

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DIEGO DAVID DA SILVA

Proteção catódica da liga de alumínio 5050 a partir de nanotubos de TiO_2 e luz

São Carlos - SP

2024

DIEGO DAVID DA SILVA

Proteção catódica da liga de alumínio 5050 a partir de nanotubos de TiO_2 e luz

Exemplar Revisado

O exemplar original encontra-se em acervo
reservado na Biblioteca do IQSC

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador

Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos - SP

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Silva, Diego David da
Proteção catódica da liga de alumínio 5050 a partir de nanotubos de TiO₂ e luz / Diego David da Silva. — São Carlos, 2024.
132 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

1. Corrosão. 2. Semicondutor. 3. Fotoxidação de álcoois. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, eu agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida, em especial nestes últimos anos.

Agradeço ao Professor Doutor Germano Tremiliosi Filho pela orientação, confiança, ajuda e pela oportunidade na realização deste trabalho.

Agradeço a minha família e amigos por todo suporte prestado durante estes últimos anos.

Agradeço ao Doutor Antonio Carlos Roveda Júnior pela amizade, e auxílio/interpretação das medidas de espectroscopia Raman

Agradeço aos funcionários e técnicos administrativos do Instituto de Química de São Carlos, em especial aos técnicos do Grupo de Eletroquímica, Mauro, Jonas e Valdecir por todo auxílio e amizade durante a execução deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço a todos que puderam contribuir de alguma forma para que este trabalho de doutorado pudesse ser concretizado.

"A sabedoria é um paradoxo. O homem que mais sabe é aquele que mais reconhece a vastidão da sua ignorância."

Friedrich Nietzsche

RESUMO

da Silva, D. D. Proteção catódica da liga de alumínio 5050 a partir de nanotubos de TiO_2 e luz. 2024. 132f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2024.

PROTEÇÃO CATÓDICA DA LIGA DE ALUMÍNIO 5050 A PARTIR DE NANOTUBOS DE TiO_2 E LUZ. O alumínio e suas ligas são materiais metálicos muito utilizados em diversas aplicações. Entretanto, estes materiais podem também sofrer corrosão, o que pode limitar a sua utilização. Desta forma, faz-se necessária a proteção destes materiais para inibir a corrosão. Dentre as formas de proteção contra a corrosão, a proteção catódica tem sido muito utilizada em algumas situações. A proteção catódica baseia-se na polarização negativa da superfície protegida, o que pode inibir o processo corrosivo. Neste trabalho foi realizada a proteção catódica da liga de alumínio 5050 a partir do acoplamento da mesma a nanotubos de TiO_2 (NTiO_2) irradiados por luz ultravioleta-visível (UV-vis). Estes NTiO_2 foram obtidos por anodização eletroquímica e tratados termicamente para a formação da fase anatase. Micrografias mostraram que os NTiO_2 tiveram comprimento médio de 10 μm e diâmetro interno médio de 100 nm. A fase anatase foi constatada por difratometria de raios X, espectroscopia Raman e UV-vis. Foram realizados ensaios de densidade de fotocorrente (i_{tot}) dos NTiO_2 irradiados (500 mW cm^{-2}) em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com ou sem ou com distintos álcoois $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em potencial de circuito aberto (E_{ca}). Foi observado que ocorreu um aumento da média da i_{tot} quando foram adicionados os álcoois. A partir destes resultados foram realizados os ensaios de corrosão da liga de alumínio 5050 em eletrólito aquoso $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem ou com proteção catódica por meio do acoplamento ao sistema fotoquímico com os NTiO_2 irradiados (500 mW cm^{-2}) em NaOH ou NaOH mais etanol (maior i_{tot}). Foram observados decaimentos do E_{ca} e de corrosão em ensaios com proteção catódica quando comparados aos ensaios sem esta proteção. Além disso foram observadas que as resistências à transferência de carga das condições de acoplamento foram muito menores quando comparadas à condição sem a proteção em ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Assim, foi possível observar que a proteção catódica foi realizada após ensaios realizados.

Palavras chaves: Corrosão, semicondutor, fotoxidação de álcoois.

ABSTRACT

da Silva, D. D. Cathodic protection of aluminum alloy 5050 by TiO₂ nanotubes and light. 2024. 132f. Thesis (PhD in Sciences) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2024.

CATHODIC PROTECTION OF ALUMINUM ALLOY 5050 BY TiO₂ NANOTUBES AND LIGHT. Aluminum and its alloys are metallic materials widely used in various applications. However, these materials can also suffer from corrosion, which can limit their use. Therefore, it is necessary to protect these materials to inhibit corrosion. Among the forms of protection against corrosion, cathodic protection has been widely used in some situations. Cathodic protection is based on the negative polarization of the protected surface, which can inhibit the corrosive process. In this work, cathodic protection of aluminum alloy 5050 was carried out by coupling it to TiO₂ nanotubes (NTiO₂) irradiated by ultraviolet-visible light (UV-vis). These NTiO₂ were obtained by electrochemical anodization and heat treated to form the anatase phase. Micrographs showed that the NTiO₂ had an average length of 10 μm and an average internal diameter of 100 nm. The anatase phase was verified by X-ray diffraction, Raman and UV-vis spectroscopy. Photocurrent density (i_{phot}) tests were carried out on irradiated NTiO₂ (500 mW cm⁻²) in NaOH without or with different alcohols in open circuit potential (E_{OCP}). It was observed that there was an increase in the average of i_{phot} when alcohols were added. Based on these results, corrosion tests were carried out on the aluminum alloy 5050 in aqueous electrolyte NaCl 0.1 mol L⁻¹ without or with cathodic protection through coupling to the photochemical system with the irradiated NTiO₂ (500 mW cm⁻²) in NaOH or NaOH with ethanol (higher i_{phot}). Decreases in E_{OCP} and corrosion potential were observed in tests with cathodic protection when compared to tests without this protection. Furthermore, it was observed that the charge transfer resistances of the coupling conditions were much lower when compared to the condition without protection in electrochemical impedance spectroscopy tests. Thus, it was possible that the cathodic protection was observed after the tests carried out.

Keywords: Corrosion, semiconductor, photooxidation of alcohols.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Diagrama de Pourbaix para o alumínio em meio aquoso a 25 °C.....	17
Figura 2 -Esquema simplificado da estrutura de bandas de energia para diferentes materiais.	25
Figura 3- Níveis de energia para os distintos semicondutores: a) semicondutor intrínseco; b) semicondutor extrínseco do tipo p; c) semicondutor extrínseco do tipo n.....	26
Figura 4 -Estruturas cristalinas mais comuns do TiO ₂	27
Figura 5 -Estrutura eletrônica do TiO ₂ da fase anatase.....	28
Figura 6 -Distribuição dos íons na rede cristalina do TiO ₂ sem defeitos.....	29
Figura 7 -Distribuição dos defeitos na rede cristalina do TiO ₂	30
Figura 8 -Classificação das morfologias encontradas para o TiO ₂	31
Figura 9- Etapas de formação dos nanotubos de TiO ₂ sobre o substrato de Ti durante a anodização eletroquímica: (a) Espessamento do filme de TiO ₂ ; (b) Dissolução pontual; (c) Aprofundamento dos poros no filme; (d) Formação de tubos e formação de espaços vazios entre os tubos; (e) Aprofundamento dos tubos e dos espaços vazios.	34
Figura 10 -Representação do crescimento dos nanotubos de TiO ₂ com os íons participantes do processo.....	35
Figura 11 -Esquema simplificado do acoplamento entre as células fotoquímica e eletroquímicas para a proteção catódica do aço inoxidável.	38
Figura 12 -Curvas de ensaios de densidade de fotocorrente baseadas em resultados encontrados na literatura.	39
Figura 13 -Curvas de ensaios de E_{ca} baseadas nos trabalhos publicados para a proteção catódica do aço a partir da utilização de materiais baseados em TiO ₂ e luz.	42
Figura 14 - Curvas de ensaios de polarização linear de potenciais baseadas nos trabalhos publicados para a proteção catódica do aço inoxidável a partir da utilização de materiais baseados em TiO ₂ e luz.	44
Figura 15 -Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais nas distintas condições experimentais empregadas: a) sem TiO ₂ ; b) com TiO ₂ e luz.....	45
Figura 16 - Diagramas de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) baseados nos trabalhos publicados para a proteção catódica do aço inoxidável a partir da utilização de materiais baseados em TiO ₂ e luz.	46
Figura 17 -Esquema simplificado de proteção catódica baseada na excitação e transferência dos elétrons do fotoânodo até o metal que se deseja proteger.	47
Figura 18 -Esquema simplificado de um sistema para o crescimento anódico dos nanotubos de TiO ₂ sobre o substrato de Ti.....	51
Figura 19 - Esquema simplificado de um sistema utilizado para a melhora da adesão dos nanotubos de TiO ₂ ao substrato de Ti.....	53
Figura 20 -Corpo de prova original após a soldagem por fricção entre as ligas de alumínio 5050 e 6061.	57

Figura 21 -Célula eletroquímica para ensaios de corrosão com três eletrodos para os ensaios de corrosão.	59
Figura 22-Célula fotoquímica de três eletrodos com uma janela de quartzo embutido na presença de um simulador de luz solar.....	60
Figura 23- Esquema simplificado do acoplamento das células fotoquímica e eletroquímica na presença do simulador de luz solar para os ensaios de proteção catódica.	61
Figura 24- Amostras de Ti antes e depois do crescimento dos nanotubos de TiO ₂ e tratamento térmico.	62
Figura 25- Vista lateral da célula fotoquímica com a janela de quartzo embutida, solução e nanotubos de TiO ₂	63
Figura 26- Difrátogramas de raios X para os nanotubos de TiO ₂ : a) com tratamento térmico; b) sem tratamento térmico. (■) TiO ₂ - anatase; (■) Ti.....	73
Figura 27- Espectro da expressão de Kubelka-Munk modificada para a obtenção da energia de <i>band gap</i>	74
Figura 28- Espectro Raman dos nanotubos em distintas condições.	75
Figura 29- Micrografias e distribuição dos tamanhos do diâmetro interno e da espessura da parede dos nanotubos de TiO ₂ da vista superior dos nanotubos: a) micrografia de uma região recoberta com os nanotubos de TiO ₂ com destaque para os diâmetros internos; b) micrografia de mesma região ampliada; c) distribuição do tamanho do diâmetro interno dos nanotubos; d) distribuição do tamanho da espessura das paredes dos nanotubos.....	77
Figura 30- Micrografias e distribuição do comprimento dos nanotubos de TiO ₂ da vista lateral dos nanotubos de TiO ₂ : a) micrografia da vista lateral dos nanotubos; b) micrografia ampliada da vista lateral dos nanotubos; c) distribuição do tamanho do comprimento dos nanotubos.	78
Figura 31- Curvas de densidade de fotocorrente vs. tempo dos nanotubos de TiO ₂ em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ e distintas irradiâncias.	80
Figura 32- Curvas de densidade de fotocorrente vs. tempo dos nanotubos de TiO ₂ em distintas soluções a partir da aplicação de uma irradiância de 500 mW cm ⁻²	83
Figura 33- Esquema de excitação dos elétrons da banda de valência (BV) até a banda de condução (BC) através da ação da luz irradiada sobre a superfície dos nanotubos de TiO ₂	84
Figura 34- Etapas de interação da molécula de água com a superfície do TiO ₂	87
Figura 35- Adsorção dissociativa de um álcool na superfície do TiO ₂	88
Figura 36- Energias (kcal mol ⁻¹) de dissociação das ligações para cada um dos álcoois.	89
Figura 37- Curvas de potencial de circuito aberto dos nanotubos de TiO ₂ nas distintas irradiâncias em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ antes e depois do acionamento da luz.	90
Figura 38- Potencial de circuito aberto para o TiO ₂ nas distintas soluções com irradiância de 500 mW cm ⁻² antes e depois do acionamento da luz.	92
Figura 39- Curvas dos ensaios de Mott-Schottky dos nanotubos de TiO ₂ para as distintas soluções.	94

Figura 40- Estruturas de bandas dos semicondutores antes e depois de entrarem em equilíbrio com a solução: a) semicondutor do tipo n antes do equilíbrio; b) semicondutor do tipo n após o equilíbrio; c) semicondutor do tipo p antes do equilíbrio; d) semicondutor do tipo p depois do equilíbrio.....	96
Figura 41- Esquema simplificado da separação de cargas de um semicondutor do tipo n (TiO_2) e a migração dos elétrons para um circuito externo.....	97
Figura 42- Curvas dos ensaios de potencial de circuito aberto das distintas condições experimentais empregadas: sem acoplamento aos nanotubos de TiO_2 ; com acoplamento aos nanotubos sem e com luz.	99
Figura 43- Esquema de excitação dos elétrons da banda de valência (BV) até a banda de condução (BC) através da ação da luz irradiada sobre a superfície dos nanotubos de TiO_2 ..	100
Figura 44- Curvas dos ensaios de polarização linear de potenciais nas distintas condições experimentais empregadas: sem acoplamento aos nanotubos de TiO_2 ; com acoplamento aos nanotubos / luz.	103
Figura 45- Diagramas dos ensaios de EIE nas distintas condições experimentais empregadas: sem acoplamento aos nanotubos de TiO_2 ; com acoplamento aos nanotubos e com luz. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Nyquist ampliado; c) Diagrama de Bode - Z_{total} vs. frequência; d) Diagrama de Bode - ângulo de fase vs. frequência.....	105
Figura 46- Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais nas distintas condições experimentais empregadas.	106
Figura 47- Curvas dos ensaios de polarização linear da liga de alumínio 5050 nas distintas condições em NaCl 3,5% m/m.	110
Figura 48- Micrografias das superfícies da liga de alumínio 5050 em distintas condições: a) antes do ataque eletroquímico; b) Após ataque eletroquímico sem proteção; c) Após ataque eletroquímico com proteção com NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; d) Após ataque eletroquímico com proteção NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ mais etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	112
Figura 49- Cromatogramas expandidos após os ensaios de fotodegradação do etanol em meio básico em distintos tempos e em distintos volumes: a) 60,0 mL de solução; b) 2,0 mL de solução.	113
Figura 50- Dados referentes à construção da curva de calibração de etanol em meio aquoso: a) Cromatogramas do etanol em distintas concentrações; b) curva de calibração após a integração dos picos referentes aos tempos de retenção do etanol.	113
Figura 51- Concentrações finais dos distintos álcoois após 2 h de fotodegradação dentro de uma cubeta com volume de 2,0 mL de solução.	114
Figura 52- Curvas de calibração dos distintos álcoois: a) metanol; b) 1-propanol; c) isopropanol; d) glicerol.....	116
Figura 53- Dados referentes aos ensaios de densidade de fotocorrente para os distintos álcoois: a) Concentrações finais dos distintos álcoois após 2 h de fotodegradação dentro de uma cubeta com volume de 2,0 mL de solução; b) Média das densidades de fotocorrente e desvios padrões dos distintos álcoois.	117
Figura 54- Cromatogramas antes e depois da fotodegradação do etanol em meio básico.....	117
Figura 55- Cromatogramas expandidos antes e depois da fotodegradação do etanol em meio básico: a) NaOH mais etanol inicial; b) NaOH mais etanol após 120 min de fotodegradação.	118
Figura 56- Possíveis rotas da fotodegradação do etanol em meio básico.	119

Figura 57 - Cromatogramas dos padrões de alguns possíveis subprodutos dissolvidos em água ultrapura 120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Séries das ligas de alumínio forjadas e suas aplicações (DAVIS, 1993).....	19
Tabela 2 - Séries das ligas de alumínio fundidas e suas aplicações (DAVIS, 1993).....	20
Tabela 3 - Composição química da liga de alumínio 5050.	58
Tabela 4 - Composição e concentração das soluções utilizadas nos ensaios de densidade de fotocorrente.	64
Tabela 5 - Dados comparativos dos modos ativos para a fase anatase.	76
Tabela 6 - Dados referentes à morfologia dos nanotubos obtidos pela análise no software <i>ImageJ</i>	79
Tabela 7 - Dados dos ensaios de fotocorrente em distintas irradiâncias em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ . ..	82
Tabela 8 - Dados referentes aos ensaios de densidade de fotocorrente em distintas soluções submetidas a uma irradiância de 500 mW cm ⁻²	83
Tabela 9 - Decaimento dos potenciais de potencial de circuito aberto para o TiO ₂ em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ a partir da aplicação de distintas irradiâncias.	91
Tabela 10 - Decaimento dos potenciais de circuito aberto dos nanotubos de TiO ₂ nas distintas soluções com irradiância de 500 mW cm ⁻²	92
Tabela 11 - Dados referentes aos ensaios de Mott-Schottky para as distintas soluções.	95
Tabela 12 - Valores de E_{ca} vs. Ag/AgCl (KCl saturado) nas distintas condições experimentais empregadas.	99
Tabela 13 - Valores de E_{cor} , E_{fot} , i_{cor} e i_{fot} para as distintas condições empregadas.	103
Tabela 14 - Parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto nas distintas condições experimentais empregadas.	106
Tabela 15 - Parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto nas repetições para a condição sem acoplamento ao sistema fotoquímico.	108
Tabela 16 - Parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto nas repetições para a condição com acoplamento ao sistema fotoquímico com NaOH e luz.	108
Tabela 17 - Parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto nas repetições para a condição com acoplamento ao sistema fotoquímico com NaOH, etanol e luz.	109
Tabela 18 - Médias e desvios padrões dos valores de R_{ct} para cada uma das condições empregadas.	109
Tabela 19 - Dados referentes ensaios de polarização linear de potenciais em NaCl 3,5% m/m nas distintas condições empregadas.	111
Tabela 20 - Dados referentes aos tempos de retenção (t_{ret}) e tempo de corrida (t_{cor}) para cada um dos álcoois analisados por CLAE.	115
Tabela 21 - Dados referentes à construção das curvas de calibração dos distintos álcoois para a análise de CLAE.	115

Tabela 22- Possíveis produtos observados no cromatograma referente ao ensaio de fotodegradação.	118
--	-----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 O alumínio e suas ligas	16
1.2 Corrosão em alumínio e suas ligas de alumínio e proteção contra a corrosão	21
1.3 Materiais semicondutores.....	24
1.4 Propriedades do TiO ₂ e formas de obtenção	26
1.4.1 Nanotubos de TiO ₂	30
1.4.2 Formas de obtenção dos nanotubos de TiO ₂	32
1.4.3 Proteção catódica com nanotubos de TiO ₂ e luz.....	38
2 OBJETIVOS	49
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	50
3.1 Obtenção dos nanotubos de TiO ₂ e obtenção da fase anatase	50
3.2 Caracterizações estrutural, morfológica e óptica dos nanotubos de TiO ₂	54
3.2.1 Difractometria de raios X (DRX).....	54
3.2.2 Reflectância difusa no UV-vis.....	54
3.2.3 Espectroscopia Raman	56
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
3.3 Preparo das amostras da liga de alumínio	57
3.4 Caracterizações fotoquímicas e eletroquímicas	58
3.4.1 Ensaios de densidade de fotocorrente dos nanotubos de TiO ₂	61
3.4.2 Ensaios de potencial de circuito aberto dos nanotubos de TiO ₂	64
3.4.3 Ensaios de Mott-Schottky dos nanotubos de TiO ₂	64
3.4.4 Ensaios de potencial de circuito aberto da liga de alumínio 5050	65
3.4.5 Ensaios de polarização linear de potenciais da liga de alumínio 5050.....	66
3.4.6 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga de alumínio	67
3.4.7 Análise morfológica da liga de alumínio após ataque eletroquímico	68
3.5 Identificação dos produtos da solução alcoólica utilizados na célula fotoquímica.....	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.1 Caracterizações estrutural, morfológica e óptica dos nanotubos de TiO ₂	72
4.1.1 Difractometria de raios X (DRX).....	72
4.1.2 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis).....	73
4.1.3 Espectroscopia Raman	74
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
4.2 Caracterizações fotoquímicas e eletroquímicas	80
4.2.1 Ensaios de densidade de fotocorrente dos nanotubos de TiO ₂	80
4.2.2 Ensaios de potencial de circuito aberto dos nanotubos de TiO ₂	90
4.2.3 Ensaios de Mott-Schottky dos nanotubos de TiO ₂	92
4.2.4 Ensaios de potencial de circuito aberto da liga de alumínio 5050	97
4.2.5 Ensaios de polarização linear de potenciais para a liga de alumínio 5050	101

4.2.6 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga de alumínio 5050	104
4.2.7 Análise morfológica da superfície da liga de alumínio após ataque eletroquímico.....	110
4.3 Identificação dos produtos da solução alcoólica utilizados na célula fotoquímica.....	112
5 CONCLUSÕES	122

1 INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas fazem parte de uma classe de materiais metálicos mais utilizados em diversos setores da economia. Além de serem materiais relativamente leves, estes apresentam boa resistência à corrosão. A resistência à corrosão deve-se à presença de um óxido de alumínio (Al_2O_3) formado de forma espontânea ou não sobre o substrato de alumínio ou de suas ligas. Este óxido é considerado estável e aderente ao substrato metálico. Entretanto, pode ocorrer a dissolução ou rompimento deste óxido por conta do meio no qual este óxido está submetido. Esta instabilidade do óxido pode levar à corrosão do substrato metálico. Assim, alguns métodos de proteção contra a corrosão podem ser aplicadas, e dentre elas, a proteção catódica poderia ser empregada. A proteção catódica consiste em polarizar negativamente toda a área da superfície metálica que se deseja proteger. Este projeto de doutorado consistiu em realizar a proteção catódica da liga de alumínio 5050 a partir da utilização de nanotubos de TiO_2 (semicondutor) irradiados em diversas soluções.

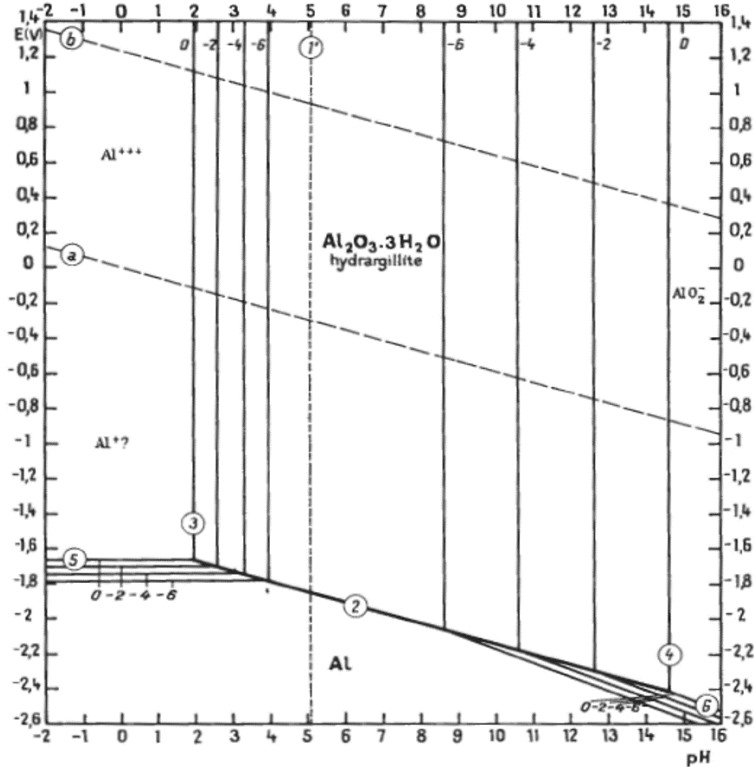
1.1 O alumínio e suas ligas

O alumínio e suas ligas são materiais metálicos não ferrosos muito utilizados na atualidade. A aplicação destes materiais abrange uma ampla gama de setores da economia, desde a fabricação de utensílios domésticos (panelas, latas de bebidas) até a construção de estruturas de aviões, barcos, veículos terrestres. Estas aplicações devem-se a algumas propriedades, tais como: boa resistência à corrosão; alta condutividades térmica e elétrica; baixa densidade; relativo baixo custo; alta ductilidade; resistência mecânica alta (DAVIS, 1993).

A boa resistência à corrosão do alumínio e suas ligas deve-se à presença superficial do óxido de alumínio (Al_2O_3) (DAVIS, 1993), comumente chamado de alumina. Este óxido é formado espontaneamente sobre a superfície metálica, e consiste em um filme fino (aproximadamente 5 nm), compacto e aderente ao substrato metálico (DAVIS, 1993). Entretanto, algumas condições podem levar à dissolução/rompimento deste óxido, o que torna o substrato metálico desprotegido contra a corrosão. A dissolução ocorre de uma forma geral em condições extremamente ácidas ou básicas, ou seja, em valores de pH abaixo de 4,0 ou acima

de 9,0 como pode ser observado pelo diagrama de Pourbaix para o alumínio em meio aquoso a 25 °C (POURBAIX, 1974), ou mesmo em ambientes que contenham íons cloreto (Cl⁻).

Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio em meio aquoso a 25 °C.



Fonte: adaptado de (POURBAIX, 1974).

Desta forma, algumas formas de proteção à corrosão podem ser aplicadas quando o alumínio e suas ligas são submetidos a estes ambientes. Nas seções a seguir serão descritas algumas características importantes sobre o alumínio e suas ligas, bem como formas de proteção à corrosão.

As propriedades do alumínio e de suas ligas tornam estes materiais um dos mais versáteis e econômicos para a aplicação nas mais diversas utilizações, como o setor alimentício (panelas, latas de bebidas) até a indústria de transporte (aviões, barcos). As ligas de alumínio ocupam o segundo lugar entre os materiais metálicos utilizados na construção de estruturas metálicas, ficando apenas atrás do aço (DAVIS, 1993).

O alumínio apresenta densidade de 2,7 g cm⁻³, quase três vezes menor do que o valor encontrado para o aço (7,83 g cm⁻³) (DAVIS, 1993). Esta menor densidade associada à uma alta resistência mecânica de algumas ligas de alumínio permite a

construção de estruturas metálicas leves e resistentes. Desta forma, há um grande interesse na utilização destes materiais para a construção de veículos de transporte mais leves, tais como aviões, foguetes, navios, barcos, etc.

As ligas de alumínio podem ser classificadas em dois grupos: forjadas (*wrought*) ou fundidas (*cast*) (DAVIS, 1993). Algumas das ligas forjadas e fundidas podem ser endurecidas por precipitação, por outro lado, apenas as ligas forjadas podem ser endurecidas a partir de um trabalho mecânico exercido sobre as mesmas (DAVIS, 1993).

As ligas de alumínio seguem uma classificação desenvolvida pela *Aluminum Association*, a qual é a mais reconhecida nos Estados Unidos quando se trata do alumínio. A identificação é feita a partir das similaridades entre as ligas. Para as ligas forjadas é utilizado um sistema de quatro dígitos de acordo com a composição das mesmas (DAVIS, 1993).

Este sistema de classificação sugere a utilização de uma designação numérica de quatro dígitos (XXXX). O primeiro dígito representa qual é o elemento químico majoritário da liga (vide Tabela 1). Existem algumas diferenças entre as designações numéricas das ligas forjadas e fundidas. Para as ligas forjadas da série (1XXX), a designação numérica segue alguns critérios:

- Os dois últimos dígitos indicam a porcentagem mínima de alumínio contido na liga;
- Na mesma série, o segundo dígito indica se há ou não um controle especial de impurezas na liga;
- Se o valor for igual a 0, não há controle;
- Por outro lado, se o valor variar entre 1 e 9, o controle foi realizado;

Para as ligas forjadas entre as séries 2XXX e 8XXX, outros critérios são utilizados:

- O segundo dígito indica se ocorreu ou não a modificação na liga (composição);
- Se o valor for igual a 0, não há modificação;
- Se o dígito variar entre 1 e 9, houve modificação na liga original;

- Os últimos dois dígitos servem para identificar as diferentes ligas dentro da mesma série;

A seguir estão descritas as séries para as ligas de alumínio forjadas, bem como alguns exemplos de aplicação para cada uma das séries na Tabela 1:

Tabela 1 - Séries das ligas de alumínio forjadas e suas aplicações (DAVIS, 1993).

Série	Elemento de liga majoritário	Aplicação
1xxx	Alumínio	Componentes eletrônicos
2xxx	Cobre	Indústria aeroespacial
3xxx	Manganês	Arquitetura
4xxx	Silício	Hastes de soldagem
5xxx	Magnésio	Cascos de barcos, navios
6xxx	Magnésio / Silício	Componentes automotivos
7xxx	Zinco	Estrutura de aeronaves
8xxx	Ferro / Lítio / Níquel	Componentes eletrônicos

Fonte: autoria própria.

Vale destacar que o elemento de liga majoritário é aquele encontrado em maior quantidade após o alumínio. Isto vale tanto para as ligas forjadas, quanto para as fundidas. Conforme mencionado anteriormente, as ligas fundidas também seguem a designação numérica de quatro dígitos. Entretanto, há a utilização de um “ponto” entre o terceiro e o quarto dígitos. Assim como para as ligas fundidas, existem alguns critérios para a designação numérica destas ligas, tais como:

- O primeiro dígito indica qual o elemento de liga é o majoritário, após o alumínio;
- Para as ligas da série 1XXX, os segundo e terceiro dígitos indicam o grau de pureza de alumínio;
- Para as demais séries, os segundos e terceiros dígitos servem para identificar as ligas dentro de uma mesma série;
- O quarto dígito após o “ponto” representa a forma do produto final;
- Se o valor for igual a 0, as mesmas estão na forma de *casting*;
- Se o valor for igual a 1 ou 2, as ligas estão na forma de lingotes;

A Tabela 2 ilustra as séries das ligas de alumínio fundidas e algumas das suas aplicações.

Tabela 2 - Séries das ligas de alumínio fundidas e suas aplicações (DAVIS, 1993).

Série	Elemento de liga majoritário	Aplicações
1XX.X	Alumínio	Rotor elétrico
2XX.X	Cobre	Pistão automotivo
3XX.X	Silício / cobre/ magnésio	Tanques de petróleo
4XX.X	Silício	Arquitetura, indústria alimentícia
5XX.X	Magnésio	Estrutura de caminhões, ônibus
6XX.X	Magnésio / Silício	Não utilizável
7XX.X	Zinco	Peças automotivas
8XX.X	Estanho	Rolamento de laminadores

Fonte: autoria própria.

As ligas de alumínio podem ter suas propriedades mecânicas modificadas a partir de alguns tratamentos térmicos. A designação do tratamento térmico aparece ao final da numeração da liga, como por exemplo, a liga de alumínio 5050 “F”, sendo que a letra F indica o tipo de tratamento térmico na qual a liga foi submetida. Basicamente, existem quatro formas de identificar estes tratamentos térmicos, que são (DAVIS, 1993):

- F: Conforme fabricado - a liga não foi tratada termicamente após a sua fabricação;
- O: Recozido - a liga foi tratada termicamente por recozimento para a redução da sua dureza e resistência mecânica, o que favorece a sua formabilidade e conformação;
- H: Encruado - a liga passa por um processo de encruamento, que é um processo de deformação plástica a frio, o que pode gerar maiores durezas e resistência mecânica à liga;
- T: Temperado - a liga passa por um processo de têmpera, o que levar o aumento da dureza da liga.

A seguir será descrita de forma breve a corrosão em alumínio e suas ligas, bem como algumas possíveis formas de proteção contra a corrosão.

1.2 Corrosão em alumínio e suas ligas de alumínio e proteção contra a corrosão

O alumínio é considerado um metal termodinamicamente reativo, e dentre os metais utilizados na construção de estruturas, só é menos reativo que o berílio e magnésio (DAVIS, 1993). Conforme mencionado anteriormente, o alumínio apresenta resistência à corrosão devido a um filme superficial de óxido (normalmente Al_2O_3) fortemente aderente e compacto ao substrato metálico.

Se este filme de óxido for rompido de alguma forma, pode ocorrer uma rápida reconstrução do mesmo na grande maioria dos ambientes que o substrato metálico está submetido. Entretanto, existem algumas condições nas quais a reconstrução do filme não ocorre de forma satisfatória, e assim o substrato metálico pode ser corroído.

A corrosão de um substrato metálico pode ser acelerada tanto pelo ambiente químico, quanto pelas condições físicas que o substrato é submetido. Do ponto de vista do substrato metálico, algumas variáveis do processo de obtenção desses materiais podem indicar qual será a susceptibilidade à corrosão dos mesmos (GENTIL, 2011).

Dentre estas variáveis, pode-se destacar as composições químicas e propriedades mecânicas dos substratos metálicos, bem como possíveis tratamentos térmicos que os mesmos foram submetidos. Estas variáveis determinam a microestrutura, a qual pode indicar como ocorrerá a corrosão e a forma do ataque corrosivo.

O processo corrosivo pode ser influenciado pela composição química do ambiente que o substrato metálico está submetido. Fatores como pH, presença de impurezas, tais como íons de metais pesados são alguns exemplos de como a composição pode afetar a corrosão (DAVIS, 1993). Algumas condições físicas também podem influenciar no processo corrosivo, tais como a temperatura, pressão e a presença de correntes elétricas parasitas.

As ligas forjadas e fundidas da série 5XXX apresentam alta resistência à corrosão, quando comparadas às demais séries. Por conta disso, as ligas desta série são empregadas em uma ampla variedade de aplicações, tais como equipamentos de manipulação de alimentos, estruturas de meios de transporte pesados, equipamentos expostos ao ambiente marinho, etc.

Nas ligas da série 5XXX, o magnésio encontra-se disperso na matriz sólida ou na forma de precipitados (intermetálicos) de composição Al_3Mg_5 . Estes

precipitados normalmente estão dispersos de forma uniforme por toda a matriz das ligas. As ligas desta série apresentam resistência à corrosão próxima daquela encontrada para o alumínio “puro” (série 1XXX) (DAVIS, 1993). As ligas forjadas que têm acima de 3% de magnésio na sua composição apresentam uma quantidade considerável do precipitado Al_3Mg_5 nos contornos de grãos (DAVIS, 2001). A presença deste precipitado pode deixar as ligas desta série mais susceptíveis à corrosão por esfoliação ou sob tensão mecânica. Alguns processos de têmpera têm sido desenvolvidos para que estes precipitados fiquem concentrados dentro dos grãos, e assim, reduzir a susceptibilidade à corrosão.

As ligas de alumínio da série previamente citada (série 5XXX) são muito empregadas em estruturas submetidas a ambientes marinhos. Para a inibição do processo corrosivo de materiais metálicos em ambientes marinhos, alguns métodos de proteção têm sido propostos. Os mais comuns baseiam-se nos recobrimentos, inibidores de corrosão e proteção catódica (WANG et al., 2020). Dentre estes, a proteção catódica é a mais utilizada, pois apresenta uma maior eficiência na proteção.

Este método de proteção é muito comum em instalações metálicas submersas, enterradas ou em contato com algum eletrólito. As aplicações mais comuns são: oleodutos, gasodutos, redes de água, tanques de armazenamento (água, óleo, derivados de petróleo), embarcações, etc. De uma forma geral, um material metálico pode apresentar muitas heterogeneidades na sua superfície, por mais controlado que possa ser o processo de produção deste material. Assim, existe a possibilidade da formação de várias microrregiões anódicas e catódicas ao longo de toda a superfície metálica, e conseqüentemente pode ocorrer a corrosão deste material (GENTIL, 2011).

A proteção catódica consiste em eliminar as microrregiões anódicas de uma superfície de maneira artificial (GENTIL, 2011). Desta forma, toda a superfície metálica apresentará comportamento catódico frente ao seu ambiente corrosivo. Por fim, o fluxo de corrente elétrica que existia entre as microrregiões anódicas (eliminadas) e catódicas é cessado e conseqüentemente a corrosão é eliminada.

A aplicação deste tipo de proteção é bem antiga e o primeiro relato reportado tem quase 200 anos (DAVY, 1824). Esta proteção consistia em inibir a corrosão de cascos de navios feitos de cobre em contato com o ambiente marinho. Nestes cascos eram colocados pedaços de um material mais susceptível à corrosão que o cobre, que neste caso foi o zinco. Desta forma, a corrosão aconteceu preferencialmente no zinco

e os elétrons deste metal migravam ao cobre, e assim o cobre foi protegido catodicamente (DAVY, 1824). A proteção catódica consiste no decréscimo do potencial do metal e desta forma, as reações redox são inibidas na superfície, e consequentemente a taxa de corrosão é reduzida.

Basicamente, existem dois tipos mais comuns de proteção catódica empregados na indústria marinha (WANG et al., 2020). O primeiro refere-se ao uso de um metal de sacrifício, como o exemplo dos cascos de navio citado anteriormente. Este metal de sacrifício é considerado mais ativo que o metal que se deseja proteger. Esta maior atividade está relacionada ao seu potencial de corrosão ser mais negativo que o valor encontrado para o metal que é protegido.

Durante esta proteção catódica, o metal de sacrifício é consumido (liberação de íons metálicos no meio), assim como há o fornecimento de elétrons para o metal mais nobre conectado que se deseja proteger. Os exemplos mais comuns de metal de sacrifício são o zinco e magnésio. Esses elétrons fornecidos são provenientes da oxidação do metal de sacrifício (equação (1)):



O segundo método consiste na utilização de uma corrente imposta, a qual é fornecida por um retificador ou potenciostato. Estes equipamentos servem como uma fonte para o fornecimento de elétrons que são transferidos à superfície do metal que deseja-se proteger (GENTIL, 2011).

Entretanto, estes métodos apresentam algumas limitações quanto às suas aplicações. A utilização de metais de sacrifício pode levar a contaminação do ambiente no qual serão consumidos, e desta forma, gerar um risco àquele meio. Por outro lado, o método de corrente impressa necessita de fontes de energia estáveis, além de uma alta demanda energética necessária para manter estas fontes em funcionamento (WANG et al., 2020).

Uma alternativa de proteção catódica tem sido proposta nos últimos anos (WANG et al., 2020). Trata-se da proteção fotocatódica, a qual pode ser considerada um método menos agressivo e mais sustentável (WANG et al., 2016). Este método pode ser aplicado a partir da utilização de luz solar como fonte energética necessária para a excitação de elétrons de materiais fotossensíveis. Desta forma, estes elétrons podem ser fornecidos à uma superfície metálica para protegê-la catodicamente.

A proteção catódica relatada nos trabalhos encontrados até aqui refere-se à aplicação de nanotubos de TiO_2 (NTiO₂) para a proteção catódica da liga de aço inoxidável 304. O TiO_2 pode ser classificado como um semicondutor de acordo com a sua fase. A seguir serão discutidas algumas características dos materiais semicondutores.

1.3 Materiais semicondutores

Os semicondutores são materiais que apresentam condutividade elétrica intermediária quando comparadas às condutividades dos isolantes e condutores (CALLISTER, 2001). A condução elétrica nestes materiais ocorre quando os elétrons dos estados preenchidos (menos energéticos) recebem energia suficiente para chegarem aos estados vazios condutores (mais energéticos).

