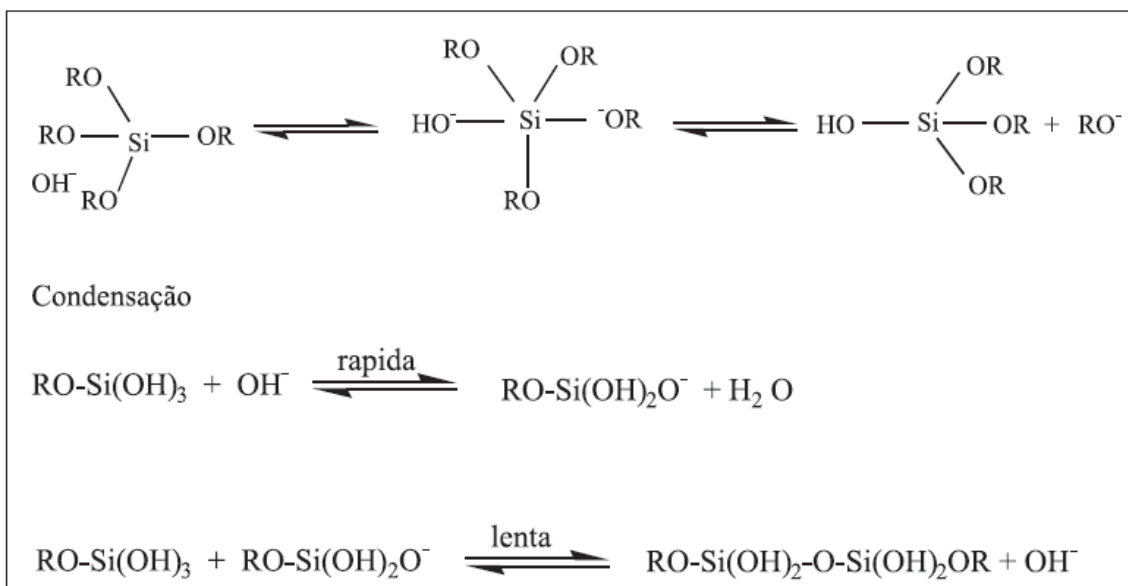


Figura 3. Mecanismo da catálise básica (Nassar *et al.*, 2002).

Os autores destacam, porém, que outros fatores influenciam na condensação, como: solvente, concentração dos reagentes, tipo de substituinte do precursor silano. No experimento onde se misturou TEOS e MTMS a catalise ácida favoreceu a condensação para o silano MTMS. Enquanto que na mistura de TEOS/APTS e

TEOS/TMOSCI o grau de condensação foi influenciado pelo substituinte. Concluíram que o tipo de catalisador utilizado (HCl e NH_4OH) influenciaram no tipo e na proporção de silício formado a partir da hidrólise do TEOS.

Gelatinização: É o fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel, o que leva a formação de uma rede tridimensional, adquirindo um caráter elástico. O ponto de gelatinização é o tempo necessário para formar o gel a partir da mistura de reagentes e ajuste das condições reacionais (HIRATSUKA, *et al.* 1995).

Dentre o processo sol gel temos o método conhecido como Pechini, este é explicado a seguir.

2.4.1 Método Pechini para geração de filmes

O método Pechini, também conhecido como processo dos precursores poliméricos, consiste na utilização de um ácido orgânico hidrocarboxílico para formação de um quelato com a maioria dos cátions (SANTOS, *et al.* 2009).

Ao quelato adiciona-se um poliálcool, sob agitação e aquecimento, o que via reação de condensação entre o álcool e o quelato se obtém um éster. Em uma etapa seguinte, realiza-se um tratamento térmico com a finalidade de eliminar a fase orgânica, para assim obter o produto desejado. Na Figura 4 são apresentadas as reações envolvidas nesse método.

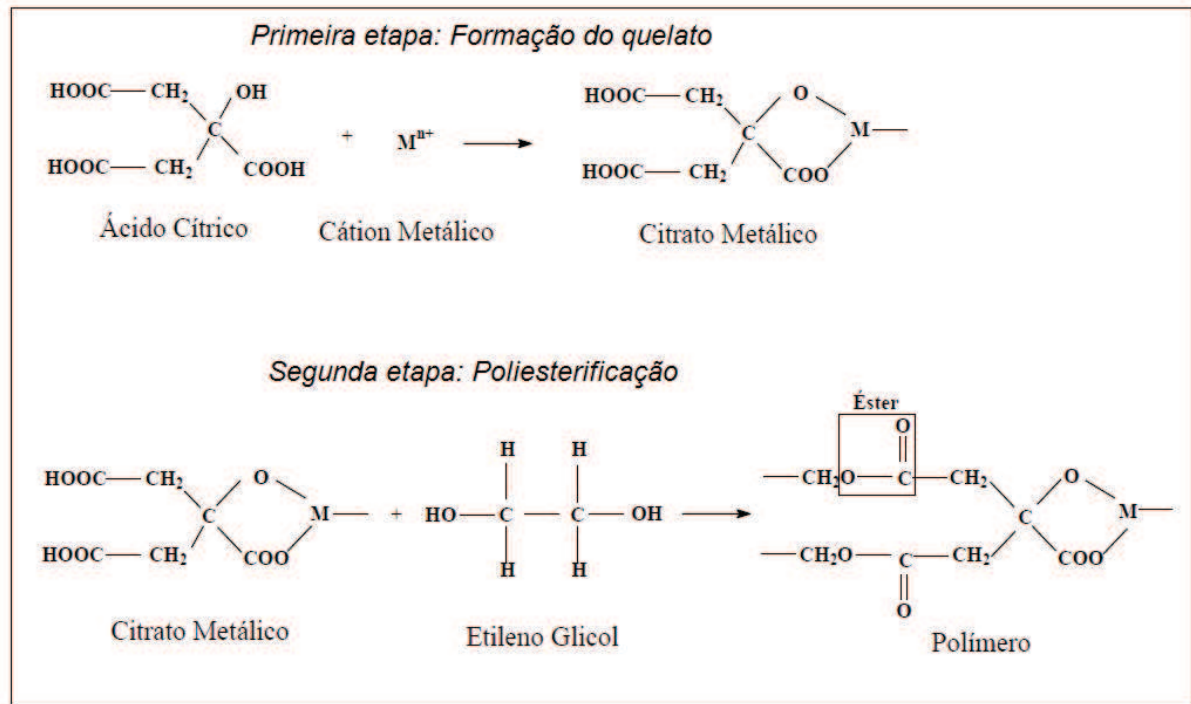


Figura 4. Representação das reações envolvidas no método Pechini (FERRI, 2007)

A proporção dos precursores, a temperatura e o tempo de calcinação são fatores que interferem na obtenção dos produtos obtidos pelo método dos precursores poliméricos. A grande vantagem desse método é que ele proporciona uma grande homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular (GALCERAN *et al.*, 2007; DIAS *et al.*, 2014) e possibilita um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos, outro benefício é que a presença de água não prejudica a obtenção do produto desejado (FREITAS *et al.*, 2006)

O método Pechini é amplamente empregado para obtenção de cerâmicas. Freitas *et al.*, (2006) utilizaram esse método na preparação de eletrodos com filme de platina metálica depositada sobre titânio. Esse revestimento foi avaliado por meio de ensaios voltamétricos, os quais apontaram os picos característicos da Pt. Também, foi alterando as condições de depósito do filme como: proporção dos precursores e a temperatura de calcinação na preparação do filme, estas modificações resultaram em diferentes áreas de superfície. O trabalho propôs que esse eletrodo poderia ser utilizado para as mesmas finalidades que eletrodos de Pt, mas com menor custo.

Wu *et al.*, (2012) prepararam uma superfície modificada com um complexo de lítio e polipirrol através no método Pechini, com aplicação em baterias. Verificaram por ensaios de voltametria cíclica e impedância eletroquímica que a superfície obtida melhorou a eficiência coulômbica inicial e a estabilidade do material nos ciclos, pois impediu a decomposição do material em potenciais elevados.

Galceran *et al.*, (2007) obtiveram nanocristais de tungstênio com outros elementos, utilizando o método dos precursores poliméricos. Variaram a temperatura de calcinação do material de 573 à 1123 K e através de medidas de difração de raio x verificaram que em temperaturas mais elevadas o pó se torna mais cristalino, contudo os grãos são maiores, o que não foi interessante para o trabalho. Então determinaram que a temperatura ideal de calcinação era de 973 K, onde as características do material obtido se tornam adequadas para aplicações ópticas.

SANTOS *et al.*, (2009) preparam pelo método Pechini um eletrodo de Ti/SnO₂-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto e estudaram diferentes temperatura de calcinação (400, 500 e 600°C). Por teste de voltametria cíclica determinaram que os filmes calcinados em 400 e 500°C não apresentaram boa resistência à corrosão quando atacados pelo íon cloreto, contudo, o filme que foi calcinado na maior temperatura resistiu ao ataque. Neste estudo concluíram que esse método é adequado para o preparo dos eletrodos, mas é importante controlar a morfologia estrutural do eletrodo através da temperatura de calcinação.

CIOATERĂ *et al.*, (2010) estudaram a preparação de um pó de óxido de cério pelo método Pechini. Esse óxido foi adicionado ao banho Watts, dessa forma, depositaram sobre uma placa de aço carbono Ni/CeO₂. Por ensaios de impedância eletroquímica verificaram que após 5 dias imerso em ácido clorídrico, o novo depósito apresentou uma maior resistência à corrosão do que o revestimento apenas de Ni.

2.5 Filme a base de Nióbio

O nióbio é um metal de cor prateada pertencente ao grupo do vanádio que pode apresentar estados de oxidação de (-1) a (+5), dos quais o mais estável é o (+5) (LEE, 1999).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o mais importante entre os compostos de nióbio, se destaca por ser inerte e não anfótero, ainda reagindo com HF e também formando niobatos quando fundidos com NaOH (BANZECK, 2008).

O Brasil detém as maiores reservas mundial de nióbio e também é o maior produtor desse elemento, com aproximadamente 98% do total mundial (LIMA, 2010), esse fato, é mais uma justificativa para o estudo de diferentes aplicações para o nióbio.

O nióbio tem sido utilizado em estudo como material de implante ósseo, pois não possui atividade bioativa conhecida (GODLEY, *et al.* 2004)

Sreethawong *et al.*, (2012), realizaram a síntese de nanopartículas de Nb_2O_5 através de um método sol-gel modificado por um tensoativo, na tentativa de direcionar a estrutura. O preparo do material leva pouco mais de uma semana, entre obtenção da solução, gelatinização, secagem e a calcinação, que foi realizada a 500°C durante 4 horas para remover o surfactante utilizado. No estudo foi verificado que o Nb_2O_5 obtido por esse método é cristalino, poroso, com poros de tamanho específicos e possui um elevado potencial para aplicação em material de absorção de luz UV.

Wen *et al.*, (2011) sintetizaram Nb_2O_5 por um processo hidrotérmico, utilizando como precursores folhas de Nb e NH_4F . Os nanotubos de pentóxido de nióbio possuem estrutura ortorrômbica e foram testados com cátodos de baterias de íon-lítio, e foi verificado que o material possui alta capacidade específica mesmo depois de 50 ciclos.

Rodrigues *et al.*, (2014) desenvolveram filme de pentóxido de nióbio com possível substituinte ao fosfato de zinco (PZn) para o aço carbono. O revestimento de Nb_2O_5 foi depositado via sol gel com tratamento térmico a 500°C por 120 minutos. Verificaram que os cristais PZn e Nb_2O_5 apresentaram forma de tiras hexagonais, que não cobriram a superfície inteiramente. No entanto, os cristais de Nb_2O_5 foram menores, o que contribui para que a superfície fossem coberta de forma mais eficiente. Também, obtiveram maior resistência à corrosão para o revestimento de Nb_2O_5 quando comparado ao PZn.

Banczek *et al.*, (2013), estudaram a adição de oxalato de nióbio, benzotriazol ao PZn, com o intuito de substituir o níquel do PZn tradicional. Através de ensaios eletroquímicos verificaram que o revestimento proposto foi mais eficiente no retardo da corrosão que o fosfato tradicional, apresentando a vantagem de não gerar resíduos tóxicos.

2.6 Carbeto de silício (SiC)

O SiC é um mineral sintético também conhecido como carbureto de silício. Possui características de alta dureza, alta refratariedade e alta resistência química, aplicado quando exigem alto nível de desempenho (FOLQUENIN, 2010).

Trabalhos mostram que o SiC é aplicado como dispositivo eletrônico semicondutor obtido por deposição química por vapor assistida por plasma (OLIVEIRA, 2006). Também, na incorporação na liga Fe-Cu para aplicação em ferramentas diamantadas, pois estas são empregadas para cortes em rochas e construção civil, por isso necessitam ser fortemente abrasivo e de alta dureza (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Malfatti (2000) estudou a incorporação de SiC no revestimento eletrodepositado de níquel. Verificou que a presença de SiC no filme diminui o desgaste por abrasão. Melhores resultados foram obtidos quando utilizou-se menor granulometria de SiC, pois o revestimento apresentou maior homogeneidade na distribuição das partículas sobre a matriz metálica.

Mourisco (1995) estudou as propriedades mecânicas do alumínio puro e reforçado por partículas de SiC. O alumínio com SiC apresentou maior limite de resistência, pois a presença de SiC aumentou o número de barreiras para movimentação, pois seria necessário uma maior tensão para fazer com que as partículas se movessem dentro da barra.

2.7 Nanotubo de carbono (NTC)

Os nanotubos fazem parte de uma nova família de formas elementares de carbono, descoberta em 1991 por Sumio Iijima. O NTC é uma forma alotrópica do carbono que possui uma estrutura formada por uma ou múltiplas folhas de grafeno

enroladas de forma concêntrica e cilíndrica. Estes podem apresentar parede simples (conhecidos como SWNT, do inglês *single-walled nanotubes*) e paredes múltiplas (MWNT *multi-walled nanotubes*) (OSORIO, 2008).

As aplicações dos NTC vão desde carregadores de fármacos (SCHUCH *et al.*, 2007), em cimento para melhorar as características mecânicas (BATISTON *et al.*, 2007), em epóxi/Fibra de Vidro com características mecânicas e eletromagnéticas (Silva, 2011), entre outros.

Siqueira (2009) desenvolveu um eletrodo incorporado com nanotubo de carbono. O eletrodo teve nanotubo de carbono disperso em poliamidoamina e alternado com ftalocianina tetrassulfonada de níquel. O eletrodo obtido foi utilizado como sensor amperométrico para detectar o neurotransmissor dopamina. Por voltametria cíclica foi verificado que a incorporação do NTC no meio elevou a corrente de pico redox, e reduziu em 50mV o potencial de oxidação da dopamina, este fato permitiu detectar dopamina na presença de ácido ascórbico, um interferente típico.

Hwanga *et al.*, (2008), desenvolveram um eletrodo de nanotubo de carbono modificado com bismuto, para a determinação de traços de chumbo, cádmio e zinco. Por onda quadrática anódica foi possível determinar as concentrações dos elementos simultaneamente, o que é muito importante para análises de elementos traços em ambientes reais.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver um processo de obtenção de um tratamento de superfície para a liga de alumínio 3003, a base de óxido de nióbio, carbeto de silício (SiC) e nanotubo de carbono (NTC)

3.2 Objetivos específicos

- (1) Estudar as variáveis de geração do tratamento de superfície a base de nióbio;
- (2) Caracterizar eletroquimicamente e não eletroquimicamente o filme gerado para a liga de alumínio 3003;
- (3) Caracterizar física e quimicamente a inserção de SiC e NTC no filme de pentóxido de nióbio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

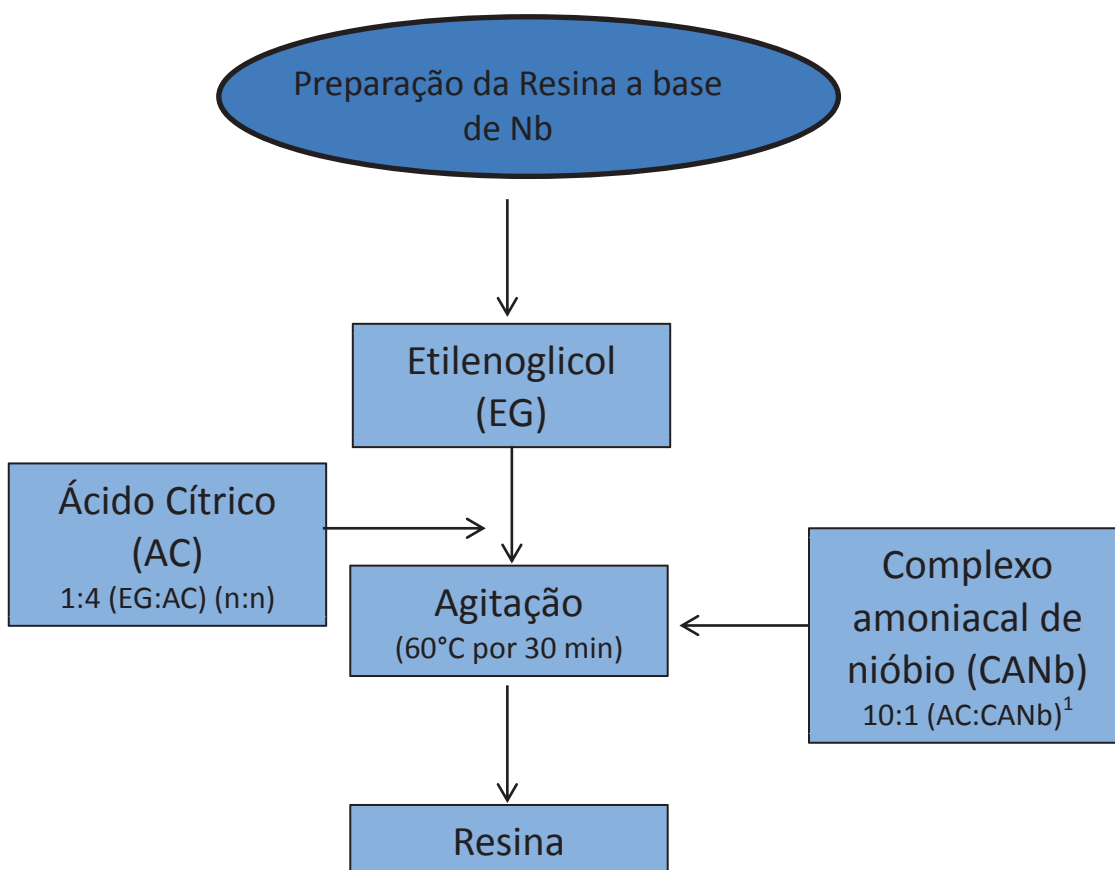
4.1 Pré-tratamento do substrato

Utilizou-se como substrato metálico placas de liga de alumínio 3003 fornecida pela Belmetal[®]. Anteriormente aos processos de tratamento de superfície, as amostras foram lixadas com lixas de SiC de granulometria #220, #320, #400 e #600, lavadas com água e secas com ar quente.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (PA)

4.2 Preparação da resina contendo nióbio

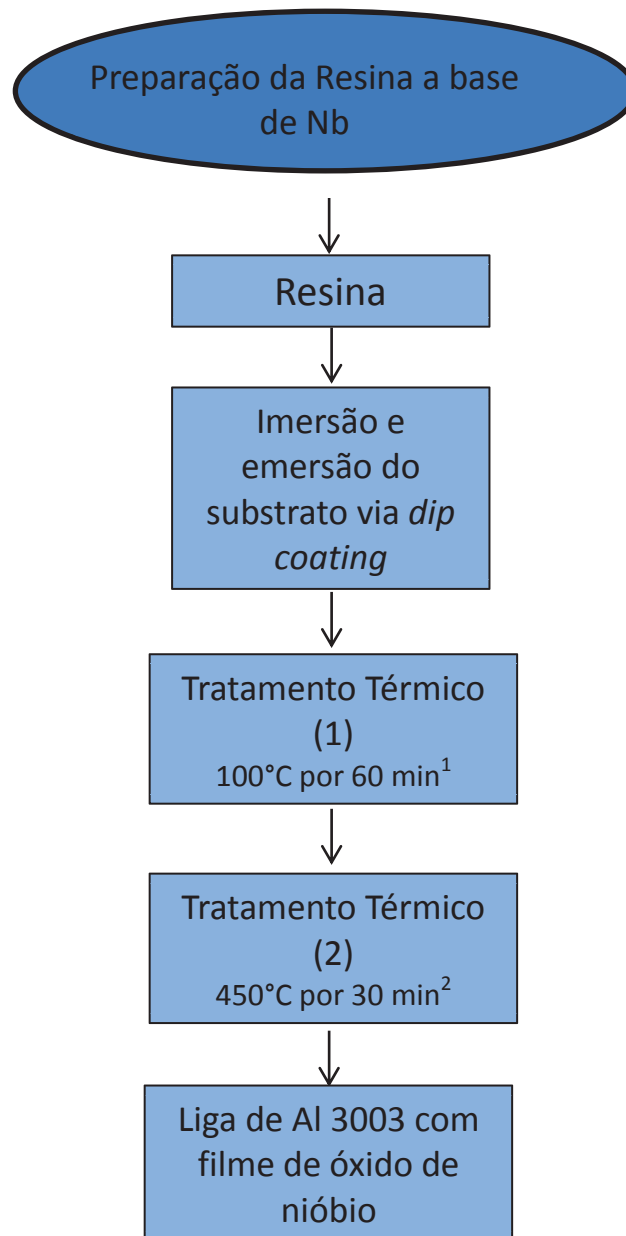
As cerâmicas de óxido de nióbio foram preparadas pelo método Pechini como apresentado no fluxograma da Figura 6.



¹ Proporção de CANb diferente no Planejamento experimental III e IV;

Figura 5. Fluxograma do preparo da resina a base de óxido de nióbio.

O preparo da resina foi realizado pela dissolução de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) em etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2$) a uma temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética com posterior adição do complexo amoniacal de nióbio $NH_4[(NbO)(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$. A solução resultante foi mantida sob agitação por 30 minutos. A resina teve razões molares (n/n) entre ácido cítrico/etilenoglicol de 1:4, e entre o ácido e o complexo amoniacal de nióbio 10:1 (alterada essa proporção nos planejamentos III e IV). O depósito da resina sobre o substrato metálico foi realizado conforme Figura 6.



¹ Tempo no tratamento térmico em 100°C diferente para o planejamento III e IV;

² Tempo no tratamento térmico em 450°C diferente para o planejamento III e IV;

Figura 6. Fluxograma do preparo do revestimento de óxido de nióbio.

O depósito do revestimento sobre o substrato metálico foi realizada por imersão e emersão da liga de alumínio na resina utilizando o equipamento dip coating, construído no próprio laboratório descrito na patente BR 1020130302473, as velocidades de imersão e emersão e o tempo após a emersão foram variadas no planejamento I e II. Após este processo, os filmes foram submetidos a dois tratamentos térmicos: a 100 °C por 60 minutos e a 450°C por 30 minutos (tempos variados no planejamento III e IV).

4.3 Comparação de revestimentos

A fim de se ter padrões de referências em relação ao filme a base de Nb_2O_5 , foram preparados diferentes tratamentos de superfície para a liga de alumínio 3003:

4.3.1 Tratamento de superfície a base de Cr (VI)

Foi utilizado um banho comercial para fim de comparação de revestimentos. A deposição do filme Cr(VI) foi realizada por imersão ao banho a 40°C por 4 minutos, como recomendado pelo fabricante *Surtec*.

4.3.2 Tratamento de superfície térmico

O substrato metálico foi submetido a dois tratamentos termicos, em 100°C por 60 minutos e a 450°C por 10, 20 e 30 minutos, visando a geração de diferentes camadas de óxidos de alumínio em sua superfície.

4.3.3 Revestimento sem Nb_2O_5

Foi preparada uma resina nas proporções de razões molares (n/n) entre AC/EG de 1:4, sem a presença do CANb, tratamento de superfície apenas com os compostos orgânicos utilizados no processo do filme do óxido de nióbio.

4.4 Planejamento experimentais

Para a otimização do revestimento a base de nióbio, foram realizados quatro planejamentos experimentais, utilizando o programa Design Expert®, buscando-se encontrar a melhor condição de obtenção do filme de óxido de nióbio, os respectivos fatores e níveis reais são apresentados na Tabela 1 e Tabela 2.

I - Planejamento experimental 2^3 com ponto central e face central;

II - Planejamento fatorial 2^2 com ponto central e face central;

As variáveis utilizadas nesses dois planejamentos experimentais foram: tempo em que o substrato metálico ficou imerso na resina (imersão), a velocidade em que é retirado dela (velocidade) controlada por *dip coating* e o tempo de emersão (espera).

Tabela 1. Planejamento experimental I, delineamento fatorial 2^3 com face centrada e ponto central, para o efeito do tempo imerso (imersão), velocidade de imersão e emersão (velocidade) e tempo de espera depois de emergido (espera).

Número do experimento	Variáveis		
	X_1	X_2	X_3
1	-1	+1	+1
2	-1	+1	-1
3	+1	+1	+1
4	0	+1	0
5	+1	-1	+1
6	0	0	+1
7	0	0	0
8	0	-1	0
9	-1	-1	-1
10	+1	0	0
11	-1	-1	+1
12	+1	+1	-1
13	0	0	-1
14	-1	0	0
15	+1	-1	-1
	Fatores		Níveis Reais
			-1 0 +1
	X_1 - Imersão (min)		5 17,5 30
	X_2 - Espera (min)		0 5 10
	X_3 - Velocidade (cm/min)		6 12 18

Tabela 2. Planejamento experimental II, delineamento fatorial 2^2 com face centrada e ponto central, para o efeito do tempo de imerso (imersão) e tempo de espera depois de emergido (espera), onde a velocidade foi fixada em 12 cm min^{-1} .

Número do experimento	Variáveis		
	X_1	X_2	
1	+1	+1	
2	+1	0	
3	0	+1	
4	+1	-1	
5	-1	+1	
6	0	0	
7	-1	-1	
8	0	-1	
9	-1	0	
Fatores	Níveis Reais		
	-1	0	+1
X_1 - Imersão (min)	1	5	9
X_2 - Espera (min)	2,5	5	7,5

III - Planejamento experimental 2^3 com ponto central e face central;

IV – Planejamento experimental 2^3 com face central e ponto central em repetição.

São apresentados na Tabela 3 e Tabela 4, os seus fatores e níveis reais as variáveis utilizadas nos planejamentos III e IV: tempo nos tratamentos térmicos de 100 e 450°C e a razão (n/n) 10:x de AC para Nb na resina.

Tabela 3. Planejamento experimental III, delineamento fatorial 2^3 com face centrada e ponto central, para o efeito do tempo nos tratamentos térmicos 100 e 450°C e a razão n/n de Nb na resina.

Número do experimento	Variáveis		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	+1	0	0
2	+1	-1	+1
3	0	0	+1
4	-1	-1	+1
5	0	+1	0
6	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1
8	0	-1	0
9	-1	0	0
10	0	0	-1
11	+1	+1	-1
12	0	0	0
13	+1	+1	+1
14	-1	0	-1
15	+1	0	-1

Fatores	Níveis Reais		
	-1	0	+1
X ₁ - Tempo em 100°C	0	30	60
X ₂ - Tempo em 450°C	10	20	30
X ₃ - [Nb] (AC e o compl. de nióbio 10:X (n:n))	0,5	1	1,5

Tabela 4. Planejamento experimental IV, delineamento fatorial 2^3 com face centrada e ponto central em triplicata, para o efeito do tempo nos tratamentos térmicos 100 e 450°C e a razão n/n de Nb na resina.

Número do experimento	Variáveis		
	Tempo em 100°C	Tempo em 450°C	[Nb] (AC e o compl. de nióbio 10:X (n:n))
	(A)	(B)	(C)
1	0	0	0
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1
5	+1	0	0
6	-1	0	0
7	-1	-1	-1
8	0	0	0
9	+1	+1	+1
10	+1	+1	-1
11	0	0	+1
12	0	0	0
13	-1	+1	+1
14	0	-1	0
15	+1	-1	+1
16	0	0	-1
17	0	+1	0

Fatores	Fatores		
	-1	0	+1
X ₁ - Tempo em 100°C	30	60	90
X ₂ - Tempo em 450°C	10	20	30
X ₃ - [Nb] (AC e o compl. de nióbio 10:X (n:n))	0,75	1	1,25

4.5 Adição de SiC e NTC

Foram realizados ensaios adicionando SiC e NTC na resina precursora do revestimento de óxido de nióbio.

Preparou-se a resina conforme descrito na Figura 6, adicionou-se posteriormente 0,38 g de dodecil sulfato de sódio (SDS) (AC:CANb 10:1 (n/n)), SiC e NTC nas proporções descritas na Tabela 5. Depositou-se o revestimento nas condições do ensaio 1 do planejamento experimental IV.

Tabela 5. Proporção de SiC e NTC na resina, razões molares (n/n) entre AC/EG de 1:4, entre o AC/CANb 10:1, AC/SiC 10:X (n/g) e AC/NTC 10:X (n/g).

Proporção AC/SiC 10:X (n/g)	Proporção AC/NTC 10:X (n/g)
0,5	---
2,25	---
4,00	---
5,70	---
7,5	---
---	0,005
---	0,01
---	0,05
---	0,1
---	0,5
4,00	0,1
5,70	0,1
7,5	0,1

4.6 Caracterização eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica, foi utilizada uma célula de três eletrodos, sendo: o trabalho (liga de alumínio 3003), de referência de sulfato mercurioso saturado (ESM) e o contra eletrodo (platina com 10cm² de área).

Em testes iniciais utilizou-se dois eletrólitos: (1) sulfato de sódio 0,5 mol L⁻¹ tamponado em pH = 4,0 com biftalato de potássio, (2) NaCl 800 mg L⁻¹. Em todos os ensaios de otimização do depósito do revestimento foi utilizado o meio de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com de 800 mg L⁻¹ de NaCl, tamponado em pH = 4,0 com biftalato de potássio.

O comportamento eletroquímico das amostras revestidas e não revestida foram avaliadas por medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo (ECA), curvas de polarização potenciodinâmica. Os ensaios foram realizados em um analisador de resposta de frequência da Gamry modelo EIS 300®, acoplado a um

potenciostato da Gamry PCI4/300®.

As medidas de ECA foram realizadas até a estabilização do potencial (E_{corr}), considerando-se a estabilidade como uma variação ± 5 mV por um tempo mínimo 30 minutos.

Os ensaios de PP foram realizados no sentido anódico a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) até + 4 V/ESM, empregando-se velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Teste de auto cura

Este teste teve como objetivo verificar se o revestimento proposto tem a característica de auto cura, conhecida no revestimento de Cr (VI).

Para o teste de auto cura, foi utilizado a cela eletroquímica apresentada na Figura 7.

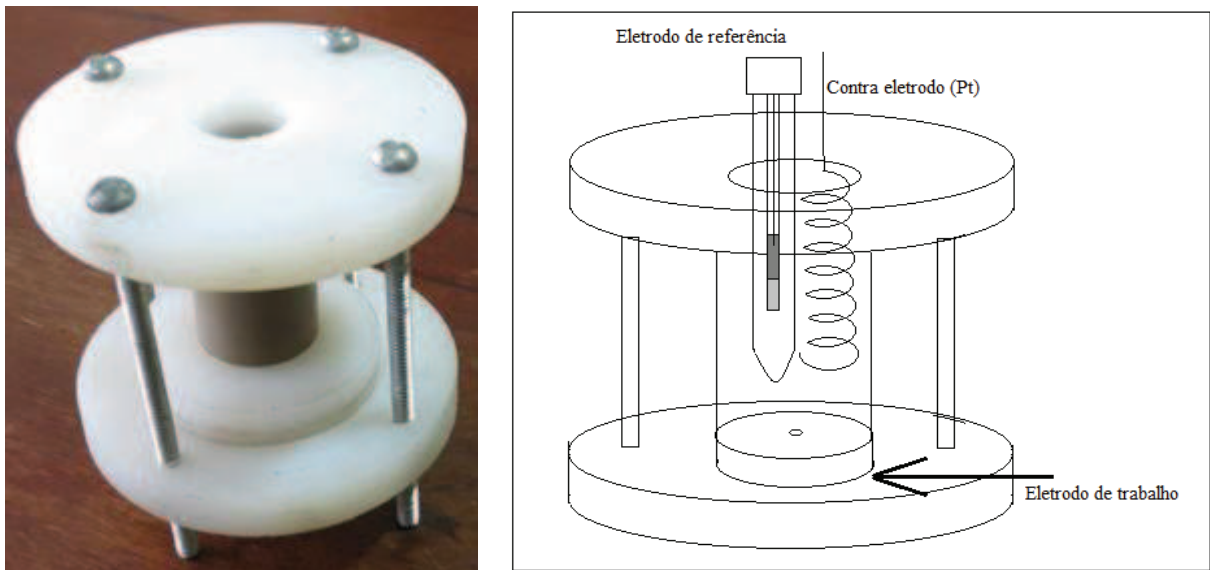


Figura 7. Cella eletroquímica utilizada nos ensaios de auto cura.

Foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em diferentes tempos 0, 6, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão do substrato metálico sem e com revestimento, em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4, com adição de 800 mg L^{-1} de NaCl.

As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no E_{corr} , com uma amplitude de perturbação de ± 40 mV, na faixa de frequência de 10 KHz a 0,1 Hz, usando-se 10 pontos por década para aquisição dos dados. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata e à temperatura ambiente de 23 ± 2 °C.

As amostras testadas foram: Liga de alumínio 3003, revestimento de Cr(VI) e revestimento de óxido de nióbio depositado conforme condições do ensaio 1 do planejamento experimental IV. As amostras revestidas com Cr(VI) e óxido de nióbio também foram testadas riscadas, com o intuito de verificar possíveis alterações no revestimento.

4.7 Difração de Raio X

Na caracterização das amostras de liga de alumínio 3003 com e sem revestimento de óxido de nióbio, ambas com tratamento térmico em 100°C por 60 minutos e a 450°C por 10, 20 e 30 minutos e com o revestimento de óxido de alumínio sobre quartzo, foi empregada a técnica de difração de raio X. Utilizou-se um difratômetro Brucker, D2 phase, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 Å), com passo de 0,05, o depósito do filme das amostras revestidas foram realizados nas condições descritas do ensaio 1 do planejamento experimental IV.

4.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise de XPS para caracterização do revestimento de óxido de nióbio foi feita empregando um espectromicroscópio de superfícies da VG Microtech, modelo Multibab ESCA3000 ultra-alto vácuo (7×10^{-10} PA), o depósito do revestimento de óxido de nióbio foi realizado conforme ensaio 1 do planejamento experimental IV sobre o substrato metálico.

4.9 Termogravimetria (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento Seiko, modelo SII 6300, acoplado a um compressor de ar de grau odontológico com controlador de vazão. Utilizou-se um cadinho de platina aberto, com razão de aquecimento 10 °C min^{-1} , em 50 mL min^{-1} de fluxo de nitrogênio.

4.10 Determinação da morfologia e composição semi-quantitativa do revestimento de óxido de nióbio.

A morfologia da superfície da liga de alumínio AA 3003, submetidas ou não ao pré-tratamento com resina contendo nióbio foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEGA3 XMU com EDS acoplado. A composição elementar semiquantitativa foi determinada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

4.11 Fluorescência de Raio X

Para a determinação da composição da liga de alumínio 3003 realizou-se ensaios de fluorescência de Raio X, empregando o equipamento Fluorescência de Raio X, da marca Oxford Instruments, modelo XMET-7500.

4.12 Teste de Abrasão

Os corpos de prova foram pesados antes e depois dos ensaios de abração, para que a perda de massa fosse determinada. Para o ensaio foi utilizado um abrasômetro de roda de borracha. A construção do aparelho e a realização do ensaios foram segundo a norma ASTM G65 – 04 (2010), procedimento C.

Foram testados corpos de provas de: liga de Al 3003 sem e com tratamento térmico, revestimento de óxido de nióbio e filmes de Nb₂O₅ com SiC e NTC, descritos na Tabela 5 sobre o substrato metálico.

4.13 Teste de Deformação

Os corpos de prova foram submetidos a uma energia de impacto de 11 mJ. Para medir a deformação causada por esta força foi realizado ensaios de MEV com aumento de 133x. Os corpos de provas testados foram: liga de Al 3003 sem e com tratamento térmico, revestimento de óxido de nióbio e filmes de Nb₂O₅ com SiC e NTC, descritos na Tabela 4.5 sobre o substrato metálico.

4.14 Teste da fita filamentosa

Este teste avalia a aderência do revestimento ao substrato. Utilizou-se fita filamentosa *Tartan* da empresa 3M[®], todo o procedimento deste teste foi realizado de acordo com a norma Brasileira, ABNT-NBR 11003. A fita possui um composto adesivo muito aderente intercalado com fibras, isso faz com que a fita não se rompa no momento da retirada. O teste consiste em aderir à fita filamentosa na superfície da amostra e retirá-la lentamente. Se o filme não for bem aderido à superfície o adesivo retira a camada depositada na superfície do metal.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do substrato metálico

Com a finalidade de caracterizar o substrato metálico foi realizado um ensaio de MEV e fluorescência de Raio X, a fim de obter imagens da morfologia e informações sobre a composição da liga de alumínio 3003, esses são apresentados na Figura 8 e Tabela 6.

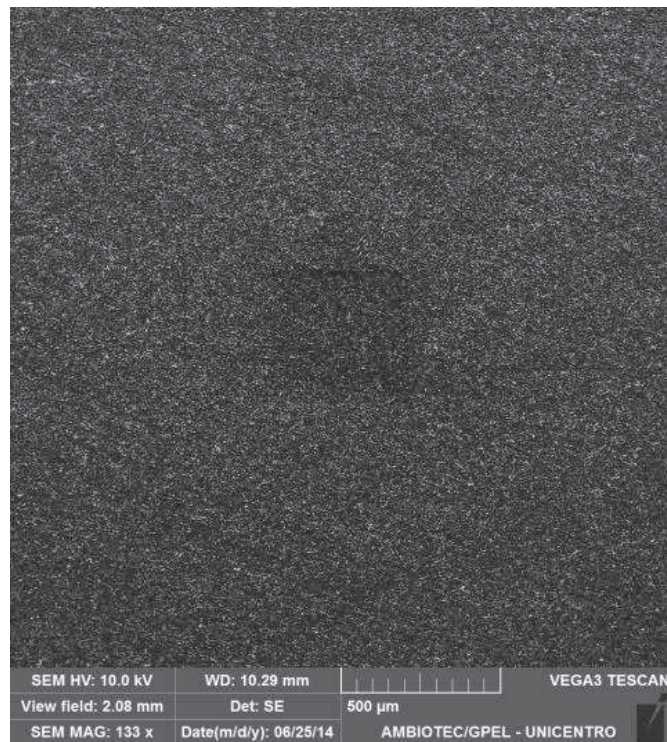


Figura 8. Imagem gerada por MEV da superfície da liga de alumínio 3003, com aumento de 133x.

