

UNESP  
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá  
2014

Universidade Estadual Paulista  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá  
Departamento de Física e Química

DÉBORA ALMEIDA SILVA DA CONCEIÇÃO

**ESTUDO DA SUPERFÍCIE DO CARBONO VÍTREO  
RETICULADO APÓS TRATAMENTO DE IMPLANTAÇÃO  
IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (3IP) PARA A  
OBTENÇÃO DE ELETRODOS**

Guaratinguetá  
2014

Universidade Estadual Paulista  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá  
Departamento de Física e Química

DÉBORA ALMEIDA SILVA DA CONCEIÇÃO

**ESTUDO DA SUPERFÍCIE DO CARBONO VÍTREO  
RETICULADO APÓS TRATAMENTO DE IMPLANTAÇÃO  
IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (3IP) PARA A  
OBTENÇÃO DE ELETRODOS**

Trabalho de graduação apresentado ao  
Conselho de Curso de Graduação em  
Engenharia Mecânica da Universidade  
Estadual Paulista como parte dos  
requisitos para obtenção do diploma de  
Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov  
Co-orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov

Guaratinguetá  
2014

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C744e | <p>Conceição, Débora Almeida Silva da</p> <p>Estudo da superfície do carbono vítreo reticulado após tratamento de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) para a obtenção de eletrodos / Débora Almeida Silva da Conceição – Guaratinguetá, 2014.</p> <p>71 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 64-69</p> <p>Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov</p> <p>Coorientador: Prof. Dr. Konstantin Geordiev Kostov</p> <p>1. Carbono 2. Implantação iônica 3. Eletrodos I. Título</p> <p>CDU 549.74</p> |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**ESTUDO DA SUPERFÍCIE DO CARBONO VÍTREO  
RETICULADO APÓS TRATAMENTO DE IMPLANTAÇÃO  
IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (3IP) PARA A  
OBTENÇÃO DE ELETRODOS**

**DÉBORA ALMEIDA SILVA DA CONCEIÇÃO**

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO  
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE  
"GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. MARCELO SAMPAIO MARTINS  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dra. LEIDE LILI GONÇALVES DA SILVA KOSTOV  
Orientadora/ FATEC/UNESP-FEG

  
Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV  
Co-Orientador/UNESP-FEG

  
Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA  
UNESP-FEG

Dezembro de 2014

Dedico este trabalho à minha mãe Ana Cristina de Almeida Silva, que apesar das dificuldades, fez o possível e o impossível para tornar seus filhos pessoas de bem. Sempre enfatizou a importância dos estudos para a construção de um futuro melhor, cobrou bons resultados e acreditou na minha capacidade de chegar até aqui.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por me dar força, paciência e discernimento durante a minha caminhada;

à minha mãe Ana Cristina por estar sempre ao meu lado, me educando, ensinando e compartilhando os ensinamentos que a vida lhe proporcionou. Me dando amor, carinho, suporte e principalmente, me ensinando à respeitar o próximo;

ao Douglas, por todos esses anos ao meu lado, por aguentar muitas vezes meus lamentos, cansaço e desânimo, sempre com muita paciência e companheirismo;

aos meus irmãos Juninho e Rodrigo, por estarem ao meu lado e me amarem, apesar das diferenças;

ao meu primo Marcelo, por sempre acreditar no meu potencial e investir no meu futuro, que foi um fator importantíssimo para que eu chegasse até aqui;

à minhas amigas Renata, Lê, Kimi, Diana e Maura, por estarem ao meu lado desde 2005, sempre me dando força, me apoiando e me proporcionando momentos de alegria;

à minha amiga Aline, por ser a irmã que eu não tive;

às minhas queridas Thaiane e Talitha, por serem as melhores irmãs-amigas que alguém pode ter;

aos amigos de classe, Benê, André, Jack, Barbosinha, Leandrão, Amarelo, Ocrinho, Kenzo, Blanco, Maaséias, Kelly, Grami, Thiago, Diego, Nath, Dani, Fábio, Zóio e Veri, por tornarem os seis anos de FEG ao menos, mais divertidos;

à República Só fadinhas, por ceder sofás, almofadas, café e um teto para estudar nos momentos de desespero;

à Amiguinha, por estar comigo em todos os momentos, difíceis e prazerosos durante meu intercâmbio;

à minha orientadora Professora Dra. Leide Lili, por ter me ensinado a pesquisar, a tratar e caracterizar os materiais, a escrever e a ser uma boa aspirante à pesquisadora durante o período de iniciação científica e por, também, me apoiar nesta reta final, sendo a orientadora deste trabalho, pelas lições acadêmicas e também pelas lições de vida;

aos professores José Nédilo, Brandão, Mauro Perez, Daniel, Cornetti, por terem sido não somente excelentes professores, mas por serem também grandes amigos;

aos professores Konstantin e Honda, por aceitarem fazer parte da banca deste trabalho;

à FAPESP pelo apoio financeiro durante minha iniciação científica (Processo: 2009/17282-3) que originou este trabalho;

por fim, agradeço à vida, por ter me feito forte e focada, sendo essas características uns dos motivos de eu ter chegado até aqui.

"A persistência é o caminho do êxito".  
Charles Chaplin

Conceição, D. A. S. **Estudo da superfície do carbono vítreo reticulado após tratamento de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) para a obtenção de eletrodos.** Guaratinguetá, 2014. 71 p. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

## RESUMO

Neste trabalho, amostras de Carbono Vítreo Reticulado (CVR) foram tratadas através da técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) para a produção de eletrodos. Pulsos de alta voltagem com amplitudes de -3,0 kV ou -10,0 kV foram aplicados às amostras de CVR, enquanto o tempo de tratamento foi de 10, 20 e 30 minutos. Nitrogênio, ar atmosférico e a mistura gasosa  $H_2:N_2$  foram empregadas como fonte de plasma. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e medidas eletroquímicas. As imagens MEV apresentaram um aumento aparente na rugosidade da superfície após o tratamento, provavelmente, devido ao *sputtering* da superfície durante o processo de 3IP. Esta observação está de acordo com a área superficial específica eletroquímica (SESA) dos eletrodos de CVR. Foi observado um aumento na área SESA para as amostras tratadas por 3IP em comparação com a amostra não tratada. Alguns grupos contendo oxigênio e nitrogênio foram introduzidos na superfície do CVR após o tratamento 3IP. Ambos os processos induzidos a plasma: aumento na rugosidade superficial e introdução das espécies polares na superfície do CVR são benéficos para a aplicação dos eletrodos de CVR.

**Palavras-chave:** Carbono Vítreo Reticulado, Implantação Iônica por Imersão em Plasma, eletrodos.

Conceição, D. A. S. **Estudo da superfície do carbono vítreo reticulado após tratamento de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) para a obtenção de eletrodos.** Guaratinguetá, 2014. 71 p. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

### **ABSTRACT**

In this work, RVC samples were treated by plasma immersion ion implantation (PIII) for electrodes production. High-voltage pulses with amplitudes of -3.0 kV or -10.0 kV were applied to the RVC samples while the treatment time was 10, 20 and 30 minutes. Nitrogen, atmospheric air and  $H_2:N_2$  mixture were employed as plasma sources. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical measurements. The SEM images present an apparent enhancement of the surface roughness after the treatment probably due to the surface sputtering during the PIII process. This observation is in agreement with the specific electrochemical surface area (SESA) of RVC electrodes. An increase was observed of the SESA values for the PIII treated samples compared to the untreated specimen. Some oxygen and nitrogen containing groups were introduced on the RVC surface after the PIII treatment. Both plasma-induced process: the surface roughening and the introduction of the polar species on the RVC surface are beneficial for the RVC electrodes application.

**Keywords:** Reticulated Vitreous Carbon, Plasma Immersion Ion Implantation, electrodes.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Estrutura proposta para o Carbono Vítreo .....                                                                                                                                                    | 18 |
| Figura 2: Imagem do Carbono Vítreo Reticulado .....                                                                                                                                                         | 19 |
| Figura 3: Configuração da câmara de implantação iônica (3IP). ....                                                                                                                                          | 22 |
| Figura 4: Curvas esquemáticas da evolução do potencial em circuito aberto com tempo... 30                                                                                                                   |    |
| Figura 5- Câmara para Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) .....                                                                                                                                  | 33 |
| Figura 6- Pulsador de alta tensão (RUP4) .....                                                                                                                                                              | 34 |
| Figura 7: Amostras de CVR fixadas no suporte. ....                                                                                                                                                          | 34 |
| Figura 8: Eletrodos de CVR .....                                                                                                                                                                            | 36 |
| Figura 9- Potenciostato/Galvonostato AUTOLAB 302N.FRA2.V .....                                                                                                                                              | 37 |
| Figura 10- Célula de Corrosão Tipo Convencional.....                                                                                                                                                        | 38 |
| Figura 11: Curvas de potencial em circuito aberto para amostras de CVR – plasma de nitrogênio- (a)- Tensão de 3 kV e (b)-Tensão de 10 kV. ....                                                              | 40 |
| Figura 12- Curvas de polarização para amostras de CVR – plasma de nitrogênio .....                                                                                                                          | 41 |
| Figura 13: Curva de potencial em circuito aberto para amostras de CVR – (a) – amostras tratadas com plasma de ar ; (b)- amostras tratadas com plasma da mistura $H_2:N_2$ .....                             | 42 |
| Figura 14: Curva de potencial em circuito aberto para amostras de CVR tratadas e não tratada, utilizando diferentes gases de plasma: Ar atmosférico, nitrogênio e mistura de $H_2:N_2$ .....                | 43 |
| Figura 15- Curvas de polarização para amostras de CVR – (a) plasma de ar; (b) plasma de $H_2:N_2$ .....                                                                                                     | 44 |
| Figura 16- Curvas de polarização para amostras de CVR – plasma de nitrogênio, ar e $H_2:N_2$ .....                                                                                                          | 46 |
| Figura 17- Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl 0,1M para eletrodos de CVR – Plasma de $N_2$ .....                                                                                              | 47 |
| Figura 18- Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ 1mM em KCl 0,1M para eletrodos de CVR – Plasma de $N_2$ .....                                                                   | 48 |
| Figura 19-Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl 0,1M para eletrodos de CVR- (a) – plasma de $H_2:N_2$ ; (b) – plasma de ar atmosférico.....                                                      | 50 |
| Figura 20- Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ 1mM em KCl 0,1M para eletrodos de CVR- (a) - plasma de ar; (b) – plasma de $H_2:N_2$ .....                                      | 51 |
| Figura 21- Imagens MEV para amostras tratadas com plasma de $N_2$ . – (a) CVR não tratado – 50X; (b) CVR 3IP-3kV-10 minutos- 50X; (c) CVR 3IP 10kV-10 minutos- 50X; (d) CVR 3IP-10kV-10 minutos- 200X. .... | 54 |
| Figura 22- Imagens MEV de CVR tratado com plasma de $N_2$ – (a) não tratado; (b) 3IP-3KV- 10min; (c) 3IP-10KV-10min; (d) 3IP-10KV-20min – Ampliações de 1000 X .....                                        | 56 |
| Figura 23- Imagens MEV de CVR tratadas com plasma de $N_2$ após ataque corrosivo – (a) não tratado; (b) 3IP-3KV- 10min; (c) 3IP-10KV-10min; (d) 3IP-10KV-20min- Ampliações de 1000X.....                    | 57 |
| Figura 24- Espectros Raman das amostras de CVR não tratada e tratadas com plasma de $N_2$ . ....                                                                                                            | 59 |
| Figura 25- Composição da superfície do CVR por tempo de tratamento. ....                                                                                                                                    | 61 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1-Vantagens do 3IP em relação à Implantação por feixe de íons.....                                                                                                    | 23 |
| Tabela 2- Condições experimentais de tratamento 3IP das amostras de CVR.....                                                                                                 | 35 |
| Tabela 3- Densidades de corrente de corrosão de CVR tratadas com plasma de ar atmosférico e de H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> .....                                          | 45 |
| Tabela 4- Valores de área SESA para os eletrodos de CVR.....                                                                                                                 | 53 |
| Tabela 5- Relações entre as áreas (I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> ) e largura a meia altura dos picos D e G (FWHM), para as amostras tratadas com plasma de nitrogênio. .... | 60 |
| Tabela 6-Porcentagem dos elementos químicos na superfície do CVR.....                                                                                                        | 63 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

|      |                                           |
|------|-------------------------------------------|
| CVR  | Carbono Vítreo Reticulado                 |
| 3IP  | Implantação Iônica por Imersão em Plasma  |
| MEV  | Microscopia Eletrônica de Varredura       |
| XPS  | Espectroscopia Fotoeletrônica de XPS      |
| SESA | Área Superficial Específica Eletroquímica |

## SUMÁRIO

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....                                                                     | 15 |
| 1.2 OBJETIVOS.....                                                                                | 16 |
| 1.3 – APRESENTAÇÃO.....                                                                           | 17 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                                                      | 17 |
| 2.1 REVISÃO REFERENTE AO PERÍODO (1966-2012).....                                                 | 17 |
| 2.1.1 Carbono Vítreo Reticulado.....                                                              | 17 |
| 2.1.2 Tratamento 3IP.....                                                                         | 21 |
| 2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ATUALIZADA (2012 – 2014).....                                           | 24 |
| 2.2.1 Carbono Vítreo Reticulado.....                                                              | 25 |
| 2.2.2 Tratamento 3IP.....                                                                         | 26 |
| 2.3 PRINCÍPIOS DE ALGUMAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES.....                                        | 27 |
| 2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....                                                    | 27 |
| 2.3.2 Espectroscopia RAMAN.....                                                                   | 28 |
| 2.3.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X.....                                               | 28 |
| 2.3.4 Técnicas Eletroquímicas.....                                                                | 29 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                                        | 32 |
| 3.1 SUBSTRATOS DE CVR.....                                                                        | 32 |
| 3.2 TRATAMENTO 3IP.....                                                                           | 33 |
| 3.3 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS PARA ANÁLISE ELETROQUÍMICA.....                                      | 35 |
| 3.4 REAGENTES E SOLUÇÕES.....                                                                     | 36 |
| 3.4.1 Reagentes.....                                                                              | 36 |
| 3.4.2 Soluções.....                                                                               | 36 |
| 3.5 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....                                                                  | 37 |
| 3.6 CÉLULA ELETROQUÍMICA.....                                                                     | 38 |
| 3.7 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....                                                           | 38 |
| 3.7.1 Medidas de Potencial em Circuito Aberto.....                                                | 38 |
| 3.7.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas.....                                                | 39 |
| 3.7.3 Voltametria Cíclica.....                                                                    | 39 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                     | 39 |
| 4.1 MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO – PLASMA DE NITROGÊNIO.....                           | 39 |
| 4.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS - PLASMA DE NITROGÊNIO.....                           | 40 |
| 4.3 MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO – PLASMA DE AR E H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> ..... | 41 |
| 4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS - PLASMA DE AR E H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> ..... | 44 |
| 4.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA – PLASMA DE NITROGÊNIO.....                                               | 46 |
| 4.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA – PLASMA DE AR E H <sub>2</sub> :N.....                                   | 49 |
| 4.7 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SESA.....                                                                | 51 |
| 4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....                                                      | 53 |
| 4.9 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....                                                                     | 58 |
| 4.10 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X.....                                                | 61 |
| 5 CONCLUSÕES.....                                                                                 | 63 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                                                   | 64 |
| APÊNDICE.....                                                                                     | 70 |

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Segundo Gonçalves (2007), o Carbono Vítreo Reticulado (CRV) é uma forma macro porosa dos carbonos poliméricos, e é obtido pela carbonização de polímeros na forma expandida ou de materiais geradores de vazios. Este material de estrutura de poros abertos, tipo colmeia, é pertencente à classe dos carbonos turbostráticos e apresenta estrutura lamelar com hibridização  $sp^2$  formando fitas que se arranjam ao acaso no espaço. O CVR apresenta propriedades semicondutoras, baixa massa específica ( $0,05 \text{ g/cm}^3$ ), alta resistência à corrosão e expansão térmica inexpressível. Além disso, tem alta área superficial (propriedade relacionada com o tamanho dos poros), estrutura rígida e boa condutibilidade elétrica (FRIEDRIC et al., 2004).

Este material é aplicado na área aeroespacial para a proteção das aeronaves, aplicado também na área médica na confecção de próteses ósseas, produção de válvulas cardíacas e outros devido a sua alta biocompatibilidade (GONÇALVES et al., 2009). O CVR é também um material muito bem aplicável na produção de eletrodos devido a suas boas propriedades elétricas como alta densidade de corrente, baixa resistência elétrica e possui inércia química (FRIEDRIC et al., 2004). Esses eletrodos são aplicados em células de fluxo na área analítica para a determinação de traços de determinados elementos em meios aquosos e em leituras de pH. Utilizados também na área de remoção de metais pesados (Hg, Cu, Pb) e avaliação da toxicidade de águas e soluções (STROHL; CURRAN, 1979).

Apesar da aparente inércia química do carbono vítreo, esta estrutura carbonosa, contendo ligações de  $Csp^2$ , possui forte capacidade de reação com os radicais  $H^+$  e  $OH^-$  no eletrólito. Assim, é de se esperar que a interface carbono vítreo/eletrólito varie com o pH da solução quando este material for aplicado na área eletroquímica. Um estudo do eletrodo de carbono vítreo reticulado utilizado em várias soluções com diferentes valores de pH foi investigado por alguns autores (FRIEDRIC et al., 2004). Eles inferiram que o mecanismo de resposta do eletrodo de carbono vítreo em meio variando o pH não é bem entendido. Adicionalmente, temos que considerar que após o tratamento a plasma (3IP), radicais

contendo oxigênio ou nitrogênio são introduzidos na superfície do material. Estes grupos funcionais possuem diferentes propriedades ácido-base dependendo da modificação realizada na superfície do material. Por exemplo, o grupo hidroxílico (OH) possui caráter ácido, enquanto que, para o nitrogênio ligado na superfície (tipo amina) possui caráter básico. Essas propriedades fazem com que o CVR seja um material interessante para a confecção de eletrodos e o tratamento 3IP proposto garantirá possíveis melhorias na superfície deste material.

O tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma, o 3IP, confere propriedades interessantes nos materiais para a aplicação eletroquímica. Durante o tratamento, íons de nitrogênio podem ser implantados na superfície do material, isso geralmente provoca um aumento na resistência à corrosão, como observado por alguns autores quando utilizaram o tratamento 3IP com nitrogênio em ligas de aço (SILVA; et al, 2008) e de titânio (SILVA; et al, 2006). Outro efeito da implantação iônica sobre a superfície de um material é o de aumentar a sua rugosidade após o tratamento, assim, conferindo uma maior área superficial, como mostrado em (SILVA; et al, 2012). Esta característica é importante para a aplicação do CVR como eletrodo. Portanto, é imprescindível o estudo da superfície dos eletrodos de CVR tratados a plasma, para a verificação de possíveis melhorias em suas propriedades eletroquímicas.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a superfície do carbono vítreo reticulado após o tratamento de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) com a finalidade de obter eletrodos. Para isso, algumas metas específicas deverão ser alcançadas:

- a- Tratar as amostras de CVR variando a tensão aplicada e o tempo de tratamento.
- b- Realizar as caracterizações morfológicas, estrutural e química do CVR.
- c- Produzir eletrodos de CVR.
- d- Realizar as caracterizações eletroquímicas do eletrodo de CVR obtido.

- e- Correlacionar os resultados das análises eletroquímicas do eletrodo de CVR com a morfologia e composição química do eletrodo após o tratamento 3IP.

### 1.3 – APRESENTAÇÃO

Neste trabalho, são apresentados no capítulo 2 a revisão bibliográfica, referente ao Carbono Vítreo Reticulado, ao tratamento 3IP e os princípios de algumas técnicas de caracterização, tais como MEV, espectroscopia Raman, XPS e alguma análises eletroquímicas (potencial de circuito aberto, voltametria cíclica e curvas de polarização).

No capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados, equipamentos e reagentes, assim como a metodologia empregada.

Depois são mostrados no capítulo 4, os resultados e as discussões. Finalmente, são apresentadas as conclusões e as atividades realizadas no período de graduação.

Parte deste trabalho de graduação foi desenvolvida durante a minha Iniciação Científica entre fevereiro de 2010 a março de 2012 e foi financiado pela FAPESP (2009/17282-3).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi organizada duas em partes. A primeira parte (2.1) refere-se à pesquisa bibliográfica realizada durante o período da Iniciação Científica (1966 a 2012). A segunda parte (2.2) refere-se à uma pesquisa bibliográfica atualizada desde 2012 até o presente.

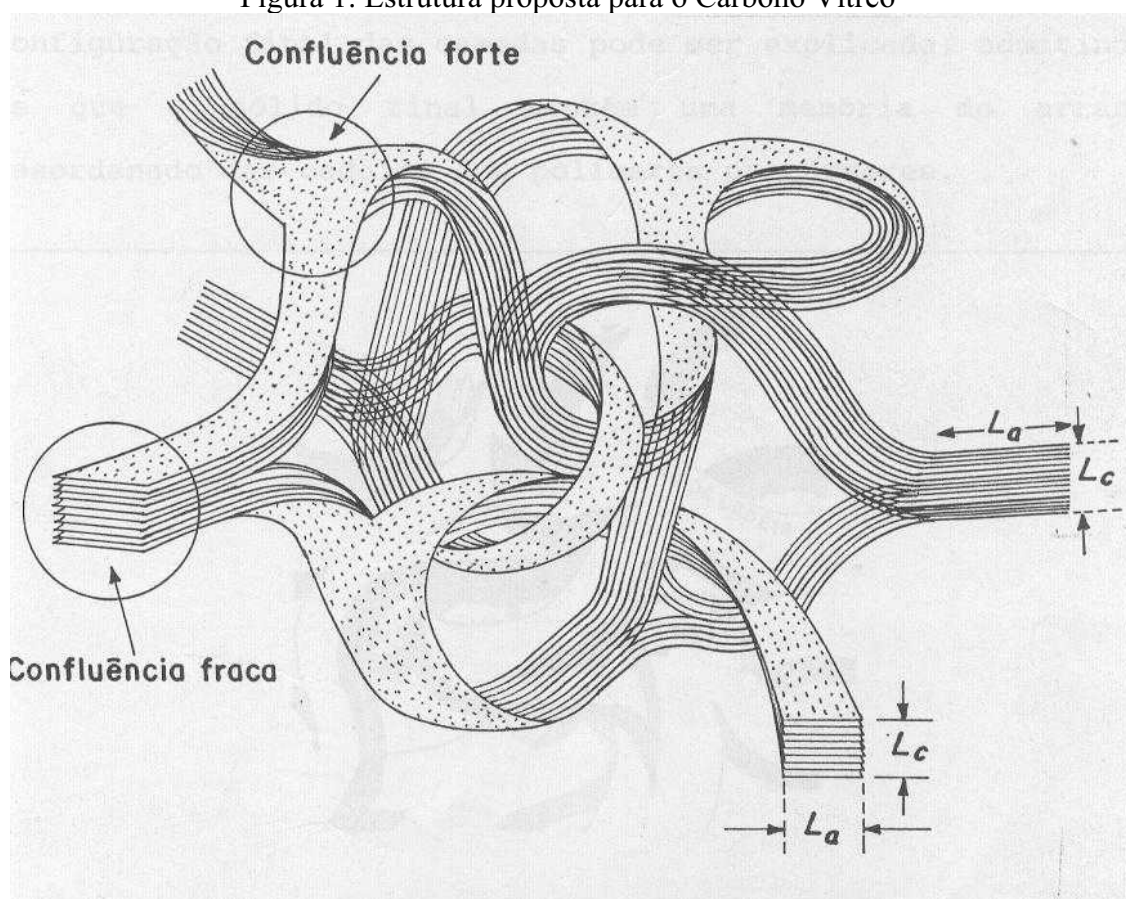
### 2.1 REVISÃO REFERENTE AO PERÍODO (1966-2012)

#### 2.1.1 Carbono Vítreo Reticulado

O Carbono Vítreo Reticulado (CVR) é uma estrutura de poros abertos do tipo

colméia composta de carbono vítreo, o qual, por sua vez, é um material da classe dos carbonos turbostráticos, que possui estrutura carbonosa lamelar, semelhante à grafite, com hibridização  $sp^2$ , formando fitas que se arranjam ao acaso no espaço. Devido às matrizes porosas usadas como substratos de ancoragem para o CVR, este apresenta de 96 a 98% do volume consistindo em poros abertos. Segundo Jenkins (1976), poder-se-ia definir o aspecto turbostrático como o surgimento de superfícies não-planares ao longo das superfícies planares gráficas, conforme mostra a Figura 1. Entretanto, esse conceito é extremamente intuitivo e superficial para explicar todos os fenômenos que ocorrem nessa estrutura.

Figura 1: Estrutura proposta para o Carbono Vítreo



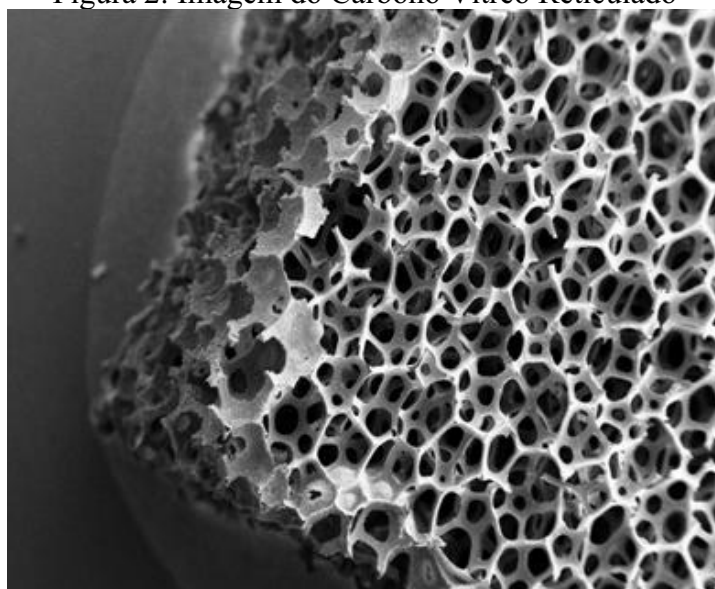
Fonte: (GONÇALVES, 2007)

Para a produção do CVR, são utilizadas, basicamente, duas categorias de matérias-primas precursoras: a celulose e as resinas termorrígidas, sendo esta última de grande

predominância em relação à primeira. Dentre os diversos tipos de resinas termorrígidas as mais utilizadas para a produção de carbono vítreo são a fenólica e a furfurílica, em função de seus teores de carbono fixo e do alto grau de ligações cruzadas (GONÇALVES, 2007).

A preparação do material consiste na impregnação de uma espuma poliuretana pela resina furfurílica e posterior carbonização; primeiramente é necessário que a cura da resina seja realizada de forma adequada, evitando o aparecimento de vazios e/ou trincas, de forma a ser desenvolvida uma microestrutura estável, denominada turbostrática (VARGAS et al, 2007). Curas rápidas podem gerar defeitos na maioria das vezes, resultando na quebra do material durante o processo de carbonização. Depois da cura o material é levado à altas temperaturas para a carbonização.

Figura 2: Imagem do Carbono Vítreo Reticulado



Fonte: (<http://fejer.ucol.mx/meb/descripcion.php>, 2012)

A Figura 2 mostra o Carbono Vítreo Reticulado, evidenciando sua forma porosa e seu aspecto frágil. O CVR é um material isotrópico, não grafitizável, formado pela carbonização de determinados polímeros termorrígidos, ou seja, ricos em ligações cruzadas. O processo de carbonização é lento, de modo a permitir o escape dos produtos voláteis por difusão e que o encolhimento volumétrico decorrente da mesma não cause nenhuma falha ou deformação no produto final (VARGAS et al, 2007).

O Carbono Vítreo Reticulado vem sendo utilizado atualmente como eletrodos para

deposição de metais, em células de baterias recarregáveis devido à sua inércia química, sua estrutura porosa, sua alta área superficial e por ser um material barato (CZERWINSKI; OBREBOWSKI; KOTOWSKI, 2010)

Na área biomédica o CVR vem sendo aplicado em bioensaios, pois sua elevada área superficial favorece uma maior captura de analitos em solução, além disso, pelo fato da superfície do CVR ser hidrofóbica, ocorre com uma maior facilidade a adsorção de proteínas (SHEDGE; CREAGER, 2010). Os eletrodos fabricados com este material são utilizados em células eletroquímicas de fluxo para a remoção eletrolítica de interferentes na detecção de glicose. Os interferentes podem ser completamente eliminados por eletrólise no eletrodo de CVR (DENG; et al, 2012).

Além disso, a crescente preocupação a respeito do meio ambiente fez com que surgisse a necessidade de remoção de metais pesados que poluem a água, para essa finalidade o CVR vem se tornando um material de grande interesse devido a sua inércia química, baixa resistência ao fluxo de fluidos e boa condutividade elétrica (RADIGUÈS; SANTORO; PROOST, 2010).

O Carbono Vítreo Reticulado também é utilizado como material de pilha em dispositivos termos-acústicos que são utilizados na conversão de energia acústica em térmica e vice-versa. A pilha suporta um gradiente de temperatura longitudinal e é responsável pelo intercâmbio entre as energias citadas. O CVR é um importante componente para fabricação das pilhas destes dispositivos devido ao fato de que materiais porosos facilitam a transferência de calor de uma determinada superfície em comparação com outros materiais (TASNIM; et al, 2011).

Outra aplicação do CVR consiste em sua utilização como eletrodo (com uma camada de  $PbO_2$ ) no processo de eletro oxidação de poluentes orgânicos. Características como sua alta porosidade, considerável transporte de massa e sua baixa resistência ao fluxo o tornam um material interessante para esta aplicação (RECIO; et al, 2011).

Devido a sua alta área superficial e porosidade o CVR é um material muito atrativo para aplicações eletroquímicas. Uma de suas principais aplicações é como eletrodos em células biocombustíveis. Esses eletrodos são dopados com enzimas, o que garante melhorias nas propriedades eletroquímicas (RINCON; et al, 2011). Essas propriedades do CVR também garantem sua aplicação como: material suporte de catalisador, filtros, meios

de transferência de calor e eletrodos para dispositivos eletroquímicos (LIU; et al, 2012). O CVR também já foi aplicado em sistemas de baterias primária e secundária. Porém, mais recentemente, foi demonstrado que o CVR coberto com chumbo tem excelente comportamento quando utilizado como coletor e transportador na placa negativa das baterias de chumbo-ácido (JACOBSEN; et al, 2011).

Devido à sua boa condutividade térmica, o CVR também vem sendo utilizado em trocadores e dissipadores de calor em sistemas de AVAC&R (Aquecimento, Ventilação, Ar condicionado e Refrigeração), especialmente em ambientes de alta corrosão e temperatura. O CVR e outros materiais carbonáceos tem esta aplicação, pois além de sua condutividade térmica, sua baixa densidade também é relevante e proporciona um projeto mais leve e compacto (WANGA; et al, 2012).

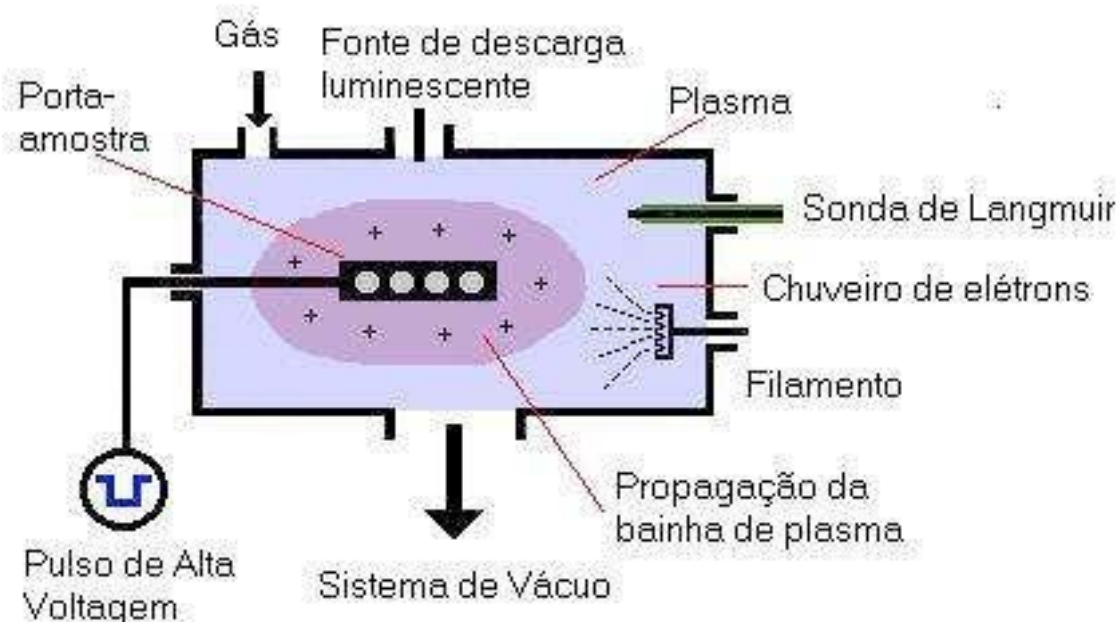
### **2.1.2 Tratamento 3IP**

O tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma é muito utilizado para modificar algumas propriedades na superfície dos materiais. O plasma é conhecido como o quarto estado da matéria, é um gás ionizado fonte de íons para a implantação.

Neste tratamento, desenvolvido por Conrad em 1986, íons positivos presentes no plasma são acelerados em direção ao porta-amostra, que fica conectado a um pulsador imerso no plasma, enquanto pulsos de alta tensão negativa (em relação ao potencial do plasma, geralmente próximo ao potencial das paredes da câmara que é aterrada) são aplicados no porta-amostra (CONRAD,1992). É este potencial negativo que repele os elétrons do plasma para longe do porta-amostra (ANDERS, 2000). Isso faz com que surja uma bainha de plasma ao redor do porta-amostra que é rica em íons positivos. Esta bainha é fundamental, pois é a região em que é quebrado o equilíbrio eletrostático das cargas permitindo que os íons sejam implantados. A Figura 3 mostra a configuração de uma câmara de implantação iônica.

O tratamento 3IP é vantajoso, pois tem uma implantação conformacional de peças sem a necessidade de manipulação, o tempo de processamento independe do tamanho da área da peça, é realizado com facilidade em peças grandes e de geometria complexa e também pode ser realizado em baixas, médias e altas energias (ANDERS, 2000).

Figura 3: Configuração da câmara de implantação iônica (3IP).



