

**ELTON INÁCIO DE OLIVEIRA**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS  
MODIFICADOS COM INIBIDORES NO COMBATE À CORROSÃO DE LIGAS  
DE ALUMÍNIO**

**São Paulo  
2015**

**ELTON INÁCIO DE OLIVEIRA**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS  
MODIFICADOS COM INIBIDORES NO COMBATE À CORROSÃO DE LIGAS  
DE ALUMÍNIO**

**Dissertação apresentada à  
Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para  
a obtenção do título de Mestre  
em Ciências.**

**Área de Concentração:  
Engenharia Química**

**Orientador:  
Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo.**

**São Paulo  
2015**

**Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo, 20 de fevereiro de 2015.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

**Oliveira, Elton Inácio de**

**Avaliação do desempenho de revestimentos híbridos modificados com inibidores no combate à corrosão de ligas de alumínio / E.I. de Oliveira. -- versão corr. -- São Paulo, 2015.  
170 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1.Corrosão 2.Eletroquímica 3.Alumínio 4.Revestimentos  
5.Anticorrosivos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

Dedico esse trabalho a Deus, a minha família, aos meus amigos e a todos que acreditam que a educação e o trabalho são as únicas maneiras de melhorar o mundo.

## **Agradecimentos**

### *Acknowledgements*

Ao professor **Dr. Hercílio Gomes de Melo** que com muita sabedoria e liderança vem me guiando por todo esse tempo. Pelos bons momentos de troca de experiências e pelas oportunidades que o mesmo me deu no período de realização desse trabalho e, claro, por sua amizade a qual tenho muito apreço e gratidão.

A professora **Dra. Idalina Vieira Aoki** que sempre me orientou com sua grande experiência e busca pela melhoria contínua da qualidade técnica e científica de todos os trabalhos relacionados à área de corrosão e proteção de materiais da Universidade de São Paulo.

A professora **Dra. Isabel Guedes** pelos numerosos conselhos e incentivos de forma a me auxiliar durante esse período de muito trabalho e dedicação.

Ao professor **Dr. Jean Vicente Ferrari** que me ajudou de forma direta e clara a melhorar significativamente a qualidade de meu trabalho.

*I would like to thank **Dr. Tom Hauffman, Dra. Annick Hubin, Oscar Steenhaut, Kitty Baert** and all technical staff from **Surf Team at Vrije Universiteit Brussel**. I'd like to express gratefulness for welcomed me with open arms in order to accomplish important part of this work and, of course, the opportunity for academic and maturity growth at the time that I have been in contact with you.*

A todos os **amigos do LEC-Poli/Usp** que fizeram parte de maneira intensa na realização de meu trabalho e pelos bons momentos juntos.

E por fim, agradeço a todos da **USP, UNESP (Araraquara)** e **UFRGS** que contribuíram ativamente para realização e aprimoramento desse trabalho.

*“Ein Geist, der sich für eine neue Idee öffnet, wird niemals zu seiner ursprünglichen Größe zurückkehren.” (Einstein, A.)*

*“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original”.*

## RESUMO

Tratamentos de metais contra a corrosão usando formulações contendo derivados de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) tem sido padrão na indústria de tratamento de superfície durante muitas décadas. Esses tratamentos oferecem excelente proteção contra a corrosão, fornecem boa base para pinturas, são baratos e relativamente fáceis de aplicar. Além do mais oferecem proteção ativa ao substrato devido à capacidade de autorregeneração. Porém, restrições ambientais e de saúde, tornadas mais severas a partir das últimas décadas, requerem a substituição destes tratamentos por processos que sejam ambientalmente corretos e não agressivos à saúde humana. Neste contexto, a indústria aeroespacial, amplamente dependente de ligas de alumínio com elevada resistência mecânica para a construção das aeronaves, é uma das mais atingidas, visto que várias das etapas do tratamento superficial e dos processos de proteção contra a corrosão destas ligas utilizam compostos de  $\text{Cr}^{6+}$ . Dentro dessa nova realidade, a utilização de revestimentos híbridos derivados de silanos, obtidos pelo processo sol-gel, tem se apresentado como uma das alternativas mais investigadas para a substituição dos pré-tratamentos à base de cromato. Estes revestimentos formam uma cadeia polimérica compacta sobre a superfície do metal constituindo uma barreira efetiva contra espécies agressivas, podendo também ser funcionalizados para apresentarem compatibilidade com revestimentos orgânicos. Entretanto os mesmos não exibem proteção ativa contra a corrosão. Nesse trabalho o comportamento anticorrosivo, em solução de NaCl 0,1 M, de um revestimento híbrido produzido pela hidrólise e condensação do 3-glicidóxi-propiltrimetóxisilano (GPTMS) e do tetraetil ortosilicato (TEOS) aplicado sobre a liga AA2024-T3 foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e analisado por SEM/EDX. Com a finalidade de melhorar o desempenho dos revestimentos, as soluções de hidrólise foram modificadas pela introdução de 0,005 M de inibidores de corrosão derivados de triazol (benzotriazol (BTAH) e toliltriazol (TTA)) ou de organofosfonatos (ácido trimetileno fosfônico (ATMP) e ácido 1-hidróxietileno 1,1-difosfônico (HEDP)). Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que, apesar de eficientes para a proteção contra a corrosão da liga, o BTAH e o TTA interferem negativamente nas propriedades anticorrosivas do