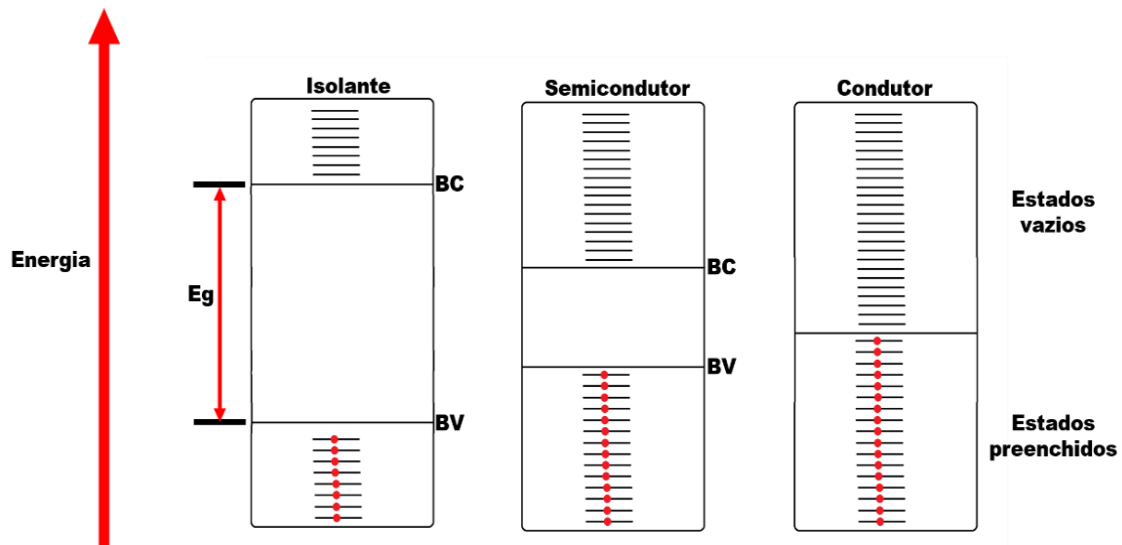
Dentre os condutores, os metais são os principais representantes desta classe. Os condutores são muito bons para conduzir eletricidade por conta das suas altas condutividades elétricas (σ). Estas altas condutividades elétricas existem por conta da pequena diferença de energia necessária para a transferência dos elétrons dos estados preenchidos (bandas de valência) até os estados vazios (bandas de condução). Na estrutura de bandas, os estados eletrônicos são discretos, mas a diferença de energia entre dois estados adjacentes é muito pequena (CALLISTER, 2001).

Por outro lado, a condução elétrica nos materiais isolantes e semicondutores só ocorre quando uma quantidade considerável de energia é fornecida para os elétrons dos estados preenchidos (banda de valência). Esta energia maior é necessária por conta da existência de uma banda proibida de condução que fica entre as bandas de valência (BV) e a banda de condução (BC) destes materiais. Quando há a promoção dos elétrons da BV até a BC, ocorre a formação de dois portadores de carga: elétrons e lacunas. Os elétrons são portadores de carga negativa e as lacunas são portadoras de carga positiva. A lacuna é formada na BV pela ausência do elétron que foi promovido à BC (CALLISTER, 2001).

A diferença de energia entre a BV e a BC é denominada de energia de *band gap* (E_g) (RAJESHWAR, 2002). Para os materiais isolantes, os valores de E_g são maiores que 4,0 eV, e para os semicondutores, os valores de E_g encontram-se dentro do intervalo entre 1,0 e 4,0 eV (CALLISTER, 2001). A Figura 2 ilustra como são

distribuídas as bandas de energia dos materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Figura 2- Esquema simplificado da estrutura de bandas de energia para diferentes materiais.



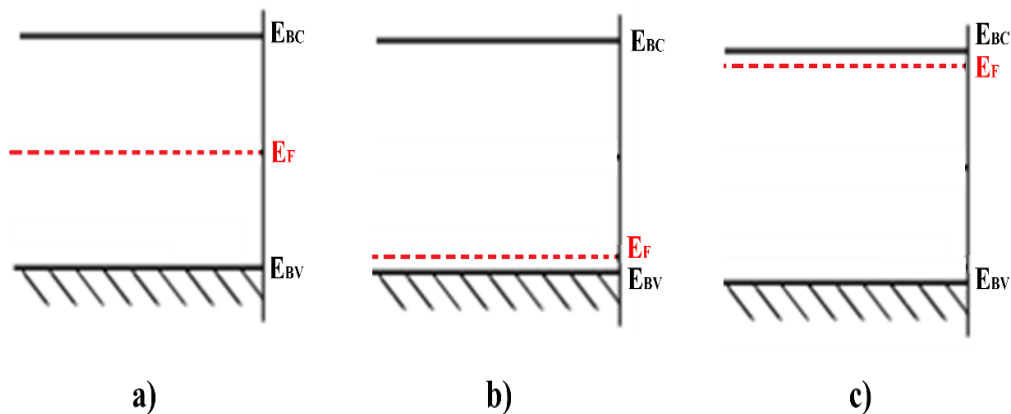
Fonte: adaptado de (CALLISTER, 2001).

Os semicondutores podem ser divididos em duas classes: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são aqueles que o comportamento elétrico é baseado na estrutura eletrônica do material puro. Em semicondutores intrínsecos, para cada elétron promovido à banda de condução, uma lacuna é gerada na banda de valência. Desta forma, os portadores de carga são numericamente iguais. Por outro lado, os extrínsecos são aqueles que o comportamento elétrico é dependente das impurezas adicionadas ou mesmo pela presença de defeitos na estrutura do material puro. Os semicondutores extrínsecos podem ser classificados em dois tipos: tipo n ou tipo p. (CALLISTER, 2001).

Os semicondutores têm características distintas, e uma delas está relacionada ao nível de Fermi dos mesmos. O nível de Fermi representa a energia em que a possibilidade de se encontrar um elétron seja igual a 50% (RAJESHWAR, 2007). O nível de Fermi é dependente do tipo de portador de carga majoritário que existe no semicondutor. Se não existe um portador de carga majoritário, o nível de Fermi fica situado na região central das BV e BC do semicondutor. Neste caso, não existe um portador de carga (e^- e h^+) majoritário e a quantidade de ambos é igual (SATO, 1998). Caso o portador de carga majoritário for a lacuna (h^+), o semicondutor é do tipo p, e o

nível de Fermi fica situado bem próximo à BV do semiconductor. Por outro lado, caso o portador de carga majoritário for o elétron, o semiconductor é do tipo n, e o seu nível de Fermi fica situado bem próximo à BC deste semiconductor (SATO, 1998). A Figura 3 ilustra os níveis energéticos para cada um dos tipos dos semicondutores intrínsecos e extrínsecos.

Figura 3- Níveis de energia para os distintos semicondutores: a) semiconductor intrínseco; b) semiconductor extrínseco do tipo p; c) semiconductor extrínseco do tipo n.



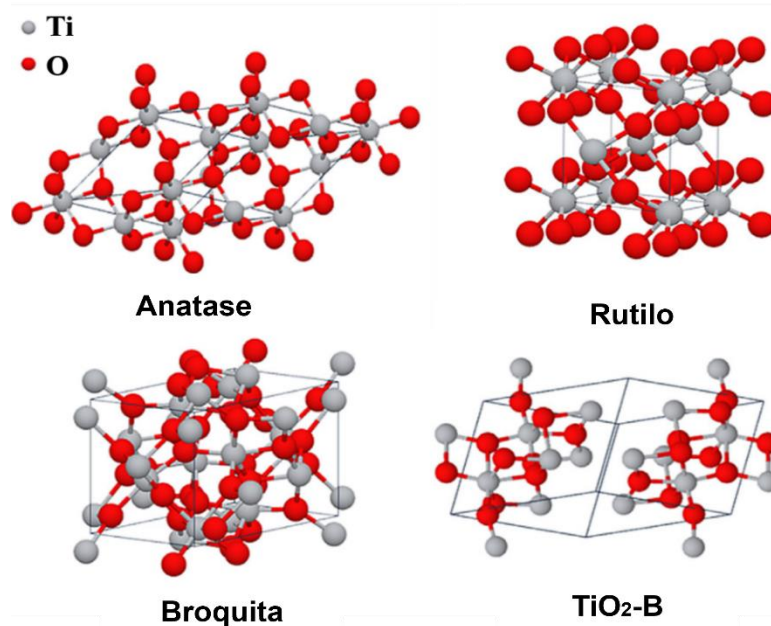
Fonte: autoria própria.

A posição da energia de Fermi dentro da região *band gap* do semiconductor influencia os processos de transferência de carga na superfície do semiconductor (RAJESHWAR, 2007). Por conta destas propriedades aliadas à interação com a luz faz com os semicondutores sejam materiais muito utilizados para fotocatalise e fotoeletrocatalise (LEWERENZ et al., 2010).

1.4 Propriedades do TiO_2 e formas de obtenção

O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser observado em distintas estruturas cristalinas e algumas destas estruturas estão ilustradas na Figura 4. Este dióxido pode também ser encontrado amorfo, ou seja, sem uma estrutura definida. As estruturas cristalinas mais comuns do TiO_2 são: anatase (tetragonal); rutilo (tetragonal); broquita (romboédrica) e TiO_2 -B (monoclínica) (REGHUNATH; PINHEIRO; KR, 2021). A fase anatase é considerada a mais fotoativa dentre as fases do TiO_2 (LUTTRELL et al., 2015).

Figura 4.-Estruturas cristalinas mais comuns do TiO₂.



Fonte: adaptado de (REGHUNATH; PINHEIRO; KR, 2021).

O TiO₂ pode ser obtido em distintas morfologias e em diferentes dimensões (0D, 1D, 2D e 3D) (REGHUNATH; PINHEIRO; KR, 2021). Estas morfologias serão melhor descritas no capítulo a seguir. O dióxido de titânio (TiO₂) na fase anatase é considerado um material semicondutor, dada à sua energia de *band gap* (3,2 eV) estar compreendida dentro da faixa de energia características dos semicondutores (CALLISTER, 2001). Esta energia confere ao TiO₂ propriedades condutoras intermediárias entre os materiais condutores e isolantes (RAJESHWAR, 2002). A excitação dos elétrons da banda de valência (BV) até a banda de condução (BC) pode ser realizada através de irradiação de luz, na faixa ultravioleta/visível.

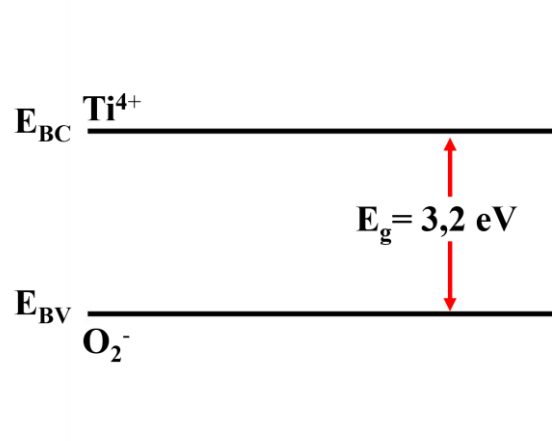
A energia de *band gap* em termos de comprimento de onda é de aproximadamente 387 nm. A faixa do espectro eletromagnético que compreende a luz visível vai de 400 a 750 nm (ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, 2018). Desta forma, o TiO₂ pode ser considerado um material fotossensível, o qual apresenta sensibilidade à luz na região ultravioleta.

Materiais fotossensíveis são aqueles que apresentam propriedades diferentes ao absorverem luz quanto comparadas àquelas na ausência da luz (SORREL; SUGIHARA; NOWOTNY, 2005). A absorção de energia na forma de luz faz com que estes materiais sejam mais ativos. Esta maior atividade os torna melhores materiais em termos de fotocondutividade, fotoluminescência, conversão de energia através de fótons, fotocatalise, etc quando comparados às propriedades do mesmo material não

irradiado. É esperado que estes apresentem propriedades interfaciais que permitam a separação dos portadores de cargas (elétrons e lacunas) na sua interface. Além disso, também é esperado que os materiais fotossensíveis proporcionem a formação de portadores de carga adequados para reagirem com possíveis espécies presentes na solução eletrolítica (NOWOTNY, 2012).

A banda de valência (BV) do TiO_2 é formada pelos orbitais 2p preenchidos de íons de oxigênio com carga negativa 2 (O^{2-}). A banda de condução é formada por orbitais 3d vazios de íons Ti com carga positiva (Ti^{4+}) (NOWOTNY, 2012). A Figura 5 ilustra de forma simplificada a estrutura eletrônica do TiO_2 .

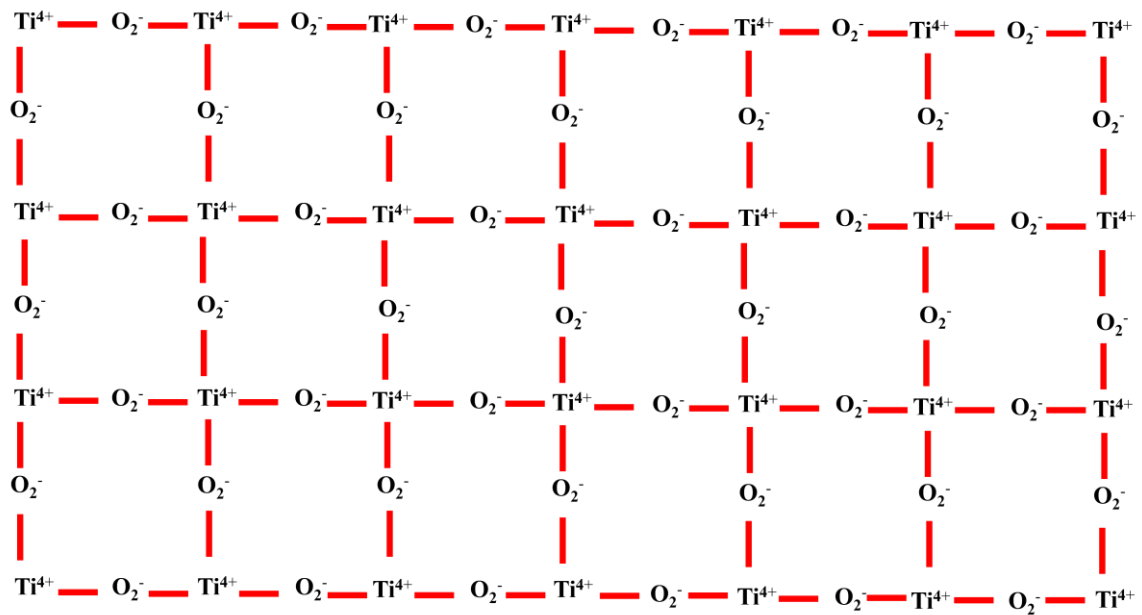
Figura 5-Estrutura eletrônica do TiO_2 da fase anatase.



Fonte: adaptado de (NOWOTNY, 2012).

A estrutura cristalina do TiO_2 sem defeitos é formada majoritariamente por dois íons: Ti^{4+} e O_2^- . A Figura 6 ilustra de forma simplificada como seria esta estrutura.

Figura 6-Distribuição dos íons na rede cristalina do TiO_2 sem defeitos.

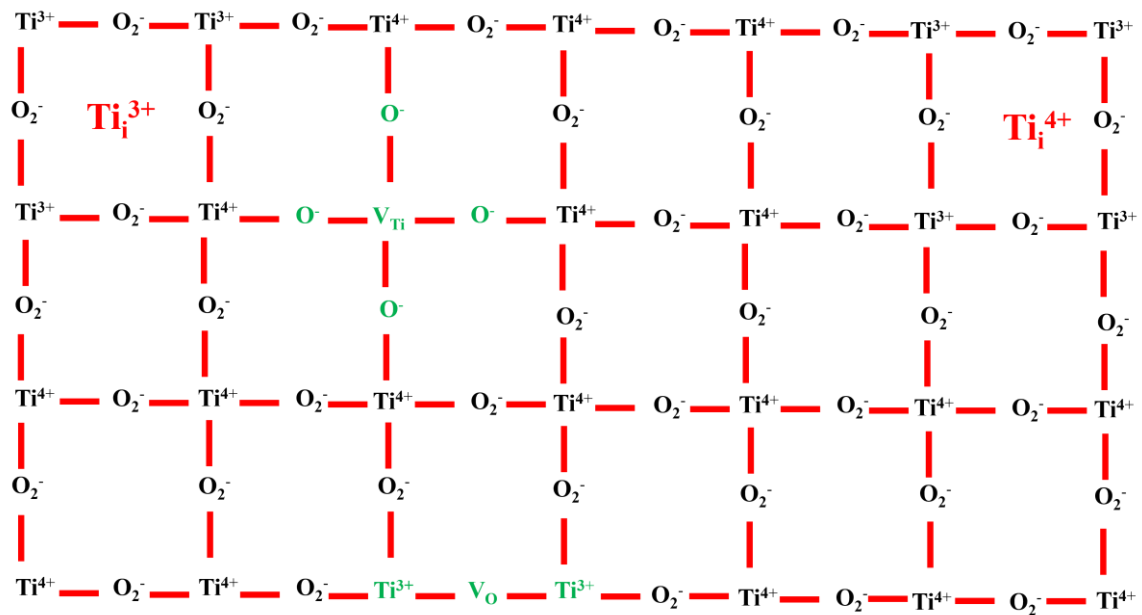


Fonte: adaptado de (NOWOTNY, 2012).

Entretanto, dificilmente uma estrutura cristalina de TiO_2 é livre de defeitos e a Figura 7 ilustra a estrutura cristalina do TiO_2 mais próxima da realidade. Esta estrutura é apresentada com algumas modificações quando comparada à estrutura sem defeitos da Figura 6, ou seja, com as vacâncias ou inclusões de algumas espécies na estrutura. Outros defeitos e inclusões podem ocorrer também, entretanto não foram identificados na Figura 7. As vacâncias e inclusões destacadas na Figura 7 são:

- V_{Ti} : vacância de Ti (ausência do íon Ti^{4+} na rede);
- V_{O} : vacância de O (ausência do íon O_2^- na rede);
- Ti_i^{3+} : íon intersticial;
- Ti_i^{4+} : íon intersticial;

Figura 7 - Distribuição dos defeitos na rede cristalina do TiO_2 .



Fonte: adaptado de (NOWOTNY, 2012).

A “presença” das vacâncias faz com que ocorra uma nova distribuição de cargas nas “vizinhanças”. A V_{Ti} faz com que os íons oxigênio que estariam ligados ao Ti^{4+} (ausente na vacância) passem a ter carga negativa -1. Por outro lado, a V_{O} leva ao aparecimento de íons titânio com carga positiva +3. As vacâncias de oxigênio são os defeitos predominantes na estrutura cristalina do TiO_2 (WYCKOFF, 1963; BANERJEE, 2011). O número reduzido de íons oxigênio na estrutura cristalina faz com que ocorra um excesso de elétrons no material, o que aumenta a sua condutividade elétrica (WYCKOFF, 1963). As V_{O} atuam como doadores de elétrons, o que indica que o TiO_2 é um semicondutor do tipo n.

A atividade fotocatalítica do TiO_2 é influenciada pelos defeitos e impurezas presentes na estrutura cristalina. Além disso, outros fatores também podem influenciar, como a morfologia da superfície e da interface, fase do TiO_2 , entre outros fatores (ZIOLLI; JARDIM, 1998). A seguir serão descritas algumas morfologias do TiO_2 mais comumente encontradas na literatura.

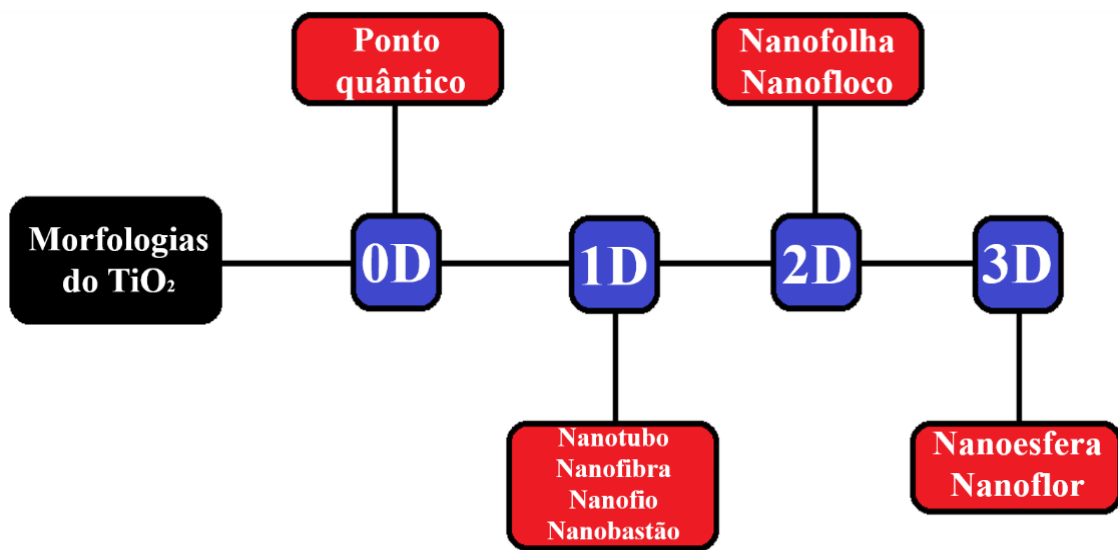
1.4.1 Nanotubos de TiO_2

Nas últimas décadas os materiais nanoestruturados têm sido muito estudados em decorrência de suas propriedades bem peculiares, as quais possibilitaram grandes avanços em vários campos da ciência e tecnologia. A partir da descoberta de

nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991), houve uma maior procura por materiais nanoestruturados.

A Figura 8 ilustra algumas das possíveis morfologias possíveis do TiO_2 . Elas podem ser classificadas de acordo com as suas dimensões (D). As classificações são 0D (pontos quânticos do inglês quantum dots), 1D (nanotubos, nanofibras, nanofios, nanobastões), 2D (nanofolhas, nanoflocos) e 3D (nanoflores, nanoesferas) (REGHUNATH; PINHEIRO; KR, 2021).

Figura 8 - Classificação das morfologias encontradas para o TiO_2 .



Fonte: autoria própria.

As nanoestruturas classificação 1D assemelham-se a fios compridos e com diâmetros comparativamente menores aos seus comprimentos. Estas nanoestruturas apresentam comprimentos acima de 10 nm. As propriedades destas nanoestruturas mudam de forma significativa a partir da diminuição do diâmetro das suas estruturas (CENTI; PERATHONER, 2008).

A nanoestrutura dos nanotubos diferencia-se das demais pela cavidade existente ao longo do seu comprimento. Dentre os materiais nanoestruturados, os NTiO_2 despertam muito interesse dos pesquisadores devido a algumas de suas propriedades, tais como a alta superfície específica, capacidade de troca iônica e fotocatalítica (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011). Alguns métodos de obtenção dos nanotubos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, e alguns destes métodos serão destacados a seguir.

1.4.2 Formas de obtenção dos nanotubos de TiO₂

Estudos indicam que os NTiO₂ com a morfologia nanotubular altamente organizada confere uma boa eficiência em diversas aplicações, tais como: sensores (MOR et al., 2004; VARGHESE et al., 2003), fotoeletrolise da água (MOR et al., 2005; SHANKAR et al., 2007); heterojunções de células solares (PAULOSE et al., 2006a; SHANKAR et al., 2008); fotocatalise (VARGHESE et al., 2009), dispositivos de armazenamento de energia (FABREGAT-SANTIAGO et al., 2008; SILVA et al., 2017), aplicações biomédicas (INDIRA et al., 2015), geração de H₂ (HOU et al., 2022; SZKODA et al., 2022).

Existem várias formas de crescimento dos NTiO₂, tais como: *templates* nanoporosos à base de alumina (HOYER, 1996; MICHAJLOWSKI et al., 2001); *templates* nanoporosos à base de sol-gel (LAKSHMI; PATRISSI; MARTIN, 1997; KOBAYASHI et al., 2002); nucleação (TIAN et al., 2003), hidrotermal (KASUGA et al., 1998; YAO et al., 2003), irradiação por microondas (RIBBENS et al., 2008; TONY et al., 2017), sonoeletroquímica (MOHAPATRA et al., 2007; WANG et al., 2009), anodização eletroquímica (SIVAPRAKASH; NARAYANAN, 2020; SAHRIN et al., 2021).

A anodização eletroquímica é considerada um método de fácil aplicação e eficiente na fabricação dos NTiO₂ organizados e alinhados de forma paralela. Estes nanotubos normalmente são praticamente formados apenas por TiO₂, ou seja, quase não há a formação de outros óxidos de Ti durante a anodização. Um dos aspectos interessantes na anodização eletroquímica refere-se à possibilidade na formação de nanoestruturas organizadas de outros metais de transição (háfnio, tântalo, tungstênio) e de metais do tipo válvula (alumínio, zircônio, nióbio) (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

A anodização eletroquímica baseia-se na oxidação do substrato metálico para a formação do óxido. Este óxido crescido fica aderido ao substrato metálico e pode apresentar diversas morfologias e espessuras de acordo com uma série de parâmetros: potencial aplicado, eletrólito, temperatura, etc. O primeiro trabalho sobre o crescimento de NTiO₂ sobre o substrato de Ti foi publicado em 1999 (ZWILLING et al., 1999). A escolha do eletrólito é um dos pontos mais importantes para a formação eficiente dos NTiO₂. Normalmente, os eletrólitos mais utilizados são aqueles que contém íons fluoreto na sua composição (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

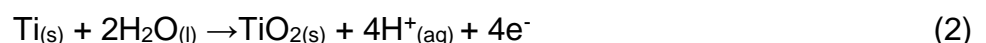
Desde então, muitos estudos foram realizados para que fossem encontrados os melhores eletrólitos, bem como outros parâmetros importantes na anodização eletroquímica, tais como: composição e forma do substrato de Ti; pH; temperatura; potencial de anodização; corrente elétrica; tempo de anodização (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014).

Os NTiO₂ crescidos anodicamente são considerados amorfos (VAENAS et al., 2013). Assim, faz-se necessário um tratamento térmico para o aparecimento de uma fase que possa conferir condutividade ao TiO₂. As fases comuns do TiO₂ são a anatase, rutilo e brokita e as mesmas apresentam valor de *band gap* de aproximadamente 3,2 eV (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014). Este valor é considerado alto e absorve praticamente só radiação ultravioleta, a qual corresponde apenas 5% da luz solar (WANG et al., 2020).

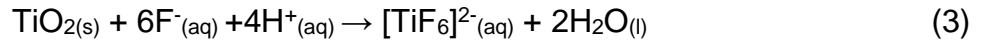
Desta forma, estes nanotubos têm sido modificados para a diminuição desta energia de *band gap*. Esta modificação pode ser realizada a partir da modificação com outros materiais semicondutores (sulfetos, polímeros, óxidos metálicos) a fim de se otimizar a eficiência da fotoatividade destes nanotubos (WANG et al., 2020).

Por fim, pode-se dizer que o método de crescimento via anodização eletroquímica apresenta vantagem sobre as demais técnicas (RANI et al., 2010). Uma das vantagens é quanto ao controle das dimensões dos nanotubos. O controle pode ocorrer a partir da otimização de alguns parâmetros, tais como o pH, composição do eletrólito, potencial aplicado, tempo de anodização e temperatura (RANI et al., 2010). Além disso, o crescimento é realizado a partir do substrato metálico, e desta forma o Ti é utilizado como reagente para a formação do TiO₂.

A Figura 9 ilustra os estágios de formação dos NTiO₂ via anodização eletroquímica de forma simplificada. O início da formação do filme de TiO₂ ocorre pelo espessamento da camada de óxido natural formado sobre o substrato de Ti. A formação deste óxido ocorre pela oxidação direta do substrato de Ti, e é descrita na equação (2).

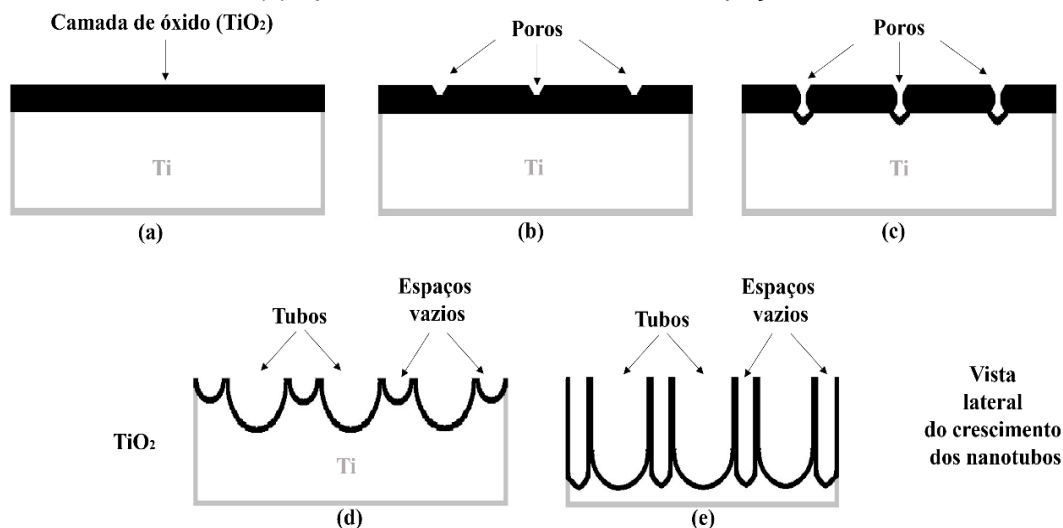


Em seguida, ocorre a dissolução pontual (corrosão por pites) do filme de óxido formado previamente. Esta dissolução se dá pela presença de íons F⁻ dos sais adicionados no eletrólito (equação (3)).



O íon complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$ promove a dissolução localizada do óxido, o que pode levar à formação de diversos poros nanométricos. Com o passar do tempo estes poros começam a ser aprofundados, e assim ocorre a formação de tubos na escala nanométrica. Ao mesmo tempo, se dá o início da dissolução da parede destes tubos e o conseqüente aparecimento de espaços vazios entre os tubos previamente formados. Por fim, há um aprofundamento tanto dos tubos, como destes espaços vazios.

Figura 9- Etapas de formação dos nanotubos de TiO_2 sobre o substrato de Ti durante a anodização eletroquímica: (a) Espessamento do filme de TiO_2 ; (b) Dissolução pontual; (c) Aprofundamento dos poros no filme; (d) Formação de tubos e formação de espaços vazios entre os tubos; (e) Aprofundamento dos tubos e dos espaços vazios.

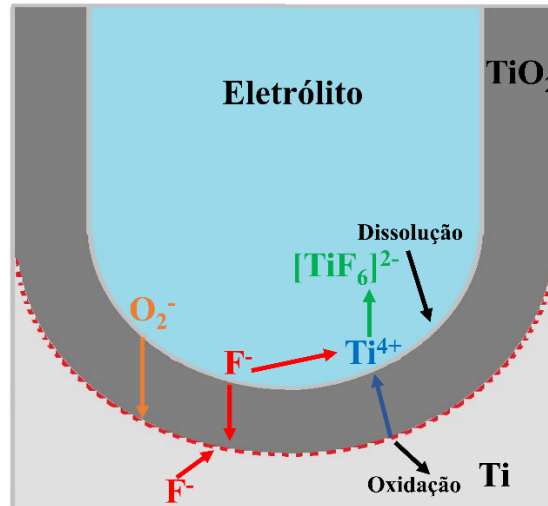


Fonte: adaptado de (RANI et al., 2010).

A Figura 10 ilustra de forma simplificada alguma das reações que ocorrem durante a formação dos NTiO_2 em eletrólitos que contenham íons fluoreto. Devido ao campo elétrico aplicado, os íons Ti^{4+} podem se encontrar com íons O_2^- e formar o TiO_2 . Além disso pode-se observar que a formação dos nanotubos é influenciada pela atuação dos íons fluoreto durante a etapa de anodização. Durante a anodização ocorre a migração dos íons Ti^{4+} para o eletrólito e estes se encontram com os íons fluoreto do eletrólito. Esta reação leva à formação do complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$ solúvel no eletrólito (MACAK et al., 2007). Conforme mencionado anteriormente, a presença deste complexo acarreta a oxidação localizada do óxido. Na base dos nanotubos

(interface com o substrato metálico) ocorre o acúmulo de íons fluoretos ao longo do processo de anodização.

Figura 10- Representação do crescimento dos nanotubos de TiO_2 com os íons participantes do processo.



Fonte: adaptado de (MACAK et al., 2007).

A metodologia de anodização eletroquímica para a formação dos NTiO_2 pode ser dividida em quatro gerações, cada uma indicando um conjunto de parâmetros e condições comuns. As três primeiras consistem na utilização de eletrólitos à base de fluoretos (F^-), enquanto a quarta geração não há a adição de fluoretos nos eletrólitos (RANI et al., 2010).

A primeira geração consiste na utilização de um eletrólito aquoso de ácido fluorídrico (HF) 0,5% (m/m). O potencial elétrico aplicado é constante durante a anodização e os valores são compreendidos entre 3 a 20 V (GONG et al., 2001; MACÁK; TSUCHIYA; SCHMUKI, 2005). O tempo de aplicação destes potenciais varia entre 15 a 45 min. Análises morfológicas (microscopia eletrônica de varredura) indicam que o comprimento dos nanotubos ficam na ordem de 500 nm, enquanto que o diâmetro interno dos mesmos chegam em torno de 15 a 30 nm. A morfologia apresenta aspecto cilíndrico e de cavidade a partir da aplicação de 10 V. Por outro lado, em potenciais acima de 23 V, a morfologia perde a estrutura nanotubular e começa apresentar um aspecto de esponjas (RANI et al., 2010). A taxa de dissolução dos nanotubos no eletrólito aquoso ácido é alta, o que limita o crescimento dos nanotubos a valores superiores a 500 nm (RANI et al., 2010).

A segunda geração consiste na tentativa de controle da dissolução dos nanotubos no eletrólito aquoso ácido. Para tanto, alguns trabalhos indicam a utilização de sais de fluoreto (F^-), tais como (fluoreto de sódio) NaF ou (fluoreto de potássio) KF. Além disso, um eletrólito tamponante é usado para que seja feito o controle do pH. Desta forma, a anodização leva a formação de nanotubos mais compridos, comparados aqueles encontrados na primeira geração (CAI et al., 2005). O comprimento destes nanotubos chegam à ordem de 5 μm . Entretanto, a presença de água leva a limitação do comprimento dos nanotubos pela alta taxa de dissolução do óxido formado. O diâmetro interno dos nanotubos é dependente do potencial aplicado, e este pode variar de 10 a 25 V (RANI et al., 2010).

A terceira geração consiste na substituição do eletrólito aquoso por um eletrólito orgânico polar. Os eletrólitos orgânicos polares mais comumente utilizados são: formamida (HCONH_2), e dimetilsulfóxido (DMSO), etilenoglicol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. Os sais de F^- mais usados são fluoreto de amônio (NH_4F), fluoreto de sódio (NaF) e fluoreto de potássio (KF) (PAULOSE et al., 2006b; PRAKASAM et al., 2007; SHANKAR et al., 2007). A menor concentração de água nestes eletrólitos orgânicos implica uma menor disponibilidade de oxigênio para a formação do óxido (TiO_2). Desta forma, a taxa formação do óxido é reduzida (CHRISTOPHERSEN et al., 2003). Entretanto, essa menor quantidade de água também diminui a taxa de dissolução do óxido, o que leva à formação de nanotubos mais compridos.

Em uma das anodizações com formamida os nanotubos chegaram a 90 μm de comprimento e 180 nm de diâmetro externo. Estas dimensões foram obtidas a partir da aplicação de um potencial constante de 35 V por 48 h (PAULOSE et al., 2006a). Neste eletrólito a concentração de água em massa pode variar de 1 a 5%, enquanto que a concentração em massa de NH_4F varia de 0,3 a 0,6% (PAULOSE et al., 2006; LIU et al., 2008) . Em anodizações a partir da utilização de DMSO o comprimento dos nanotubos pode chegar a 93 μm . A fonte de íons fluoreto é o ácido fluorídrico (HF) e sua concentração em massa pode variar de 1 a 6 %. A anodização é conduzida a partir da aplicação de potenciais dentro da faixa de 10 a 70 V por um período de 20 a 90 h (PAULOSE et al., 2006b; YORIYA et al., 2007).

Quando se faz uso de eletrólitos com etilenoglicol, o comprimento dos nanotubos pode variar de 58 μm até 360 μm , dependendo do tempo de anodização (4 a 96 h), potencial aplicado (10 a 65 V) e das concentrações em massa de água (1 a 4%) e NH_4F (0,1 a 0,5%) (PAULOSE et al., 2006a; SHANKAR et al., 2007). O

aumento do comprimento dos nanotubos faz com que a atividade fotocatalítica seja mais alta. Esta maior atividade fotocatalítica está associada à uma melhor absorção de fótons por conta do aumento da área superficial do material (REGHUNATH; PINHEIRO; KR, 2021).

Por fim, a quarta geração consiste na utilização de eletrólitos livres de íons fluoreto. Os eletrólitos mais comumente utilizados são aqueles com ácido clorídrico (HCl) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e suas misturas em diversos ácidos, tais como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido perclórico ($HClO_4$), ácido oxálico (HO_2CCO_2H), ácido fórmico (CHOOH) (ALLAM; GRIMES, 2007; ALLAM; SHANKAR; GRIMES, 2008). Nestas misturas ocorre a adição do sal cloreto de amônio (NH_4Cl). Em eletrólitos com HCl, a concentração mínima necessária deste ácido para a formação dos nanotubos é de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. O potencial aplicado é compreendido na faixa 10 a 13 V. O comprimento dos nanotubos observado é da ordem de 300 nm, e o diâmetro interno dos mesmos é de 15 nm. A aplicação de um potencial maior (20 V) leva à formação de nanotubos mais compridos (600 nm), porém os mesmos não crescem de forma muito organizada.

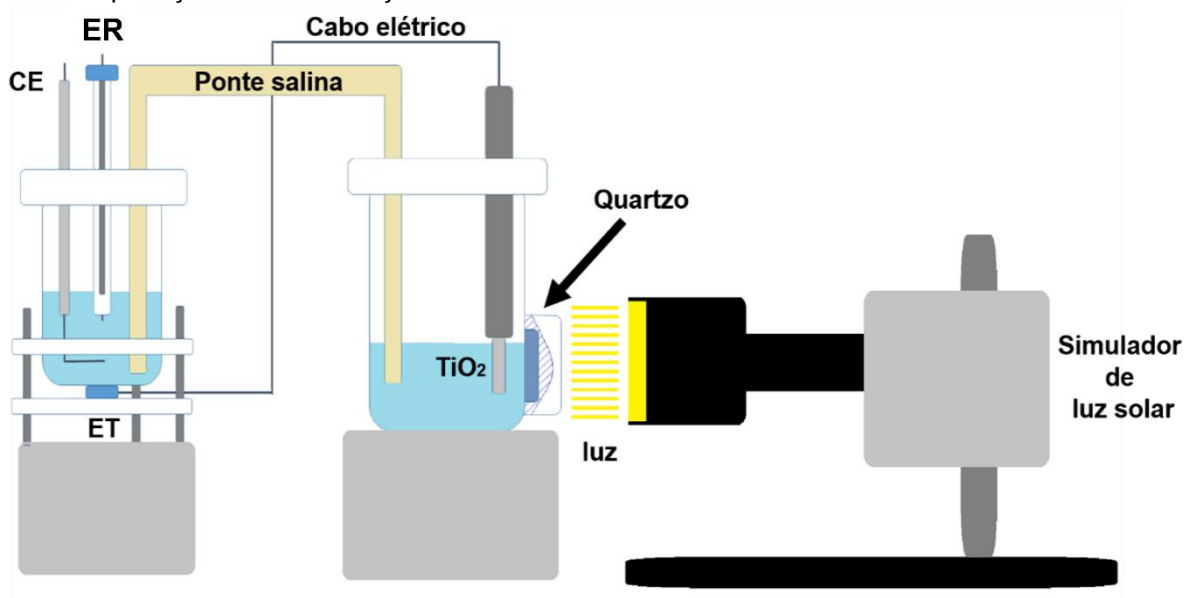
Por outro lado, adição de H_2O_2 pode levar à formação de nanotubos mais compridos (850 nm). Este maior comprimento é obtido quando a anodização é realizada dentro de uma faixa de potenciais de 10 a 23 V por 1 h. Além disso, a concentração de HCl para formação dos nanotubos pode ser reduzida. Neste caso, o eletrólito é constituído por uma mistura de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2O_2 0,1 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (ALLAM; SHANKAR; GRIMES, 2008).