Fonte: (SILVA; et al, 2006)

A Implantação Iônica por Imersão em Plasma modifica a superfície do material, melhorando as propriedades mecânicas e tribológicas (dureza, desgaste), óticas (alteração do índice de refração) e químicas (energia superficial). Com isso o tratamento 3IP é amplamente aplicado na obtenção de filmes de DLC (Diamond Like Carbon), formando filmes de alta dureza, boa resistência ao desgaste e a corrosão, que são muito utilizados em tubos metálicos. É utilizado em nanomateriais, nanotecnologia, biomateriais, biociência, semicondutores (chips e processadores) e também na área aeroespacial, produção de polímeros entre outras aplicações (ANDERS, 2000).

Existe outro processo de introdução de nitrogênio que é a implantação iônica convencional por feixe de íons. A Tabela 1 resume as principais vantagens e limitações do processo 3IP se comparado às de feixe de íons.

Tabela 1-Vantagens do 3IP em relação à Implantação por feixe de íons

| <b>VANTAGENS</b>                                                           | <b>DESVANTAGENS</b>                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Implantação tridimensional das peças sem necessidade de manipulação        | Distribuição não homogênea das energias dos íons                                             |
| Tempo de processamento independe do tamanho da área a ser implantada       | Não seletividade da carga ou da massa dos íons                                               |
| Tratamento em baixa ou alta temperatura                                    | Emissão de elétrons secundários com limitação da eficiência do processo e geração de raios-X |
| Facilidade de tratamento de peças grandes e de geometria complexa          | Dificuldade de monitoramento preciso da dose aplicada por unidade de área                    |
| Processo relativamente simples na construção e de baixo custo              |                                                                                              |
| É possível tratar a superfície do material em baixa, média e alta energia. |                                                                                              |
| A camada tratada não é filme, por isso não delamina.                       |                                                                                              |

O tratamento 3IP foi utilizado neste trabalho no intuito de melhorar as propriedades físico- químicas do CVR, tendo em vista que este tratamento altera a energia e a morfologia superficial do material, sendo estas uma características importantes em um material que será utilizado na confecção de eletrodos.

A técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) vem sendo estudada a fim de se modificar a superfície do material especialmente para aumentar a dureza e melhorar as propriedades eletroquímicas de ligas metálicas (HAN, 1996), enquanto que para materiais poliméricos este tipo de tratamento altera as propriedades estruturais, elétricas, ópticas e ainda a molhabilidade e biocompatibilidade (AHMED; et al, 2010).

Os tratamentos a plasma também vêm sendo muito estudados e aplicados na modificação da superfície de materiais utilizados em transplantes cirúrgicos, pois a implantação de íons de nitrogênio, oxigênio e carbono garantem melhorias na resistência ao desgaste e à corrosão das amostras (principalmente ligas de titânio), tornando a implantação

iônica por plasma, um tratamento muito eficiente na melhora das propriedades superficiais (HAN, 1996). Isto se deve ao fato da sua capacidade de implantar grupos funcionais na superfície dos materiais, permitindo que a técnica seja utilizada para implantação de diversos grupos químicos em materiais diferentes (LIUA; et al., 2012).

O tratamento 3IP, também, vem sendo empregado em biomateriais, pois a técnica permite a ligação covalente de proteínas em superfícies de polímeros. Além disso, o tratamento mantém as atividades das enzimas e proteínas ligadas (BAX; et al, 2011).

Uma outra área que vem utilizando cada vez mais o 3IP é a engenharia microeletrônica, para a dopagem de dispositivos eletrônicos, como por exemplo, semicondutores devido ao fato do processo permitir certo controle de profundidade de implantação (FU; et al., 2011). Além disso, pesquisadores utilizam o processo 3IP para a produção de silício negro para posterior aplicação em células solares (LIUA; et al., 2012).

Na indústria, a implantação garante melhora nas propriedades mecânicas do titânio, pois depois da implantação, precipita-se nitretos que tornam o titânio mais duro e com melhor resistência mecânica (IKENAGA; et al., 2012) A técnica também é aplicada no desenvolvimento de ferramentas de corte de alumínio, melhorando a resistência ao desgaste e a dureza da ferramenta (WU; et al, 2012).

Contudo, com a ampla aplicação do tratamento 3IP, ainda não foi encontrado na literatura estudos envolvendo o tratamento 3IP e o Carbono Vítreo Reticulado, com isso, este trabalho tem como objetivo o tratamento superficial do CVR a partir de implantação iônica (3IP), introduzindo nitrogênio em sua superfície a fim de melhorar as propriedades eletroquímicas deste material para posterior aplicação em eletrodos.

## 2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ATUALIZADA (2012 – 2014)

Desde a realização deste trabalho em 2012, algumas aplicações tanto para o Carbono Vítreo Reticulado quanto para a Implantação Iônica por Imersão em Plasma foram modificadas e outras desenvolvidas. Como parte deste trabalho uma nova pesquisa bibliográfica foi realizada com o objetivo de se verificar as inovações na utilização deste material e da técnica 3IP.

### 2.2.1 Carbono Vítreo Reticulado

O Carbono Vítreo Reticulado vem sendo utilizado amplamente nas últimas décadas em diversos estudos; especificamente nesses últimos anos, este material vem sendo aplicado em remoção de íons para tratamento de efluentes. O CVR é utilizado como material de catodo devido suas propriedades interessantes para aplicações eletroquímicas tais como: alta área superficial, grande volume vazio, alta porosidade, inércia química, resistência a altas temperaturas e boa condutibilidade elétrica. Além disso, sua estrutura tridimensional torna o eletrodo de CVR um eletrodo de maior desempenho em comparação a um eletrodo bidimensional (TAN et al, 2012).

Uma das razões do grande sucesso da utilização do CVR como eletrodo no tratamento eletroquímico de água residual é a sua alta área superficial específica (SESA). Utilizando técnicas eletroquímicas e um eletrodo de CVR é possível obter uma satisfatória diminuição de íons metálicos na água. Em seu trabalho, DELL'ERA et al (2013), utiliza uma célula eletrolítica com um eletrodo de CVR trabalhando sob potencial controlado e o aplica como um filtro eletroquímico para a depleção de metais como Ni e Co.

Além disso, o CVR, por ter alta densidade de poros, tem uma área superficial que chega a 30 vezes sua área geométrica. Essa alta porosidade também garante que esse material consiga acomodar catodo, anodo, eletrólito e camadas coletoras de corrente, necessários para a construção de uma microbateria 3D completa (ROBERTS et al, 2014). A construção de baterias é outra aplicação do CVR que está sendo muito utilizada nesses últimos anos. Roberts et al (2014), utilizou uma variação no método de *Spin Coating* – o *Dip-Spin Coating* e mergulhou o substrato de CVR em tinta e em seguida, centrifugou a amostra para a retirada de excesso dessa tinta. A técnica foi desenvolvida para realizar recobrimentos nas amostras; essas camadas de material ativado ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{LiFePO}_4$ ) otimizam o substrato melhorando sua condutividade elétrica. Como resultado, foi observado que a fração sólida da tinta depositada no substrato de CVR forma um filme espesso uniforme com a mesma eficiência de outros métodos de *spin coating*. Além disso, foi observado uma melhora no desempenho eletroquímico dos eletrodos de CVR após o tratamento *dip-spin coating*.

### 2.2.2 Tratamento 3IP

O tratamento 3IP continua sendo utilizado como uma importante ferramenta para a realização de tratamentos superficiais em diversos tipos de materiais. Uma das recentes publicações consistiu na implantação de íons nitrogênio na superfície de uma nova liga de aço 460Li-21Cr. Esta é uma nova liga, ainda em estudo, portanto, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar as propriedades físico-químicas da liga, depois de tratada sob diferentes condições experimentais. Os resultados obtidos foram comparados com a amostra não tratada e foi observado um aumento de até quatro vezes na dureza do material. A resistência ao desgaste também aumentou consideravelmente – duas ordens de grandeza (BHUYAN et al, 2014).

O 3IP também é muito utilizado em conjunto com deposição (3IP-D) na deposição de filmes de DLC em diferentes tipos de materiais. Essa técnica é utilizada, pois os filmes de DLC podem ser sintetizados diretamente nos substratos metálicos devido a formação de uma camada de transição gradual entre o substrato e o filme, logo após a implantação. (MARIANO et al, 2014).

A crescente preocupação com a criação de formas mais limpas de energia também pode ser uma aplicação para o tratamento 3IP. Este tratamento traz muitos benefícios para este tipo de aplicação. Liu (2013), utilizou o 3IP para dopar e texturizar silício utilizado na fabricação de células solares. Ela mostrou que uma célula solar com silício tratado a plasma teve um aumento de aproximadamente 15% em sua eficiência em comparação com outras tratamentos para texturização.

O 3IP sempre tem como principal atribuição a melhora nas propriedades dos materiais. HUANG et al, 2014 utilizaram o tratamento 3IP para aumentar a resistência à bio-corrosão do *Bulk Metallic Glass* (BMG) para a aplicação em implantes ósseos. Para a análise dos resultados foram utilizadas as técnicas de curva de polarização, MEV e XPS. Observou-se uma maior resistência a corrosão, cerca de 50% maior, para as amostras tratadas em relação a não tratada.

Como uma variação, também foram estudados os tratamentos de 3IP em amostra de silício na presença de uma campo magnético. O plasma de Nitrogênio foi utilizado para se investigar o efeito do campo magnético nas propriedades superficiais do silício. Foi observado que a amostra apresentou modificações em sua morfologia tais como: aumento

de rugosidade e no ângulo de contato. Com esta técnica também foi possível aumentar a dose implantada e a profundidade de implantação por um fator de 1,5. Este estudo mostrou que a utilização de campo magnético no tratamento 3IP pode ter importantes aplicações em tratamentos superficiais (PILLACA et al, 2012).

## 2.3 PRINCÍPIOS DE ALGUMAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

### 2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de varredura vem sendo muito utilizada em várias áreas do conhecimento toda vez que se deseja obter informações de detalhes com aumentos de até 300.000 vezes.

A imagem da microscopia eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no substrato sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons na amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger, raios-X característicos e fótons (REED, 1996), sendo que os sinais de maior interesse para a formação de imagens são os elétrons secundários e os retroespalhados (MALISKA, 2012).

À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica da variação da composição (MALISKA, 2012).

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV (MALISKA, 2012).

Neste projeto a técnica MEV será utilizada para verificar a morfologia superficial dos eletrodos CVR tratados e não tratados por 3IP. As análises morfológicas foram realizadas no LAS-INPE em São José dos Campos e o microscópio utilizado é do modelo LEO 440.

### **2.3.2 Espectroscopia RAMAN**

A espectroscopia RAMAN é uma técnica fotônica de alta resolução que em poucos segundos proporciona informações química e estrutural de materiais ou compostos orgânicos, permitindo assim sua identificação. Os métodos experimentais em espectroscopia oferecem contribuições notáveis para estado da arte da física atômica e molecular, da química e da biologia molecular (JENKINS; KAWAMURA, 1976).

Sua análise se baseia no exame da luz dispersada por um material ao incidir com um feixe de luz monocromática. Esta luz permite pequenas trocas de frequência específicas do material que esta sendo analisado (DEMTRODER, 1996).

A espectroscopia Raman recebe este nome, pois é baseada no efeito Raman, que é o fenômeno inelástico de dispersão da luz, permitindo o estudo de rotações e vibrações moleculares. No espalhamento inelástico de luz a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia (DEMTRODER, 1996).

Esta técnica é muito aplicada nas indústrias farmacêuticas, em análises de carbono e diamante, em nanotecnologia (para classificar os diâmetros de nanotubos), na área biomédica, geologia, ciência forense entre outras diversas aplicações (VARGAS; et al., 2007).

A espectroscopia RAMAN, assim como o MEV, será utilizada para conferirmos as mudanças ocorridas na estrutura do CVR, comparando uma amostra tratada com a não tratada e posteriormente serão verificadas e analisadas as diferenças apresentadas nos gráficos fornecidos pelo RAMAN.

### **2.3.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X**

A Espectroscopia fotoeletrônica de raios X é uma técnica de análise superficial dos materiais que utiliza um feixe incidente de raios X o qual causa uma ejeção de elétrons dos níveis do cerne dos átomos da amostra (PAULY; TOUGAARD, 2011). A energia dos elétrons é muito baixa e somente aqueles elétrons das primeiras camadas podem ser detectados e para evitar perdas de energia a análise é feita em sistemas de alto vácuo.

Basicamente o equipamento XPS funciona da seguinte maneira: as amostras são colocadas numa câmara de alto vácuo e raios-X são incididos sobre elas. Os fotoelétrons ejetados passam por um espectrômetro de massa e são contados em um detector. Obtém-se então, no sistema de aquisição de dados, o espectro estendido (espectro survey) que mostra as fotoemissões numa longa faixa de energia, sendo possível identificar qualquer elemento químico (exceto hidrogênio e hélio), então, para determinar os tipos de ligações químicas presentes nas amostras, utiliza-se um espectro de alta resolução e com menor varredura. Isso é feito localizando-se a posição exata de cada pico e utilizando valores tabelados das energias de ligações (BURAKOWSKI, 2011).

É uma técnica amplamente utilizada atualmente para análise quantitativa e qualitativa dos elementos contidos na superfície dos materiais, fornecendo assim informações sobre a composição química da superfície da amostra. Em geral a técnica de XPS é aplicada em análise de superfície, quando se deseja obter informações sobre as modificações feitas na amostra através de tratamentos superficiais, portanto utiliza-se XPS em análise superficial de materiais tratados a plasma (TÓTH; et al, 2010) em materiais que foram cobertos com filmes e em materiais submetidos a análises eletroquímicas e de corrosão (PAULY; TOUGAARD, 2011) e em diversas outras aplicações desta mesma natureza.

Neste trabalho, a análise XPS foi utilizada para determinar quantitativamente e qualitativamente as alterações superficiais no CVR antes e depois de tratadas pelo processo 3IP com plasma do gás nitrogênio. A análise foi realizada no Laboratório do Instituto de Materiais e Química do Meio Ambiente da Academia Húngara de Ciências com a máquina Kratos XSAM 800 espectrômetros.

### **2.3.4 Técnicas Eletroquímicas**

#### **2.3.4.1 Medidas de Potencial em Circuito Aberto**

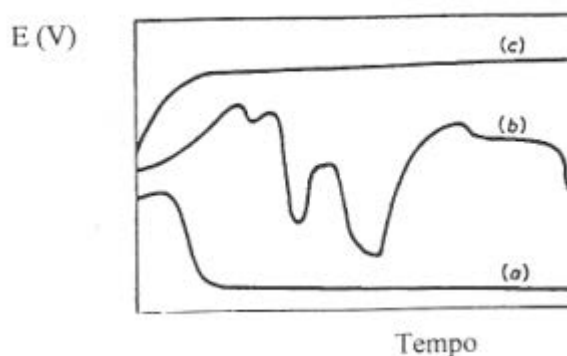
Este método caracteriza-se pela medição do potencial em função do tempo, até que uma transição nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Através deste processo podem-se conhecer os potenciais de repouso e o tempo necessário para a

estabilização do potencial (MARINO,1997).

Este ensaio é utilizado para verificar a estabilidade do processo no meio empregado, para obter informações sobre o comportamento do eletrodo utilizado (HOAR; MEARS, 1966).

O potencial em circuito aberto entre o material analisado e um determinado eletrólito é utilizado para determinar se os materiais são: (a) pouco resistentes, (b) moderadamente resistentes, (c) muito resistentes a corrosão naquele meio, como mostrado na Figura 4 abaixo (HOAR; MEARS, 1966).

Figura 4: Curvas esquemáticas da evolução do potencial em circuito aberto com tempo.



Fonte: (HOAR; MEARS, 1966)

#### 2.3.4.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A corrosão é a deterioração do material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2007). Na corrosão ocorre perda de massa do material, e esta perda de massa está relacionada com a corrente de corrosão que é comprovada pela Lei de Faraday:

$$m = \frac{i.t.M}{n.F} \quad (1)$$

A Equação 1 corresponde à Lei de Faraday, onde  $i$  é a corrente de corrosão,  $t$  é o tempo em segundos,  $M$  é a massa atômica do material,  $n$  é o número de elétrons envolvido na reação e  $F$  é a constante de Faraday (96500 Coulomb).

Com isso, corrosão eletroquímica de um determinado material, num certo meio, pode ser estudada qualitativamente, quantitativamente ou ambos, por meio das curvas de polarização. Por meio destas curvas, procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência à corrosão.

Neste método, o potencial do material sob estudo em um meio específico é mantido em certo valor com relação a um eletrodo de referência e a corrente entre a amostra e o contra eletrodo é medida. A corrente é uma medida direta da velocidade de reação instantânea. Ambos os experimentos, de polarização catódica e anódica podem ser conduzidos. Esta técnica tem algumas variações: potencial pode ser aumentado ou diminuído, em etapas ou continuamente, a taxas pré-determinadas e os valores de corrente registrados. Os resultados são geralmente apresentados sob a forma de logaritmo da densidade de corrente versus potencial (BABOIAN, 1977).

Nos processos de corrosão eletroquímica ocorrem, simultaneamente, duas (ou mais) reações sobre um eletrodo, sendo que uma pode polarizar a outra de maneira tal que ambas possam assumir um potencial de eletrodo comum, denominado potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , e nesta situação ambas as reações ocorrem com velocidades iguais, denominada densidade de corrente de corrosão  $J_{corr}$  (ou  $I_{corr}$ ). Este último parâmetro pode ser calculado conhecendo as constantes de Tafel, pelo método de polarização linear ou de resistência de polarização (PERRENOUD, 2002).