revestimento híbrido. Por sua vez, a modificação do híbrido com o ATMP ou HEDP melhorou a resposta de impedância do revestimento e aumentou sua estabilidade, se mostrando como um enfoque promissor para aumentar o desempenho do revestimento. A espectroscopia por emissão de fotoelétrons (XPS) e a espectroscopia Raman foram utilizadas para caracterizar o híbrido modificado com os organofosfonatos. Através da primeira técnica foi possível evidenciar a interação das moléculas de inibidor com a superfície metálica. Já os resultados de espectroscopia Raman indicaram a incorporação dos inibidores no revestimento, tendo sido mais eficaz para esta finalidade que as análises por XPS. Entretanto, para evidenciar esse processo, foi necessário aumentar a concentração dos inibidores em 10 vezes com relação à quantidade empregada nos ensaios eletroquímicos.

**Palavras-chave:** Corrosão. Revestimento Híbrido. Sol-gel. Inibidor de Corrosão.



## ABSTRACT

Anticorrosion metals treatments using formulations containing derivatives of hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ) have been standard in the surface treatment industry for many decades. These treatments afford excellent corrosion protection, offer good base for paintings, are inexpensive and relatively easy to apply. Besides, they provide active protection to the substrate due to their self-healing abilities. However, environmental and health restrictions, made more severe from the end of the eighties, require replacement of these treatments by processes that are environmentally friendly and not aggressive to human health. In this context, the aerospace industry, which is strongly dependent on high strength aluminium alloys, is one of the most heavily affected, as ( $\text{Cr}^{6+}$ ) compounds are used in several steps of the surface treatment and corrosion protection processes. Within this new reality, the use of hybrid coatings derived from silanes and obtained by the sol-gel process, has emerged as one of the most investigated alternatives to replace the chromate based pre-treatments. These coatings form a compact polymer network on the metal surface providing an effective barrier against aggressive species, they may also be tailored to present compatibility with organic coatings. However they do not exhibit active corrosion protection. In this study the corrosion behavior, in 0.1 M NaCl, of a hybrid coating produced by hydrolysis and condensation of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) applied on AA2024-T3 alloy was investigated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and analysed by SEM/EDX. Aiming to improve the coatings performances, the hydrolysis solutions were modified by the addition of 0.005 M of triazoles (benzotriazole (BTAH) and tolyltriazole (TTA)) or organophosphates (trimethylene phosphonic acid (ATMP) and 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP)) based corrosion inhibitors. The results of the electrochemical tests showed that, although effective for corrosion protection of the alloy, BTAH and TTA adversely impacted the anticorrosive properties of the hybrid coating. In turn, the modification of the hybrid with ATMP or HEDP improved the impedance response of the coating and increased its stability, proving to be a promising approach to enhance the coating performance. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman

spectroscopy were used to characterize the hybrid modified with organophosphates. With the first technique it was possible to demonstrate the interaction of the inhibitor molecules with the metal surface. Raman spectroscopy results indicated the incorporation of the inhibitors in the coating, being more effective for this purpose than the XPS analysis. However, to demonstrate this process, it was necessary use the concentration of the inhibitors 10 times more than the amount employed in the electrochemical tests.

**Keywords:** Corrosion. Hybrid Coating. Sol-gel. Corrosion Inhibitor.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.1</b> - Sistema de proteção completo emprego em ligas de alumínio de uso aeroespacial .....	23
<b>Figura 2.1</b> - Divisão da utilização de alumínio por segmento industrial .....	31
<b>Figura 2.2</b> - Micrografia da liga AA2024-T3 após polimento mecânico .....	37
<b>Figura 2.3</b> - Estrutura típica de um monosilano .....	44
<b>Figura 2.4</b> - Estrutura química de diversos tipos de silanos, funcionais e não funcionais, utilizados para a obtenção dos revestimentos híbridos .....	46
<b>Figura 2.5</b> - Representação esquemática da hidrólise de silanos não funcionais com formação de grupos silanóis terminais .....	47
<b>Figura 2.6</b> - Esquema da condensação dos grupos silanóis formando ligações siloxanos .....	47
<b>Figura 2.7</b> - Esquema de deposição do silano em substrato de alumínio antes (a) e depois da cura (b) .....	48
<b>Figura 2.8</b> - Mecanismo de ligação entre as moléculas de silano sobre o metal: (a) antes da condensação e (b) após a condensação .....	48
<b>Figura 2.9</b> - Mecanismo de interação do revestimento orgânico a base de silanos com um corpo de prova de liga de alumínio .....	49
<b>Figura 2.10</b> - Variação da taxa de hidrólise $\gamma$ -Glicidoxipropiltrimetoxisilano em função da quantidade de água e etanol na solução .....	53
<b>Figura 2.11</b> - Variação da espessura e não uniformidade do filme em função da concentração de BTSE .....	55
<b>Figura 2.12</b> - Velocidades de hidrólise e de condensação de um silano típico em função do pH da solução de hidrólise .....	57
<b>Figura 2.13</b> - Estrutura típica de um organofosfonato .....	74
<b>Figura 2.14</b> - Mecanismo de interação entre organofosfonatos e ligas de alumínio .....	76
<b>Figura 2.15</b> - Representação esquemática dos princípios da análise de XPS .....	83
<b>Figura 2.16</b> - Espectro exploratório de XPS do alumínio .....	84
<b>Figura 2.17</b> - Deconvolução da região C1s de um composto químico orgânico .....	85
<b>Figura 2.18</b> - Representação esquemática da instrumentação do XPS .....	86