Tabela 6. Composição percentual da liga de alumínio 3003, obtidas via fluorescência de raio X.

Elemento	Al	Mn	Fe	Cu	Ni	Zn
(%)	97,7±0,2	1,32±0,01	0,73±0,01	0,180±0,002	0,010±0,001	0,010±0,001

É possível observar na Figura 8 que a morfologia da liga de alumínio 3003 é homogênea sem a presença de inclusões. A Tabela 6 mostra os elementos característicos da liga de alumínio 3003 concordando com LOW (2000).

5.2 Caracterização do Revestimento

Após o revestimento da liga de alumínio 3003 com o tratamento de superfície de óxido de nióbio (depositado com 30 minutos de imersão na resina e com velocidade de imersão e emersão de 30 cm min^{-1}), foram realizados ensaios a fim de avaliar a morfologia e a resistência à corrosão deste filme, as caracterizações são apresentadas a seguir.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A morfologia da superfície da liga de Al 3003 sem e com revestimento, foram avaliadas por meio de MEV e as micrografias obtidas são apresentadas na Figura 9.

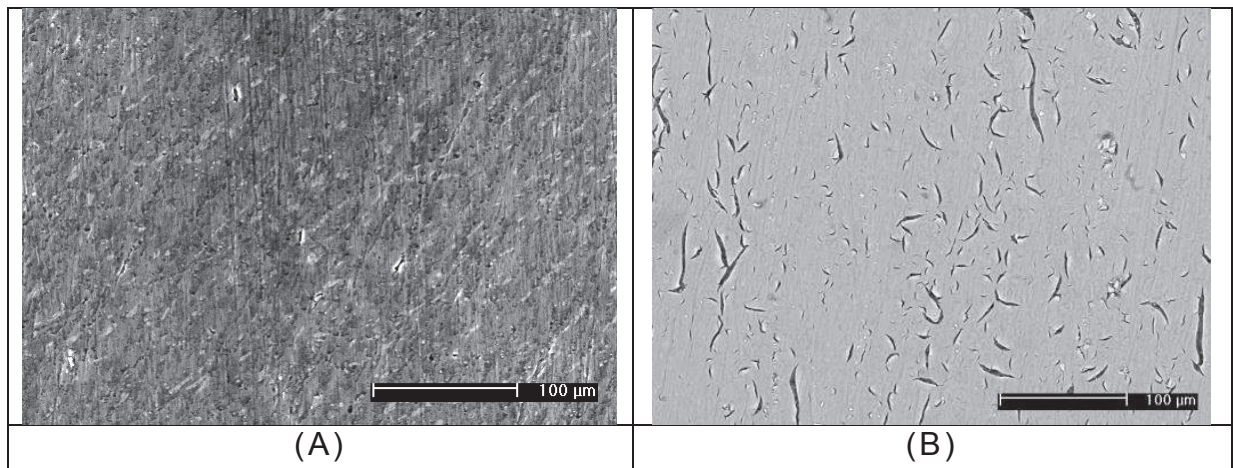


Figura 9. Imagem gerada por MEV. Aumento de 500 vezes. Liga de alumínio 3003 sem (A) e com revestimento de óxido de nióbio (B).

Nas micrografias eletrônicas de varredura (Figura 9) observa-se que no sistema (B) há uma alteração na morfologia da superfície da liga de Al 3003 devido à deposição do revestimento, este apresenta uma morfologia com fissuras.

A composição elementar semiquantitativa da superfície da liga de Al 3003 sem e com revestimento de óxido de nióbio foi determinada por EDS e as quantificações são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Composição percentual em massa da liga de Alumínio 3003 sem e com revestimento de Nb_xO_y , analisada via EDS.

Elemento (% m/m)	Al	Si	Mn	Fe	C	O	Nb
Liga de Al 3003	90,0	2,9	1,9	1,1	--	--	--
Liga de Al 3003+ revestimento (Nb_xO_y)	29,8	--	0,1	--	27,5	24,7	17,9

Verifica-se na Tabela 7 os elementos que fazem parte da composição da liga de Al 3003, pode-se observar que após a cobertura do metal houve uma diminuição na quantidade dos elementos de liga, esta diminuição está relacionada à existência do revestimento na superfície da liga.

Adicionalmente, observa-se para o sistema com o revestimento a presença dos elementos nióbio, carbono e oxigênio. O elemento nióbio é justificado pela presença do complexo de nióbio na resina que é o precursor para o filme protetor de óxido de nióbio, o que também explica a presença do oxigênio. A explicação para a presença do elemento carbono reside no fato de que no momento da calcinação não há queima completa da fração orgânica da resina.

5.3 Caracterização Eletroquímica dos revestimentos

5.3.1 Seleção do eletrólito

Avaliou-se o comportamento eletroquímico da liga de Al 3003, sem e com revestimento de óxido de nióbio em meio de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Potencial de circuito aberto

O comportamento eletroquímico das amostras foram avaliados por potencial de circuito aberto em função do tempo, apresentados na Figura 10, e os valores de E_{corr} são mostrados na Tabela 8.

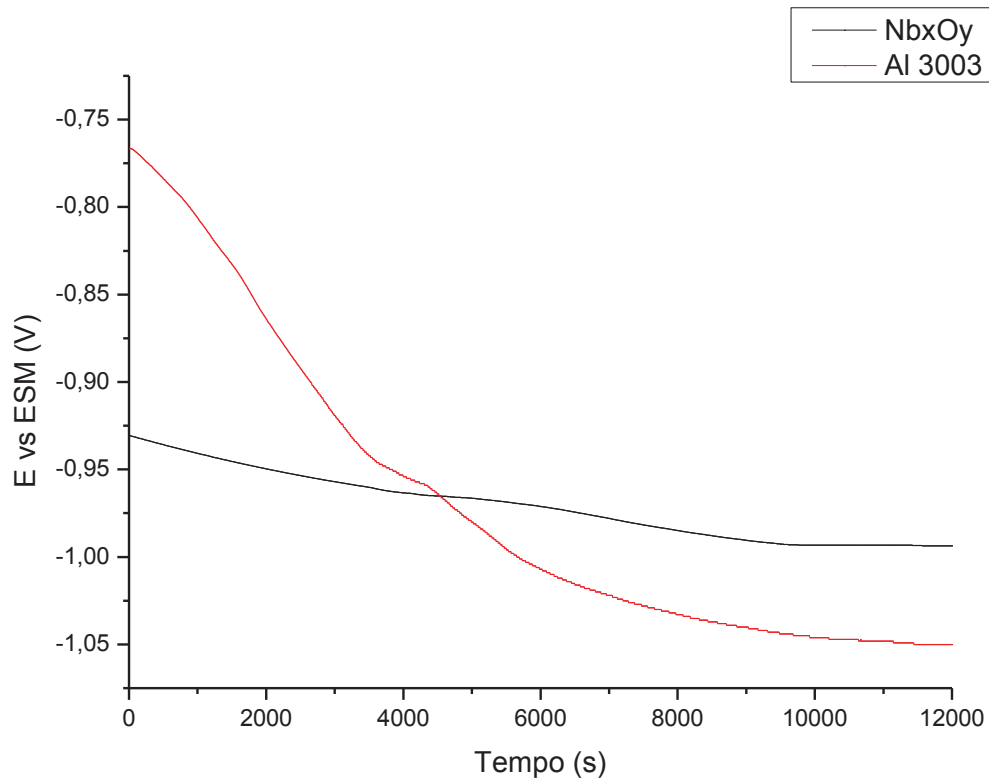


Figura 10. Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão da liga de alumínio 3003 em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, sem e com revestido de óxido de nióbio.

Tabela 8. Potencial de corrosão em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, para a Liga de Al 3003 sem e com revestimento de óxido nióbio.

SUBSTRATO	E_{corr} (mV) vs. ESM
Liga de Al 3003	-1005 ± 8
Liga de Al 3003 + Nb _x O _y	-996 ± 7

As curvas apresentadas da Figura 10 mostram a tendência do potencial do substrato de se deslocar para valores mais negativos, tanto com e sem revestimento. No início da imersão, o substrato metálico apresentou um potencial mais positivo e deslocou-se para valores menos nobres. A liga alumínio 3003 revestida, apresentou um potencial mais negativo nos primeiros tempos de imersão que o substrato metálico, contudo após atingir 75 minutos, houve uma inversão nesses potenciais, a liga de alumínio 3003 com óxido de nióbio apresentou um potencial mais nobre que sem o revestimento. O deslocamento para valores mais

positivos sugere uma maior passivação da liga de alumínio neste meio.

Observa-se na Tabela 8 que os valores de E_{corr} tanto para a amostra com e sem revestimento são semelhantes no meio estudado.

Polarização potenciodinâmica anódica

O comportamento eletroquímico das amostras foram avaliados por medidas de polarizações potenciodinâmicas anódica e os resultados são apresentados na Figura 11.

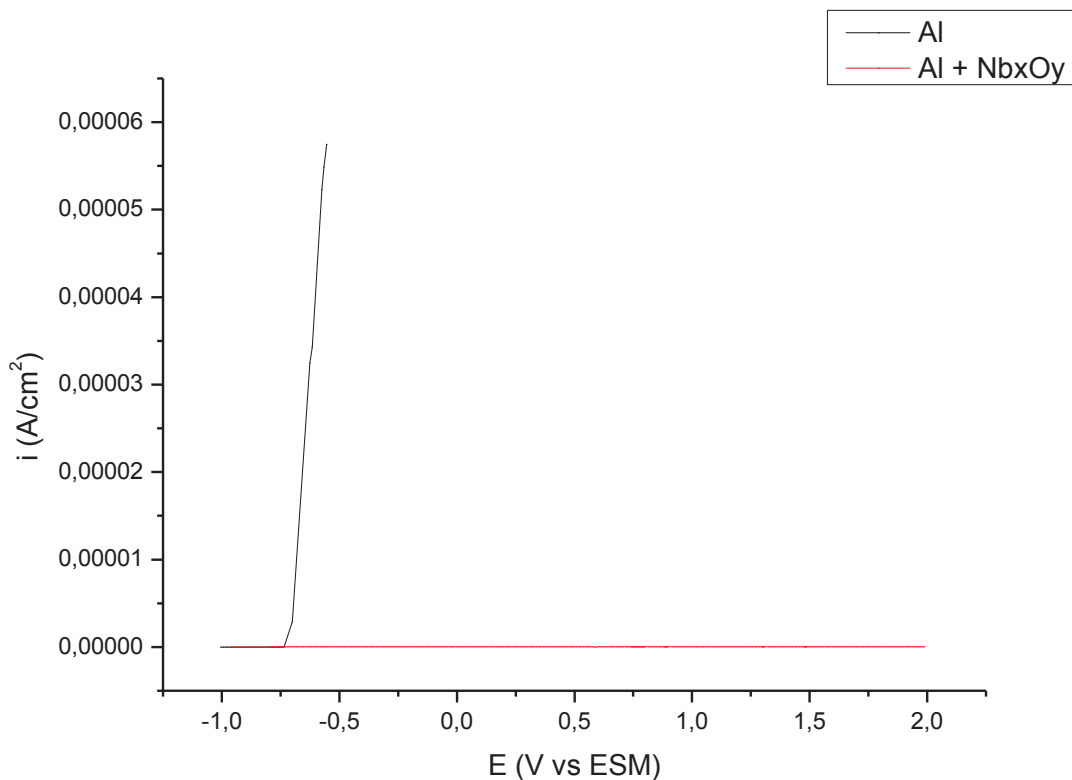


Figura 11. Curvas de polarização potenciodinâmicas anódica em meio de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, para a Liga da Al 3003 sem e com revestido de óxido de nióbio.

Observa-se na Figura 11 que a liga de alumínio 3003 é ativa a partir do potencial de $-0,75 \text{ V}$, no meio de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, contudo, quando o substrato foi revestido com óxido de nióbio esse se tornou passivo, o que limita o estudo de aprimoramento do depósito.

Por essa razão, adicionou-se ao eletrólito $800 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaCl}$, na tentativa de

torna-lo mais agressivo ao revestimento.

As curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão da liga de alumínio sem com revestimento, em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com a adição de 800 mg L^{-1} de NaCl é apresentada na Figura 12 e os valores de E_{corr} estão na Tabela 9.

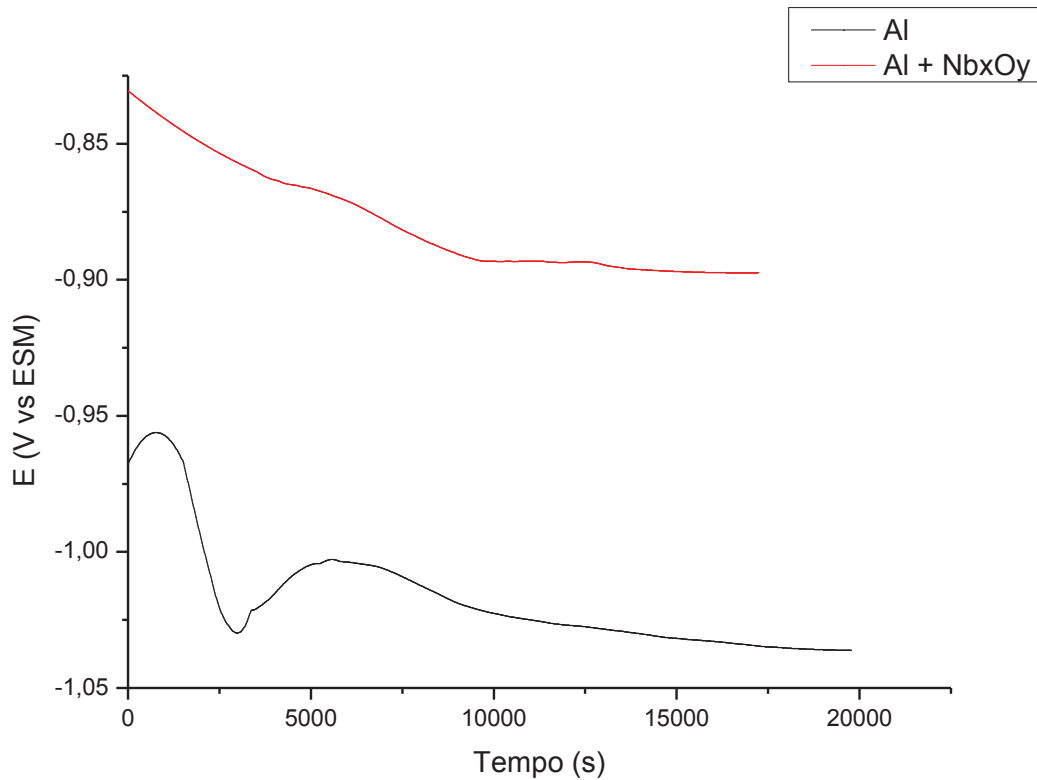


Figura 12. Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão da liga de alumínio 3003 em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl, sem e com revestido de óxido de nióbio.

Tabela 9. Potencial de corrosão em de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl para a Liga de Al 3003 sem e com revestimento de óxido de nióbio.

SUBSTRATO	E_{corr} (mV) vs. ESM
Liga de Al 3003	-1003 ± 8
Liga de Al 3003 + Nb_xO_y	-897 ± 6

A curva de potencial de circuito aberto para o substrato com adição de 800 mg L^{-1} de NaCl no meio, apresentou um deslocamento inicial para valores mais

positivos, seguido de uma queda para valores menos nobres, sendo que com o passar do tempo ocorreu uma pequena evolução para valores mais positivos. O deslocamento para o sistema com revestimento foi para valores mais negativos desde a imersão da amostra, contudo em todo o tempo estudado o potencial foi mais nobre que o substrato metálico, que pode ser verificado na Tabela 9 que apresenta os valores de E_{corr} , mostrando que para a amostra com óxido de nióbio o potencial e corrosão é mais nobre que o do metal sem revestimento. Na liga de Al 3003 não houve mudança nos valores de E_{corr} quando comparado ao meio sem NaCl, mas na presença do filme de óxido de nióbio houve uma redução de aproximadamente 90 mV no valor do E_{corr} , ou seja, neste meio, para o metal com tratamento de superfície os processos corrosivos foram menos ativos, o que era desejado.

Curvas de polarização potenciodinâmicas anódica obtidas em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com a adição de 800 mg L^{-1} de NaCl, são apresentadas na Figura 13.

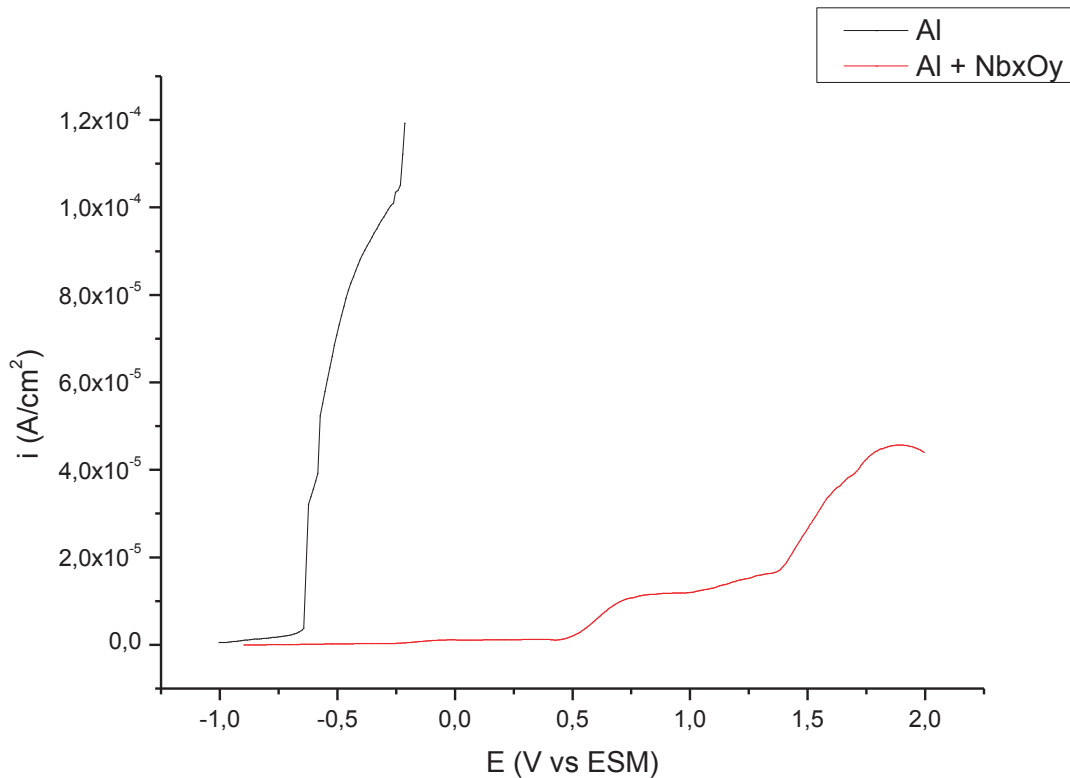


Figura 13. Curvas de polarização potenciodinâmicas anódica em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl, para a Liga da Al 3003 na presença e com ausência de revestimento de óxido de nióbio.

A liga de alumínio 3003 é ativa no meio de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl. Para o revestimento a base de óxido de nióbio é possível observar registro de duas regiões distintas presentes no sistema, a primeira região aparece do E_{corr} até o potencial de $+0,5\text{V}$, nesta faixa de potencial um comportamento de baixa corrente é observado. A segunda região aparece em potenciais maiores que $+0,5\text{V}$, onde um aumento na densidade de corrente foi registrado, quando possivelmente o filme de óxido de nióbio se rompeu, seguido da ruptura da camada passiva do alumínio.

A fim de verificar qual a contribuição de 800 mg L^{-1} de NaCl, foram realizados ensaios eletroquímicos para a liga de alumínio 3003 na presença e com ausência do revestimento de óxido de nióbio apenas em 800 mg L^{-1} de NaCl, essas estão apresentadas a seguir.

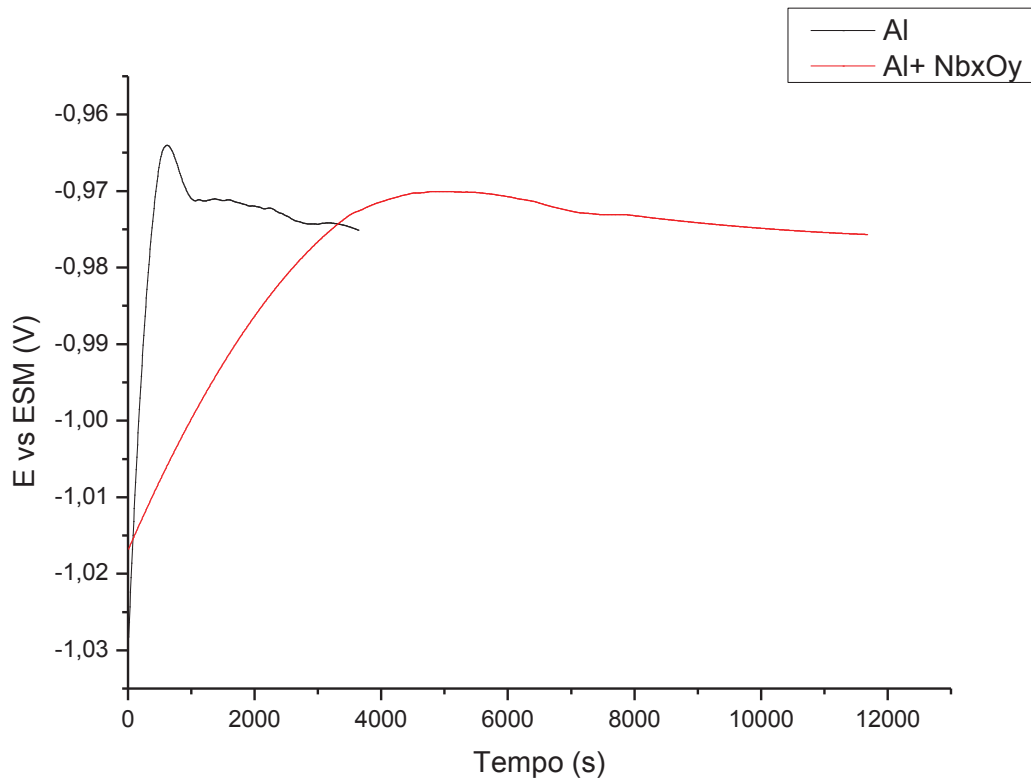


Figura 14. Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão para a liga de alumínio 3003 em 800 mg L^{-1} de NaCl, na presença e com ausência do revestimento de óxido de nióbio.

Tabela 10. Potencial de corrosão em 800 mg L^{-1} de NaCl para a Liga de Al 3003 sem e com revestimento de óxido de nióbio.

SUBSTRATO	E_{corr} (mV) vs. ESM
Liga de Al 3003	-985 ± 7
Liga de Al 3003 + Nb_xO_y	-974 ± 8

A Figura 14 mostra que o comportamento do potencial em função do tempo para o substrato em 800 mg L^{-1} de NaCl indica que nos primeiros minutos ocorre um deslocamento para valores mais positivos, após 10 minutos de imersão no meio, o potencial se torna mais negativo, onde se estabilizou. Para a liga de alumínio 3003 revestida, o potencial iniciou-se em valores negativos e foi se deslocando ao passar do tempo para valores mais nobres. Observa-se na Tabela 10 que para os dois sistemas, com e sem revestimento os valores de E_{corr} foram semelhantes.

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica em 800 mg L^{-1} de NaCl,

para a Liga da Al 3003 na presença e ausência de revestido de óxido de nióbio, estão na Figura 15.

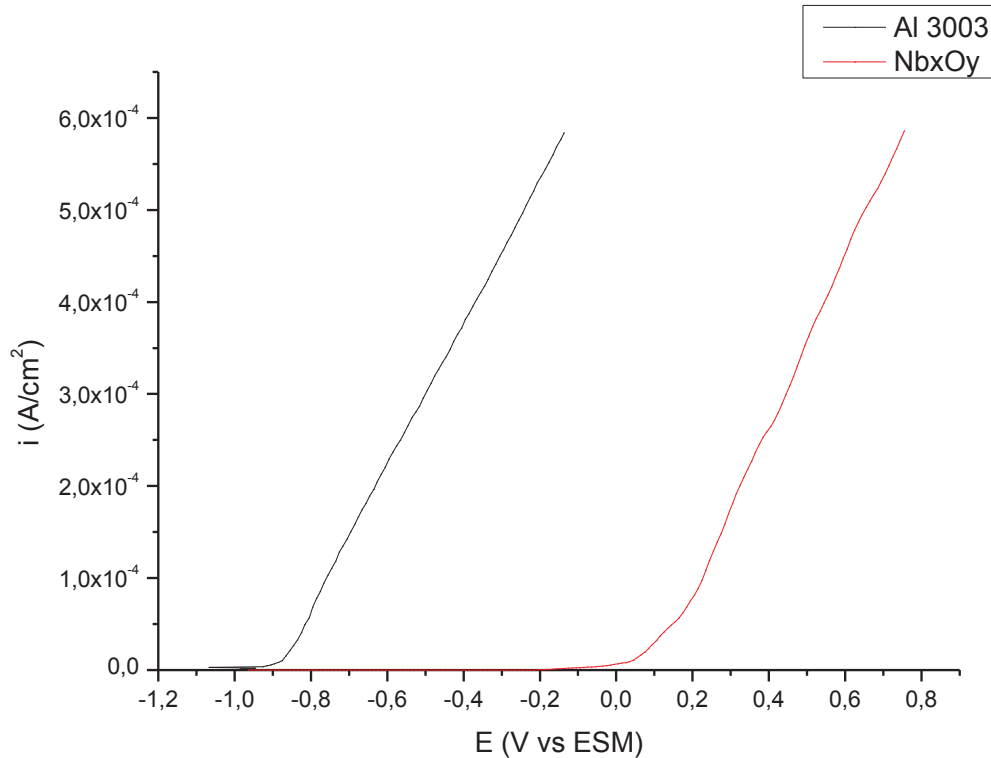


Figura 15. Curvas de polarização potenciodinâmicas anódica em 800 mg L^{-1} de NaCl, para a Liga da Al 3003 na presença e ausência do revestimento de óxido de nióbio.

É possível observar nas polarização potenciodinâmica anódica apresentadas na Figura 15, em 800 mg L^{-1} de NaCl, que nesse meio o aumento da densidade de corrente foi antecipada tanto para a liga de alumínio 3003 sem revestimento como para o substrato com óxido de nióbio. O meio contendo cloreto é muito agressivo para o alumínio (GENTIL, 1996), isto dificultaria o estudo de aprimoramento do depósito de óxido de nióbio.

O revestimento se mostrou ativo para o meio de sulfato de sódio com adição NaCl (Figura 13), mas menos agressivo que o meio apenas com NaCl, pois o sulfato de sódio pode ser um inibidor de pites (HERNÁNDEZ, 2012). O meio de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl foi selecionado para os estudos posteriores.

Com o intuito de otimizar o depósito do revestimento de óxido de nióbio foram realizados planejamentos experimentais na tentativa de maximizar a resposta, estes são apresentados a seguir.

5.4 Ensaio eletroquímico para os experimentos do planejamento experimental I - 2³ com ponto central e face central.

Potencial de circuito aberto

O potencial de corrosão foi obtido por potencial de circuito aberto para todos os ensaios do planejamento, os quais são apresentados a Tabela 11.

Tabela 11. Potenciais de corrosão das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental I, em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, pH 4 com 800 mol L⁻¹ de NaCl.

Ensaio	E _{corr} (mV vs ESM)
1	-947±3
2	-963±5
3	-913±4
4	-964±7
5	-1114±9
6	-971±4
7	-997±6
8	-1022±8
9	-1011±9
10	-1017±7
11	-1025±7
12	-913±5
13	-702±4
14	-935±5
15	-997±6

Os resultados da Tabela 11 mostraram que as variáveis estudadas (Tabela 1) permitiram uma variação no E_{corr}. Esse comportamento era esperado, uma vez que alterando as condições de deposição do revestimento, este apresentará diferença em sua morfologia o que acarretará mudanças em seu comportamento eletroquímico.

Polarização potenciodinâmica anódica

Na Figura 16 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos revestimentos preparadas pelo planejamento experimental I (Tabela 1), sobre liga de alumínio 3003 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

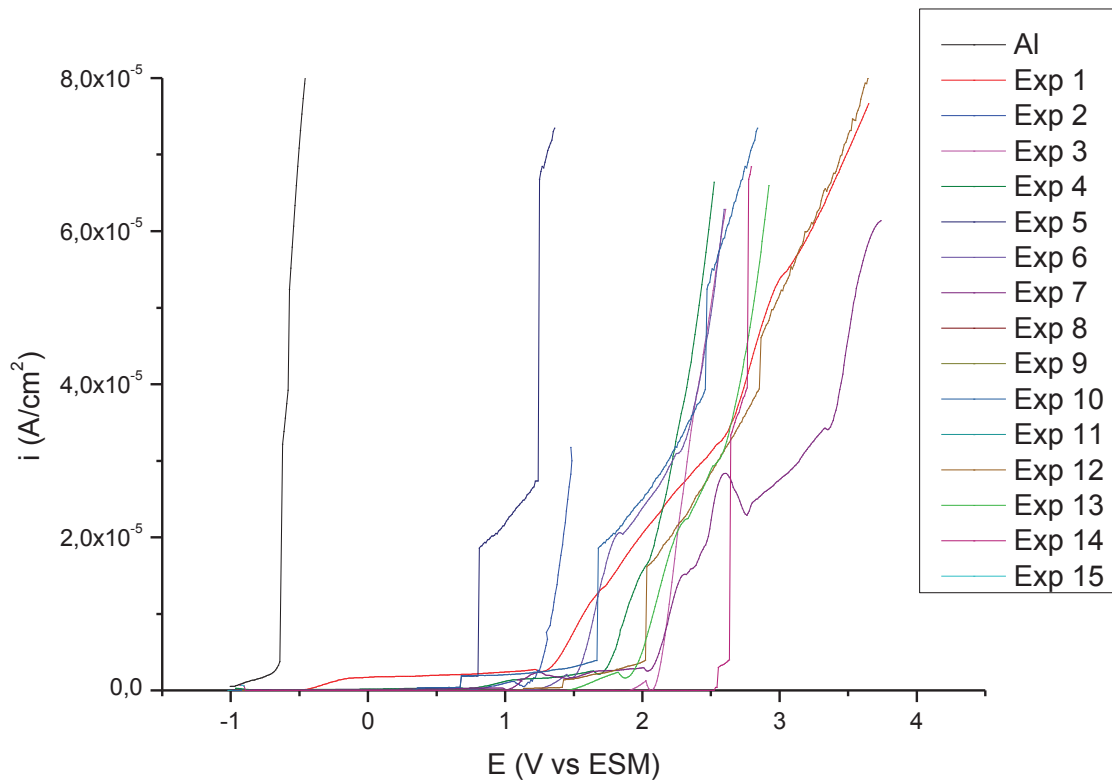


Figura 16. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental I, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Observa-se na Figura 16 que as amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio com alterações nas variáveis de deposição do filme tiveram comportamentos distintos. E todos os ensaios apresentaram uma maior sobretensão de baixa corrente quando comparado com o substrato metálico, sugerindo um retardo nas reações de oxidação do metal.

Planejamento experimental I – Análise de variância e superfície de resposta

Na Tabela 12 são apresentadas as respostas para o planejamento experimental I. As respostas foram calculadas pela sobretensão (η) (Equação 4)

aplicada sobre as amostras revestidas até o rompimento do filme de óxido de nióbio em relação ao potencial registrado para o rompimento do filme (alumina) do substrato metálico. Determinou-se o rompimento do filme no aumento indeterminado da densidade de corrente em cada ensaio de polarização potenciodinâmica anódica.

$$\eta = E_{\text{revestimento óxido de nióbio}} - E_{\text{alumínio}} \quad (\text{A})$$

Tabela 12. Resposta do planejamento experimental I - 2³.

Ensaio	A Imersão (min)	B Espera (min)	C Velocidade (cm/min)	Resposta η (V)
1	5	10	18	2,1
2	5	10	6	1,9
3	30	10	18	2,8
4	17,5	10	12	2,5
5	30	0	18	1,4
6	17,5	5	18	2,3
7	17,5	5	12	2,8
8	7,5	0	12	0,9
9	5	0	6	1,1
10	30	5	12	2,3
11	5	0	18	1,8
12	30	10	6	2,6
13	17,5	5	6	2,7
14	5	5	12	3,1
15	30	0	6	2,3

As respostas para todos os ensaios são positivas, mostrando que os rompimentos dos revestimentos de óxido de nióbio para todas as condições estudadas foram superiores ao registrado para o substrato metálico, ou seja, η positiva, evidenciando que os filmes formados são inibidores do processo de corrosão localizada, aumentando a resistência à corrosão do metal base.

A partir da análise de variância das respostas obtidas, apresentadas na Tabela 13 é possível relacionar as variáveis, suas interações, seus respectivos efeitos e o p-valor. Como o limite de confiança foi estabelecido em 95%, os valores do p-valor para serem significativos devem ficar abaixo de 0,05. Sendo assim, é possível notar que nenhuma das variáveis e suas respectivas interações foram significativas.

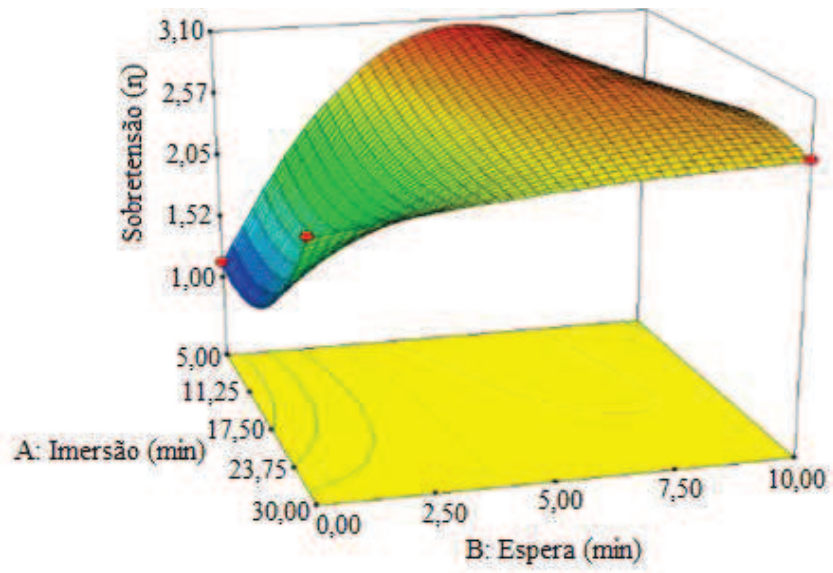
Tabela 13. Análise dos efeitos principais para as η (V) dos filmes de óxido de nióbio depositados a partir do planejamento experimental I.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Modelo	2,52	0,3334
A- Imersão	-0,44	0,2828
B- Espera	0,77	0,1672
C-velocidade	-0,21	0,4924
AB	0,078	0,5889
AC	-0,19	0,3183
BC	0,077	0,5948
A ²	0,26	0,3957
B ²	-0,79	0,1452
C ²	0,010	0,9651
ABC	0,20	0,3058
A ² B	-0,42	0,3214
A ² C	0,23	0,5072
AB ²	0,73	0,1972
AC ²	-	-
B ² C	-	-
BC ²	-	-
A ³	-	-

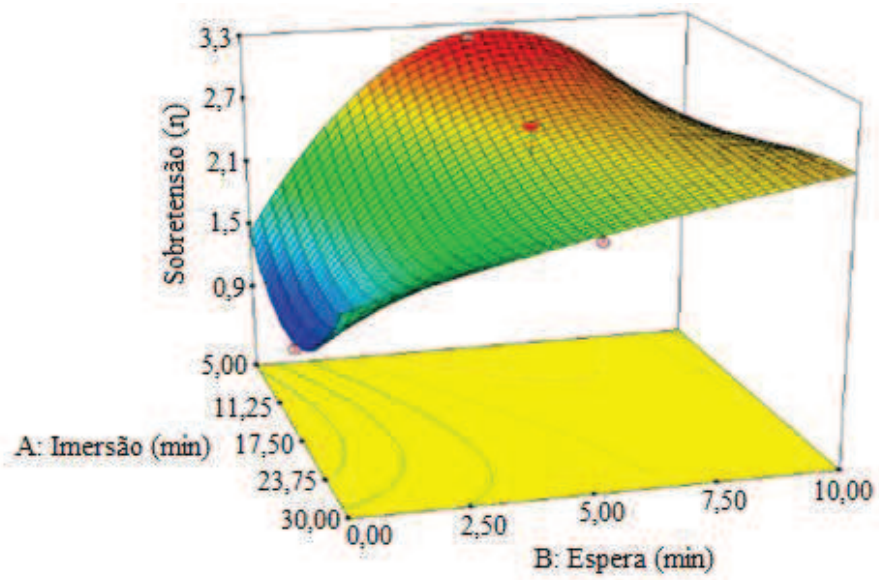
Na Tabela 13 nota-se que alguns efeitos e interações apresentaram valores negativos, como o tempo de imersão e a velocidade, o que indica que o aumento do valor desses efeitos contribuem de maneira negativa na resposta, enquanto que os valores positivos possuem uma contribuição para melhorar a resposta.

O R^2 apresentou um valor de 0,9856, representando que 98,56% da variação total em torno da média é explicada pela regressão do modelo proposto.