A aplicação da proteção catódica neste presente trabalho levou em consideração a obtenção de $NTiO_2$ da terceira geração (eletrólito orgânico polar). Esta escolha deve-se à experiência do grupo em trabalhos anteriores a este projeto de doutorado, os quais já otimizaram as condições de obtenção dos nanotubos (BESSEGATO et al., 2014; BEZERRA et al., 2022).

1.4.3 Proteção catódica com nanotubos de TiO_2 e luz

Os trabalhos encontrados na literatura até aqui relataram a proteção catódica da liga de aço inoxidável 304. Nestes trabalhos o aço inoxidável foi acoplado aos NTiO_2 modificados ou não. A proteção catódica nestes trabalhos foi realizada a partir do acoplamento de duas células: célula para ensaios de corrosão e de ensaios fotoquímicos (WANG et al., 2020). A Figura 11 ilustra um esquema geral de como seria o acoplamento destas células para a aplicação da proteção catódica do aço inoxidável. A ideia deste acoplamento foi encontrada em outros trabalhos, os quais serão citados posteriormente.

Figura 11 - Esquema simplificado do acoplamento entre as células fotoquímica e eletroquímicas para a proteção catódica do aço inoxidável.



Fonte: autoria própria.

Se a energia proveniente dos fótons da luz for maior ou igual ao *band gap* do TiO_2 (3,2 eV), pode ocorrer a excitação dos elétrons da banda de valência do TiO_2 (BV) até a sua banda de condução (BC). Estes elétrons podem ser transferidos para uma superfície metálica que se deseja proteger através de um circuito externo. Os trabalhos mais recentes destacam a proteção catódica do aço inoxidável 304 pela utilização dos NTiO_2 .

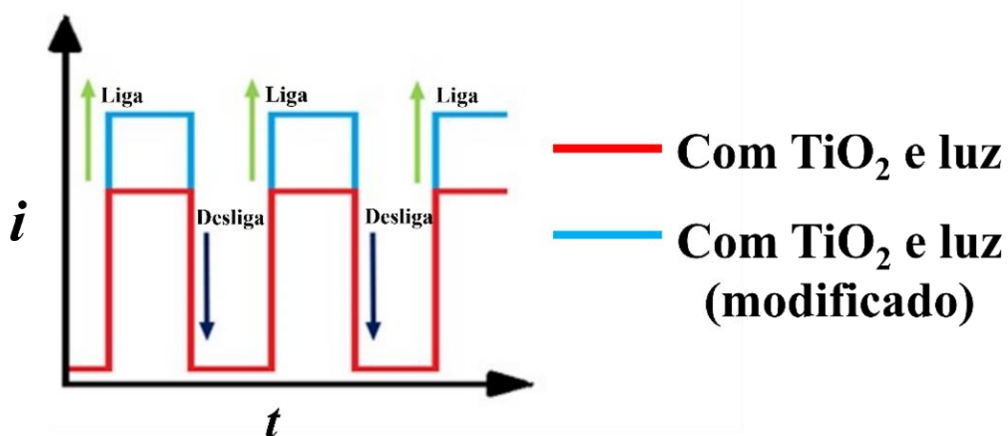
Como mencionado anteriormente, os trabalhos encontrados até o presente momento destacam a proteção catódica da liga de aço inoxidável 304, já que este material apresenta inúmeras aplicações em diversos setores industriais. A seguir

serão descritos alguns resultados de uma série de trabalhos que comprovaram a eficiência da proteção catódica através da utilização dos NTiO₂ e luz.

A eficiência da proteção catódica nestes trabalhos baseia-se na execução de uma série de ensaios, tais como: cronoamperometria dos NTiO₂ para a obtenção da densidade de fotocorrente (i_{tot}); potencial de circuito aberto (E_{ca}) da liga de aço inoxidável com e sem proteção catódica; polarização linear de potenciais; espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estes três últimos ensaios normalmente realizados em duas condições experimentais distintas: sem o acoplamento do aço inoxidável aos NTiO₂; com o acoplamento do aço inoxidável aos nanotubos irradiados. A motivação destes trabalhos é encontrar formas de diminuir a energia de *band gap* necessária para a promoção dos elétrons, dada à alta energia de *band gap* do TiO₂ (3,2 eV). Esta diminuição pode ser obtida a partir da modificação da superfície do TiO₂ com heteroestruturas, dopagem, etc.

As próximas figuras ilustram de forma simplificada alguns resultados observados em trabalhos publicados para a proteção catódica do aço inoxidável 304. De uma forma geral, a modificação pode ocorrer tanto nos NTiO₂, como nos eletrólitos no qual os NTiO₂ estão em contato. Esta modificação visa a obtenção de resultados melhores quanto a eficiência da proteção catódica. A Figura 12 ilustra o comportamento das curvas de i_{tot} em função do tempo para duas condições diferentes (TiO₂ e TiO₂ modificado ou eletrólito modificado).

Figura 12- Curvas de ensaios de densidade de fotocorrente baseadas em resultados encontrados na literatura.



Fonte: autoria própria.

Como pôde ser observado, a i_{tot} aumenta rapidamente quando a luz é acionada, e também diminui de forma rápida quando a luz deixa de ser acionada. A modificação dos nanotubos normalmente visa diminuir a energia de *band gap* do TiO₂. Esta diminuição pode facilitar a excitação de mais elétrons para a banda de condução, e conseqüentemente indicar um maior valor de i_{tot} quando comparado ao TiO₂ não modificado (WANG et al., 2020).

Para exemplificar o comportamento das i_{tot} ilustradas na Figura 12 alguns trabalhos podem ser mencionados. Em um deles, os NTiO₂ foram modificados com NiSe₂. O ensaio de i_{tot} foi realizado com o eletrólito Na₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹. A partir da irradiação com luz visível, os valores de i_{tot} encontrados foram: 51 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para os NTiO₂; 283 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para os nanotubos modificados com nanopartículas de NiSe₂. A i_{tot} é um pouco mais de 5 vezes maior para os nanotubos modificados (WANG et al., 2016b). Outros trabalhos podem ser citados com o mesmo tipo de comportamento das i_{tot} . Em um deles os nanotubos foram modificados com BiVO₄ e o valor da i_{tot} foi quase 9 vezes maior para a condição com a modificação (WANG et al., 2019) Estes trabalhos só levaram em consideração a modificação dos NTiO₂.

A modificação do eletrólito pode levar a formação de mais portadores de carga negativa na banda de condução do semiconductor, o que pode aumentar a eficiência de transferência dos elétrons ao cátodo. Um exemplo disso seria a adição de uma espécie S (espécie que possa ser facilmente oxidada) no eletrólito no qual o semiconductor está em contato. Para cada fóton emitido pela fonte luminosa, ocorreria a fotogeração de dois elétrons, sendo que um deles seria por conta da excitação dos elétrons da banda de valência até a banda de condução do semiconductor, e o outro elétron seria proveniente da oxidação da espécie S e conseqüente formação de um radical desta espécie S. Este efeito é denominado *current doubling* (OHNO et al., 1997, KALAMARAS; LIANOS, 2015;).

A proteção catódica também pode ser confirmada por ensaios de E_{ca} . Os ensaios de E_{ca} observados de vários trabalhos seguem procedimentos bem parecidos (LI et al., 2011; WANG et al., 2019). Basicamente, o ensaio consiste em acompanhar o E_{ca} ao longo do tempo sem e com a proteção catódica promovida pelos NTiO₂ e luz.

Inicialmente, o ensaio de E_{ca} é realizado apenas para o aço inoxidável não acoplado aos nanotubos. Este ensaio serviu como referência para comparar com as

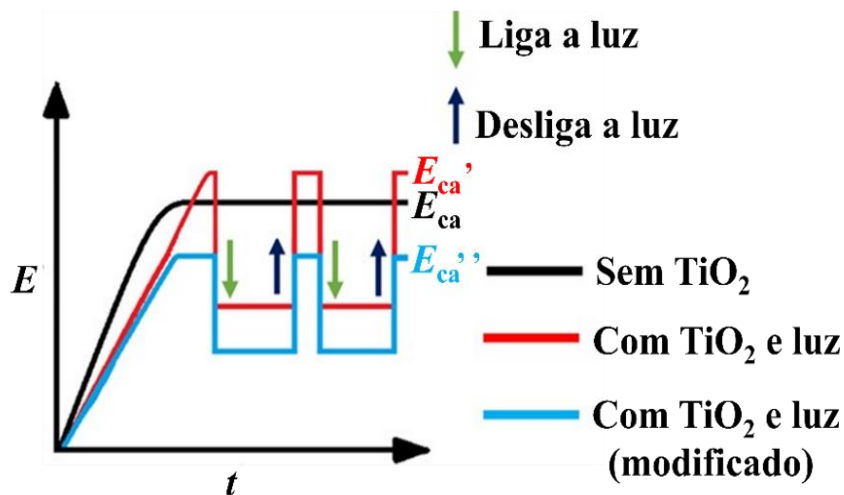
condições com acoplamento. Quando o aço inoxidável foi acoplado aos nanotubos, o ensaio divide-se em duas partes. Em uma delas, não há a irradiação do material fotossensível. Dentro do mesmo ensaio, após um dado tempo de experimento, a luz é acionada por um tempo e depois bloqueada. Este processo de acionamento e bloqueio da luz foi repetido algumas vezes, até que no último estágio a luz foi mantida desligada por algumas horas.

Comparativamente, quando a luz não foi acionada, o valor de E_{ca}' para o acoplamento com os nanotubos sem modificação seria maior do que aquele encontrado para o aço inoxidável sem acoplamento (E_{ca}), o que indicaria uma possível corrosão do aço, segundo alguns trabalhos até aqui relatados (ZHANG et al., 2017). Por outro lado, quando o aço inoxidável é acoplado ao NTiO₂ modificados (adição de heteroestruturas, dopagem) o valor de E_{ca}'' foi mais negativo do que aquele encontrado para a condição sem acoplamento. Isto indica que numa condição de “escuro”, o aço inoxidável já estaria protegido contra a corrosão.

O trabalho citado no parágrafo anterior (ZHANG et al., 2017) relata a diferença dos valores de E_{ca} para distintos NTiO₂ utilizados no acoplamento ao aço inoxidável. Inicialmente o ensaio de E_{ca} foi realizado para o aço inoxidável sem o acoplamento aos nanotubos. O eletrólito utilizado nestes ensaios foi uma solução aquosa de NaCl 3,5% em massa. Nesta condição, o valor de E_{ca} foi de -0,312 V vs. SCE (eletrodo de calomelano saturado). Após o acoplamento aos nanotubos, o valor de E_{ca}' foi de -0,150 V vs. SCE, ou seja, um valor mais positivo do que aquele encontrado para a condição sem acoplamento. Com o acionamento da luz, o valor de E_{ca}' decaiu até -0,618 V vs. SCE. Por fim, o aço inoxidável foi acoplado aos NTiO₂ que foram previamente irradiados com luz ultravioleta durante 1 h antes do ensaio. Nesta condição, o valor de E_{ca}'' foi de -0,380 V vs. SCE (condição de escuro). Este valor foi mais negativo do que aquele encontrado sem o acoplamento. Com a luz acionada, o potencial decaiu até -0,678 V vs. SCE. Assim, foi observado que um pré-tratamento com luz ultravioleta dos NTiO₂ antes do acoplamento já proporciona uma pequena proteção catódica do aço inoxidável, mesmo sem a irradiação dos NTiO₂ durante o acoplamento ao aço.

A Figura 13 ilustra como seriam as curvas de E_{ca} nas distintas condições experimentais empregadas. Pode-se observar que o acionamento da luz gera um decaimento brusco dos potenciais de circuito aberto (E_{ca}) quando o aço inoxidável foi acoplado aos NTiO₂. Da mesma forma, há um aumento brusco do potencial quando a luz é desligada.

Figura 13- Curvas de ensaios de E_{ca} baseadas nos trabalhos publicados para a proteção catódica do aço a partir da utilização de materiais baseados em TiO₂ e luz.



Fonte: autoria própria.

Vale destacar que o comportamento das curvas de circuito aberto descritas anteriormente não é sempre o mesmo, ou seja, o valor de E_{ca} do aço inoxidável acoplado aos NTiO₂ sem luz pode ser mais negativo do que o valor de E_{ca} da condição sem acoplamento (WANG et al., 2019). Este valor mais negativo seria um indicativo que o aço inoxidável estaria protegido catódicamente mesmo na ausência da luz.

Um outro ensaio muito comum para a comprovação da proteção catódica refere-se à polarização linear de potenciais. A seguir serão ilustrados alguns dos ensaios de polarização encontrados em trabalhos. Dentre estes trabalhos, pode ser mencionado que a adição de sulfetos nos NTiO₂ tem apresentado resultados promissores (LI et al., 2011). Foi observado que o recobrimento dos NTiO₂ com nanopartículas de CdS indicou resultados de proteção catódica melhores do que aqueles observados sem a adição deste sulfeto.

A adição das nanopartículas de CdS auxiliou no aumento da absorção de luz na região do visível. Isto deve-se à energia de *band gap* do CdS ser menor (2,4 eV) quando comparada à mesma energia do TiO₂. (3,2 eV) Os ensaios de corrosão do

aço inoxidável foram conduzidos em uma solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹. Os ensaios de polarização linear de potenciais indicaram um decaimento do potencial de corrosão (E_{cor}) quando a liga de aço inoxidável esteve conectada aos NTiO₂ irradiados.

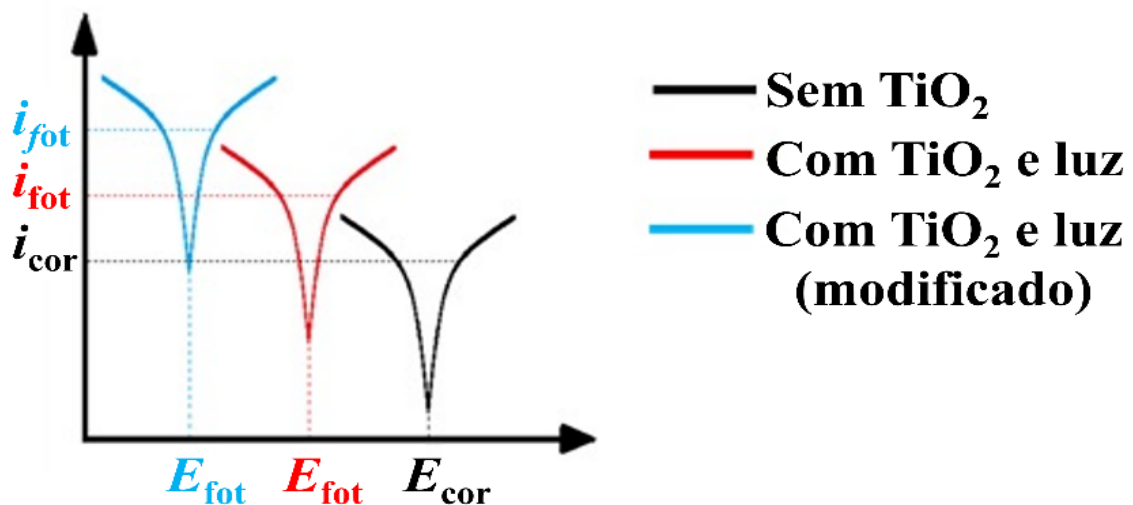
Foi observado um E_{cor} de aproximadamente -305 mV vs. SCE (eletrodo de calomelano saturado) para o aço inoxidável sem acoplamento aos NTiO₂. Por outro lado, quando o aço inoxidável foi acoplado aos NTiO₂ irradiados, o E_{fot} (potencial fotoinduzido) foi de aproximadamente -0,340 V vs. SCE. Por fim, a conexão do aço aos NTiO₂ recobertos com CdS indicou um E_{fot} de -0,470 V vs. SCE, ou seja, um maior decaimento do E_{cor} quando comparada apenas aos NTiO₂ sem recobrimento com CdS. A denominação mais comumente utilizada para estes potenciais de corrosão nas condições de proteção catódica pela luz é potencial fotoinduzido (E_{fot}), e este termo será utilizado na seção de resultados.

Além disso, os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) foram maiores para as condições com acoplamento aos nanotubos. Este aumento da i_{cor} é relacionado ao aumento da velocidade das reações na superfície do aço inoxidável protegido catodicamente. Esta maior velocidade está associada à reação dos elétrons excitados provenientes dos NTiO₂ irradiados com a luz e transferidos à superfície do aço inoxidável (WANG et al., 2020). Desta forma, é mais conveniente denominar esta densidade de corrente de corrosão como densidade de corrente fotoinduzida (i_{fot}).

Este comportamento das curvas de polarização também pode ser observado em outros trabalhos para a proteção catódica do aço inoxidável. Em um deles, os NTiO₂ foram modificados com CdTe (WANG et al., 2016a). Os ensaios de corrosão foram realizados com o eletrólito NaCl 3,5% (m/m). As curvas de polarização de potenciais indicaram os seguintes E_{cor} e E_{fot} respectivamente: -0,232 V vs. SCE para o aço inoxidável sem acoplamento; -0,307 V vs. SCE para o aço inoxidável acoplado aos NTiO₂ sob luz visível; -0,776 V vs. SCE para o aço inoxidável acoplado aos NTiO₂ modificados com CdTe e sob luz visível.

A Figura 14 ilustra como seriam as curvas de polarização de potenciais nas distintas condições experimentais empregadas. Os parâmetros destacados na Figura 14 são: densidade de corrente de corrosão (i_{cor}); densidade de corrente fotoinduzida (i_{fot}); potencial de corrosão (E_{cor}) e potencial fotoinduzido (E_{fot}). Neste caso, estão representados os ensaios com os acoplamentos com a luz acionada.

Figura 14- Curvas de ensaios de polarização linear de potenciais baseadas nos trabalhos publicados para a proteção catódica do aço inoxidável a partir da utilização de materiais baseados em TiO_2 e luz.



Fonte: autoria própria.

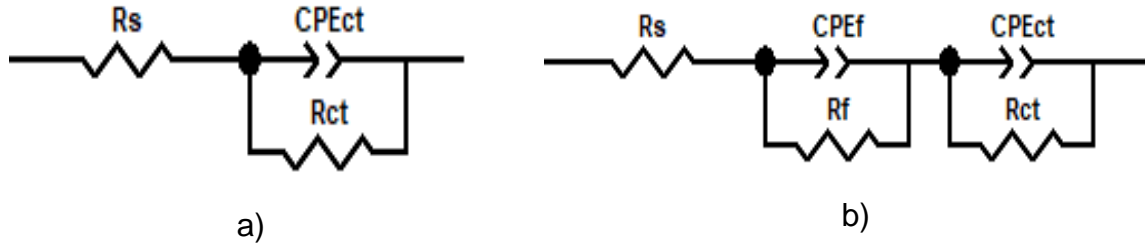
Por fim, alguns trabalhos confirmam a proteção catódica através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Para tanto, a grande maioria dos trabalhos utilizam dois tipos de circuitos equivalentes (ZHANG et al., 2017; WANG et al., 2019) para o ajuste dos dados experimentais, e estes circuitos estão representados na Figura 15.

Pode ser observado que o circuito equivalente para a condição sem os $NTiO_2$ acoplados é mais simples. O circuito equivalente para a condição de acoplamento apresenta dois elementos a mais: resistência do filme de TiO_2 (R_f); elemento de fase constante (CPE_f) associado à capacitância da dupla-camada elétrica formada entre o TiO_2 e o substrato de Ti.

A comprovação da eficiência da proteção catódica pode ser conferida a partir dos valores de (R_{ct}) das distintas condições experimentais empregadas. Menores valores de R_{ct} indicam uma maior velocidade das reações na superfície protegida

catodicamente. A Figura 15 ilustra os possíveis circuitos equivalentes normalmente encontrados na literatura para o ajuste dos dados experimentais.

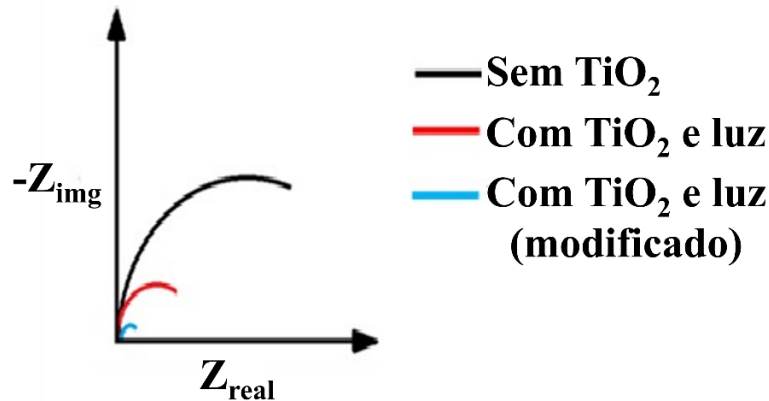
Figura 15- Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados experimentais nas distintas condições experimentais empregadas: a) sem TiO_2 ; b) com TiO_2 e luz.



Fonte: autoria própria.

Estes menores valores de R_{ct} podem ser evidenciados em alguns trabalhos para a proteção catódica com acoplamento aos NTiO_2 e luz. Em um destes trabalhos, os nanotubos foram modificados com BiVO_4 . (WANG et al., 2019). Os ensaios de corrosão foram conduzidos com o eletrólito NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de R_{ct} encontrados a partir dos circuitos equivalentes propostos foram os seguintes: $754,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para o aço inoxidável sem acoplamento; $151,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para a condição com acoplamento e com luz; $15,8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para a condição com acoplamento aos nanotubos dopados com BiVO_4 . Desta forma, pode ser observado que os menores valores de R_{ct} foram encontrados para as condições com acoplamento. A Figura 16 ilustra como seria o Diagrama de Nyquist encontrado para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) nas distintas condições experimentais empregadas. Pode-se observar que o tamanho dos semicírculos é dependente do tipo de material/eletrólito empregado na proteção.

Figura 16- Diagramas de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) baseados nos trabalhos publicados para a proteção catódica do aço inoxidável a partir da utilização de materiais baseados em TiO_2 e luz.



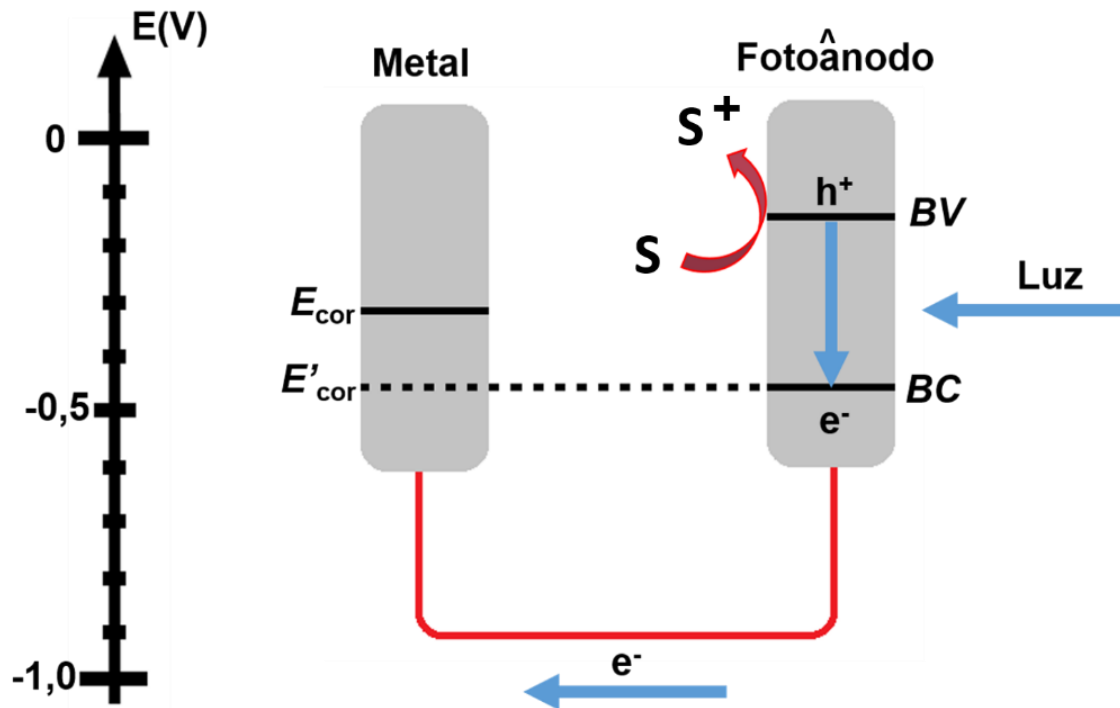
Fonte: autoria própria.

A Figura 17 ilustra de forma simplificada alguns processos que podem ocorrer durante a proteção catódica do aço inoxidável acoplado aos NTiO_2 , os quais podem também ser chamados de fotoânodos. Basicamente, o início deste processo se dá pela irradiação do NTiO_2 . Esta irradiação deve ter energia suficiente para a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) até a banda de condução (BC) do TiO_2 . A excitação gera cargas positivas (h^+) na banda de valência do TiO_2 , e estas comumente são denominadas de *holes* (lacunas em português) (WANG et al., 2020).

Para que a transferência destes elétrons para a superfície metálica que se deseja proteger catodicamente ocorra de forma eficiente, deve ocorrer uma estabilização destas lacunas formadas na estrutura do TiO_2 . Esta estabilização faz-se necessária devido à possível recombinação dos elétrons excitados com as lacunas (h^+) formadas (WANG et al., 2020). Para tanto, são utilizadas espécies (S) que podem ser oxidadas por estas lacunas (h^+), e desta forma, tornar os elétrons excitados mais disponíveis para serem transferidos a um outro eletrodo.

Quando estes elétrons são transferidos até a superfície metálica que deseja-se proteger, há um deslocamento do potencial de corrosão do metal (E_{cor}) para o mesmo nível de potencial da banda de condução do fotoânodo excitado. Desta forma, a superfície metálica adquire um potencial de corrosão mais negativo (E_{tot}), e torna-se protegida catodicamente (WANG et al., 2020). Este efeito de proteção catódica está ilustrado na Figura 17.

Figura 17- Esquema simplificado de proteção catódica baseada na excitação e transferência dos elétrons do fotoânodo até o metal que se deseja proteger.



Fonte: autoria própria.

Como consequência do carregamento da superfície metálica com os elétrons excitados, há um aumento da densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) aparente nas curvas de polarização linear de potenciais. Este aumento está associado ao aumento da velocidade das reações na superfície protegida por conta dos elétrons provenientes do fotoânodo, e não por um aumento da taxa de oxidação da superfície protegida (WANG et al., 2020).

Conforme mencionado anteriormente, os trabalhos realizados para a proteção catódica a partir dos NTiO_2 visaram a proteção da liga de aço inoxidável. Desta forma, este tipo de proteção poderia se estender a outros tipos de metais e ligas que estão muito presentes dos diversos setores da economia.

Assim decidiu-se realizar os ensaios de proteção catódica da liga de alumínio 5050, e observar se seria possível obter resultados que demonstrassem a eficiência da proteção das ligas de alumínio a partir da utilização dos NTiO_2 , sem nenhum tipo de modificação dos mesmos, neste primeiro momento. Por fim, vale destacar que até a finalização da escrita deste documento não foram encontrados trabalhos relatados sobre a proteção catódica de ligas de alumínio pelo método citado, e desta forma, os resultados foram discutidos de forma indireta, ou seja, levando-se em conta as

discussões indicadas em trabalhos publicados para a proteção catódica do aço inoxidável.

2 OBJETIVOS

O projeto de doutorado teve por finalidade investigar a proteção catódica da liga de alumínio 5050 de alumínio a partir da utilização de nanotubos de TiO_2 e luz.

Especificamente propôs-se:

- Sintetizar os nanotubos de TiO_2 sobre substrato de Ti (titânio) via anodização eletroquímica e tratá-los termicamente
- Caracterizar a estrutura, morfologia e desempenho fotoquímico e eletroquímico dos nanotubos de TiO_2 antes dos ensaios de proteção catódica.
- Realizar ensaios eletroquímicos da liga de alumínio 5050 com e sem a proteção catódica promovida pelos nanotubos de TiO_2 e luz.
- Analisar a morfologia das superfícies metálicas da liga de alumínio 5050 com e sem a proteção catódica.
- Analisar a solução aquosa com diferentes álcoois após ensaios de densidade de fotocorrente.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção serão discutidas as etapas de execução experimental que foram realizadas neste trabalho. No início será discutida a obtenção e caracterização do material fotossensível (NTiO₂), o qual foi utilizado na proteção catódica da liga de alumínio 5050. Depois serão descritos os ensaios que elucidaram a eficiência da proteção catódica da liga de alumínio. Por fim, serão ilustradas as caracterizações de algumas soluções que foram utilizadas nos ensaios de densidade de fotocorrente.

3.1 Obtenção dos nanotubos de TiO₂ e obtenção da fase anatase

Em um primeiro momento, decidiu-se utilizar os NTiO₂ como o material fotossensível que seria aplicado na proteção catódica da liga de alumínio 5050. Basicamente, o preparo destes nanotubos está dividido em três etapas, as quais serão descritas a seguir (BESSEGATO et al., 2014, BEZERRA, 2021).

Os NTiO₂ foram crescidos anodicamente sobre o substrato de Ti (titânio grau 2, Realum, 99,7%). Para tanto foram realizadas algumas etapas de pré-condicionamento da superfície das amostras de Ti antes do início da anodização. Foram preparadas três amostras de Ti (10 mm X 30 mm x 1 mm) para cada ciclo de anodização. A seguir estas etapas serão mais bem descritas.

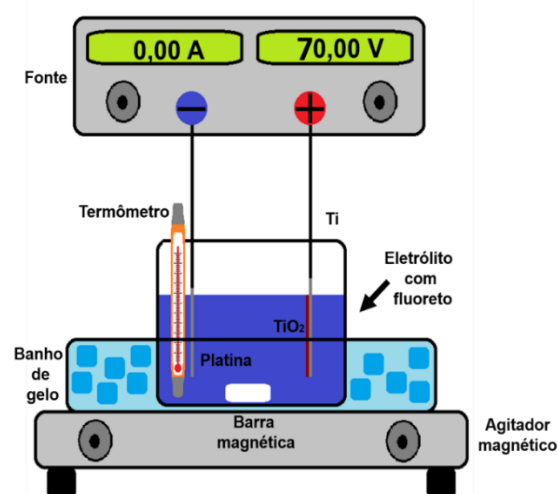
As amostras de Ti foram polidas com lixas de granulação 320 para a uniformização das superfícies. Após este processo, as mesmas foram colocadas em um frasco de vidro com água ultrapura e submetidas a um banho de ultrassom por 5 min. Então, as amostras foram retiradas do frasco e secas ao ar do (20 °C). As amostras secas foram então colocadas por 2 min em um tubo do tipo Falcon, o qual estava preenchido com a seguinte composição: 10% v/v de HF (Riedel de Haen, 40%), 5% v/v de ácido nítrico (HNO₃, Sigma-Aldrich, 65%) e o restante do volume com água ultrapura.

Após estes 2 min, as amostras foram limpas com água ultrapura que, por sua vez, foram recolhidas em um béquer com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol L⁻¹ (Honeywell, 99,9%). Depois desta lavagem, as amostras de Ti foram colocadas em um tubo do tipo Falcon e passaram por três ciclos de limpeza. Em todos os ciclos, as amostras foram imersas em uma dada solução por 5 min e submetidas a um banho de ultrassom. No primeiro ciclo as amostras de Ti foram

limpas com acetona ((CH_3COCH_3) Neon, 100%). Após a retirada da acetona, as amostras de Ti foram imersas em água ultrapura. Por fim, o último ciclo consistiu na substituição da água ultrapura pelo isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, Êxodo Científica, 99,5%). Ao final destes ciclos de limpeza, as amostras de Ti foram secadas com gás N_2 .

Depois do pré-condicionamento das amostras de Ti, foi necessário o preparo do sistema eletroquímico para o processo de anodização das mesmas. Este sistema eletroquímico foi composto por: uma fonte elétrica (marca JBM instrumentos LTDA MP1501OD), um béquer de plástico para acomodar o eletrólito; um contra-eletródo de platina com $4,0 \text{ cm}^2$ de área; três eletrodos de trabalho (amostras de Ti); dois cabos elétricos para as conexões entre a fonte e os eletrodos; um termômetro; uma barra magnética para homogeneizar o eletrólito; um recipiente de vidro com um banho de gelo; um agitador magnético. Toda esta configuração está ilustrada de forma simplificada na Figura 18.

Figura 18- Esquema simplificado de um sistema para o crescimento anódico dos nanotubos de TiO_2 sobre o substrato de Ti.



Fonte: autoria própria.

Antes do início da anodização, os eletrodos (platina e titânio) foram conectados à fonte elétrica e dispostos de forma paralela dentro do béquer de plástico que continha o eletrólito. A platina (contra-eletródo) foi conectada ao polo negativo da fonte, e as três amostras de titânio (eletrodo de trabalho) foram conectadas ao polo positivo. Estes procedimentos de crescimento anódico e tratamento térmico dos NTiO_2 foram baseados em trabalhos já publicados (BESSEGATO et al., 2014, BEZERRA, 2021; BEZERRA, 2022).

O eletrólito foi mantido sob agitação e temperatura constantes (20 °C) desde o início da homogeneização do eletrólito por aproximadamente 20 min. A composição do eletrólito usado na anodização consistiu de: 4,94% m/m de água ultrapura; 0,33% m/m de fluoreto de amônio (NH₄F, Sigma-Aldrich, 99,99%); 1,00% m/m de ácido láctico (CH₃CHOHCOOH, J. T. Baker, 85%); 93,73% m/m de etilenoglicol (CH₂OHCH₂OH, Synth, 99,0%).

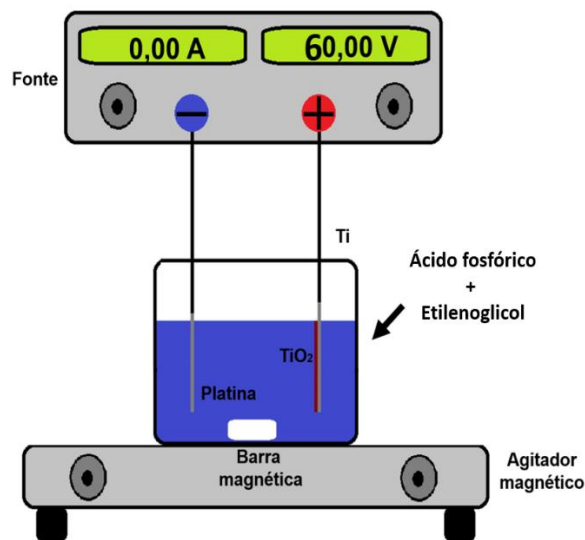
Com a fonte elétrica desligada, o termômetro e os eletrodos foram colocados dentro do béquer que continha o eletrólito. Antes da fonte ser ligada, o botão referente ao potencial foi “zerado”, ou seja, quando a fonte fosse ligada, seria aplicado uma diferença de “0 V” entre os eletrodos. Após a fonte elétrica ser ligada ocorreu um incremento de potencial até o potencial final de anodização (70 V). O incremento consistiu no aumento do potencial em 2 V a cada 30 s de anodização.

A anodização foi conduzida por 2 h a partir do momento que o potencial atingisse 70 V. O banho de gelo auxiliou na manutenção da temperatura, já que o processo de anodização poderia elevar a temperatura do eletrólito. A temperatura do eletrólito foi constantemente acompanhada durante toda a anodização, e quando chegava próxima de 22 °C, o banho de gelo foi reabastecido com mais água gelada para que a temperatura fosse diminuída até 20 °C. Ao fim das 2 h de anodização, o potencial da fonte foi “zerado”, e então a fonte foi desligada. A próxima etapa foi realizada para melhorar a adesão (YU et al., 2014) dos NTiO₂ sobre o substrato de Ti.

Em um outro béquer de plástico foi adicionado um novo eletrólito com a seguinte composição: 5% m/m de ácido fosfórico (H₃PO₄, Synth, 85,0% de pureza) e 95% m/m de etilenoglicol (Synth, 99,0%). Neste novo béquer também foram colocados uma barra magnética e os mesmos eletrodos utilizados na etapa anterior. Entretanto, os eletrodos foram limpos com água ultrapura e secados antes de serem colocados dentro deste novo béquer. A configuração desta anodização é a mesma da anterior, ou seja, os eletrodos continuaram conectados aos mesmos polos da fonte elétrica, e o béquer sobre um agitador magnético. O contra-eletródo (platina) foi mantido conectado ao polo negativo, bem como os eletrodos de trabalho (chapas de titânio) ao polo positivo. Por outro lado, não foi necessária a utilização de um banho de gelo para a manutenção da temperatura próxima de 20 °C. Esta configuração está ilustrada na Figura 19. Este processo de anodização para a adesão da base dos NTiO₂ não gera um aquecimento significativo do eletrólito.

Assim como na etapa de anodização anterior, os eletrodos foram inseridos paralelamente dentro do eletrólito com a fonte desligada e zerada. O potencial final de anodização desta etapa foi de 60 V, e o incremento de potencial realizado foi 10 V a cada 30 s. O potencial aplicado de 60 V foi mantido por 5 min. A fonte elétrica foi zerada e desligada ao final desta etapa. Assim, os eletrodos de Ti recobertos com os NTiO_2 crescidos foram desconectados da fonte elétrica. Por fim, estes eletrodos foram lavados com água ultrapura e posteriormente secados com gás N_2 . Os NTiO_2 foram armazenados em um dessecador por no mínimo 24 h após a secagem.

Figura 19- Esquema simplificado de um sistema utilizado para a melhora da adesão dos nanotubos de TiO_2 ao substrato de Ti.



Fonte: autoria própria.

Após a secagem em dessecador, as amostras foram tratadas termicamente. O tratamento térmico foi realizado para a formação da fase anatase, já que a anodização leva à formação de nanotubos amorfos. Em seguida, as amostras foram colocadas dentro de um tubo do tipo Falcon que continha água ultrapura. Este tubo foi levado para um banho de ultrassom por 5 min. Após este tempo, as amostras foram secas com gás N_2 , e então colocadas sobre barquetes de sílica.

Os barquetes de sílica foram colocados dentro de um tubo de quartzo, o qual foi colocado dentro de um forno tubular de aquecimento. Não foi necessária a utilização de qualquer gás específico durante o aquecimento, bem como não foi preciso o uso de vácuo. O aquecimento neste forno foi feito em duas etapas. A primeira etapa consistiu em um incremento de temperatura de 2 °C por min até

400 °C. Na segunda etapa a temperatura de 400 °C foi mantida constante por 2 h. Após estas 2 h, o forno foi esfriado naturalmente até a temperatura ambiente (25 °C). Assim, o tubo de quartzo foi retirado do forno para a remoção das amostras tratadas termicamente.

Desta forma, os barquetes de sílica foram retirados de dentro do tubo, e em seguida as amostras foram limpas com água ultrapura, secadas com gás N₂, e enfim guardadas no dessecador. A partir disso, as amostras de Ti recobertas com os NTiO₂ poderiam ser caracterizadas e utilizadas nos ensaios de proteção catódica.