<b>Figura 2.19</b> - Esquema ilustrativo dos elementos que compõe o analisador Raman.....	87
<b>Figura 2.20</b> - Diferentes níveis de energia utilizados em análises Raman .....	88
<b>Figura 2.21</b> - Exemplo de espectros obtidos através de espectroscopia Raman .....	88
<b>Figura 3.1</b> - Composição química, estrutural e informações gerais do BTAH e TTA .....	90
<b>Figura 3.2</b> - Composição química, estrutural e informações gerais do HEDP e ATMP .....	90
<b>Figura 3.3</b> - Micrografias da liga AA 2024-T3, após o pré-tratamento de polimento (a) e após pré-tratamento industrial descrito no item 3.2.2 (b) .....	92
<b>Figura 3.4</b> - Representação esquemática do processo de Dip Coating.....	94
<b>Figura 3.5</b> - Equipamento de XPS utilizado durante as análises junto ao laboratório de eletroquímica e engenharia de superfície da VUB .....	99
<b>Figura 3.6</b> - Equipamento de microscopia Raman utilizado durante as análises junto ao laboratório de eletroquímica e engenharia de superfície da VUB.....	100
<b>Figura 4.1</b> - Potencial de circuito aberto (PCA) para a liga AA2024-T3 em meio de NaCl 0,1M sem e com adição de BTAH ou TTA na concentração de 0,001 M (a) e 0,005 M (b).....	102
<b>Figura 4.2</b> - Curvas de polarização anódica para a liga AA 2024-T3 na ausência e presença de 0,001 M (a) e 0,005 M (b) de BTAH e TTA em meio de NaCl 0,1M .....	104
<b>Figura 4.3</b> - Curvas de polarização catódica para a liga AA 2024-T3 na ausência e presença de 0,001 M (a) e 0,005 M (b) de BTAH ou TTA em meio de NaCl 0,1M .....	105
<b>Figura 4.4</b> - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M na ausência e na presença de 0,001M de BTAH ou TTA .....	107
<b>Figura 4.5</b> - Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M na ausência e na presença de 0,005M de BTAH ou TTA .....	109
<b>Figura 4.6</b> - Potencial de circuito aberto para a liga AA2024-T3 em NaCl 0,1M com adição de HEDP ou ATMP nas concentrações de 0,001M e 0,005M ....	112

<b>Figura 4.7</b> - Curvas de polarização anódica para a liga AA2024-T3 na ausência e presença de 0,001M (a) e 0,005M (b) de HEDP ou ATMP em meio de NaCl 0,1M .....	113
<b>Figura 4.8</b> - Curvas de polarização catódica para a liga AA 2024-T3 na ausência e presença de 0,001M (a) e 0,005M (b) de HEDP ou ATMP em meio de NaCl 0,1M .....	114
<b>Figura 4.9</b> - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M na ausência e na presença de 0,001M de ATMP ou HEDP .....	116
<b>Figura 4.10</b> - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para a liga de alumínio AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M na ausência e na presença de 0,005M de ATMP ou HEDP .....	117
<b>Figura 4.11</b> - Micrografias, com aumento de 250 vezes, da superfície da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M, sem (a) e com a adição de 0,001M (b) e 0,005M (c) de BTAH .....	119
<b>Figura 4.12</b> - Micrografia, com aumento de 2000 vezes, de IMs da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M sem a adição de inibidores de corrosão .....	120
<b>Figura 4.13</b> - Micrografias da superfície da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M na presença de 0,005M de TTA com aumento de 250 vezes (a) e com aumento de 2000 vezes (b).....	121
<b>Figura 4.14</b> - Micrografias da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M na presença de 0,005M de ATMP com aumento de 250 vezes (a) e com aumento de 2000 vezes (b) .....	122
<b>Figura 4.15</b> - Micrografias da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M na presença de 0,005M de HEDP com aumento de 250 vezes (a) e com aumento de 2000 vezes (b) .....	123
<b>Figura 4.16</b> - Micrografia de uma região da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M na presença de 0,005M de HEDP (a) e o espectro obtido por energia dispersiva de Raios-X de um dos IMs (b) .....	124
<b>Figura 4.17</b> - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento	

híbrido (TEOS + GPTMS) não modificado. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode.....	127
<b>Figura 4.18</b> - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) modificado com 0,005M de BTAH. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode .....	129
<b>Figura 4.19</b> - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) modificado com 0,005M de TTA. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode .....	131
<b>Figura 4.20</b> - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) modificado com 0,005M de ATMP. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode .....	133
<b>Figura 4.21</b> - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) modificado com 0,005M de HEDP. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode .....	134
<b>Figura 4.22</b> - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 500 X, do revestimento híbrido não modificado aplicado sobre a liga AA2024-T3.....	137
<b>Figura 4.23</b> - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 8000 X, de aglomerado do revestimento híbrido não modificado aplicado sobre a liga AA2024-T3 e seu respectivo EDX.....	137
<b>Figura 4.24</b> - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 250 X, evidenciando a presença de rachaduras na estrutura do revestimento híbrido não modificado aplicado sobre a liga AA2024-T3 .....	138
<b>Figura 4.25</b> - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 1000 X, do revestimento híbrido modificado com 0,005M de HEDP aplicado sobre a liga AA2024-T3 .....	139
<b>Figura 4.26</b> - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 250 X, evidenciando a presença de rachaduras na estrutura do revestimento híbrido modificado com 0,005M de HEDP aplicado sobre a liga AA2024-T3.....	140