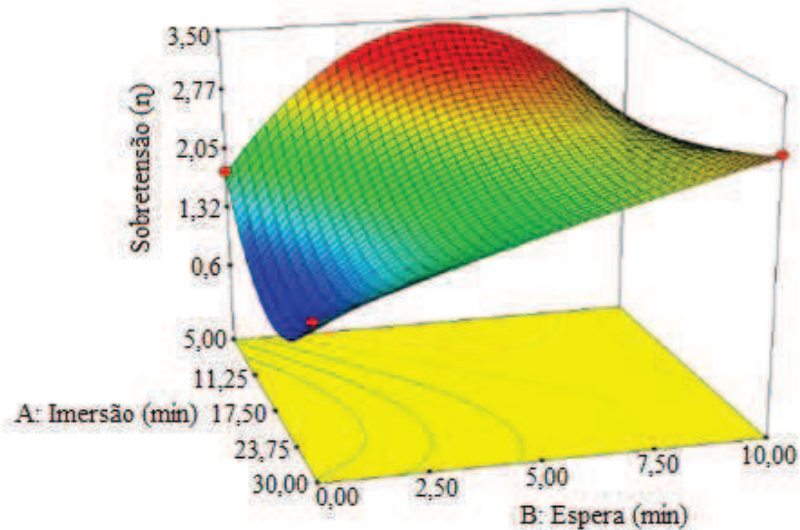
O erro padrão para todos os fatores e suas interações foi de 0,16. Mesmo com esse valor de erro padrão, foi o modelo cúbico que melhor representou os valores de respostas. Este modelo não é conclusivo, para determinar em qual direção seguir no próximo planejamento experimental, foram realizados metodologia de superfície de resposta (MSR) apresentada na Figura 17.



(A)



(B)



(C)

Figura 17. Superfície de resposta para a sobretensões dos revestimentos de óxido de nióbio em função de imersão e tempo de espera, para as velocidades de (A) 6 cm/min, (B) 12 cm/min e (C) 18 cm/min .

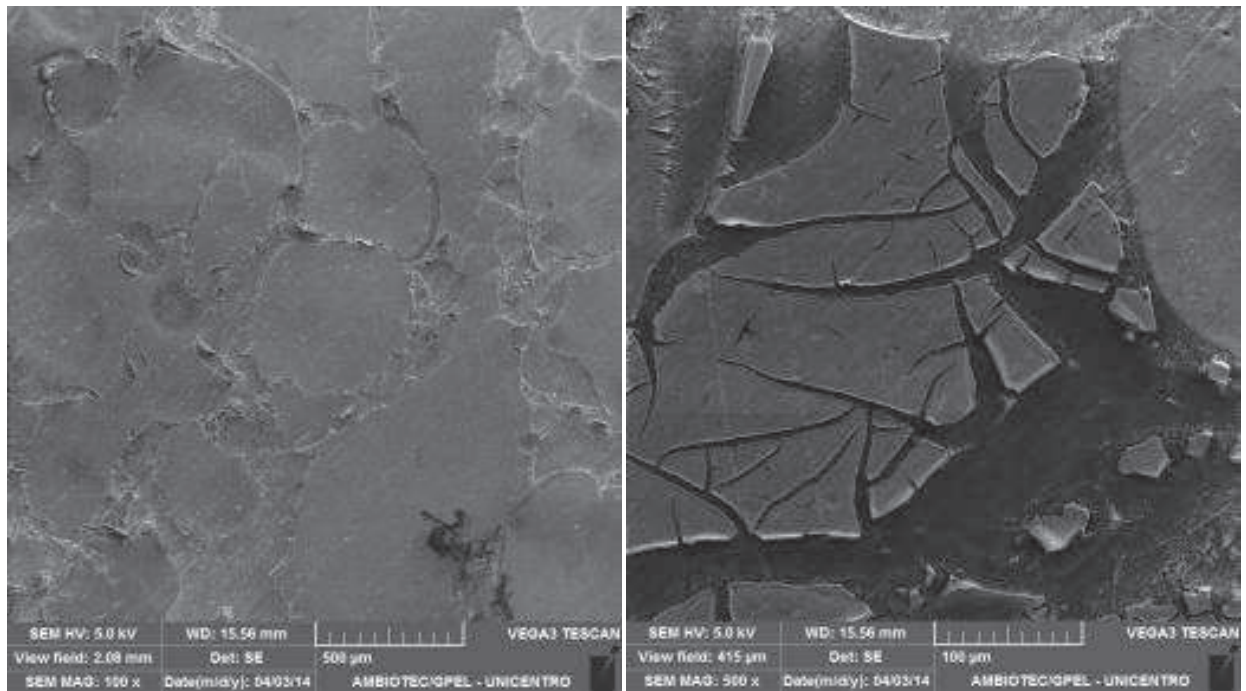
A Equação 5 representa as superfícies de respostas para os resultados experimentais do planejamento experimental I.

$$\eta = +2,53 - 0,44 \cdot A + 0,77 \cdot B - 0,21 \cdot C + 0,19 \cdot A \cdot C + 0,26 \cdot A^2 - 0,79 \cdot B^2 + 0,20 \cdot A \cdot B \cdot C - 0,42 \cdot A^2 \cdot B + 0,23 \cdot A^2 \cdot C + 0,73 \cdot A \cdot B^2 \quad (5)$$

Observa-se na Figura 17 que as melhores respostas foram encontradas quando o tempo de espera foi de 5 minutos e em tempos menores de imersão. A resposta apresenta um déficit quando as amostras permanecem por maiores tempos imersas na resina, possivelmente pelo início de alguns processos reacionais entre o substrato metálico e a solução, podendo ocorrer até um início de oxidação do substrato, prejudicando o depósito do revestimento. Outro fator que influenciou na resposta, foi o tempo de emersão das amostras. Esta variável deve colaborar com a espessura do filme formado, onde na espera de 5 minutos pode ter influenciado na espessura do filme, onde o revestimento é mais eficiente.

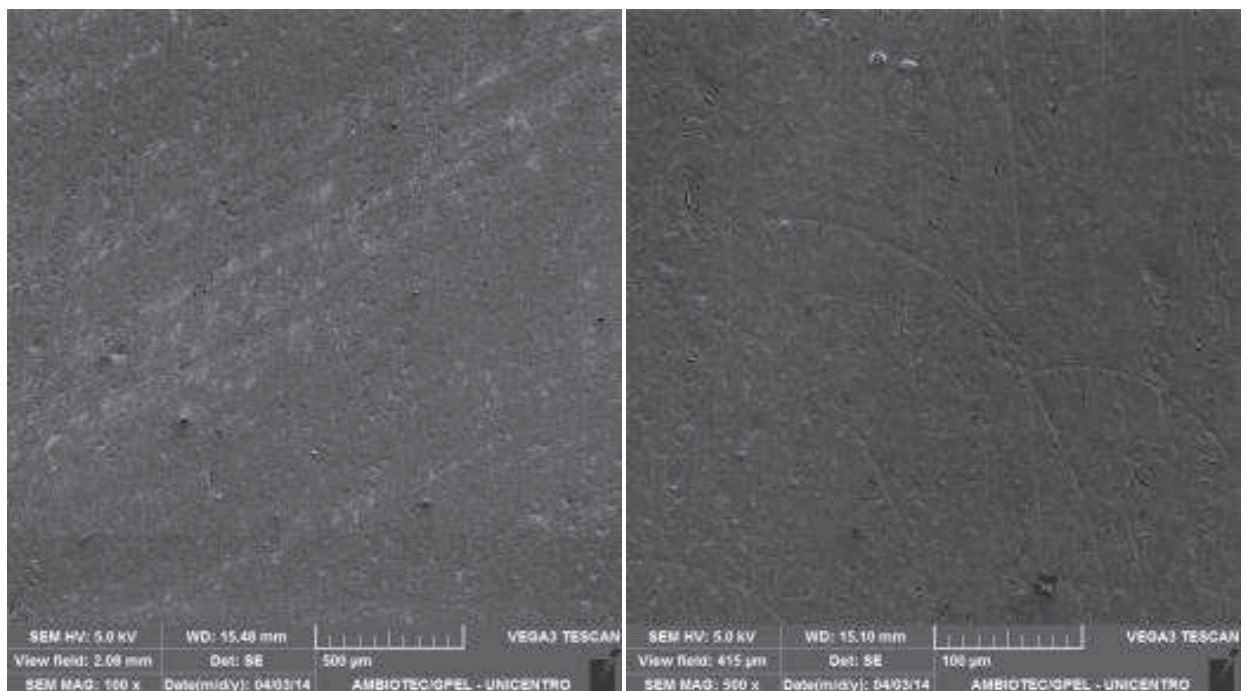
Para uma melhor compreensão das diferenças dos sistemas, foram realizadas análises de MEV das peças metálicas com revestimento depositado nas condições dos ensaios 14 e 8, os quais apresentaram as respostas mais e menos

satisfatórias, respectivamente. As imagens desses revestimentos estão apresentadas na Figura 18.



18-1(A)

18-2(A)



18-1(B)

18-2(B)

Figura 18. Imagens obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 com revestimento de óxido de nióbio depositado nas condições do ensaio 8 (A) e ensaio 14 (B), com aumentos de 100x (26-1) e 500x (26-2).

Observa-se na Figura 18 (A) que a liga de alumínio 3003 revestida nas condições do ensaio 8 apresenta irregularidades em toda a superfície, ficando evidente na Figura 18-2 (A) que o revestimento possui grandes defeitos, que podem deixar o substrato metálico exposto ao meio corrosivo, o que é confirmado no mapeamento (Figura 19 - (B)).

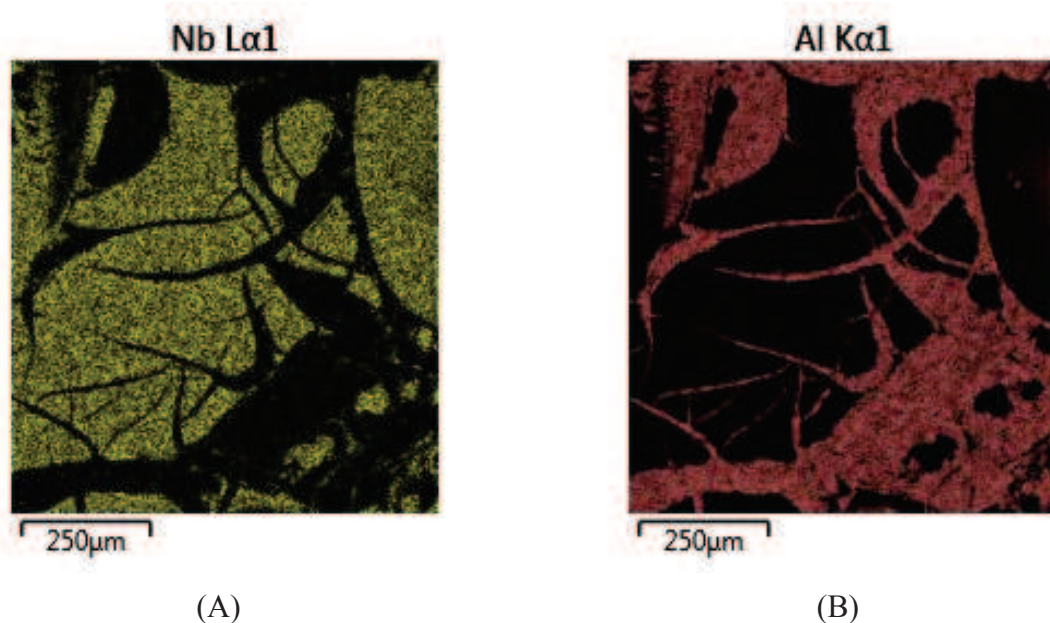


Figura 19. Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 18-(A), (A) região amarela indicando presença de Nb, (B) região vermelha indicando presença de Al.

As regiões contendo Al e Nb são distintas, permanecendo uma grande área do substrato metálico desprotegida do filme cerâmico, tornando-se assim suscetível à corrosão. Essas deformações podem ser causadas pela diferença no coeficiente de dilatação térmica do filme e do substrato (BERNARDI *et al.*, 2014), uma vez que nas condições de depósito dessa cerâmica o revestimento era mais espesso, pois não houve eliminação do sol gel (tempo de espera). Comportamento distinto é verificado para a liga de alumínio 3003 revestida nas condições do ensaio 14, mostrado nas Figura 18 -1(B) e Figura 18 -2(B), onde toda a superfície apresenta um revestimento uniforme. Os elementos nióbio e alumínio estão dispostos de forma homogênea (Figura 20), o que colabora para o revestimento agir como uma barreira de proteção, impedindo o substrato metálico de entrar em contato com o meio agressivo.

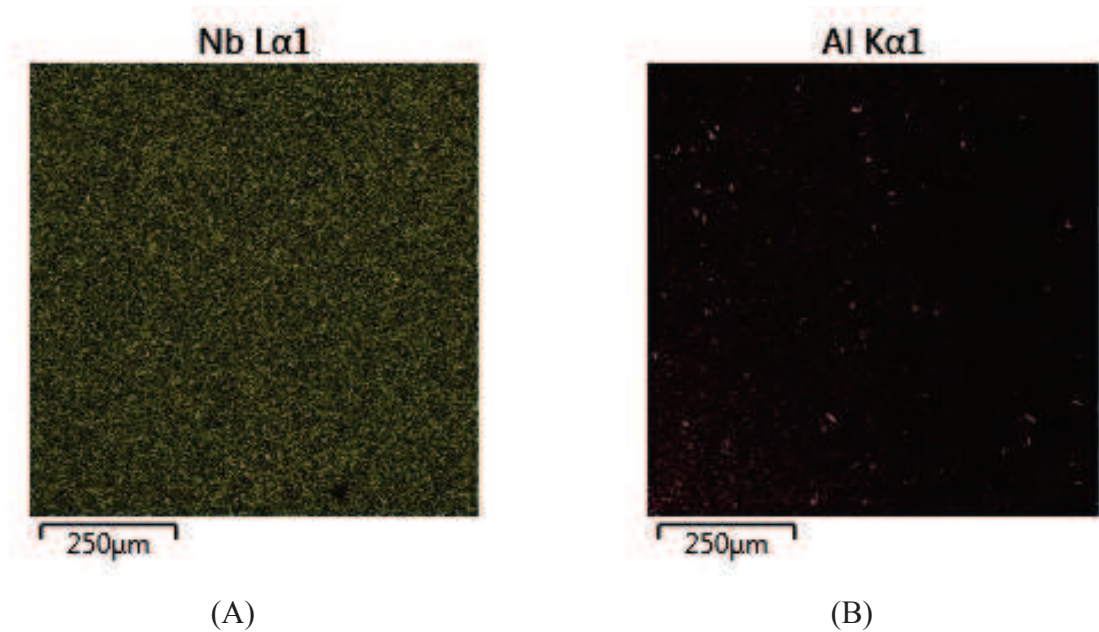


Figura 20. Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 18 -2(B), (A) região clara indicando presença de Nb, (B) região clara indicando presença de Al.

Outro fator que influenciou na resposta, foi o tempo de emersão das amostras na resina. Na tentativa de elucidar a influência dessa variável, depositou-se diferentes revestimentos a base de nióbio variando apenas o tempo após a emersão, sendo 0, 5 e 10 minutos de espera. Então, fez-se MEV da região transversal das amostras para determinar a diferença de espessura de cada uma, estas são apresentadas na Figura 21 e na Tabela 14.

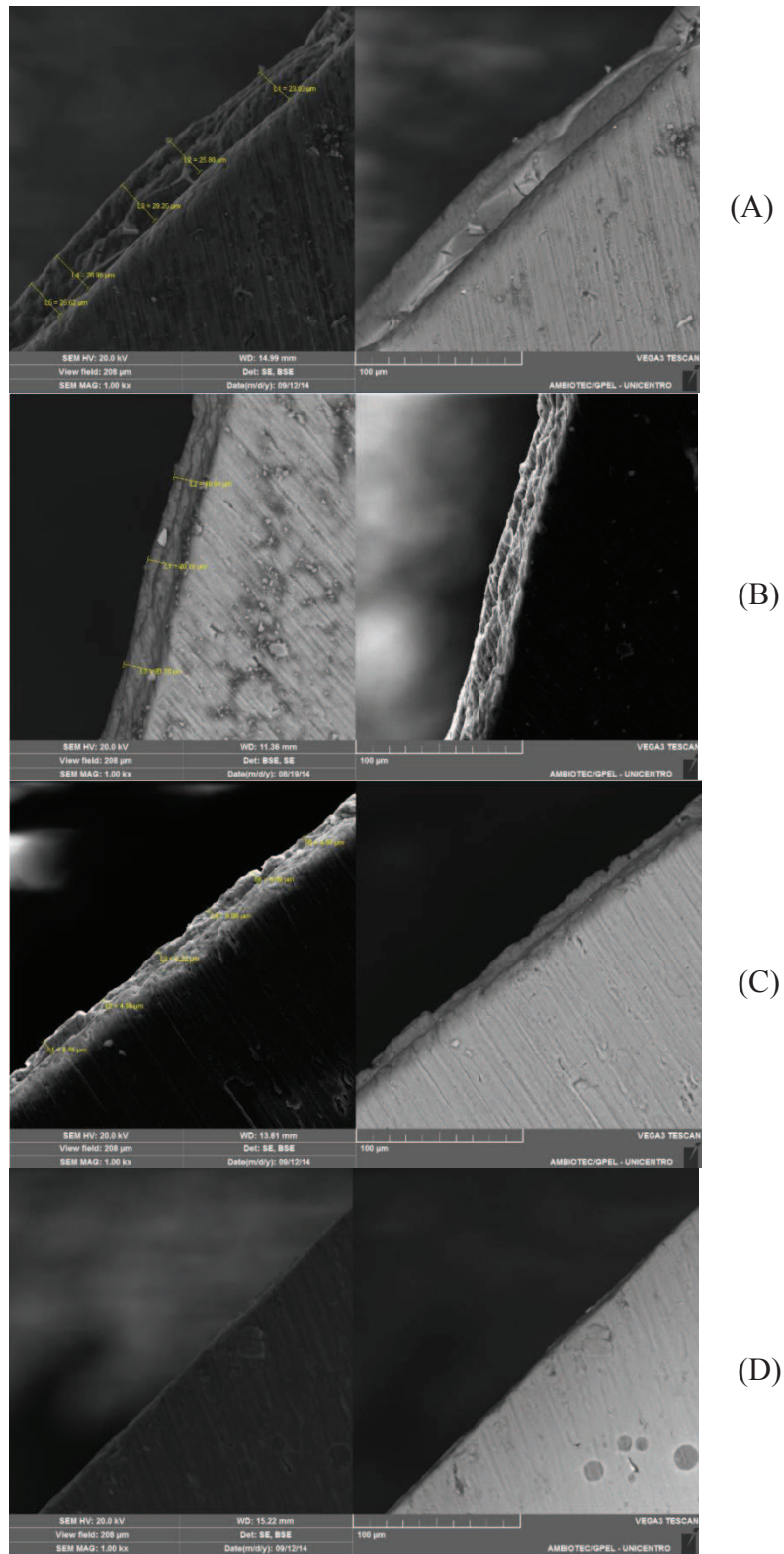


Figura 21. Imagem obtida por MEV da região transversal do depósito de óxido de nióbio variando o tempo após a emersão, (A) sem, (B) 5 minutos, (C) 10 minutos e (D) substrato metálico.

Tabela 14. Espessura dos filmes de óxido de nióbio com diferentes tempos após a emersão.

Tempo após a emersão	Espessura (μm)
0	25 \pm 3
5	20 \pm 2
10	6 \pm 5

Observa-se na Figura 21 que o tempo após a emersão influencia na espessura do filme de óxido de nióbio. Verifica-se na Tabela 14 que quanto maior o tempo de espera mais fino é o revestimento, sendo mais pronunciada no tempo de 10 minutos, o filme obtido sem a espera apresentou a maior espessura. A influência do tempo de espera sobre a espessura do filme pode ser explicada pelo fato de quando o substrato fica maiores tempos na vertical após sair da resina, uma maior quantidade de sol gel é eliminada a superfície metálica, comportamento semelhante foi observado por Stroppa (2008), Rahoui (2013) verificou que os filmes com maior espessura apresentaram fissuras e deslocamento.

Avaliando o planejamento experimental I, verifica-se que a melhor resposta foi obtida no tempo de imersão de 5 minutos e igual tempo de espera, então, escolheram-se essas condições como ponto central do próximo planejamento. Como a velocidade foi a variável que menos influência a resposta, essa foi fixada em 12 cm min^{-1} .

Desta maneira realizou-se um novo planejamento experimental 2^2 cúbico de face centrada com ponto central, para otimização do depósito do revestimento de óxido de nióbio, este novo planejamento foi denominado planejamento II - 2^2 .

5.5 Ensaios eletroquímicos para os experimentos do planejamento experimental II – 2^2 com face centrada e ponto central.

O potencial de corrosão obtido por potencial de circuito aberto para todos os ensaios do planejamento II são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Potenciais de corrosão das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental II, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Ensaio	E_{corr} (mV vs ESM)
1	-990 ± 4
2	-998 ± 3
3	-993 ± 7
4	-972 ± 4
5	-941 ± 5
6	-939 ± 6
7	-890 ± 8
8	-904 ± 6
9	-977 ± 3

Observa-se na Tabela 15 uma variação nos valores de E_{corr} , causada pela alteração na deposição de cada revestimento de óxido de nióbio sobre a liga de Alumínio 3003.

Polarização potenciodinâmica anódica

Na Figura 22 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos revestimentos preparados pelo planejamento experimental II, sobre liga de alumínio 3003 em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

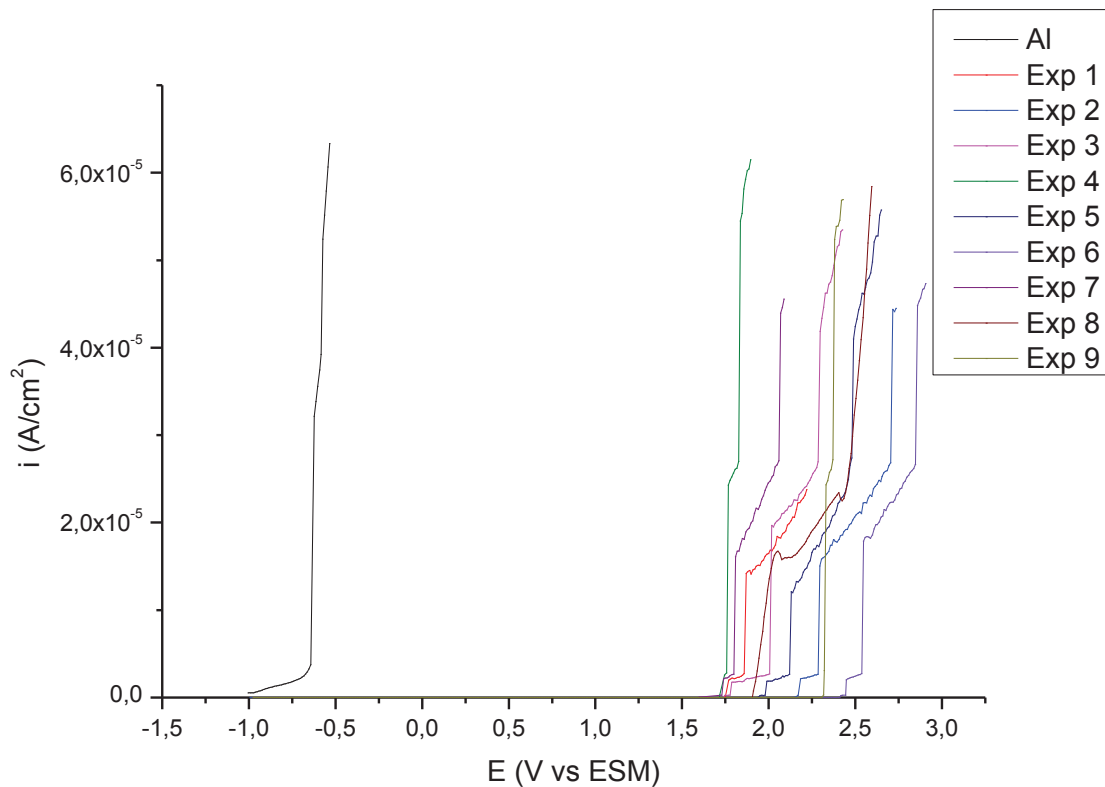


Figura 22. Curvas de PP das amostras de liga de Al 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental II, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Observa-se na Figura 22 que as amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio apresentaram aumento da densidade de corrente em potenciais diferentes, provavelmente pelas diferentes condições de deposição dos filmes. Através das curvas de polarização potenciodinâmica anódica pode-se observar que todos os revestimentos estudados, nas diferentes condições de depósito, retardaram as reações de oxidação do metal, apresentando um comportamento inibidor.

Planejamento experimental II– Análise de variância e superfície de resposta

Obteve-se a (η) como resposta do planejamento II, como no planejamento anterior, essas respostas são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16. Resposta do planejamento fatorial II.

Ensaio	A Imersão (min)	B Espera (min)	Resposta η (V)
1	9	7,5	2,5
2	9	5	2,8
3	5	7,5	2,4
4	9	2,5	2,4
5	1	7,5	2,8
6	5	5	3,1
7	1	2,5	2,4
8	5	2,5	2,6
9	1	5	2,8

Como esperado, as (η) são positivas, o que mostra um comportamento inibidor, aumentando a resistência à corrosão do metal base.

A partir da análise de variância das respostas obtidas, apresentadas na Tabela 17 foram realizadas as mesmas relações do planejamento anterior, as variáveis, suas interações e seus respectivos efeitos e o p-valor. O p-valor mostra que a única interação significativa foi o tempo de emersão (espera), isto provavelmente, porque influencia diretamente na espessura do filme de óxido de nióbio formado.

Tabela 17. Análise dos efeitos principais para as (η) (V) dos filmes de óxido de nióbio depositados a partir do planejamento experimental II.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Modelo	2,93	0,2336
A- Imersão	-0,051	0,5247
B- Espera	0,061	0,4524
AB	-0,073	0,4590
A ²	-0,074	0,5881
B ²	-0,40	0,0478

A razão das somas quadráticas (R^2) tem valor de 0,8107, sendo assim, 81% da variação total em torno da média é explicada pela regressão do modelo proposto.

O erro padrão para todos os fatores e suas interações é 0,13 e a melhor representação foi o modelo cúbico.

É apresentado abaixo as MSR da tendência da sobretensão em relação ao tempo de imersão e o tempo de espera.

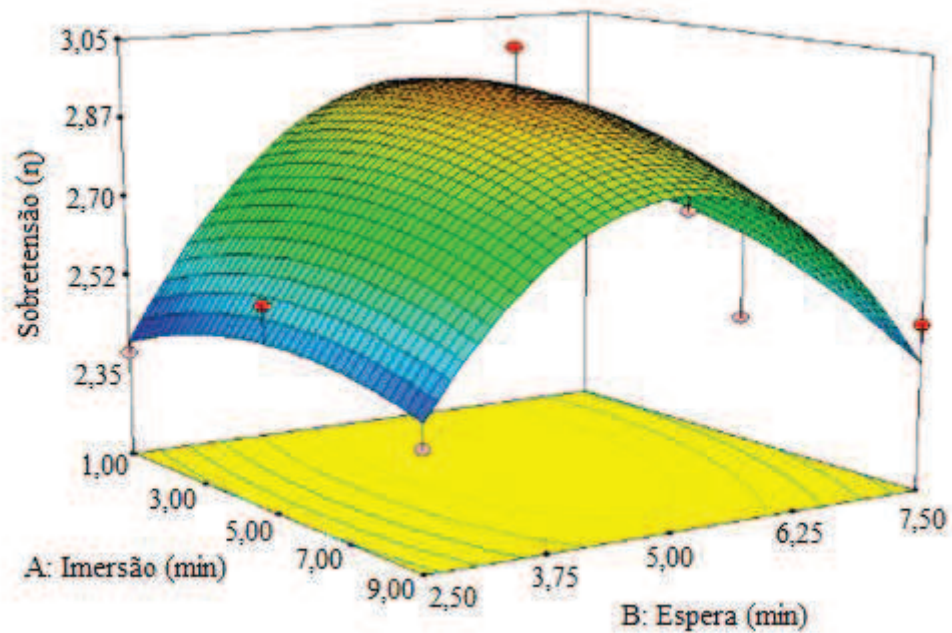


Figura 23. Superfície de resposta para a n dos revestimentos de óxido de nióbio em função de A (Imersão) e B (Espera), com velocidade de imersão $12 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Observa-se na Figura 23 que existe uma clara tendência da melhor resposta, quando o tempo de imersão e emersão são de 5 minutos.

A Equação 6 representa as superfícies de respostas para os resultados experimentais do planejamento experimental II.

$$\eta = +2,93 - 0,051 \cdot A + 0,061 \cdot B - 0,073 \cdot A \cdot B - 0,074 \cdot A^2 - 0,40 \cdot B^2 \quad \text{Eq. (6)}$$

A melhor condição do planejamento II foi adotada para o depósito dos filmes de óxido de nióbio dos próximos experimentos. No planejamento experimental III serão inseridas novas variáveis, para otimizar o depósito das cerâmicas a base de óxido de nióbio.

Para isso, realizou-se ensaios de TGA para avaliar o comportamento do sol gel e do pó de CANb com o aumento da temperatura. Foram preparadas as resinas com diferentes proporções de Nb (razões molares (n/n) entre AC/EG de 1:4, e entre o AC e o CANb 10:X), estes ensaios são apresentadas na Figura 24 e Figura 25.

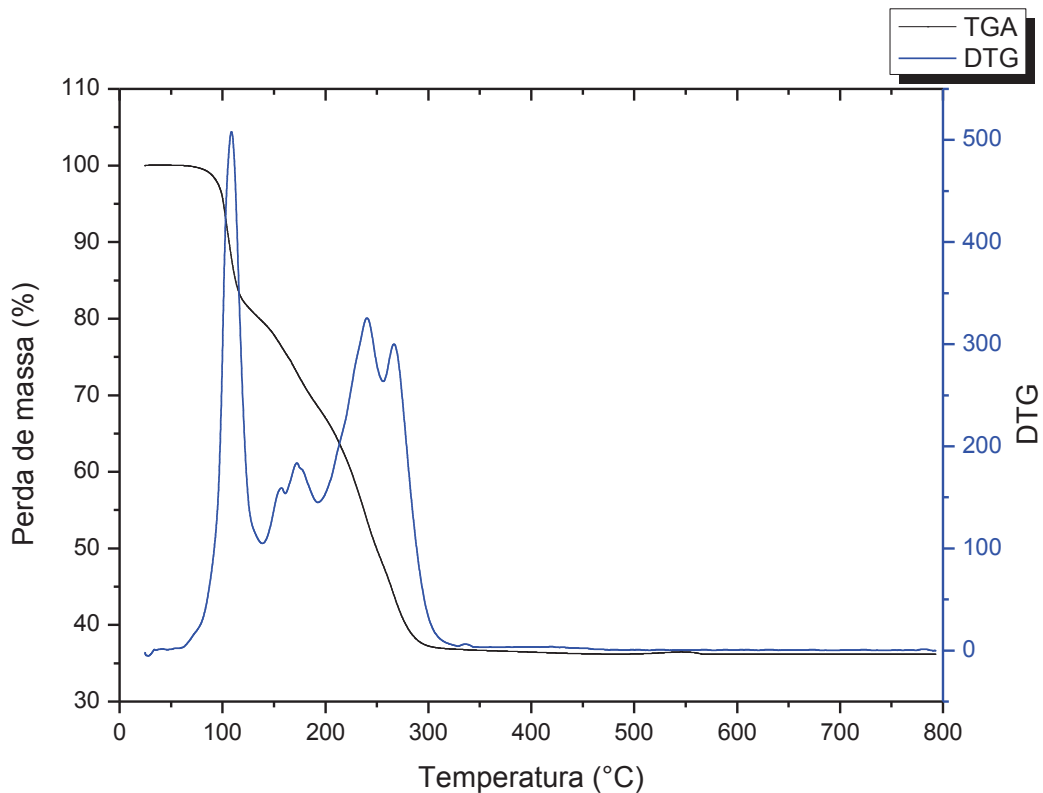


Figura 24. Curva de TGA do complexo amoniacal de nióbio em pó.

Pode-se observar na Figura 24 que o CANb em pó apresentou 3 regiões de perda de massa. A primeira, próximo a 106°C, pode ser atribuída à evaporação de parte da água de hidratação do composto. Uma segunda região de 140 a 190°C que apresenta duas etapas, atribuída à liberação de NH_3 e CO_2 , o que corresponde à decomposição parcial dos íons NH_4^+ e oxalato. Entre 200°C a 320°C observa-se a terceira região, também com duas etapas de perda de massa, associada à evolução da decomposição dos íons NH_4^+ , oxalato (CHAGAS *et al.*, 2012). A perda de massa estabilizou em 37% da massa do composto, o que equivale à massa calculada na formação do Nb_2O_5 .

Na Figura 25 é apresentada a curva de TGA para o sol gel preparado com razões molares (n/n) entre AC/EG de 1:4, e entre o AC e o CANb 10:1,5.

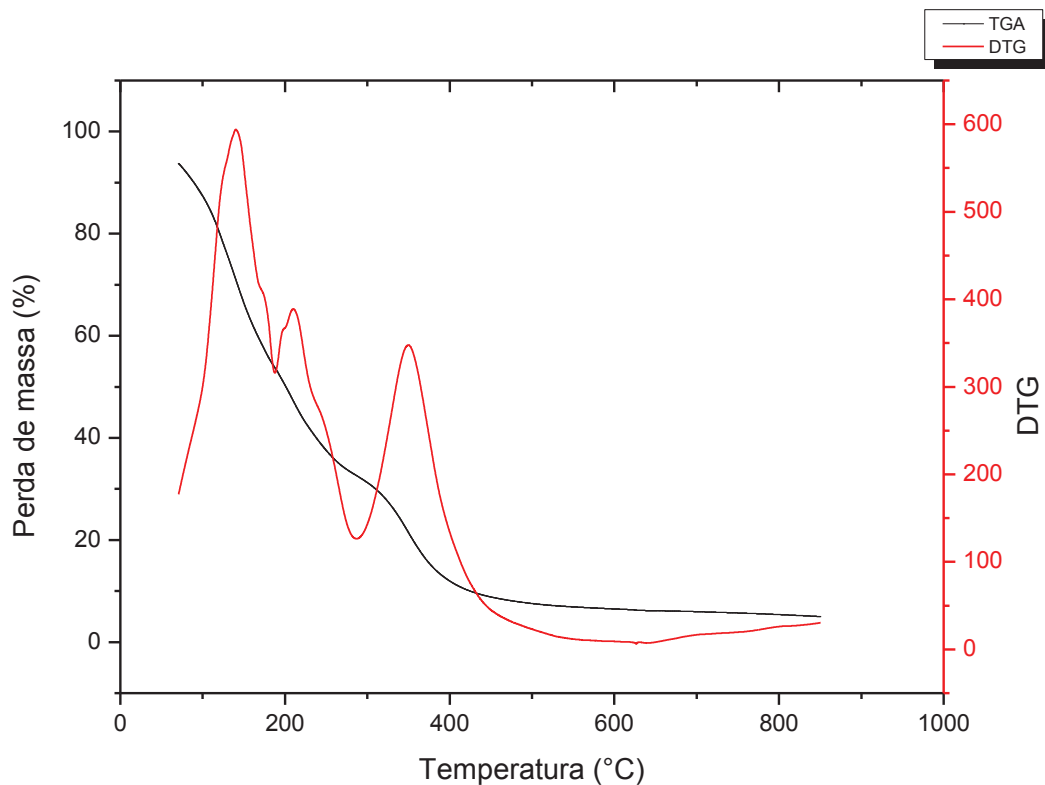


Figura 25. Curva de TGA/DTG razões molares (n/n) entre AC/EG de 1:4, e entre o AC e o CANb 10:1,5.

Pode-se observar na Figura 25 três processos de perda de massa, a primeira de 103 a 190°C, pode ser atribuída à eliminação de água, de NH_3 e CO_2 que foi observado na Figura 24 do comportamento térmico do complexo amoniacal de nióbio, e um início de eliminação de etileno glicol. A segunda região aparece entre 190 e 260°C, este processo pode estar relacionado com a evaporação do etileno glicol confinado na rede polimérica, ou na decomposição inicial das cadeias poliméricas (ROSARIO *et al.*, 2006). Os processos de perda de massa observada entre 280 e 450°C podem estar relacionados à ruptura da ligação química polimérica, levando à formação de CO_2 , CO e H_2O (PEREIRA *et al.*, 2011, CAVALHEIRO *et al.*, 1999), próximo a temperatura de 450°C corresponde a 9% da massa da amostra inicial. Pode-se verificar que na composição da amostra final, possivelmente 47% é composta de Nb_2O_5 , pois verifica-se na Figura 24 que nessa temperatura há formação desse composto e o restante é provavelmente constituído de matéria orgânica, presente na resina original.

O comportamento de decomposição térmica para as três resinas estudadas, nas razões molares (n/n) entre AC/EG de 1:4, e entre o AC e o CANb 10:1,5, 1 e 0,5, foram bastante semelhantes, como é observado na Figura 26.

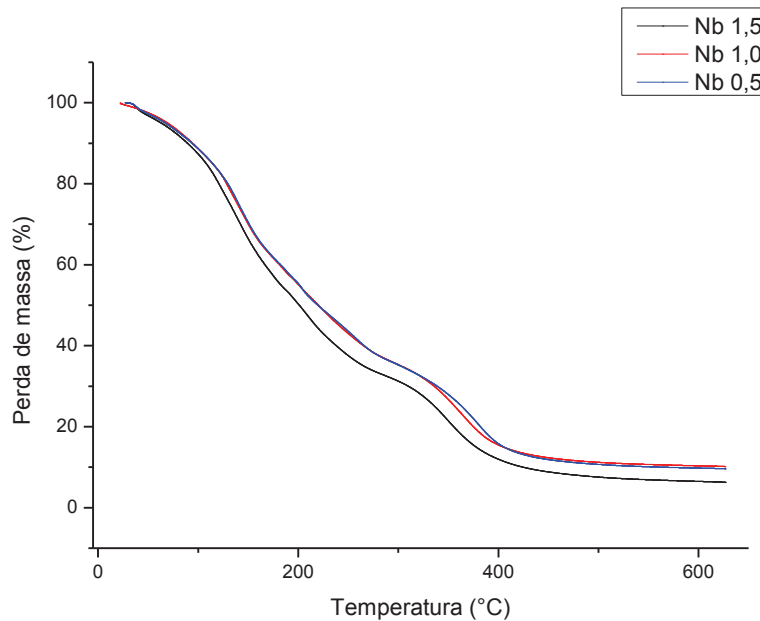


Figura 26. Curva de TG razões molares (n/n) entre ácido cítrico/etilenoglicol de 1:4, e entre o ácido e o complexo amoniacal de nióbio 10: (1,5; 1,0; 0,5).