#### 2.3.4.3 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) constitui-se em um dos métodos mais adequados para a obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema, seus potenciais formais, ocorrência ou não de reações acopladas aos processos de transferência de elétrons, bem como sobre a carga elétrica envolvida no processo e a reprodutibilidade da superfície (MARINO, 1997). Esta técnica é caracterizada pela aplicação de uma variação linear de potenciais entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, em função do potencial. Na

voltametria cíclica, é usual partir-se de um potencial inicial e varre-se o potencial até um potencial final, mais anódico que o inicial e, então, inverte-se o sentido da varredura retornando-se ao potencial inicial. Para estudo das reações de redução, faz-se o contrário. A varredura na voltametria pode ser iniciada próxima ao potencial em circuito aberto onde geralmente não se observa processo faradaico até um potencial onde ocorre oxidação ou redução da espécie eletroativa em estudo. As correntes resultantes dos processos de eletrodo, isto é, de modificações da superfície e de reações presentes na interface, são registradas nos voltamogramas e analisadas por modelos cinéticos (MARINO,1997).

A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudado. Por esta razão, a voltametria é uma técnica bastante versátil no estudo de mecanismos de reações e de outras complicações como a adsorção (SILVA, 2001).

Com os voltamogramas obtidos é possível a determinação de outro parâmetro eletroquímico importante para o estudo dos eletrodos porosos: a área de superfície eletroquímica específica (SESA). Esta área é determinada pela equação de Randles- Sevcik (GENTIL, 2007).

$$SESA = \frac{I_p}{2,69 \cdot 10^{-3} \cdot C_0 \cdot V_{el} \cdot \sqrt{D_0 \cdot v}} \quad (2)$$

A Equação 2, apresenta a área superficial eletroquímica, onde  $I_p$  corresponde à corrente de pico anódico, obtida nos voltamogramas,  $C_0$  é a concentração do oxidante/redutor na solução,  $V_{el}$  é o volume do eletrodo imerso na solução,  $D_0$  é a difusividade do oxidante na solução e  $v$  é a velocidade de varredura. Os valores calculados da área SESA serão apresentados nos resultados.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SUBSTRATOS DE CVR

As amostras de CVR utilizadas neste projeto foram preparadas a partir de espumas de poliuretano com 70 ppi (poros por polegada- *pores per inch*) para a ancoragem da resina furfúrica sintetizada. A amostra de espuma utilizada, denominada CA-120, foi fornecida

pela empresa Sanko Espumas Ltda. Estas foram cortadas e impregnadas com a resina furfurílica e depois este material foi levado para cura em uma estufa a vácuo disponível no departamento de materiais da FEG-UNESP. Em sequência, elas foram carbonizadas em forno tubular disponível na Divisão de Materiais/IAE/CTA - São José dos Campos para a obtenção do carbono vítreo reticulado. As amostras de CVR como recebidas foram preparadas pelo grupo de desenvolvimento de materiais compósitos do departamento de Engenharia de Materiais (FEG).

### 3.2 TRATAMENTO 3IP

O tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma já foi descrito na seção 2, na qual foi apresentado o diagrama esquemático de funcionamento do reator. Este tratamento foi realizado no laboratório 3IP do Departamento de Plasma (LAP) no INPE de São José dos Campos sob a supervisão do Dr. Mário Ueda.

As Figuras 5 e 6 abaixo, mostram as fotos do câmara de 3IP e do pulsador RUP4, respectivamente, disponíveis no laboratório do INPE. Em todos os experimentos foi utilizado o transformador isolador de pulso de alta voltagem, denominado comercialmente de RUP-4 (nominal de 30 kV, 100 is e máximo de 1.1 kHz).

Figura 5- Câmara para Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP)



Fonte: (CONCEICAO, 2012)

Figura 6: Pulsador de alta tensão (RUP4)



Fonte: (CONCEICAO, 2010)

Inicialmente as amostras de CVR foram cortadas para que se ajustassem melhor ao porta-amostra como mostra a Figura 7, depois, elas foram fixadas no mesmo com muito cuidado já que o CVR é um material muito frágil. Em seguida, o porta- amostra é fixado no interior do reator 3IP para que se desse o processamento.

Figura 7: Amostras de CVR fixadas no suporte.



Fonte: (CONCEICAO, 2010)

Diversos tratamentos foram realizados com as amostras de CVR. Elas foram tratadas primeiramente com plasma de nitrogênio, com tensões de 3, 6 e 10 kV com tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos. Depois disso, foram realizados tratamentos com plasma de ar de mistura  $H_2:N_2$  com os mesmos parâmetros de tempo e tensão.

A Tabela 2 abaixo mostra os parâmetros experimentais para o tratamento das amostras de CVR.

Tabela 2-Condições experimentais de tratamento 3IP das amostras de CVR

| <b>Amostra</b>     | <b>CVR</b> | <b>CVR</b> | <b>CVR</b> | <b>CVR</b> | <b>CVR</b> | <b>CVR</b> |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Tempo (min)</b> | 10         | 20         | 30         | 10         | 20         | 30         |
| <b>Tensão (kV)</b> | 3          | 3          | 3          | 10         | 10         | 10         |

Os outros parâmetros experimentais foram mantidos constantes: pressão de 6,0 mbar, frequência de 200 Hz, comprimento do pulso de 20 $\mu$ s.

### 3.3 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS PARA ANÁLISE ELETROQUÍMICA

Depois de tratados a diferentes tipos de tratamentos a plasma, as amostras de CVR foram cortadas em forma circular e uma haste de cobre, devidamente lixada, foi colada com cola prata no eletrodo, fazendo-se o contato elétrico na parte de trás do mesmo. Em seguida a região da cola foi isolada com adesivo de silicone (borracha de silicone de cura acética) evitando que a solução penetre no CVR quando o eletrodo é imerso em solução e entre em contato com o contato elétrico, o que invalidaria os resultados obtidos. A Figura 8 mostra as imagens dos eletrodos de CVR obtidos, assim como a ferramenta utilizada para o corte das mesmas.

Figura 8: Eletrodos de CVR



Fonte: (CONCEICAO, 2010)

### 3.4 REAGENTES E SOLUÇÕES

#### 3.4.1 Reagentes

Para os testes eletroquímicos foram utilizados os reagentes NaCl (da Caal – reagentes eletroquímicos), KCl (da Merck) e  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  (da Baker- Chemical Analyzed).

#### 3.4.2 Soluções

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir da dissolução dos reagentes em água destilada.

- Solução de NaCl 3,5%, pH aproximadamente 6, solução aerada.
- Solução 0,1mol/L de KCl, solução aerada.
- Solução 1mmol/L de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  em 0,1 mol/L de KCl , solução aerada.

### 3.5 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

Depois das amostras serem tratadas por implantação iônica por imersão a plasma, foram realizadas análises eletroquímicas para verificar as características adquiridas pelo CVR após o tratamento.

Foram realizados três tipos de testes eletroquímicos: Medidas de potencial de circuito aberto (potencial x tempo), voltametria Cíclica ( $E \times i$ ) e testes de corrosão (Curvas de polarização - ( $E \times \log I$ )). As curvas potenciodinâmicas e de polarização foram realizadas em solução de NaCl 3,5 % e a voltametria foi realizada em solução 1mmol/L de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  em KCl 0.1 mol/L. Os testes foram repetidos a fim de garantir reprodutibilidade dos eletrodos de CVR.

Todos os testes eletroquímicos foram realizados utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB 302N.FRA.V mostrado na Figura 9. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente em atmosfera normal. As soluções não foram agitadas durante os experimentos eletroquímicos.

Figura 9- Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB 302N.FRA2.V



Fonte: (CONCEICAO, 2010)

### 3.6 CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula utilizada nas caracterizações foi uma célula de corrosão de vidro pirex convencional de quatro entradas. Os eletrodos utilizados foram quatro: WE – eletrodo de trabalho, CE – contra-eletrodo de platina (foram utilizados dois contra eletrodos), RE – eletrodo de referência de Ag/AgCl. Sendo que os eletrodos de trabalhados foram os de CVR. A Figura 10 apresenta a célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

Figura 10- Célula de Corrosão Tipo Convencional.



Fonte: (CONCEICAO, 2010)

### 3.7 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

#### 3.7.1 Medidas de Potencial em Circuito Aberto

As medidas de potencial em circuito aberto foram feitas em solução de NaCl 3,5% durante um tempo de 18 horas, para que o eletrodo se estabilizasse em um determinado potencial. Os parâmetros utilizados nos ensaios foram: duração: 64800 s e intervalo de tempo de 64,8 s.

### 3.7.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Depois de terminadas as medidas de potencial em circuito aberto, foram realizados os testes de corrosão (curvas de polarização) com os seguintes parâmetros: Potencial inicial de  $-0,6$  V, potencial final de  $2,5$  V e velocidade de varredura de  $0,333$  mV/s.

### 3.7.3 Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas nas amostras em solução de  $1\text{mMol/L}$  de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{KCl } 0,1 \text{ Mol/L}$  ou somente em  $\text{KCl } 0,1 \text{ Mol/L}$  (teste em branco). Os parâmetros utilizados foram: potencial inicial e final de  $-0,125$  V, vórtex de potencial de  $0,4$  V e velocidade de varredura de  $0,005$  V/s.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO – PLASMA DE NITROGÊNIO

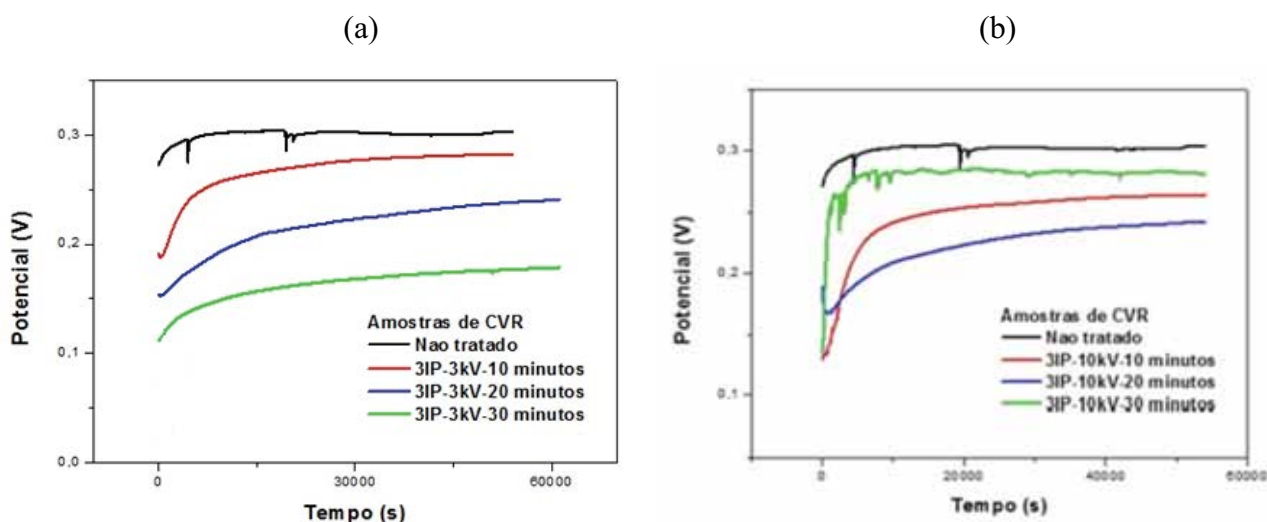
Inicialmente foi estudado o comportamento das amostras de CVR antes e após o tratamento 3IP utilizando o Nitrogênio como gás de plasma. Os resultados obtidos estão descritos na sequência.

As medidas de potencial em circuito aberto das amostras de CVR foram realizadas a fim de verificar a estabilidade do eletrodo em solução de  $\text{NaCl } 3,5\% \text{ p/p}$  e para a obtenção de informações sobre o comportamento do eletrodo no meio aplicado.

A Figura 11 apresenta as curvas de potencial em função do tempo de tratamento para amostras de CVR implantadas com plasma de nitrogênio. Nelas, é possível observar a tendência termodinâmica do material de ser mais susceptível à corrosão. Tanto as amostras tratadas quanto a não tratada, apresentam um comportamento similar, ou seja, um aumento do potencial em função do tempo até ele se manter praticamente constante.

Observando-se Figura 11, percebe-se que no gráfico (a) dentre os tratamentos de 3 kV o tratamento realizado a 10 minutos apresentou potencial de estabilização de 0,28V. Porém, o tratamento de implantação com 10 kV e 30 minutos, apresentado no gráfico (b) foi o que apresentou maior potencial de estabilização em torno de 0,28 Volts. Sendo assim, estes tratamentos apresentam o comportamento mais nobre, resistente à corrosão e também próximo ao da amostra não tratada ( $\sim 0,3$  V). Ao contrário, os outros eletrodos tratados exibiram um comportamento menos nobre (potenciais de estabilização menores).

Figura 11: Curvas de potencial em circuito aberto para amostras de CVR – plasma de nitrogênio- (a)- Tensão de 3 kV e (b)-Tensão de 10 kV.



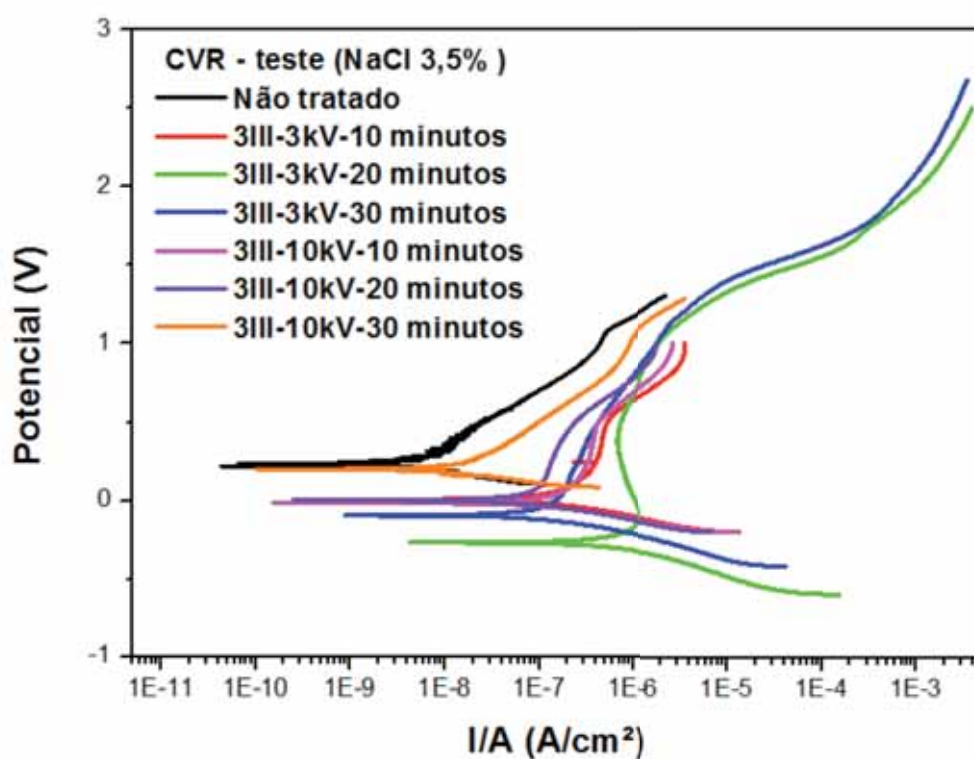
Fonte: (CONCEICAO, 2010)

#### 4.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS - PLASMA DE NITROGÊNIO

As curvas de polarização foram investigadas para analisar o comportamento de corrosão dos eletrodos de CVR. Elas foram obtidas imediatamente após as medições de potencial de circuito aberto. Pode ser observado na Figura 12 que a amostra não tratada tem potencial de corrosão em torno de 0,23 (V), que é maior do que o potencial das amostras tratadas. Para estas amostras o potencial de corrosão variou entre 0,0 e -0.26V, exceto para a amostra tratada em 10kV e 30 min, cujo potencial de corrosão é muito próximo do da amostra não tratada ( $\sim 0.23$  V).

Os resultados mostram também que esta amostra (10 kV e 30 min) tem densidade de corrente de corrosão duas vezes maior do que a amostra não tratada ( $3,0 \times 10^{-9} \text{ A / cm}^2$ ), o que indica uma ligeira diminuição da resistência à corrosão depois da implantação. No entanto, este aumento na densidade de corrente não é significativo porque as correntes de corrosão ainda permanecem bastante baixas ( $10^{-9} \text{ A / cm}^2$ ), que indica uma boa resistência à corrosão do eletrodo de CVR.