<b>Figura 4.27</b> - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 250 X do revestimento híbrido modificado com 0,005M de ATMP aplicado sobre a liga AA2024-T3 .....	141
<b>Figura 4.28</b> - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 1000 X, evidenciando a presença de rachaduras na estrutura do revestimento híbrido modificado com 0,005M de ATMP aplicado sobre a liga AA2024-T3.....	141
<b>Figura 4.29</b> - Micrografias obtidas por SEM, com aumento de 250 X, do revestimento híbrido modificado com 0,005M de BTAH (a) ou TTA (b) aplicado sobre a liga AA2024-T3.....	142
<b>Figura 4.30</b> - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 500 X, do revestimento híbrido modificado com TTA aplicado sobre a liga AA2024-T3 e seu respectivo EDX.....	143
<b>Figura 4.31</b> - Diagramas de Bode após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) na ausência e na presença de 0,005M de TTA ou de 0,005M de HEDP .....	144
<b>Figura 4.32</b> - Diagramas de Bode após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) na ausência e na presença de 0,005M de TTA ou de 0,005M de HEDP .....	145
<b>Figura 4.33</b> - Diagramas de Bode após 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) na ausência e na presença de 0,005M de TTA ou de 0,005M de HEDP .....	147
<b>Figura 4.34</b> - Comportamento da impedância até 120 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) com adição de 0,005M de HEDP. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode .....	148
<b>Figura 4.35</b> - Imagem da liga AA2024-T3, com revestimento híbrido não modificado, após 08 semanas de imersão em solução de Harrison .....	149
<b>Figura 4.36</b> - Imagem da liga AA2024-T3, com revestimento híbrido modificado com 0,005M de HEDP, após 08 semanas de imersão em solução de Harrison .....	150

<b>Figura 4.37</b> - Espectro exploratório de XPS para amostra da liga AA2024-T3 pré-tratada quimicamente de acordo com o descrito na parte experimental deste trabalho.....	151
<b>Figura 4.38</b> - Espectro de XPS para liga AA2024-T3 após limpeza com íons argônio com quantificação elemental (no quadro em anexo) .....	152
<b>Figura 4.39</b> - Espectros de XPS em alta resolução para os elementos químicos de interesse da liga AA2024-T3 pré-tratada quimicamente: (a) C1s; (b) Al2p; (c) O1s.....	153
<b>Figura 4.40</b> - Espectro exploratório de XPS para a liga AA2024-T3 com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) não modificado .....	154
<b>Figura 4.41</b> - Comparação entre os espectros exploratórios de XPS para liga AA2024-T3 com revestimento híbrido sem e com a adição de 0,005M de HEDP .....	155
<b>Figura 4.42</b> - Perfil de intensidade obtido por desbaste com pulverização ( <i>sputtering</i> ) em análise de XPS para amostra da liga AA2024-T3 recoberta com o revestimento híbrido contendo 0,005M de HEDP na liga AA2024-T3.....	156
<b>Figura 4.43</b> - Comparação entre os espectros exploratórios de XPS para a liga AA2024-T3 com revestimento híbrido padrão (filme padrão) e produzido com redução de 10 X na concentração dos precursores (filme fino) .....	157
<b>Figura 4.44</b> - Comparação entre os espectros exploratórios de XPS para a liga AA2024-T3 com “filme fino” do revestimento híbrido não modificado e modificado pela adição de 0,005M ou 0,05M de HEDP .....	158
<b>Figura 4.45</b> - Comparação entre os espectros exploratórios de XPS para a liga <b>Erro! Indicador não definido.</b> AA2024-T3 revestida com “filme fino” de híbrido modificado com a adição de 0,5M de ATMP ou de HEDP .....	159
<b>Figura 4.46</b> - Espectros experimentais em alta resolução para a liga AA2024-T3 revestida com filme fino de híbrido e suas respectivas deconvoluções: (a) C1s; (b) O1s; (c) Si2p.....	160
<b>Figura 4.47</b> - Espectros de XPS em alta resolução para a liga AA2024-T3 revestida com filme fino de híbrido modificado com 0,5M de ATMP e suas respectivas deconvoluções: (a) P2p; (b) N1s; (c) C1s; (d) O1s; (e) Si2p .....	162



<b>Figura 4.48</b> - Espectros de XPS em alta resolução para a liga AA2024-T3 após imersão durante 4 horas em solução aquosa com 0,05M de HEDP e suas respectivas deconvoluções: (a) O1s; (b) C1s; (c) P2p; (d) Cu2p; (e) Al2p.....	166
<b>Figura 4.49</b> - Espectro Raman do revestimento híbrido padrão não modificado aplicado sobre a liga AA2024-T3 .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 4.50</b> - Espectros Raman para o HEDP cristal e em solução (a) e para o ATMP (b).....	171
<b>Figura 4.51</b> - Espectro Raman do revestimento híbrido modificado com 0,005M de HEDP e aplicado sobre a liga AA2024-T3.....	172
<b>Figura 4.52</b> - Espectro Raman do revestimento híbrido modificado com 0,005M de ATMP e aplicado sobre a liga AA2024-T3.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 4.53</b> - Espectro Raman do revestimento híbrido modificado com 0,05M de ATMP ou de HEDP e aplicado sobre a liga AA2024-T3.....	174