Nota-se na Figura 26 que as perdas de massa para as três resinas estudadas foram nas mesmas temperaturas e na temperatura de 450°C já se atingiu um patamar nas perdas de massas. Por essa razão, permaneceu-se com essa temperatura para a calcinação do filme, pois trabalhando na menor temperatura possível de formação do óxido de nióbio, minimizam-se as alterações na morfologia da liga de alumínio 3003. Com essas informações se propôs o próximo planejamento experimental, apresentado a seguir.

5.6 Planejamento experimental III - 2³ com ponto central e face centrada

Este planejamento estudou diversos tempos nos tratamentos térmicos, nas temperaturas de 100 e 450°C e diferentes proporções de Nb na resina precursora do revestimento, este planejamento foi apresentado na Tabela 3.

Potencial de circuito aberto

O potencial de corrosão foi obtido por potencial de circuito aberto para todos os ensaios do planejamento experimental III, os quais estão na Tabela 18.

Tabela 18. Potenciais de corrosão das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental III, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Ensaio	E_{corr} (mV vs ESM)
1	-948 ± 5
2	-915 ± 6
3	-949 ± 3
4	-954 ± 4
5	-969 ± 5
6	-850 ± 5
7	-883 ± 4
8	-999 ± 3
9	-852 ± 5
10	-935 ± 4
11	-921 ± 6
12	-973 ± 3
13	-957 ± 5
14	$-1,025 \pm 5$
15	-867 ± 6

As alterações nos valores de E_{corr} são causadas pelas diferentes condições de depósito de cada revestimento.

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica realizadas com a liga de alumínio 3003 com revestimento de óxido de nióbio depositado nas condições do planejamento experimental III, são apresentadas na Figura 27.

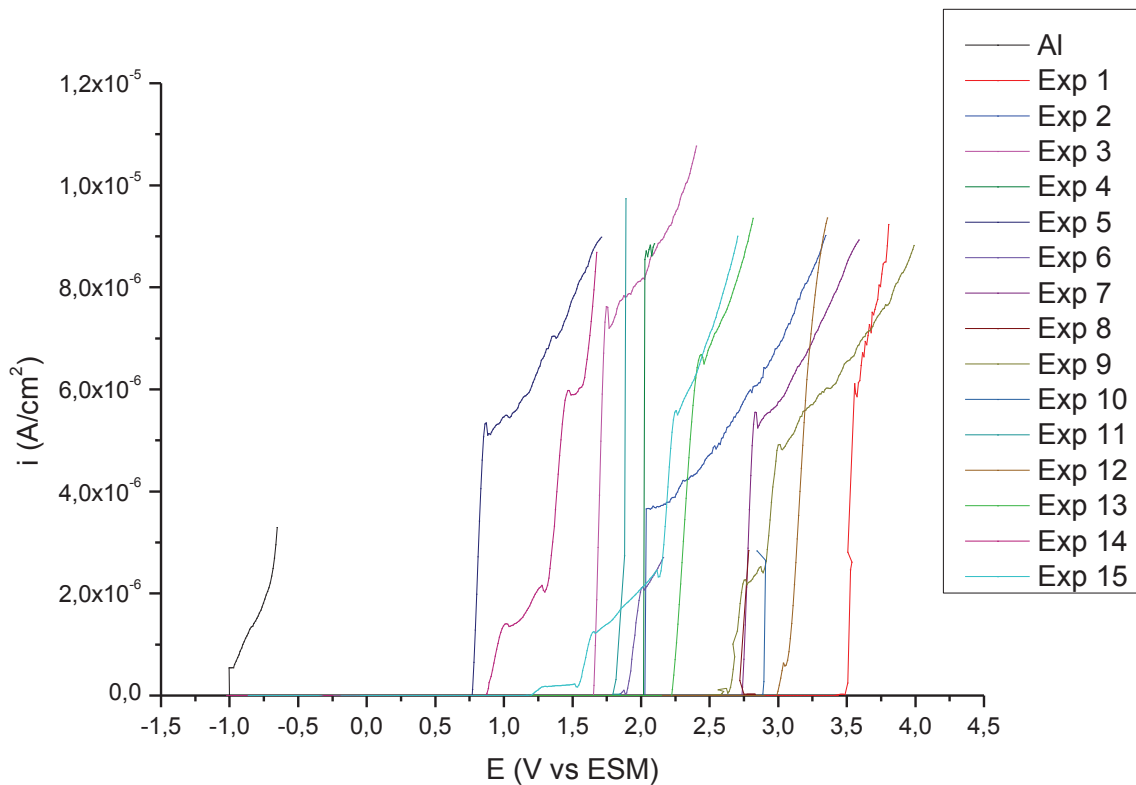


Figura 27. Curvas de PP das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, nas condições do planejamento experimental IV, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

As polarizações potenciodinâmicas anódicas mostraram que as densidades de corrente dos revestimentos propostos pelo planejamento experimental III apresentaram duas regiões distintas, a primeira em baixas correntes e uma segunda onde a densidade de corrente aumenta rapidamente, sendo este aumento posterior ao substrato para todos os filmes de óxido de nióbio.

Na Tabela 19 são apresentadas as respostas em (η) , do planejamento experimental III.

Tabela 19. Resposta do planejamento experimental III.

Número do experimento	Variáveis			Resposta η (V)
	Tempo em 100°C (A)	Tempo em 450°C (B)	[Nb] (AC e o compl. de nióbio 10:X (n:n)) (C)	
1	60	20	1,0	4,1
2	60	10	1,5	2,9
3	30	20	1,5	2,3
4	0	10	1,5	2,6
5	30	30	1,0	1,5
6	0	30	0,5	2,6
7	0	30	1,5	2,7
8	30	10	1,0	3,3
9	0	20	1,0	2,7
10	30	20	0,5	3,5
11	60	30	0,5	2,5
12	30	20	1,0	3,7
13	60	30	1,5	3,0
14	0	20	0,5	1,5
15	60	20	0,5	2,8

Todas as respostas η são positivas, evidenciando que todos os revestimentos do planejamento experimental III retardaram os processos corrosivos da liga de alumínio 3003 no meio estudado.

Na Tabela 20 são apresentadas as relações do planejamento experimental III, as variáveis, suas interações e seus respectivos efeitos e o p-valor.

Tabela 20. Análise dos efeitos principais para as (η) (V) dos filmes de óxido de nióbio depositados a partir do planejamento experimental III.

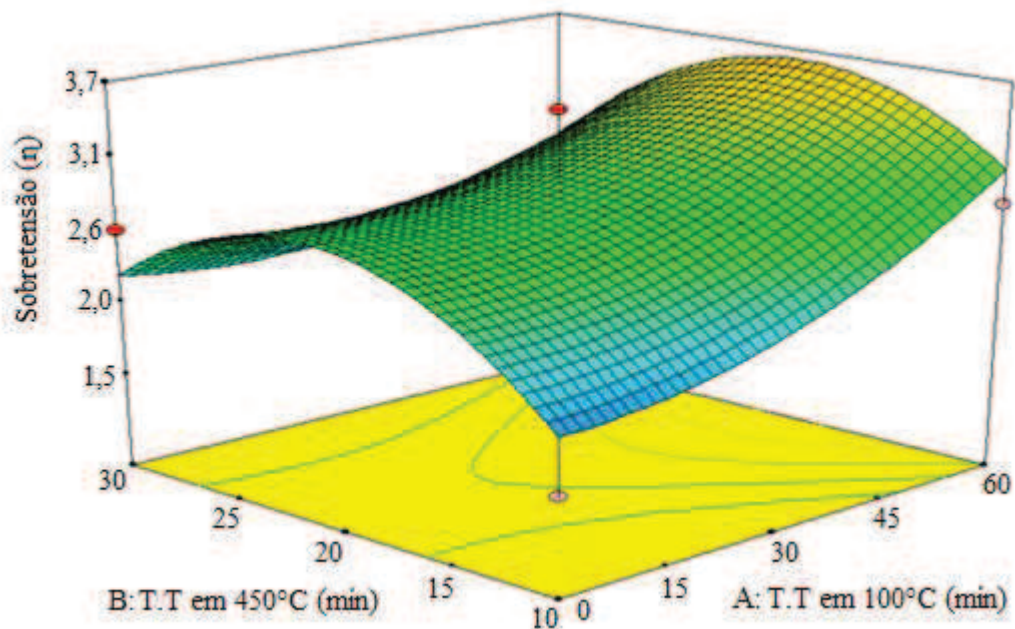
Fatores e interações	Efeito	p-valor
Modelo	3,25	0,8134
A- Tempo do T.T em 100°C	0,32	0,2904
B- Tempo do T.T em 450°C	-0,080	0,7795
C- [Nb]	0,060	0,8334
AB	-0,17	0,5882
AC	-0,075	0,8142
BC	-0,075	0,8142
A ²	0,27	0,6387
B ²	-0,73	0,2280
C ²	-0,23	0,6803

Observa-se na Tabela 20 que nenhuma das interações estudadas foram significativas. Os valores dos efeitos mostram que o tempo do tratamento térmico

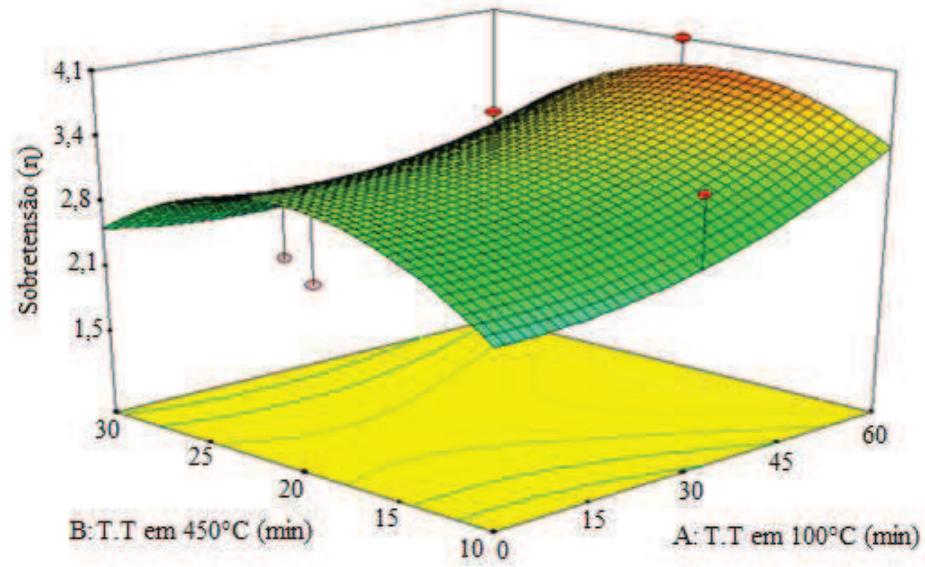
em 100°C foi o que mais contribuiu na resposta, pois este foi quase seis vezes maior que a contribuição dos efeitos da concentração de nióbio e o tempo do tratamento térmico em 450°C. Este comportamento pode ter ocorrido, pois na temperatura de 100°C ocorre a polimerização do sol gel sobre o substrato metálico (COTICA *et al.*, 2011).

O erro padrão para todos os fatores e suas interações é 0,46 e a melhor representação foi o modelo cúbico.

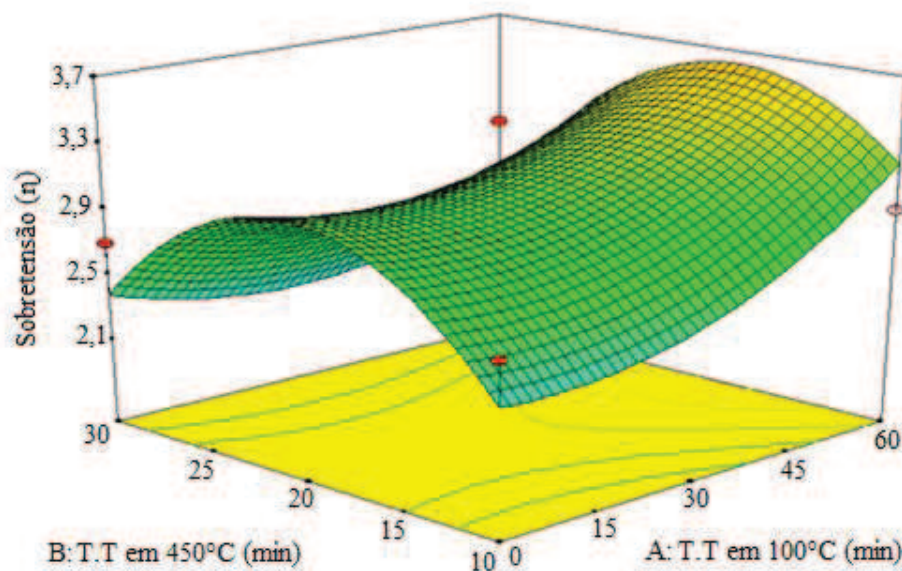
As superfícies de respostas foram estudadas para verificar se existe alguma tendência nos experimentos realizados no planejamento experimental III.



(A)



(B)



(C)

Figura 28. Superfície de resposta para a sobretensões dos revestimentos de óxido de nióbio em função do tempo em 100° C e tempo de calcinação em 450° C, para as concentrações de (A) 0,5; (B) 1,0 e (C) 1,5.

A Equação 7 representa as superfícies de respostas para os resultados experimentais do planejamento experimental III.

$$\eta = -1,43 + 2,43 [\text{Nb}] - 0,933 * [\text{Nb}]^2 \quad (7)$$

A superfície de resposta, Figura 28, permite verificar que existe uma tendência para melhores respostas quando o tempo do tratamento térmico em 450°C são próximos de 20 minutos e em tempos maiores de permanência em 100°C, o tratamento térmico nesta temperatura pode estar associado ao alongamento das cadeias orgânicas (RAHOUI *et al.*, 2013). Por essa razão, foi realizado um novo planejamento experimental seguindo nesta direção, este é apresentado a seguir.

5.7 Planejamento experimental IV- 2³ com face centrada e ponto central com repetição.

Como o planejamento III mostrou uma tendência para melhores respostas em tempos maiores no tratamento térmico em 100°C, expandiu-se o estudo nesta direção. Utilizou-se a melhor condição de deposição do filme de óxido de nióbio do planejamento experimental III como ponto central do próximo planejamento, que foi representado na 0. Estudaram-se os revestimentos propostos no planejamento IV por ECA e os E_{corr} estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Potenciais de corrosão das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental IV, em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, pH 4 com 800 mg L⁻¹ de NaCl.

Ensaio	E_{corr} (mV vs ESM)
1	-949±6
2	-975±4
3	-991±5
4	-1,014±5
5	-941±7
6	-973±3
7	-1,011±5
8	-1,012±5
9	-976±6
10	-1,011±4
11	-953±5
12	-973±6
13	-977±7
14	-1,014±6
15	-917±5
16	-970±5
17	-1,013±7

Como todos os revestimentos foram depositados em condições distintas, todos os E_{corr} apresentam valores diferentes, variando em 100 mV, o que mostra que há um diferencial entre os filmes gerados por esse planejamento. As curvas de polarização potenciodinâmica anódica são apresentadas na Figura 29.

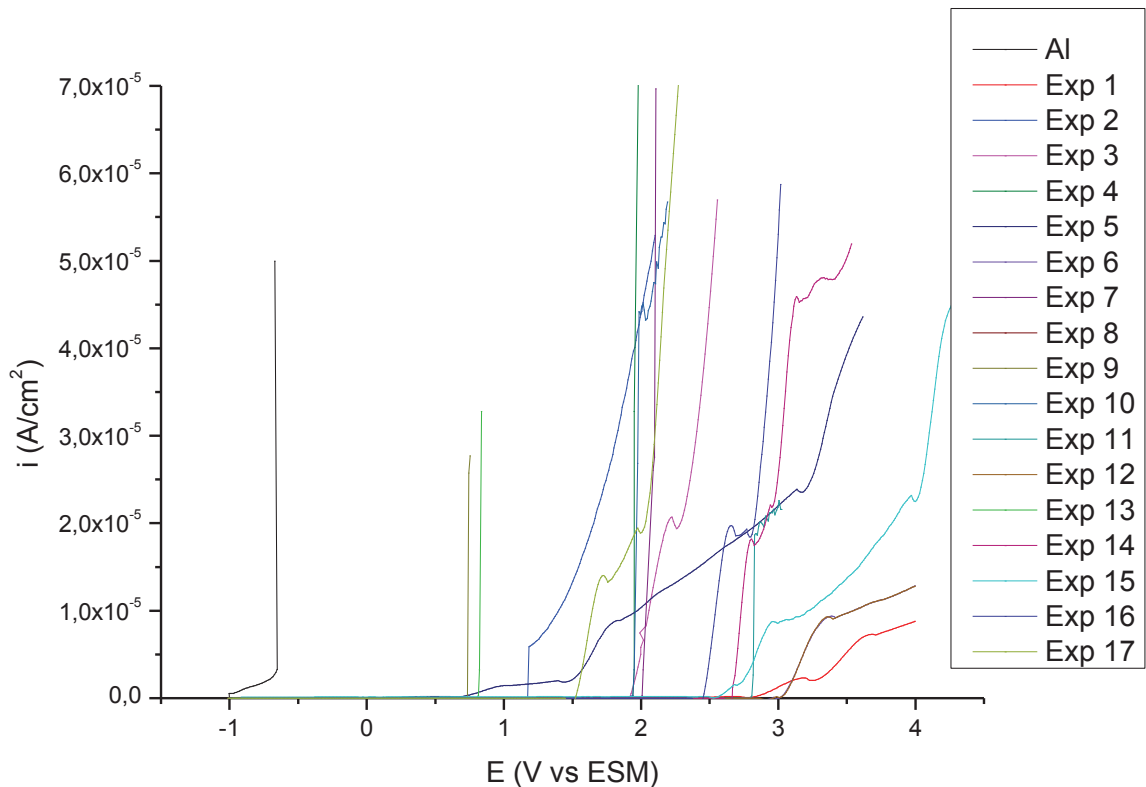


Figura 29. Curvas de PP das amostras de liga de Al 3003 revestidas com óxido de nióbio, a partir do planejamento experimental IV, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Foi possível observar na Figura 29 que todos os revestimentos depositados nas condições do planejamento IV apresentaram aumento na densidade de corrente posterior ao substrato metálico, demonstrando que todos os filmes propostos têm uma ação inibidora de corrosão para a liga de alumínio 3003.

A Tabela 22 trás as respostas em η do planejamento experimental IV.

Tabela 22. Resposta do planejamento fatorial IV.

Número do experimento	Variáveis			Resposta η (V)
	Tempo em 100°C	Tempo em 450°C	[Nb] (AC e o compl. de nióbio 10:X (n:n))	
	(A)	(B)	(C)	
1	60	20	1,00	4,1
2	90	10	0,75	1,8
3	30	30	0,75	2,6
4	30	10	1,25	2,6
5	90	20	1,00	2,2
6	30	20	1,00	3,7
7	30	10	0,75	2,7
8	60	20	1,00	4,1
9	90	30	1,25	1,4
10	90	30	0,75	2,6
11	60	20	1,25	3,4
12	60	20	1,00	4,0
13	30	30	1,25	1,4
14	60	10	1,00	3,3
15	90	10	1,25	3,3
16	60	20	0,75	3,2
17	60	30	1,00	2,2

Como verificado na Figura 29 onde todos os aumentos de densidade de corrente eram posteriores ao do substrato, todas as (η) são positivas (Tabela 22).

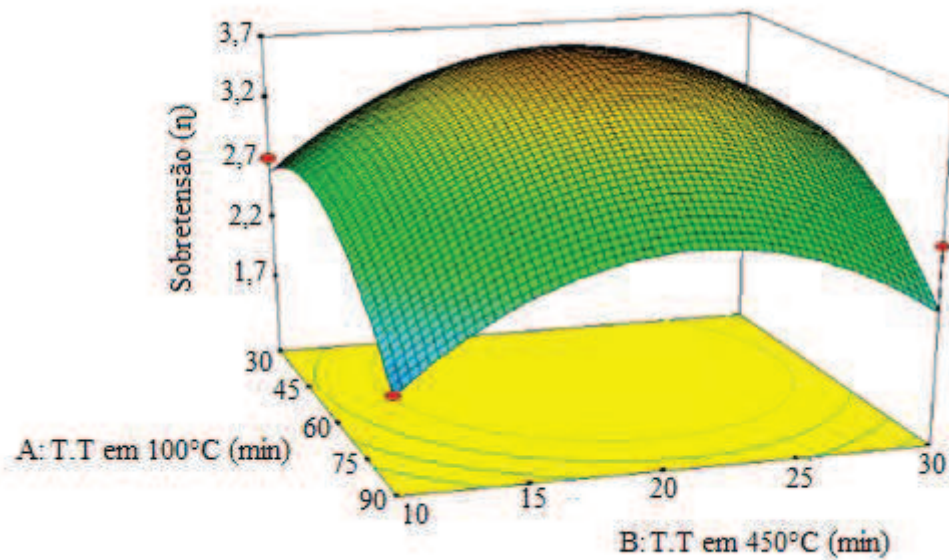
São apresentadas as análises dos efeitos principais e o p-valor para as (η) do planejamento IV na Tabela 23. O erro padrão para todos os fatores e suas interações foi de 0,23, a melhor representação foi o modelo cúbico.

Tabela 23. Análise dos efeitos principais para as (η) (V) dos filmes de óxido de nióbio depositados a partir do planejamento experimental IV.

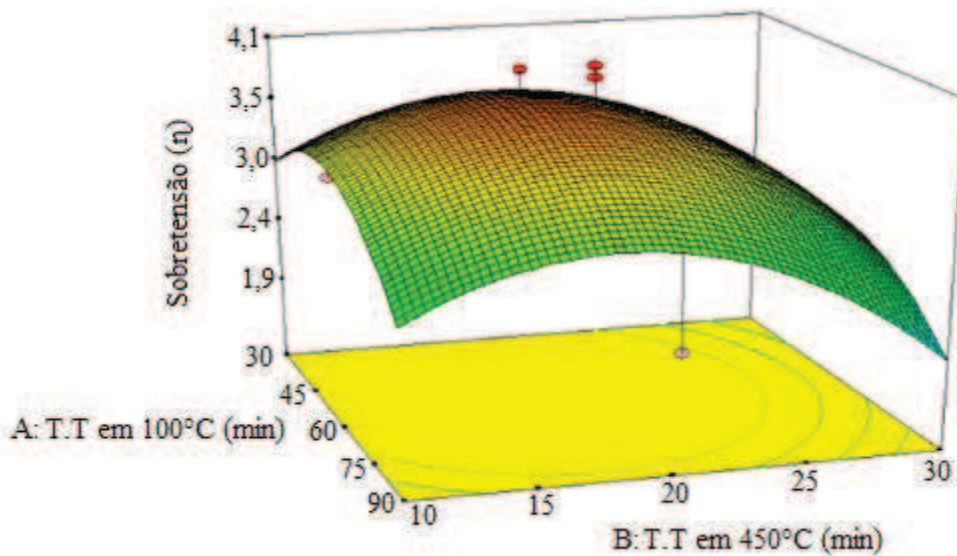
Fatores e interações	Efeito	p-valor
Modelo	3,74	0,0425
A- Tempo do T.T em 100°C	-0,17	0,3529
B- Tempo do T.T em 450°C	-0,35	0,0797
C-[Nb]	-0,080	0,6538
AB	0,025	0,8995
AC	0,20	0,3299
BC	-0,48	0,0418
A ²	-0,55	0,1387
B ²	-0,75	0,0569
C ²	-0,20	0,5610

Os valores do p-valor do planejamento IV apresentado na Tabela 23, mostraram que as variáveis isoladamente não foram significativas, sendo o tratamento térmico em 450°C a variável mais próximo da significância. Entre os efeitos as interações BC e B² (que foram ou ficaram próximas de serem significativas) em níveis maiores contribuíram para que a η fosse menor. Contudo, quando se avalia o p-valor para o modelo, observa-se que este foi significativo.

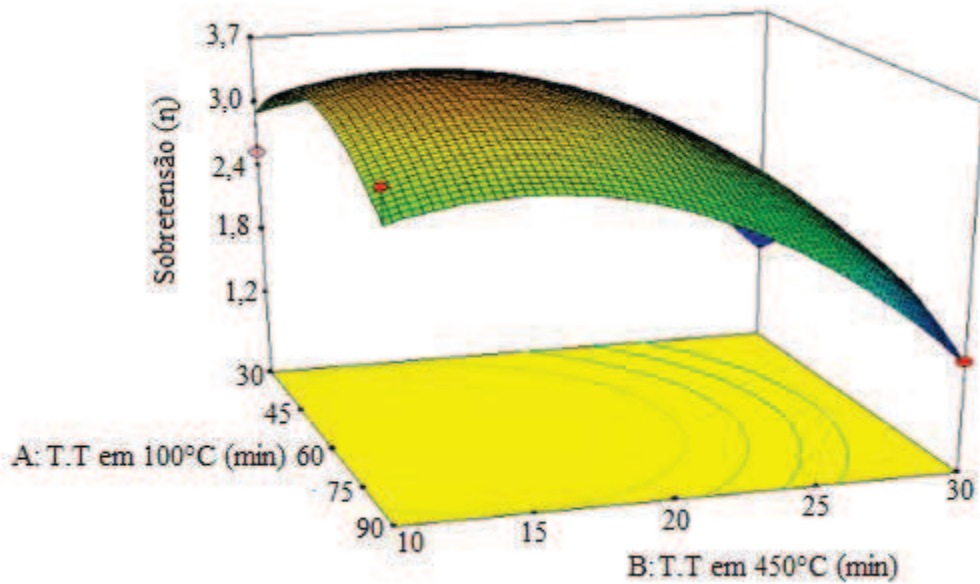
Na tentativa de verificar uma tendência na deposição do revestimento foram realizados estudos de superfície de resposta, apresentadas a seguir.



(A)



(B)



(C)

Figura 30. Superfície de resposta para a sobretensões dos revestimentos de óxido de nióbio em função do tempo em 100° C e tempo de calcinação em 450° C, para as concentrações de (A) 0,5; (B) 1,0 e (C) 1,5.

A Equação 8 representa as superfícies de respostas para os resultados experimentais do planejamento experimental IV.

$$\eta = -5.43014 + 0.45056 * B + 8.32507 * [Nb] + -3.22254 * [Nb]^2$$

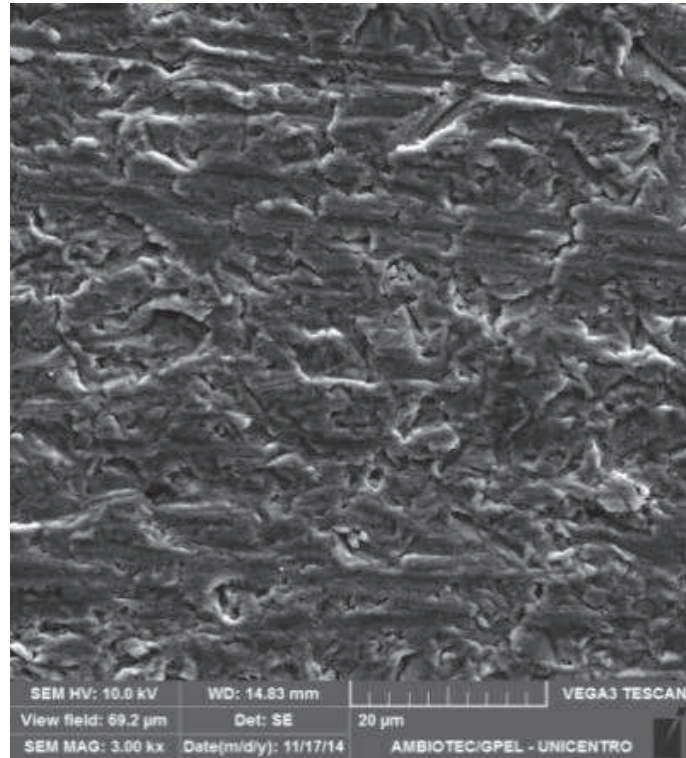
(8)

As superfícies de respostas, Figura 30, mostraram melhor valor de (η), no tempo de 20 minutos no tratamento térmico em 450°C e 60 minutos em 100°C. Para tempos diferentes de 20 minutos no segundo tratamento térmico é verificado um déficit na (η), sendo mais expressivo nos tempos maiores.

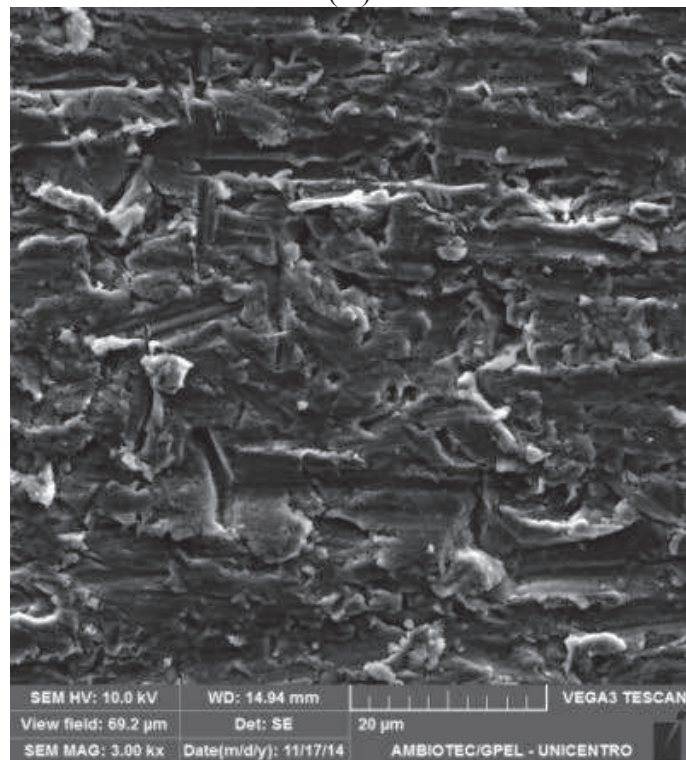
Para uma melhor compreensão do sistema, e na tentativa de elucidar a influência do tratamento térmico na resposta, foram realizados ensaios de MEV e difração de Raio X do filme de óxido de nióbio e do substrato metálico, os ensaios são apresentados a seguir.

Primeiramente, investigou-se o substrato metálico com tratamento térmico de 60 minutos em 100°C e submetido a 450°C por 10, 20 e 30 minutos. Foram realizados ensaios de MEV, difração de Raio X e medidas eletroquímicas nestes corpos de prova, para verificar possíveis mudanças na estrutura do substrato, os

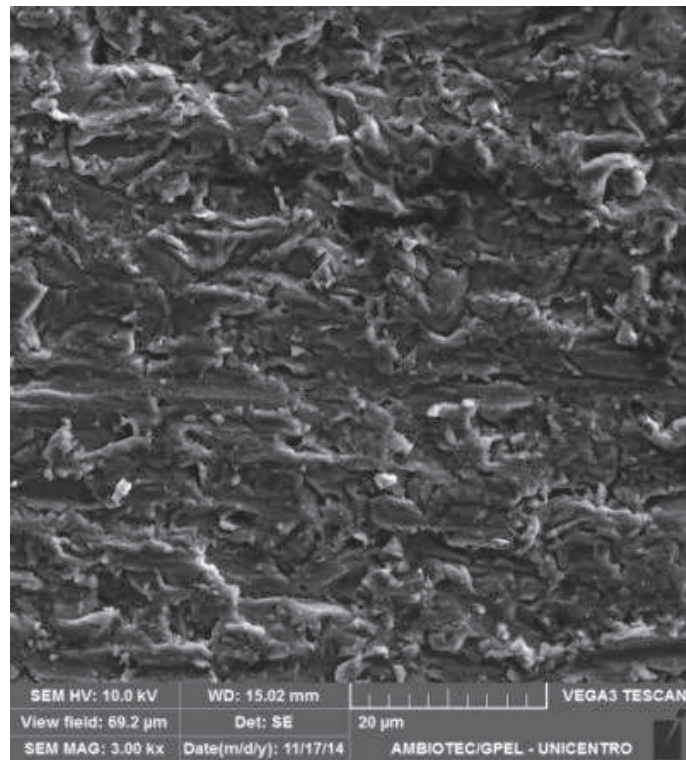
ensaios estão a seguir.



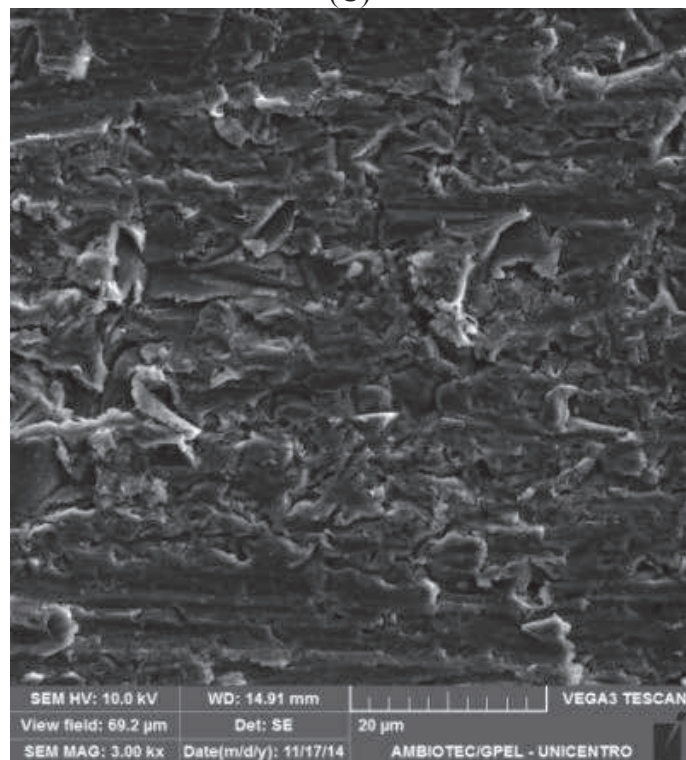
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 31. Imagens obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 sem (A) e com tratamento térmico a 100°C por 60 minutos e a 450°C por 10 (B), 20 (C) e 30 (D) minutos, com aumento de 3000x.

Os ensaios de MEV apresentados na Figura 31, mostraram que não houve

nenhuma alteração expressiva na morfologia da liga de alumínio com os diferentes tratamentos térmicos, e as superfícies permaneceram isentas de trincas, comportamento semelhante foi relatado por Vercik (2003) que verificou diferença na morfologia nos tratamentos térmicos acima de 700°C, onde ocorreu a precipitação de alguns elementos de liga.

Foram realizados também, ensaios de difração de Raio X nos mesmos corpos de prova da Figura 31, estes são apresentados a seguir.

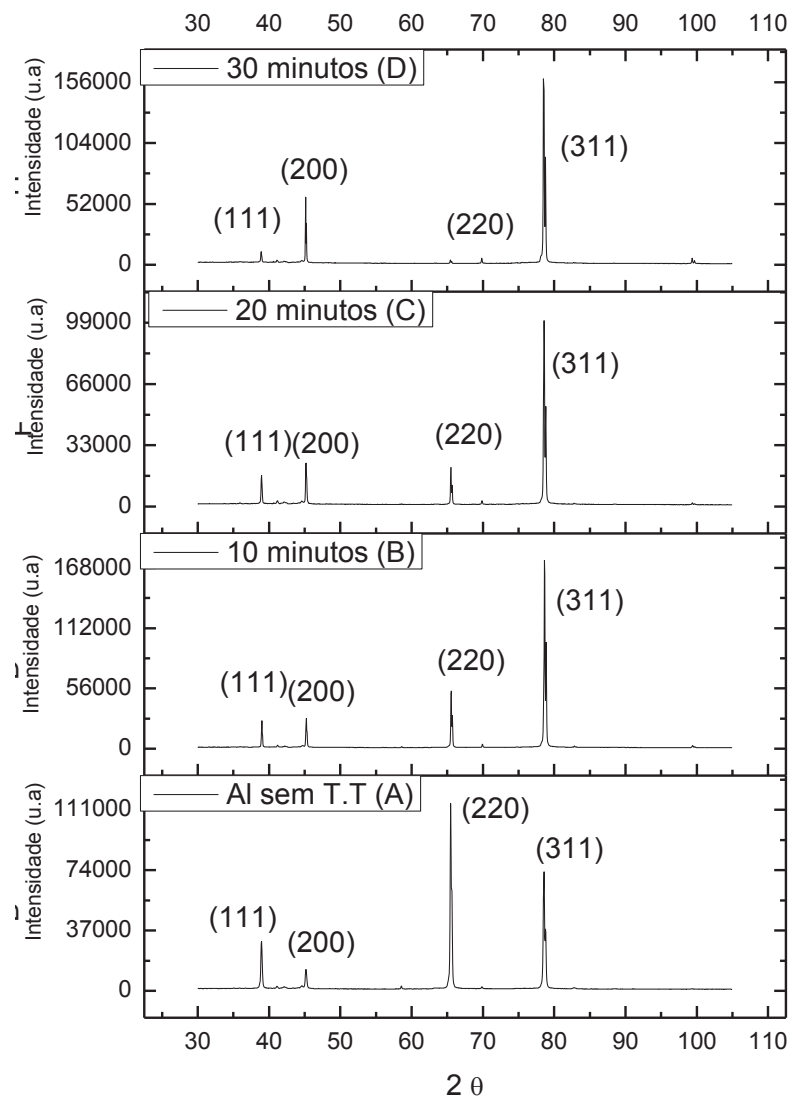


Figura 32. Raio-X da liga de alumínio 3003 sem (A) e com tratamento térmico de 60 minutos em 100°C e (B) 10, (C) 20 e (D) 30 minutos em 450°C.

A Figura 32 apresenta os difratogramas de raios-x para amostras de liga de Al

3003, com diferentes tratamentos térmicos, todas submetidas a 100°C por 60 minutos e a 450°C em diferentes tempos (10, 20 e 30 minutos). Conforme se pode observar, o substrato da liga de Al 3003 possui quatro orientações preferenciais, sendo a de maior intensidade situada no ângulo de 65°, Al (220). A realização do segundo tratamento térmico por 10 minutos mostra uma inversão nos máximos das orientações cristalográficas do material, onde o pico relativo à orientação (311) passa a ser o de maior intensidade, e a orientação (220) sofre um considerável decréscimo. Este comportamento também pode ser observado quando a exposição a 450°C foi maior, onde em 30 minutos o pico na orientação (220) quase desaparece. Os picos situados em 38 e 45°C, também tiveram inversão com o aumento na permanência em 450°C. Este resultado demonstra que o substrato metálico modifica suas propriedades estruturais, quando submetido a diferentes tempos na temperatura de 450°C, comportamento semelhante foi observado por Antonio (2011).