Figura 12- Curvas de polarização para amostras de CVR – plasma de nitrogênio



Fonte: (CONCEICAO, 2010)

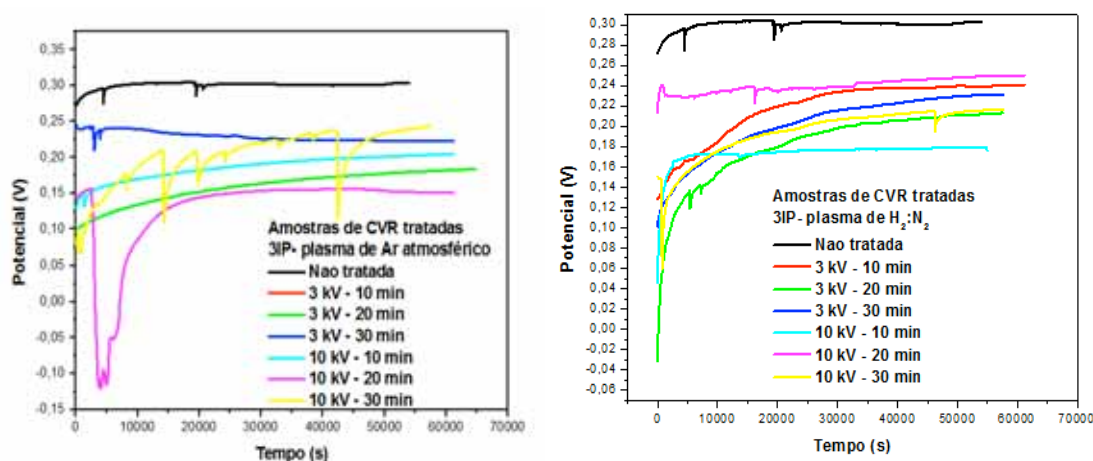
#### 4.3 MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO – PLASMA DE AR E $\text{H}_2:\text{N}_2$

A fim de se aprofundar nos estudos e levantar informações sobre os possíveis efeitos que os gases de plasma tem sobre a superfície tratada, também foram realizados tratamentos com diferentes gases de plasma: Ar e  $\text{H}_2:\text{N}_2$ .

A Figura 13 apresenta as curvas de potencial em função do tempo para amostras de CVR implantadas com plasma de ar - Figura 13 (a) e com plasma da mistura  $H_2:N_2$  - Figura 13 (b). Nelas, é possível observar a tendência termodinâmica do material de ser mais susceptível à corrosão. Tanto as amostras tratadas quanto a não tratada, apresentam um comportamento similar, ou seja, um aumento do potencial em função do tempo até ele se manter praticamente constante.

Observando a Figura 13, nota-se que a amostra não tratada possui um potencial de estabilização em torno de 0,3 V. Enquanto que as amostras tratadas apresentaram potencial de corrosão menor que a não tratada. Na Figura 13 (a) observa-se que a amostra tratada em plasma de ar a 3 kV e 30 minutos apresenta potencial de estabilização em torno de 0,22 V. Na Figura 13 (b) a amostra que mais se aproxima da não tratada é a de 10 kV e 20 minutos com potencial também em torno de 0,25 V. As demais amostras tratadas apresentaram potenciais de corrosão entre 0,24 e 0,1 V, evidenciando um comportamento menos nobre em relação à amostra não tratada.

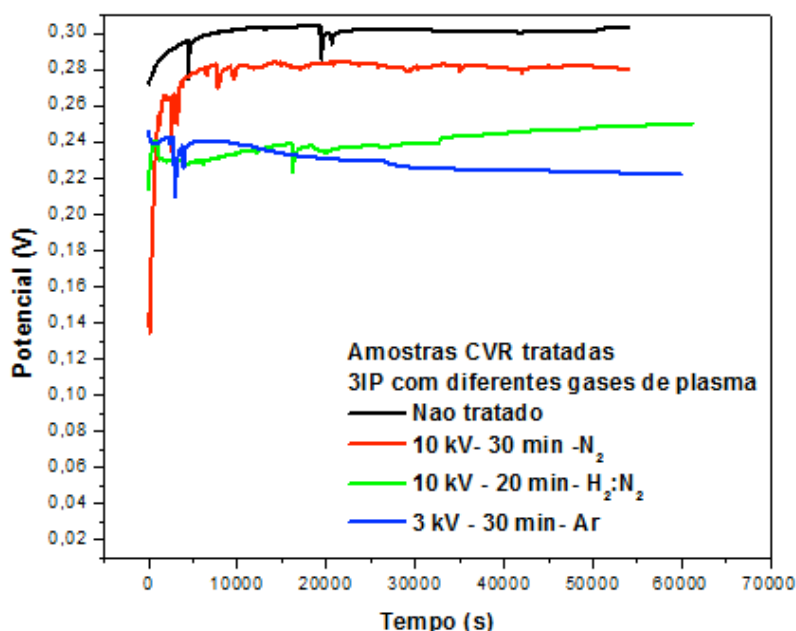
Figura 13: Curva de potencial em circuito aberto para amostras de CVR – (a) – amostras tratadas com plasma de ar ; (b)- amostras tratadas com plasma da mistura  $H_2:N_2$



Fonte: (CONCEICAO, 2012)

Para uma melhor compreensão dos resultados, são apresentados na Figura 14 os melhores resultados obtidos das curvas de potencial de circuito aberto entre os tratamentos realizados durante o estudo do CVR tratado por 3IP.

Figura 14: Curva de potencial em circuito aberto para amostras de CVR tratadas e não tratada, utilizando diferentes gases de plasma: Ar atmosférico, nitrogênio e mistura de  $H_2:N_2$ .



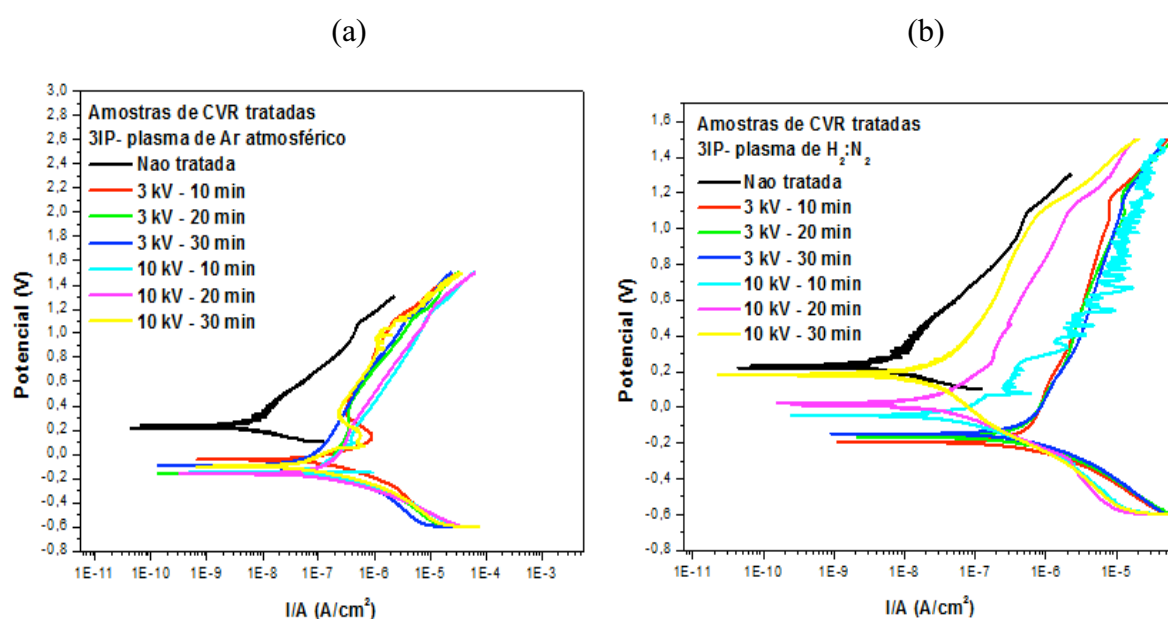
Fonte: (CONCEICAO, 2012)

Observando-se a Figura 14, o tratamento realizado a 10 kV e 30 minutos com plasma de nitrogênio apresenta potencial de estabilização de 0,28V sendo esse o melhor resultado obtido para uma amostra tratada. Este resultado é próximo do apresentado pela amostra não tratada de 0,30 V. As demais amostras apresentaram comportamento menos nobre com potencial de estabilização em torno de 0,22 V para a amostra de 3kV e 30 minutos tratada com plasma de ar e próximo de 0,25 V para a amostra tratada com plasma  $H_2:N_2$  a 10 kV e 30 minutos. A razão para as amostras tratadas apresentarem um potencial menos nobre que a amostra não tratada se deve possivelmente ao ataque superficial (*sputtering*) da amostra pelo plasma, deixando sua superfície mais heterogênea, ou seja, com uma maior tendência à corrosão.

#### 4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS - PLASMA DE AR E $H_2:N_2$

As curvas de polarização foram obtidas logo após as medidas de potencial em circuito aberto, quando o eletrodo atingiu seu potencial de estabilização. A Figura 15 - (a) e (b) apresentam as curvas de polarização para as amostras de CVR implantadas com plasma de ar e da mistura de  $H_2:N_2$ .

Figura 15- Curvas de polarização para amostras de CVR – (a) plasma de ar; (b) plasma de  $H_2:N_2$



Fonte: (CONCEICAO, 2012)

Observando-se a Figura 15, verifica-se que a amostra não tratada apresenta uma densidade de corrente de corrosão de  $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  (em aproximadamente 0,3V), enquanto que, as amostras implantadas apresentaram densidades de corrente de corrosão duas ordens de grandeza maiores que a não tratada, conforme Tabela 3, que apresenta os valores das densidades de corrente de corrosão para as amostras de CVR.

A Figura 15 (a) mostra o comportamento das amostras tratadas por 3IP com plasma de ar atmosférico, observa-se nesta figura que a amostra tratada com tensão de 3 kV e tempo de 30 minutos apresentou o melhor resultado dentre as tratadas com ar, com densidade de corrente de corrosão da ordem de  $1,13 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , enquanto que, as demais amostras apresentaram densidade de corrente de corrosão um pouco maior, porém na mesma ordem de grandeza. Na Figura 15 (b) a amostra que apresentou comportamento mais resistente a corrosão foi a amostra tratada em 10 kV e 30 minutos com densidade de corrente de corrosão da ordem de  $6,20 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ . Esta densidade de corrente de corrosão é da mesma ordem de grandeza que a do controle ( $10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ). A amostra tratada em 10 kV e 20 minutos, apresenta densidade de corrente similar àquela tratada durante 30 minutos, porém, possui menor potencial de corrosão ( $\sim 0 \text{ V}$ ), caracterizando um material menos nobre.

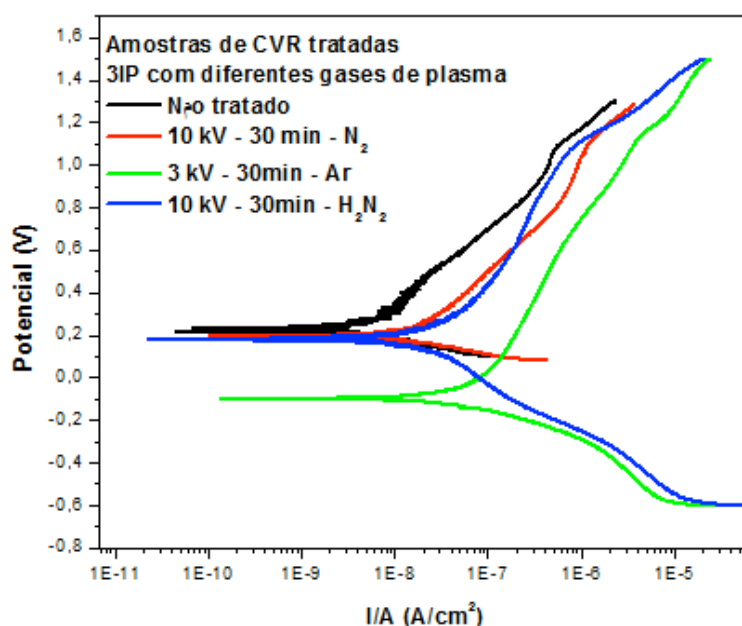
Tabela 3: Densidades de corrente de corrosão de CVR tratadas com plasma de ar atmosférico e de  $\text{H}_2:\text{N}_2$ .

| <b>Amostra</b>   | <b>Densidade de corrente de corrosão (<math>\text{A/cm}^2</math>)<br/>– Ar atmosférico</b> | <b>Densidade de corrente de corrosão (<math>\text{A/cm}^2</math>)<br/>– Mistura <math>\text{H}_2:\text{N}_2</math></b> |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| não tratada      | $3,1 \times 10^{-9}$                                                                       | $3,1 \times 10^{-9}$                                                                                                   |
| 3kV 10 minutos   | $3,29 \times 10^{-7}$                                                                      | $9,24 \times 10^{-7}$                                                                                                  |
| 3 kV 20 minutos  | $2,70 \times 10^{-7}$                                                                      | $8,62 \times 10^{-7}$                                                                                                  |
| 3 kV 30 minutos  | $1,13 \times 10^{-7}$                                                                      | $9,07 \times 10^{-7}$                                                                                                  |
| 10 kV 10 minutos | $3,83 \times 10^{-7}$                                                                      | $3,63 \times 10^{-7}$                                                                                                  |
| 10 kV 20 minutos | $3,25 \times 10^{-7}$                                                                      | $6,29 \times 10^{-9}$                                                                                                  |
| 10 kV 30 minutos | $3,29 \times 10^{-7}$                                                                      | $6,0 \times 10^{-9}$                                                                                                   |

Para uma melhor compreensão dos resultados, são apresentadas na Figura 16, as curvas de polarização referentes aos melhores resultados de densidade de corrente obtidos durante o trabalho. Como pode ser observado na Figura 16, as amostras que mais se aproximaram da curva da amostra não tratada foram a de 10 kV e 30 minutos tratadas com gás  $\text{N}_2$  e com a mistura  $\text{H}_2:\text{N}_2$ , apresentando densidades de corrente de corrosão iguais e da ordem de  $6,0 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ .

Estes resultados dos testes de curvas de polarização estão de acordo com aqueles obtidos nas medidas de potencial de circuito aberto, que indicavam como as amostras mais resistentes à corrosão, aquelas que foram tratadas por 10 kV e 30 minutos utilizando o plasma de  $N_2$ .

Figura 16- Curvas de polarização para amostras de CVR – plasma de nitrogênio, ar e  $H_2:N_2$ .



Fonte: (CONCEICAO, 2012)

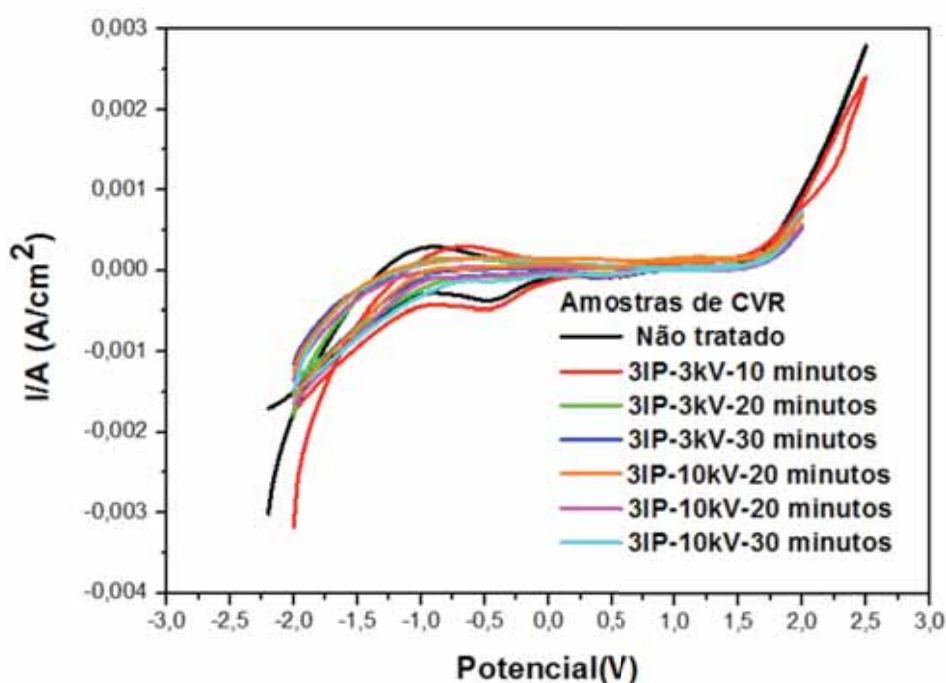
#### 4.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA – PLASMA DE NITROGÊNIO

Através dos ensaios de voltametria cíclica é possível determinar a faixa de potencial de trabalho do eletrodo de CVR e a área superficial eletroquímica específica (SESA) através da equação de Randles-Sevcik já descrita anteriormente. A faixa de potencial de trabalho corresponde a uma variação de potencial onde não ocorrem reações de liberação de  $H_2$  e  $O_2$ , reações que ocorrem em aproximadamente  $-1,0$  e  $1,5$  V, respectivamente.

A Figura 17 apresenta voltamogramas dos testes em branco realizados com solução de KCl para as amostras de CVR. Nela, pequenos picos catódicos com correntes da ordem

de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> são observados para o CVR não tratado, esses picos ocorrem, possivelmente, devido à algum tipo de reação de redução entre a superfície do eletrodo de CVR e a solução eletrolítica. Como o CVR é fabricado a partir de uma espuma de poliuretano (R-NHOO-R'), que é impregnada por uma resina furfurílica obtida do álcool furfurílico (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), este material possui grupos polares em sua superfície, que poderão interagir com a solução.