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Classificação das ligas de alumínio segundo a IADS .....	30
<b>Tabela 2.2</b> - Classificação das ligas de alumínio quanto ao tipo de tratamento .....	30
<b>Tabela 2.3</b> - Composição percentual aproximada, em massa, dos elementos químicos presentes na liga AA2024-T3.....	35
<b>Tabela 2.4</b> - Distribuição de partículas de acordo com sua estrutura química para a liga AA 2024-T3 .....	36
<b>Tabela 2.5</b> - Resultados de EDX para a liga AA2024-T3 polida, nos pontos mostrados na micrografia da figura 2.2 em % massa .....	37
<b>Tabela 2.6</b> - Espessura de um filme de BTSE em função do tempo de cura ..	59
<b>Tabela 3.1</b> - Especificações técnicas e estruturais do BTAH e TTA.....	90
<b>Tabela 3.2</b> - Especificações técnicas e estruturais do HEDP e ATMP .....	91
<b>Tabela 4.1</b> - Porcentagem atômica dos elementos químicos de interesse nos revestimentos híbridos modificados e não modificados com inibidores de corrosão derivados de triazóis e organofosfonatos .....	144
<b>Tabela 4.2</b> - Grupo funcional/vibração em função do número de onda para o revestimento híbrido padrão (não modificado) e aplicado sobre a liga AA2024-T3.....	171

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $\gamma$ -APS** -  $\gamma$ -aminopropiltrimetóxi silano
- ABAL** - Associação Brasileira do Alumínio
- AF** - Alta(s) Frequência(s)
- AFM** - Microscopia de Força Atômica
- ATMP** - Ácido Trimetileno Fosfônico
- BIBRA** - Associação Industrial Britânica de Pesquisas Biológicas
- BF** - Baixa(s) Frequência(s)
- BTAH** - Benzotriazol
- BTESPT (BTESPTS)** - Bis-[3-tritóxisililpropil]-tetrassulfeto
- BTSE** - Bis-trietoxisililetano
- BTSPA** - Bis-[trimetóxisililpropil]amina
- DEQ** - Departamento de Engenharia Química
- EDTPO** - Ácido 1,2-diaminoetanotetrakis metilenofosfônico
- EDX** - Energia Dispersiva de Raios-X
- EIS** - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- EPA** - Agência de Proteção Ambiental
- EPMA** - Microanalisadores de Sonda Eletrônica
- EPUSP** - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
- FTIR-RA** - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
- GPTMS (GPMS)** - Glicidóxi propiltrimetoxisilano
- HEDP** - Ácido 1-Hidróxietileno 1,1 Difosfônico
- HTC** - Hidrotalcita
- IACS** - Padrão Internacional do Cobre Recozido
- IADS** - Sistema Internacional de Designação de Ligas
- IM(s)** - Intermetálico(s)
- IQ-USP** - Instituto de Química da Universidade de São Paulo
- IRSE** - Espectroscopia de Elipsometria no Infravermelho
- LEC** - Laboratório de Eletroquímica e Corrosão
- MBT** - Mercaptobenzotriazol
- MPMS** - ([3-(metacrilóxi)propil] trimetóxisilano)
- MPTMS** - Metacrilóxi propil trimetóxisilano
- MPTS** - 3-mercaptopropil trimetóxisilano