Os diferentes tratamentos térmicos sobre liga de alumínio 3003 foram avaliados eletroquimicamente e são apresentados na Figura 33 e Figura 34.

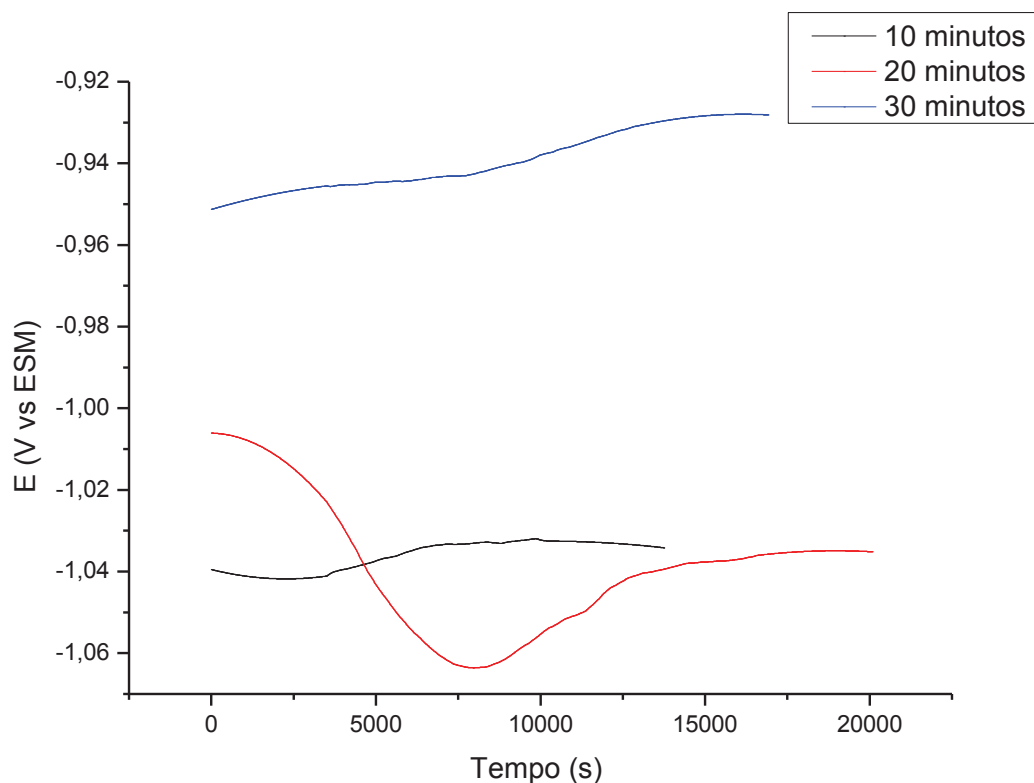


Figura 33. Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão da liga de alumínio 3003, com diferentes tratamentos térmicos de 450°C, 10, 20 e 30 minutos, em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, pH 4 com 800 mg L⁻¹ de NaCl.

Observa-se na Figura 33, que o potencial desde a imersão da liga de alumínio 3003 com tratamento térmico de 450°C por 20 minutos, deslocou-se de valores mais positivos para potenciais negativos, até aproximadamente 7,5 ks, após esse tempo, houve uma mudança no sentido do potencial para valores mais nobres. Para o tratamento térmico por 10 minutos, todo o deslocamento foi constante, apresentando valor de E_{corr} semelhante ao de 20 minutos. A liga de alumínio tratada termicamente por 30 minutos apresentou comportamento diferente dos outros tratamento térmico, em todo o tempo estudado deslocou-se para valores mais positivos, apresentando um E_{corr} em um potencial mais nobre.

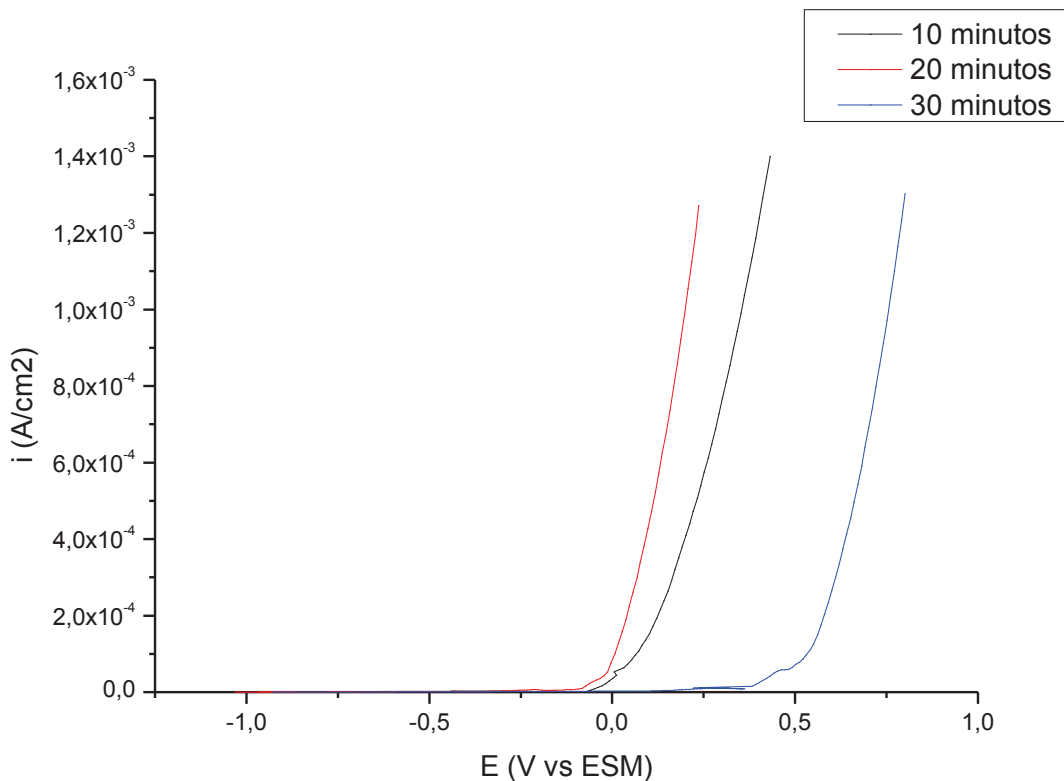


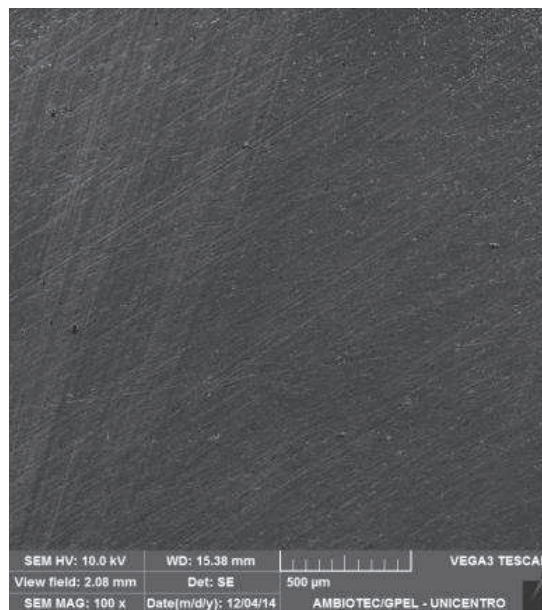
Figura 34. Curvas de PP das amostras de liga de alumínio 3003 com diferentes tratamentos térmicos em 450°C, 10, 20 e 30 minutos, em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, pH 4 com 800 mg L⁻¹ de NaCl.

Nas polarizações potenciodinâmicas anódicas da liga de alumínio 3003 com tratamento térmico de 450°C em diferentes tempos, pode-se observar que nos três

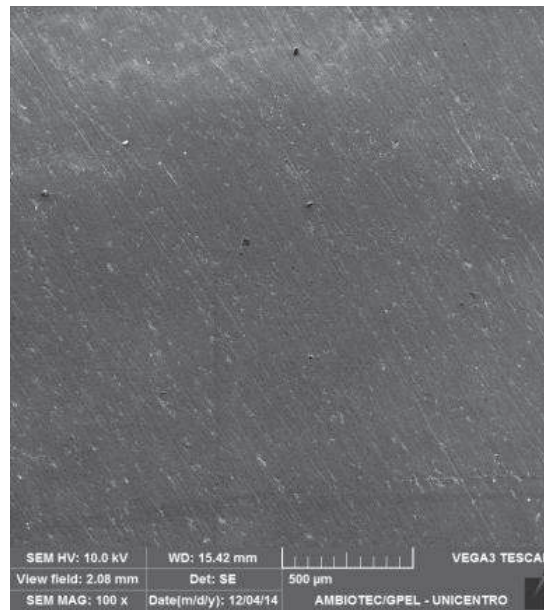
tratamentos, as amostras apresentaram uma região de baixa corrente e depois aumentaram rapidamente a densidade de corrente. A Figura 34 mostra que o aumento da densidade de corrente para o tratamento térmico de 10 e 20 minutos foram em um potencial próximo, sendo que para a amostra tratada termicamente por 30 minutos esse aumento de densidade de corrente foi posterior, esta apresentando uma maior resistência a corrosão. Provavelmente pelo espessamento da camada de alumina, dificultando o contato com o eletrólito.

Avaliou-se por MEV as amostras da liga de Al 3003 revestida com óxido de nióbio, onde os filmes foram submetidos a diferentes tempos no segundo tratamento térmico de 450°C.

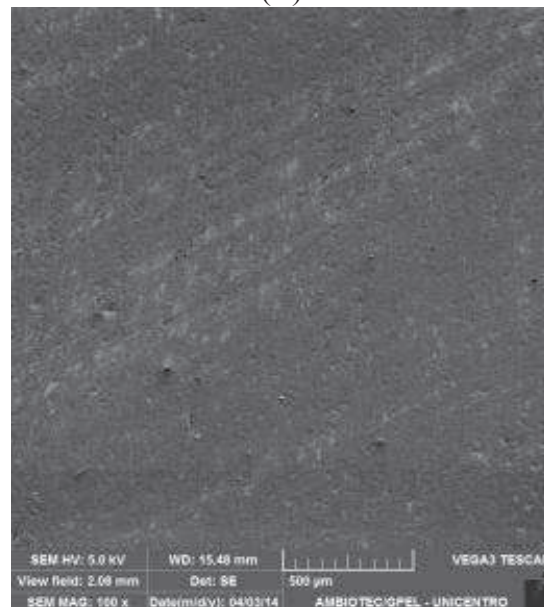
A Figura 35 apresenta as MEVs dos revestimentos de óxido de nióbio com proporção entre AC/EG de 1:4, e entre o AC e o CANb 10:1 na resina, com tratamento térmico de 60 minutos em 100°C e 10, 20 e 30 minutos em 450°C.



(A)



(B)



(C)

Figura 35. Imagens obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 revestida com óxido de nióbio com tratamento térmico a 100°C por 60 minutos e a 450°C por 10 (A), 20 (B) e 30 (C) minutos, com aumento de 100x.

As MEVs apresentadas na Figura 35, mostraram que os três revestimentos depositados com diferentes tempos no tratamento térmico de 450°C são homogêneos, e não apresentaram diferenças expressivas em suas morfologias. Provavelmente, porque foi estudado apenas o tempo de permanência no tratamento térmico na mesma temperatura, o que não deve ter provocado grandes alteração no sol gel, Rahoui (2013) observou diferenças significativas na morfologia do filme de sol gel quando estudou diferentes temperaturas no tratamento de calcinação.

Foram realizados ensaios de difração de Raio X nos mesmos revestimentos apresentados na Figura 35, mas sobre o quartzo, para verificar apenas a influência do segundo tratamento térmico no revestimento de óxido de nióbio, sem a interação com o alumínio, estes são apresentados na Figura 36.

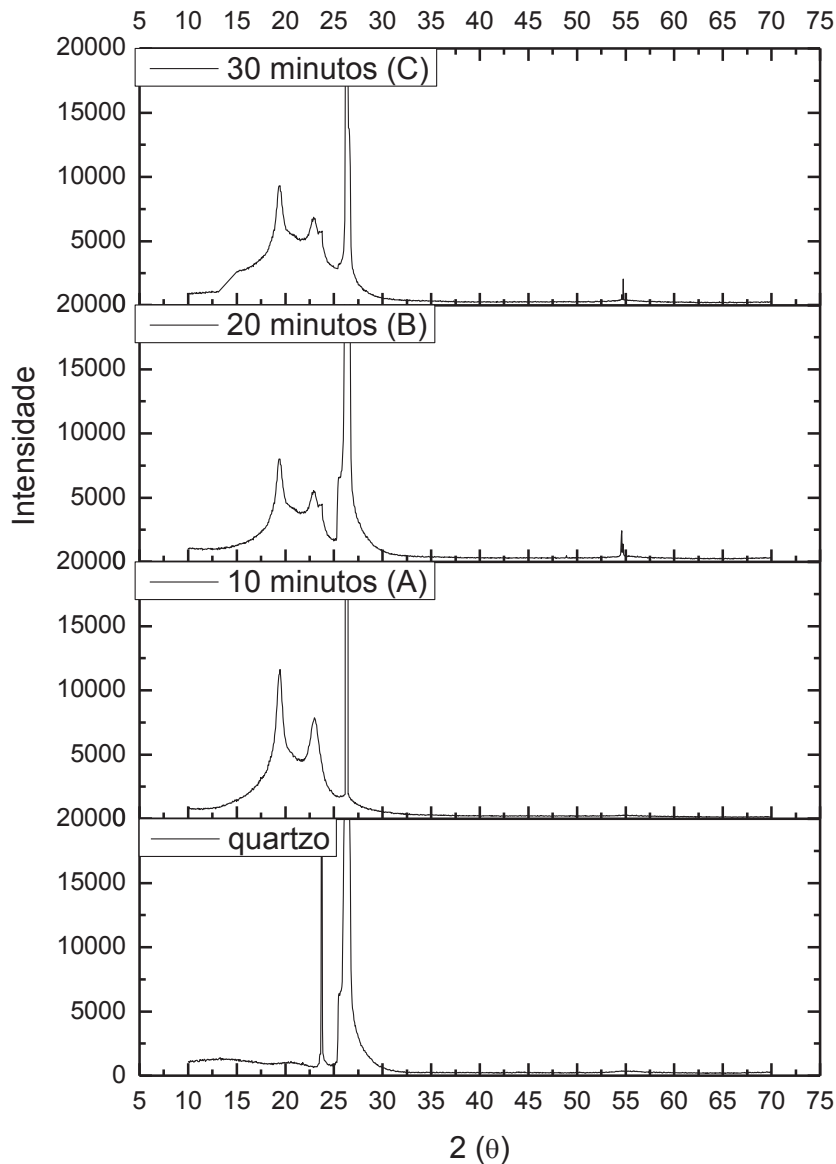


Figura 36. Difratoogramas de Raio X, do quartzo revestida com óxido de nióbio com tratamento térmico a 100°C por 60 minutos e a 450°C por 10 (A), 20 (B) e 30 (C) minutos.

Observa-se na Figura 36 que os revestimentos com diferentes tratamentos térmicos em 450°C sobre o quartzo tiveram comportamentos semelhantes. Todas as

amostras apresentaram um aumento de intensidade entre 15 a 25°, nesta região são comuns os picos referentes ao Nb_2O_5 , contudo, para as amostras estudadas não foi verificado picos ou planos cristalinos definidos, este comportamento é característico de filme não cristalino (BOLZON, 2007), estudos mostram que filmes de pentóxido de nióbio se tornam cristalino a partir de 600°C (GRAÇA *et al.*, 2013).

Como não foi possível observar alteração expressiva nos revestimentos tratados em diferentes tempos em 450°C, possivelmente a alteração da resistência à corrosão observada nos ensaios eletroquímicos, esteja nas modificações do substrato (Figura 32), onde provavelmente as modificações na estrutura do metal influenciaram na interface revestimento/substrato, sendo menos efetiva em tempos maiores de exposição na maior temperatura.

A fim de determinar a composição do revestimento formado a partir do sol gel, para a melhor resposta obtida nas condições de: razões molares (n/n) entre AC/EG de 1:4, e entre o AC e o CANb 10:1, com 5 minutos de imersão e emersão, com velocidade de 12 cm.cm^{-1} , com 60 minutos de tratamento térmico em 100°C e 20 minutos em 450°C sobre liga de alumínio 3003, foi realizado um ensaio de XPS, que está apresentado na Figura 37 e Figura 38.

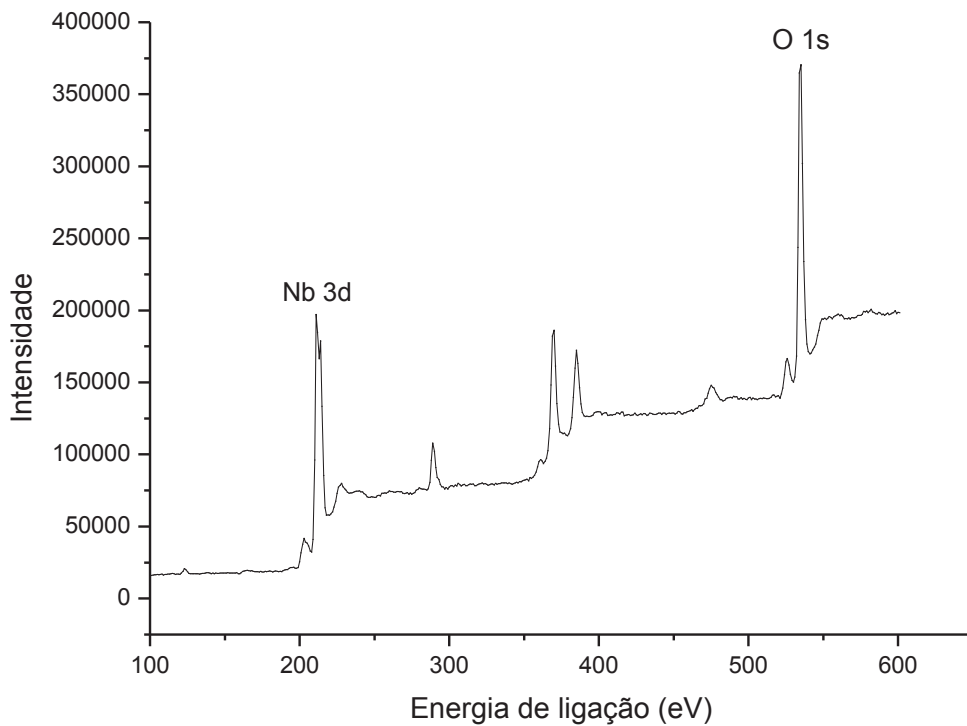


Figura 37. Difratograma de XPS para a superfície do óxido de nióbio depositado com 60 min a 100°C, 20 minutos a 450°C e a [Nb] 1, sob liga de alumínio 3003.

A Figura 37 mostra picos na região de 288 e 533 que podem ser relacionados às cadeias carbônicas com oxigênio (JUNIOR, 2012), provavelmente pela queima incompleta da resina, deixando parte da fase orgânica no revestimento. O dublete, (Figura 38) na região de 211 e 213 é atribuído ao Nb 3d, o que caracteriza à presença de Nb_2O_5 no filme formado (SILVA, 2012).

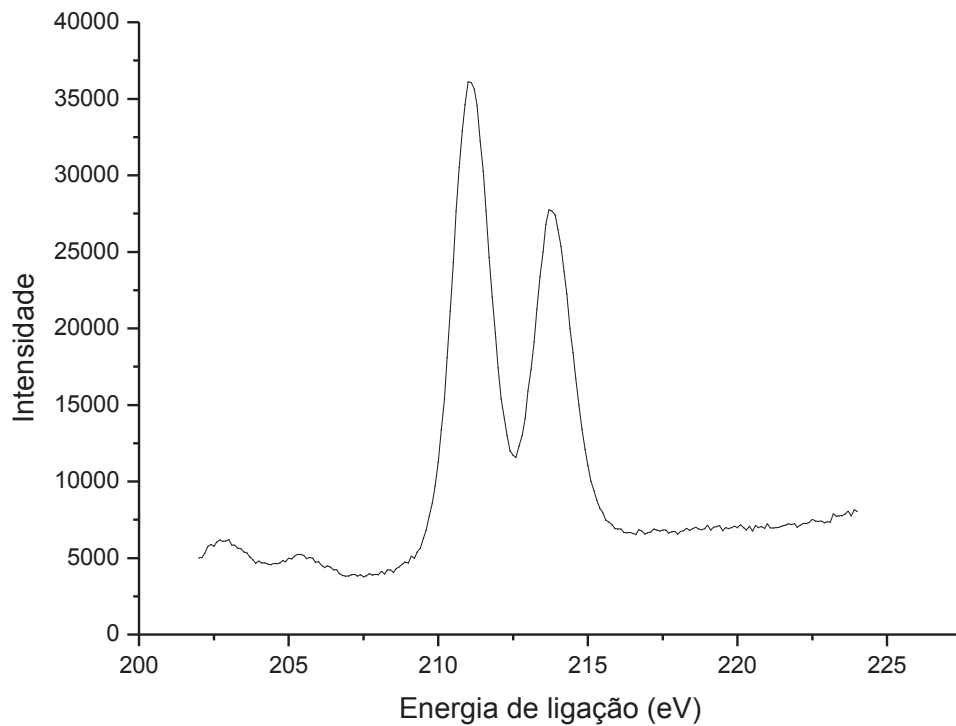
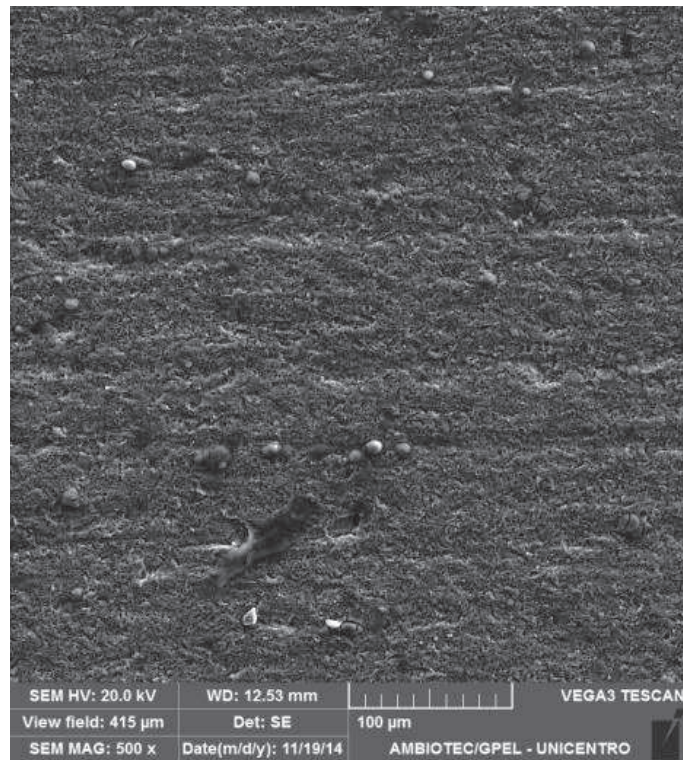


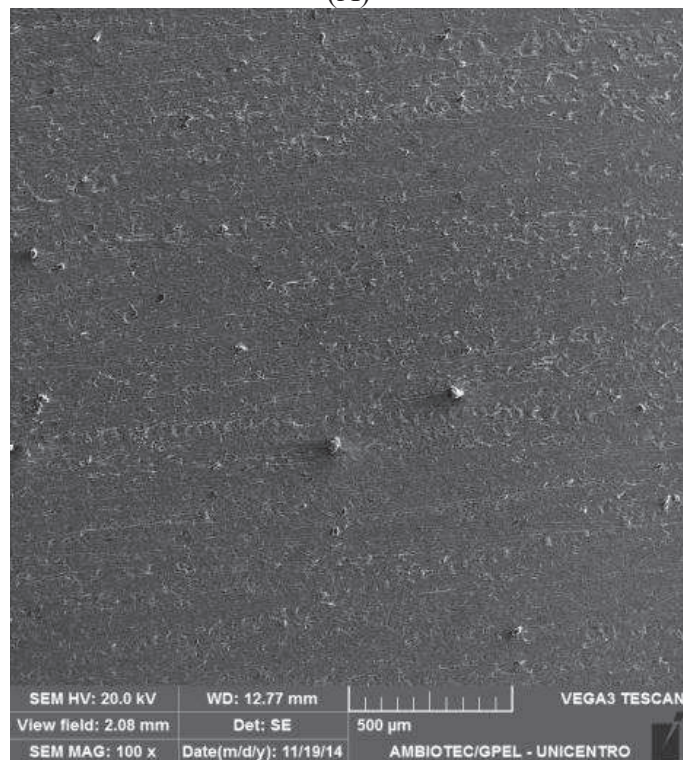
Figura 38. Difratograma de XPS para a superfície do óxido de nióbio depositado com 60 min a 100°C, 20 minutos a 450°C e a [Nb] 1, sobre liga de alumínio 3003.

5.8 Comparação dos revestimentos

Utilizou-se um revestimento de Cr^{+6} como referência para comparar com o filme de pentóxido de Nióbio. Os ensaios de MEV e o mapeamento por EDS para os dois revestimentos são apresentados a seguir.



(A)



(B)

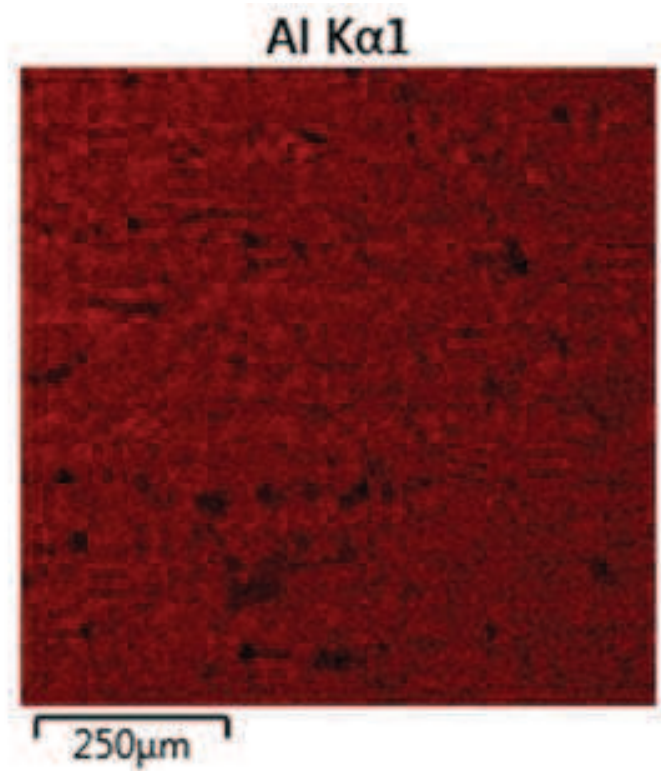
Figura 39. Imagens obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 com revestimento de Cr^{+6} (A) e pentóxido de níobio (B), com aumentos de 500x.

Através dos ensaios de MEV, apresentados na Figura 39, é possível observar

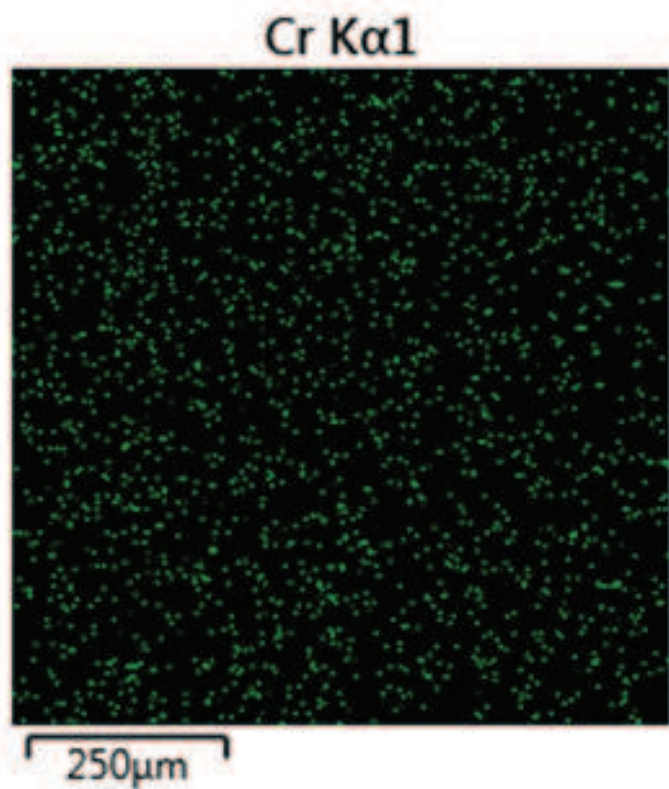
que a morfologia do revestimento de Cr^{+6} é menos homogênea que a do filme de Nb_2O_5 .

O mapeamento da Figura 40 mostra que o revestimento de Cr^{+6} apresenta esse elemento disperso de forma regular em toda a superfície do substrato metálico, permanecendo parte da superfície do alumínio exposta, mesmo na presença do revestimento.

O mapeamento da superfície do revestimento Nb_2O_5 , exibido da Figura 41, mostra que o elemento Nióbio está presente de forma uniforme em toda a extensão da área superficial, realizando um recobrimento efetivo da superfície.



(A)



(B)

Figura 40. Mapeamento eletrônico por EDS a partir Figura 5.33 (A), (A) região vermelha indicando presença de Al, (B) região verde indicando presença do Cr.

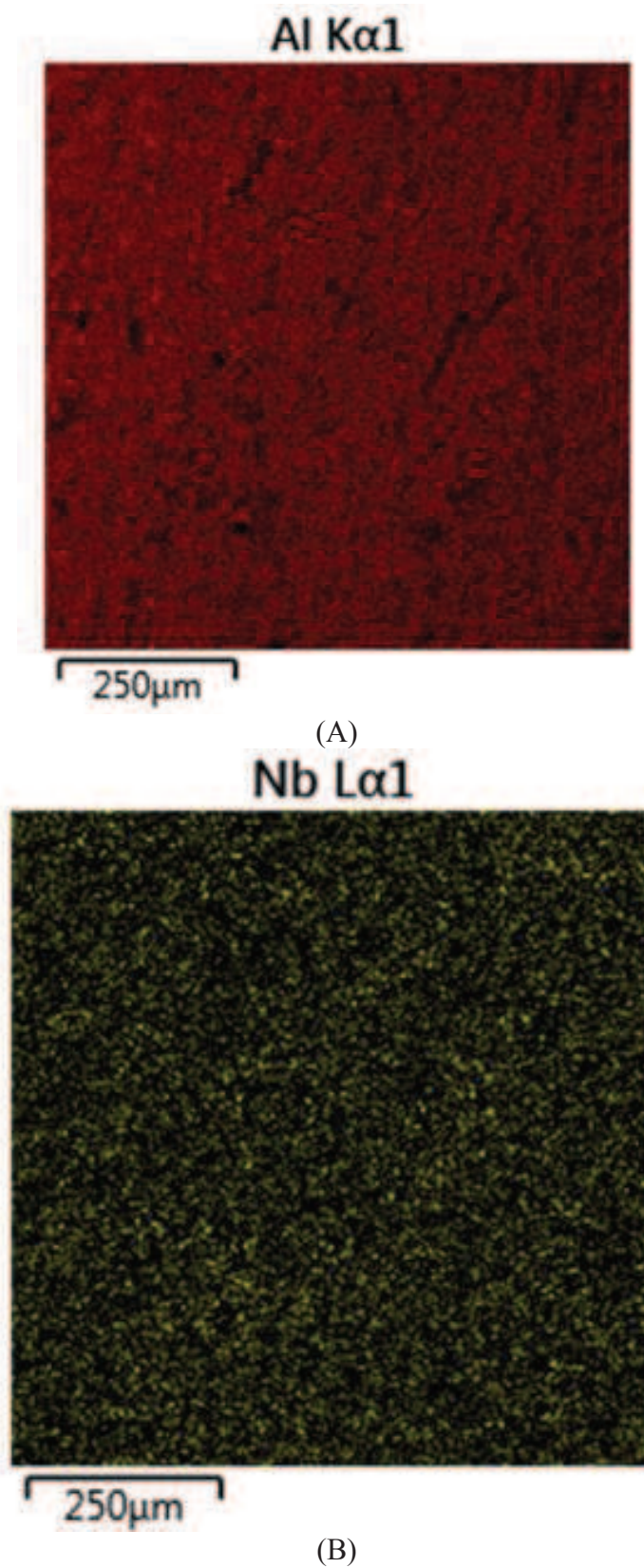


Figura 41. Mapeamento eletrônico por EDS a partir da Figura 5.33 (B), (A) região vermelha indicando presença de Al, (B) região amarela indicando presença do Nb.

Os revestimentos foram avaliados por técnicas eletroquímicas. Primeiramente avaliou-se o revestimento de Nb₂O₅, a liga de alumínio 3003 com o mesmo tratamento térmico do revestimento de pentóxido de nióbio e com a mesma resina utilizada para o filme a base de nióbio sem o complexo amoniacal de nióbio, para verificar qual a real influência do Nb₂O₅ no revestimento proposto. Na Tabela 24 estão os valores de E_{corr} para os diferentes sistemas descritos acima.

Tabela 24. Potencial de corrosão em sulfato de sódio 0,5 molL⁻¹ em pH 4, com 800 mg L⁻¹, para a Liga de Al 3003 com e sem tratamentos: pentóxido de nióbio, T. T., resina sem nióbio e Cr⁺⁶.

Substrato	E _{corr} (mV) vs. ESM
Al 3003	-1003
Al 3003 + T.T	-1031±5
Al 3003 + Nb ₂ O ₅	-948±4
Al 3003 + resina sem complexo amoniacal de Nb	-948±5
Cr ⁺⁶	-935±6

Na Tabela 24 pode ser observado que os revestimentos sobre a liga de alumínio elevaram o E_{corr} para valores mais nobres. Os ensaios de polarização potencioestática anódica são apresentados na Figura 42.

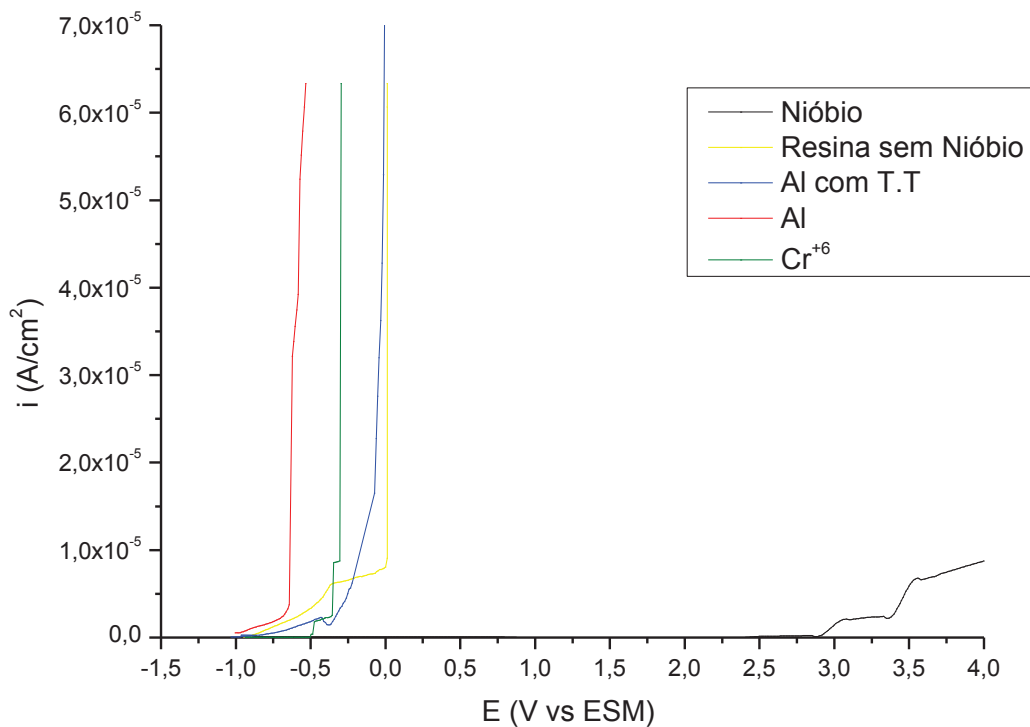


Figura 42. Curvas de PP das amostras de liga de alumínio 3003 sem e com T.T, na presença e ausência dos revestimentos Nb_2O_5 , resina sem complexo amoniacal de nióbio e Cr^{+6} em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

As polarizações potenciodinâmicas anódicas apresentadas na Figura 42 mostraram que todos os tratamentos realizados no substrato metálico tiveram aumento de densidade de corrente posterior à liga de alumínio 3003, demonstrando que todos os tratamentos de superfície retardaram os processos de oxidação do metal. O comportamento da resina sem o complexo amoniacal de nióbio sobre liga de Al 3003 é semelhante ao substrato tratado termicamente. Esta similaridade pode ser explicada pelo fato da deposição desta resina ser nas mesmas condições do tratamento térmico, sendo ela formada apenas por matéria orgânica, à temperatura de 450°C toda a resina foi eliminada, deixando o substrato metálico, provavelmente, apenas com as modificações do tratamento térmico. O revestimento de Cr^{+6} em potenciais abaixo de -500mV apresentou valores de baixas densidades de correntes, acima destes potencial a densidade de corrente aumentou rapidamente. Ainda pode-se observar, que o revestimento de Nb_2O_5 sobre a liga de Al 3003 apresentou baixos valores de densidade de corrente quase sete vezes maior que o revestimento de

Cr^{+6} , mostrando ser mais eficiente como inibidor de corrosão para a liga de Al 3003 no meio estudado.

5.9 Teste de auto cura

Foram realizados ensaios de EIE para a liga de alumínio 3003 sem e com revestimento de Cr^{+6} e Nb_2O_5 , os revestimentos foram avaliados íntegros e riscados, para observar o comportamento dos tratamentos de superfícies quando danificados, os resultados são apresentados a seguir.

EIE da liga de Al 3003 imersa em diferentes tempos em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl

A Figura 43 apresentam os ensaios de EIE para o substrato metálico.