Figura 17- Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl 0,1M para eletrodos de CVR – Plasma de N<sub>2</sub>



Fonte: (CONCEICAO, 2011)

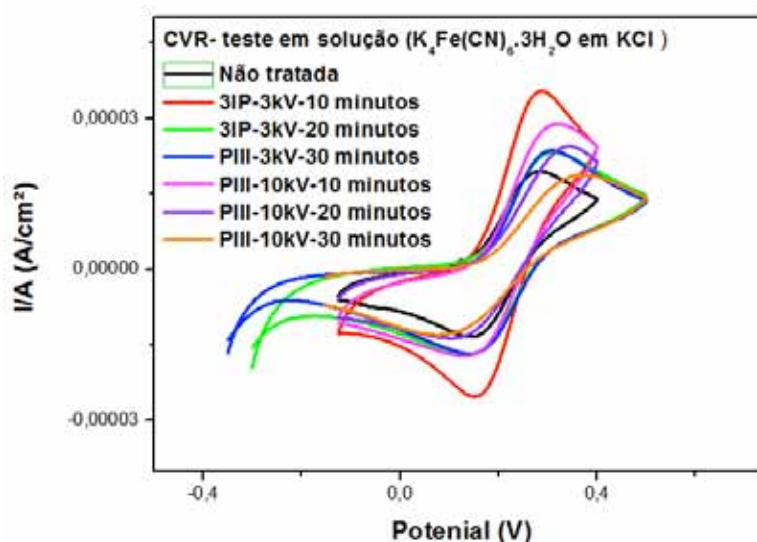
Para as amostras tratadas com plasma de nitrogênio, também são observados pequenos picos que sugerem que o CVR não é tão inerte como descrito na literatura (SHEDGE; CREAGER, 2010), pois materiais inertes produzem curvas sem picos. Esses picos surgem, possivelmente, devido a espécies adsorvidas na superfície do eletrodo que fazem com que o eletrodo reaja de alguma forma com a solução. Essas espécies adsorvidas surgem na superfície do material possivelmente devido a produção do CVR como já explicado e também, devido ao tratamento 3IP, pois durante a implantação são introduzidos grupos polares na superfície do CVR e mesmo após ser realizado o vácuo na câmara, ainda

resta oxigênio e impurezas residuais que podem contaminar a superfície do CVR.

O CVR não tratado apresentou uma janela de potencial de aproximadamente 2,5V. Já as amostras tratadas apresentaram uma janela de potencial de trabalho variando de 2,0 a 2,4 V, no entanto, a amostra de CVR de 3 kV e 10 minutos foi a que mais se aproximou da amostra não tratada com uma janela de potencial de aproximadamente 2,4 V. Portanto, observa-se que houve uma pequena alteração na janela de potencial, depois da implantação.

A Figura 18 apresenta os voltamogramas obtidos em solução de 1 mM de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  em 0,1 M de KCl utilizando uma velocidade de varredura de 5 mV/s, que são utilizados para a determinação das densidades de corrente de pico anódicas e catódicas. Essas densidades de corrente de pico anódicas são importantes para os cálculos da área SESA. Na Figura 19, nota-se que as densidades de corrente de pico anódicas aumentaram em relação à amostra não tratada ( $1,95 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  até  $3,24 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ). O aumento dessas densidades de correntes resulta no aumento da área superficial eletroquímica específica, como pode ser visto na tabela IV, na qual são encontrados os valores SESA.

Figura 18- Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  1mM em KCl 0,1M para eletrodos de CVR – Plasma de  $N_2$



Fonte: (CONCEICAO, 2011)

Observa-se na Figura 18 que de acordo com o aumento da dose implantada durante o tratamento 3IP, houve uma diminuição na densidade de corrente de pico anódico para as amostras tratadas em 3 kV e 10 kV. A densidade de corrente para a amostra tratada em 3 kV por 10 min variou de  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  para aproximadamente  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  referente a amostra tratada por 30 minutos. A densidade de corrente para a amostra tratada em 10kV por 10 min diminuiu de  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  para aproximadamente  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  referente a amostra tratada por 30 minutos, que é o mesmo valor para a amostra não tratada.

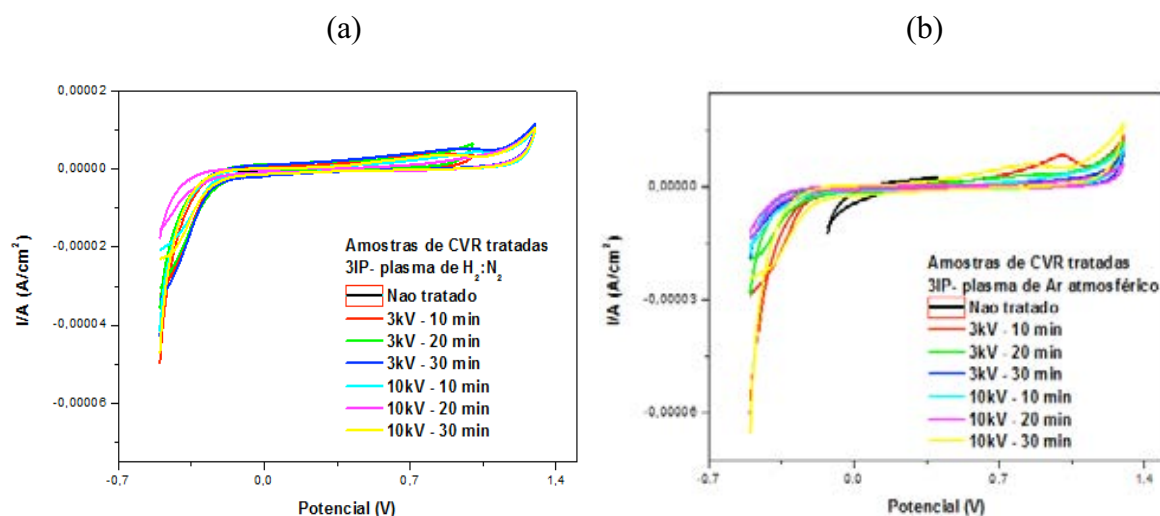
#### 4.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA – PLASMA DE AR E $\text{H}_2:\text{N}_2$

Os ensaios de voltametria cíclica também foram realizados nas amostras tratadas à ar e a  $\text{H}_2:\text{N}_2$  a fim de se determinar a faixa de potencial de trabalho dos eletrodos de CVR, e a área superficial eletroquímica específica (SESA).

A Figura 19 (a e b), apresenta os voltamogramas dos testes em branco realizados com solução de KCl 0,1M para as amostras de CVR. Os testes foram realizados com uma varredura de -0,5 a 1,3 V. Este tipo de teste é o que nos permite determinar a faixa de potencial de trabalho do eletrodo, que para essas amostras não apresenta uma diferença considerável entre as tratadas e não tratadas.

Na Figura 19 (a) observa-se que a faixa de potencial de trabalho é praticamente a mesma para as amostra de 3kV de 20 e 30 minutos e para a amostra de 10 kV de 10 e 20 minutos que vai de aproximadamente -0,22 a 1,15 V, resultando em uma janela de potencial útil de aproximadamente 1,37 V. As demais amostras tratadas com plasma de  $\text{H}_2:\text{N}_2$  apresentaram uma faixa de potencial de - 0,22 a 0,90 V, com janela de potencial útil de 1,12 V. Na Figura 19 (b), observa-se que para as amostras tratadas com plasma de ar atmosférico o comportamento apresentado é praticamente o mesmo; as amostras tratadas apresentaram uma faixa de potencial entre -0,25 a 1,2 V, sendo assim a faixa de potencial útil é de 1,45 V. As amostras tratadas com plasma de ar atmosférico (1,45 V) apresentaram faixa de potencial útil maior que as amostras tratadas com plasma de  $\text{H}_2:\text{N}_2$  (1,37 V), porém, ambos os tratamentos aumentaram a faixa de potencial de trabalho em relação a não tratada que apresentou uma faixa de -0,1 a 0,4 V.

Figura 19-Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl 0,1M para eletrodos de CVR- (a) – plasma de  $H_2:N_2$ ; (b) – plasma de ar atmosférico.



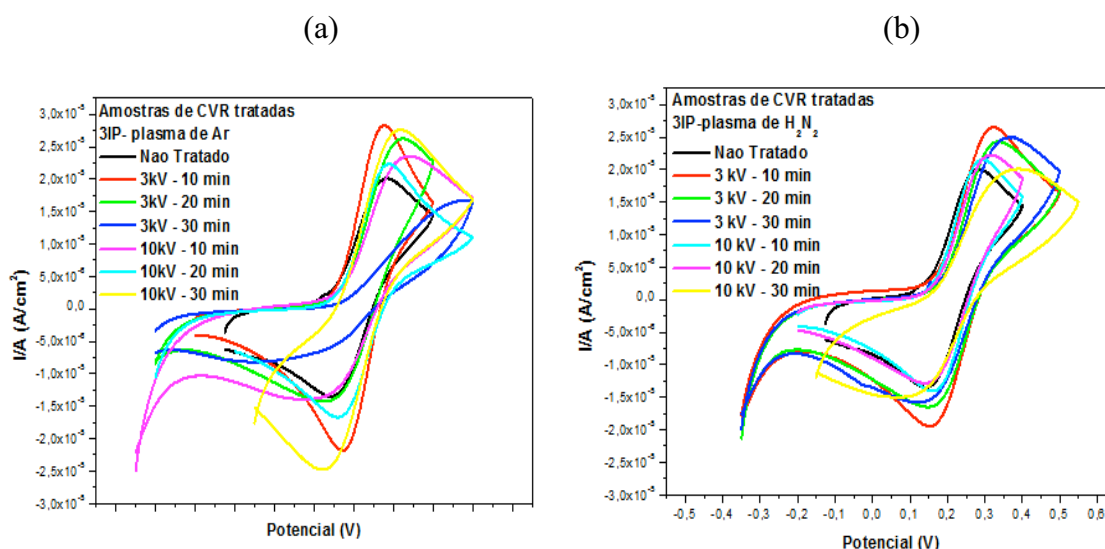
Fonte: (CONCEICAO, 2012)

Observa-se também na Figura 19 (b), que a amostra de CVR de 3kV e 10 minutos apresenta um pico com densidade de corrente da ordem de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Alguns picos anódicos e catódicos, menores também aparecem nas demais amostras. O CVR é descrito como sendo um material inerte, porém, como pode ser visto na Figura 19 surgem picos anódicos e catódicos, provavelmente, devido à espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de CVR que promovem algum tipo de interação entre eletrodo e a solução como já discutido anteriormente.

Dos tratamentos a plasma realizados, os eletrodos com mais janela de potencial de trabalho foram aqueles tratados com plasma de  $N_2$ .

A Figura 20 apresenta os voltamogramas dos testes em solução de 1 mM de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  em 0,1 M de KCl utilizando uma velocidade de varredura de 5 mV/s, que é utilizada para a determinação da área SESA através das densidades de corrente de pico anódicos e catódicos. Na Figura 20 (a e b), nota-se que as densidades de corrente de pico anódica aumentaram em relação à amostra não tratada. O aumento dessas densidades de correntes resulta no aumento da área superficial eletroquímica específica, como pode ser visto na Tabela 4, na qual são encontrados os valores SESA.

Figura 20- Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  1mM em KCl 0,1M para eletrodos de CVR- (a) - plasma de ar; (b) – plasma de  $H_2:N_2$



Fonte: (CONCEICAO, 2012)

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DA AREA SESA

Dos resultados dos picos obtidos através dos voltamogramas realizados (figuras 18-20) com solução 1 mM de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  em 0,1 M de KCl, foram utilizados no cálculo da área SESA. Os valores calculados presentes na tabela IV foram calculados a partir da equação de Randles-Sevcik, mencionada anteriormente e descrita novamente abaixo:

$$S_{ESA} = \frac{I_p}{2,69 \cdot 10^{-5} \cdot C_0 \cdot V_{at} \cdot \sqrt{D_0 \cdot v}}$$

Os parâmetros utilizados nos cálculos foram:  $C_0=1\text{mMol/L}$  (é a concentração do oxidante/redutor na solução);  $V_{el} = 0,314 \text{ cm}^3$  (volume do eletrodo imerso na solução) ;  $D_0=1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  (difusividade do oxidante na solução);  $v = 5 \times 10^{-3} \text{ V/s}$  ( velocidade de varredura ).

A Tabela 4 apresenta os valores calculados da área SESA, de acordo com os picos de corrente anódica obtidos dos voltamogramas (Figuras 18-20). Nela observa-se, em geral, um aumento da área superficial para as amostras tratadas por 3IP durante 10 minutos.

Quando se aumenta o tempo de tratamento até 30 minutos, a área eletroquímica do eletrodo tende a diminuir. Este comportamento se deve ao ataque da superfície do CVR pelo plasma (*sputtering*) quando se usa doses maiores de implantação. Esta característica foi observada em todos os tratamentos 3IP utilizando plasma de  $N_2$ , ar atmosférico e a mistura  $H_2:N_2$ .

Observa-se que para a amostra tratada com nitrogênio em 3 kV e 10 minutos o valor SESA ( $71,5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ) praticamente dobrou em relação ao espécime não tratado (aproximadamente  $38 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ).

Tabela 4: Valores de área SESA para os eletrodos de CVR.

| <b><i>CVR 7 <math>\Omega</math></i></b>     | <b><i>Área SESA (<math>\text{cm}^2/\text{cm}^3</math>)</i></b> |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <i>Não Tratado</i>                          | 38,0                                                           |
| <i>3IP-3kV-10 min-<math>N_2</math></i>      | 71,5                                                           |
| <i>3IP-3kV-20min-<math>N_2</math></i>       | 45,4                                                           |
| <i>3IP-3kV-30min-<math>N_2</math></i>       | 46,4                                                           |
| <i>3IP-10kV-10min-<math>N_2</math></i>      | 56,5                                                           |
| <i>3IP-10kV-20min-<math>N_2</math></i>      | 47,7                                                           |
| <i>3IP-10kV-30min-<math>N_2</math></i>      | 36,6                                                           |
| <i>3IP-3kV-10min-Ar</i>                     | 55,7                                                           |
| <i>3IP-3kV-20min-Ar</i>                     | 51,0                                                           |
| <i>3IP-3kV-30min-Ar</i>                     | 31,9                                                           |
| <i>3IP-10kV-10min-Ar</i>                    | 46,0                                                           |
| <i>3IP-10kV-20min-Ar</i>                    | 43,2                                                           |
| <i>3IP-10kV-30min-Ar</i>                    | 33,8                                                           |
| <i>3IP-3kV-10min- <math>H_2:N_2</math></i>  | 51,6                                                           |
| <i>3IP-3k-20min- <math>H_2:N_2</math></i>   | 47,5                                                           |
| <i>3IP-3kV-30min- <math>H_2:N_2</math></i>  | 48,9                                                           |
| <i>3IP-10kV-10min- <math>H_2:N_2</math></i> | 41,9                                                           |
| <i>3IP-10kV-20min- <math>H_2:N_2</math></i> | 43,6                                                           |
| <i>3IP-10kV-30min- <math>H_2:N_2</math></i> | 39,3                                                           |

O aumento inicial da área SESA, se dá devido ao *sputtering* ocorrido durante a implantação de íons na superfície do CVR. Durante o tratamento ocorre uma remoção de material da superfície da amostra e desta forma ocorre um aumento em sua rugosidade superficial, ocasionando um aumento da área SESA.

As amostras tratadas com ar atmosférico tiveram um aumento razoável na área SESA entre 13 e 46%, com exceção da amostra tratada a 3kV e 30 minutos onde ocorre uma diminuição da área SESA. Para as amostras tratadas com a mistura de H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> observa-se um aumento na área SESA entre 3 e 36 %.

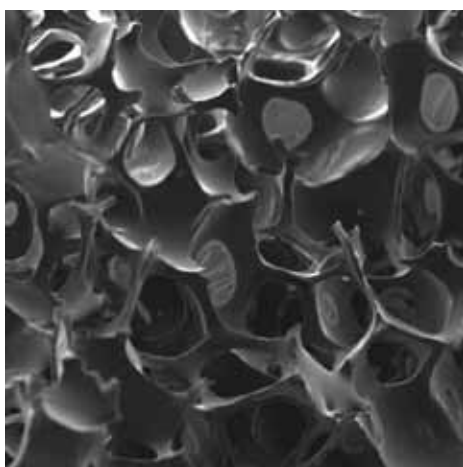
#### 4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Neste trabalho a técnica de MEV foi utilizada a fim de se obter informações sobre a morfologia do CVR, para a visualização de sua superfície após o tratamento 3IP e após sofrer ataques de corrosão, sendo possível assim verificar as mudanças ocorridas na superfície do material após a implantação com nitrogênio. Não foi possível obter as imagens para as amostras tratadas com plasma de ar atmosférico e a mistura H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> devido a problemas no microscópio do INPE.

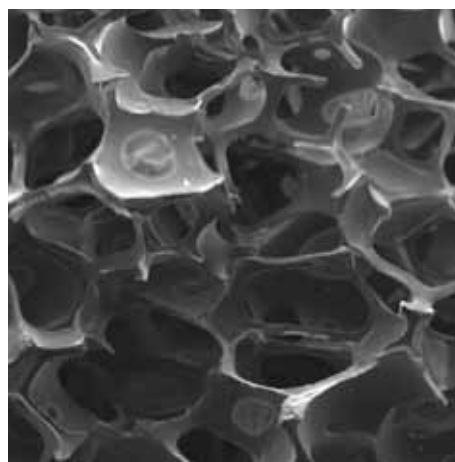
A Figura 21 apresenta as micrografias obtidas para as amostras de CVR com menores ampliações, dessa forma é possível observar a estrutura porosa do material. Na Figura 21 (a), a imagem corresponde a micrografia do CVR não tratado, nela observa-se uma estrutura porosa contendo algumas bolhas mais claras em sua superfície, que provavelmente são provenientes do processo de fabricação do CVR como mencionado por Gonçalves (2007). As imagens (b), (c) e (d) apresentam as amostras tratadas, nelas também são notadas as mesmas bolhas superficiais, porém, algumas delas parecem rompidas, formando assim algumas crateras. Observam-se também, algumas falhas na estrutura do CVR tratado com aparência de quebra dos poros; essas falhas podem ser atribuídas ao *sputtering* sofrido pelo material durante a implantação do nitrogênio na superfície do CVR ou mesmo durante seu processo de carbonização. Este ataque da superfície pode ser mais bem observado na imagem (d), onde os pontos brancos podem ser fragmentos de CVR arrancados durante a implantação e que ficaram depositados na superfície do CVR.