3.2 Caracterizações estrutural, morfológica e óptica dos nanotubos de TiO₂

As amostras dos NTiO₂ tratadas termicamente foram caracterizadas quanto às suas estruturas, morfologias e propriedades ópticas. Antes destas análises, as amostras foram colocadas dentro de um tubo Falcon com água ultrapura e submetidas a um banho de ultrassom por 5 min. Após esta etapa, as amostras foram secadas com gás nitrogênio (N₂), e então conduzidas até às suas caracterizações. Estas caracterizações serão descritas nas seções a seguir.

3.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

As amostras dos NTiO₂ que foram tratadas termicamente foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) para que fosse comprovada a formação da fase desejável do TiO₂. Esta análise foi conduzida em um difratômetro RIGAKU, modelo ULTIMA IV. Os raios X foram gerados por filamento de cobre (K α = 1,54 Å). A velocidade de varredura empregada foi de 1° min⁻¹ com passo de 0,030° na faixa de 10° a 80°.

3.2.2 Reflectância difusa no UV-vis

As análises de reflectância difusa no UV-vis foram conduzidas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2600. O espectro de reflectância difusa foi obtido dentro da faixa de 200 a 800 nm. Nesta análise foi utilizado o sulfato de bário (BaSO₄) como padrão de referência.

O valor da energia de *band gap* dos NTiO₂ tratados termicamente foi obtido a partir do tratamento do resultado de reflectância difusa. Este tratamento foi possível a partir da utilização do método de Tauc (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018). Este método utiliza a equação (4) para o tratamento do resultado:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (4)$$

Nesta equação (4) os termos têm os seguintes significados:

- α : coeficiente de absorção;
- h : constante de Plank;
- ν : frequência do fóton;
- E_g : energia de *band gap*;
- A : constante;
- n : fator que indica a natureza das transições eletrônicas no semicondutor;

O valor de “ n ” pode variar de acordo com a natureza do semicondutor, e este valor pode ser igual a 0,5, caso o semicondutor seja considerado de transição direta, enquanto que o semicondutor de transição indireta assume valor de “ n ” igual a 2. O TiO₂ é considerado um semicondutor de transição direta, e desta forma o valor de “ n ” utilizado foi igual a 2 (DAUDE, N.; GOUT, C.; JOUANIN, 1977).

O cálculo da energia de *band gap* pelo método de Tauc pode ser realizado através da transformação do espectro de reflectância difusa em um espectro de absorção. Esta transformação é feita através da equação de Kubelka-Munk modificada (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018) (equação (5)):

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)}{2R_\infty} \quad (5)$$

Nesta equação (5) os termos têm os seguintes significados:

- K: Coeficiente de absorção;
- R_{∞} : Reflectância difusa de uma amostra infinitamente espessa;
- S: Coeficiente de espalhamento;

A substituição do coeficiente de absorção (α) na equação (4) por $F(R_{\infty})$ resulta na seguinte equação (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018):

$$(F(R_{\infty}) hv)^{1/n} = A (hv - E_g) \quad (6)$$

A construção do gráfico da equação (6) indica que a energia de *band gap* pode ser estimada através da extrapolação de uma região linear deste gráfico. O valor de E_g pode ser estimado da extrapolação da região linear mencionada quando o valor de $(F(R_{\infty}) hv)^{1/2}$ for igual a zero.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos em temperatura ambiente ($T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) em um espectrômetro micro-Raman LabRam HR Evolution (Horiba Jobin-Yvon). A fonte de excitação das amostras foi um laser de estado sólido, com comprimento de onda de 633 nm, e com 20 mW de potência total. Foi utilizada uma grade de difração 1800 ranhuras/mm (gr/mm), e um detector EMCCD (Synapse EM). A intensidade do laser foi reduzida para ~1 mW (~5% da potência total do laser) para prevenir a fotodegradação da amostra. Foi utilizada uma fonte objetiva Olympus, Mplan N com 100 X de aumento para focalizar o laser na amostra. Os espectros foram coletados com um tempo de aquisição de 8 s, e 8 espectros foram acumulados. A normalização da intensidade dos espectros e a determinação da largura à meia altura (fwhm) foram realizadas utilizando-se o software Spectragryph v1.2.14.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

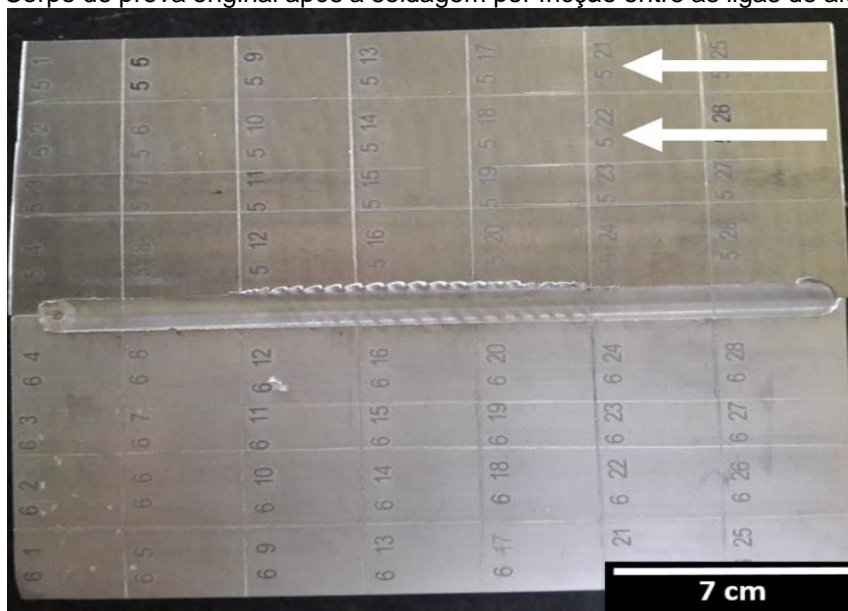
A análise morfológica dos NTiO_2 e das superfícies da liga de alumínio 5050 antes e após os ensaios de polarização linear de potenciais foi realizada em um equipamento da marca ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG).

3.3 Preparo das amostras da liga de alumínio

As amostras da liga de alumínio foram cedidas pela Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) para a confecção de uma soldagem por fricção e mistura (*Friction Stirring Welding*). Esta soldagem foi realizada entre as ligas de alumínio 5050 e 6061. A ideia inicial do projeto seria relacionada à avaliação da região soldada quanto à resistência à corrosão da mesma frente as regiões das duas ligas de alumínio não afetadas pela soldagem. Entretanto, decidiu-se alterar a ideia inicial por conta de limitações no período da pandemia do Covid-19. Assim, o projeto foi redirecionado para que fosse proposta a proteção catódica apenas da liga de alumínio 5050 não afetada pela soldagem (região indicada pelas setas brancas).

A Figura 20 ilustra o corpo de prova original que foi soldado e em seguida seccionado para as caracterizações necessárias. As amostras da liga de alumínio 5050 obtidas das regiões indicadas pelas setas brancas tinham aproximadamente as seguintes dimensões: 35 mm x 25 mm x 4 mm. Neste trabalho apenas a liga 5050 foi caracterizada e posteriormente submetida aos ensaios de proteção catódica.

Figura 20- Corpo de prova original após a soldagem por fricção entre as ligas de alumínio 5050 e 6061.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 3 ilustra a composição química da liga de alumínio 5050 cedida pela CBA. Segundo a CBA, esta liga foi laminada e é classificada como uma liga fundida.

Tabela 3- Composição química da liga de alumínio 5050.

Elemento	Al	Mg	Fe	Cu	Si	Ti	Mn	Outros
(% m)	97,85	1,16	0,39	0,36	0,13	0,04	0,03	Balanço

Fonte: autoria própria.

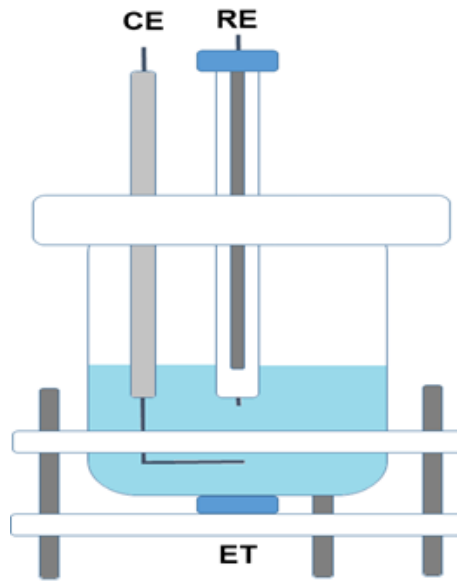
Antes das caracterizações eletroquímicas, as amostras da liga de alumínio 5050 foram polidas com lixas d'água com as seguintes granulações: 320, 400 e 600. Ao final desta etapa, as ligas foram colocadas dentro de um béquer com água ultrapura e limpas em banho de ultrassom por 5 min. Ao final destes 5 min, as amostras foram limpas com isopropanol e secadas ao ar antes dos ensaios eletroquímicos. Estes procedimentos de polimento e limpeza foram sempre realizados quando foi necessária a obtenção de uma “nova” superfície após qualquer ensaio eletroquímico. Entretanto, polimentos foram realizados apenas com a lixa d'água de granulação 600 quando os ensaios eletroquímicos não promoveram ataques muito drásticos na superfície da liga de alumínio 5050.

3.4 Caracterizações fotoquímicas e eletroquímicas

Os ensaios fotoquímicos e eletroquímicos foram conduzidos a partir da utilização do potenciostato da marca Autolab (Metrohm), modelo PGSTAT302 e do programa Nova 2.1 instalado em um computador acoplado ao potenciostato. A caracterização fotoquímica consistiu no ensaio de obtenção da i_{tot} e E_{ca} dos NTiO_2 ao longo do tempo. Por outro lado, a caracterização eletroquímica consistiu na realização dos ensaios de E_{ca} , Mott-Schottky para os NTiO_2 , polarização linear de potenciais, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Em um primeiro momento, os ensaios de corrosão para a liga de alumínio 5050 foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos (Figura 21). Os eletrodos utilizados foram: eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl (KCl saturado); contra-eletrodo (CE) de platina (área $1,0 \text{ cm}^2$) e o eletrodo de trabalho (ET) com $1,0 \text{ cm}^2$ de área geométrica exposta (liga de alumínio 5050). O eletrólito aquoso utilizado nestes ensaios de corrosão foi uma solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Êxodo Científica, 99%).

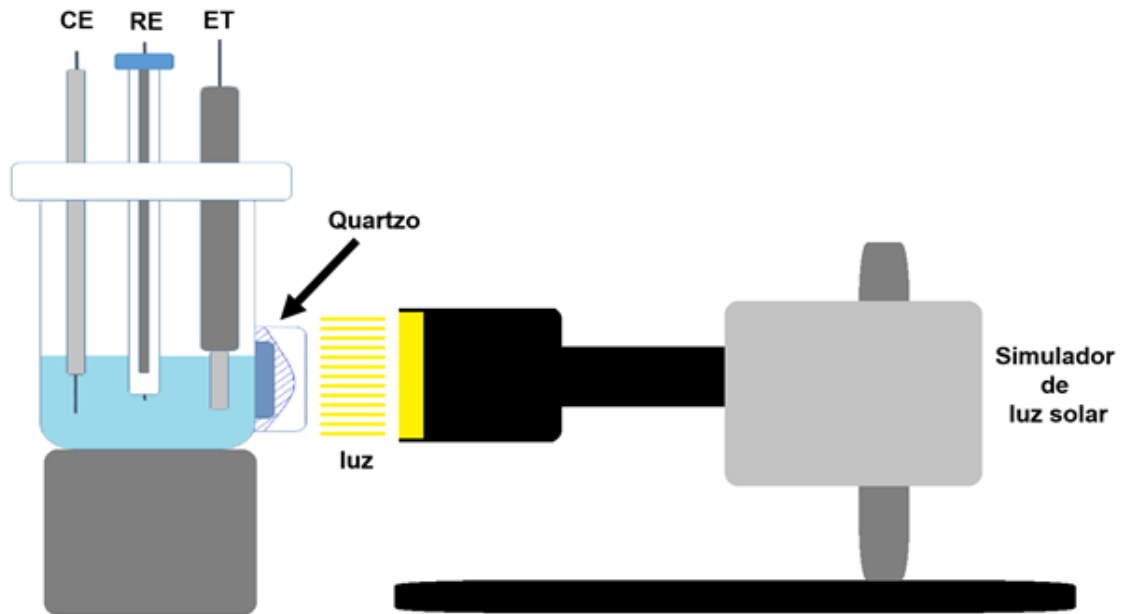
Figura 21 - Célula eletroquímica para ensaios de corrosão com três eletrodos para os ensaios de corrosão.



Fonte: autoria própria.

Os ensaios para a caracterização dos NTiO₂ foram conduzidos em uma célula (fotoquímica) com três eletrodos, entretanto com uma configuração um pouco diferente da célula anterior. Os eletrodos CE e ER utilizados foram os mesmos na célula anterior e o ET utilizado foi o substrato de Ti recoberto com NTiO₂ tratados termicamente. Nesta célula há uma janela de quartzo, conforme ilustrado na Figura 22. Esta configuração foi utilizada para os seguintes ensaios: i_{tot} , E_{ca} dos NTiO₂. Foram conduzidos ensaios de Mott-Schottky com essa mesma célula, mas sem a irradiação do simulador solar.

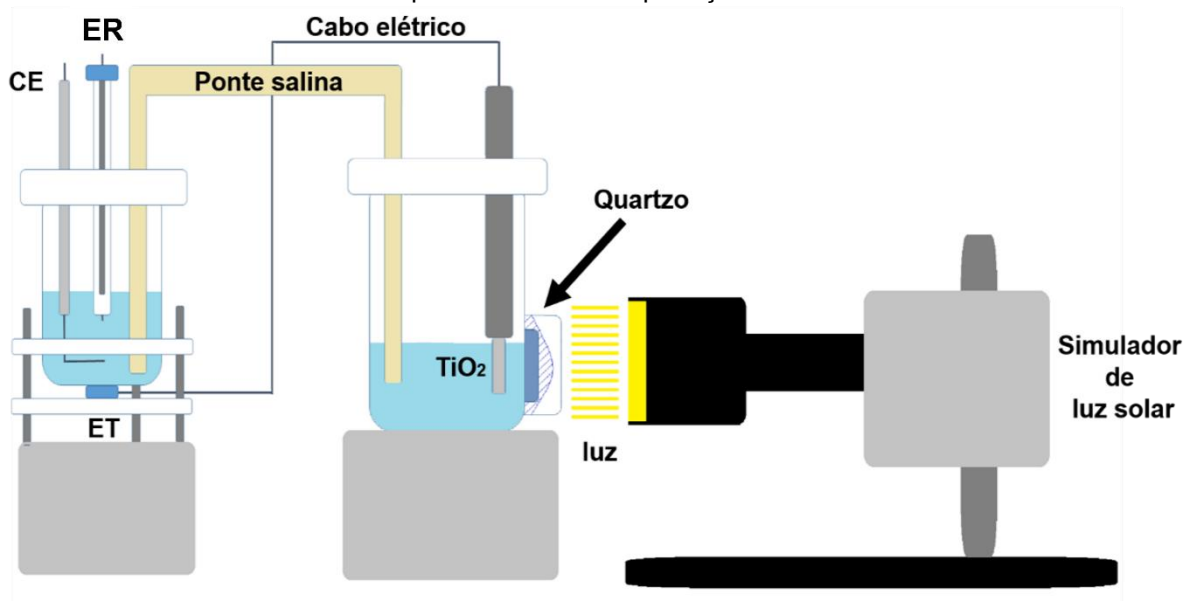
Figura 22.-Célula fotoquímica de três eletrodos com uma janela de quartzo embutido na presença de um simulador de luz solar.



Fonte: autoria própria.

Por fim, com a finalidade de se promover a proteção catódica da liga de alumínio 5050 da célula eletroquímica (Figura 21) a partir dos elétrons provenientes dos NTiO_2 da célula fotoquímica (Figura 22), foi necessário o acoplamento de duas células. Este acoplamento pode ser conferido na Figura 23, e o mesmo foi realizado através da utilização de uma ponte salina de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Êxodo Científica, 99%) em ágar (Sigma-Aldrich), a qual conectava os eletrólitos das duas células. Além disso, um cabo elétrico foi conectado entre os eletrodos de trabalho das duas células, para que os elétrons provenientes do material fotossensível (NTiO_2) fossem transferidos à liga de alumínio. Neste acoplamento, os eletrodos de referência e contra-eletrólito foram retirados da célula fotoquímica, e mantidos apenas na célula eletroquímica.

Figura 23- Esquema simplificado do acoplamento das células fotoquímica e eletroquímica na presença do simulador de luz solar para os ensaios de proteção catódica.



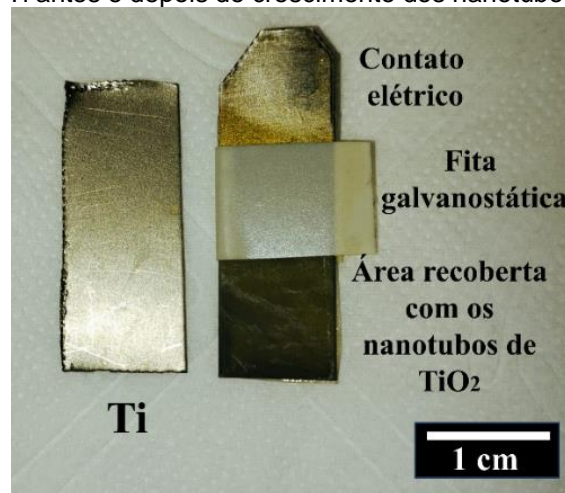
Fonte: autoria própria.

Os ensaios fotoquímicos e eletroquímicos serão descritos com mais detalhes nos itens a seguir.

3.4.1 Ensaios de densidade de fotocorrente dos nanotubos de TiO_2

Os ensaios de i_{tot} foram conduzidos com os NTiO_2 que foram tratados termicamente. A Figura 24 ilustra duas amostras de Ti, sendo que a amostra da esquerda é do Ti puro sem a anodização. A amostra da direita é do Ti parcialmente recoberto com os NTiO_2 . Nesta segunda amostra foi colocada uma fita galvanostática (3M™ 470) para o isolamento de uma área de $1,0 \text{ cm}^2$. Esta área foi a considerada para os cálculos da área superficial dos NTiO_2 e da i_{tot} . O contato elétrico da amostra ficou acima da fita galvanostática.

Figura 24.-Amostras de Ti antes e depois do crescimento dos nanotubos de TiO₂ e tratamento térmico.



Fonte: autoria própria.

Neste ensaio foi possível observar qual foi o efeito da luz na geração da corrente elétrica proveniente dos elétrons que foram excitados desde a banda de valência (BV) até a banda de condução (BC) dos NTiO₂.

Inicialmente foram realizados ensaios da i_{tot} a partir da aplicação de distintas irradiâncias. Foram aplicadas cinco irradiâncias distintas, sendo que a menor foi de 100 mW cm⁻² e a maior foi de 500 mW cm⁻². As demais irradiâncias estavam compreendidas neste intervalo (200, 300 e 400 mW cm⁻²). O eletrólito utilizado nestes ensaios foi uma solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Os ensaios foram realizados na célula fotoquímica de três eletrodos (Figura 22).

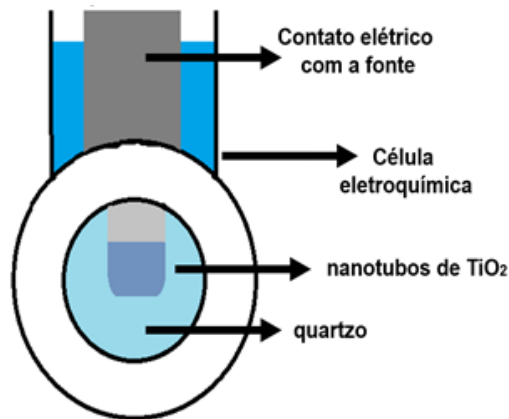
O volume de solução na célula fotoquímica foi de 60,0 mL. Este volume foi o mesmo utilizado quando foi realizada a etapa de proteção catódica que será explicada posteriormente. Conforme ilustrado anteriormente, a célula fotoquímica foi posicionada em frente ao simulador solar da marca ScienceTech. Este simulador é equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W.

Os ensaios de i_{tot} foram conduzidos em duas etapas, sendo que a primeira consistiu no acompanhamento do E_{ca} . Esta etapa foi realizada por 30 min e a ao final desta etapa e com o potencial estabilizado, o ensaio da i_{tot} foi iniciado. A segunda etapa consistiu no acompanhamento da i_{tot} em função do tempo (cronoamperometria). A i_{tot} foi registrada na ausência e presença da luz proveniente da lâmpada do simulador solar. No início desta etapa a lâmpada não foi acionada durante os primeiros 100 s. A partir deste tempo, a lâmpada foi acionada pelos próximos 100 s. Ao final destes 100 s, a luz foi então bloqueada pelos próximos 100 s. Este ciclo de

acionamento e bloqueamento da lâmpada foi repetido mais 9 vezes até o encerramento deste ensaio de i_{tot} .

A Figura 25 ilustra uma vista lateral simplificada da célula fotoquímica, na qual pode-se observar como o eletrodo de trabalho (NTiO₂) ficou disposto atrás da janela de quartzo (embutido na célula).

Figura 25- Vista lateral da célula fotoquímica com a janela de quartzo embutida, solução e nanotubos de TiO₂.



Fonte: autoria própria.

Vale destacar que a janela de quartzo foi posicionada de forma paralela ao compartimento que continha a lâmpada emissora da luz (Xenônio 100 W) do simulador solar. A distância entre a janela de quartzo e a lâmpada do simulador solar foi ajustada para que a irradiância fosse ajustada de 100 a 500 mW cm⁻². Estes valores foram calibrados com um radiômetro da marca Power Meter Newport (modelo 843-R).

Em um segundo momento foram realizados ensaios de i_{tot} dos NTiO₂ a partir da aplicação de 500 mW cm⁻² em distintas soluções. Estes ensaios também foram conduzidos em duas etapas. Estas etapas foram as mesmas dos ensaios conduzidos em distintas irradiâncias. As soluções utilizadas nestes novos ensaios estão ilustradas na Tabela 4. A adição dos álcoois em cada uma das soluções teve por finalidade verificar o que ocorreria com as densidades de fotocorrente, e se ocorreria a fotoxidação dos álcoois.

Tabela 4- Composição e concentração das soluções utilizadas nos ensaios de densidade de fotocorrente.

Solução / concentração	Marca do reagente / pureza
NaOH 1,0 mol L ⁻¹	Honeywell / 99,9%
NaOH 1,0 mol L ⁻¹ + metanol 1,0 mol L ⁻¹	Êxodo Científica / 99,8%
NaOH 1,0 mol L ⁻¹ + etanol 1,0 mol L ⁻¹	Panreac AppliChem, UV, IR, HPLC / 100%
NaOH 1,0 mol L ⁻¹ + 1-propanol 1,0 mol L ⁻¹	Êxodo Científica / 99,5%
NaOH 1,0 mol L ⁻¹ + isopropanol 1,0 mol L ⁻¹	Êxodo Científica / 99,5%
NaOH 1,0 mol L ⁻¹ + glicerol 1,0 mol L ⁻¹	Sigma Aldrich / 99%

Fonte: autoria própria.

Para a aplicação da proteção catódica foram escolhidos os melhores desempenhos de i_{tot} . Assim, os ensaios de proteção catódica consistiram na utilização da irradiância que proporcionou a maior i_{tot} em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Quanto à solução, decidiu-se optar por aquele álcool que proporcionasse a maior i_{tot} quando fosse adicionado à solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹.

3.4.2 Ensaios de potencial de circuito aberto dos nanotubos de TiO₂

Estes ensaios foram realizados com a mesma configuração utilizada para os ensaios de i_{tot} descritos anteriormente. Os ensaios foram conduzidos em distintas condições experimentais, sendo que a primeira consistiu em acompanhar o E_{ca} dos NTiO₂ em solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹ a partir da aplicação de distintas irradiâncias (100 a 500 mW cm⁻²). A segunda condição baseou-se no acompanhamento do E_{ca} em distintas soluções e na mesma irradiância (500 mW cm⁻²). Os eletrólitos utilizados foram as soluções aquosas de NaOH 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹. Basicamente todos os ensaios consistiram no acompanhamento do E_{ca} por 30 min, sendo que os primeiros 15 min o ensaio foi conduzido sem a irradiação. Os 15 min finais foram conduzidos a partir do acionamento do simulador solar para a irradiação dos NTiO₂.

3.4.3 Ensaios de Mott-Schottky dos nanotubos de TiO₂

Os ensaios de Mott-Schottky foram realizados para a determinação do potencial de banda plana (E_{BP}) e da densidade de portadores de carga (N_{D}) em distintas soluções. Antes de cada ensaio foi borbulhado gás argônio (Ar) durante

5 min. Os ensaios foram conduzidos nas mesmas configurações da célula fotoquímica dos ensaios de i_{tot} descritos anteriormente. Estes ensaios foram realizados com duas soluções distintas: soluções aquosas de NaOH 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais álcool 1,0 mol L⁻¹ (álcool com maior i_{tot}).

Os ensaios consistiam em realizar uma perturbação senoidal de 10 mV rms em distintos potenciais do eletrodo vs. eletrodo de referência (-0,8 V a 1,2 V vs. Ag/AgCl (KCl saturado)). A perturbação senoidal foi aplicada em cada um destes potenciais., sendo que a frequência utilizada foi de 1 Hz (BEZERRA, 2022). Para ficar mais claro, a perturbação de 1 Hz foi aplicada no primeiro potencial (-0,8 V vs. Ag/AgCl (KCl saturado)). Ao final desta perturbação, um novo potencial foi aplicado (-0,7 V vs. Ag/AgCl (KCl saturado)) e então uma nova perturbação foi realizada. Desta forma, foi realizado um incremento positivo de 0,1 V, e então realizada a sua respectiva perturbação até o potencial de 1,2 V vs. Ag/AgCl (KCl saturado).

3.4.4 Ensaios de potencial de circuito aberto da liga de alumínio 5050

Inicialmente a liga de alumínio foi polida com lixas d'água com distintas granulações (320, 400 e 600). Após o polimento, a liga de alumínio 5050 foi limpa com água ultrapura e isopropanol (Êxodo Científica, 99,5%). O ensaio de E_{ca} da liga de alumínio 5050 foi conduzido em três condições experimentais distintas. Inicialmente, o E_{ca} da liga de alumínio foi acompanhado ao longo do tempo (12 h) na célula eletroquímica da Figura 22. O ensaio foi conduzido sem o acoplamento à célula fotoquímica com os NTiO₂. O eletrólito aquoso utilizado foi NaCl 0,1 mol L⁻¹ (Êxodo Científica, 99%) e seu volume na célula foi de aproximadamente 40 mL. Este volume foi o mesmo utilizado em todos ensaios eletroquímicos posteriores. Após esta etapa, a liga de alumínio foi retirada da célula eletroquímica para uma nova limpeza. Assim, a liga foi novamente polida apenas com a lixa d'água de granulação 600, limpa com água ultrapura e isopropanol.

Para verificar o efeito da proteção catódica promovida pelos NTiO₂ irradiados, foi necessário realizar o acoplamento das células da Figura 21 e da Figura 22. O acoplamento foi feito pela inserção de uma ponte salina e de um cabo elétrico para a união das células. A ponte salina consistia em um tubo de vidro em formato de "U". O tubo de vidro foi preenchido com KCl 1,0 mol L⁻¹ (Êxodo Científica, 99%) e ágar (Sigma

Aldrich), o qual conectava os dois eletrólitos. Os eletrólitos neste caso foram: solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ (célula eletroquímica); soluções aquosas de NaOH 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais álcool 1,0 mol L⁻¹ (célula fotoquímica). O álcool utilizado foi aquele que apresentou o maior valor de i_{tot} nos ensaios anteriores. O acoplamento foi finalizado pela utilização de um cabo elétrico para a conexão do substrato de Ti (recoberto com NTiO₂) à liga de alumínio 5050. O cabo elétrico serviu para a condução dos elétrons excitados nos NTiO₂ até a liga de alumínio.

Com as células acopladas, o ensaio foi conduzido também por 12 h, mas com algumas modificações. Em um primeiro momento, o teste foi conduzido sem o acionamento da luz do simulador solar, e esta condição foi mantida por 1,5 h. Este tempo foi o suficiente para a estabilização do E_{ca} nesta condição de acoplamento sem luz.

A partir deste tempo a luz foi acionada e mantida acesa por 30 min. Passado este tempo, a luz foi bloqueada por 30 min. Depois destes 30 min, a luz foi acionada e bloqueada a cada 30 min. Este ciclo foi repetido mais quatro vezes, e então após a luz ser desligada no último ciclo, o ensaio foi conduzido nesta condição até completar as 12 h. A irradiância utilizada nestes ensaios foi de 500 mW cm⁻².

3.4.5 Ensaios de polarização linear de potenciais da liga de alumínio 5050

Conforme mencionado nos ensaios de E_{ca} anteriormente, a liga de alumínio foi polida com lixas d'água com distintas granulações (320, 400 e 600), limpa com água ultrapura e isopropanol. Assim, os ensaios de polarização linear de potenciais foram realizados em três condições experimentais distintas, e cada condição foi realizada em duas etapas. Inicialmente o ensaio foi realizado sem o acoplamento à célula com os NTiO₂. A polarização da liga de alumínio foi precedida de um ensaio E_{ca} por 1,5 h em NaCl 0,1 mol L⁻¹. A partir disso, foi aplicado um potencial de -150 mV vs. E_{ca} para que fosse iniciada a varredura linear. Assim, uma varredura linear de potenciais foi conduzida com uma velocidade de varredura de 1,0 mV s⁻¹ até +150 mV vs. E_{ca} . Estes parâmetros também foram utilizados na condição com a proteção catódica. Ao final deste ensaio, a liga de alumínio foi retirada da célula para um novo polimento com lixas d'água de granulação (320, 400 e 600), limpa com água ultrapura e isopropanol. Por fim, a liga de alumínio foi colocada novamente na célula eletroquímica, e esta foi acoplada à célula fotoquímica.

Após o acoplamento das células, a luz foi acionada com uma irradiância de 500 mW cm^{-2} . Desta forma um novo ensaio de E_{ca} foi realizado por 1,5 h. Depois deste tempo, foi realizada uma nova varredura de potenciais com os mesmos parâmetros indicados no parágrafo anterior. As soluções utilizadas na célula fotoquímica foram: soluções aquosas de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ mais álcool $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (álcool com o melhor resultado nos ensaios de i_{tot}).

3.4.6 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga de alumínio

Conforme mencionado nos ensaios de E_{ca} anteriormente, a liga de alumínio foi polida com lixas d'água com distintas granulações (320, 400 e 600), limpa com água ultrapura e isopropanol. Os ensaios de EIE foram realizados em três condições experimentais distintas. Cada condição experimental foi realizada em duas etapas. A etapa inicial consistia no acompanhamento por 1 h do E_{ca} da liga de alumínio em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem o acoplamento à célula com os NTiO_2 . O ensaio de EIE foi realizado após a estabilização do potencial por 1 h. Estes foram os parâmetros utilizados nos ensaios de EIE: amplitude de 10 mV rms; 90 frequências divididas de forma logarítmica e compreendidas na faixa de 10 kHz a 20 mHz. Estes parâmetros foram utilizados em todos os ensaios de EIE.

Depois de finalizado este ensaio, a liga de alumínio foi retirada da célula eletroquímica para poder ser polida com lixa d'água com granulação 600, limpa com água ultrapura e isopropanol. Assim, a liga de alumínio foi novamente colocada na célula eletroquímica. Desta forma, as células eletroquímica e fotoquímica foram acopladas para a realização dos ensaios com a proteção catódica. Com a luz acionada (irradiância de 500 mW cm^{-2}), um novo ensaio de E_{ca} foi realizado por 30 min. Ao final destes 30 min e com o potencial estabilizado, um novo ensaio de EIE foi realizado com a luz acionada. Os eletrólitos utilizados na célula fotoquímica foram soluções aquosas de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ mais álcool $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O ajuste dos dados experimentais a partir do circuito equivalente proposto foi realizado no software Z_{view} .

3.4.7 Análise morfológica da liga de alumínio após ataque eletroquímico

Algumas amostras da liga de alumínio foram atacadas eletroquimicamente em distintas condições. Estas amostras tiveram a sua morfologia analisada após estes ataques. Os ataques eletroquímicos consistiram em submeter diferentes amostras da liga de alumínio a um ensaio de polarização linear de potenciais em solução aquosa de NaCl 3,5% m/m (Êxodo Científica, 99%). Antes da aplicação desta técnica, cada uma das amostras foi previamente polida com lixas d'água de diferentes granulações (320, 600, 1500 e 2000) e polidas com uma suspensão aquosa de alumina (Al_2O_3) de granulometria de 1 μm .

O polimento com lixas com altas granulações e alumina foi realizado para facilitar a visualização do ataque eletroquímico a partir das micrografias. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG).

Os ensaios nesta etapa foram conduzidos em três condições experimentais distintas, sendo que a primeira foi realizada sem acoplamento aos NTiO_2 . Cada condição experimental foi conduzida em duas etapas, sendo que a primeira foi conduzida pelo acompanhamento do E_{ca} por 1,5 h. Assim foi aplicado um potencial de -150 mV vs. E_{ca} para iniciar a varredura linear. A varredura linear foi conduzida até +300 mV vs. E_{ca} a uma velocidade de varredura de 1,0 mV s^{-1} . Estes parâmetros foram utilizados em todas as condições experimentais.

As demais condições experimentais consistiram em realizar a polarização linear de potenciais em conjunto à proteção catódica. As condições experimentais diferenciavam-se pelo eletrólito utilizado na célula fotoquímica. Um ensaio foi realizado com o eletrólito aquoso NaOH 1,0 mol L^{-1} , e o outro foi com NaOH 1,0 mol L^{-1} mais álcool 1,0 mol L^{-1} . Os ensaios nestas condições experimentais consistiram em acompanhar o E_{ca} por 30 min da liga de alumínio conectada aos NTiO_2 irradiados (500 mW cm^{-2}). A varredura linear de potenciais foi conduzida da mesma forma da condição sem a proteção catódica.

3.5 Identificação dos produtos da solução alcoólica utilizados na célula fotoquímica

Nesta seção serão descritas algumas das caracterizações realizadas durante os ensaios de i_{tot} com as diferentes soluções. As caracterizações foram realizadas para as seguintes soluções aquosas de: NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais os distintos álcoois (etanol (CH₃CH₂OH), metanol (CH₃OH), 1-propanol (CH₃CH₂OH), isopropanol (CH₃CHOHCH₃) e glicerol (CH₃OHCH₂OHCH₃OH) com a mesma concentração (1,0 mol L⁻¹). Cada solução foi preparada com um dos álcoois misturado com a solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH). Em um primeiro momento, a caracterização consistiu na análise cromatográfica da fotodegradação de um mesmo álcool em diferentes células fotoquímicas após os ensaios de i_{tot} . Foram realizadas também análises cromatográficas da fotodegradação dos distintos álcoois após os ensaios de i_{tot} em uma das células fotoquímica.

Inicialmente, a análise consistiu em acompanhar a fotodegradação de um dos álcoois após os ensaios de i_{tot} ao longo de 120 min de acionamento da luz do simulador solar (irradiância de 500 mW cm⁻²) nas distintas células fotoquímicas (volumes diferentes). Alguns destes ensaios foram conduzidos na célula fotoquímica de 60,0 mL, enquanto que outros foram realizados numa célula fotoquímica adaptada (cubeta de quartzo) de menor volume (3,0 mL). Desta forma tentou-se verificar se ocorreria um decaimento diferenciado da concentração inicial de um dos álcoois por conta dos volumes de soluções utilizadas.

Dentro das distintas células foram colocados um eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl saturado), um contra-eletrodo de platina (área 0,8 cm²), e o eletrodo de trabalho (chapa de Ti recoberta com os NTiO₂ com área geométrica de 1,0 cm²). O volume da solução utilizado na cubeta de quartzo foi de aproximadamente 2,0 mL durante os ensaios fotoquímicos. Inicialmente os ensaios fotoquímicos foram realizados apenas com a solução aquosa (NaOH com álcool) do qual foi observado o maior valor de i_{tot} em ensaios anteriores.

Inicialmente os ensaios consistiram na estabilização do E_{ca} por 30 min. Depois deste tempo, foi aplicado um potencial de 0 V vs. E_{ca} e então iniciava-se um ensaio de cronoamperometria (i_{tot}). Logo após o início deste ensaio, a luz foi então acionada e mantida por 120 min. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições com os demais álcoois com a mesma concentração apenas na célula de menor volume (cubeta de quartzo).

As soluções com os distintos álcoois em meio básico (NaOH) foram analisados para verificar as suas fotodegradações durante os ensaios de i_{tot} . Em um primeiro momento foram realizados ensaios apenas com o álcool que apresentou a maior i_{tot} anteriormente em meio básico. O ensaio consistiu na fotodegradação da solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais álcool 1,0 mol L⁻¹.

Os ensaios de (i_{tot}) foram conduzidos em duas condições experimentais distintas. A primeira condição consistiu em acompanhar a i_{tot} na célula fotoquímica utilizada nos ensaios anteriores. O volume da solução nesta célula foi de 60,0 mL. A outra condição consistiu em acompanhar a i_{tot} numa célula fotoquímica adaptada de menor volume (2,0 mL). Neste caso foi adaptada uma cubeta de quartzo para esta condição experimental. Os ensaios foram realizados em células fotoquímicas diferentes a fim de se diferenciar o grau de fotodegradação de um dos álcoois nestes distintos volumes.

Cada condição foi realizada em duas etapas, sendo que a etapa inicial consistiu no acompanhamento do E_{ca} por 30 min para a estabilização do potencial do eletrodo com os NTiO₂. A segunda etapa do ensaio foi iniciada após a estabilização do potencial. Esta etapa consistiu em realizar um ensaio de cronoamperometria por 120 min. Este ensaio de cronoamperometria foi conduzido ao mesmo tempo que os NTiO₂ foram irradiados com uma irradiância de 500 mW cm⁻². Os nanotubos foram irradiados de forma contínua durante estes 120 min. Este procedimento foi o mesmo utilizado para todas as demais fotodegradações que serão descritas daqui para frente.

Para cada um dos ensaios realizados foram coletadas duas alíquotas para a posterior análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Cada uma das alíquotas de 200 µL foi neutralizada com 200 µL de solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ antes de ser analisada por CLAE. A análise por CLAE consistiu na injeção de 20 µL de cada uma das alíquotas neutralizadas.

Inicialmente, a solução aquosa com NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais álcool 1,0 mol L⁻¹ foi analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) antes e depois dos ensaios de i_{tot} (fotodegradação). A separação dos subprodutos foi realizada através da coluna Aminex HPX-87H, a qual foi operada a 40 °C. A fase móvel utilizada foi uma solução aquosa de H₂SO₄ 3,33 x 10⁻³ mol L⁻¹ (Sigma-Aldrich 98%). O fluxo de injeção da alíquota foi de 0,600 mL min⁻¹. Estes ensaios foram realizados em um cromatógrafo da marca Shimadzu. A detecção na análise cromatográfica para foi realizada a partir do índice de refração.