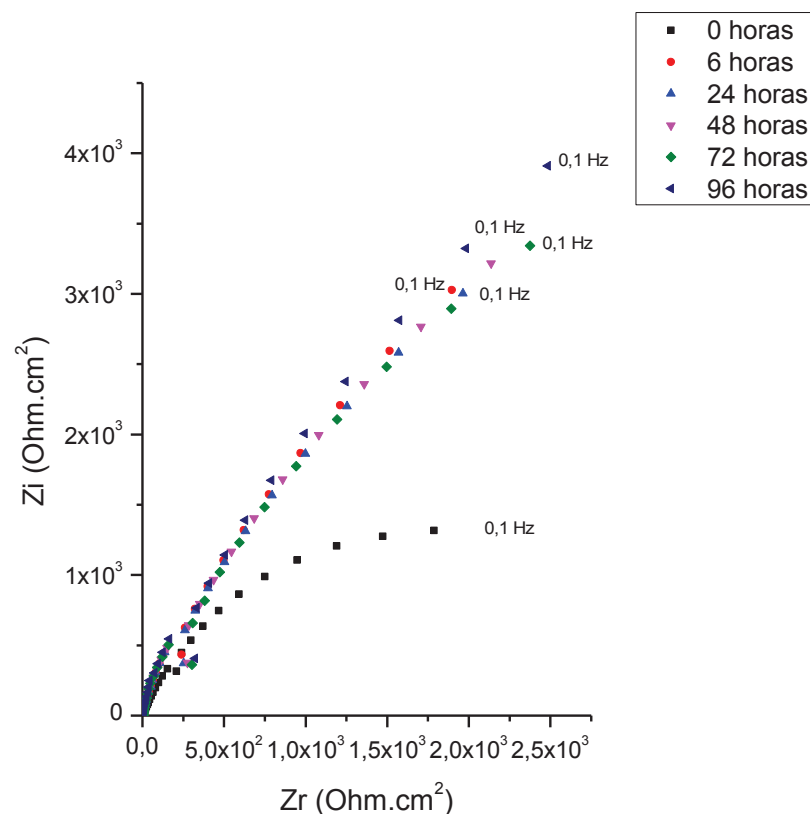


Figura 43. Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003, em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Através do Diagrama de Nyquist para a liga de Al 3003, Figura 43, é possível observar que nos minutos iniciais da imersão do substrato no meio agressivo, os

valores de impedância foram menores, contudo após 6 horas de imersão os valores de impedância são deslocados para valores maiores, os quais não são alterados até 96 horas de imersão, possivelmente devido ao espessamento da camada de óxido de alumínio.

EIE da liga de Al 3003 revestida com Cr^{+6} , imersa em diferentes tempos em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl

Os ensaios de EIE para a liga de alumínio 3003 revestida com Cr^{+6} são apresentados na Figura 44.

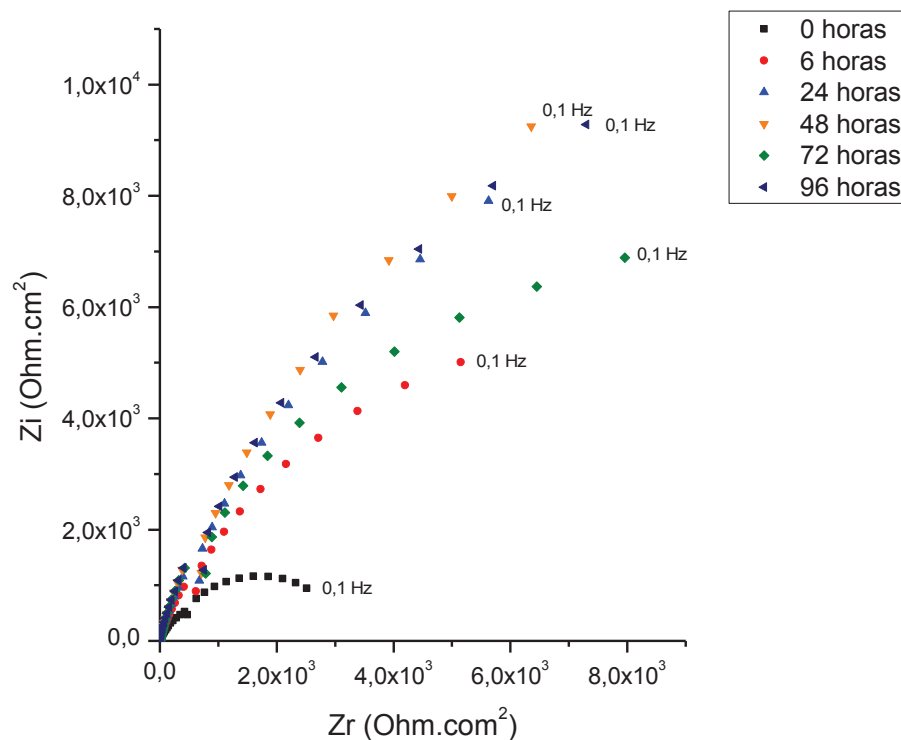


Figura 44. Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003 com revestimento de Cr^{+6} , em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl.

É possível observar através dos diagramas de Nyquist (Figura 44), que o revestimento de Cr^{+6} nos primeiros instantes de imersão apresentou menores valores de impedância, elevando esses valores até 24 horas de imersão no meio estudado, após esse tempo, os valores de impedância foram próximos, mostrando

uma estabilidade no revestimento. Os altos valores de impedância mostram que o revestimento de Cr^{+6} é resistente aos processos corrosivos, os valores de impedância registrados foram na ordem de 10^4 concordando com o valor encontrado por Souza *et al.*, (2010) para o revestimento de Cr^{+6} .

EIE da liga de Al 3003 revestida com Cr^{+6} riscado, imersa em diferentes tempos em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl

Foi avaliado por EIS, o revestimento de Cr^{+6} sobre a liga de alumínio 3003 riscado, os resultados são apresentados na Figura 45.

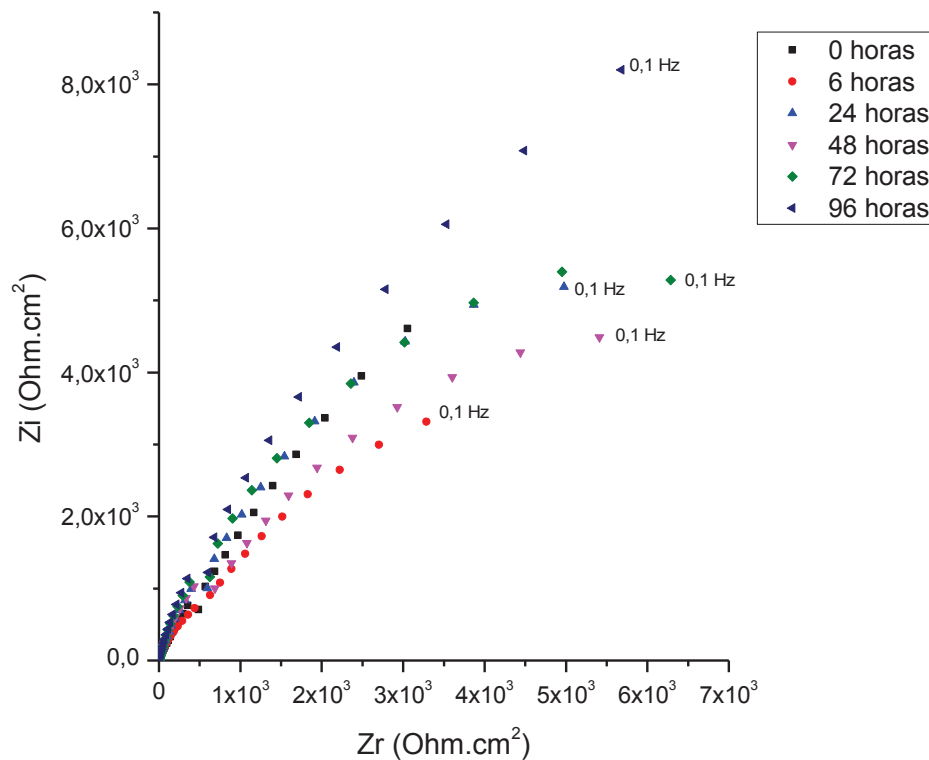


Figura 45. Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003 com revestimento de Cr^{+6} riscado, em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Os diagramas de Nyquist da Figura 45 para a liga de Al 3003 revestida com Cr^{+6} com a superfície riscada mostraram que houve uma oscilação nos valores de impedância nos tempos de imersão estudados. Este comportamento pode ser

explicado, pelo fato do revestimento de Cr^{+6} possui também Cr^{+3} em sua composição, tendo na superfície do filme o elemento nas duas valências. Ocorrendo um defeito na superfície do revestimento, os íons Cr^{3+} por difusão ocupam as posições vagas na superfície metálica, e os elétrons em excesso são utilizados para manter a eletroneutralidade da superfície, este efeito é conhecido como auto cura.

EIE da liga de Al 3003 revestida com Nb_2O_5 não riscado, imersa em diferentes tempos em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl

A seguir, são apresentados os ensaios de EIE para o substrato metálico recoberto com Nb_2O_5 .

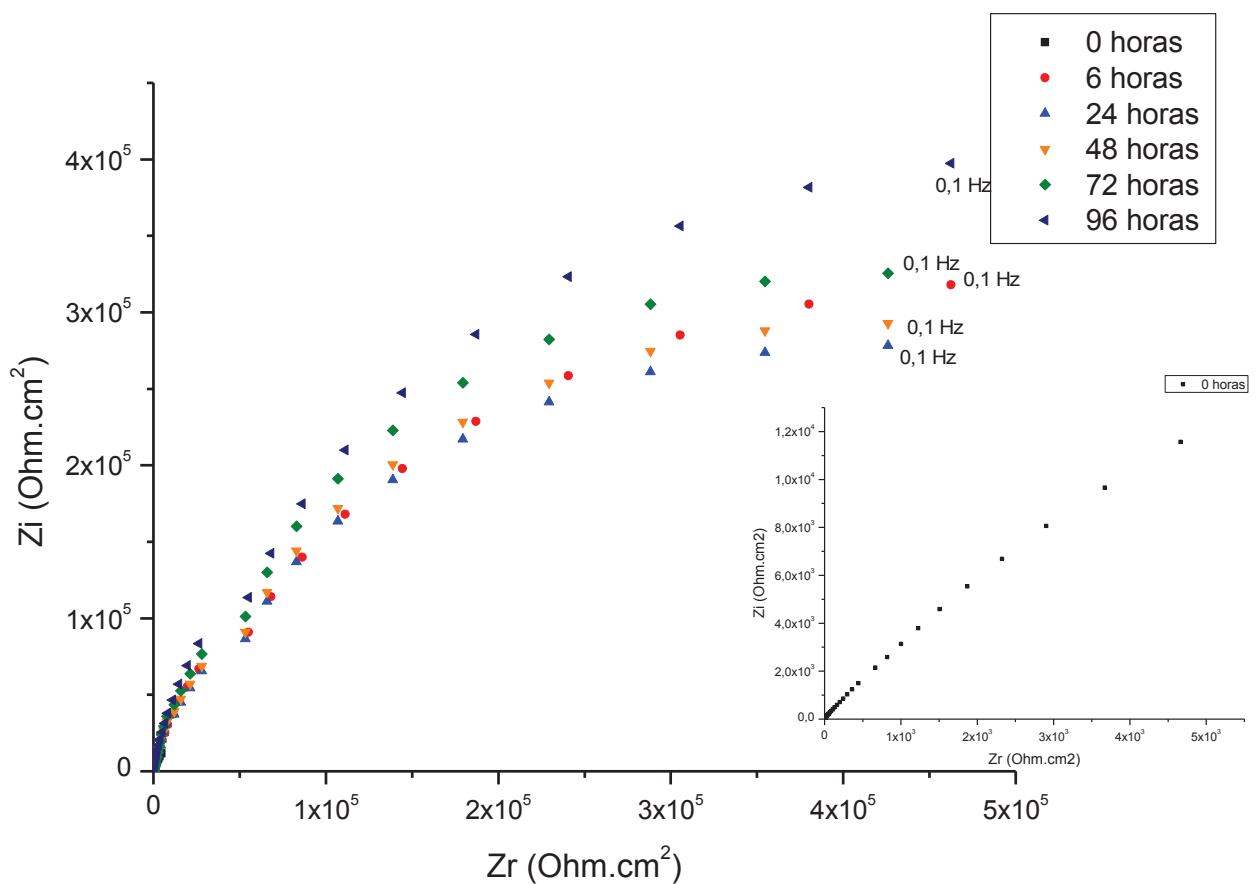


Figura 46. Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003 com revestimento de óxido de nióbio em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Por meio dos Diagramas de Nyquist apresentados na Figura 46, observa-se

que para o substrato revestido com Nb_2O_5 nos primeiros instantes de imersão, os valores de impedância foram baixos. Contudo, para tempos maiores que 6 horas de imersão, os valores de impedância registrados foram na ordem de 10^5 , sugerindo uma alta resistência à corrosão promovido pelo revestimento de Nb_2O_5 , uma vez que este apresenta valores de impedância superiores aos do revestimento de Cr^{+6} e aos filmes de moléculas auto organizáveis (SOUZA et al., 2011) e a fosfatização de zinco na ordem de 10^4 (BANCZEK et al., 2013). Também, pode ser observado que para tempos maiores que 6 horas de imersão, os valores de impedância foram próximos, mostrando que o sistema é estável após esse tempo.

EIE da liga de Al 3003 revestida com Nb_2O_5 riscado, imersa em diferentes tempos em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl

Estudou-se também, por meio de EIE, o revestimento de Nb_2O_5 sobre a liga de alumínio 3003 riscado, estes são apresentados na Figura 47.

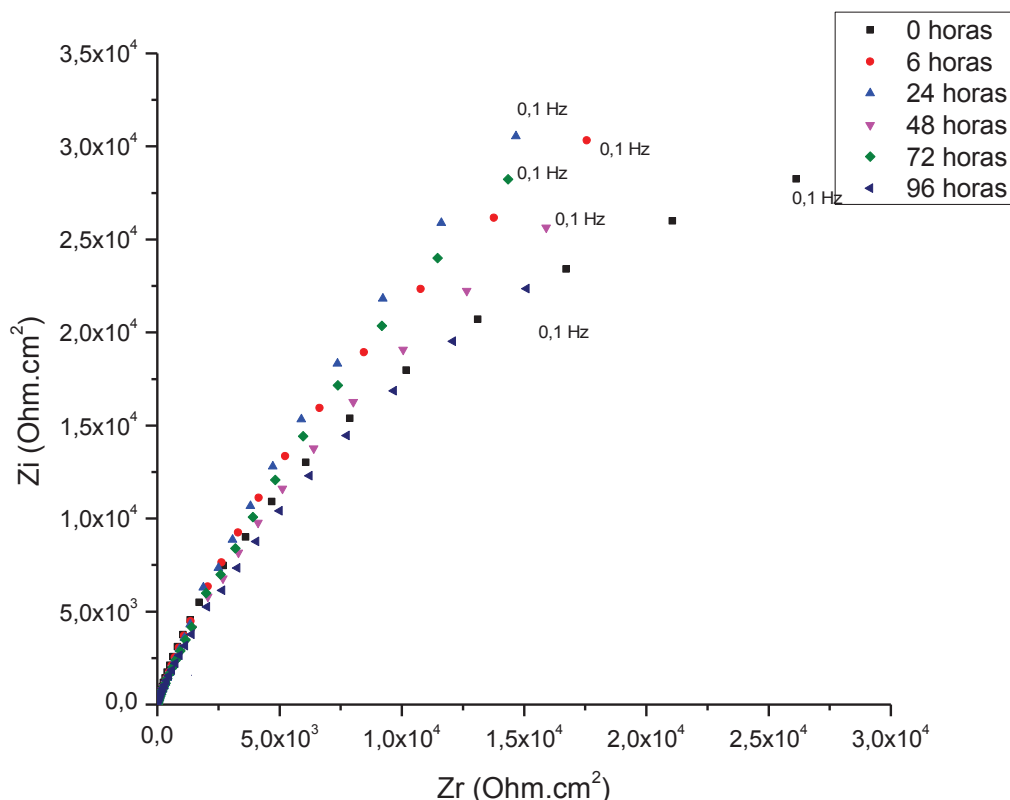


Figura 47. Diagrama de Nyquist, para liga de Al 3003 com revestimento de óxido de nióbio riscado, em diferentes tempos de imersão em sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4, com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Através dos Diagramas de Nyquist para a liga de Al 3003 revestida com Nb_2O_5 e com a superfície riscada, é possível observar que para todos os tempos de imersão estudados, os valores de impedância sofreram pequenas variações e mesmo riscado apresentou altos valores de impedância. Uma possível explicação para essas oscilações é que o revestimento de Nb_2O_5 apresenta matéria orgânica em sua composição, o que foi verificado pelos difratogramas de Raio x (Figura 36), então uma pequena parte do elemento Nb pode estar ligado a esta matéria orgânica, com a perturbação do sistema, o nióbio se torna pentóxido de nióbio, contudo não ocorre mudança na valência do elemento. Apesar do revestimento dificilmente possuir o efeito de auto cura, pode-se observar que o filme de Nb_2O_5 mesmo riscado, apresentou valores de impedância maiores que o revestimento de Cr^{+6} , ainda permanecendo estável por no mínimo 96 horas.

5.10 Adição de SiC na resina precursora do filme de Nb_2O_5

Adicionou-se o SiC ao revestimento de Nb_2O_5 depositado nas condições do planejamento experimental IV, ensaio 1.

Foram realizados ensaios eletroquímicos, para verificar o comportamento dos revestimentos de Nb_2O_5 com diferentes concentrações de SiC, em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

Os ensaios de E_{corr} são apresentados Tabela 25.

Tabela 25. Potencial de corrosão em sulfato de sódio 0,5 mol L^{-1} em pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl, para a Liga de Al 3003 com revestimento de pentóxido de nióbio, com diferentes proporções de SiC.

Proporção de SiC (g) na resina	E_{corr} (mV) vs. ESM
0,5 g SiC	-945±8
2,25 g SiC	-937±7
4,00 g SiC	-1030±8
5,70 g SiC	-1000±5
7,5 g SiC	-998±4

Os valores de E_{corr} para o revestimento de pentóxido de nióbio com diferentes proporções de SiC apresentaram valores distintos, sendo que para a adição de 4 g

SiC o E_{corr} apresentou o valor menos nobre.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica para os revestimentos de pentóxido de nióbio com SiC são apresentados na Figura 48.

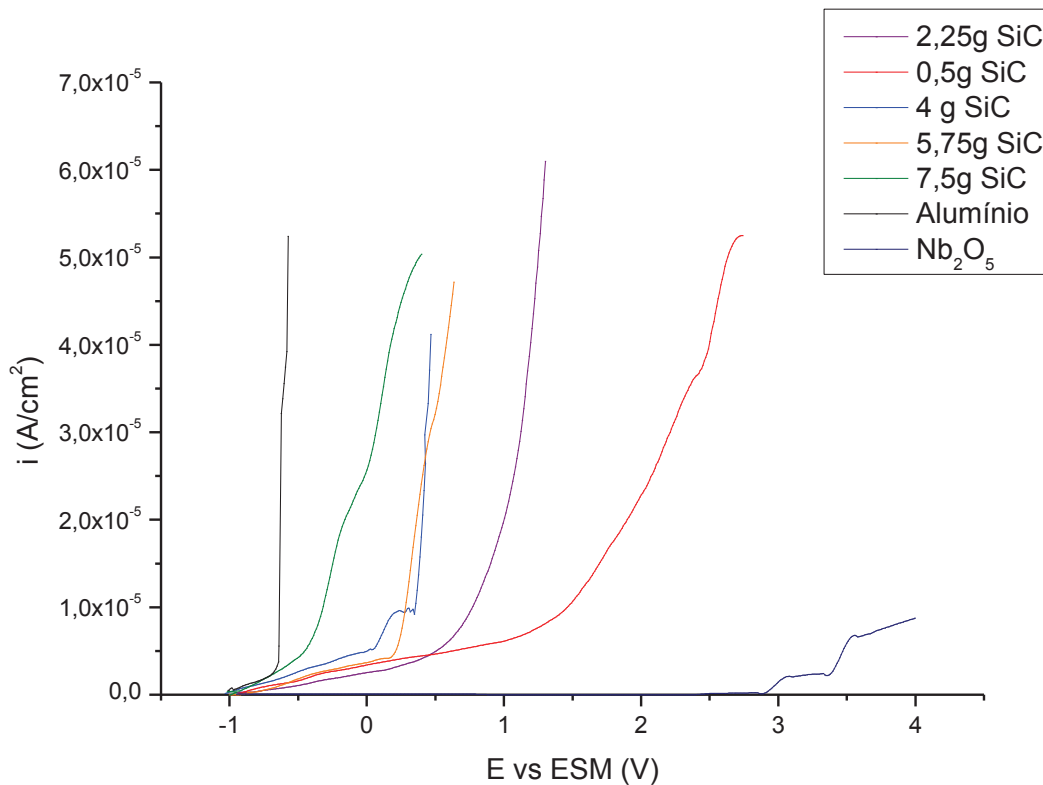


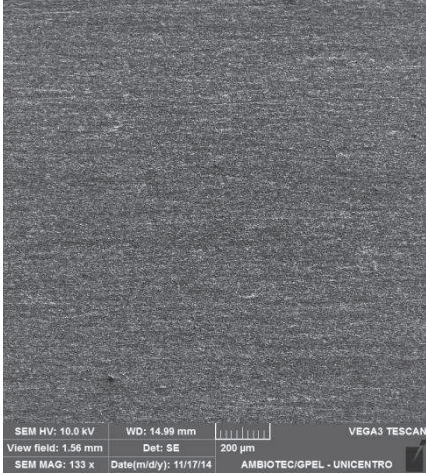
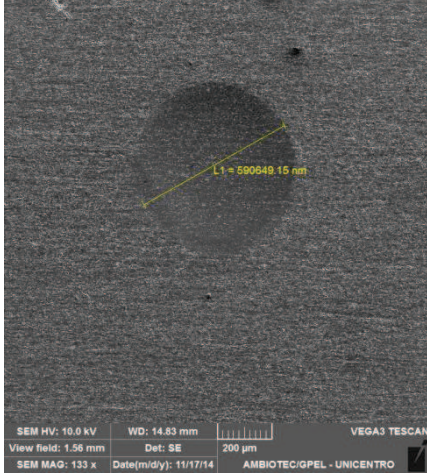
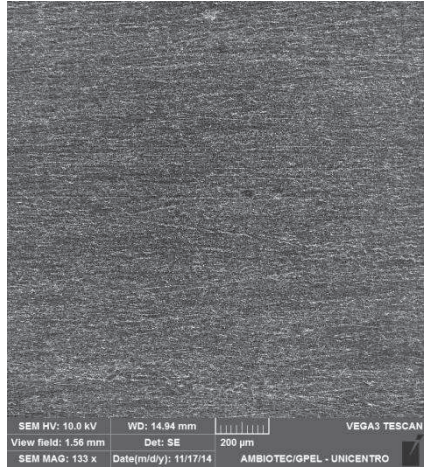
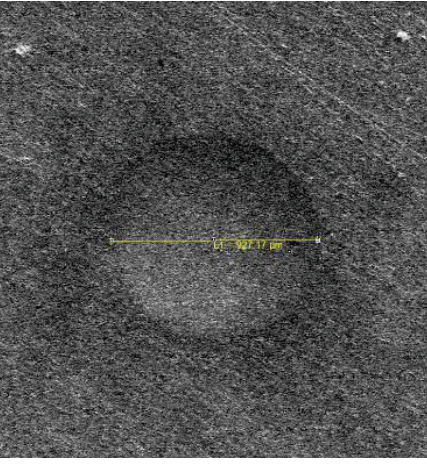
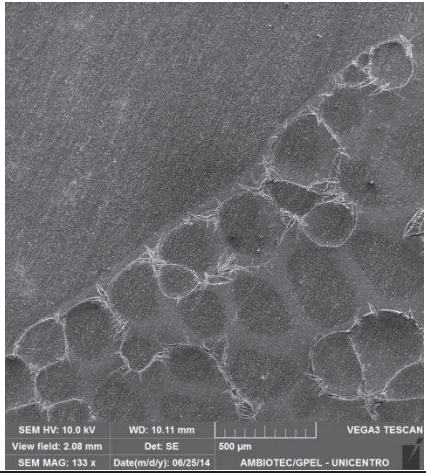
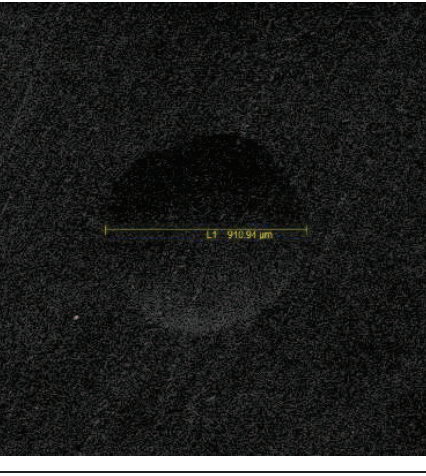
Figura 48. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com pentóxido de nióbio, sem e com SiC, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

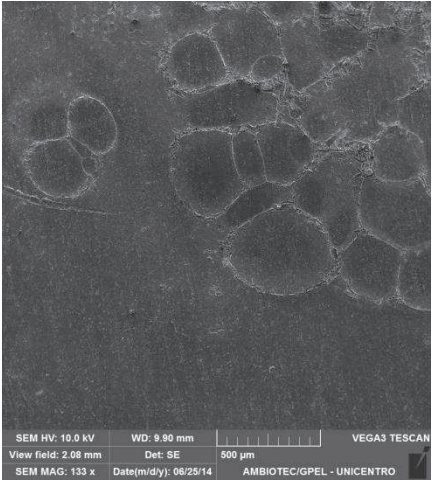
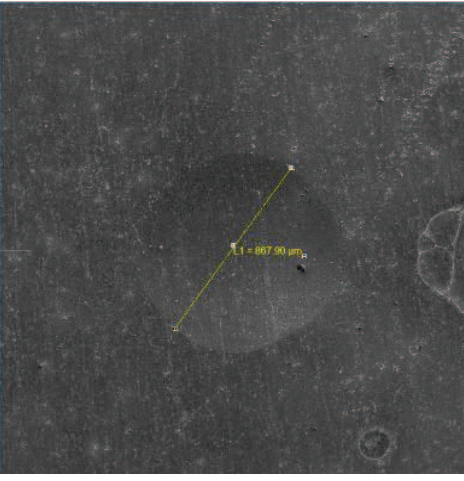
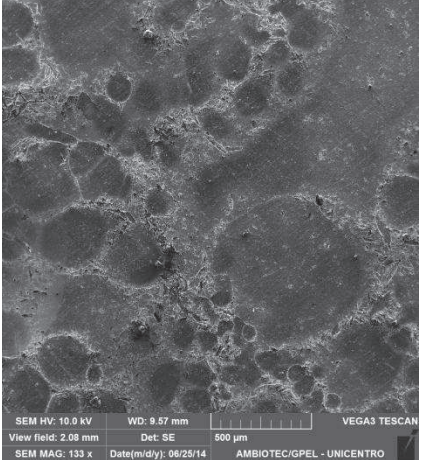
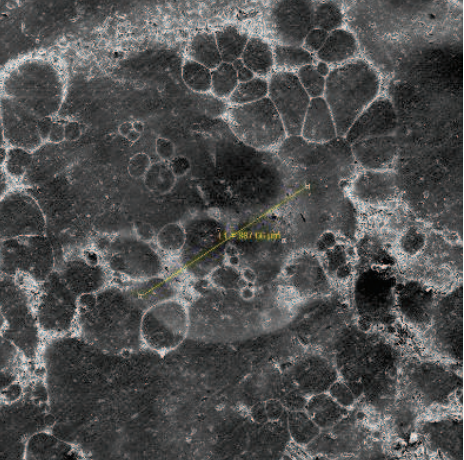
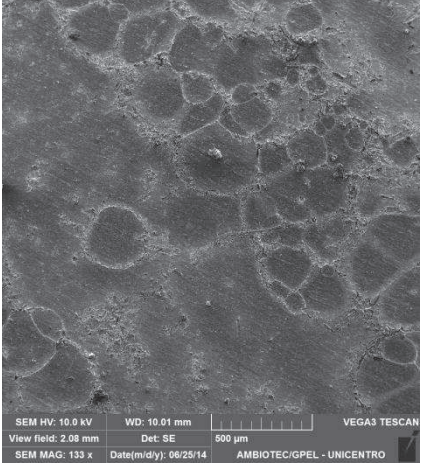
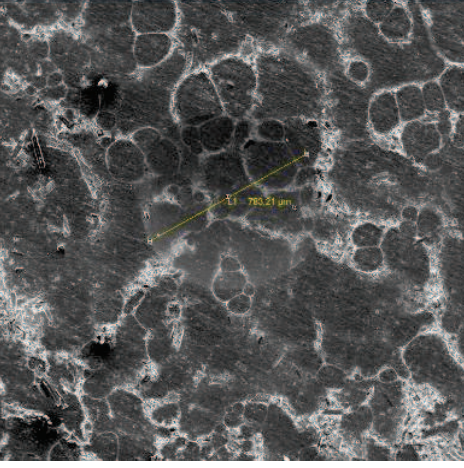
As curvas de polarização potenciodinâmicas anódica para o revestimento de Nb_2O_5 com SiC mostraram dois comportamentos, em potenciais mais baixos apresentaram uma região de densidade de correntes menores ($< 1 \times 10^{-5} \text{ A}$), após um determinado potencial, a densidade de corrente aumentou rapidamente. Também pode-se observar que todas as elevações na densidade de corrente foram anteriores ao filme de Nb_2O_5 , mostrando que a presença de SiC diminui a resistência a corrosão do revestimento, sendo essa diminuição maior nas concentrações mais elevadas de SiC, provavelmente pela formação e micro pilhas na presença de SiC, o que favorece os processos corrosivos, também observado por Malfatti (2007).

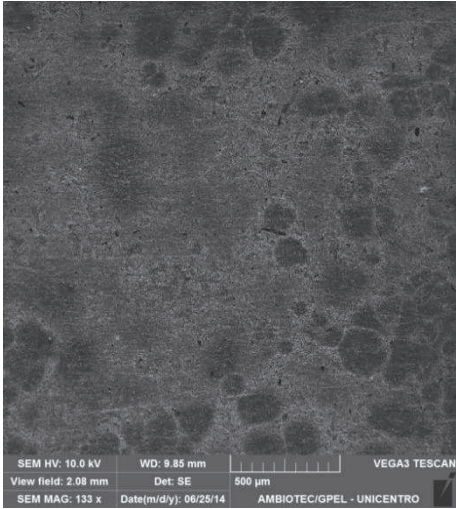
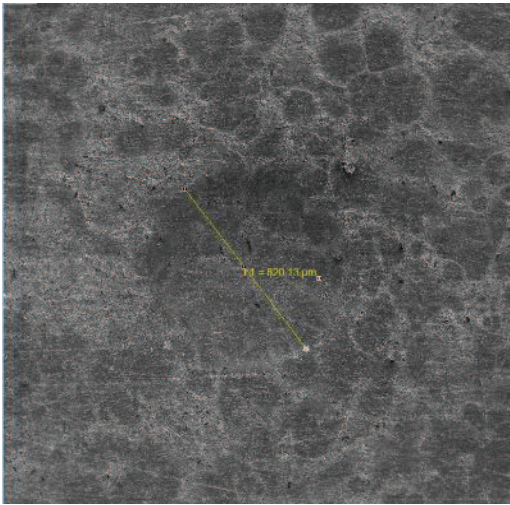
Contudo, mesmo com essa redução na eficiência inibidora quando comparado com o filme apenas com Nb_2O_5 , o revestimento contendo SiC foi mais resistente que o substrato metálico.

Avaliou-se a morfologia e a dureza da liga de alumínio sem e com revestimento de Nb_2O_5 , na presença e ausência de SiC, os ensaios são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Micrografias obtidas por MEV da liga de alumínio 3003 e liga de alumínio 3003 com T.T, sem e com Nb_2O_5 , na presença e ausência de SiC, sem e com deformação, aumento de 133x.

Proporção de SiC (g) na resina	Morfologia	Morfologia com teste de impacto
0,00		
0,00T.T		
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0,50$		

Proporção de SiC (g) na resina	Morfologia	Morfologia com teste de impacto
Nb ₂ O ₅ + 2,25	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 9.90 mm VEGA3 TESCAN View field: 2.08 mm Det: SE 500 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 06/25/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>	 <p>L1 = 867.90 µm</p>
Nb ₂ O ₅ + 4,00	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 9.57 mm VEGA3 TESCAN View field: 2.08 mm Det: SE 500 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 06/25/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>	 <p>L1 = 887.00 µm</p>
Nb ₂ O ₅ + 5,75	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.01 mm VEGA3 TESCAN View field: 2.08 mm Det: SE 500 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 06/25/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>	 <p>L1 = 783.21 µm</p>

Proporção de SiC (g) na resina	Morfologia	Morfologia com teste de impacto
Nb ₂ O ₅ + 7,50		

Pode-se observar na Tabela 26 que ocorreu uma alteração na morfologia do revestimento com SiC, estes apresentou maiores defeitos. Na Tabela 27 estão os valores dos diâmetros das deformações das amostras.

Tabela 27. Valores do diâmetro da deformação do substrato, substrato com T.T, revestimento de Nb₂O₅ com SiC.

SiC	Diâmetro (μm)
0,00	590±3
0,00 T.T	927±4
0,50	910±6
2,25	867±7
4,00	887±8
5,75	783±4
7,50	820±4

Observa-se na Tabela 27 que a liga de alumínio 3003 com tratamento térmico apresentou um aumento no diâmetro da deformação, isto ocorreu, pois o tratamento térmico diminui a dureza da liga (CAPELARI *et al.*, 2009). Na presença do SiC no revestimento, em todas as concentrações estudadas, os diâmetros de deformação

foram menores que a deformação do alumínio tratado termicamente, este fato pode ser explicado pois, o SiC tem sido utilizado para melhorar a característica de dureza em materiais (VAILLANT, 2002). Observa-se que nas concentrações de SiC de 0,5g a 5,75g na resina, ocorre uma redução no diâmetro da deformação quase progressivo, sendo o mais expressivo na concentração de 5,75g, mostrando que o SiC ofereceu uma maior dureza do revestimento. De forma distinta, na adição de 7,50g de SiC aumentou o diâmetro da deformação, provavelmente nesta concentração ocorreu uma saturação na superfície do revestimento com SiC dificultando a aderência deste no filme de óxido de nióbio.

Realizou-se testes de desgaste por abrasão nas amostras de Al 3003 com e sem tratamento térmico, revestidas com Nb₂O₅, na presença e ausência de SiC, para verificar a contribuição do SiC nessa propriedade do revestimento. Os resultados estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Valores do desgaste por abrasão das amostras: Al 3003, Al 3003 com T.T, Al 3003 com revestimento de Nb₂O₅ e Al 3003 com revestimento de Nb₂O₅ com adição de SiC em diferentes proporções.

Proporção de SiC (g)	Desgaste em cm ³
0,0	2,39E ⁻⁰³ ± 0,02 E ⁻⁰³
0,0 T.T	2,32E ⁻⁰³ ± 0,03 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅	2,50E ⁻⁰³ ± 0,02 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 0,50	2,54E ⁻⁰³ ± 0,02 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 2,25	2,54E ⁻⁰³ ± 0,03 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 4,00	2,61E ⁻⁰³ ± 0,04 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 5,75	2,82E ⁻⁰³ ± 0,04 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 7,50	3,07E ⁻⁰³ ± 0,04 E ⁻⁰³

Avaliando os valores de desgaste por abrasão verifica-se que a liga de alumínio com e sem tratamento térmico apresentaram valores próximos, mostrando que o tratamento térmico não altera essa propriedade da liga de alumínio 3003. Verifica-se também, que na presença do revestimento de Nb₂O₅ o desgaste foi maior que no substrato metálico, o que mostra que o filme é menos resistente a abrasão que o metal. Na presença de SiC um aumento nos valores de abrasão foram detectados, possivelmente, devido ao efeito da fricção das partículas de SiC rígidas durante o teste de deslizamento, e este desgaste foi mais acentuado quanto maior a

concentração de SiC, comportamento semelhante foi observado por Malfatti (2009).

5.11 Adição de NTC na resina precursora do filme de Nb₂O₅

Foram adicionadas diferentes proporções de NTC na resina precursora do revestimento de Nb₂O₅, os revestimentos foram depositados nas condições do planejamento IV ensaio 1. Os ensaios realizados estão na Tabela 29.

Tabela 29. Potencial de corrosão em sulfato de sódio 0,5 mol L⁻¹ em pH 4 com 800 mg L⁻¹ de NaCl, para a Liga de Al 3003 com revestimento de pentóxido de nióbio, com diferentes proporções de NTC.

Proporção de NTC (g) na resina	E _{corr} (mV) vs. ESM
0,005	-966±5
0,01	-881±9
0,05	-958±4
0,1	-1040±5
0,5	-1020±6

Observa-se diferentes valores de E_{corr} para o revestimento de Nb₂O₅ com adição de NTC.

Foram realizados ensaios eletroquímicos em sulfato de sódio 0,5 mol L⁻¹ em pH 4, estes são apresentados na Figura 49.