**MSNAP** - Partículas Nanofase auto-organizáveis Modificadas

**NMR** - Ressonância Magnética Nuclear

**PCA** - Potencial de Circuito Aberto

**PDMS** - Polidimetil Siloxano

**PhTMS (PTMOS)** - Fenil-Trimetóxi Silano

**PPA** - Ácido Fenilfosfônico

**RBS** - Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford

**SAAP** - Polifosfato de Alumínio e Estrôncio

**SAM** - Camadas Auto-organizáveis

**SE** - Espectroscopia de Elipsometria

**SEM** - Microscopia de Varredura eletrônica

**SEM-FEG** - Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

**SERS** – Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície

**SIMS** - Espectroscopia de Massa por Íons Secundários

**SNAP** - Partículas Nanofase Auto-organizáveis

**SST** - Teste de Névoa Salina

**SVET** - Técnica do Eletrodo Vibratório de Varredura

**TBPA** - Ácido terc-butilfosfônico

**TEOS** - Tetraetilortosilicato

**TMA** - (N-trimetoxisilil[propril]) – cloreto de N,N,N-trimetil amônio)

**TMOS** - Tetrametilortosilicato

**ToF-SIMS** - Espectrometria de Massa de Íons Secundários por Tempo de Voo

**TPOZ** - Tetrapropóxido de Zircônio

**TTA** - Toliltriazol

**VMS** - Viniltrimetoxisilano

**VOC(s)** - Composto(s) Orgânico(s) Voláteis(is)

**VTAS** - Viniltriacetóxisilano

**VUB** - Universidade Livre de Bruxelas

**XPS** - Espectroscopia por Emissão de Fotoelétrons

**WDS** - Espectrometria por Dispersão de Comprimento de Onda

**ZNP** - N-propóxido de Zircônio

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS .....	22
1.1 Introdução .....	22
1.2 Objetivos e justificativas .....	25
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	27
2.1 O alumínio .....	27
2.2 Ligas de alumínio .....	29
2.3 Aplicações industriais do alumínio .....	31
2.4 Ligas de alumínio utilizadas na indústria de transportes .....	32
2.5 Corrosão das ligas de alumínio nos intermetálicos .....	32
2.5.1 O papel dos intermetálicos na corrosão da liga AA2024-T3.....	35
2.6 Proteção contra a corrosão das ligas de alumínio.....	39
2.7 Obtenção dos revestimentos híbridos .....	44
2.7.1 Silanos.....	44
2.7.2 Revestimentos híbridos .....	45
2.7.3 Parâmetros que influenciam na formação e propriedades de proteção contra a corrosão dos revestimentos híbridos .....	49
2.7.3.1 Tratamento superficial do metal para a interação com o silano .....	49
2.7.3.2 Hidrólise e condensação do silano .....	52
2.7.3.3 Concentração de silanos e tempo de imersão na solução de hidrólise.....	55
2.7.3.4 pH da solução de hidrólise .....	56
2.7.3.5 Tempo e temperatura de cura .....	58
2.8 Proteção das ligas de alumínio por revestimentos híbridos .....	60
2.9 Utilização de revestimentos híbridos modificados na proteção contra corrosão de ligas de alumínio.....	64
2.9.1 Modificação dos revestimentos híbridos com derivados de triazol.....	68
2.9.1.1 Derivados de Triazol na proteção contra a corrosão do cobre e de ligas de alumínio.....	68
2.9.1.2 O uso dos derivados de triazol com revestimentos híbridos .....	70
2.9.1.3 Grau de toxidez dos derivados de triazol .....	73

2.9.2 Modificação dos revestimentos híbridos com derivados de ácido fosfônico .....	74
2.9.2.1 Derivados do ácido fosfônico .....	74
2.9.2.2 O uso de organofosfonatos com revestimentos híbridos.....	76
2.10 Técnicas de análise de superfície .....	80
2.10.1 Espectroscopia por emissão de fotoelétrons (XPS) .....	81
2.10.2 O princípio da técnica de XPS.....	81
2.10.2.1 Análises qualitativa e quantitativa através de XPS.....	83
2.10.2.2 Instrumentação utilizada no XPS .....	85
2.10.3 Espectroscopia RAMAN .....	86
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	89
3.1 Materiais utilizados.....	89
3.1.1 Inibidores de corrosão utilizados .....	89
3.2 Preparação das amostras .....	91
3.2.1 Preparação do substrato metálico sem revestimento híbrido.....	91
3.2.2 Preparação do substrato metálico para aplicação do revestimento híbrido.....	92
3.3 Preparação e aplicação do revestimento híbrido .....	93
3.4 Caracterizações Eletroquímicas.....	95
3.4.1 Amostras polidas.....	95
3.4.2 Com Revestimento Híbrido .....	96
3.5 Técnicas de Caracterização Química e Microestrutural .....	97
3.5.1 Microscopia de Varredura Eletrônica – (SEM) .....	97
3.5.2 Análises por espectroscopias de fotoelétrons de raios-X (XPS) .....	97
3.5.3 Análises por microscopia RAMAN.....	99
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
4.1. Estudo da corrosão da liga AA2024-T3 na ausência e presença de inibidores de corrosão .....	100
4.1.1. Derivados de Triazóis.....	100
4.1.1.1 Potencial de Circuito Aberto .....	101
4.1.1.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas .....	103
4.1.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) .....	106
4.1.2 Organofosfonatos .....	110

4.1.2.1 Potencial de Circuito Aberto .....	111
4.1.2.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas .....	112
4.1.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	115
4.2 Caracterização microestutural da liga AA2024-T3 na ausência e presença de inibidores de corrosão .....	118
4.3 Estudo da influência da adição de inibidores de corrosão ao revestimento híbrido para proteção contra corrosão da liga AA2024-T3.....	124
4.3.1 Comportamento de EIS para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido não modificado.....	125
4.3.2 Comportamento de EIS para a liga AA2024-T3 protegida com revestimentos híbridos modificados com inibidores de corrosão .....	128
4.3.2.1 Revestimento híbrido modificado com BTAH ou TTA .....	128
4.3.2.2 Revestimento híbrido modificado com ATMP ou HEDP.....	132
4.4 Caracterizações microestruturais dos revestimentos híbridos .....	135
4.5 Espectroscopia de fotoelétrons secundários - XPS.....	151
4.6 Espectroscopia RAMAN .....	169
CONCLUSÕES .....	176
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	178
REFERÊNCIAS.....	179

## **1. Introdução e justificativas**

### **1.1 Introdução**

Em maior ou menor grau, a maioria dos metais experimenta algum tipo de interação com os ambientes aos quais estão expostos, sendo que, na maior parte dos casos estes processos são de natureza eletroquímica. Tais interações podem comprometer a utilidade destes como resultado da deterioração das suas propriedades físicas, químicas, ou mesmo de sua aparência. Portanto, em aplicações práticas, os metais são, majoritariamente, utilizados com um sistema de proteção (CALLISTER, 2002).