Mas em geral, não foram observadas grandes mudanças na morfologia do CVR não tratado para os tratados, com isso nota-se que o tratamento 3IP não danifica demasiadamente a estrutura do material implantado.

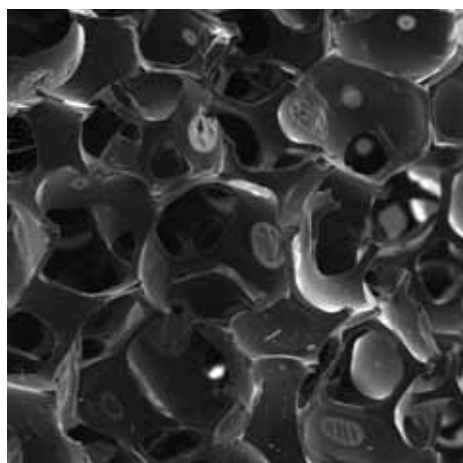
Figura 21- Imagens MEV para amostras tratadas com plasma de  $N_2$ . – (a) CVR não tratado – 50X; (b) CVR 3IP-3kV-10 minutos- 50X; (c) CVR 3IP 10kV-10 minutos- 50X; (d) CVR 3IP-10kV-10 minutos- 200X.



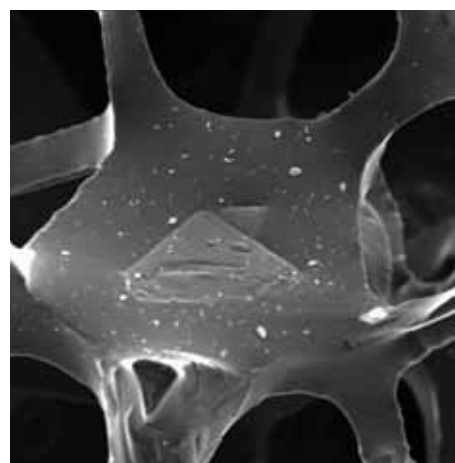
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: (CONCEICAO, 2010)

Na Figura 21 (a), a imagem corresponde ao MEV do CVR não tratado, nela observa-se uma estrutura porosa contendo algumas bolhas mais claras em sua superfície, que provavelmente são provenientes do processo de fabricação do CVR como mencionado por Gonçalves (2007).

As imagens (b), (c) e (d) apresentam as amostras tratadas, nelas também são notadas as mesmas bolhas superficiais, porém, algumas delas parecem rompidas, formando assim algumas crateras. Observam-se também, algumas falhas na estrutura do CVR tratado com aparência de quebra dos poros; essas falhas podem ser atribuídas ao *sputtering* sofrido pelo material durante a implantação do nitrogênio na superfície do CVR ou mesmo durante seu processo de carbonização. Este ataque da superfície pode ser mais bem observado na imagem (d), onde os pontos brancos podem ser fragmentos de CVR arrancados durante a implantação e que ficaram depositados na superfície do CVR. Mas em geral, não foram observadas grandes mudanças na morfologia do CVR não tratado para os tratados, com isso nota-se que o tratamento 3IP não danifica demasiadamente a estrutura do material implantado.

O diâmetro médio dos poros é da ordem de 280  $\mu\text{m}$  para um CVR de 70 ppi. Este valor foi determinado por outros autores (FRIEDRIC; et al, 2004) através de uma análise da distribuição de poros para o mesmo material utilizado neste trabalho

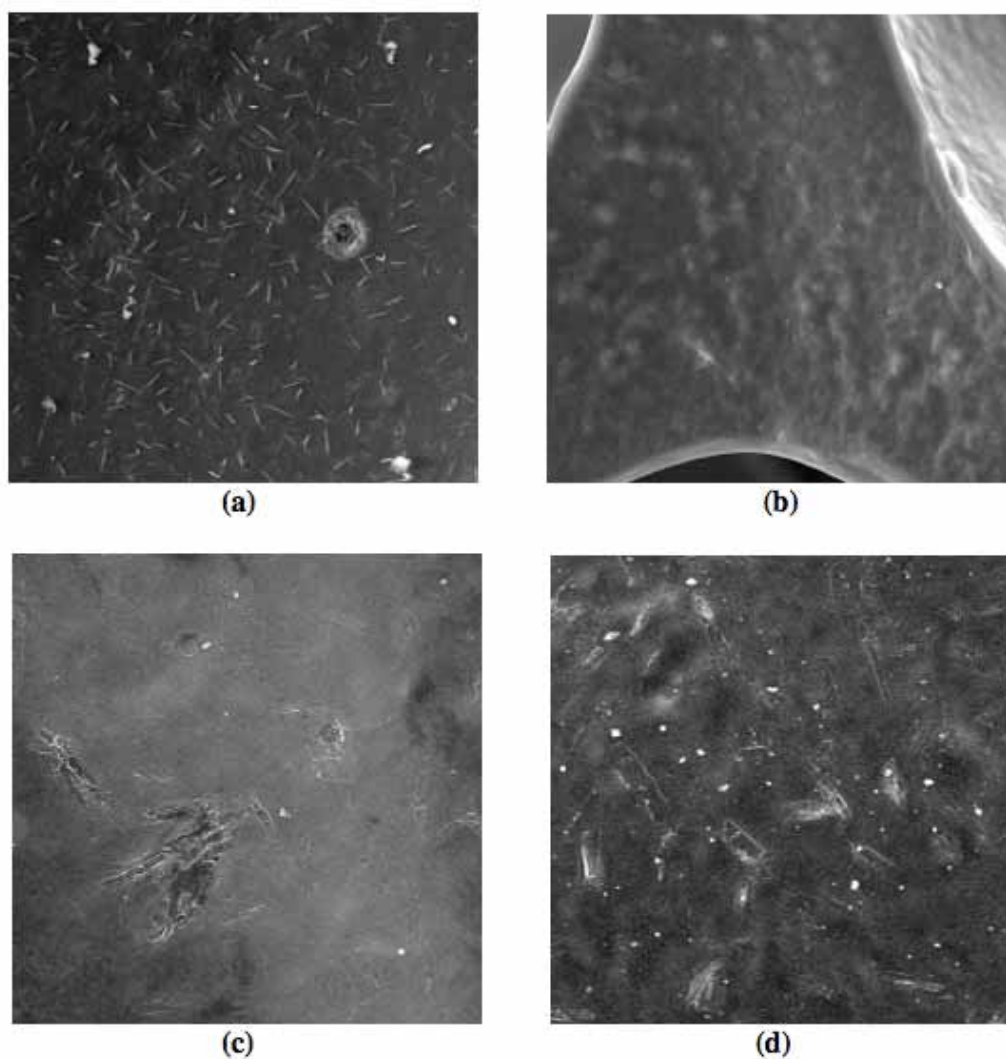
Nas Figuras 22 e 23 são apresentadas imagens com maior ampliação (1000X) para verificar melhor as mudanças na morfologia superficial das amostras.

Na Figura 22, pode-se observar que a amostra não tratada, imagem (a), apresenta em sua superfície algumas “agulhas” brancas dispersas em uma matriz escura oriundas do processo de produção do carbono vítreo. Para as demais amostras (b-d) essas agulhas vão aparentemente desaparecendo conforme o tratamento vai se tornando mais intenso (com maior tensão e maior tempo).

Na imagem (d), que é de uma amostra de CVR tratada a 10 kV e 20 minutos e que corresponde a um tratamento mais agressivo, essas agulhas já nem são notadas. Além disso, as imagens (b-d) aparentam ter uma maior rugosidade em comparação a não tratada, imagem (a). Isto nos leva a crer que o tratamento 3IP provoca um aumento na rugosidade superficial da amostra devido ao *sputtering* (remoção de material), que ocorre durante a implantação. Este aumento da rugosidade também foi verificado através das análises

eletroquímicas, do cálculo da área superficial eletroquímica específica (SESA), no qual foi observado que para os tratamentos menos agressivos (menores tensões e tempos de tratamentos) obteve-se uma maior área SESA devido ao sputtering menos intenso, como no tratamento de 3 kV e 10 minutos onde a amostra apresentou um aumento considerável em sua área SESA, praticamente dobrando seu valor. Porém, observa-se na Figura 23 (b e c) uma superfície menos rugosa para a amostra 10 kV do que para a de 3kV, o que evidencia o fato de que maior a dose implantada, mais prejudicial é o *sputtering*, pois ocorre uma remoção excessiva de material.

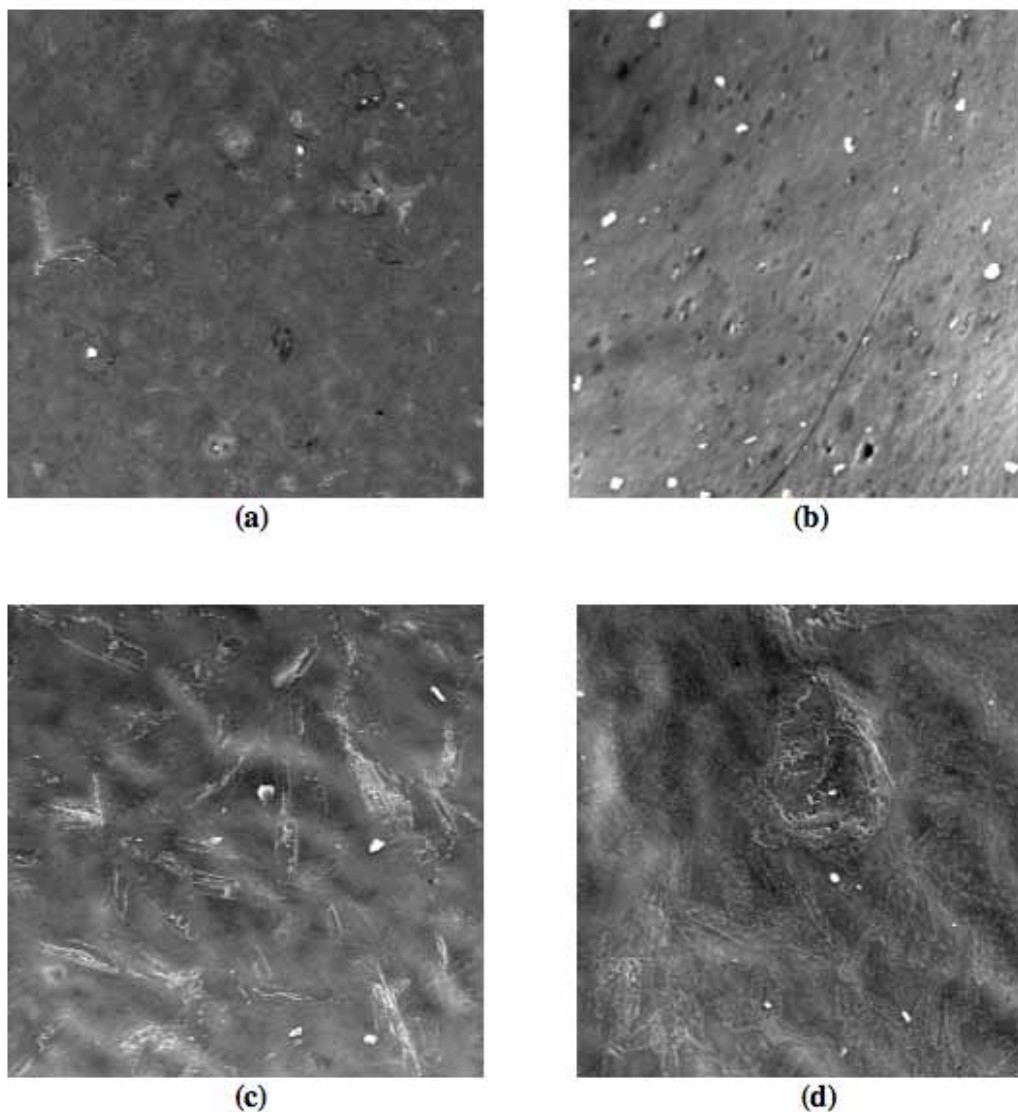
Figura 22- Imagens MEV de CVR tratado com plasma de N<sub>2</sub> – (a) não tratado; (b) 3IP-3KV- 10min; (c) 3IP-10KV-10min; (d) 3IP-10KV-20min – Ampliações de 1000 X



Fonte: (CONCEICAO, 2010)

A Figura 23 apresenta as imagens MEV das amostras de CVR após serem submetidas ao ataque de corrosão.

Figura 23- Imagens MEV de CVR tratadas com plasma de  $N_2$  após ataque corrosivo – (a) não tratado; (b) 3IP-3KV- 10min; (c) 3IP-10KV-10min; (d) 3IP-10KV-20min- Ampliações de 1000X.



Fonte: (CONCEICAO, 2010)

Observando a Figura 23, para as amostras de CVR não tratada e tratadas submetidas à corrosão, imagens (a-d), percebe-se que conforme o aumento da dose de nitrogênio implantada, as superfícies das amostras parecem ficar mais degradadas, ou seja, parecem

ter sofrido mais com a corrosão em comparação com a amostra não tratada imagem (a).

Isso se deve ao fato de que o início do processo de corrosão ocorre em superfícies com maior heterogeneidade e estas, são originadas do sputtering superficial sofrido durante o tratamento 3IP. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos através de análise de curva de polarização, na qual se observou uma melhor resistência à corrosão para as amostras não tratadas.

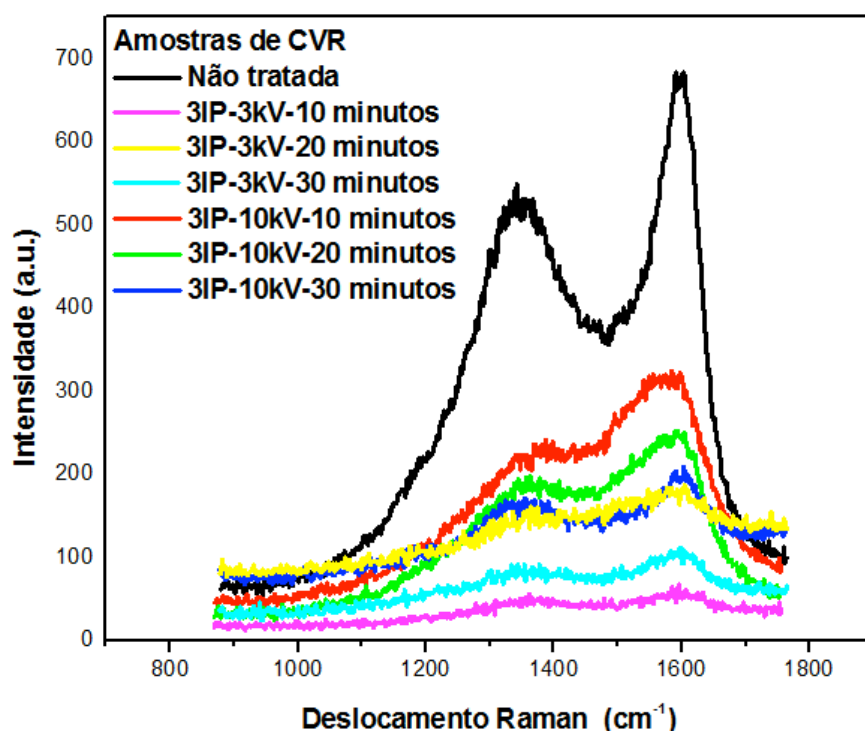
#### 4.9 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada com a finalidade de observar possíveis mudanças na posição dos picos de ordem (G) e desordem (D) que indicam mudanças na estrutura do material após o tratamento superficial. Os resultados obtidos na análise Raman estão demonstrados na Figura 24.

Observando a Figura 24 e a Tabela 5, temos que as posições do pico D permanecem em torno de  $1360\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que, as posições do pico G ficam em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , tanto para as amostras tratadas quanto para a não tratada. Estas posições dos picos estão de acordo com os picos dos materiais carbonosos descritos na literatura (GONÇALVES; et al., 2009), mostrando que mesmo após o tratamento 3IP, para as diferentes doses de nitrogênio implantado, não houve mudanças significativas na estrutura atômica do CVR. Para os outros tratamentos ( ar atmosférico e  $\text{H}_2:\text{N}_2$ ), o comportamento foi similar.

Através de ajustes de curvas Gaussianas dos picos D e G (Figura 24) utilizando o programa Peak Fitting do Origin foi possível obter a razão  $I_D/I_G$ , referente às áreas dos picos D e G, assim como as larguras a meia altura de cada pico, como mostra a Tabela 5.

Figura 24- Espectros Raman das amostras de CVR não tratada e tratadas com plasma de N<sub>2</sub>.



Fonte: (CONCEICAO, 2011)

Observa-se na Tabela 5 que a amostra não tratada apresenta a razão  $I_D/I_G$  de 2,39, um valor que demonstra relativamente que o CVR não é muito cristalino. Para as amostras tratadas, a relação  $I_D/I_G$  foi diminuindo de acordo com o aumento da dose de implantação, o que mostra uma leve alteração na estrutura do CVR. Uma outra variável relevante obtida a partir dos espectros Raman é a largura dos picos a meia altura (FWHM), que foram obtidas diretamente dos espectros Raman da Figura 24. A definição da largura a meia altura (FWHM) é a medida da largura do pico correspondente à metade da intensidade do mesmo, a partir de sua deconvolução (GONÇALVES; et al., 2009).