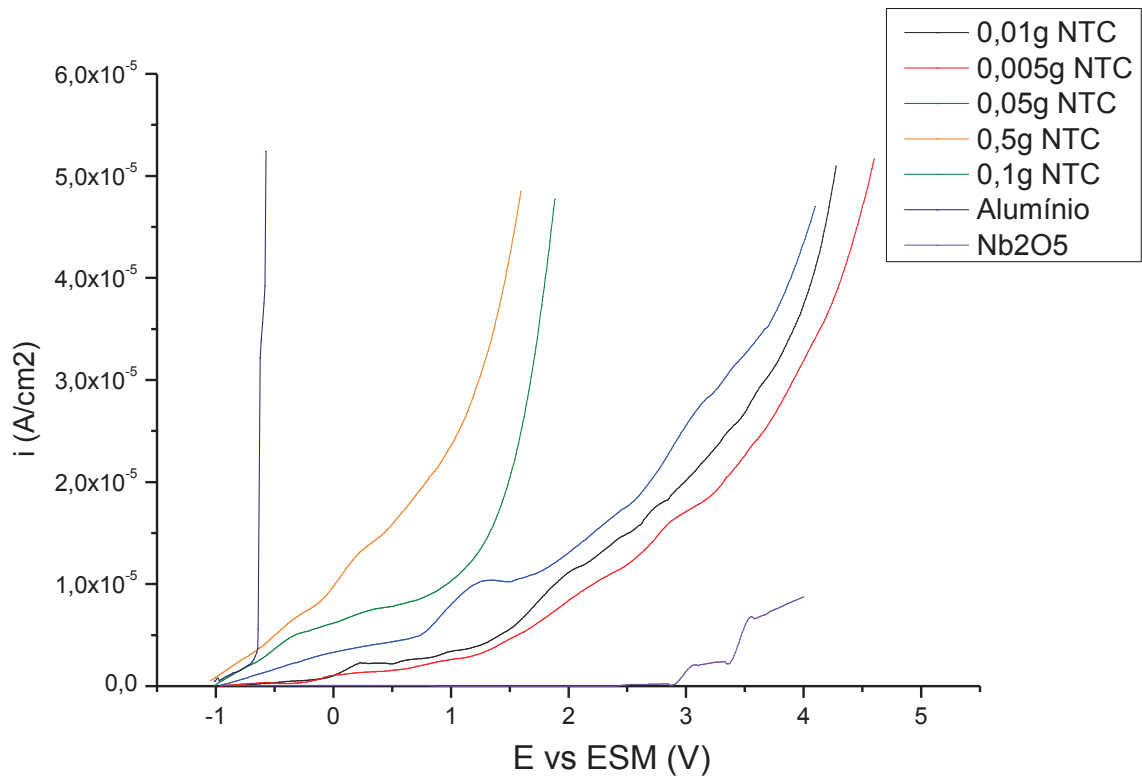
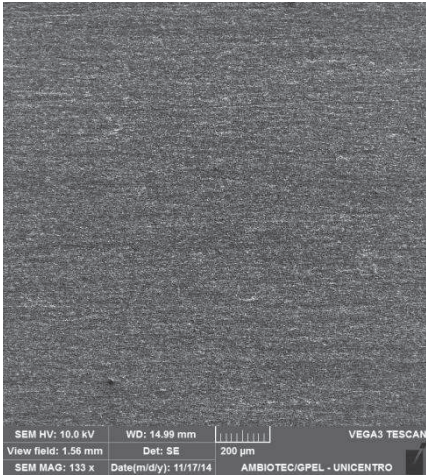
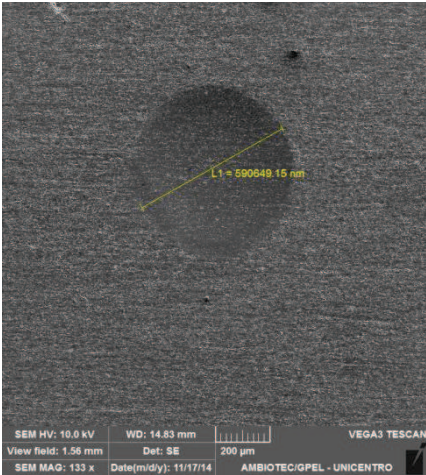
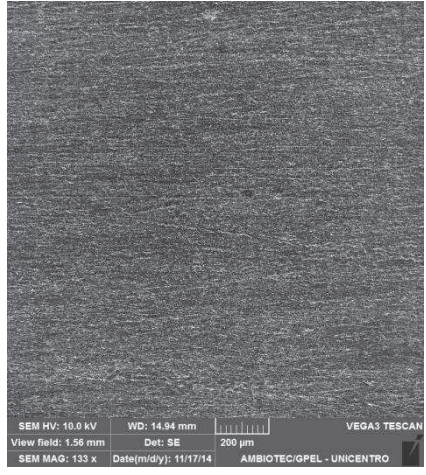
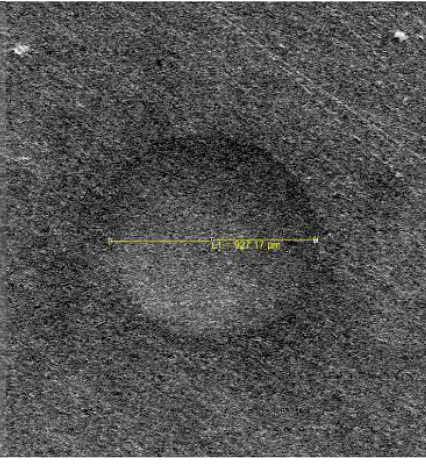
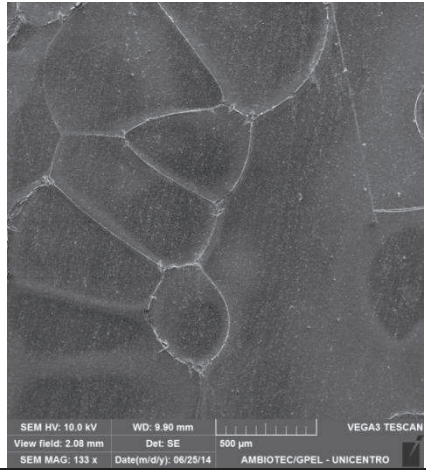
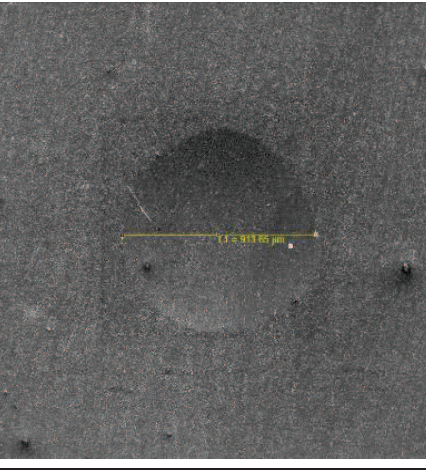


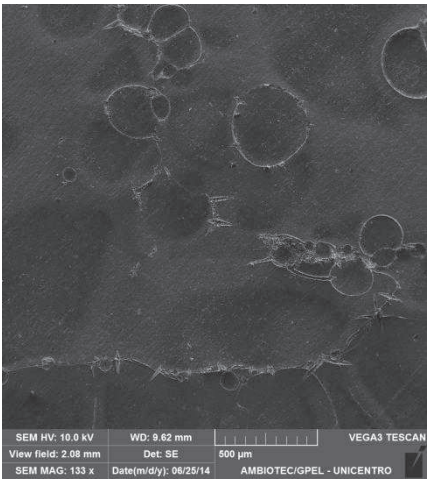
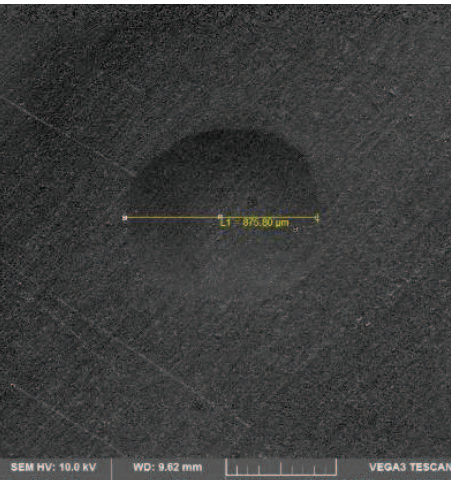
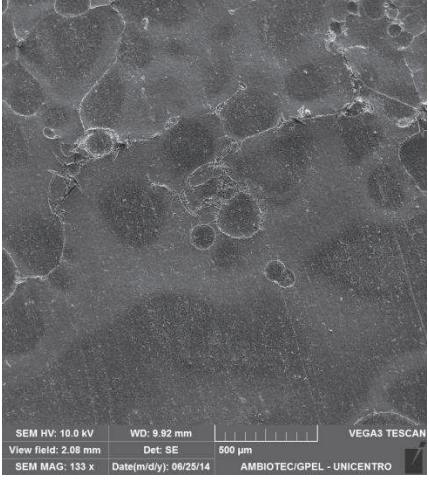
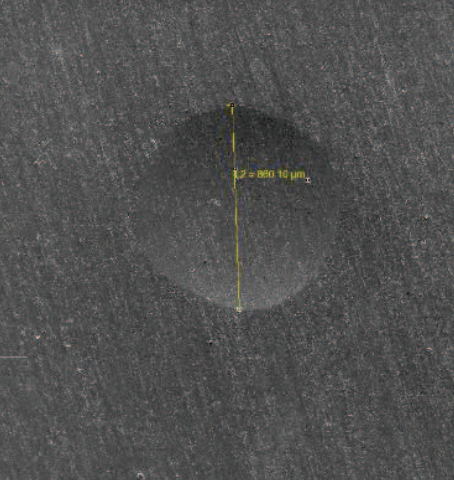
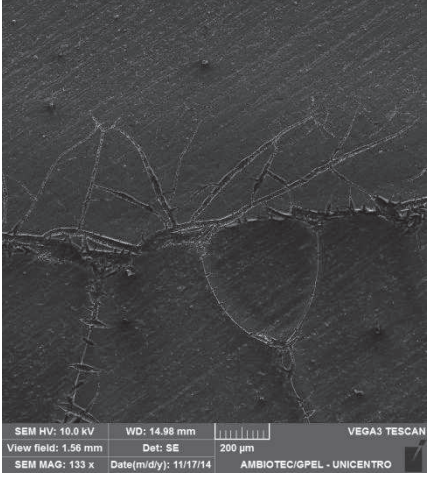

Figura 49. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com pentóxido de nióbio, sem e com NTC, em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

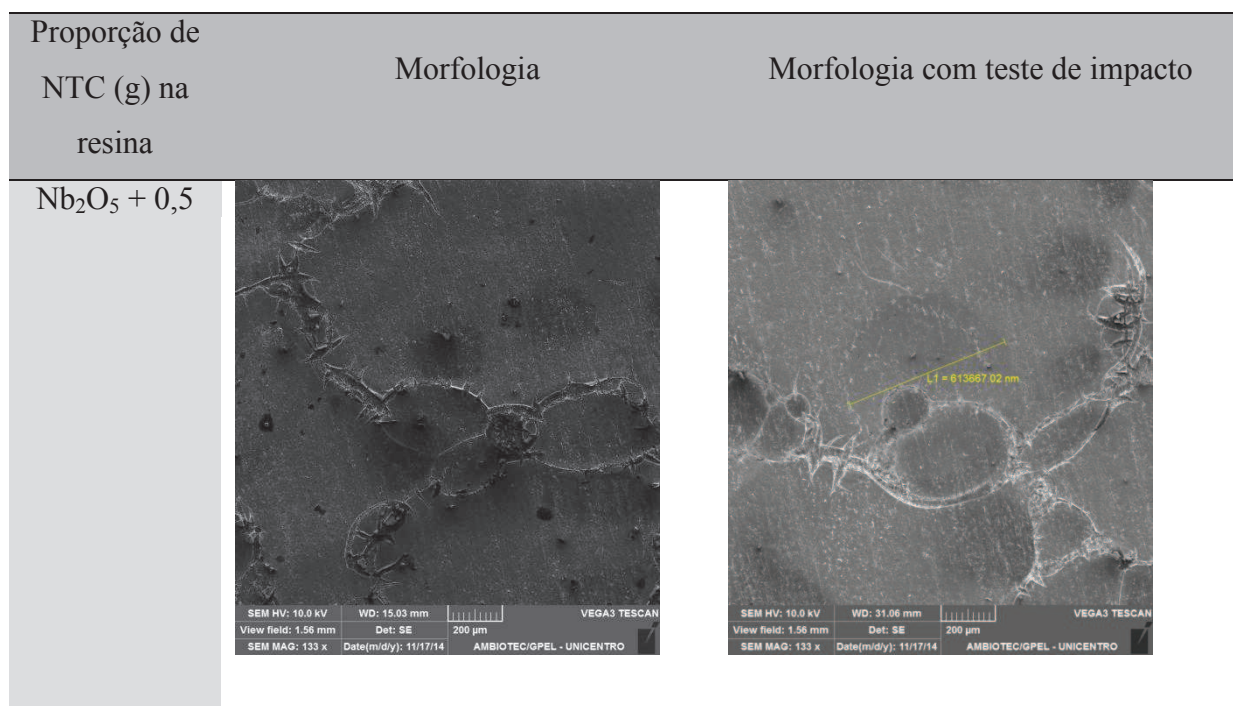
Observa-se na Figura 49 que a adição de NTC na resina precursora do revestimento de Nb_2O_5 antecipou o aumento da densidade de corrente em todas as concentrações de NTC, quando comparado com o revestimento apenas de Nb_2O_5 , provavelmente por motivos semelhantes ao da adição de SiC.

A morfologia e a dureza da liga de alumínio sem e com revestimento de Nb_2O_5 , na presença e ausência de NTC foram avaliados por ensaios de MEV, que estão na Tabela 30.

Tabela 30. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio 3003 e liga de alumínio 3003 com T.T, sem e com Nb_2O_5 , na presença e ausência de NTC, sem e com deformação, aumento de 133x.

Proporção de NTC (g) na resina	Morfologia	Morfologia com teste de impacto
0,00		
0,00T.T		
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0,005$		

Proporção de NTC (g) na resina	Morfologia	Morfologia com teste de impacto
Nb ₂ O ₅ + 0,01	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 9.62 mm VEGA3 TESCAN View field: 2.08 mm Det: SE 500 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 06/25/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 9.62 mm VEGA3 TESCAN View field: 2.08 mm Det: SE 500 µm AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p> <p>L1 = 876.80 µm</p>
Nb ₂ O ₅ + 0,05	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 9.82 mm VEGA3 TESCAN View field: 2.08 mm Det: SE 500 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 06/25/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 9.82 mm VEGA3 TESCAN View field: 2.08 mm Det: SE 500 µm AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p> <p>L2 = 860.10 µm</p>
Nb ₂ O ₅ + 0,1	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 14.98 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.56 mm Det: SE 200 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 11/17/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 14.98 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.56 mm Det: SE 200 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 11/17/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p> <p>L1 = 718705.61 nm</p>



Os ensaios de MEV com a adição de NTC ao revestimento de Nb_2O_5 mostraram que a morfologia do filme foi alterada, apresentando maiores defeitos. Na Tabela 31 estão os valores dos diâmetros das deformações das amostras.

Tabela 31. Valores do diâmetro da deformação do substrato, substrato com T.T, revestimento de Nb_2O_5 com NTC.

NTC	Diâmetro (μm)
0,00 T.T	927 \pm 3
0,005	913 \pm 4
0,01	875 \pm 5
0,05	860 \pm 6
0,1	718 \pm 5
0,5	613 \pm 7

O revestimento contendo NTC, em todas as concentrações estudadas, apresentaram menores diâmetros de deformação quando comparados com o substrato tratado termicamente, este comportamento pode ser justificado pelo NTC apresentar aparentemente elevada tenacidade, suportando elevadas tensões (LOISEAU *et al.*, 2006).

Complementando este estudo, realizou-se testes de desgaste por abrasão nas amostras de Al 3003 com e sem tratamento térmico, revestidas com Nb₂O₅, na presença de ausência de NTC. Os resultados estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Valores do desgaste por abrasão das amostras: Al 3003, Al 3003 com T.T, Al 3003 com revestimento de Nb₂O₅ e Al 3003 com revestimento de Nb₂O₅ com adição de NTC em diferentes proporções.

Proporção de NTC (g)	Desgaste em cm ³
0,0	2,39E ⁻⁰³ ±0,02 E ⁻⁰³
0,0 T.T	2,32E ⁻⁰³ ±0,03 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅	2,50E ⁻⁰³ ±0,02 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 0,005	2,57E ⁻⁰³ ±0,03 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 0,01	2,57E ⁻⁰³ ±0,03 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 0,05	2,43E ⁻⁰³ ±0,03 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 0,1	2,36E ⁻⁰³ ±0,04 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + 0,5	2,36E ⁻⁰³ ±0,04 E ⁻⁰³

A presença do NTC no revestimento de Nb₂O₅ nas concentrações estudadas diminuiu o desgaste por abrasão quando comparado ao revestimento de Nb₂O₅ sem NTC, como pode ser observado na Tabela 32, os valores de redução no desgaste por abrasão foram na mesma ordem observado por Malfatti (2009). O NTC apresenta a características de elevada maleabilidade (GOGOTSI, 2006), por esse motivo justifica o menor desgaste por fricção.

Na tentativa de melhorar as características tanto de dureza como de desgaste a abrasão foram adicionadas misturas de NTC e SiC no revestimento de Nb₂O₅, estas são apresentadas a seguir.

5.12 Adição de SiC e NTC na resina precursora do filme de Nb₂O₅

Para as misturas de SiC e NTC, fixou-se a proporção de NTC em 0,1g e variou a proporção de SiC em 4; 5,75 e 7,5. Os ensaios eletroquímicos são apresentados abaixo.

Tabela 33. Potencial de corrosão em sulfato de sódio 0,5 mol L⁻¹ em pH 4 com 800 mg L⁻¹, para a Liga de Al 3003 com revestimento de pentóxido de nióbio,

com NTC + SiC.

Proporção de NTC + SiC (g) na resina	E_{corr} (mV) vs. ESM
NTC 0,1 g + SiC 4,00g	-995 ± 5
NTC 0,1 g + SiC 5,75g	-995 ± 4
NTC 0,1 g + SiC 7,50 g	-990 ± 5

Os valores de E_{corr} com a adição de NTC e SiC no revestimento de Nb_2O_5 apresentaram valores próximos entre si. As curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o revestimento com as diferentes misturas de NTC e SiC estão apresentadas na Figura 50.

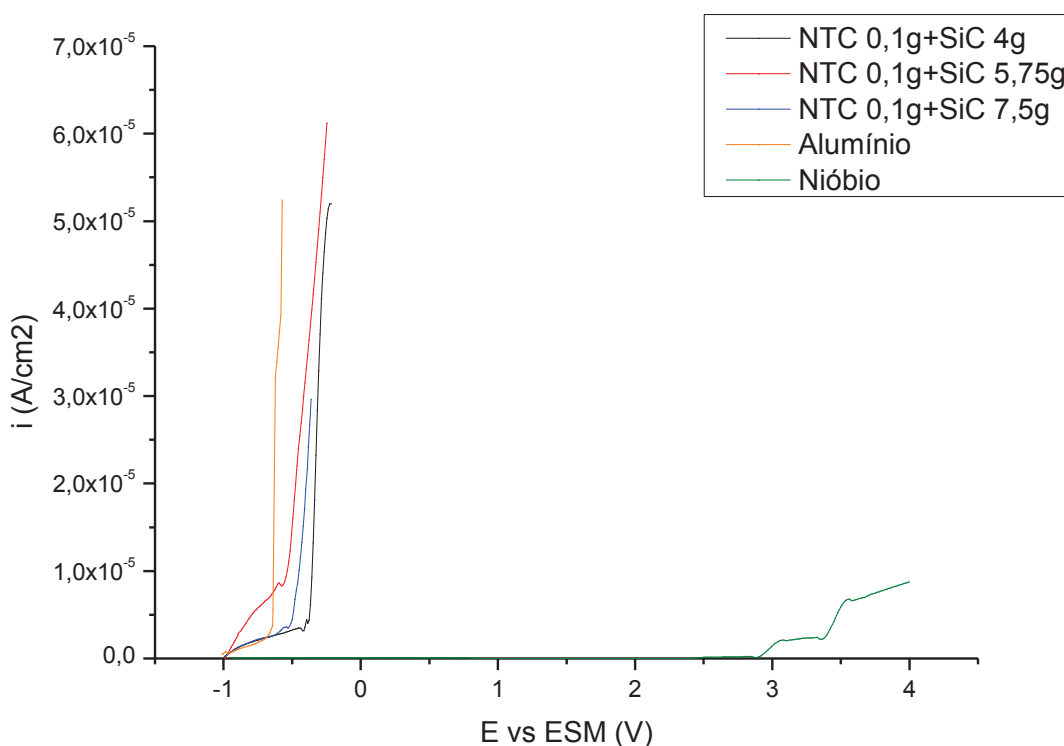


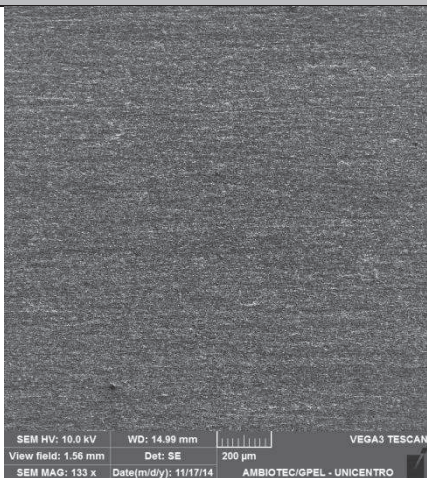
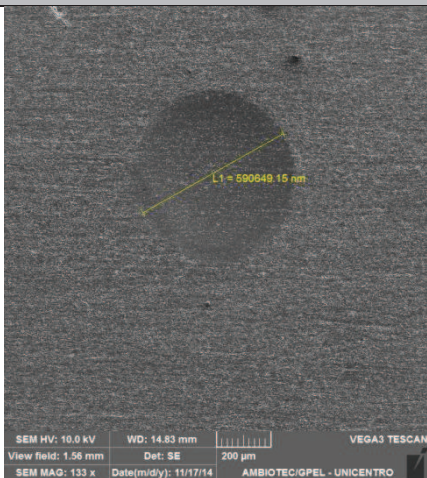
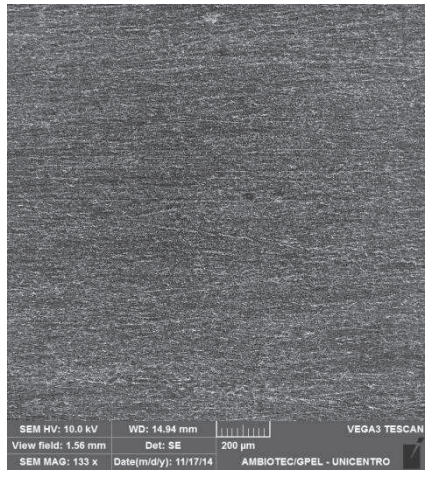
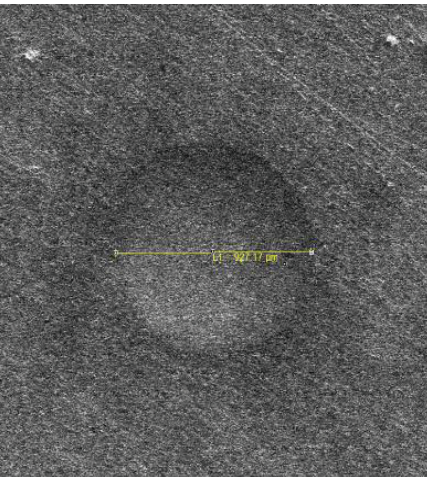
Figura 50. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica das amostras de liga de alumínio 3003 revestidas com pentóxido de nióbio, com 0,1 g NTC e diferentes proporções de SiC, em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , pH 4 com 800 mg L^{-1} de NaCl.

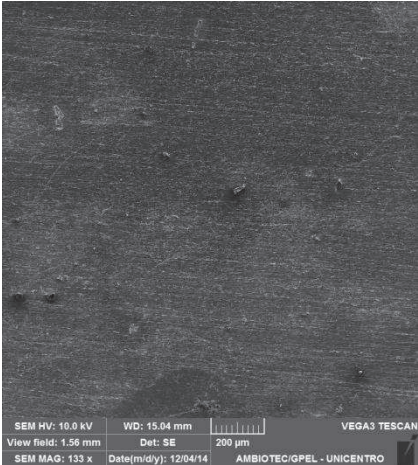
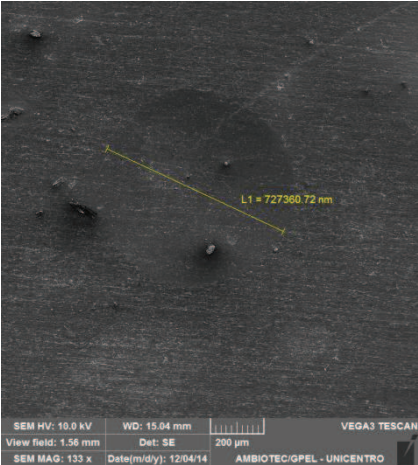
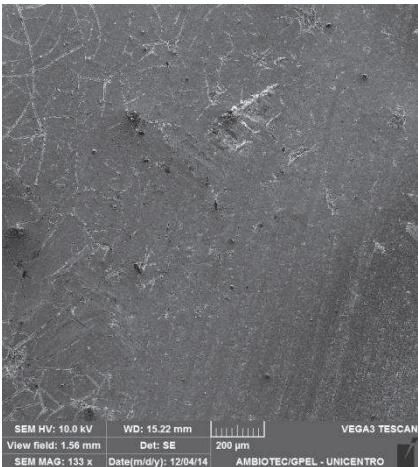
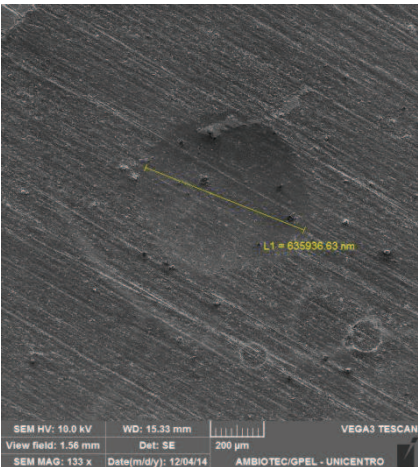
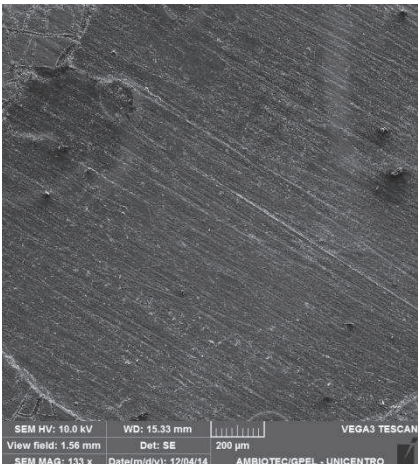
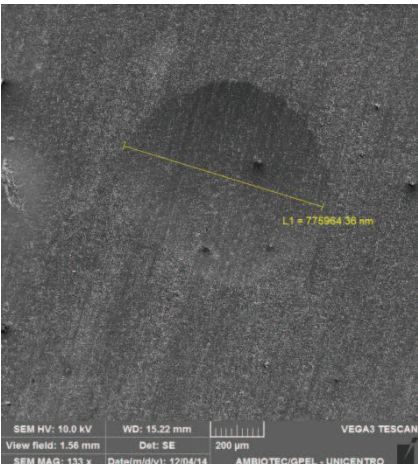
A Figura 50 mostra que as densidades de corrente do revestimento de Nb_2O_5 com a adição da mistura de NTC+SiC estudadas ficaram muito próximas do substrato metálico, não apresentando uma influencia no retardo dos processos

corrosivos, provavelmente a superfície do revestimento com o NTC e SiC se tornou muito ativa e favoreceu os processos de corrosão.

Os ensaios de deformação para o revestimento de NTC+SiC são apresentados a seguir.

Tabela 34. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio 3003 e liga de alumínio 3003 com T.T, sem e com Nb_2O_5 , na presença e ausência de NTC+SiC, sem e com deformação, aumento de 133x.

Proporção de NTC +SiC (g) na resina	Morfologia	Morfologia com teste de impacto
0,00		
0,00T.T		

Proporção de NTC +SiC (g) na resina	Morfologia	Morfologia com teste de impacto
Nb_2O_5 + 0,1g NTC + 4,00 g SiC	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 15.04 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.56 mm Det: SE 200 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 12/04/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>	 <p>L1 = 727360.72 nm</p> <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 15.04 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.56 mm Det: SE 200 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 12/04/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>
Nb_2O_5 + 0,1g NTC + 5,75 g SiC	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 15.22 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.56 mm Det: SE 200 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 12/04/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>	 <p>L1 = 635938.83 nm</p> <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 15.33 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.56 mm Det: SE 200 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 12/04/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>
Nb_2O_5 + 0,1g NTC + 7,50 g SiC	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 15.33 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.56 mm Det: SE 200 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 12/04/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>	 <p>L1 = 775984.36 nm</p> <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 15.22 mm VEGA3 TESCAN View field: 1.56 mm Det: SE 200 µm SEM MAG: 133 x Date(m/d/y): 12/04/14 AMBIOTEC/GPEL - UNICENTRO</p>

As MEV mostraram que os filmes formados pela mistura de NTC com SiC, no revestimento de Nb_2O_5 , são heterogêneos. Os valores das deformações, apresentados na Tabela 35, mostraram que quando adicionou-se 0,1g de NTC e 4g

de SiC houve uma diminuição no tamanho da deformação comprado com a Al 3003 com T.T. Quando utilizou-se a concentração de 0,1g de NTC e 5,75 g de SiC, pode ser observado um efeito sinérgico, pois o diâmetro da deformação foi menor, chegando próximo ao valor da adição de 0,5 g de NTC ao revestimento (menor deformação estudada), provavelmente o NTC por ser maleável aliado a dureza do SiC, promoveram um amortecimento no impacto da deformação (OSORIO, 2008).

Tabela 35. Valores do diâmetro da deformação do substrato, substrato com T.T, revestimento de Nb₂O₅ com NTC + SiC.

NTC + SiC	Diâmetro (µm)
0,00 T.T	927±3
NTC 0,1 + SiC 4,00	727± 5
NTC 0,1 + SiC 5,75	635±4
NTC 0,1 + SiC 7,5	775±5

Os resultados de desgaste por abrasão para as misturas de NTC e SiC adicionadas ao revestimento de Nb₂O₅ são apresentadas na Tabela 36.

Tabela 36. Valores do desgaste por abrasão das amostras: Al 3003, Al 3003 com T.T, Al 3003 com revestimento de Nb₂O₅ e Al 3003 com revestimento de Nb₂O₅ com adição de NTC+SiC em diferentes proporções.

Proporção de NTC (g) + SiC (g)	Desgaste em cm ³
0,0	2,39E ⁻⁰³ ±0,02 E ⁻⁰³
0,0 T.T	2,32E ⁻⁰³ ±0,03 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅	2,50E ⁻⁰³ ±0,02 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + NTC 0,1 + SiC 4	2,57E ⁻⁰³ ±0,03 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + NTC 0,1 + SiC 5,75	2,21E ⁻⁰³ ±0,04 E ⁻⁰³
Nb ₂ O ₅ + NTC 0,1 + SiC 7,5	2,54E ⁻⁰³ ±0,03 E ⁻⁰³

Os valores de desgaste abrasivo mostraram que a mistura de 0,1g de NTC e 5,75 g de SiC foi a que ofereceu a melhor resposta, deixando a peça mais resistente a fricção, mesmo quando comparado ao substrato metálico. Provavelmente neste revestimento de Nb₂O₅, NTC e SiC as partículas maleáveis do NTC compensaram a rigidez do SiC, proporcionando assim um revestimento mais resistente ao desgaste.

5.13 Teste da fita filamentosa

Foram realizados testes de aderência para o substrato revestido com Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NTC}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{SiC}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NTC}+\text{SiC}$, estes estão apresentados a seguir.

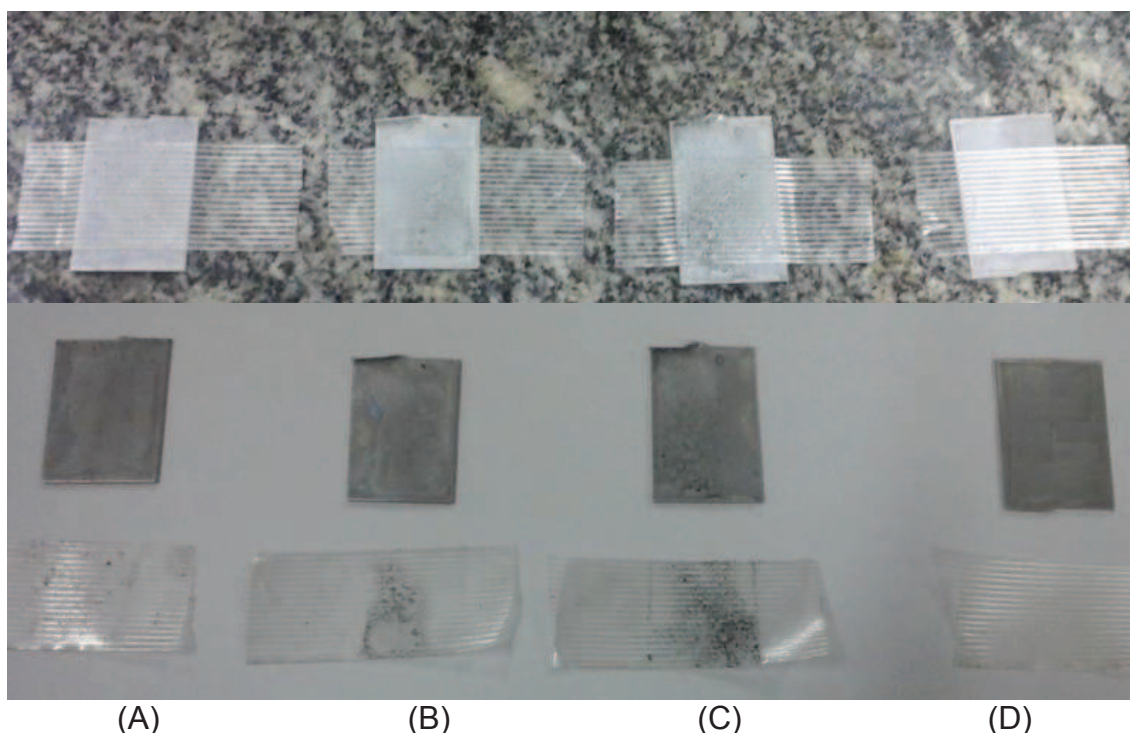


Figura 51. Teste da fita filamentosa, para a liga de alumínio 3003 revestida com: (A) $\text{Nb}_2\text{O}_5+0,1\text{g}$ de NTC (B) $\text{Nb}_2\text{O}_5+5,75\text{ g}$ de SiC (C) $\text{Nb}_2\text{O}_5+0,1\text{g}$ de NTC+ $5,75\text{ g}$ de SiC (D) Nb_2O_5

Observa-se a Figura 51 que os revestimentos contendo NTC e SiC isolados e misturados não tiveram uma boa aderência, sendo mais evidente na mistura de NTC e SiC, possivelmente porque a quantidade de composto era maior, o que dificultou ainda mais a aderência do material ao substrato. Contudo, para o filme contendo apenas Nb_2O_5 a aderência foi elevada, pois o filme não descolou da liga de alumínio neste teste.

6. CONCLUSÕES

(1) O filme de pentóxido de nióbio depositado sobre a liga de alumínio apresentou características inibidoras de corrosão superiores ao do revestimento de Cr^{+6} .

(2) Utilizando planejamentos experimentais, foi possível determinar que as melhores condições de depósito para o revestimento de Nb_2O_5 foram: tempo de imersão e emersão de 5 minutos e velocidade de 12cm min^{-1} . Também, que o tempo de emersão interfere diretamente na espessura do filme formado.

(3) O tratamento térmico que gera o melhor revestimento é com tratamento térmico de 60 minutos a 100°C e a 20 minutos em 450° , otimizado por planejamento experimental. O tratamento térmico interfere também, nas propriedades do substrato metálico.

(4) A adição de SiC ao revestimento de Nb_2O_5 ofereceu uma menor deformação ao impacto quando comparado ao substrato metálico tratado termicamente.

(5) A adição de NTC ao revestimento de Nb_2O_5 em todas as concentrações estudadas ofereceu uma maior resistência ao impacto físico, quando comparados ao substrato metálico tratado termicamente. E nas maiores adições de NTC, foi observado um menor desgaste a fricção.

(6) A adição da mistura de NTC 0,1g e SiC 5,75g apresentaram uma redução expressiva na deformação física e menor desgaste a abrasão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, são propostos:

- (1) Construção de um modelo piloto para o depósito do revestimento Nb_2O_5 semelhante ao utilizado industrialmente.
- (2) Utilizar a mesma metodologia de preparo do revestimento aplicando ao Ti e Ti + Nb, para avaliar o efeito inibidor do tratamento de superfície e possíveis efeitos sinérgicos.
- (3) Utilização do revestimento de Nb_2O_5 para o aço carbono.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA L. T.; A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores, **Química Nova**, Vol. 25, No. 5, 835-841, 2002.

ALVES, G. J. T.; **Nanocoloração de ligas de alumínio**, dissertação de mestrado, Programa de pós graduação em Química aplicada, UEPG, 2012.

ANTONIO, T.; Deposição de recobrimentos da liga TiAl sobre substrato de alumínio 7075 por meio do processo plasma Sputtering, trabalho apresentado a Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, 2011.

ARAUJO, R. B., FARIA, D. E., FARIA FILHO, D. E., LIMA, C. G., TREVISAN, R. B., SOUZA, K. M. R., SAKAMOTO, M. I., SOUZA, V. N.; Modelos de superfície de resposta para predição do desempenho de frangos e elaboração de análise econômica, *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, Salvador, v.12, n.3, p.770-783, 2011.

BANCZEK, E. P., RODRIGUES, P. R. P., COSTA, I. Evaluation of porosity and discontinuities in zinc phosphate coating by means of voltametric anodic dissolution (VAD). **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 1213-1219, 2009.

BANCZEK, E. P., RODRIGUES, P. R. P., COSTA, I.; The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2008-2014, 2008.

BANCZEK, E. P.; Desenvolvimento e caracterização de camadas de fosfato de zinco/nióbio, tese de doutorado, programa de tecnologia nuclear e materiais, USP, 2008.

BANCZEK, E.P., TERADA, M., RODRIGUES, P.R.P., COSTA, I.; Effects of niobium ammonium oxalate and benzotriazole on the corrosion resistance of zinc phosphate layer, **Materials Engineering and Performance**, n° 11, V. 22, p. 3572-3583, 2013.

BAPTISTA, R., MORAES JR. D. M., SANTOS, A. R.; Corrosão sob isolamento em tubulações de Sistema de Ar-Condicionado, **UNISANTA - Science and Technology**, n° 1, v. 1, p. 25-27, 2012.

BARBOSA, J. M. D., Influência da areia argilosa na recuperação de petróleo por injeção de vapor, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, UFRN, 2009.

BATISTON, E. R.; Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland, Dissertação apresentada ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC**, da Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

BERNARDI, E., PRADO, G. M., CUNHA, TARAS DA, M., BORRERO, P.P.G., FERRARI, R. M.; Síntese e caracterização de pós e filmes de titanato de chumbo obtidos através do método Pechini, **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 26, p. 39-46, 2014.

BOLZON, L. B., Nb₂O₅ como Fotocatalisador para degradação de índigo de carmina, **Pós-graduação em Química**, Universidade de Brasília, 2007.

CAIRES, E. F.; CHUEIRI, W. A.; MADRUGA, E. F.; FIGUEIREDO, A.; Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo, **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 22, p. 27-34, 1998.