Em um segundo momento, as soluções com os demais álcoois (metanol, 1-propanol, isopropanol e glicerol) foram submetidas ao mesmo ensaio de fotodegradação na célula fotoquímica adaptada na cubeta (2,0 mL de solução) anteriormente. Estes ensaios foram realizados para que se pudesse tentar explicar a diferença entre as k_{tot} observadas entre as soluções com os distintos álcoois.

Para cada solução foram coletadas duas alíquotas para a posterior análise cromatográfica. A primeira alíquota coletada foi da amostra inicial, e a segunda foi da amostra fotodegradada por 120 min. As análises cromatográficas foram realizadas em tempos de corrida diferentes, já que os tempos de retenção dos álcoois são bem distintos. O procedimento para obtenção, neutralização e injeção das alíquotas foi o mesmo utilizado anteriormente.

Após os ensaios de fotodegradação de cada um dos álcoois, foram construídas curvas de calibração para cada um dos álcoois que foram testados nos ensaios de k_{tot} anteriormente. Assim foi possível determinar as concentrações dos álcoois após os 120 min de fotodegradação. Desta forma foram preparadas soluções aquosas de cada um destes álcoois. As concentrações utilizadas foram: 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00 mol L⁻¹. As curvas de calibração dos álcoois em solução aquosa foram construídas a partir de CLAE. Os parâmetros para a operação do cromatógrafo foram os mesmos utilizados a análise das soluções com os álcoois fotodegradados em meio básico. Cada análise cromatográfica para a construção da curva de calibração dependia do tempo de retenção de cada um dos álcoois testados anteriormente, e isto será indicado na seção de resultados e discussão.

Por fim, com base na rota de fotodegradação que será proposta, decidiu-se fazer a análise cromatográfica de algumas soluções padrões de alguns dos compostos que apareceram nesta rota. Desta forma foram preparadas três soluções aquosas, cada uma com um dos compostos orgânicos: ácido fórmico, (CHOOH, Panreac, 98%), ácido acético glacial (CH₃COOH, Mallinckrodt Chemicals 99,7%) e 1,2-propanodiol (CH₃CH₂CHOHCH₂OH, Sigma Aldrich 99,5%). A concentração de cada um deles foi de 1,0 mol L⁻¹, e o tempo de análise (eluição das alíquotas) foi de 20,0 min. Os parâmetros operacionais foram os mesmos utilizados nas outras etapas da análise cromatográfica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos na execução deste trabalho de doutorado. Os primeiros resultados descreverão as caracterizações do material fotossensível (NTiO₂). Na sequência serão discutidos os resultados referentes à proteção catódica da liga de alumínio 5050. Por fim serão ilustrados os resultados observados das soluções utilizadas nos ensaios de i_{tot} .

4.1 Caracterizações estrutural, morfológica e óptica dos nanotubos de TiO₂

Os NTiO₂ foram caracterizados antes da aplicação dos mesmos na proteção catódica da liga de alumínio 5050. Os mesmos foram caracterizados do ponto de vista estrutural, morfológico e óptico. Estas caracterizações estão descritas nos itens a seguir.

4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

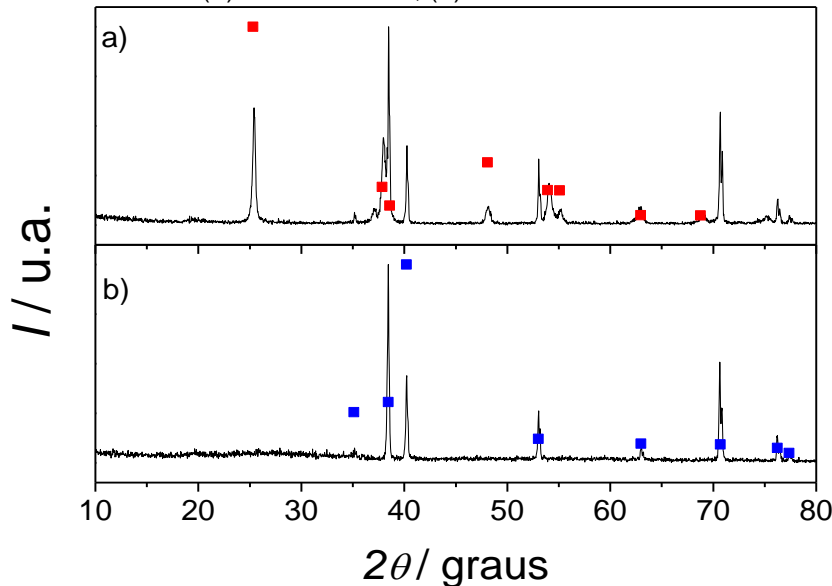
Os NTiO₂ crescidos anodicamente e tratados termicamente foram caracterizados quanto à sua estrutura através da difratometria de raios X (DRX). A Figura 26 ilustra os difratogramas para 2 distintas amostras: a) com tratamento térmico; b) sem tratamento térmico. A partir das fichas cristalográficas padrões do Ti metálico (pdf 44-1294) e da anatase (pdf 21-1272), foi possível verificar que ocorreu a formação da fase desejada (anatase) após o tratamento térmico.

Desta forma pode-se verificar a presença da fase anatase no difratograma mostrado na Figura 26(a), principalmente pelo aparecimento do pico mais intenso referente à fase anatase em aproximadamente 25 °. Por outro lado, pode-se verificar que a Figura 26(b) ilustra o difratograma dos NTiO₂ sem o tratamento térmico. Neste caso, os picos mais intensos estão relacionados ao Ti, já que os NTiO₂ crescidos anodicamente são considerados amorfos (REGONINI et al., 2010), e desta forma, os picos mais intensos da fase anatase não foram observadas.

A estrutura amorfa dificulta os processos realizados na presença da luz por conta da alta taxa de recombinação do par e⁻/h⁺ (elétron/lacuna). O aparecimento da fase anatase após o tratamento térmico torna os NTiO₂ eficazes para a utilização dos

mesmos em testes fotoquímicos, pois estes nanotubos apresentam propriedades ópticas parecidas com a fase anatase (REGONINI et al., 2010).

Figura 26- Difrátogramas de raios X para os nanotubos de TiO_2 : a) com tratamento térmico; b) sem tratamento térmico. (■) TiO_2 - anatase; (■) Ti.



Fonte: autoria própria.

4.1.2 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis)

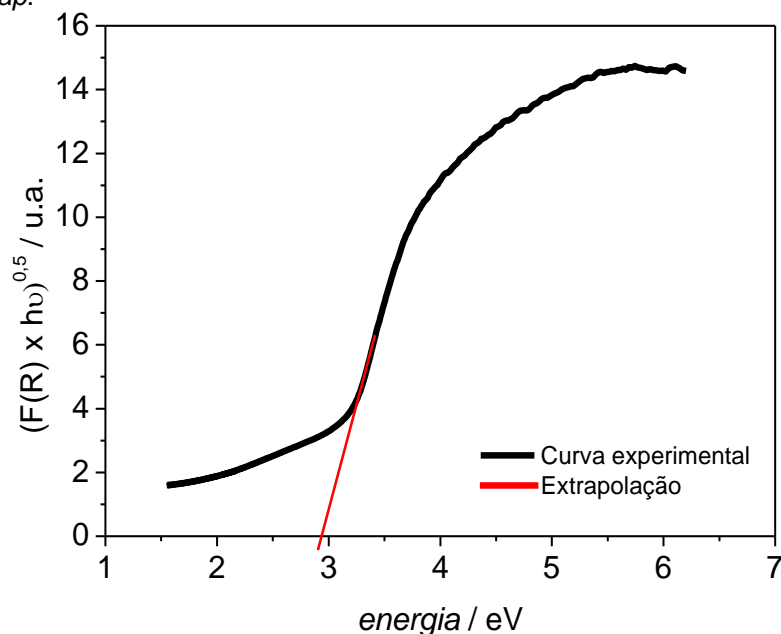
Uma das formas para verificar a formação da fase anatase do TiO_2 é a partir da análise por espectrometria de ultravioleta-visível (UV-vis). A análise é realizada pela construção do espectro da função de Kubelka-Munk modificada em função da energia do fóton. Desta forma é possível fazer a estimativa da energia de *band gap* referente à fase em análise.

Na técnica de UV-vis, o material em análise é irradiado pelo espectrofotômetro. Esta irradiação ocorre pela transferência da energia eletromagnética (luz) em vários comprimentos de onda. Neste caso, há uma “varredura” dentro de uma faixa de comprimentos de onda, a qual pode compreender o comprimento de onda (energia) necessário para a promoção do elétron da banda de valência até a banda de condução.

Ao atingir o comprimento de onda necessário para a promoção do elétron, ocorre a absorção da energia por este elétron. O valor de energia de *band gap* pode ser obtido a partir da extrapolação da curva em que há uma rápida transição do valor da expressão modificada de Kubelka-Munk.

Esta extrapolação é realizada para que o valor da expressão de Kubelka-Munk seja igual a zero, conforme mostra a linha vermelha na Figura 27. Assim, o valor de *band gap* encontrado a partir da extrapolação foi próximo a 2,9 eV. Este resultado está um pouco diferente do valor encontrado na literatura (3,2 eV) (LEE; MAZARE; SCHMUKI, 2014). Talvez seja necessária a otimização do tratamento térmico (tempo, temperatura) para que valor de *band gap* observado seja mais próximo daquele encontrado na literatura.

Figura 27 - Espectro da expressão de Kubelka-Munk modificada para a obtenção da energia de *band gap*.



Fonte: autoria própria.

4.1.3 Espectroscopia Raman

Conforme mencionado anteriormente, a anodização eletroquímica leva à formação dos NTiO₂ sem uma fase definida (amorfo). O tratamento térmico leva à formação da fase anatase. O aparecimento da fase anatase após o tratamento térmico pôde ser comprovada também pela análise do espectro Raman, conforme ilustrado na Figura 28.

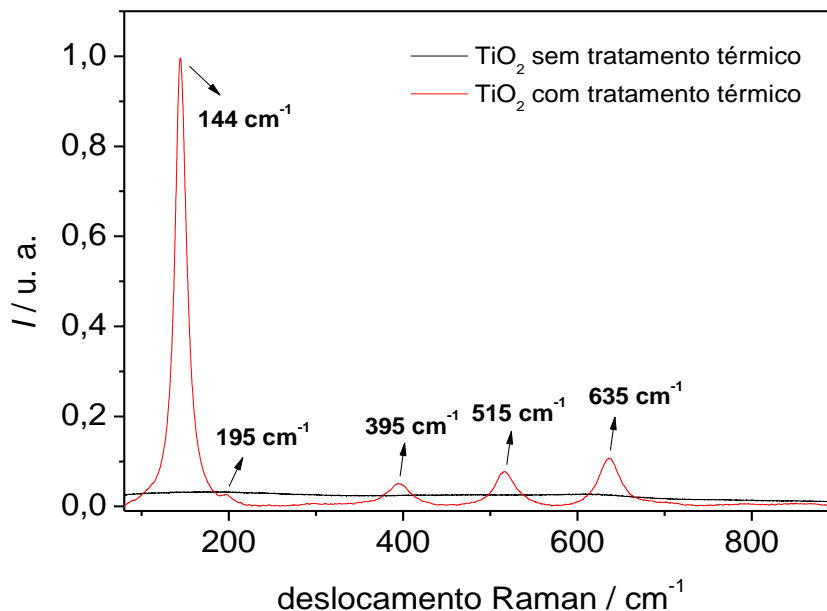
Estudos anteriores (SWAMY et al., 2005; CHEN; MAO, 2007;) indicam o aparecimento de seis modos ativos do espectro Raman para a fase anatase pura do TiO₂. Estes modos reportados estão centrados nos seguintes valores: 144, 197, 399, 513, 519 e 639 cm⁻¹. Os modos ativos em 144, 197 e 639 cm⁻¹ são designados como

E_{g1} , E_{g2} e E_{g3} respectivamente. Os modos ativos em 399 e 519 cm^{-1} são designados como $B_{1g(1)}$ e $B_{1g(2d)}$ respectivamente. Por fim, modo ativo em 513 cm^{-1} é designado como A_{1g} (SWAMY et al., 2005).

O modo em 519 cm^{-1} normalmente é sobreposto pelo modo em 513 cm^{-1} . Desta forma, apenas cinco modos ativos seriam mais facilmente observados pela análise do espectro Raman. Em comparação ao espectro Raman obtido para as amostras com os NTiO_2 sem e com tratamento térmico (Figura 28), é observado o aparecimento de alguns modos ativos na amostra tratada termicamente, o que confirma a formação da fase anatase do TiO_2 .

Portanto, pela análise do espectro Raman da Figura 28, é possível afirmar que não ocorreu a formação da fase anatase quando os NTiO_2 não foram tratados termicamente. Por outro lado, conforme foi citado no parágrafo anterior, alguns modos ativos da fase anatase apareceram no espectro Raman para os nanotubos que foram tratados termicamente. O modo ativo mais intenso aparece (144 cm^{-1}) tanto na amostra com os nanotubos, como nos trabalhos indicados da literatura.

Figura 28 - Espectro Raman dos nanotubos em distintas condições.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 5 ilustra os valores dos modos ativos para a fase anatase encontrados na literatura, bem como aqueles encontrados para os NTiO_2 que foram tratados termicamente.

Tabela 5.-Dados comparativos dos modos ativos para a fase anatase.

Modo ativo na literatura / cm^{-1}	Modo ativo experimental / cm^{-1}
144	144
197	195
399	395
513	515
639	635

Fonte: autoria própria.

A formação da fase anátase pode ser comprovada após a análise das últimas técnicas (DRX, UV-vis e Raman). Os resultados a seguir ilustram a morfologia dos NTiO_2 a partir de micrografias.

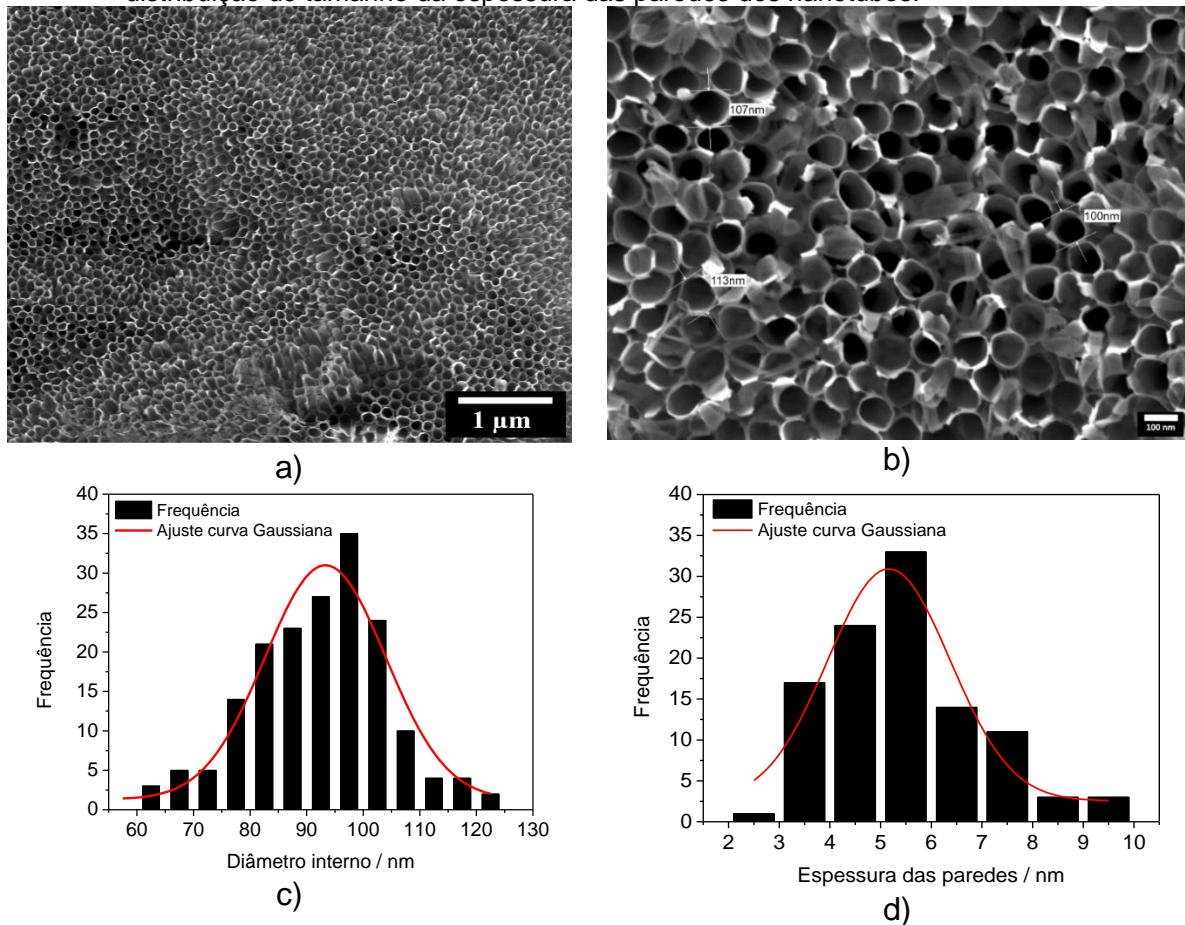
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para comprovar a formação dos NTiO_2 via anodização eletroquímica, foi realizada a caracterização morfológica dos mesmos através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os cálculos das médias e desvios padrões de cada um dos parâmetros dos NTiO_2 (comprimento, diâmetro interno e espessura da parede) foram realizados a partir da análise das micrografias no *software ImageJ*. Estas micrografias foram obtidas em várias regiões da amostra de Ti recoberta com os NTiO_2 . No entanto, o cálculo de cada uma dos parâmetros foi realizado apenas em uma das micrografias da região superior e outra da região lateral do NTiO_2 . Desta forma, assumiu-se que a média de cada uma destes parâmetros representou todo o substrato de Ti recoberto com os NTiO_2 . Além disso foram realizados cálculos de frequência e distribuição Gaussiana (Figura 29c) e d) e Figura 30c)) para cada um dos parâmetros observados após a análise das micrografias.

A Figura 29a) ilustra uma vista superior do topo dos NTiO_2 , pode ser observado que ocorreu a formação dos nanotubos em toda a extensão da região analisada. A Figura 29b) ilustra uma micrografia de maior ampliação da vista superior do topo dos NTiO_2 formados sobre a superfície de Ti. Foi observado nesta micrografia que os diâmetros internos dos nanotubos apresentam tamanhos muito próximos. Em média, os nanotubos têm aproximadamente 100 nm de diâmetro interno. Este diâmetro é bem próximo daqueles encontrados em alguns trabalhos da literatura (AQUINO *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2017).

Segundo o trabalho utilizado referência para o procedimento para o crescimento dos nanotubos (BEZERRA et al., 2022), o diâmetro dos nanotubos apresentam diâmetro interno de aproximadamente 110 nm, o que é bem próximo do diâmetro dos nanotubos observados neste presente trabalho.

Figura 29-Micrografias e distribuição dos tamanhos do diâmetro interno e da espessura da parede dos nanotubos de TiO₂ da vista superior dos nanotubos: a) micrografia de uma região recoberta com os nanotubos de TiO₂ com destaque para os diâmetros internos; b) micrografia de mesma região ampliada; c) distribuição do tamanho do diâmetro interno dos nanotubos; d) distribuição do tamanho da espessura das paredes dos nanotubos.

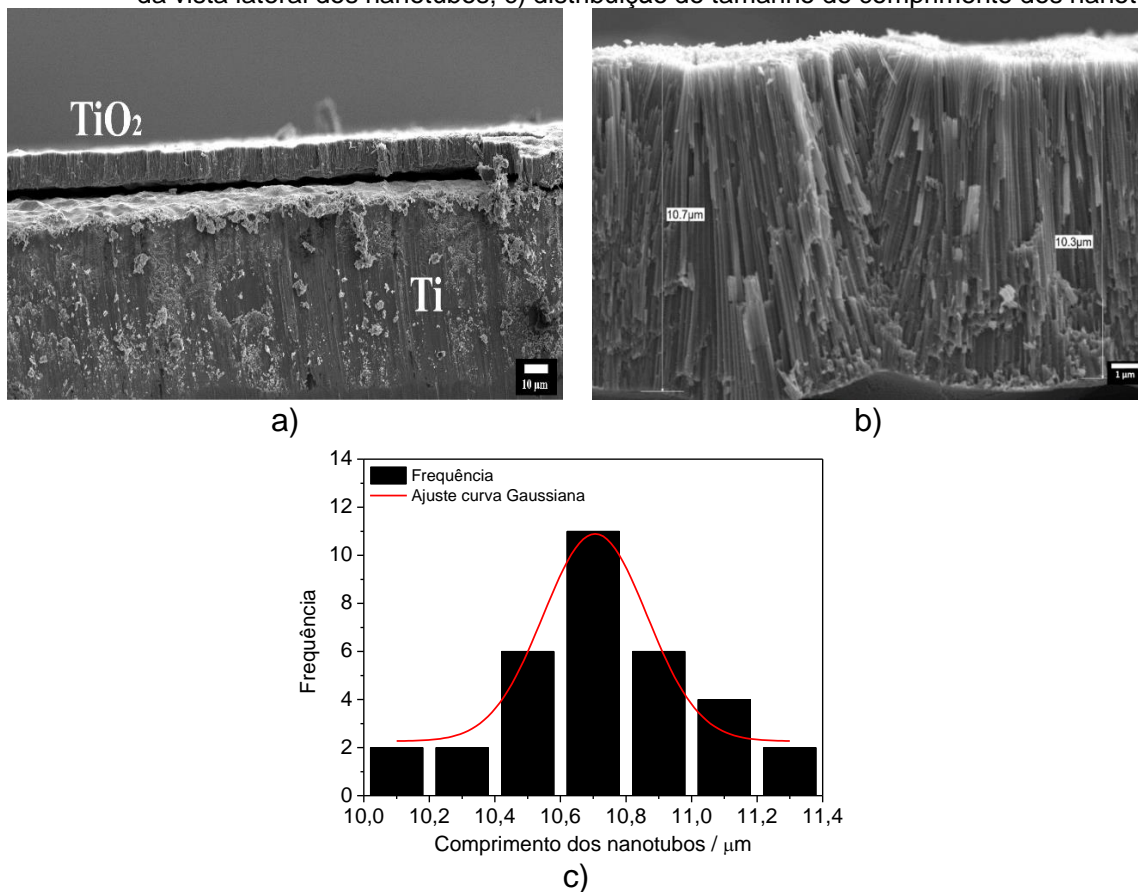


Fonte: autoria própria.

Vale destacar que estas duas últimas micrografias ilustram apenas como é o topo dos nanotubos crescidos sobre a superfície de Ti. As micrografias a seguir ilustram como é o perfil ao longo do comprimento dos nanotubos, bem como o comprimento médio dos mesmos. Para isto, a região que continha os nanotubos crescidos foi “riscada” com uma lâmina metálica, e desta forma, a região lateral dos nanotubos pode ser analisada através de micrografias obtidas por MEV.

A Figura 30 ilustra as micrografias da vista lateral dos NTiO₂ crescidos sobre o substrato de Ti. Pode-se observar uma boa organização destes nanotubos devido ao alinhamento aparente entre os mesmos. Os nanotubos apresentaram 10,7 µm de comprimento em média aproximadamente. Em comparação ao trabalho usado como referência (BEZERRA et al., 2022), o comprimento dos nanotubos obtidos neste presente trabalho é bem próximo do esperado, quando são utilizados os mesmos parâmetros para o crescimento dos nanotubos.

Figura 30- Micrografias e distribuição do comprimento dos nanotubos de TiO₂ da vista lateral dos nanotubos de TiO₂: a) micrografia da vista lateral dos nanotubos; b) micrografia ampliada da vista lateral dos nanotubos; c) distribuição do tamanho do comprimento dos nanotubos.



Fonte: autoria própria.

A partir da análise das micrografias das vistas superior e lateral dos nanotubos, pôde-se realizar o cálculo das médias e dos desvios padrões de cada um dos parâmetros. A Tabela 6 ilustra estes valores médios e os respectivos padrões de cada um dos parâmetros.

Tabela 6.-Dados referentes à morfologia dos nanotubos obtidos pela análise no software *ImageJ*.

Parâmetro	Média e desvio padrão
Diâmetro / nm	91 ± 9
Espessura / nm	6 ± 2
Comprimento / μm	10,7 ± 0,3

Fonte: autoria própria.

A partir destes valores encontrados, pôde-se calcular a área superficial dos NTiO₂ a partir da equação (7). Este valor será aplicado posteriormente para o cálculo da densidade do número de portadores de carga obtidos a partir dos ensaios de Mott-Schottky. A equação (7) (ZHENG et al., 2014) ilustra como foi feito o cálculo da área superficial dos NTiO₂ a partir da área geométrica e dos valores encontrados pela análise das micrografias mostradas anteriormente.

$$A_s = A_p \left(\frac{4L(D+W)}{\sqrt{3}(D+2W)^2} + 1 \right) \quad (7)$$

Os termos da equação (7) têm o seguinte significado:

- A_s: área superficial dos NTiO₂;
- A_p: área geométrica dos NTiO₂ (1,0 cm²);
- L: comprimento médio dos NTiO₂;
- D: diâmetro interno médio dos NTiO₂;
- W: Espessura média da parede dos NTiO₂;

A aplicação dos valores médios dos parâmetros encontrados pela análise das micrografias indicou um valor de área A_s de aproximadamente 721 cm². Este valor será utilizado nos cálculos da equação de Mott-Schottky posteriormente para a obtenção do potencial de banda plana (E_{BP}) e da densidade de portadores de carga (N_D).

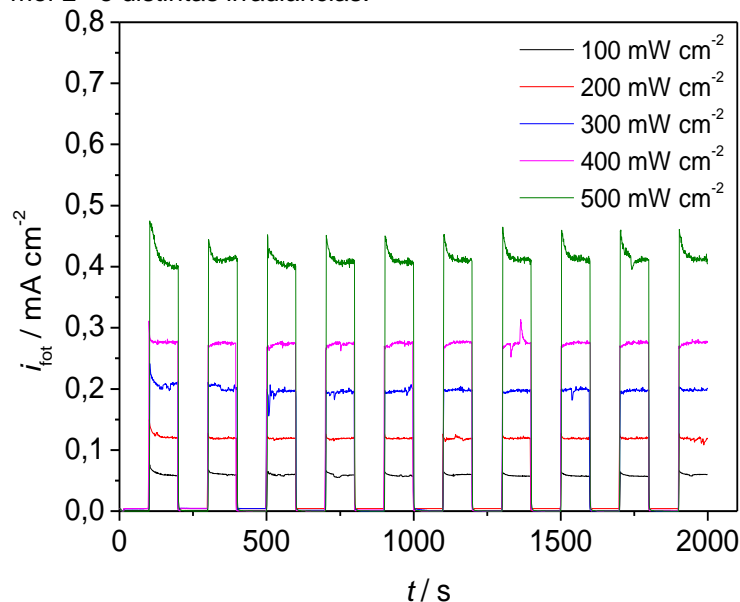
4.2 Caracterizações fotoquímicas e eletroquímicas

Nesta seção serão discutidos os resultados dos ensaios de i_{tot} dos NTiO₂, bem como os ensaios de corrosão da liga de alumínio 5050 com e sem o acoplamento aos NTiO₂ e luz. Conforme mencionado anteriormente, os NTiO₂ foram crescidos a 70 V e posteriormente tratados termicamente para a formação da fase condutora anatase.

4.2.1 Ensaios de densidade de fotocorrente dos nanotubos de TiO₂

Em um primeiro momento foram realizados ensaios de i_{tot} dos NTiO₂ a partir da aplicação de distintas irradiâncias em solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹. A Figura 31 ilustra o comportamento das i_{tot} em distintas irradiâncias. Foi observado que há um aumento das i_{tot} em função do aumento das irradiâncias. A maior irradiância (500 mW cm⁻²) apresentou valor médio de 0,390 mA cm⁻² de i_{tot} . Por outro lado, a menor irradiância (100 mW cm⁻²) indicou um valor médio de 0,057 mA cm⁻².

Figura 31- Curvas de densidade de fotocorrente vs. tempo dos nanotubos de TiO₂ em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e distintas irradiâncias.



Fonte: autoria própria.

Nos primeiros 100 s do ensaio não ocorreu irradiação da luz, e assim valor de i_{tot} foi extremamente baixo (valor próximo a 0). Nos 100 s seguintes, os NTiO₂ foram irradiados, e a i_{tot} aumentou rapidamente, atingindo valor próximo a 0,390 mA cm⁻² (maior irradiância: 500 mW cm⁻²). A luz foi mantida acionada por 100 s, e foi observado

uma estabilidade desta \dot{I}_{tot} . Em seguida, a luz foi bloqueada por um aparato, e deixou de irradiar os nanotubos. Conseqüentemente, a \dot{I}_{tot} decaiu rapidamente, retornando ao valor antes da irradiação (0). No decorrer do ensaio, este processo de acionamento e bloqueio da luz foi repetido até 2000 s.

O comportamento das \dot{I}_{tot} foi o mesmo para todos os ensaios de \dot{I}_{tot} que serão apresentados. Além disso, a \dot{I}_{tot} manteve-se praticamente constante durante as consecutivas etapas de acionamento e bloqueio da luz. Estes ensaios foram repetidos três vezes em outros eletrodos de Ti recobertos com os NTiO₂.

A análise das \dot{I}_{tot} indica que quanto maior for a irradiância, maior será a \dot{I}_{tot} . Para tentar entender isto é necessário saber como é a relação da irradiância e quantidade de fótons emitidos pela fonte luminosa. A equação (8) ilustra a relação entre o fluxo de fótons (Φ) e a irradiância ($I = P/A$) (LEONARDI; FARO; IRRERA, 2020).

$$\Phi = \frac{P}{A} \frac{\lambda}{h c} \frac{1}{t} \quad (8)$$

Os termos da equação (8) têm o seguinte significado:

- Φ : fluxo de fótons (número de fótons/s m²);
- P: potência (Watts);
- A: área (m²);
- λ : comprimento de onda (m);
- h : constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s⁻¹);
- c : velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m s⁻¹);

Como pôde ser observado, a irradiância é diretamente proporcional ao fluxo de fótons. Desta forma, quanto maior for a irradiância, maior será o fluxo de fótons que serão transferidos da fonte luminosa até o alvo irradiado. Este maior fluxo de fótons pode levar a um aumento do número dos elétrons excitados da banda de valência (BV) até a banda de condução (BC) do semiconductor. Isto poderia explicar a maior \dot{I}_{tot} encontrada para a maior irradiância (500 mW cm⁻²).

A Tabela 7 ilustra as i_{tot} em distintas irradiâncias, bem como os seus desvios padrões. A partir destes resultados, decidiu-se utilizar a irradiância de 500 mW cm^{-2} para os ensaios de proteção catódica.

Tabela 7-Dados dos ensaios de fotocorrente em distintas irradiâncias em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

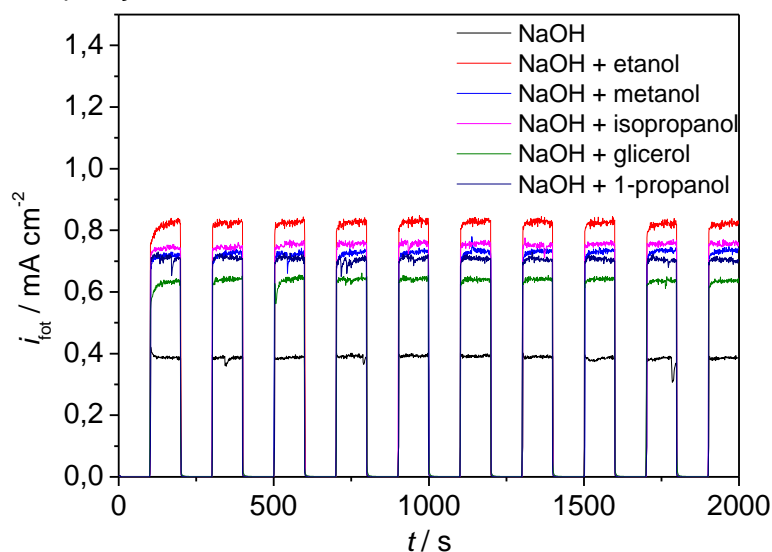
Irradiâncias / mW cm^{-2}	$i_{\text{tot}} / \text{mA cm}^{-2}$
100	$0,057 \pm 0,001$
200	$0,117 \pm 0,003$
300	$0,199 \pm 0,005$
400	$0,268 \pm 0,008$
500	$0,390 \pm 0,005$

Fonte: autoria própria.

A segunda etapa de caracterização fotoquímica dos NTiO_2 foi realizada pela obtenção da (i_{tot}) em diferentes soluções. A irradiância nesta etapa foi a de 500 mW cm^{-2} , ou seja, aquela que apresentou a maior i_{tot} nos ensaios anteriores. A Figura 32 ilustra as curvas de i_{tot} em função do tempo para os NTiO_2 em diversas soluções. Inicialmente os ensaios foram realizados apenas com a solução aquosa de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Quando os diferentes álcoois foram adicionados, houve um incremento nos valores das i_{tot} quando comparados à condição sem estes álcoois.

A solução com a adição de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi aquela que apresentou uma maior i_{tot} quando comparada aos outros álcoois de mesma concentração ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A média da i_{tot} para a solução aquosa de NaOH e etanol foi de $0,84 \text{ mA cm}^{-2}$ e o seu desvio padrão foi de $0,02 \text{ mA cm}^{-2}$. Dentre os demais álcoois adicionados, o glicerol foi aquele que apresentou um menor incremento de i_{tot} quando adicionado à solução de NaOH inicial. A média da i_{tot} para a solução aquosa de NaOH e glicerol foi de $0,64 \text{ mA cm}^{-2}$ e o seu desvio padrão foi de $0,03 \text{ mA cm}^{-2}$. Por fim, os demais álcoois adicionados (metanol, 1-propanol e isopropanol) apresentaram médias de i_{tot} muito próximas ($0,73 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,70 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,76 \text{ mA cm}^{-2}$ respectivamente) se forem considerados os respectivos desvios padrões descritos na Tabela 8. A Figura 32 ilustra as curvas dos ensaios de i_{tot} para as distintas soluções.

Figura 32.-Curvas de densidade de fotocorrente vs. tempo dos nanotubos de TiO₂ em distintas soluções a partir da aplicação de uma irradiância de 500 mW cm⁻².



Fonte: autoria própria.

A Tabela 8 ilustra as i_{tot} em distintas soluções, bem como os seus desvios padrões.

Tabela 8-Dados referentes aos ensaios de densidade de fotocorrente em distintas soluções submetidas a uma irradiância de 500 mW cm⁻².

Solução / 1,0 mol L ⁻¹	$i_{\text{tot}} / \text{mA cm}^{-2}$
NaOH	0,390 ± 0,005
NaOH + etanol	0,84 ± 0,02
NaOH + metanol	0,73 ± 0,02
NaOH + isopropanol	0,76 ± 0,03
NaOH + 1-propanol	0,70 ± 0,02
NaOH + glicerol	0,64 ± 0,03

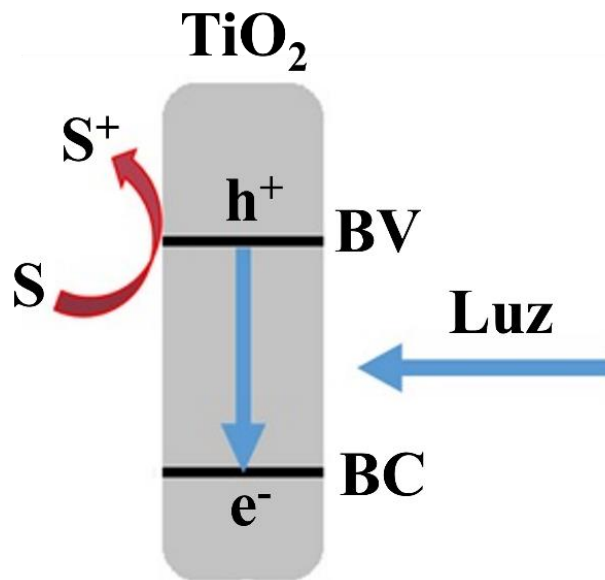
Fonte: autoria própria.

Uma possível explicação do motivo pelo qual o etanol apresenta uma maior i_{tot} dentre os álcoois seria o seu maior consumo em um processo de fotodegradação, o qual será melhor elucidado em ensaios de i_{tot} acompanhados de análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Esta elucidação será mostrada ao final da seção de resultados desta tese. Entretanto, serão ilustradas algumas características das moléculas destes álcoois ao longo desta atual seção para tentar explicar estas diferenças entre as i_{tot} .

A i_{tot} foi originada em virtude da excitação dos elétrons da BV até a BC dos NTiO₂, bem como pela oxidação de espécies presentes na solução, como os álcoois

(H₂O, OH⁻, álcoois). A Figura 33 ilustra um esquema simplificado de alguns processos que podem ocorrer durante a excitação dos elétrons nos NTiO₂. Se a luz irradiada possuir energia igual ou superior à energia de *band gap*, ocorre a promoção dos elétrons da BV até a BC, ao mesmo tempo que gera uma “lacuna” positiva (h⁺) na BV. Entretanto, pode ocorrer a recombinação dos elétrons excitados com as lacunas formadas. Assim, algumas espécies (S) podem ser oxidadas (S⁺) pelas lacunas formadas, o que dificultaria a recombinação dos elétrons excitados com estas lacunas.

Figura 33- Esquema de excitação dos elétrons da banda de valência (BV) até a banda de condução (BC) através da ação da luz irradiada sobre a superfície dos nanotubos de TiO₂.



Fonte: autoria própria.

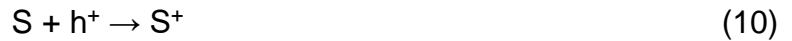
A equação (9) ilustra a reação de interação da luz com o TiO₂, a qual leva à excitação dos elétrons até a banda de condução (e⁻_{BC}) e a formação da lacuna na banda de valência (h⁺_{BV}).



Os termos da (9) equação têm o seguinte significado:

- h : constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$);
- ν : frequência (Hz);

Entretanto pode ocorrer a recombinação de e^-_{BC} e h^+_{BV} , e esta recombinação pode ser dificultada pela oxidação de espécies (S) pelas lacunas (equação (10)). Esta menor recombinação pode facilitar a transferência destes elétrons excitados a circuitos externos, tais como células solares (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2002).



Como no eletrólito aquoso a disponibilidade da molécula de água é grande, a mesma pode ser oxidada pelas lacunas (h^+) para a consequente formação de radicais hidroxila (OH^\cdot). Este processo é denominado de *water splitting* (11)) (TRENCZEK-ZAJAC et al., 2022).



Conforme mencionado anteriormente, o eletrólito utilizado na célula fotoquímica foi uma solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹. Desta forma, os radicais hidroxila (OH^\cdot) também podem ter sido gerados diretamente pela oxidação (equação (12)) dos íons hidroxila (OH^-) provenientes do sal de hidróxido de sódio (NaOH).



Além da formação do radical hidroxila, outras espécies radicalares também podem ser formadas na superfície do TiO₂ durante a irradiação. Por exemplo, uma parte dos elétrons excitados que se encontram na banda de condução do TiO₂ podem reagir com o gás oxigênio (O₂) dissolvido no eletrólito. Esta reação (13) leva à redução deste gás e a consequente formação da espécie oxidante superóxido (O₂^{·-}) (TRENCZEK-ZAJAC et al., 2022).