Tabela 5- Relações entre as áreas ( $I_D/I_G$ ) e a largura a meia altura dos picos D e G (FWHM), para as amostras tratadas com plasma de nitrogênio.

| <b>Amostra de CVR</b> | <b>Razão de área (<math>I_D/I_G</math>)</b> | <b>Largura de pico a meia altura- pico G (FWHM-<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b> |
|-----------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| não tratada           | 2,3                                         | 94,5                                                                            |
| 3kV-10 minutos        | 2,0                                         | 112,8                                                                           |
| 3kV-20 minutos        | 1,9                                         | 116,4                                                                           |
| 3kV-30 minutos        | 1,6                                         | 102,4                                                                           |
| 10kV-10 minutos       | 1,2                                         | 128,2                                                                           |
| 10kV-20 minutos       | 0,9                                         | 138,6                                                                           |
| 10kV-30 minutos       | 0,8                                         | 143,2                                                                           |

Assim, para as amostras de CVR tratadas por 3IP, foi observado um aumento da largura a meia altura do pico G em relação ao CVR não tratado ( $94,55 \text{ cm}^{-1}$ ), isto é, o CVR tem a tendência de se tornar menos cristalino (amorfo).

Este comportamento possivelmente se deve à incorporação de nitrogênio na estrutura do CVR através do processo de implantação 3IP. Como o nitrogênio é um átomo significativamente maior em relação ao carbono, defeitos são originados por tensionamento. Também, deve ser considerado que o CVR utilizado foi carbonizado a  $1000^\circ\text{C}$  e nesta faixa de temperatura o CVR contém a presença de heteroátomos provenientes do precursor do CVR, que são compostos de polímeros nitro e oxigenados (GONÇALVES; et al., 2009).

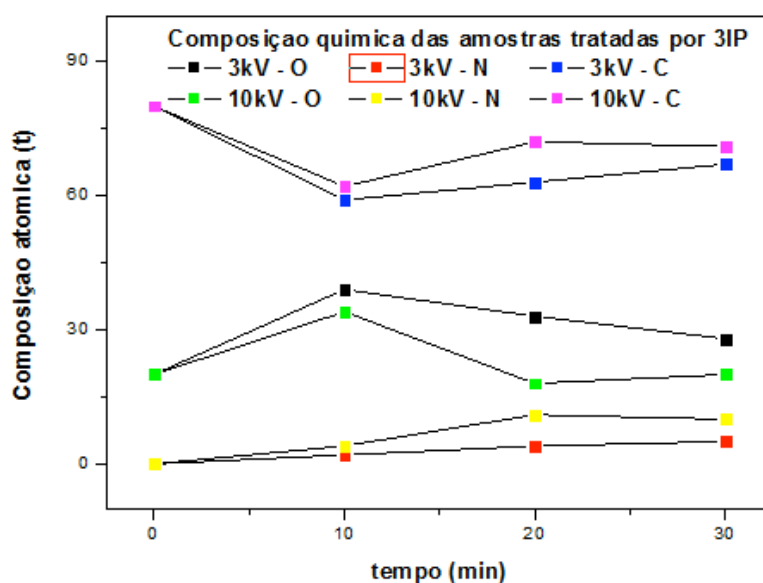
Houve uma discrepância nos resultados da razão entre a intensidade dos picos D e G ( $I_D/I_G$ ) e a largura a meia altura do pico (FWHM). Assim é necessário um estudo mais detalhado baseado na literatura para se entender melhor este comportamento.

#### 4.10 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X

A análise XPS apresentada neste relatório é referente somente às amostras tratadas com plasma de nitrogênio. Não foi possível apresentar os resultados dos tratamentos com os demais gases de plasma, pois estes tratamentos estavam sendo realizados na Academia de Ciências Húngaras e a pessoa responsável se aposentou devido a problemas de saúde. O aparelho XPS disponível na UFScar apresentava defeitos, impossibilitando seu uso.

A Figura 25 e a Tabela 6 apresentam a composição (% atômica) da superfície das amostras de CVR tratadas por 3IP com plasma de N<sub>2</sub>. As proporções em porcentagem para o CVR como recebido são: C- 80 %, O- 20 %, N- 0 %. Através da Figura 25 é possível notar que com o aumento do tempo de tratamento, o teor C teve uma queda de aproximadamente 20% para os tratamentos em 3 e 10 kV, entretanto, houve um aumento no teor de N de até 5 % para as amostra tratadas com tensão de 3kV e aumento de até 11% para amostra tratada a 10kV. Este comportamento pode ser explicado pelo fato do nitrogênio ser incorporado durante sua implantação, como confirmado por outros autores (SILVA; et al., 2008) .

Figura 25- Composição da superfície do CVR por tempo de tratamento.



Fonte: (CONCEICAO, 2012)

A evolução do teor do O não é monotônica. Observa-se na Tabela 6 que para amostra de 3 kV após 10 min de tratamento, há um aumento de 20 a 39% no teor de O, mas em maiores tempos de tratamento, o aumento se dá a uma taxa menor (33% após a 20 min e em 28% após 30 min).

Tabela 6 - Porcentagem dos elementos químicos na superfície do CVR

| Tratamento |     | Composição |     |     |
|------------|-----|------------|-----|-----|
| U          | t   | O          | N   | C   |
| kV         | min | at%        | at% | at% |
| 0          | 0   | 20         | 0   | 80  |
| 3          | 10  | 39         | 2   | 59  |
| 3          | 20  | 33         | 4   | 63  |
| 3          | 30  | 28         | 5   | 67  |
| 10         | 10  | 34         | 4   | 62  |
| 10         | 20  | 18         | 11  | 72  |
| 10         | 30  | 20         | 10  | 71  |

Este efeito pode ser atribuído à presença de impurezas de oxigênio na parede da câmara de 3IP, de modo que para tratamentos com tempos menores (10 minutos), um maior teor de O é observado. No entanto, com o aumento no tempo de tratamento, as impurezas de oxigênio são gradualmente removidas do sistema 3IP e menos O é implantado. Para as amostras de CVR tratadas a 10 kV, um comportamento similar foi observado, porém, com o teor de O diminuindo até aproximadamente 20% para tempos de tratamento maiores que 20 minutos, que é o mesmo da amostra não tratada.

## 5 CONCLUSÕES

Os tratamentos 3IP foram realizados com amostras de CVR em diferentes tensões, 3 e 10 kV durante 10, 20 e 30 minutos. O nitrogênio, ar atmosférico e a mistura  $H_2:N_2$  foram utilizados como fontes do plasma. Após os tratamentos, foram realizadas as caracterizações eletroquímicas e análises de MEV, Raman e XPS.

O tratamento 3IP causou uma leve diminuição na resistência à corrosão das amostras de CVR. No entanto, elas mantiveram as suas densidades de corrente de corrosão na mesma ordem de grandeza que a amostra não tratada. Houve também um aumento da área ativa (SESA) para os eletrodos de CVR tratados por 3IP com nitrogênio de até duas vezes em comparação com o eletrodo não tratado. Estes resultados estão de acordo com as imagens MEV, pois as amostras tratadas parecem estar mais rugosas do que a amostra não tratada. Os resultados da análise de XPS mostram que o tratamento 3IP introduziu grupos polares contendo oxigênio e nitrogênio na superfície do CVR para todas as amostras tratadas com plasma de nitrogênio, melhorando assim a sua molhabilidade. Este fato, juntamente com o aumento da rugosidade da superficial do material, contribuem para a aplicação do CVR como eletrodos.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S. F.; et al.. Optical properties of surface modified polypropylene by plasma immersion ion implantation technique, **Applied Physics Letters**, v. 97, 2010.

ANDERS, A.. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**, New York: John Wiley & Sons, INC., p.2, 2000.

BABOIAN, R. **Electrochemical techniques for corrosion**, Houston: Nace, p. 22-26, 1977.

BAX, D. V., et al. Binding of the cell adhesive protein tropoelastin to PTFE through plasma immersion ion implantation treatment, **ScienceDirect- Biomaterials**, v.32, p. 5100-5111, 2011.

BHUYAN, H; et al. Surface modification by nitrogen plasma immersion ion implantation into new steel 460Li-21Cr in a capacitively coupled radio frequency discharge, **Applied Surface Science**, v. 316, p. 72-77, 2014.

BURAKOWSKI, L.. **Estudo da Interface de Compósitos Termoplásticos Estruturais Processados a Partir de Fibras de Carbono com Superfícies Modificadas**, 2001. Tese de Mestrado., 2001

CONRAD, J. A. **Mater. Sci. Eng. A**, 116, p. 197, 1992.

CZERWINSKI, A.; OBREBOWSKI, S.; KOTOWSKI, J.. Electrochemical behavior of negative electrode of lead-acid cells based on reticulated vitreous carbon carrier, **Journal of Power Sources** , v. 195, p. 7524 –7529, 2010.

DELL'ERA, A.; et al. Purification of nickel or cobalt ion containing effluents by electrolysis on reticulated vitreous carbon cathode, **Hydrometallurgy**, v. 150, p 1-8, 2014.

DEMTRODER, W. **Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation**, 2 ed., New York: Springer, 1996.

DENGA, C.; et al. On-line removal of redox-active interferents by a porous electrode before amperometric blood glucose determination, **Analytica Chimica Acta**, article in press, 2012.

HUANG, H. H.; et al. Enhancing the bio-corrosion resistance of Ni-free ZrCuFeAl bulk metallic glass through nitrogen plasma immersion ion implantation, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. 5660-5665, 2014.

FRIEDRIC, J.M. et al. Reticulate Vitreous Carbon as an Electrode Material, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 561, p. 203-217, 2004.

FU, C. H.; et al., Improved Electrical Characteristics and Reliability of Ge MOSFET Device with Nitrided High-k Gate Dielectric by Plasma Immersion Ion implantation, **ScienceDirect- Microelectronic Engineering**, v. 88, p. 1560–1563, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**, 5 ed., Rio de Janeiro, 2007.

GONÇALVES, E.S. **Morfologia, estrutura e eletroquímica de carbono vítreo reticulado como eletrodo tridimensional obtido em diferentes temperaturas**. 2007. 140 f. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.

GONÇALVES, E.S.; et al., Efeito do Tratamento Térmico na Microestrutura, Turbostraticidade e superfície do Carbono Vítreo Reticulado analisado por XPS, Espalhamento RAMAN e Voltametria Cíclica, **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 158-164, 2009.

HAN, S.; et al. - Plasma source ion implantation of nitrogen, carbon and oxygen into Ti-6Al-4V alloy, **Surface and Coatings Technology**, v. 82, p. 270-276, 1996.

HOAR, T.P.; MEARS, D.C. **Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants**. Proceedings of the royal society of London series A mathematical and physical sciences, London, v.294, p.486-510, 1966.

IKENAGA N.; et al. Improving mechanical characteristics of an aluminum cutting tool by depositing multilayer amorphous carbon with assistance of plasma immersion ion implantation, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 272, p. 361–364, 2012.

JACOBSEN A. J.; et al. Vitreous carbon micro-lattice structures, **CARBON**, v. 49, p. 1025–1032, 2011.

JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. **Polymeric Carbons: carbon fibre, glass and char**. Cambridge: Cambridge University Press, 1976.

LIU, B. The applications of plasma immersion ion implantation to crystalline silicon solar cells, **Energy Procedia**, v. 38, p. 289-296, 2013.

LIU F.; et al. New high-energy lead- acid battery with reticulated vitreous carbon as a carrier and current collector, **Applied Surface Science**, article in press, 2012.

LIU F.; et al. Proliferation and differentiation of osteoblastic cells on titanium modified by ammonia plasma immersion ion implantation, **Applied Surface Science**, article in press, 2012.

MALISKA, A. M.. **Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura**, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2012.

MARINO, C.E.B. **Óxidos anódicos de titânio: um estudo do crescimento e estabilidade em meio ácido**, 1997. 135f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.

MARIANO, S. F. M.; et al. Influence of the magnetic field on DLC coatings grown by plasma immersion ion implantation and deposition in crossed fields, **Surface and Coatings Technology**, v. 256, p. 47-51, 2014.

PAULY, N.; TOUGAARD S.. Core hole and surface excitation correction parameter for XPS peak intensities, **Surface Science**, v. 605, p.1556–1562, 2011.

PERRENOUD, I. A.. **Influência do tratamento térmico e do pH na resistência à corrosão do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V em meio salino**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2002.

PILLACA, E.J.D.M; et al. Study of plasma immersion ion implantation into silicon substrate using magnetic mirror geometry, **Applied Surface Science**, v. 258, p. 9564-9569, 2012.

RADIGUÈS, Q.; SANTORO, R.; PROOST, J.. Kinetic transitions during Ag and Cu electrorecovery on reticulated vitreous carbon electrodes in flow-by mode, **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 273–277, 2010.

RECIO, F. J.; et al. The preparation of PbO<sub>2</sub> coatings on reticulated vitreous carbon for the electro-oxidation of organic pollutants, **Electrochimica Acta**, v.56, p. 5158–5165, 2011.

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**, New York, Cambridge University Press, p. 201, 1996.

RINCON, R. A.; et al. Flow-through 3D biofuel cell anode for NAD<sup>+</sup> dependent enzymes, **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 2503–2509, 2011.

ROBERTS, M.; et al. Dip-spin coating of reticulated vitreous carbon with composite materials to act as an electrode for 3D microstructured lithium ion batteries, **Journal of**

**Power Sources**, v. 224, p. 250-259, 2013.

SHEDGE, H.; CREAGER, S.. Evaluation of non-specific binding suppression schemes for neutravidin and alkaline phosphatase at the surface of reticulated vitreous carbon electrodes, **Analytica Chimica Acta**, v. 657, p. 154–162, 2010.

SILVA, L.L.G.. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**, 2001, 171 f. Tese (Doutorado em Física de Plasmas) - Instituto de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

SILVA, L.L. G.; et al. Effects of the High Plasma Immersion Ion-Implantation (PIII) of Nitrogen on Hardness, Composition and Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Alloy, **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n.3B, 2006.

SILVA, L.L. G.; et al. Study of reticulated vitreous carbon surface treated by plasma immersion ion implantation for electrodes production, **Journal of Physics: Conference Series**, v. 356, 2012.

SILVA, L.L.G.; et al., **Journal of Material Science**. Effects of the high temperature plasma immersion ion implantation (PIII) of nitrogen in AISI H13 steel, v. 43, p. 5989, 2008.

STROHL, A.N.; CURRAN, D.J., **Analytica Chimica Acta**, v. 8, p. 379, 1979.

TAN, W. X.; et al. Influence of flow rates on the electrogenerative  $\text{Co}^{2+}$  recovery at a reticulated vitreous carbon cathode, **Chemical Engineering Journal**, v. 190, p. 182–187, 2012.

TASNIM, S.; et al. Brinkman-Forchheimer modeling for porous media thermoacoustic system, **International Journal of Heat and Mass Transfer** , v. 54, p. 3811–3821, 2011.

TÓTH A.; et al. Plasma based ion implantation of engineering polymers, **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 2898–2908, 2010.

VARGAS, L.R.; et al., **Estudo Voltamétrico e Morfológico do Carbono Vítreo Reticulado**. CECEMM. 9, 2007, Florianópolis.

WANGA, Q.; et al. A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks, **International Journal of Refrigeration** , v.35, p. 7 e 26, 2012.

WU, G.; et al.. Effects of surface alloying on electrochemical corrosion behavior of oxygen-plasma-modified biomedical magnesium alloy, **Surface & Coatings Technology**, article in press , 2012.

## APÊNDICE

Durante o período de graduação as seguintes atividades foram realizadas:

- Participação como aluna bolsista do grupo PET (Programa de Educação Tutorial) entre 2008 e 2009.
- Aluna de Iniciação Científica com bolsa FAPESP (Processo: 2009/17282-3) entre 2010 e 2012.
- Trabalho apresentado no IX Encontro da SBPMAT no Centro de Convenções da UFOP em Ouro Preto-Minas Gerais (2010). Título: Study of Reticulated Vitreous Carbon Modification by Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) Treatment.
- Trabalho apresentado no V Congresso Brasileiro de Carbono no Rio de Janeiro entre 25 e 29 de abril de 2011. Título: Effects of Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) on Corrosion Behavior of Reticulated Vitreous Carbon.
- Trabalho apresentado (pela orientadora) no International Congress on Plasma Physics no Extension Center of the Catholic University of Chile, Santiago, Chile. Título: Surface Modification of Reticulated Vitreous Carbon (RVC) by Plasma Immersion Ion Implantation (PIII). Ano: 2011
- Trabalho apresentado no Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (XXXII CBRAVIC) a realizar-se entre 26 e 31 de agosto de 2011 na Universidade Federal de Itajubá. Título: Estudo da Superfície do Carbono Vítreo Reticulado após Tratamento de Implantação Iônica por Imersão em Plasma para a Produção de Eletrodos.
- Trabalho apresentado (pela orientadora) no Seventeenth International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies (VEIT 2011), à realizar-se entre 19 e 23 de setembro de 2011 na Bulgária. Título: Study of Reticulated Vitreous Carbon Surface Treated by Plasma Immersion Ion Implantation for Electrodes Production.
- Artigo publicado no JPCS- Journal of Physics: Conference Series. Título: “Study of reticulated vitreous carbon surface treated by plasma immersion ion implantation for electrodes production”. doi:10.1088/1742-6596/356/1/012034

- Aluna bolsista do programa Ciência sem Fronteira entre 2013 e 2014, nos EUA.