CAMPOS, L. F. A., MENEZES, R. R., LISBOA, D., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C.; Planejamento experimental no estudo da maximização do teor de resíduos em blocos e revestimentos cerâmicos, **Cerâmica**, n° 53, p. 373-380, 2007.

CAPELARI, T. V., MAZZAFERRO, J. A. E.; Avaliação da Geometria de Ferramenta e Parâmetros do Processo FSW na Soldagem da Liga de Alumínio AA 5052, **Soldagem Insp**, V. 14, N° 3, p.215-227, 2009.

CASAGRANDE, D. F. M.; **Minimização de impactos ambientais da indústria galvânica através do uso de soluções livres de cianeto**, dissertação de

mestrado, Programa de pós-graduação em Qualidade ambiental, Feevale, 2009.

CAVALCANTE, F. J. N., PEREIRA, A. C., BELTRÃO, P. A. C.; Avaliação da qualidade do processo de furação com broca escalonada de canal reto em uma liga de alumínio utilizada na indústria automotiva, **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, 2010.

CAVALHEIRO, A. A., Zaghete, M. A., Varela, J. A.; Influência do oxalato de amônio na formação do precursor columbita obtido pelo método Pechini, **Cerâmica**, V. 55, p 292-293, 1999.

CHAGAS, C. A., PFEIFER, R., ROCHA, A. B., SILVA, V. T.; Synthesis of Niobium Carbonitride by Thermal Decomposition of Guanidine Oxaloniobate end Its application to the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, **Top Catal**, n° 55, p. 910-921, 2012.

CIOATERĂ, N.; SAMIDE, A.; MAXUT, A.; VANNIER, R.; TRAISNEL, M.; Electrodeposition of Ni-Ceria nanocomposite coatings and their corrosion behavior, **Rev. Roum. Chim**, 56(10-11), 1003-1009, 2011.

CLARK, J. W.; McCreery, R. L.; Inhibition of Corrosion-Related Reduction Processes via Chromium Monolayer Formation. **Journal of The Electrochemical Society**, 149 (9) B379-B386, 2002.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, disponível em: <www.cbmm.com.br>. Acesso em: 4 de março de 2013.

COSTA, L. M.; KORN, M. G. A.; CASTRO, J. T.; SANTOS, W. P. C.; CARVALHO, E. V.; NOGUEIRA, A. R. A.; Planejamento fatorial aplicado à digestão de amostras de feijão assistida por radiação micro-ondas, **Química Nova**, v. 29, n° 1, p. 149-152, 2006.

COTICA, L. F., SOCHODOLAK, P. V., FREITAS, V. F., SANTOS, I. A., GARCIA, D., EIRAS, J. A.; Sol-gel processing of single phase BiFeO₃ ceramics: A structural, microstructural, dielectric, and ferroelectric study, **Ceramic Transactions**, v. 226, p. 13-18, 2011.

DA COSTA, C. E., VARGAS, M., PARUCKER, M. L.; Estudo das condições de tratamentos térmicos de ligas de alumínio e compósitos obtidos via metalurgia do pó, **Jornadas SAM – CONAMET - AAS**, p. 235-242, 2001.

DAL SANTOS, M. A., SOUZA, E. C. F., ANDRADE, A. V. C., BORGES, C. P. F., ANTUNES, S. R. M., ANTUNES, A. C.; Filmes finos nanoestruturados de dióxido de estanho obtidos pelo método dos precursores poliméricos, **Ciências Exatas e Tecnológicas**, n° 2, v. 33, p. 243-254, 2012.

DIAS, B. V., VIOMAR, A., MAIA, G. A. R., DETLINGER, P., SCREMIN, F. R., ANTUNES, A. C., RODRIGUES, P. R.P.; Caracterização de filmes finos a base de estanho dopados com nióbio para células solares, **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 212- 222, 2014.

Dislich, H. *Angew. Chem.* 10 (1971) 363

Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/>, acessado em 10/02/2013.

EPA Federal Register, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Aerospace Manufacturing and Rework Facilities, Vol. 60 (170), p. 45947, 1995.

FARAONI, A. S.; RAMOSI, A. M.; GUEDES, D. B.; OLIVEIRA; A. N.; LIMA; T. H. S. F.; SOUSA; P. H. M.; Desenvolvimento de um suco misto de manga, goiaba e acerola utilizando delineamento de misturas, **Ciência Rural**, Santa Maria, Online, 2012.

FERRAZ, H.; O aço na construção civil, **Revista eletrônica de ciências**, n° 22, 2003.

FERRI, E. A. V. **Óxidos magnetoelétricos de Bi³⁺ e Fe³⁺ preparados pelo método Sol-Gel**. 2007, 97p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR.

FOGAÇA, F. H. S.; Caracterização do surimi de tilápia do nilo: morfologia e propriedades físicas, químicas e sensoriais, tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Aqüicultura, do Centro de Aqüicultura da UNESP, Campus de

Jaboticabal, 2009.

FOLQUENIN, G. A.; Estudo da eletrodeposição de Ni e Ni+SiC para liga de Al AA 6061, Dissertação apresentada ao **Programa de Pós-Graduação em Química aplicada**, 2010.

FOLQUENIN, G. A.; Estudo da eletrodeposição de Ni e Ni+SiC para liga de Al AA 6061, dissertação de mestrado apresentada ao **Programa de Pós-graduação em Química aplicada**, UNICENTRO, 2010.

FRANKEL, G. S.; McCREERY, R. L.; Inhibition of Al Alloy Corrosion by Chromates. **The Electrochemical Society Interface**, 2001.

FREITAS, R. G.; OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Preparation of Pt thin films electrodes using Pchini Method. **Materials Letters**, v. 60, p 1906- 1910, 2006.

GALCERAN, M.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; DÁAZ, F.; Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline $KRE(WO_4)_2$ (RE = Gd and Yb), **J Sol-Gel Sci Techn**, v. 42, p. 79–88, 2007.

GARCEZ, H. L. L., SCHROEDER, R. M., MÜLLER, I. L.; Comportamento de ligas de alumínio utilizando técnicas potenciostáticas e monitoramento de potencial de corrosão, **65° Congresso Internacional ABM**, 2010.

GEFFCKEN, W., BERGER, E., German Patent, 736 411 (1939).

GODLEY, R., STAROSVETSKY, D., GOTMAN, I.; Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH, **Journal of materials science: materials in medicine**, V.15, p. 1073-1077, 2004.

GOGOTSI, Y.; **Carbon Nanomaterials**, Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania, USA, Editora Taylor and Francis Group, LLc, 2006.

GOMES, Y. F.; Otimização do processo de síntese do aluminato de cobalto via método de polimerização de complexos (MPC) através do Planejamento Fatorial Fracionado, dissertação de mestrado, **Programa ciências e engenharia de materiais**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

GRAÇA, M.P.F., MEIRELES, A., NICO, C., VALENTE, M.A.; Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel – Structure morphology, and dielectric properties, **Journal of Alloys and Compounds**, n° 553, p. 177–182, 2013.

HERNÁNDEZ, J. W.C, Efeito da temperatura de solubilidade e da concentração de íons clorato e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e uns S30403, dissertação apresentada ao Programa de **Pós-graduação de Engenharia metalúrgica e de materiais**, USP, 2012.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n.2, 1995.

HWANGA, G. H., HANA, W. K., PARKB, J. S., KANGA, S. G.; Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode, **Talanta**, n° 76, p. 301–308, 2008.

IIER, R. K.; **The chemistry of sílica**, Wiley, New York, 1979.

JUNIOR, C. A. C., Síntese de carbonitreto de nióbio por decomposição térmica do oxaloniobato de guanidina e sua aplicação à didrodessulfurização do dibenzotiofeno, Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 2012.

KONZEN, P. H. A.; FURTADO, J. C.; CARVALHO, C. W.; FERRÃO, M. F.; MOLZ, R. F.; BASSANI, I. A.; HÜNING, S. L.; Otimização de métodos de controle de qualidade de fármacos usando algoritmo genético e busca tabu, **Pesquisa Operacional**, v.23, n.1, p.189-207, 2003.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**, cap. 21, o grupo 5- o grupo do cádió, p. 352-359, 1999.

LEVENE, L., THOMAS, I. M., US Patent, 3640093 (1972).

LIMA, J. M. G.; Relatório Técnico 20 – **Perfil da mineração do Nióbio**, Ministério de minas e energia- MME, Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral, 2010.

LIMA, R. C., BANCZEK, E. P., COSTA, I.; Análise comparativa entre o fosfato tricatiônico comercial Zn, Ni e Mn e o Fosfato tricatiônico composto por Zn, Nb e Mn, aplicados em aço carbono 1005, **INTERCORR 2010**, 2010.

LISBOA, A., BARIN, C. S.; Eletrodeposição de Ligas Metálicas Nobres para Fabricação de Jóias e Jóias Folheadas, **Ciências Exatas Tecnológicas**, nº 1, v. 8, p. 27-33, 2009.

LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHEZ, C.; **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259-341, 1988.

LOISEAU, A., LAUNOIS, P., ROCHE, S., SALVETAT, J.P.; Understanding Carbon Nanotuber, **Lecture Notes of Physics**, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.

LOPES, A. C., VIOMAR, A., TERADA, M., COSTA, I. ; RODRIGUES, P. R. P., BANCZEK, E. P.; Revestimento nanocerâmico substituto da fosfatização de materiais ferrosos, **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2010.

LOW. M.; Determinação do estágio inicial da recristalização em ligas de alumínio por difração de raios-X, dissertação apresentada ao programa de **Pós-graduação em tecnologia nuclear e de materiais**, USP, 2000.

MALFATTI, C. F.; Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de níquel com Al_2O_3 e SiC, **Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

MALFATTI, C.F., VEIT, H.M., SANTOS, C.B, METZNER, M., HOLOLECZEK, H., BONINO, J. P. Heat Treated NiP–SiC Composite Coatings: Elaboration and Tribocorrosion Behaviour in NaCl Solution, **Tribology Letters**, v. 36, N° 2, p. 165-173, 2009.

MEDEIROS, F. F. P.; MOURA, M. F. V.; DA SILVA, A. G. P; SOUZA, C. P.; GOMES, K. K. P.; GOMES, U. U.; The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate)niobate, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 23, N°. 04, p. 531 - 538, 2006.

MOURA, J. B. R.; NSA e a soberania brasileira análise das contramedidas, **Inteligência em foco**, Edição especial, n° 1, p. 35-42, 2014.

MOURISCO, A. J.; Preparação e caracterização de compósito de matriz de alumínio 1100 com partículas de SiC por metalurgia do pó, dissertação apresentada ao **Programa de Pós-graduação em Ciências de Tecnologia Nuclear**, IPEN, 1995.

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol gel, **Química Nova**, v. 25, n° 1, p. 27-31, 2002.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I, S; BRUNS, R. E.; **Como fazer Experimentos**, 3° Edição, Editora da UNICAMP, Campinas, 2007, p. 115-118.

OLIVEIRA, A. R.; Estudo da viabilidade de fabricação de dispositivos semicondutores baseados em filmes de carbeto de silício crescidos por PECVD, Teses apresentada à **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, 2006.

OLIVEIRA, L. J., FILGUEIRA, M.; Aplicação de ligas de Fe-Cu-SiC como matriz ligante em ferramentas diamantadas, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, V. 26, n° 1, p. 15-20, 2007.

OLIVEIRA, M. F.; **Processo de fosfatização a base de ferro II contendo tolitriazol para o caço carbono**, dissertação de mestrado, Programa de Química Aplicada, UNICENTRO, 2008.

OSORIO, A. G.; Funcionalização de nanotubos de carbono e sua utilização como reforço em matriz de hidroxiapatita, Dissertação apresentada ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGEM**, 2008.

PEREIRA, M. C., Estudo morfológico e cinético da corrosão por pites em liga de alumínio 1050, tese apresentada **Faculdade de Engenharia do campus de Guaratinguetá**, Universidade Estadual Paulista, 2010.

PEREIRA, P. H. F., VOORWALD, H. J. C., CIOFFI, M. O. H., DA SILVA, M. C.

P.; Novel cellulose/NbOPO₄.nH₂O hybrid material from sugarcane bagasse, **Bioresources**, V. 6, N° 1, p. 867-878, 2011.

RAHOUI, S., TURQ, V., BONINO, J. P.; Effect of thermal treatment on mechanical and tribological properties of hybrid coatings deposited by sol-gel route on stainless steel, **Surface & Coatings Technology**, v. 235, p. 15-23, 2013.

RAMANATHAN, L. V.; **Corrosão e seu Controle**, São Paulo, editora HEMUS, 1988.

RODRIGUES, P. R. P., AOKI, I. V., ANDRADE, A. H. P., OLIVEIRA, E., AGOSTINHO, S. M. L.; Effect of benzotriazole on the electrochemical and corrosion behaviour of type 304 stainless steel in 2 M sulphuric acid solution, **British Corrosion Journal**, n° 4, v. 31, p. 305-308, 1996.

RODRIGUES, P. R. P., TERADA, M., JUNIOR, O. R. A., LOPES, A. C., COSTA, I., BANCZEK, E. P.; Niobium pentoxide coating replacing zinc phosphate coating, **Revista Matéria**, n° 2, v. 19, p.105-116, 2014.

SALIBA, L. F.; **Interação do complexo luminescente [Eu(tta)₃] com sílica Mesoporosa, dissertação**, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, UNESP, Ilha Solteira, 2009.

SANTANA, R. A. C., CAMPOS, A. R. N., PRASAD, S.; Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão, **Química Nova**, V. 30, N°. 2, p. 360-365, 2007.

SANTOS I, I.D.; AFONSO II, J.C.; DUTRA I, A.J.B.; Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto. **Revista Matéria**, v. 14, n. 3, p. 1015 – 1027, 2009

SANTOS, W. A. T.; Investigação da citotoxicidade e resistência à corrosão de revestimentos eletrodipositados de cobre, níquel e bronze branco, com e sem camada de outro, utilizados em aplicações decorativas, dissertação apresentada ao **Programa de Pós-Graduação de Tecnologia Nuclear e Materiais**, Ipen, 2011.

SANTOS, W. I. A.; Caracterização da resistência à corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos à cromatização, com e sem revestimento orgânico, dissertação de mestrado, **Programa de tecnologia nuclear e materiais**, USP, 2011.

SCHUCH, F. F, BEVILAQUA, R. C. A., FAGAN, S. B.; Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono e aplicação como carreadores de fármacos, **Disc. Scientia**, Série: Ciências Naturais e Tecnológicas, v. 8, n° 1, p. 95-105, 2007.

SILVA, A. G. S. G. da.; Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio e do tântalo sob carregamentos de hidrogênio para desenvolvimento de um sensor de monitoramento de permeação de hidrogênio, Tese apresentada ao **Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE)**, Universidade Federal do Paraná, 2012.

SILVA, A. S.; Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central, dissertação de mestrado, **Programa de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN**, 2008.

SILVA, F. A., Intercalados de pentóxido de vanádio com cucurbit[*n*]urilas e hemi-cucurbit[6]urila, **Programa de Pós-Graduação em Química**, Universidade de São Paulo, 2014.

SILVA, L. V., Compósitos avançados epóxi/fibra de vidro com elevado teor de nanotubos de carbono, Dissertação apresentada ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

SIQUEIRA JR., J. R.; ABOUZAR, M. H., BAECKER, M., ZUCOLOTTO, V., POGHOSSIAN, A., OLIVEIRA JR, O. N., SCHOENING, M. J., Carbon nanotubes in nanostructured films: Potential application as amperometric and potentiometric field-effect (bio-)chemical sensors, **Physica status solidi a-applications and materials science**, n° 3, v. 206, p.462-467, 2009.

Souza, S., Yoshikawa, D.S., Izaltino, W.A.S., Assis, S.L., Costa, I.; Self-

assembling molecules as corrosion inhibitors for 1050 aluminum, **Surface & Coatings Technology**, n° 204, p. 3238–3242, 2010.

Souza, S., Yoshikawa, D.S., Izaltino, W.A.S., Assis, S.L., Costa, I.; Nanostructures surfasse pre-treatment based on self-assembled molecules for corrosion protection of alclad 7475-T761 aluminum alloy, **Materials and Corrosion**, n° 10, v. 62, p. 913-919, 2011.

SPAGNOL, C., OLIVEIRA, M. F., BANCZEK, E. P., RODRIGUES, P. R. P., COSTA, I., Comparação do efeito protetor do fosfato de zinco e de ferro contendo tolitriazol para o aço-carbono 1008, **INTERCORR 2008**, 2008.

SPAGNOL, C., TUSSOLINI, M., GOMES, E. C., CUNHA, M. T, RODRIGUES, P. R. P.; Comportamento Eletroquímico de Interface BTAH/ Fosfato de Ferro/ Aço Carbono 1008, **XVI Encontro Anual de Iniciação Científica** - UEM, 2007.

SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S.; Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process. **Materials Letters**, v.78, p. 135–138, 2012.

STROPPIA, D.G.; GIRALDI, T. R., LEITE, E. R.; Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos, **Química Nova**, n°. 7, v. 31, p. 1706-1709, 2008.

THYSSEN, J. P., MAIBACH, H. I.; Nickel release from earrings purchased in the United States: The San Francisco earring study, **Journal of the American Academy of Dermatology**, n° 6, v. 58, 2008.

TOMACHUK, C. R., Costa, I., FERREIRA JR, J. M., OLIVEIRA, M., IZALTINO, W. A. S.; Potencialidade das camadas de conversão de cério (CCCe) na substituição do cromato sobre a liga AA 2024-T3 CLAD. **Tratamento de Superfície**, v. 1, p. 36-43, 2012.

TOMACHUK, C. R., COSTA, I., FERREIRA JR, J. M., OLIVEIRA, M., IZALTINO, W. A. S.; Potencialidade das camadas de conversão de cério (CCCe) na substituição do cromato sobre a liga AA 2024-T3 CLAD, **Tratamento de Superfície**, v. 1, p. 36-43, 2012.

TONON, R. V.; BARONI, A. F.; HUBINGER, M. D.; Estudo da Desidratação Osmótica de Tomate em Soluções Ternárias pela Metodologia de Superfície de Resposta, **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 26(3), p. 715-723, 2006.

TUSSOLINI, M., SPAGNOL, C., ALVES, G. J. T., DA CUNHA, M. T., RODRIGUES, P. R. P.; Estudo do comportamento eletroquímico de azóis para o aço inoxidável AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , **Revista Escola de Minas**, n°1, v.63, p. 103-109, 2010.

VAILLANT, S., Revêtements composites NiP/SiC électrodeposités: Elaboration et caractérisation des propriétés mécaniques. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, **Toulouse**, França, 2002.

VERCIK, L. C. O., ASSIS, C. M., FOOK, M. V., SANTOS, M. L., GUASTALDI, A. C.; Recobrimento de apatitas “in vitro” sobre titânio – influência do tratamento térmico, **Eclética Química**, n° 1, v. 28, 2003.

VIEIRA, S. **Estatística experimental**, 2 Edição, Atlas, São Paulo, 1999.

VIOMAR, A., GALLINA, A. L., COSTA, I., CUNHA, M. T., RODRIGUES, P. R. P., BANCKZEK, E. P.; Aplicação de SAM em liga de alumínio AA 2024-T3 com desengraxante alcalino, **Revista Escola de Minas**, n° 1, v. 65, p. 93-98, 2012.

WENA, H, LIUA, Z.; WANGA, J.; YANGA, Q.; LI, Y.; YUC, J.; Facile synthesis of Nb_2O_5 nanorod array films and their electrochemical properties. **Applied Surface Science**, v.257, p. 10084– 10088, 2011.

XIANGLIN, S., DALAL, ENVIRON, N.S.; Generation of hydroxyl radical by chromate in biologically relevant systems: Role of Cr(V) complexes versus tetraperoxochromate (V), **Health Perspect**, V. 102, n° 3, p. 231-236, 1994.

YAMANE, M., Shinji, A., Sakaino, T. J. Mater. Sci. 13 (1978) 865

YOLDAS, B. E. J. Mater. Sci. 10 (1975) 1856.

YOLDAS, B. E. J. Matr. Sci. 12 (1977) 1208.

Martha Tussolini **Curriculum Vitae**

Formação acadêmica/titulação

2004 – 2007 - Graduação em Química.

Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Brasil.

Título: Estudo da eficiência inibidora de azóis na corrosão do aço inoxidável 430.

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues.

2008 – 2010 - Mestrado em Química,

Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Brasil.

Título: Estudo da aplicação de azóis na inibição da corrosão do aço inoxidável ABNT 430 em meios ácidos.

Orientador: Dr. Prof. Paulo Rogério Pinto Rodrigues.

Atuação Profissional

2012 – Atual – Servidor público, Docente, dedicação exclusiva, Instituto Federal de Mato Grosso/IFMT.

Artigos completos publicados em periódicos

DOI TUSSOLINI.M, ICHIKAWA.T, GALLINA. A. L., BANCZEK. E. P., RODRIGUES.P. R.P.; Electrochemical study of ceramics based on niobium oxide over aluminum alloy AA 3003, Materials Science Forum.

TUSSOLINI, M., ICHIKAWA, T., GALLINA, A. L., VIOMAR, A., ANTUNES, A. C., CUNHA, M. T., BANCZEK, E. P., RODRIGUES P. R. P.; Planejamento experimental no estudo eletroquímico de camadas de óxido de nióbio em liga de alumínio 3003, Cerâmica, n° 60, 417-424, 2014.

TUSSOLINI, M., RODRIGUES, P., VIOMAR, A.; GALINA, A. ; CUNHA, M., EVERSON, B.; Electrochemical behavior of indole for AISI 430 stainless steel in changing the media from 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ to 1 mol L⁻¹ HCl. REM. Revista Escola de Minas (Impresso), v. 66, p. 215-220, 2013.

ANUNZIATTO, P. ; TUSSOLINI, Martha ; CAPARICA, R. ; FURSTENBERGER, C. B. ; RODRIGUES, Paulo . A influência do Thiobacillus Thiooxidans na corrosão do aço inoxidável 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.. Revista da Escola de Minas (Impresso), v. 63, p. 87-92, 2010.

MORAES, J E ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; RODRIGUES, Paulo ; FURSTENBERGER, C. B. . Corrosão microbológica do aço inoxidável austenítico 316 em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de Escherichia coli.. Revista da Escola de Minas (Impresso), v. 63, p. 101-105, 2010.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; ALVES, G. J. T. ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do comportamento eletroquímico de azóis para o aço

inoxidável AISI 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Revista da Escola de Minas (Impresso), v. 63, p. 87-93, 2010.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO BENZOTRIAZOL E BENZIMIDAZOL NA OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL TIPO ABNT 304. Revista da Escola de Minas, v. 60, p. 41-44-41, 2007.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

TUSSOLINI, Martha ; ANDRADE, J. K. ; GALLI, A. ; BERBEL, L. ; CUNHA, Maico ; GRASSI, M. ; OLIVEIRA, M. F. ; BANCZEK, E. P. ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação e caracterização de camada de titânio para a proteção contra corrosão do aço inoxidável AISI 304. In: XI Seminário Brasileiro do aço inoxidável, INOX 2012, 2012, São Paulo. XI Seminário Brasileiro do aço inoxidável, INOX 2012, 2012.

ANDRADE, J. K. ; TUSSOLINI, Martha ; GALLI, A. ; BERBEL, L. ; CUNHA, Maico ; GRASSI, M. ; BANCZEK, E. P. ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação e caracterização de camada de nióbio para a proteção contra corrosão do aço inoxidável AISI 304. In: XI Seminário Brasileiro do aço inoxidável, INOX 2012, 2012. XI Seminário Brasileiro do aço inoxidável, INOX 2012, 2012.

TUSSOLINI, Martha ; ANDRADE, J. K. ; GALLI, A. ; BERBEL, L. ; CUNHA, Maico ; OLIVEIRA, M. F. ; EVERSON, B. ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação e caracterização de pré-tratamento de alumínio para a proteção contra corrosão do aço inoxidável AISI 304. In: XI Seminário Brasileiro do aço inoxidável, INOX 2012, 2012, São Paulo. XI Seminário Brasileiro do aço inoxidável, INOX 2012, 2012.

TUSSOLINI, Martha ; ANDRADE, J. K. ; GALLI, A. ; BERBEL, L. ; CUNHA, Maico ; GRASSI, M. ; OLIVEIRA, M. F. ; BANCZEK, E. P. ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação e caracterização de camada de zircônio para a proteção contra corrosão do aço inoxidável AISI 304. In: XI Seminário Brasileiro do aço inoxidável, INOX 2012, 2012, São Paulo. XI Seminário Brasileiro do aço inoxidável, INOX 2012, 2012.

TUSSOLINI, Martha ; VIOMAR, A. ; CUNHA, Maico ; EVERSON, B. ; RODRIGUES, Paulo . Electrochemical behavior of indole for AISI 430 stainless steel in changing the media from 1 mol/L H₂SO₄ to 1 mol/L HCl. In: InOX 2010 10th Brazilian Stainless Steel Conference, 2010, Rio de Janeiro. InOX 2010 10th Brazilian Stainless Steel Conference, 2010.

TUSSOLINI, Martha ; FURSTENBERGER, C. B. ; ANUNZIATTO, P. ; COSTA, I. ; RODRIGUES, Paulo . Corrosão microbiológica do aço inoxidável 430 em meio de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. In: INTERCORR 2008 - 28º Congresso Brasileiro de Corrosão, 2nd International Corrosion Meeting, 2008, Recife. INTERCORR 2008 - 28º Congresso Brasileiro de Corrosão, 2008.

ANUNZIATTO, P. ; TUSSOLINI, Martha ; CAPARICA, R. ; FURSTENBERGER, C. B. ; RODRIGUES, Paulo . Estudo da influência do Thiobacillus Thiooxidans na corrosão do aço inoxidável 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. In: INOX 2008, 2008, São Paulo. IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável., 2008.

MORAES, J E ; TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; RODRIGUES, Paulo ; FURSTENBERGER, C. B. . Estudo Eletroquímico do Aço Inoxidável Austenítico 316 em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de Escherichia Coli.. In: INOX 2008, 2008, São Paulo. IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2008.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . estudo do comportamento eletroquímico de Azóis para o aço inoxidável 430 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.. In: INOX 2008, 2008, São Paulo. IX Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, 2008.

GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; FONTANA, A. ; CUNHA, Maico ; MOTELO, A. J. ; RODRIGUES, Paulo . Técnica Alternativa para Deposição de Polianilina na Liga de Alumínio AA-2024. In: III Congresso Internacional do Alumínio, 2007, São Paulo. III Congresso Internacional do Alumínio, 2007. v. 1.

RODRIGUES, Paulo ; GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; COSTA, I. . Aplicação de Monocamadas Auto-Organizadas. In: III Congresso Internacional do Alumínio, 2007, São Paulo. III Congresso Internacional do Alumínio, 2007. v. 1. p. 498-506.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do Comportamento Eletroquímico do Benzotriazol e Benzimidazol na Oxidação do Aço Inoxidável ABNT 304. In: VIII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2006, São Paulo. VIII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2006.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo da Nucleação do Filme de Polianilina na Liga AA-7075. In: XVI Encontro Anual de Iniciação Científica, 2007, Maringá. XVI Encontro Anual de Iniciação Científica, 2007.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo da Adsorção de Heterocíclicos em Aço Inoxidável. In: XVI Encontro Anual de Iniciação Científica, 2007, Maringá. XVI Encontro Anual de Iniciação Científica, 2007.

SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Comportamento Eletroquímico de Interface BTAH/ Fosfato de Ferro/ Aço Carbono 1008. In: XVI Encontro Anual de Iniciação Científica, 2007, Maringá. XVI Encontro Anual de Iniciação Científica, 2007.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Comportamento eletroquímico de heterocíclicos nitrogenados na oxidação de aço inoxidável em meio ácido. In: I Encontro de Iniciação Científica do PROIC/UNICENTRO, 2007, Guarapuava. I Encontro de Iniciação Científica do PROIC/UNICENTRO, 2007.

GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo eletroquímico do filme de polianilina na liga de alumínio AA-7075. In: I Encontro de Iniciação Científica do PROIC/UNICENTRO, 2007, Guarapuava. I Encontro de Iniciação Científica do PROIC/UNICENTRO, 2007.

SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Efeito do Benzotriazol no Fosfato de Ferro Aplicado em Aço Carbono 1008. In: I Encontro de Iniciação Científica do PROIC/UNICENTRO, 2007, Guarapuava. I Encontro de Iniciação Científica do PROIC/UNICENTRO, 2007.

SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; TUSSOLINI, Martha ; OLIVEIRA, M. F. ; SAWCZEN, T. ; RODRIGUES, Paulo . Uso do banho de Fosfato de Ferro Contendo Benzotriazol para o Aço Carbono. In: Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007, Guarapuava. Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007.

SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; TUSSOLINI, Martha ; ZATTA, L. ; TAKATA, N. . Meio Ambiente Contextualizado como Ensino da Química. In: Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007, Guarapuava. Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007.

GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo Cinético da Nucleação do Filme de Polianilina na liga de alumínio AA-7075. In: Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007, Guarapuava. Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007.

GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; ZATTA, L. ; TUSSOLINI, Martha ; TAKATA, N. . Preparação de Um Indicador Ácido-Base Com Material Alternativo Para Desenvolver os Conceitos Químicos no Ensino Médio. In: Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007, Guarapuava. Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; ZATTA, L. ; TAKATA, N. . Uso Racional de Energia Elétrica, Uma abordagem multidisciplinar. In: Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007, Guarapuava. Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Emprego de Heterocíclicos Contendo Nitrogênio na Oxidação de Aço Inoxidável em Meio Ácido. In: Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007, Guarapuava. Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007.

VIOMAR, A. ; TUSSOLINI, Martha ; LIMA, E. S. ; RODRIGUES, Paulo . Estudo da influência de aminoácidos na corrosão do aço Inoxidável 304 em meio de HCl. In: Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007, Guarapuava. Simpósio de Química Aplicada, SIMQUIA, Empreendedorismo na Química, 2007.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Comportamento Eletroquímico do Benzotriazol na Oxidação do Aço Inoxidável em meio de H₂SO₄. In: V Encontro Anual de Iniciação Científica e VI Encontro de Pesquisa da UEPG, 2006, Ponta Grossa. V Encontro Anual de Iniciação Científica e VI

Encontro de Pesquisa da UEPG, 2007.

SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo e Aplicação do Indol. In: Encontro Anual de Iniciação Científica e VI Encontro de Pesquisa da UEPG, 2006, Ponta Grossa. Encontro Anual de Iniciação Científica e VI Encontro de Pesquisa da UEPG, 2006.

GOMES, C. Everton ; FONTANA, A. ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do Crescimento de Filme sobre a Liga de Alumínio AA 2024. In: XV Encontro Anual de Iniciação Científica e VI Encontro de Pesquisa da UEPG, 2006, Ponta Grossa. XV Encontro Anual de Iniciação Científica e VI Encontro de Pesquisa da UEPG, 2006.

Resumos publicados em anais de congressos

ALVES, G. J. T. ; TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; RODRIGUES, Paulo ; COSTA, I. . Estudo por microscopia eletrônica de varredura da corrosão microbiológica do aço inoxidável 430 em H₂SO₄. In: 31º SBQ Nacional, 2008, Águas de Lindoia. 31º SBQ Nacional, 2008.

LOPES, A. C. ; TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Comportamento eletroquímico de azóis na corrosão do aço inox 430. In: 31º SBQ Nacional, 2008, Águas de Lindoia. 31º SBQ Nacional, 2008.

ALVES, G. J. T. ; TUSSOLINI, Martha ; FURSTENBERGER, C. B. ; CAPARICA, R. ; RODRIGUES, Paulo . Corrosão microbiológica do aço inoxidável 430 em meio ácido. In: 31º SBQ Nacional, 2008, Águas de Lindoia. 31º SBQ Nacional, 2008.

GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; ZATTA, L. ; TAKATA, N. . Experimentação no ensino de Química: Preparação de um indicador ácido-base com material de baixo custo. In: 27º EDEQ - Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, 2007, Erechim.

ZATTA, L. ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; TUSSOLINI, Martha ; TAKATA, N. . Química do Cotidiano: A Química Presente em Nossos Lares. In: 27º EDEQ - Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, 2007, Erechim.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; ZATTA, L. ; TAKATA, N. . Uma Abordagem Multidisciplinar: O Uso de Energia Elétrica. In: 27º EDEQ - Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, 2007, Erechim. 27º EDEQ - Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, 2007.

SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; TUSSOLINI, Martha ; ZATTA, L. ; TAKATA, N. . Contextualização de ensino de química e o meio ambiente. In: 27º EDEQ - Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, 2007, Erechim.

SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Comportamento Eletroquímico de Interface BTAH/ Fosfato de Ferro/ Aço Carbono 1008. In: SBQ - 30º Reunião Anual, 2007, Águas de Lindóia. SBQ - 30º Reunião Anual, 2007.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Eficiência Inibidora de Triazóis para o aço inoxidável 304 em meio de H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹. In: SBQ - 30º Reunião Anual, 2007, Águas de Lindóia. SBQ - 30º Reunião Anual, 2007.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; ALVES, G. J. T. ; FURSTENBERGER, C. B. ; RODRIGUES, Paulo . Ação de microorganismos na oxidação em circuito fechado para o aço inoxidável tipo ABNT 430 em meio H₂SO₄. In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; ALVES, G. J. T. ; RODRIGUES, Paulo . Estudo da ação de indóis na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 430 em meio de H₂SO₄. In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007.

GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; COSTA, I. ; RODRIGUES, Paulo . Isotherma de adsorção para SAM sobre a liga AA-3003. In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007.

GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; COSTA, I. ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação da SAM na oxidação da liga de alumínio AA-5052. In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da

Região Sul, 2007.

SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; OLIVEIRA, M. F. ; GOMES, C. Everton ; RODRIGUES, Paulo . Estudo de processos alternativos de tratamento de superfície para o aço carbono 1008. In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007.

SAWCZEN, T. ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Banho de fosfato de ferro contendo benzotriazol para o aço carbono. In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007.

LOPES, A. C. ; FOLQUENIN, G. A. ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Tratamento de Superfície para Alumínio contendo Níquel e Carbetto de Silício. In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007.

VIOMAR, A. ; TUSSOLINI, Martha ; LIMA, E. S. ; RODRIGUES, Paulo . Estudo da Influência de Aminoácidos na corrosão do aço Inoxidável 304 em HCl. In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007.

ALVES, G. J. T. ; TUSSOLINI, Martha ; CAPARICA, R. ; ANUNZIATTO, P. ; FURSTENBERGER, C. B. ; RODRIGUES, Paulo . Ação de microorganismos na oxidação em circuito aberto para o aço inoxidável tipo ABNT 430 em meio H₂SO₄. In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo de Azóis na Oxidação de Aço Inoxidável em H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹. In: 14° SBQSul " Química na Sociedade: significados e implicações, 2006, Erechim. 14° SBQSul " Química na Sociedade: significados e implicações, 2007.

SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação do Benzotriazol em Banhos de Fosfato de Ferro. In: 14° SBQSul, 2006, Erechim. 14° SBQSul, 2006.

GOMES, C. Everton ; SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; FONTANA, A. ; CUNHA, Maico ; MOTELO, A. J. ; RODRIGUES, Paulo . Nucleação do Filme de Polianilina em Liga de

Alumínio AA-2014. In: 14º SBQSul, 2006, Erechim. 14º SBQSul, 2006.

GOMES, C. Everton ; FONTANA, A. ; TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do crescimento de filmes com polianelina em ligas de alumínio. In: X Semana de Estudos de Química, 2006, Guarapuava. X Semana de Estudos de Química, 2006.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do comportamento eletroquímico da mistura benzimidazol-benzotriazol na oxidação do aço 304. In: X Semana de Estudos de Química, 2006, Guarapuava. X Semana de Estudos de Química, 2006.

SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo e aplicação do indol na fosfatização do aço carbono 1008. In: X Semana de Estudos de Química, 2006, Guarapuava. X Semana de Estudos de Química, 2006.

SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação do Indol na Fosfatização do Aço Carbono. In: 58º Reunião Anual da SBPC, 2006, Florianópolis. 58º Reunião Anual da SBPC, 2006.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Comportamento Eletroquímico do Benzimidazol na Oxidação do Aço Inoxidável em Meio de H₂SO₄. In: XVIII Seminário de Pesquisa, XIII Semana de Iniciação Científica e I Jornada Paranaense de Grupos PET, 2006, Guarapuava.

GOMES, C. Everton ; TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do Crescimento de Filme Sobre a Liga de Alumínio AA 2024. In: XVIII Seminário de Pesquisa, XIII Semana de Iniciação Científica e I Jornada Paranaense de Grupos PET, 2006, Guarapuava.

SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; GOMES, C. Everton ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo e Aplicação do Indol. In: XIII Semana de Iniciação Científica e I Jornada Paranaense de Grupos PET, 2006, Guarapuava.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do efeito sinérgico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço carbono 304 em

H₂SO₄. In: SIBAE - XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de electroquímica, 2006, La Plata.

TUSSOLINI, Martha ; SPAGNOL, Cristiane ; SILVA, Douglas ; AGOSTINHO, Silvia ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do Comportamento eletroquímico de Azóis na Oxidação do Aço 304 em H₂SO₄. In: XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005, Florianópolis.

SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação do indol na fosfatização aço carbono. In: XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005, Florianópolis.

SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CHELESKI, Juliana ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação de Triazóis na Fosfatização do Aço Carbono. In: Encontro Anual de Iniciação Científica, 2005, Guarapuava. XIV Encontro Anual de Iniciação Científica, 2005.

SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CUNHA, Maico ; SILVA, Douglas ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do Comportamento eletroquímico do Benzotriazol na Oxidação do Aço 304 em Meio Ácido. In: XIV Encontro Anual de Iniciação Científica, 2005, Guarapuava. EAIC - XIV Encontro Anual de Iniciação Científica, 2005.

SPAGNOL, Cristiane ; TUSSOLINI, Martha ; CHELESKI, Juliana ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Aplicação de Triazóis na Fosfatização do Aço Carbono. In: XII Semana de Iniciação Científica e I Jornada Regional Sul de Grupos PET, 2005, Guarapuava.

TUSSOLINI, Martha ; SILVA, Douglas ; SPAGNOL, Cristiane ; CUNHA, Maico ; RODRIGUES, Paulo . Estudo do comportamento eletroquímico do benzimidazol na oxidação do aço 304 em H₂SO₄. In: XVII Seminário de Pesquisa, XII Semana de Iniciação Científica e I Jornada Regional Sul de Grupos PET, 2005, Guarapuava.