Nos eletrólitos que foram adicionados os álcoois, as i_{tot} foram maiores do que aquela observada para o eletrólito sem os álcoois. Desta forma, possivelmente ocorreu a oxidação (fotodegradação) destes álcoois e o consequente incremento das

i_{tot} . Para tanto, a oxidação destes álcoois poderia ter ocorrido de duas formas: direta e/ou indireta.

A oxidação direta (14) é aquela que a oxidação da espécie ocorreria diretamente pelas lacunas (h^+) formadas na banda de valência (BV) do TiO_2 . Por outro lado, a oxidação indireta (15) é aquela que a oxidação da espécie ocorreria pelas espécies radicalares formadas previamente no eletrólito, tais como o radical hidroxila (OH^\cdot), superóxido (O_2^\cdot), etc.



O aumento da i_{tot} com a adição dos álcoois pode ser explicado pelo efeito *current doubling* (OHNO et al., 1997; KALAMARAS; LIANOS, 2015). Este aumento está relacionado a possível etapa de oxidação do álcool. A oxidação do álcool leva à formação de um radical deste álcool pela reação com a lacuna (h^+) formada no semicondutor ou pelo radical hidroxila (OH^\cdot). Assim, o radical do álcool transfere um elétron para a banda de condução do semicondutor. Portanto, para cada fóton absorvido, dois elétrons são transferidos à banda de condução do semicondutor. Em resumo, pode-se dizer que um elétron é proveniente da dissociação do elétron-lacuna (excitação pela luz), e o outro elétron é proveniente da espécie radicalar do álcool que foi formada (ANTONIADOU; LIANOS, 2010), o que faz aumentar a i_{tot} na presença dos álcoois.

A oxidação dos álcoois via lacuna (h^+) ou radical hidroxila (OH^\cdot) ocorre pela dissociação da ligação C–H (GROSJEAN, 1997; SCHNEIDER et al., 2014). Este carbono na qual ocorre a dissociação da ligação é aquele ligado à hidroxila do álcool e é denominado carbono α . A partir da dissociação da ligação C–H é formado o radical α -hidroxialquil ($\text{R}^\cdot\text{–OH}$). A equação (16) ilustra a oxidação direta do álcool pela (h^+), enquanto que a equação (17) ilustra a oxidação indireta pelo radical OH^\cdot .



A seguir serão apresentadas algumas possíveis explicações para a ordem das i_{tot} observadas das soluções com os álcoois distintos. A Figura 34 ilustra as etapas de interação da molécula de água (H_2O) na superfície do TiO_2 . O TiO_2 é considerado hidrofílico e interage com a molécula de água por diferentes caminhos. A etapa (a) representa a superfície do TiO_2 na ausência de grupos hidroxila. A etapa (b) ilustra a aproximação do oxigênio da molécula H_2O ao Ti da superfície. A equação (18) ilustra a interação inicial do Ti^{4+} da estrutura do TiO_2 com a molécula de H_2O que se aproximou da superfície TiO_2 .



Por fim, a etapa (c) ilustra o mecanismo de adsorção dissociativa do átomo de H da molécula de H_2O . Este átomo de H migra para o átomo de O (O_L^{2-}) adjacente no retículo do óxido. A equação (19) ilustra a interação inicial do Ti^{4+} com a molécula que se aproximou da superfície TiO_2 . A adsorção da molécula de H_2O sobre o TiO_2 ocorre por um mecanismo de adsorção dissociativa (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

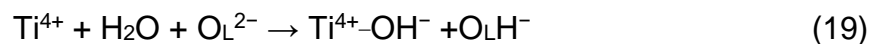
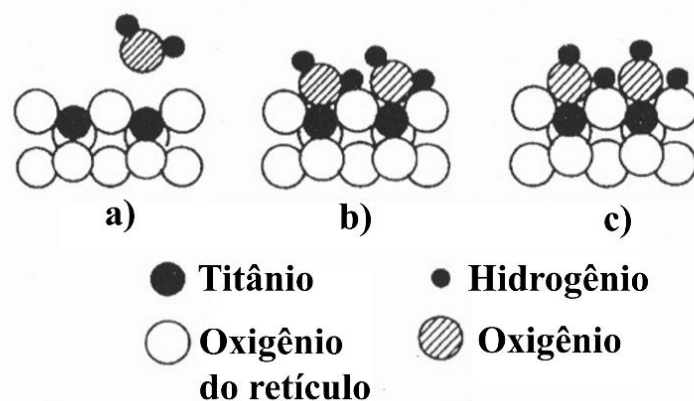


Figura 34 - Etapas de interação da molécula de água com a superfície do TiO_2 .



Fonte: adaptado de (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

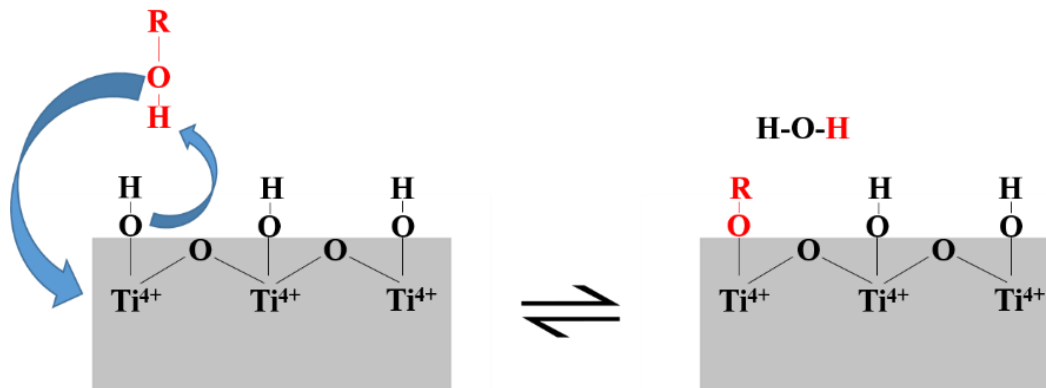
Conforme mencionado anteriormente, normalmente a estrutura do TiO_2 é repleta de defeitos (NOWOTNY, 2012). Os defeitos mais comuns na estrutura do TiO_2 são as vacâncias de oxigênio. Sendo assim, a adsorção dissociativa tende a ocorrer

com mais facilidade em sítios ativos com defeitos. A adsorção da molécula de H₂O ocorre preferencialmente nos átomos de Ti próximos aos defeitos (BREDOW; JUG, 1995; GONIAKOWSKI; NOGUERA, 1995). Assim como as moléculas de H₂O, os compostos orgânicos (R) também podem ser adsorvidos nos sítios ativos do TiO₂ (equação (20)).



A Figura 35 ilustra o processo de interação de um álcool com a superfície do TiO₂ por adsorção dissociativa. O álcool interage com os íons Ti⁴⁺ que já estão ligados a uma hidroxila (mecanismo ilustrado anteriormente pela adsorção dissociativa da H₂O). Pode ser observado que o átomo de oxigênio do grupo hidroxila do álcool passa a interagir com o íon Ti⁴⁺ da estrutura do óxido, ao mesmo tempo que o grupo hidroxila que estava previamente ligado ao íon Ti⁴⁺ interage com o átomo de H do grupo hidroxila do álcool e forma uma molécula de H₂O no meio (SERPONE, 1995).

Figura 35-Adsorção dissociativa de um álcool na superfície do TiO₂.



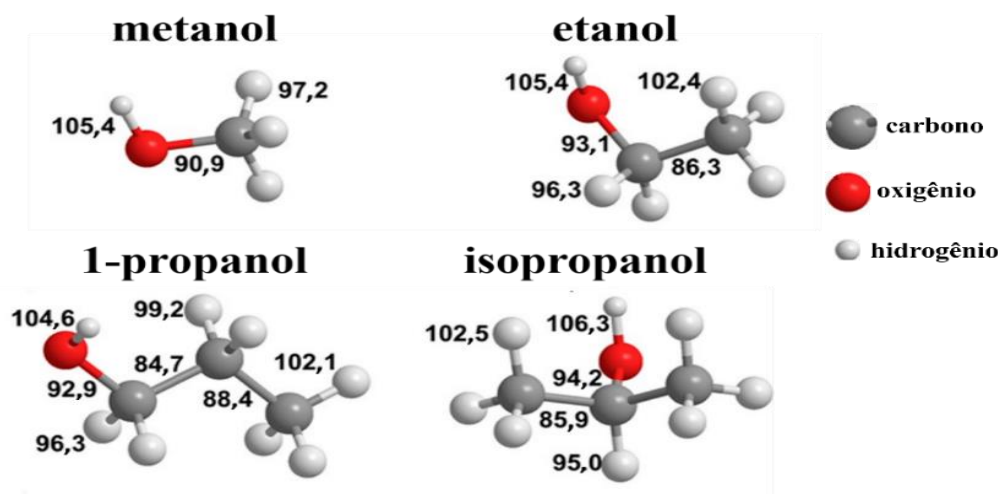
Fonte: adaptado de (SERPONE, 1995).

Um efeito que poderia explicar a ordem das \dot{i}_{ot} observadas para os distintos álcoois seria a interação destes álcoois com o TiO₂. Conforme ocorre o aumento da cadeia carbônica do álcool, maior será a sua região apolar, o que pode dificultar a sua interação com o TiO₂. A hidrofiliicidade da superfície do TiO₂ pode dificultar a adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos (ZIOLLI; JARDIM, 1998). Isto poderia explicar a tendência para uma maior interação do etanol com o TiO₂ quando comparada aos demais álcoois de cadeias maiores, como o 1-propanol, isopropanol e glicerol.

Entretanto esta explicação não justificaria a menor i_{tot} para o metanol, o qual apresenta uma cadeia carbônica menor que o etanol. Para tentar explicar a maior i_{tot} do etanol quando comparada i_{tot} do metanol pode-se verificar outras características destas moléculas.

A Figura 36 ilustra as energias de dissociação das ligações químicas de alguns dos álcoois que foram testados nos ensaios de i_{tot} . Conforme citado anteriormente, ocorre a dissociação da ligação C–H do carbono α . A energia de dissociação da C–H para o etanol é de 96,3 kcal mol⁻¹, enquanto que a energia observada para o metanol é de 97,2 kcal mol⁻¹. Esta menor energia para o etanol poderia ser uma possível explicação da maior facilidade em formar o radical α -hidroxialquil no etanol, e conseqüentemente gerar uma maior i_{tot} pela oxidação do etanol.

Figura 36-Energias (kcal mol⁻¹) de dissociação das ligações para cada um dos álcoois.



Fonte: adaptado de (OYEYEMI; KEITH; CARTER, 2014).

Em resumo, não há um único efeito que pode ser enfatizado e que explique a tendência da ordem das i_{tot} observadas. Provavelmente podem existir outros efeitos que elucidem melhor esta tendência, mas até então não foram descobertos. Por fim, os ensaios de i_{tot} mostraram que a transferência dos elétrons para um circuito externo foi eficiente, e desta forma, os ensaios de proteção catódica da liga de alumínio 5050 poderiam ser realizados.

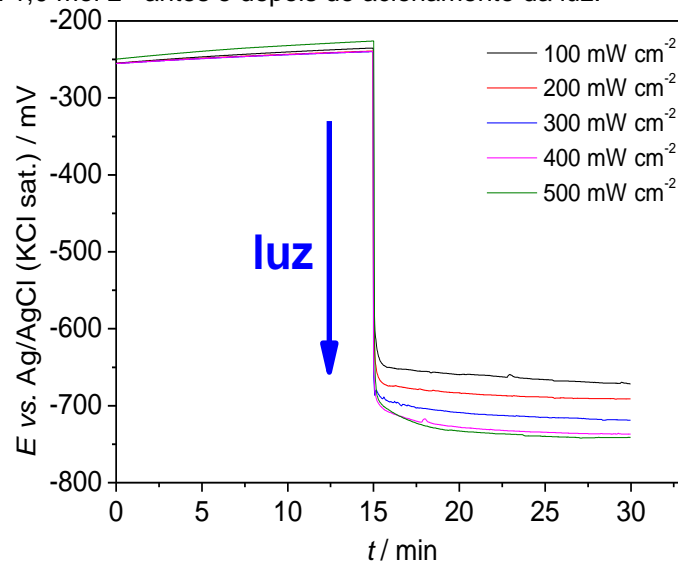
4.2.2 Ensaios de potencial de circuito aberto dos nanotubos de TiO₂

Os ensaios de E_{ca} dos NTiO₂ foram conduzidos em duas condições experimentais distintas. Conforme mencionado anteriormente, inicialmente os ensaios foram realizados em uma mesma solução aquosa (NaOH 1,0 mol L⁻¹) em distintas irradiâncias (100 a 500 mW cm⁻²). A irradiância representa o fluxo de energia radiante instantâneo que incide sobre uma superfície por unidade de área.

Como pode ser observado na Figura 37, após a estabilização do E_{ca} aos 15 min, ocorreu um decaimento brusco do potencial do eletrodo recoberto com os nanotubos de de TiO₂. Este decaimento foi observado a partir do momento que a luz do simulador solar foi acionada.

Como pode ser observado, quanto maior a irradiância, maior será o decaimento do E_{ca} . A maior irradiância (500 mW cm⁻²) levou um decaimento de 513 mV do E_{ca} , enquanto que a a menor irradiância (100 mW cm⁻²) indicou um decaimento de 428 mV aproximadamente.

Figura 37 - Curvas de potencial de circuito aberto dos nanotubos de TiO₂ nas distintas irradiâncias em NaOH 1,0 mol L⁻¹ antes e depois do acionamento da luz.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 9 ilustra os decaimentos do E_{ca} dos NTiO₂ em solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹ a partir da aplicação de distintas irradiâncias.

Tabela 9- Decaimento dos potenciais de potencial de circuito aberto para o TiO₂ em NaOH 1,0 mol L⁻¹ a partir da aplicação de distintas irradiâncias.

Irradiância / mW cm ⁻²	Decaimento do potencial / mV
100	428 ± 1
200	452 ± 2
300	480 ± 1
400	499 ± 1
500	513 ± 4

Fonte: autoria própria.

Desta forma foi observado que a aplicação de uma maior irradiância (500 mW cm⁻²) levou a um maior decaimento do E_{ca} do eletrodo recobertos com os NTiO₂. Conforme mencionado anteriormente, existe uma relação de proporcionalidade entre a irradiância e o fluxo de fótons. Assim, quanto maior for a irradiância, maior será o fluxo de fótons e conseqüentemente, maior será o número de elétrons excitados à banda de condução do semiconductor. Portanto, o maior número de elétrons excitados até a BC pode indicar uma maior transferência destes elétrons até o material a ser protegido. Esta maior transferência pode levar a uma maior polarização negativa da superfície protegida.

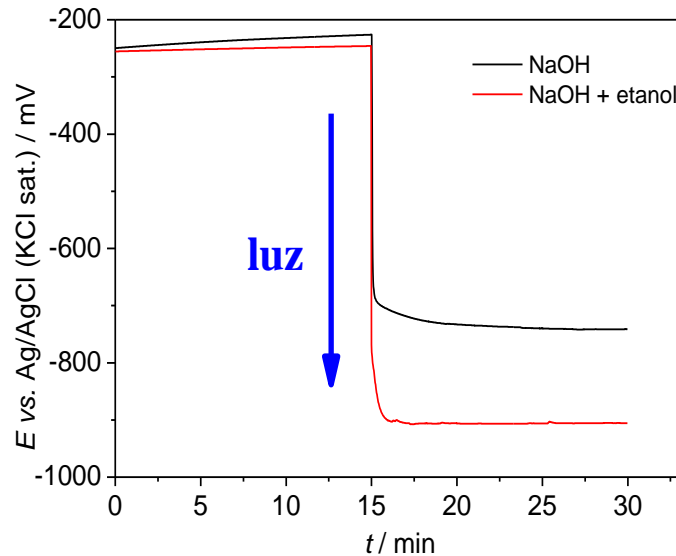
Na segunda etapa os ensaios consistiram no acompanhamento do E_{ca} dos NTiO₂ em distintas soluções aquosas (NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹). Nesta etapa a irradiância do simulador solar foi de 500 mW cm⁻². Foi observado que os valores iniciais (antes do acionamento do simulador solar) de E_{ca} são bem próximos para ambas as soluções. Entretanto, após o acionamento da luz por 15 min, o decaimento do potencial foi mais pronunciado para o eletrólito com o etanol adicionado. Comparativamente, o decaimento do potencial para a solução aquosa apenas com NaOH foi de aproximadamente 513 mV, enquanto que o decaimento foi de 670 mV para a solução aquosa de NaOH e etanol (Figura 38).

O maior decaimento do potencial para a solução com o álcool pode estar relacionada ao maior número de elétrons provenientes da fotodegradação do etanol e excitação dos elétrons da BV para a BC do TiO₂ (*current doubling*) (OHNO et al., 1997, KALAMARAS; LIANOS, 2015).

Este maior número de elétrons também foi observado nos ensaios de i_{rot} para a solução com etanol, quando comparado à condição sem etanol. Este maior número de elétrons pode levar a uma polarização mais negativa da superfície do eletrodo

recoberto com os NTiO₂, e conseqüentemente levar a uma polarização mais negativa do substrato metálico que se deseja proteger. Isto decorre do fato que o substrato metálico do metal que se deseja proteger adquire o mesmo potencial do semiconductor irradiado.

Figura 38- Potencial de circuito aberto para o TiO₂ nas distintas soluções com irradiância de 500 mW cm⁻² antes e depois do acionamento da luz.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 10 ilustra os decaimentos do E_{ca} para os NTiO₂ a partir da aplicação da luz com irradiância de 500 mW cm⁻² em distintas soluções.

Tabela 10- Decaimento dos potenciais de circuito aberto dos nanotubos de TiO₂ nas distintas soluções com irradiância de 500 mW cm⁻².

Solução / 1,0 mol L ⁻¹	Decaimento do potencial / mV
NaOH	513 ± 4
NaOH + etanol	670 ± 9

Fonte: autoria própria.

Desta forma foi observado que a utilização da solução com etanol levou a um maior decaimento do potencial do eletrodo.

4.2.3 Ensaio de Mott-Schottky dos nanotubos de TiO₂

Os ensaios de Mott-Schottky foram realizados para a determinação do potencial de banda plana (E_{BP}) e da densidade de portadores de carga (N_D) dos NTiO₂

em distintas soluções. Estes ensaios foram realizados em triplicata para cada uma das soluções. A equação (21) (BONDARENKO; RAGOISHA, 2005; GELDERMAN; LEE; DONNE, 2007):

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A_s^2 e N_D} (E_{Apl} - E_{BP} - \frac{kT}{e}) \quad (21)$$

Os termos da equação (21) têm o seguinte significado:

- C_{sc} : Capacitância diferencial da região de carga espacial (*spacial charge*);
- ε_0 : Permissividade no vácuo ($8,86 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$);
- ε : Permissividade do TiO_2 na forma anatase = 48 (GHOSH; AZIMI, 1994);
- A_s : área superficial dos nanotubos;
- e : carga elétrica de 1 elétron ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$);
- N_D : densidade de portadores de carga;
- E_{Apl} : potencial aplicado;
- E_{BP} : potencial de banda plana (*flat band potential*);
- k : constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$);
- T : temperatura na escala termodinâmica (300,15 K);

Quando o E_{Apl} for igual a 0, e levando-se em consideração a equação (22):

$$\text{coeficiente angular} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A_s^2 e N_D} \quad (22)$$

O E_{BP} pode ser estimado pela equação (23):

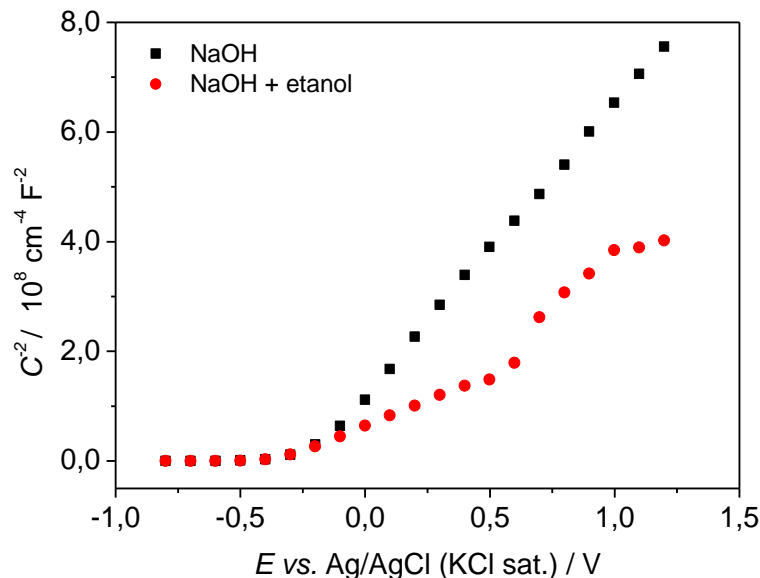
$$E_{BP} = -\left(\frac{\text{coeficiente linear}}{\text{coeficiente angular}} + \frac{kT}{e} \right) \quad (23)$$

A densidade de portadores de carga (N_D) poder ser estimado pela equação (24):

$$N_D = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A_s^2 e \text{ coeficiente angular}} \quad (24)$$

Conforme mencionado anteriormente, o TiO_2 é um semicondutor extrínseco do tipo n, e isto pode ser observado pelos coeficientes angulares positivos de cada uma das curvas dos ensaios de Mott-Schottky realizados para os NTiO_2 em cada uma das soluções. O coeficiente angular positivo é característico de semicondutores do tipo n (NOWOTNY, 2012). A Figura 39 ilustra as curvas dos ensaios de Mott-Schottky dos NTiO_2 em distintas soluções.

Figura 39- Curvas dos ensaios de Mott-Schottky dos nanotubos de TiO_2 para as distintas soluções.



Fonte: autoria própria.

As médias dos potenciais de banda plana (E_{BP}) observados para cada uma das soluções são bem parecidas, considerando o desvio padrão entre ambos. A média observada para a solução aquosa de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi $-0,27 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (KCl saturado), enquanto que a média observada para a solução aquosa de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ mais etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi de $-0,22 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (KCl saturado).

Entretanto, a média da densidade de portadores de carga (N_D) para a solução com etanol foi aproximadamente 70% maior do que aquele encontrado para a solução sem o etanol. Estes ensaios medem a capacitância, a qual está relacionada ao carregamento da dupla-camada elétrica formada na interface solução/eletrodo. A presença do etanol pode influenciar neste carregamento, já que pode ocorrer uma

alteração da contante dielétrica na solução água (80,1) mais etanol (24,3) quando comparada à solução sem a adição do álcool.

A Tabela 11 ilustra dos dados referentes aos ensaios de Mott-Schottky para as distintas soluções.

Tabela 11 - Dados referentes aos ensaios de Mott-Schottky para as distintas soluções.

Solução	E_{BP} vs. Ag/AgCl (KCl sat.) / V	N_D ($10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)
NaOH	$-0,27 \pm 0,03$	$1,1 \pm 0,1$
NaOH + etanol	$-0,22 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,1$

Fonte: autoria própria.

A seguir serão ilustrados alguns conceitos sobre os semicondutores. A Figura 40 ilustra a distribuição de energia da estrutura de bandas dos semicondutores dos tipos n e p em duas condições: antes e depois do equilíbrio da interface do semicondutor e da solução que o recobre. Boa parte das reações fotoquímicas e fotoeletroquímicas ocorrem na solução que interage com o semicondutor (KRISHNAN, 2007). A interação da solução com o semicondutor pode provocar modificações na estrutura de bandas do semicondutor (Figura 40).

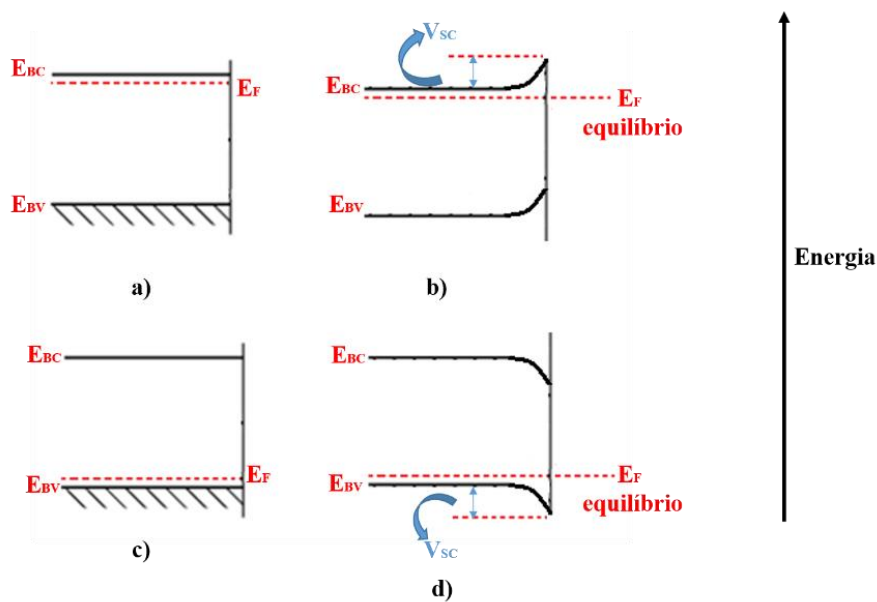
O processo de equilíbrio na interface semicondutor/solução leva ao “entortamento” das bandas do semicondutor (*band bending*). Por conta da condutividade dos semicondutores, ocorre a formação de uma zona de depleção (esgotamento) de carga, a qual é denominada região de carga espacial (*spacial charge*). Este esgotamento leva à formação de um gradiente de potencial elétrico (V_{sc}) da interface do semicondutor/solução até o interior do material do semicondutor (SATO, 1998).

O transporte de cargas dentro da região de esgotamento resulta em um comportamento capacitivo no interior do semicondutor (SATO, 1998). Este comportamento capacitivo pode ser útil para a determinação de alguns parâmetros, como o potencial de banda plana (E_{BP}). O E_{BP} sugere que não há um gradiente de potencial da interface do semicondutor/solução até o interior do material, ou seja, o potencial é constante. O E_{BP} pode ser entendido como o nível de Fermi do semicondutor nestas condições (GELDERMAN; LEE; DONNE, 2007; HANKIN et al., 2019; SATO, 1998).

A corrente elétrica total do sistema é nula quando ocorre a fotogeração de portadores de carga em um sistema fotoeletroquímico atinge o estado de equilíbrio no

E_{BP} . Isto decorre do fato que a recombinação dos portadores de carga (elétrons e lacunas) é extremamente rápida nesta condição (SATO, 1998). Por outro lado, quando o semicondutor é submetido a um campo elétrico, ocorre a formação de uma zona de esgotamento de cargas na superfície do semicondutor. Este esgotamento facilita a separação dos portadores de cargas foto geradas, e as mesmas começam a se mover em direções opostas dentro do semicondutor (SATO, 1998).

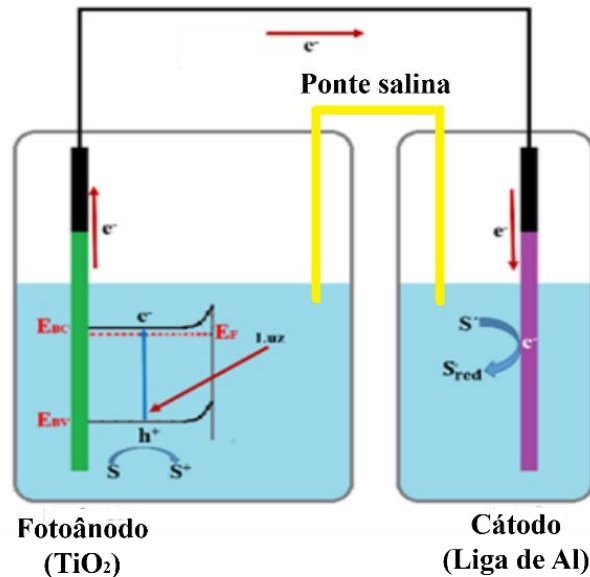
Figura 40- Estruturas de bandas dos semicondutores antes e depois de entrarem em equilíbrio com a solução: a) semicondutor do tipo n antes do equilíbrio; b) semicondutor do tipo n após o equilíbrio; c) semicondutor do tipo p antes do equilíbrio; d) semicondutor do tipo p depois do equilíbrio.



Fonte: adaptado de (KRISHNAN, 2007).

A Figura 41 ilustra de forma simplificada o processo de separação dos portadores de carga dentro de um semicondutor do tipo n. Algumas reações podem ser observadas neste processo, como a excitação dos elétrons da BV até a BC do semicondutor pela ação da luz irradiada. Esta excitação leva à formação dos portadores de carga, e estes participam em processos distintos. Os elétrons (e^-) migram do fotoânodo até o cátodo por um circuito externo para a redução de uma espécie S' presente em solução (formação de S'_{red}). Por outro lado, as lacunas (h^+) que foram formadas na banda de valência podem oxidar uma espécie S presente em solução (formação de S^+). Além disso, pode ser observado o “entortamento” das bandas do semicondutor por conta do equilíbrio atingido na sua interface com a solução.

Figura 41 - Esquema simplificado da separação de cargas de um semiconductor do tipo n (TiO_2) e a migração dos elétrons para um circuito externo.



Fonte: adaptado de (BEZERRA, 2022).

Todo este processo ilustrado pode ser estendido ao TiO_2 que é um semicondutor do tipo n, conforme mencionado anteriormente. Além disso, como ilustrado na Figura 41, os elétrons excitados poderiam ser conduzidos até um cátodo, polarizando-o negativamente e permitindo também a redução de espécies na superfície deste eletrodo. Este é o princípio da aplicação da proteção catódica intermediada pela excitação dos elétrons dos NTiO_2 . A proteção catódica da liga de alumínio 5050 será ilustrada nos itens a seguir.

4.2.4 Ensaio de potencial de circuito aberto da liga de alumínio 5050

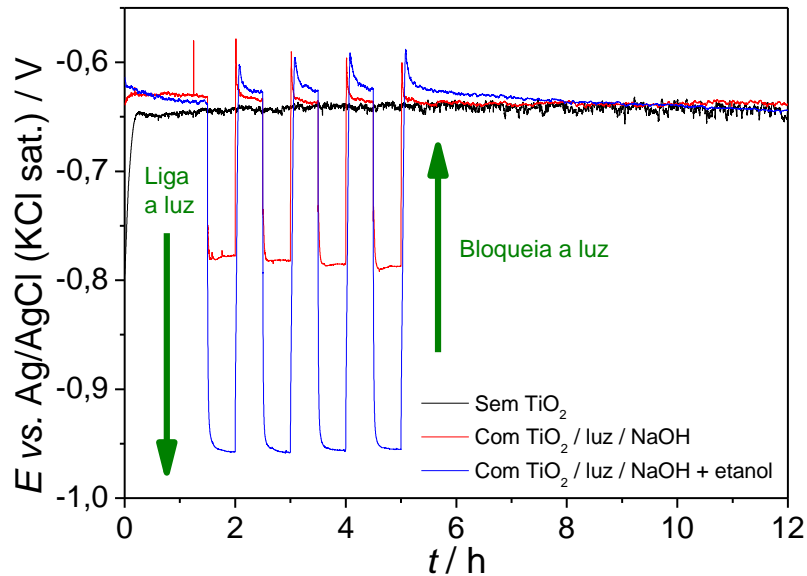
O ensaio de E_{ca} foi o primeiro realizado para que fosse verificada a eficiência da proteção catódica da liga de alumínio 5050. Os ensaios foram realizados durante 12 h, e a liga de alumínio 5050 foi submetida ao eletrólito aquoso com NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Nesta etapa foram empregadas três condições experimentais distintas, e a primeira foi realizada sem o acoplamento da liga de alumínio 5050 aos NTiO_2 tratados termicamente. O valor médio de E_{ca} observado nesta etapa foi de $-0,643 \text{ V}$ e pouco variou ao longo das 12 h de ensaio. Todos os valores de E_{ca} descritos nestes ensaios estão em referência ao eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado).

As outras duas etapas consistiram no acoplamento dos NTiO₂ na ausência de luz e com luz, e estas etapas foram realizadas dentro de um mesmo ensaio. As soluções aquosas utilizadas na célula fotoquímica na qual os NTiO₂ estavam imersos foram NaOH 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹. Vale destacar que a liga de alumínio utilizada no ensaio sem o acoplamento foi sempre polida e limpa com água ultrapura e isopropanol novamente para ser testada nos ensaios com acoplamento aos nanotubos.

Neste ensaio a luz não foi acionada na primeira 1,5 h e foi observado um valor médio E_{ca} de -0,635 V aproximadamente. Este valor pode estar relacionado ao efeito galvânico decorrente do acoplamento entre a liga de alumínio 5050 e os NTiO₂ tratados termicamente (ZHANG et al., 2017). A partir deste momento (1,5 h) a luz foi então acionada, e então foi observada um decaimento brusco do E_{ca} (aproximadamente 145 mV) até -0,780 V quando a solução aquosa utilizada na célula fotoquímica foi NaOH 1,0 mol L⁻¹. Por outro lado, foi observado um decaimento brusco maior do E_{ca} (aproximadamente 325 mV) até -0,960 V quando a solução aquosa utilizada foi NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹. A luz foi mantida acionada por mais 0,5 h e foi observada pouca variação do E_{ca} (aproximadamente 3 mV) para ambas as soluções. A luz foi então bloqueada e observou-se um aumento brusco do E_{ca} para ambos as condições. O E_{ca} aumentou até -0,635 V, e este valor foi o mesmo observado antes do acionamento da luz.

Esta etapa de acionamento e bloqueio da luz foi realizada por mais três vezes durante o ensaio para ambas as soluções. A luz deixou de ser acionada após a quarta repetição, e então o ensaio foi conduzido até completar 12 h. Foi observado que o E_{ca} não variou de forma significativa após a luz deixar de ser acionada e manteve-se próximo a -0,635V. A Figura 42 ilustra o comportamento das curvas de E_{ca} nas condições experimentais anteriormente descritas.

Figura 42.- Curvas dos ensaios de potencial de circuito aberto das distintas condições experimentais empregadas: sem acoplamento aos nanotubos de TiO_2 ; com acoplamento aos nanotubos sem e com luz.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 12 ilustra os valores médios de E_{ca} nas distintas condições experimentais empregadas, bem como os respectivos desvios padrões.

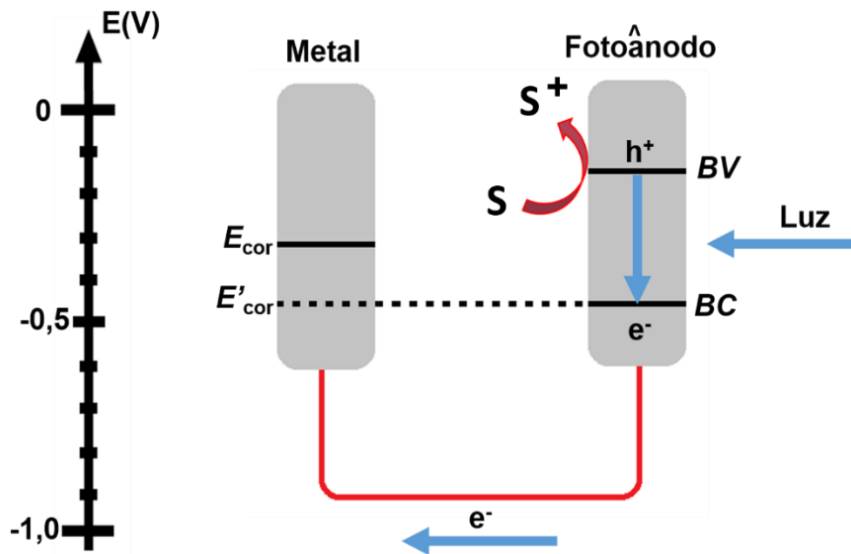
Tabela 12.- Valores de E_{ca} vs. Ag/AgCl (KCl saturado) nas distintas condições experimentais empregadas.

Liga 5050	Sem TiO_2	Com TiO_2 / luz / NaOH	Com TiO_2 / luz / NaOH + etanol
E_{ca} (V)	$-0,643 \pm 0,003$	$-0,780 \pm 0,003$	$-0,960 \pm 0,003$

Fonte: autoria própria.

A Figura 43 ilustra de forma simplificada alguns processos que podem ocorrer durante a proteção catódica da liga de alumínio 5050 acoplada aos NTiO_2 . Basicamente, o início deste processo se dá pela irradiação dos NTiO_2 . Esta irradiação deve ter energia suficiente para a excitação dos elétrons da BV até a BC do TiO_2 . A excitação gera cargas positivas (h^+) na estrutura do TiO_2 , e estas são comumente chamadas de *holes* (lacunas em português).

Figura 43- Esquema de excitação dos elétrons da banda de valência (BV) até a banda de condução (BC) através da ação da luz irradiada sobre a superfície dos nanotubos de TiO₂.



Fonte: autoria própria.

Para que a transferência destes elétrons para a superfície metálica que se deseja proteger catodicamente ocorra de forma eficiente, deve ocorrer uma estabilização destas lacunas formadas na estrutura do TiO₂. Esta estabilização faz-se necessária devido à possível recombinação do elétrons excitados com as lacunas (h⁺) formadas (WANG et al., 2020). Nos experimentos realizados, os íons hidroxila (provenientes da solução aquosa de NaOH) podem ter reagido com as lacunas (h⁺), e isto ter facilitado a transferência dos elétrons excitados para o circuito externo. Além disso, estes radicais hidroxila (OH[•]) podem ter reagido com o álcool. O que fez com que mais elétrons fossem transferidos para a banda de condução pelo efeito de *current doubling* (ANTONIADOU; LIANOS, 2010; OHNO et al., 1997).

A transferência destes elétrons excitados à superfície da liga de alumínio faz com que o potencial de corrosão (E_{cor}) da liga se iguale ao mesmo potencial da banda de condução (BC) dos NTiO₂ irradiados. Assim, a liga de alumínio passou a apresentar um potencial de corrosão mais negativo (E_{tot}), o que a tornou protegida catodicamente (WANG et al., 2020).

Foi observado que o decaimento do E_{ca} é maior para a solução com etanol por conta da possível fotodegradação do etanol, o que leva a obtenção de mais elétrons e conseqüentemente maior polarização catódica nos NTiO₂ e da liga de alumínio. Estes resultados estão condizentes com os ensaios de i_{tot} e E_{ca} . Os ensaios de i_{tot}

indicaram que a i_{tot} é maior para a solução com etanol. Por outro lado, os ensaios de E_{ca} indicaram um maior decaimento do E_{ca} para a solução com o etanol.

Por fim, não ocorreu controle das possíveis reações que poderiam ocorrer na superfície da liga de alumínio que foi protegida catodicamente. Conforme descrito anteriormente, o eletrólito utilizado na célula eletroquímica para os ensaios de corrosão foi uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Assim, sabendo-se que não foi retirado o gás oxigênio do eletrólito, as equações (25) e (26) ilustram algumas das possíveis reações que poderiam ocorrer na superfície da liga de alumínio protegida catodicamente.



Em resumo, foi observado que os ensaios de E_{ca} indicaram que a superfície da liga de alumínio foi polarizada negativamente por conta dos elétrons provenientes dos NTiO₂ irradiados. Desta forma, pode-se dizer que a superfície da liga de alumínio foi protegida catodicamente nestes ensaios realizados.

4.2.5 Ensaios de polarização linear de potenciais para a liga de alumínio 5050

O ensaio de polarização linear de potenciais foi o segundo realizado para verificar a eficiência da proteção catódica da liga de alumínio 5050. Em todos os ensaios, o eletrólito utilizado na célula de corrosão foi uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹, enquanto que o eletrólito utilizado na célula fotoquímica no qual os NTiO₂ estavam imersos foram as soluções aquosas com NaOH 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹.