O alumínio na forma pura possui excelentes propriedades de resistência à corrosão. Isso se deve, principalmente, à capacidade que esse metal apresenta em formar uma camada passiva em sua superfície. Todavia, em relação a outras propriedades importantes para aplicações industriais o mesmo não apresenta boas características, como, por exemplo, propriedades mecânicas adequadas. Para sanar esse problema a indústria metalúrgica adiciona outros elementos químicos ao metal, originando, assim, as ligas de alumínio, as quais podem, após complexos tratamentos termomecânicos, apresentar características de propriedades mecânicas semelhantes a de alguns aços carbonos e inoxidáveis, com a vantagem de serem mais leves (VARGEL, 2004).

Na indústria aeronáutica a liga de alumínio AA2024-T3 é largamente utilizada para produção de componentes em aeronaves, principalmente peças da fuselagem, devido a propriedades como: alta resistência mecânica e baixo peso (baixa densidade da liga metálica). Isto permite a construção de aeronaves mais leves, acarretando em uma grande economia de combustível. No entanto, a composição complexa destas ligas e a necessidade de realizar tratamentos termomecânicos, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas, provoca alterações importantes na microestrutura, a qual se torna muito complexa. Durante o processamento ocorre a precipitação de partículas com dimensões que variam de nanômetros a micrômetros, as quais apresentam atividade eletroquímica diferenciada em relação à matriz, gerando

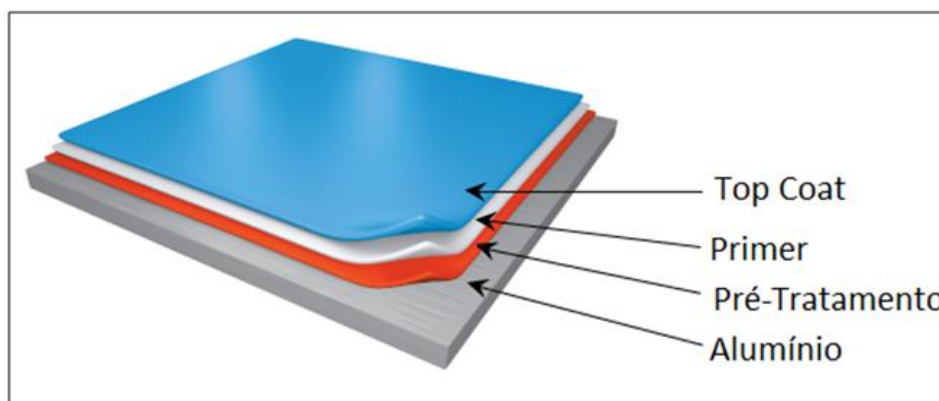


problemas de corrosão localizada, principalmente por pites e intergranular (ANDREATTA; TERRYN; DE WIT, 2004).

Em função da microestrutura heterogênea, as ligas de alumínio de elevada resistência mecânica dificilmente são utilizadas industrialmente sem um sistema de proteção contra a corrosão bastante eficiente, e, muitas vezes, são comercializadas com uma fina camada de alumínio puro aplicada sobre sua superfície, tratamento conhecido como clad. O clad consiste em uma fina camada de 5 a 10% da espessura total da liga utilizada, e serve para aumentar a resistência da superfície à corrosão e prover proteção sacrificial. Este tratamento é muito utilizado nas ligas da série 2XXX, pois, em aplicações que exigem elevada resistência à corrosão e onde não podem ocorrer falhas, são comercializadas cladeadas com uma fina camada de alumínio da série 1XXX (ABAL, 2014).

Os custos envolvidos no controle à corrosão na indústria aeronáutica são elevados, principalmente, porque os requisitos de segurança são bastante estritos, levando-se em conta que qualquer falha nos componentes pode acarretar em catástrofes de grandes proporções, com elevado número de perda de vidas humanas em um único evento. O método de proteção mais comum consiste em revestir os materiais metálicos com revestimentos orgânicos, impondo uma barreira física entre o metal e o meio agressivo. Um sistema de proteção completo empregado em uma aeronave consiste de uma camada de pré-tratamento, um *primer* e um *top coat*, ou revestimento orgânico. A figura 1.1 apresenta uma ilustração de um sistema típico de proteção.

**Figura 1.1** - Sistema de proteção completo empregado em ligas de alumínio de uso aeroespacial.



Fonte: Roofing Magazine (2014).

A função primordial da etapa de pré-tratamento é garantir boas propriedades de adesão entre o substrato e as demais camadas do sistema de proteção. Entretanto, é importante que este também auxilie na proteção contra à corrosão, funcionando como barreira adicional ao transporte de espécies agressivas até a superfície do metal. Na indústria aeronáutica as ligas de alumínio são geralmente pré-tratadas com sistemas à base de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ), seja na anodização ou então por tratamento químico de conversão. Entretanto, estes tratamentos, apesar de reconhecidamente eficientes, geram resíduos de  $\text{Cr}^{6+}$  que são nocivos ao homem e ao meio ambiente (EPA, 2007), sendo este íon, inclusive, classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA - *Environmental Protection Agency*) como carcinogênico, principalmente quando inalado, e com características mutagênicas (EPA, 2007). Devido a estes fatores e ao aumento de custos inerente ao rigoroso tratamento dos resíduos imposto pelas regulamentações ambientais, em um futuro próximo, os tratamentos superficiais à base de cromatos, e que geram resíduos de  $\text{Cr}^{6+}$ , devem ser banidos de uso industrial. Neste sentido, diretrizes europeias determinaram que o ano de 2007 foi o limite para uso industrial destes banhos em algumas indústrias, como, por exemplo, na automobilística.