O primeiro ensaio consistiu na polarização linear de potenciais da liga de alumínio sem o acoplamento aos NTiO₂. Este ensaio foi precedido de um ensaio de E_{ca} por 1,5 h para a devida estabilização do potencial. Após a estabilização do potencial, a polarização linear de potenciais foi realizada, e então foi observado um potencial de corrosão (E_{cor}) médio foi de -0,63 V e uma densidade de corrente de corrosão média de (i_{cor}) de $7,0 \times 10^{-7}$ A cm⁻². Todos os valores de potenciais descritos nestes ensaios estão em referência ao eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado).

Ao final desta condição experimental, a liga de alumínio foi retirada da célula eletroquímica, polida, limpa com água ultrapura e isopropanol. Assim, a liga de alumínio foi novamente colocada na célula eletroquímica para o ensaio de proteção catódica. As células eletroquímica e fotoquímica foram então acopladas para o ensaio com proteção catódica. O início da proteção catódica consistiu em acompanhar o E_{ca} por 15 min com a luz acionada (500 mW cm^{-2}). A solução aquosa da célula fotoquímica neste primeiro ensaio de proteção catódica foi uma solução aquosa de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Após a estabilização do potencial nestes 15 min, uma nova varredura linear de potenciais foi realizada e o valor de E_{cor} médio encontrado foi de $-0,76 \text{ V}$, enquanto que o valor médio de i_{cor} foi de $1,4 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. A partir deste momento, este E_{cor} será denominado de potencial fotoinduzido (E_{fot}). Além disso, i_{cor} passará a ser denominada como densidade de corrente fotoinduzida (i_{fot}). Esta mudança de nomenclatura deve-se à alteração dos aspectos destes parâmetros, já que os mesmos são originados a partir da proteção catódica pela luz. Foi observado que ocorreu um decaimento do E_{fot} encontrado nesta condição experimental (130 mV), quando comparada à condição sem o acoplamento aos NTiO_2 . Este decaimento está associado à proteção catódica decorrente dos elétrons excitados nos NTiO_2 .

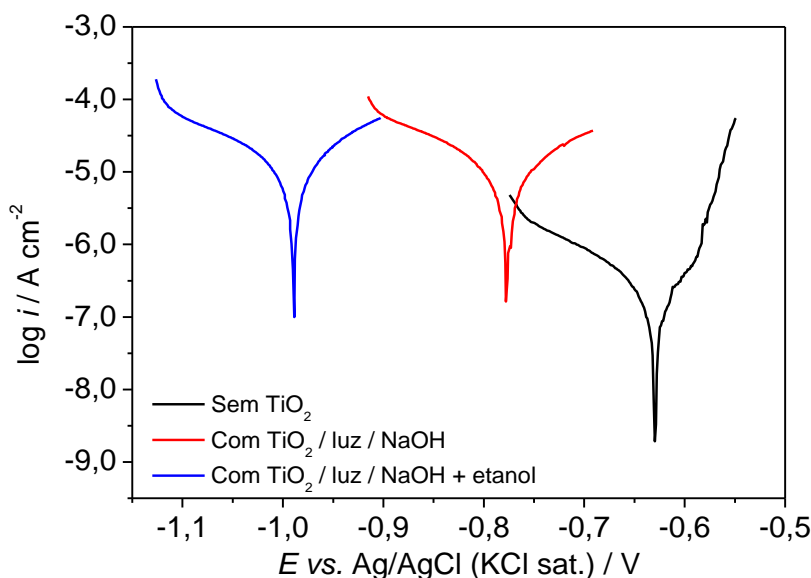
Além disso foi possível observar um aumento da i_{cor} , quando esta é comparada à condição sem o acoplamento. Este aumento também é decorrente dos elétrons excitados nos NTiO_2 . Como resultado, o valor de i_{fot} é maior devido ao aumento da taxa das reações eletroquímica na superfície da liga de alumínio pelo consumo dos elétrons excitados dos NTiO_2 (ZHANG, 2017).

O segundo ensaio de proteção catódica consistiu em utilizar a solução aquosa de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ mais etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na célula fotoquímica. O ensaio foi o mesmo realizado anteriormente (tempo de potencial circuito aberto, varredura e irradiância). O valor médio de E_{fot} para este novo ensaio foi de $-0,98 \text{ V}$. Assim, foi observado um decaimento de 350 mV no E_{fot} em relação à condição sem proteção catódica. Esse maior decaimento do potencial para a solução aquosa com etanol pode estar associado à fotodegradação do etanol, o que geraria mais elétrons para a transferência à superfície da liga de alumínio, o que a deixaria mais negativamente polarizada.

Por outro lado, a i_{fot} observada foi de $2,0 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Este valor é ligeiramente maior do que aquele encontrado para a solução aquosa apenas com NaOH, por conta

da fotodegradação álcool. Conseqüentemente este valor de i_{tot} é muito maior do que aquele encontrado na condição sem proteção catódica, o que já foi explicado anteriormente. Os resultados destes ensaios estão ilustrados na Figura 44.

Figura 44- Curvas dos ensaios de polarização linear de potenciais nas distintas condições experimentais empregadas: sem acoplamento aos nanotubos de TiO_2 ; com acoplamento aos nanotubos / luz.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 13 ilustra os valores de E_{cor} , E_{fot} , i_{cor} e i_{tot} nas distintas condições empregadas.

Tabela 13-Valores de E_{cor} , E_{fot} , i_{cor} e i_{tot} para as distintas condições empregadas.

Condição	E_{cor} ou E_{fot} vs. Ag/AgCl (KCl sat.) / V	i_{cor} ou i_{tot} / A cm ⁻²
Sem TiO_2	$-0,63 \pm 0,02$	$7,0 \times 10^{-7} \pm 0,1 \times 10^{-7}$
Com TiO_2 / luz / NaOH	$-0,76 \pm 0,02$	$1,4 \times 10^{-5} \pm 0,2 \times 10^{-5}$
Com TiO_2 / luz / NaOH + etanol	$-0,98 \pm 0,02$	$2,0 \times 10^{-5} \pm 0,2 \times 10^{-5}$

Fonte: autoria própria.

Desta forma, foi observado que ocorreu a proteção catódica pela análise dos ensaios de polarização linear de potenciais.

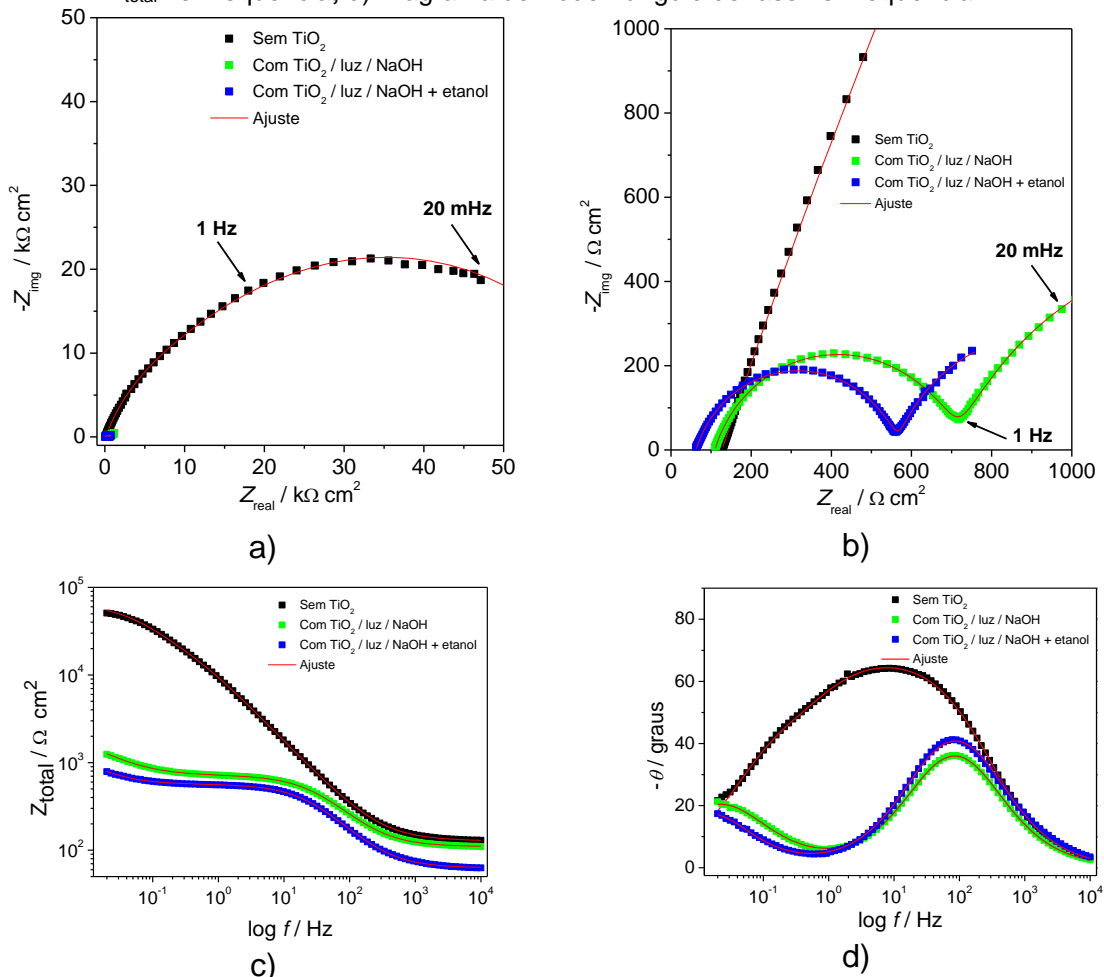
4.2.6 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica da liga de alumínio 5050

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi mais um ensaio realizado para verificar a eficiência da proteção catódica da liga de alumínio 5050. Assim como nos ensaios anteriores, o eletrólito da célula de corrosão foi o mesmo em todos os ensaios (solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹), bem como foram utilizadas as mesmas soluções aquosas na célula fotoquímica (NaOH 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹).

Os ensaios nesta etapa também foram realizados em três condições experimentais distintas (sem acoplamento aos nanotubos, com acoplamento aos NTiO₂ irradiados em NaOH ou NaOH mais etanol). A primeira condição experimental foi realizada sem o acoplamento da liga de alumínio 5050 aos NTiO₂. O ensaio nesta condição foi precedido por um ensaio de E_{ca} por 1 h para a estabilização do potencial. O ensaio de EIE foi realizado após a estabilização do potencial. Os demais ensaios de EIE com o acoplamento da liga de alumínio aos NTiO₂ irradiados (500 mW cm⁻²) também foram precedidos de ensaios de E_{ca} por 1 h para a estabilização do potencial. Os resultados destes ensaios estão ilustrados nos diagramas da Figura 45.

Pela análise do diagrama (Nyquist) da Figura 45a), pode ser observado que o tamanho do semicírculo da condição sem o acoplamento é muito maior (quarenta e oito vezes maior aproximadamente em média) do que aquele encontrado para a condição com acoplamento aos NTiO₂ irradiados em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Quando o tamanho é comparado à condição com a solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹, o tamanho do semicírculo da condição sem acoplamento é cem vezes maior aproximadamente em média.

Figura 45- Diagramas dos ensaios de EIE nas distintas condições experimentais empregadas: sem acoplamento aos nanotubos de TiO_2 ; com acoplamento aos nanotubos e com luz. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Nyquist ampliado; c) Diagrama de Bode - Z_{total} vs. frequência; d) Diagrama de Bode - ângulo de fase vs. frequência.

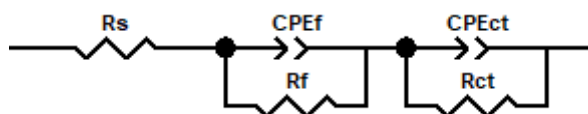


Fonte: autoria própria.

O ajuste dos dados experimentais nesta condição foi realizado a partir do circuito equivalente proposto na Figura 46 (ZHANG et al., 2017; WANG et al., 2019). Neste ajuste, os elementos do circuito equivalente são: resistência da solução (R_s), elemento de fase constante (CPE_{ct}) e resistência à transferência de carga (R_{ct}), resistência do filme de óxido poroso (Al_2O_3) formado sobre a liga de alumínio (R_f) (WANG et al., 2013) e elemento de fase constante associado a este filme (CPE_f). Inicialmente o ajuste dos dados experimentais para a condição sem a proteção catódica foi realizado com o circuito equivalente proposto na introdução desta tese (Figura 15a)). Entretanto esta tentativa não resultou um bom ajuste dos dados experimentais. Desta forma os dados experimentais foram ajustados com o circuito equivalente proposto na Figura 46.

Assim como na condição sem o acoplamento aos nanotubos, o ajuste dos dados experimentais nesta condição foi realizado a partir do circuito equivalente proposto na Figura 46 (ZHANG et al., 2017; WANG et al., 2019). Neste ajuste, os elementos do circuito equivalente são: resistência da solução (R_s), elemento de fase constante (CPE_{ct}) e resistência à transferência de carga (R_{ct}); resistência do filme de TiO_2 (R_f); elemento de fase constante referente ao filme (CPE_f).

Figura 46-Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados experimentais nas distintas condições experimentais empregadas.



Fonte: autoria própria.

O ajuste dos dados experimentais foi considerado bom para as três condições experimentais empregadas. Isto pode ser comprovado pelo valor pequeno (valor $< 10^{-3}$) do *chi-square* (χ^2) (CHEN et al., 2021) para todas as condições experimentais, e estão ilustrados na Tabela 14

Tabela 14-Parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto nas distintas condições experimentais empregadas.

Parâmetros	Sem TiO_2 (1)	Com TiO_2 / luz / NaOH (1)	Com TiO_2 / luz / NaOH + etanol (1)
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	127	109	63
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	58102	1386	698
CPE_{ct} ($F \text{ s}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$)	$4,8 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$
n_{ct}	0,80	0,81	0,81
R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	8274	603	504
CPE_f ($F \text{ s}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$)	$4,0 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$
n_f	0,77	0,76	0,83
χ^2	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$7,3 \times 10^{-5}$

Fonte: autoria própria.

O menor valor de R_{ct} para a condição com o acoplamento aos $NTiO_2$ irradiados indica uma maior velocidade das reações eletroquímicas por conta dos elétrons transferidos para a superfície da liga de alumínio durante a proteção catódica (ZHANG et al., 2017; WANG et al., 2019; WANG et al., 2020).

Dentre os valores de R_{ct} observados nas condições de proteção catódica, o valor de R_{ct} para a solução aquosa de NaOH mais etanol é menor do que aquele encontrado para a solução apenas com NaOH. Este efeito pode estar relacionado ao fato de que a solução aquosa de NaOH mais etanol pode proporcionar mais elétrons para a superfície da liga de alumínio. Este maior número de elétrons estaria relacionado ao efeito de *current doubling* (OHNO et al., 1997; ANTONIADOU; LIANOS, 2010), o qual leva em conta que para cada fóton absorvido, dois elétrons são transferidos à banda de condução do semicondutor. Um destes elétrons seria proveniente da dissociação do elétron-lacuna (excitação pela luz), e o outro elétron seria proveniente da espécie radicalar do álcool que foi oxidada. Por fim, pode-se dizer que a menor R_{ct} para a condição com a solução aquosa de NaOH mais etanol é devido a este maior número de elétrons transferidos à banda de condução do TiO_2 .

Além da diferença entre os valores de R_{ct} mencionados anteriormente, há também a inserção dos elementos R_f e CPE_f no circuito equivalente proposto. Para a condição sem acoplamento, a R_f pode estar relacionada à resistência do filme de óxido poroso (Al_2O_3) formado na superfície da liga de alumínio. Por outro lado, no sistema com acoplamento, o elemento R_f estaria relacionado à resistência do filme de TiO_2 , e o elemento CPE_f refere-se à capacitância da dupla camada elétrica formada entre o TiO_2 e o seu substrato de Ti (SUN et al., 2018).

Cada um dos ensaios foi repetido três vezes e as tabelas a seguir ilustrarão cada uma destas repetições. A Tabela 15 ilustra os parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto na Figura 46 para as repetições do sistema sem a proteção catódica.

Tabela 15-Parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto nas repetições para a condição sem acoplamento ao sistema fotoquímico.

Parâmetros	Sem TiO ₂ (1)	Sem TiO ₂ (2)	Sem TiO ₂ (3)
R _s (Ω cm ²)	127	125	122
R _{ct} (Ω cm ²)	58102	58070	59932
CPE _{ct} (F s ⁿ⁻¹ cm ⁻²)	4,9 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻⁵	1,6 x 10 ⁻⁵
n _{ct}	0,80	0,82	0,92
R _f (Ω cm ²)	8274	15000	10347
CPE _f (F s ⁿ⁻¹ cm ⁻²)	4,0 x 10 ⁻⁵	4,5 x 10 ⁻⁵	3,0 x 10 ⁻⁵
n _f	0,77	0,88	0,83
χ ²	1,4 x 10 ⁻⁴	3,0 x 10 ⁻⁵	8,3 x 10 ⁻⁵

Fonte: autoria própria.

A Tabela 16 ilustra os parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto da Figura 46 do sistema de proteção catódica com a solução aquosa de NaOH e luz.

Tabela 16-Parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto nas repetições para a condição com acoplamento ao sistema fotoquímico com NaOH e luz.

Parâmetros	Com TiO ₂ / luz / NaOH (1)	Com TiO ₂ / luz / NaOH (2)	Com TiO ₂ / luz / NaOH (3)
R _s (Ω cm ²)	109	108	98
R _{ct} (Ω cm ²)	1386	1162	1109
CPE _{ct} (F s ⁿ⁻¹ cm ⁻²)	2,6 x 10 ⁻⁵	2,1 x 10 ⁻⁵	1,4 x 10 ⁻⁵
n _{ct}	0,81	0,84	0,88
R _f (Ω cm ²)	603	633	647
CPE _f (F s ⁿ⁻¹ cm ⁻²)	5,5 x 10 ⁻³	3,8 x 10 ⁻³	3,8 x 10 ⁻³
n _f	0,76	0,71	0,70
χ ²	1,3 x 10 ⁻⁵	6,8 x 10 ⁻⁵	6,1 x 10 ⁻⁵

Fonte: autoria própria.

A Tabela 17 ilustra os parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto da Figura 46 para as repetições do sistema de proteção catódica com a solução aquosa de NaOH, etanol e luz.

Tabela 17- Parâmetros ajustados de acordo com o circuito equivalente proposto nas repetições para a condição com acoplamento ao sistema fotoquímico com NaOH, etanol e luz.

Parâmetros	Com TiO ₂ / luz / NaOH + etanol (1)	Com TiO ₂ / luz / NaOH + etanol (2)	Com TiO ₂ / luz / NaOH + etanol (3)
R _s (Ω cm ²)	63	66	66
R _{ct} (Ω cm ²)	698	512	530
CPE _{ct} (F s ⁿ⁻¹ cm ⁻²)	3,6 x 10 ⁻⁵	2,7 x 10 ⁻⁵	3,2 x 10 ⁻⁵
n _{ct}	0,81	0,85	0,81
R _f (Ω cm ²)	504	1137	993
CPE _f (F s ⁿ⁻¹ cm ⁻²)	1,5 x 10 ⁻²	1,0 x 10 ⁻²	1,4 x 10 ⁻²
n _f	0,83	0,71	0,81
χ ²	7,3 x 10 ⁻⁵	7,9 x 10 ⁻⁶	2,3 x 10 ⁻⁵

Fonte: autoria própria.

A Tabela 18 ilustra os valores médios e desvios padrões de R_{ct} para as distintas condições empregadas.

Tabela 18- Médias e desvios padrões dos valores de R_{ct} para cada uma das condições empregadas.

Condição	R _{ct} / Ω cm ²
Sem TiO ₂	5,8 x 10 ⁴ ± 0,1 x 10 ⁴
Com TiO ₂ / NaOH / luz	1,2 x 10 ³ ± 0,1 x 10 ³
Com TiO ₂ / NaOH + etanol / luz	5,8 x 10 ² ± 0,1 x 10 ²

Fonte: autoria própria.

A média da R_{ct} para a condição com acoplamento dos NTiO₂ irradiados em NaOH é quarenta e oito vezes menor do que a média de R_{ct} sem a proteção catódica. Por outro lado, na condição com o acoplamento dos NTiO₂ irradiados em NaOH mais etanol a média de R_{ct} é cem vezes menor do que a média observada para o valor da R_{ct} da condição sem proteção.

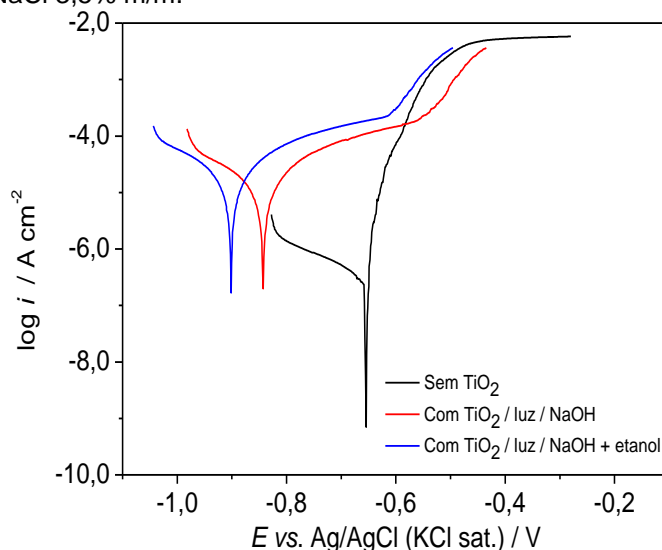
Os resultados de EIE observados indicaram que ocorreu a proteção catódica da superfície de alumínio por conta das menores resistências à transferência de carga (R_{ct}) nas condições com acoplamento aos NTiO₂ e luz. Nestes ensaios, o aumento das velocidades de reação na superfície do metal/liga pode ser relacionado, de forma simplificada, com o tamanho dos semicírculos dos Diagramas de Nyquist. Desta forma, os semicírculos nos Diagramas de Nyquist para os ensaios com superfícies protegidas catodicamente são menores do que aqueles encontrados para superfícies não protegidas.

4.2.7 Análise morfológica da superfície da liga de alumínio após ataque eletroquímico

Esta etapa consistiu na análise da superfície da liga de alumínio antes e depois da proteção catódica. O eletrólito utilizado na célula de corrosão foi uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/m, ou seja, mais concentrado do que aquele utilizado nos estudos anteriores (solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹). Esta maior concentração foi utilizada para que o ataque eletroquímico fosse mais agressivo, e assim tornar mais perceptíveis as diferenças entre as morfologias analisadas nesta etapa.

Estes ensaios foram conduzidos apenas 1 vez em cada uma das condições empregadas. As soluções aquosas utilizadas na célula fotoquímica foram NaOH 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹. A Figura 47 ilustra os resultados observados após a realização dos ensaios de polarização linear de potenciais em distintas condições experimentais. Pode-se observar que os E_{fot} foram mais negativos do que o E_{cor} da liga de alumínio de proteção, assim como foi observado nos ensaios de polarização linear anteriores. Além disso, as i_{fot} relativas aos ensaios de proteção catódica foram maiores que a i_{cor} , o que também ocorreu nos ensaios de polarização linear anteriores.

Figura 47 - Curvas dos ensaios de polarização linear da liga de alumínio 5050 nas distintas condições em NaCl 3,5% m/m.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 19 ilustra os dados referentes às curvas de polarização linear de potenciais para a consequente análise da morfologia das superfícies antes e depois dos ensaios.

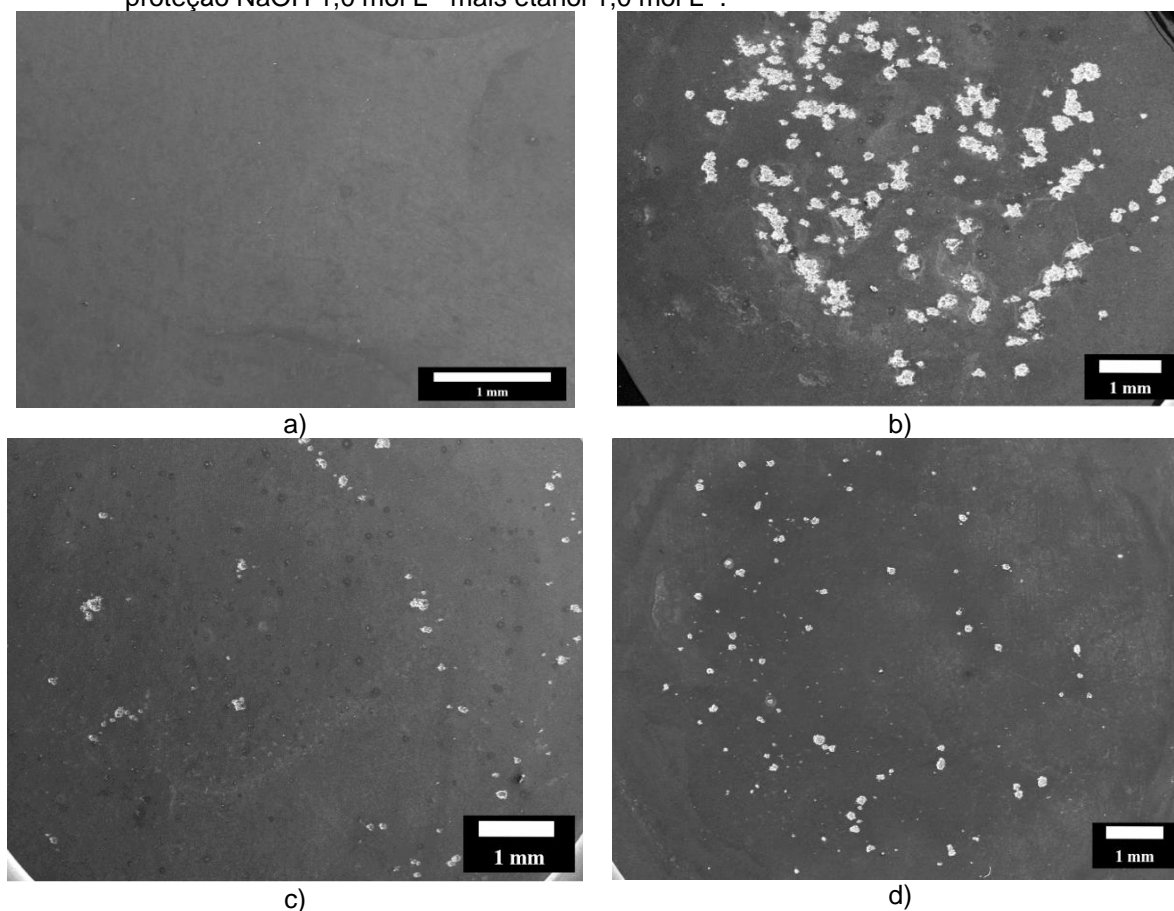
Tabela 19- Dados referentes ensaios de polarização linear de potenciais em NaCl 3,5% m/m nas distintas condições empregadas.

Condição	E_{cor} ou E_{fot} vs. Ag/AgCl (KCl sat.) / V	i_{cor} ou i_{fot} / A cm ⁻²
Sem TiO ₂	-0,654	2,5 x 10 ⁻⁷
Com TiO ₂ / luz / NaOH	-0,842	6,3 x 10 ⁻⁶
Com TiO ₂ / luz / NaOH + etanol	-0,901	2,0 x 10 ⁻⁵

Fonte: autoria própria.

As micrografias da Figura 48 a seguir ilustram as superfícies da liga de alumínio antes e depois de atacadas eletroquimicamente. A primeira micrografia (a) é de uma superfície polida antes do ataque eletroquímico. A segunda micrografia (b) é de uma superfície atacada e sem a proteção catódica. Foi observado um ataque bem pronunciado por quase toda a região delimitada pelo *o'ring*. As micrografias (c) e (d) ilustram as superfícies da liga de alumínio atacadas eletroquimicamente e ao mesmo tempo protegidas catodicamente com as soluções aquosas de NaOH e NaOH mais etanol respectivamente. Os ataques nestas superfícies são muito menos intensos do que aqueles encontrados na superfície não protegida, o que pode indicar uma boa eficácia na proteção. Não foi observada uma diferença significativa das morfologias das superfícies protegidas.

Figura 48- Micrografias das superfícies da liga de alumínio 5050 em distintas condições: a) antes do ataque eletroquímico; b) Após ataque eletroquímico sem proteção; c) Após ataque eletroquímico com proteção com NaOH 1,0 mol L⁻¹; d) Após ataque eletroquímico com proteção NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹.



Fonte: autoria própria.

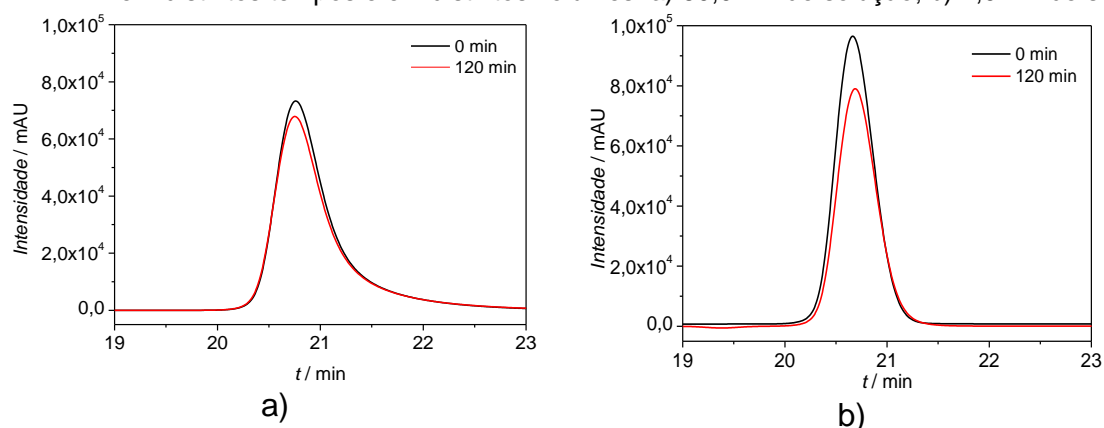
4.3 Identificação dos produtos da solução alcoólica utilizados na célula fotoquímica

Nesta seção serão discutidos alguns resultados observados durante os ensaios fotoquímicos com as diferentes soluções. Em um primeiro momento, foram realizados ensaios de fotodegradação de distintos álcoois para serem analisados por CLAE. Esta análise consistiu em tentar explicar os resultados de i_{tot} observados anteriormente, além da identificação de possíveis subprodutos provenientes da fotodegradação do etanol em meio básico, pois este foi uma das soluções utilizadas na proteção catódica.

A Figura 49 ilustra os cromatogramas ampliados os para distintos tempos de fotodegradação do etanol em distintos volumes de solução. Estes cromatogramas foram ampliados para uma melhor visualização do pico referente ao tempo de retenção do etanol nesta coluna cromatográfica. As alíquotas foram obtidas antes

(0 min) e depois de 120 min de fotodegradação. Foi observado que ocorreu o decaimento da concentração do etanol em ambas condições experimentais (volumes diferentes) realizadas. Estas concentrações são obtidas a partir da integração da área dos picos de retenção. O tempo de retenção do etanol nesta coluna cromatográfica é de aproximadamente 20,6 min.

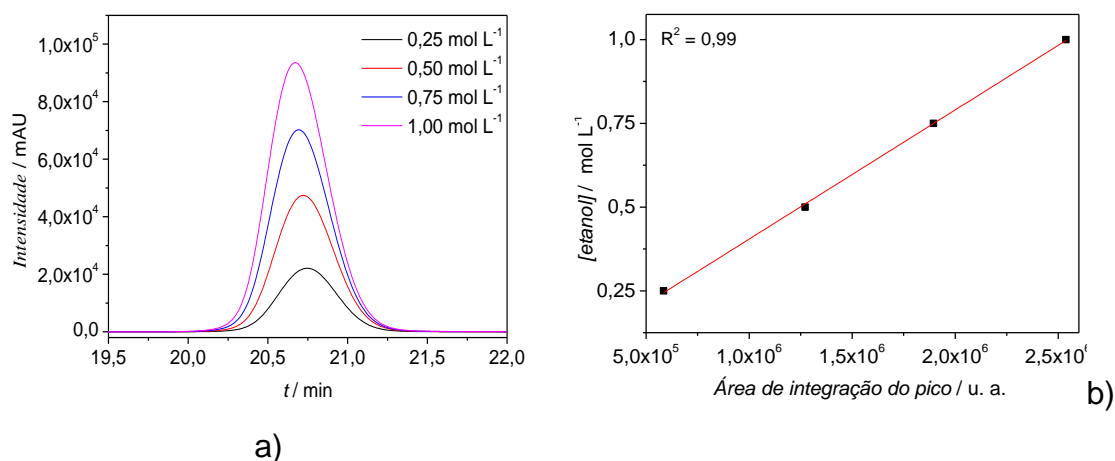
Figura 49- Cromatogramas expandidos após os ensaios de fotodegradação do etanol em meio básico em distintos tempos e em distintos volumes: a) 60,0 mL de solução; b) 2,0 mL de solução.



Fonte: autoria própria.

A Figura 50 ilustra os cromatogramas ampliados para a construção da curva de calibração do etanol em meio aquoso, bem como a curva de calibração construída. As concentrações do etanol utilizadas foram: 0,25, 0,50, 0,75 e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 50- Dados referentes à construção da curva de calibração de etanol em meio aquoso: a) Cromatogramas do etanol em distintas concentrações; b) curva de calibração após a integração dos picos referentes aos tempos de retenção do etanol.



Fonte: autoria própria.

A equação (27) ilustra como foi feito o cálculo da porcentagem final após a fotodegradação nas distintas condições experimentais.

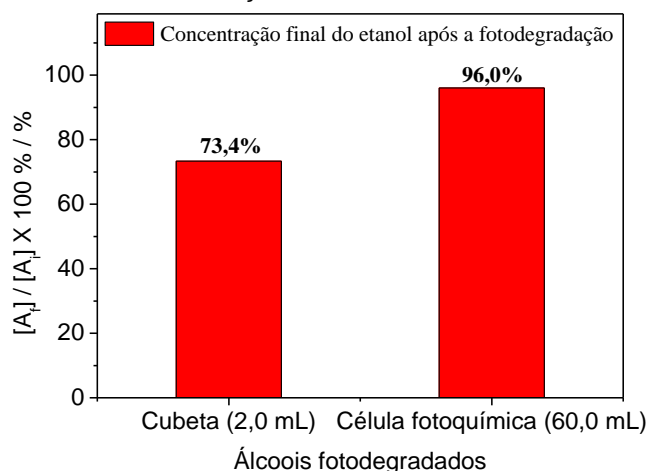
$$\%_{final} = \frac{[\text{álcool}_f]}{[\text{álcool}_i]} \times 100\% \quad (27)$$

Os termos da equação (27) têm o seguinte significado:

- $[\text{álcool}_f]$: concentração final do álcool depois de 2 h de fotodegradação;
- $[\text{álcool}_i]$: concentração inicial do álcool antes de 2 h de fotodegradação;
- $\%_{final}$: porcentagem final do álcool após as 2 h de fotodegradação;

A Figura 51 ilustra as porcentagens finais de etanol após 2 h de fotodegradação em distintos volumes.

Figura 51 -Concentrações finais dos distintos álcoois após 2 h de fotodegradação dentro de uma cubeta com volume de 2,0 mL de solução.



Fonte: autoria própria.

Após a fotodegradação do etanol em meio básico foi construída uma curva de calibração do etanol em meio aquoso. Esta curva de calibração pode ser utilizada para a determinação da concentração final do etanol após 2 h de fotodegradação. A Figura 50 ilustra os cromatogramas para as distintas concentrações de etanol em meio aquoso, bem como a curva de calibração do etanol a partir da integração das áreas dos picos referentes aos tempos de retenção do etanol.

Foram utilizados diferentes tempos de análise (tempo de corrida) para a construção das curvas de calibração. A Tabela 20 ilustra os tempos de retenção (t_{ret}) e de corrida (t_{cor}) para cada um dos álcoois analisados por CLAE.

Tabela 20- Dados referentes aos tempos de retenção (t_{ret}) e tempo de corrida (t_{cor}) para cada um dos álcoois analisados por CLAE.

Álcool	t_{ret} / min	t_{cor} / min
metanol	18,5	22,0
etanol	20,6	22,0
1-propanol	26,1	30,0
isopropanol	22,5	24,0
glicerol	13,0	15,0

Fonte: autoria própria.

A Tabela 21 ilustra os dados referentes à construção da curva de calibração em distintas concentrações dos distintos álcoois em meio aquoso. Os dados foram obtidos a partir da integração das áreas na região dos picos referentes aos tempos de retenção para cada um dos álcoois. Estas curvas auxiliaram na determinação das concentrações finais dos álcoois após a fotodegradação.

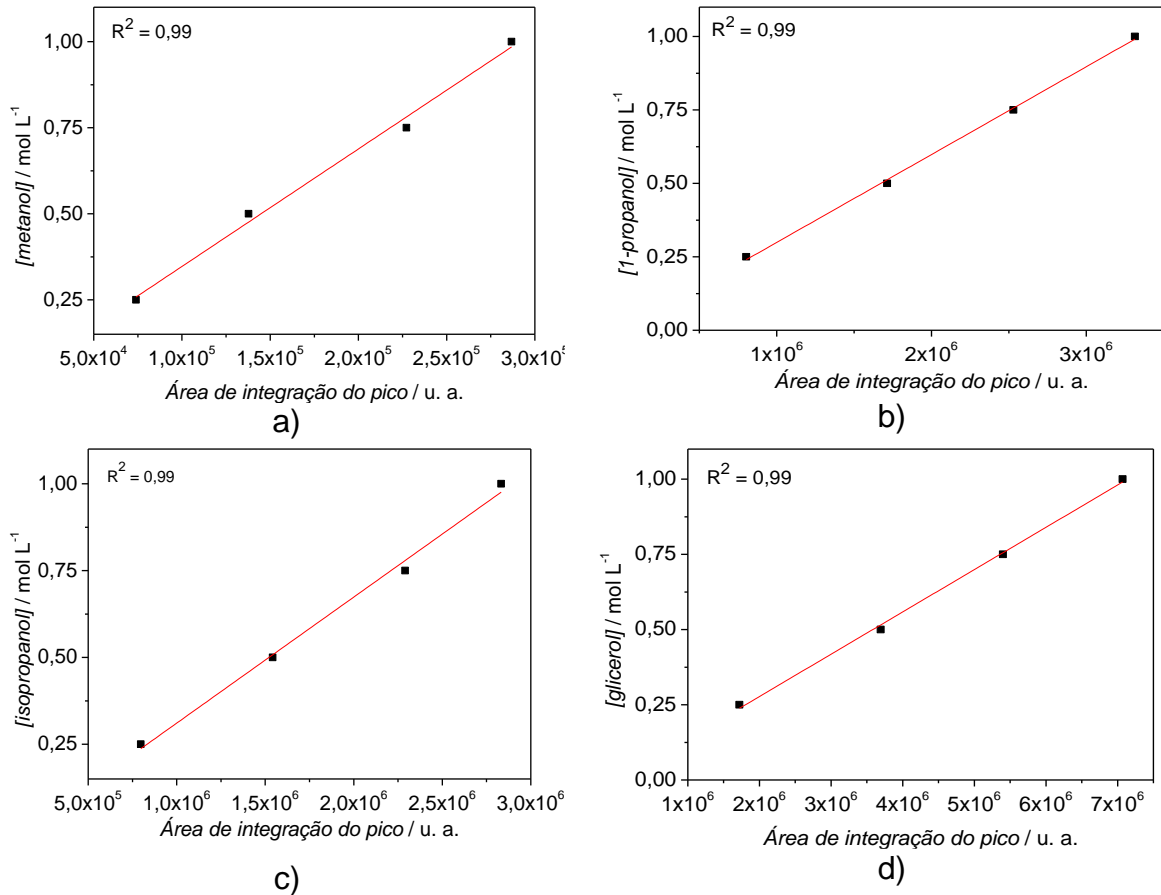
Tabela 21 -Dados referentes à construção das curvas de calibração dos distintos álcoois para a análise de CLAE.

Concentração do álcool / mol L ⁻¹	Área de integração metanol	Área de integração etanol	Área de integração 1-propanol	Área de integração isopropanol	Área de integração glicerol
0,25	$7,40 \times 10^4$	$5,85 \times 10^5$	$8,04 \times 10^5$	$7,98 \times 10^5$	$1,72 \times 10^6$
0,50	$1,38 \times 10^5$	$1,27 \times 10^6$	$1,71 \times 10^6$	$1,54 \times 10^6$	$3,69 \times 10^6$
0,75	$2,27 \times 10^5$	$1,89 \times 10^6$	$2,53 \times 10^6$	$2,29 \times 10^6$	$5,40 \times 10^6$
1,00	$2,87 \times 10^5$	$2,54 \times 10^6$	$3,31 \times 10^6$	$2,83 \times 10^6$	$7,07 \times 10^6$

Fonte: autoria própria.

A Figura 52 ilustra cada uma das curvas de calibração para os demais álcoois (metanol, 1-propanol, isopropanol, glicerol).

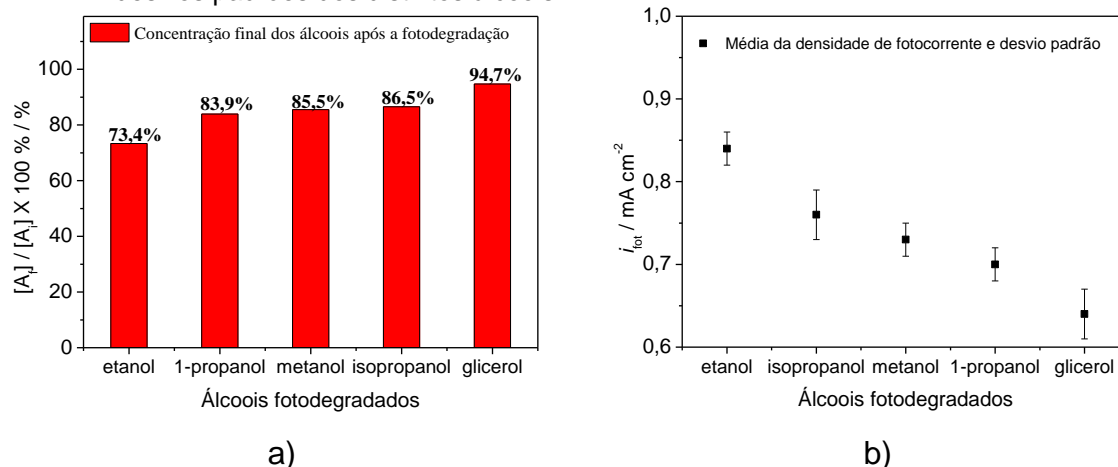
Figura 52- Curvas de calibração dos distintos álcoois: a) metanol; b) 1-propanol; c) isopropanol; d) glicerol.



Fonte: autoria própria.

A Figura 53 ilustra as distintas concentrações finais dos distintos álcoois após a fotodegradação em um volume menor de solução (2,0 mL). Foi observado que dentre as concentrações dos álcoois, a do etanol foi aquela que apresentou um maior decaimento da sua concentração inicial. O decaimento da concentração inicial foi algo em torno de 26,6% (73,4% da concentração inicial foi mantida). Isto poderia ser uma possível explicação da maior k_{tot} para este álcool (Figura 53), quando comparada aos demais álcoois, ou seja, parece que há uma maior eficiência na fotodegradação do etanol comparada aos demais álcoois.

Figura 53- Dados referentes aos ensaios de densidade de fotocorrente para os distintos álcoois: a) Concentrações finais dos distintos álcoois após 2 h de fotodegradação dentro de uma cubeta com volume de 2,0 mL de solução; b) Média das densidades de fotocorrente e desvios padrões dos distintos álcoois.

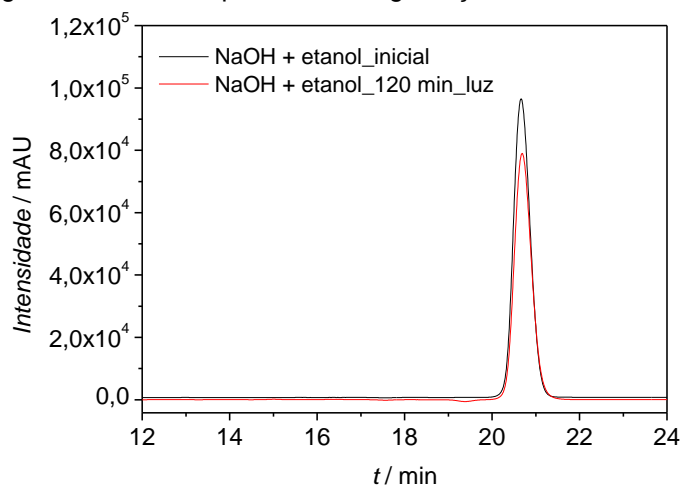


Fonte: autoria própria.

Além de descrever uma possível explicação para as i_{tot} observadas entre os distintos álcoois, foi também realizada uma breve análise dos possíveis produtos a partir da fotodegradação do etanol. Os cromatogramas analisados foram aqueles referentes ao ensaio realizado na célula de menor volume (cubeta 2,0 mL). Para tanto, a análise consistiu em verificar os cromatogramas da alíquota inicial e depois de 120 min de fotodegradação.

A Figura 54 ilustra os cromatogramas das alíquotas citadas. Nestes cromatogramas foram observados apenas os picos de retenção do etanol em aproximadamente 20,6 min.

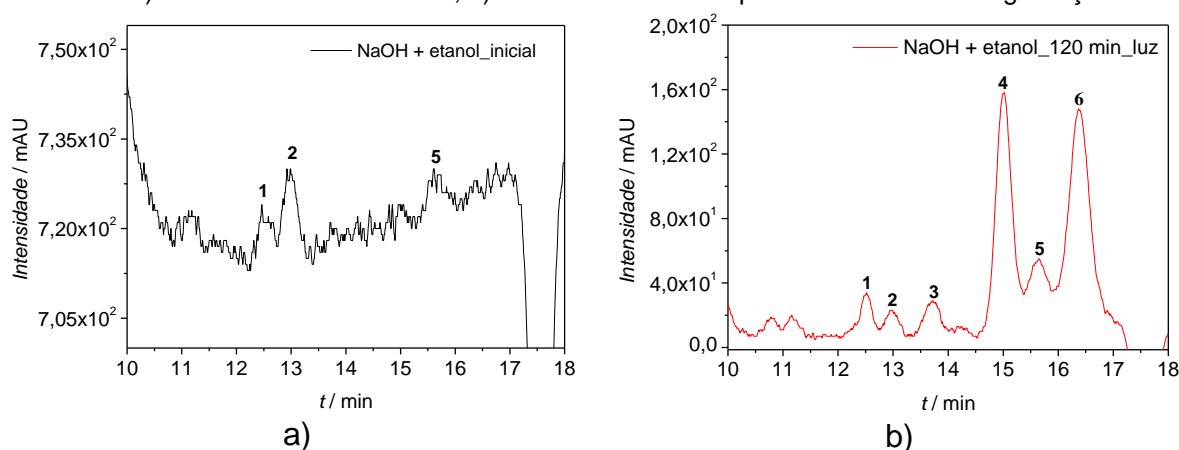
Figura 54- Cromatogramas antes e depois da fotodegradação do etanol em meio básico.



Fonte: autoria própria.

Como não foram observados outros picos de retenção (t_{ret}) nos cromatogramas da Figura 54, decidiu-se ampliá-los para que fosse possível a observação de outros picos de compostos provenientes da fotodegradação do etanol. A concentração destes compostos provavelmente é bem pequena quando comparada à concentração do etanol. A Figura 55 ilustra os cromatogramas ampliados para cada uma das alíquotas. Em ambos é possível observar os mesmos picos os picos 1, 2 e 5 e os mesmos não foram identificados até o momento. Por outro lado, outros picos foram observados apenas no cromatograma referente à alíquota da Figura 55b). Vale destacar que a concentração destes produtos deve ser muito baixa, tendo em vista o grau de ampliação destes cromatogramas.

Figura 55- Cromatogramas expandidos antes e depois da fotodegradação do etanol em meio básico: a) NaOH mais etanol inicial; b) NaOH mais etanol após 120 min de fotodegradação.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 22 ilustra os possíveis compostos observados no cromatograma após o ensaio de fotodegradação do etanol em meio básico por 120 min.

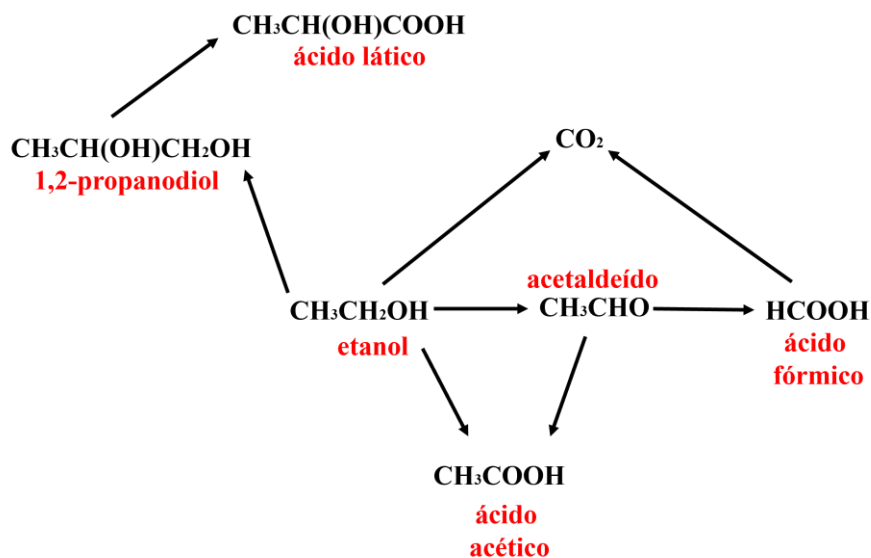
Tabela 22 - Possíveis produtos observados no cromatograma referente ao ensaio de fotodegradação.

Álcool	t_{ret} / min
ácido fórmico	13,7
ácido acético	15,0
1,2-propanodiol	16,2

Fonte: autoria própria.

A Figura 56 ilustra as possíveis rotas de fotodegradação do etanol em meio básico de acordo com BEZERRA, 2022.

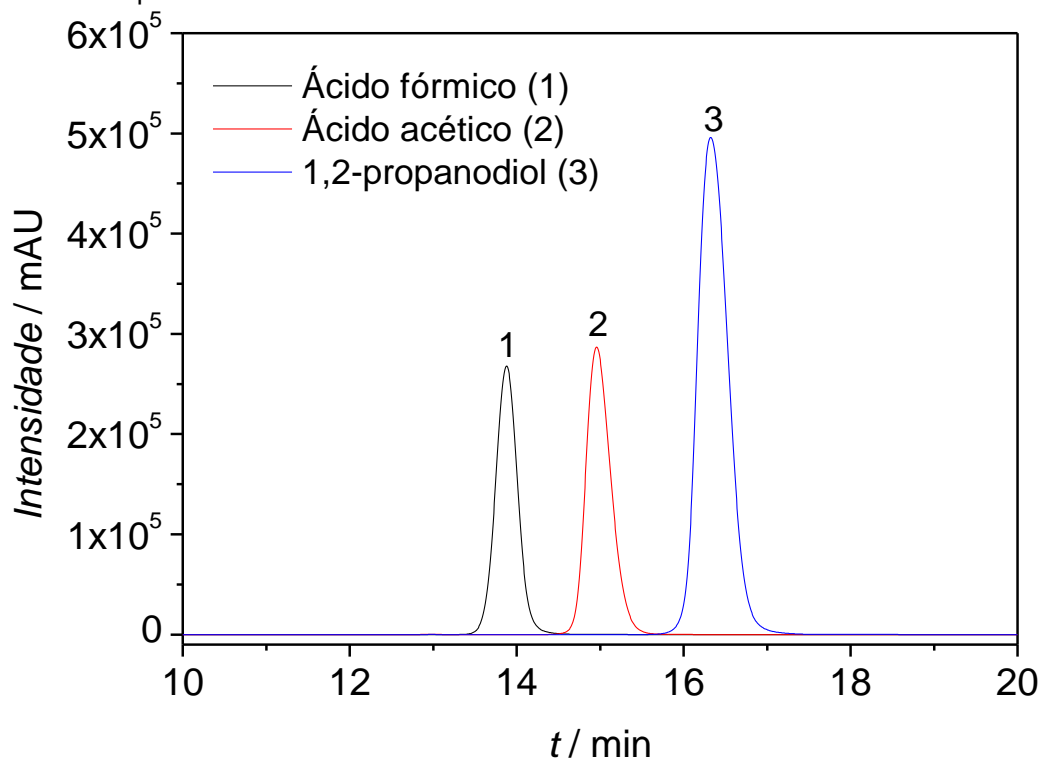
Figura 56-Possíveis rotas da fotodegradação do etanol em meio básico.



Fonte: adaptado de (BEZERRA, 2022).

Com base na rota de fotodegradação proposta, decidiu-se fazer a análise cromatográfica de algumas soluções padrões de alguns dos compostos que apareceram nesta rota. Desta forma foram preparadas três soluções aquosas, cada uma com um dos compostos orgânicos (ácido fórmico, ácido acético e 1,2-propanodiol). A concentração de cada um deles foi de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e o tempo de análise (eluição das alíquotas) foi de 20,0 min. Os parâmetros operacionais foram os mesmos utilizados nas outras etapas da análise cromatográfica. A Figura 57 ilustra os cromatogramas de cada um dos possíveis produtos da fotodegradação do etanol em meio básico.

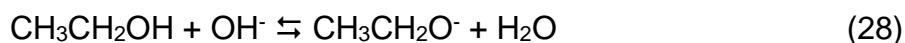
Figura 57 - Cromatogramas dos padrões de alguns possíveis subprodutos dissolvidos em água ultrapura.



Fonte: autoria própria.

Os picos de alguns possíveis subprodutos não foram observados no cromatograma de acordo com a rota de fotodegradação do etanol proposta (acetaldeído, ácido láctico).

Todas as discussões sobre as soluções com a mistura de NaOH mais álcoois não levaram em conta a possível reação entre o íon hidroxila e estes álcoois. A equação (28) ilustra a possível reação entre o etanol e o íon hidroxila. Para avaliar a possibilidade de ocorrer esta reação, faz-se necessário saber o pKa dos possíveis ácidos desta equação. O pKa da água é 15,7 e o pKa do etanol é 15,9 (BRUICE, 2016). Os valores são muito próximos, mas a água é levemente mais ácida que o etanol por conta do seu pKa ser um pouco menor. Em reações ácido-base, o equilíbrio é favorecido para a formação do ácido mais fraco (BRUICE, 2016), ou seja, o equilíbrio é levemente deslocado para a formação do etanol, ao invés da formação da água e o etóxido.



Assim, considerou-se que não ocorreu uma mudança significativa na composição inicial da solução a partir da mistura de NaOH e etanol.

5 CONCLUSÕES

Foi observada uma boa eficiência na proteção catódica da liga de alumínio 5050 a partir da aplicação dos NTiO₂ e luz. Esta eficiência pode ser verificada a partir do êxito da formação dos nanotubos de forma organizada sobre o substrato de Ti. Esta organização foi comprovada através da análise das micrografias de MEV, as quais indicaram uma certa uniformidade no comprimento e diâmetro interno do topo dos nanotubos. Os NTiO₂ foram tratados termicamente para a obtenção da fase anatase. A obtenção desta fase foi comprovada por difratometria de raios X, espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia Raman.

Após a obtenção da fase anatase, os NTiO₂ foram testados previamente antes da aplicação da proteção catódica da liga de alumínio 5050. Assim foram realizados ensaios de i_{tot} e E_{ca} em uma célula fotoquímica com janela de quartzo. Inicialmente os ensaios de i_{tot} em uma mesma solução (NaOH 1,0 mol L⁻¹) indicaram que quanto maior for a irradiância aplicada, maior será a i_{tot} . Por outro lado, a adição de distintos álcoois na solução citada anteriormente levou ao aumento das i_{tot} em uma mesma irradiância (500 mW cm⁻²). Além disso foi observado que o etanol foi o álcool que proporcionou um maior aumento na média das i_{tot} quando comparado à média dos demais álcoois. Assim, os ensaios de proteção catódica consistiram na utilização apenas de duas soluções: NaOH 1,0 mol L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹ com a maior irradiância (500 mW cm⁻²).

A segunda caracterização fotoquímica dos NTiO₂ consistiu no acompanhamento do E_{ca} em diversas irradiâncias em NaOH 1,0 mol L⁻¹. Foi observado que ocorreu um decaimento do E_{ca} a partir da aplicação da maior irradiância (500 mW cm⁻²). Em um segundo momento foi realizado o mesmo ensaio com a maior irradiância em soluções distintas. A outra solução utilizada foi a solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹ mais etanol 1,0 mol L⁻¹. A escolha desta segunda solução foi devido à sua maior i_{tot} observada anteriormente. Assim, a média do decaimento do potencial para a solução com etanol foi um pouco maior do que aquela observada para a solução com apenas com NaOH.

Os ensaios de Mott-Schottky dos NTiO₂ foram realizados apenas com as duas soluções escolhidas para os ensaios de proteção catódica. Foi observado que as médias dos potenciais de banda plana para ambas as soluções foram bem próximas.

Por outro lado, foi observado que a média da densidade de portadores de carga é aproximadamente 70% maior para a solução com etanol.

Após a observação dos resultados de i_{tot} , foi possível realizar os ensaios de corrosão para a avaliação da possível proteção catódica da liga de alumínio 5050 em virtude do acoplamento aos NTiO₂ irradiados. Em um primeiro momento foram realizados ensaios de E_{ca} da liga de alumínio com e sem a proteção catódica com os NTiO₂ irradiados em distintas soluções. Foi observado um decaimento médio dos E_{ca} em ambas as condições de proteção, com um decaimento médio maior para a condição na qual o etanol foi adicionado.

Ensaio de polarização linear de potenciais indicaram a mesma tendência dos ensaios de E_{ca} , ou seja, ocorreu um deslocamento do E_{cor} para potenciais mais negativos em ambas as condições de proteção, com um decaimento médio maior para a condição com a solução com etanol. Além disso foi observado um aumento da média das densidades de corrente fotoinduzidas i_{tot} comparadas à média da densidade de corrente de corrosão i_{cor} .

A menor susceptibilidade à corrosão da liga de alumínio também pode ser comprovada por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estes ensaios indicaram através do ajuste dos circuitos equivalentes propostos um decaimento de quase quarenta e oito vezes em média da R_{ct} na condição com acoplamento aos nanotubos e luz em solução aquosa de NaOH e cem vezes quando o etanol foi adicionado.

A proteção catódica também pode ser comprovada morfologicamente a partir da análise de micrografias da superfície da liga de alumínio antes e depois de ensaios de polarização linear de potenciais em uma solução aquosa de NaCl 3,5%. Foi observado que o ataque eletroquímico das superfícies protegidas catodicamente foi muito menos pronunciado do que aquele observado da liga de alumínio não protegida. Por fim, as distintas soluções foram caracterizadas para se entender o papel da adição dos distintos álcoois e o conseqüente aumento das i_{tot} quando comparadas à solução aquosa apenas com NaOH. Os ensaios foram sucedidos por análise cromatográfica para que pudesse ser comparada as concentrações dos álcoois antes e depois da fotodegradação. O etanol foi aquele que apresentou um maior decaimento da concentração inicial em comparação aos demais álcoois (27%). Esse maior decaimento da concentração inicial pode ser um indicativo da maior i_{tot} ser observada para este álcool quando comparada às i_{tot} dos demais álcoois. Além disso, a

fotodegradação de etanol em meio básico em ensaios de i_{tot} resultou na formação de outros compostos orgânicos, como os ácidos fórmico e acético e o 1,2-propanodiol.

Tendo isso em vista, existe a possibilidade de aplicação deste tipo de proteção se entender para a fotodegradação de outros compostos além dos álcoois. Por exemplo, existem muitos compostos como herbicidas, fármacos, corantes que poderiam ser colocados na célula fotoquímica, a fim de serem fotodegradados e ao mesmo tempo promover a proteção catódica de outros metais e ligas, como o alumínio, aço, entre outros. Ou seja, o sistema de proteção catódica poderia ser empregado tanto pelo lado da proteção contra a corrosão de um metal/liga, como pela fotodegradação de contaminantes do ambiente.

REFERÊNCIAS

- ALLAM, N. K.; GRIMES, C. A. Formation of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using a fluoride free HCl aqueous electrolyte. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 35, p. 13028–13032, 2007.
- ALLAM, N. K.; SHANKAR, K.; GRIMES, C. A. Photoelectrochemical and water photoelectrolysis properties of ordered TiO₂ nanotubes fabricated by Ti anodization in fluoride-free HCl electrolytes. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 18, n. 20, p. 2341–2348, 2008.
- ANTONIADOU, M.; LIANOS, P. Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 99, n. 1–2, p. 307–313, 2010.
- AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Microwave-assisted crystallization into anatase of amorphous TiO₂ nanotubes electrochemically grown on a Ti substrate. **Materials Letters**, São Carlos, v. 126, p. 52–54, 2014.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2018.
- BANERJEE, A. N. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures. **Nanotechnology, Science and Applications**, Macclesfield, v. 4, n. 1, p. 35–65, 2011.
- BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B. Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb₂S₃ and improvement of degradation of hair dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Amsterdam, v. 276, n. 2, p. 96–103, 2014.
- BEZERRA, C. A. G. **Estudo da eletrooxidação de etanol e glicerol assistida por fótons utilizando substrato de nanotubos de TiO₂ modificado**. 2022. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.
- BEZERRA, C. A. G.; SANTOS, J. P. T. S.; BESSEGATO, G. G.; ZANTA, C. L. P. S.; DEL COLLE, V.; TREMILIOSI-FILHO, G. Photo- and electro-oxidation of tetracycline hydrochloride on self-doped titanium dioxide nanotubes modified by Pt sub-monolayers. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 404, p.1–9, 2022.
- BONDARENKO, A. S.; RAGOISHA, G. A. Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 9, n. 12, p. 845–849, 2005.
- BREDOW, T.; JUG, K. SINDO1 study of photocatalytic formation and reactions of OH radicals at anatase particles. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 99, n. 1, p. 285–291, 1995.
- BRUICE, P. Y. **Organic Chemistry**. 8. ed. Santa Barbara: Pearson Education, 2016.

CAI, Q.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, Heidelberg, v. 20, n. 1, p. 230–236, 2005.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Fundamentals of materials science and engineering**. New York: Wiley, 2001.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. Effect of scavengers on the photocatalytic digestion of organic matter in water samples assisted by TiO₂ in suspension for the voltammetric determination of heavy metals. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 13, n. 4, p. 441–448, 2002.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Nano-architecture and reactivity of Titania catalytic materials. Quasi-1D nanostructures. **Catalysis**, London, v. 20, p. 367–402, 2008.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis and applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

CHEN, Z.; HAN, P.; HE, B.; SUN, F.; BAI, X.; WANG, X.; GUO, T.; WANG, X. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of NaCl-saturated sandy soil at sub-zero temperatures. **International Journal of Electrochemical Science**, Amsterdam, v. 16, n. 9, p. 1–18, 2021.

CHRISTOPHERSEN, M.; CARSTENSEN, J.; VOIGT, K.; FÖLL, H. Organic and aqueous electrolytes used for etching macro- and mesoporous silicon. **Physica Status Solidi (A): applied research**, Weinheim, v. 197, n. 1, p. 34–38, 2003.

DAUDE, N.; GOUT, C.; JOUANIN, C. Electronic band structure of titanium dioxide. **Physical Review B**, College Park, v. 15, n. 6, p. 3229–3235, 1977.

DAVIS, J. R. **ASM handbook aluminum and aluminum alloys**. Materials Park: ASM International, 1993.

DAVY, H. On the corrosion of copper sheeting by sea-water, and on methods of preventing this effect; and on their application to ships of war and other ships. **The Philosophical Magazine**, Reading, v. 64, n. 315, p. 30–35, 1824.

FABREGAT-SANTIAGO, F.; BAREA, E. M.; BISQUERT, J.; MOR, G. K.; SHANKAR, K.; GRIMES, C. A. High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 130, n. 34, p. 11312–11316, 2008.

GELDERMAN, K.; LEE, L.; DONNE, S. W. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott-Schottky equation. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 84, n. 4, p. 685–688, 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GHOSH, P. K.; AZIMI, M. E. Numerical calculation of effective permittivity of lossless dielectric mixtures using boundary integral method. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Piscataway, v. 1, n. 6, p. 975–981, 1994.

GONG, D.; GRIMES, C. A.; VARGHESE, O. K.; HU, W.; SINGH, R. S.; CHEN, Z.; DICKEY, E. C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, Heidelberg, v. 16, n. 12, p. 3331–3334, 2001.

GONIAKOWSKI, J.; NOGUERA, C. Theoretical investigation of acid-base properties of oxide surfaces. **Journal of Adhesion**, New York, v. 57, n. 1–4, p. 337–349, 1995.

GROSJEAN, D. Atmospheric chemistry of alcohols. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 8, n. 5, p. 433–442, 1997.

HANKIN, A.; BEDOYA-LORA, F. E.; ALEXANDER, J. C.; REGOUTZ, A.; KELSALL, G. H. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. **Journal of Materials Chemistry A**, London, v. 7, n. 45, p. 26162–26176, 2019.

HOU, X.; AITOLA, K.; JIANG, H.; LUND, P. D.; LI, Y. Reduced TiO₂ nanotube array as an excellent cathode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 402, p. 3–9, 2022.

HOYER, P. Formation of a titanium nanotube array. **Langmuir**, Washington, v. 12, n. 6, p. 1411–1413, 1996.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, London, v. 354, p. 56–58, 1991.

INDIRA, K.; MUDALI, U. K.; NISHIMURA, T.; RAJENDRAN, N. A review on TiO₂ nanotubes: influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, Heidelberg, v. 1, n. 4, p. 1–22, 2015.

KALAMARAS, E.; LIANOS, P. Current doubling effect revisited: current multiplication in a PhotoFuelCell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 751, p. 37–42, 2015.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, Washington, v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1998.

KOBAYASHI, S.; HAMASAKI, N.; SUZUKI, M.; KIMURA, M.; SHIRAI, H.; HANABUSA, K. Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 124, n. 23, p. 6550–6551, 2002.

KRISHNAN, R. **Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry**. New York: Wiley, 2007.

LAKSHMI, B. B.; PATRISSI, C. J.; MARTIN, C. R. Sol-Gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 9, n. 11, p. 2544–2550, 1997.

LEE, K.; MAZARE, A.; SCHMUKI, P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 19, p. 9385–9454, 2014.

- LEONARDI, A. A.; FARO, M. J. L.; IRRERA, A. CMOS-compatible and low-cost thin film MACE approach for light-emitting Si NWs fabrication. **Nanomaterials**, Basel, v. 10, n. 5, p. 1–11, 2020.
- LEWERENZ, H. J.; HEINE, C.; SKORUPSKA, K.; SZABO, N.; HANNAPPEL, T.; VO-DINH, T.; CAMPBELL, S. A.; KLEMM, H. W.; MUÑOZ, A. G. Photoelectrocatalysis: principles, nanoemitter applications and routes to bio-inspired systems. **Energy and Environmental Science**, Cambridge, v. 3, n. 6, p. 748–760, 2010.
- LI, J.; LIN, C.; LI, J.; LIN, Z. A photoelectrochemical study of CdS modified TiO₂ nanotube arrays as photoanodes for cathodic protection of stainless steel. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 519, n. 16, p. 5494–5502, 2011.
- LIU, Z.; ZHANG, X.; NISHIMOTO, S.; JIN, M.; TRYK, D. A.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 112, n. 1, p. 253–259, 2008.
- LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, London, v. 4, p. 1–8, 2015.
- MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Oxford, v. 11, n. 1–2, p. 3–18, 2007.
- MACÁK, J. M.; TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. **Angewandte Chemie - international edition**, Weinheim, v. 44, n. 14, p. 2100–2102, 2005.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.
- MICHAILOWSKI, A.; ALMAWLAWI, D.; CHENG, G.; MOSKOVITS, M. Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 349, n. 1–2, p. 1–5, 2001.
- MOHAPATRA, S. K.; RAJA, K. S.; MISRA, M.; MAHAJAN, V. K.; AHMADIAN, M. Synthesis of self-organized mixed oxide nanotubes by sonoelectrochemical anodization of Ti-8Mn alloy. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 2, p. 590–597, 2007.
- MOR, G. K.; CARVALHO, M. A.; VARGHESE, O. K.; PISHKO, M. V.; GRIMES, C. A. A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination. **Journal of Materials Research**, Heidelberg, v. 19, n. 2, p. 628–634, 2004.

MOR, G. K.; SHANKAR, K.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. **Nano Letters**, Washington, v. 5, n. 1, p. 191–195, 2005.

NOWOTNY, J. **Oxide semiconductors for solar energy conversion titanium dioxide**. Boca Raton: CRC Press, 2012.

OHNO, T.; HAGA, D.; FUJIHARA, K.; KAIZAKI, K.; MATSUMURA, M. Unique effects of iron (III) ions on photocatalytic and photoelectrochemical properties of titanium dioxide. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 101, n. 33, p. 6415–6419, 1997.

OYEYEMI, V. B.; KEITH, J. A.; CARTER, E. A. Trends in bond dissociation energies of alcohols and aldehydes computed with multireference averaged coupled-pair functional theory. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 118, n. 17, p. 3039–3050, 2014.

PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; GRIMES, C. A. Application of highly-ordered TiO₂ nanotube-arrays in heterojunction dye-sensitized solar cells. **Journal of Physics D: applied physics**, Bristol, v. 39, n. 12, p. 2498–2503, 2006. a.

PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; YORIYA, S.; PRAKASAM, H. E.; VARGHESE, O. K.; MOR, Gopal K.; LATEMPA, T. A.; FITZGERALD, A.; GRIMES, C. A. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 33, p. 16179–16184, 2006. b.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

PRAKASAM, H. E.; SHANKAR, K.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 20, p. 7235–7241, 2007.

RAJESHWAR, K. **Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry**. Arlington: Wiley, 2007.

RANI, S.; ROY, S. C.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; KIM, S.; YORIYA, S.; LATEMPA, T. J.; GRIMES, C. A. Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 12, n. 12, p. 2780–2800, 2010.

REGHUNATH, S.; PINHEIRO, D.; KR, S. D. A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: advances and applications. **Applied Surface Science Advances**, Amsterdam, v. 3, n. 1, p. 1–34, 2021.

REGONINI, D.; JAROENWORALUCK, A.; STEVENS, R.; BOWEN, C. R. Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO₂ nanotubes: phase composition and chemical composition. **Surface and Interface Analysis**, Oxford, v. 42, n. 3, p. 139–144, 2010.

RIBBENS, S.; MEYNEN, V.; TENDELOO, G. V.; KE, X.; MERTENS, M.; MAES, B. U. W.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Development of photocatalytic efficient Ti-based nanotubes and nanoribbons by conventional and microwave assisted synthesis strategies. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 114, n. 1–3, p. 401–409, 2008.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie - international edition**, Weinheim, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011.

SAHRIN, N. T.; NAWAZ, R.; CHONG, F. K.; LEE, S. L.; WIRZAL, M. D. H. Current perspectives of anodized TiO₂ nanotubes towards photodegradation of formaldehyde: A short review. **Environmental Technology and Innovation**, Amsterdam, v. 22, p. 1–24, 2021.

SATO, N. **Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes**. Amsterdam: Elsevier, 1998.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis mechanisms and materials. **Chemical Review**, Washington, v. 114, n. 9, p. 9919–9986, 2014.

SERPONE, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 38, n. 1–4, p. 369–379, 1995.

SHANKAR, K.; BANDARA, J.; PAULOSE, M.; WIETASCH, H.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; LATEMPA, T. J.; THELAKKAT, M.; GRIMES, C. A. Highly efficient solar cells using TiO₂ nanotube arrays sensitized with a donor-antenna dye. **Nano Letters**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1654–1659, 2008.

SHANKAR, K.; MOR, G. K.; PRAKASAM, H. E.; YORIYA, S.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology**, Bristol, v. 18, n. 6, p. 1–11, 2007.

SILVA, D. D.; S. M., I.; HAMMER, P.; AQUINO, J. M. On the supercapacitor performance of microwave heat treated self organized TiO₂ nanotubes: influence of the cathodic pre-treatment, water aging, and thermal oxide. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 245, p. 165–172, 2017.

SIVAPRAKASH, V.; NARAYANAN, R. Synthesis of TiO₂ nanotubes via electrochemical anodization with different water content. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 37, n. Part 2, p. 142–146, 2020.

SORREL, C. C.; SUGIHARA, S.; NOWOTNY, J. **Materials for conversion energy devices**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

SUN, M.; CHEN, Z.; LI, J.; HOU, J.; XU, F.; XU, L.; ZENG, R. Enhanced visible light-driven activity of TiO₂ nanotube array photoanode co-sensitized by “green” AgInS₂ photosensitizer and In₂S₃ buffer layer. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 269, p. 429–440, 2018.

SWAMY, V.; KUZNETSOV, A.; DUBROVINSKY, L. S.; CARUSO, R. A.; SHCHUKIN, D. G.; MUDDLE, B. C. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. **Physical Review B - condensed matter and materials physics**, College Park, v. 71, n. 18, p. 1–11, 2005.

SZKODA, M.; ILNICKA, A.; SKORUPSKA, M.; WYSOKOWSKI, M.; LUKASZEWICZ, J. P. Modification of TiO₂ nanotubes by graphene–strontium and cobalt molybdate perovskite for efficient hydrogen evolution reaction in acidic medium. **Scientific Reports**, London, v. 12, n. 1, p. 1–9, 2022.

TIAN, Z. R.; VOIGT, J. A.; LIU, J.; MCKENZIE, B.; XU, H. Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 125, n. 41, p. 12384–12385, 2003.

TONY, V. C. S.; VOON, C. H.; LEE, C. C.; LIM, B. Y.; GOPINATH, S. C. B.; FOO, K. L.; ARSHAD, M. K. M.; RUSLINDA, A. R.; UDA, H.; NASHAAIN, M. N.; AL-DOURI, Y. Effective synthesis of silicon carbide nanotubes by microwave heating of blended silicon dioxide and multi-walled carbon nanotube. **Materials Research**, São Carlos, v. 20, n. 6, p. 1658–1668, 2017.

TRENCZEK-ZAJAC, A.; KUSIOR, A.; MAZURKÓW, J.; MICHALEC, K.; SYNOWIEC, M.; RADECKA, M. Interface design, surface-related properties, and their role in interfacial electron transfer. Part II: photochemistry-related topics. **Advances in Inorganic Chemistry**, San Diego, v. 79, p. 411–442, 2022.

VAENAS, N.; BIDIKOUDI, M.; STERGIPOULOS, T.; LIKODIMOS, V.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P. Annealing effects on self-assembled TiO₂ nanotubes and their behavior as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 224, n. 1, p. 121–127, 2013.

VARGHESE, O. K.; GONG, D.; PAULOSE, M.; ONG, K. G.; DICKEY, E. C.; GRIMES, C. A. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 15, n. 7–8, p. 624–627, 2003.

VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; LATEMPA, T. J.; GRIMES, C. A. High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels. **Nano Letters**, Washington, v. 9, n. 2, p. 731–737, 2009.

WANG, B.; ZHANG, L.; SU, Y.; XIAO, Y.; LIU, J. Corrosion behavior of 5A05 aluminum alloy in nacl solution. **Acta Metallurgica Sinica (english letters)**, Liaoning, v. 26, n. 5, p. 581–587, 2013.

WANG, C.; SUN, L.; YUN, H.; LI, J.; LAI, Y.; LIN, C. Sonoelectrochemical synthesis of highly photoelectrochemically active TiO₂ nanotubes by incorporating CdS nanoparticles. **Nanotechnology**, Bristol, v. 20, n. 29, p. 1–6, 2009.

WANG, X.; GUAN, Z. G.; JIN, P.; TANG, Y. Y.; SONG, G. L.; LIU, G. K.; DU, R. G. Facile fabrication of BiVO₄ modified TiO₂ nanotube film photoanode and its photocathodic protection effect on stainless steel. **Corrosion Science**, Oxford, v. 157, p. 247–255, 2019.

WANG, X. T.; WEI, Q. Y.; ZHANG, L.; SUN, H. F.; LI, H.; ZHANG, Q. X. CdTe/TiO₂ nanocomposite material for photogenerated cathodic protection of 304 stainless steel. **Materials Science and Engineering B: Solid-state materials for advanced technology**, Amsterdam, v. 208, p. 22–28, 2016. a.

WANG, X.; WEI, Q.; LI, J.; LI, H.; ZHANG, Q.; GE, S. Preparation of NiSe₂/TiO₂ nanocomposite for photocathodic protection of stainless steel. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 185, p. 443–446, 2016. b.

WANG, X.; XU, H.; NAN, Y.; SUN, X.; DUAN, J.; HUANG, Y.; HOU, B. Research progress of TiO₂ photocathodic protection to metals in marine environment. **Journal of Oceanology and Limnology**, Shandong, v. 38, n. 4, p. 1018–1044, 2020.

WYCKOFF, R. W. G. **Crystal structure**. New York: Wiley, 1963.

YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; ZHANG, X. Y.; ZHANG, W. F.; YANG, Z. Y.; WANG, N. Formation mechanism of TiO₂ nanotubes. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 82, n. 2, p. 281–283, 2003.

YORIYA, S.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; GRIMES, C. A. Fabrication of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using dimethyl sulfoxide electrolytes. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 37, p. 13770–13776, 2007.

YU, D.; ZHU, X.; XU, Z.; ZHONG, X.; GUI, Q.; SONG, Ye; ZHANG, S.; CHEN, X.; LI, D. Facile method to enhance the adhesion of TiO₂ nanotube arrays to Ti substrate. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 6, n. 11, p. 8001–8005, 2014.

ZHANG, T.; LIU, Y.; LIANG, J.; WANG, D. Enhancement of photoelectrochemical and photocathodic protection properties of TiO₂ nanotube arrays by simple surface UV treatment. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 394, p. 440–445, 2017.

ZHENG, Q.; LEE, H. J.; LEE, J.; CHOI, W.; PARK, N. B.; LEE, C. Electrochromic titania nanotube arrays for the enhanced photocatalytic degradation of phenol and pharmaceutical compounds. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 249, p. 285–292, 2014.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

ZWILLING, V.; DARQUE-CERETTI, E.; BOUTRY-FORVEILLE, A.; DAVID, D.; PERRIN, M. Y.; AUCOUTURIER, M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. **Surface and Interface Analysis**, Oxford, v. 27, n. 7, p. 629–637, 1999.