Pelos elevados requisitos de segurança envolvidos, o uso de íons  $\text{Cr}^{6+}$  nas etapas de proteção contra a corrosão das aeronaves ainda é tolerado. Entretanto, na busca por um desenvolvimento sustentável, e tendo em vista que procedimentos industriais envolvendo etapas agressivas à saúde do homem e ao meio ambiente deverão ser abandonados no futuro, novas vertentes vêm sendo investigadas para substituição dos tradicionais banhos a base de íons  $\text{Cr}^{6+}$ . Assim, estudos vêm sendo realizados, tanto pelas indústrias como por diversos grupos de pesquisa em todo o mundo, no sentido de encontrar substitutos que forneçam proteção contra à corrosão semelhante àquela conferida pelos processos envolvendo cromatos.

Dentre as alternativas que estão sendo investigadas encontram-se os revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo processo sol-gel. Estes revestimentos, além de funcionarem como uma barreira hidrofóbica capaz de retardar a entrada de água, e, conseqüentemente, o início da

corrosão, também podem ser funcionalizados, sendo de importância fundamental para as propriedades de adesão quando da aplicação posterior de tintas. Entretanto, embora promissores, os filmes híbridos não conseguem oferecer proteção contra a corrosão semelhante àquela proporcionada pelos pré-tratamentos à base de cromato, principalmente, no que diz respeito ao quesito proteção ativa, que consiste na autorregeneração do revestimento quando da ocorrência de danos, propriedade única exibida pelos cromatos, e que faz o mesmo ter desempenho superior a todos os sistemas testados até o presente.

Com o objetivo de aumentar a proteção contra a corrosão conferida pelos revestimentos híbridos e torná-los mais competitivos em relação aos cromatos, os mesmos têm sido modificados pela adição de componentes que, em princípio, tenham a possibilidade de melhorar as características protetoras dos mesmos, podendo, por exemplo, conferir proteção ativa, aumentar a interação do revestimento com o substrato e/ou criar uma nova barreira protetiva junto à camada de óxido através da interação química entre esses compostos e o metal.

## **1.2 Objetivos e justificativas**

Esse trabalho tem por objetivo avaliar a proteção contra a corrosão de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo processo sol-gel para a proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 utilizada na indústria aeroespacial. Esses revestimentos agem como barreira à penetração de água e espécies agressivas, entretanto, os mesmos contêm poros, defeitos e áreas com menor reticulação, que favorecem a entrada de espécies agressivas, tornando-se sítios preferenciais de iniciação da corrosão (MOUTARLIER; NEVEU; GIDANDET, 2008; ZHELUDKEVICH et al., 2006). Por esse motivo, junto a esses revestimentos híbridos serão adicionados inibidores de corrosão que possam promover melhorias dessas características e, conseqüentemente, fornecer maior proteção ao material.

Os inibidores de corrosão que serão testados são os derivados de triazol e compostos organofosfonatos derivados do ácido fosfônico.

O Benzotriazol (BTAH) é reconhecidamente eficiente para a proteção contra a corrosão de ligas de cobre, havendo também documentação na literatura de que o mesmo é eficiente para proteger ligas de ferro (CDA, 1998; CUSTÓDIO; AGOSTINHO; SIMÕES, 2010). Entretanto, nos últimos anos, por problemas ambientais e de saúde, o uso do mesmo está sendo restringido. Portanto, no presente estudo, serão avaliados os desempenhos do BTAH e do Toliltriazol (TTA), pertencente à mesma família, porém apresentando menor grau de toxidez (BELTOFT et al., 2013). Esses inibidores serão utilizados como referência na realização desse trabalho, por já serem utilizados no combate à corrosão de ligas de alumínio ricas em cobre.

Como solução ambientalmente amigável em relação aos derivados de triazol serão utilizados organofosfonatos, por apresentarem afinidade com o alumínio (MAEGE et al., 1998) e por serem reconhecidos por sua baixa toxidez ao organismo humano e ao meio-ambiente (HERA, 2004).

O princípio para a utilização destes inibidores para a proteção contra a corrosão reside no fato de que as ligas de alumínio de elevada resistência mecânica são suscetíveis à corrosão localizada devido à presença de intermetálicos ricos em cobre e ferro em suas microestruturas. Os inibidores, derivados de triazol, adicionados ao revestimento deverão proteger a liga contra a corrosão localizada sendo liberados do revestimento e atuando nas regiões defeituosas, impedindo que se desenvolva a corrosão entre a matriz da liga e os intermetálicos. Já os derivados do ácido fosfônico poderão aumentar a proteção do metal devido à promoção do aumento das propriedades de adesão dos revestimentos orgânicos (KHRAMOV et al., 2006; WANG et al., 2008), bem como, pela formação de camadas auto-organizáveis através da adsorção espontânea sobre a superfície do substrato primordialmente devido à presença de grupamentos químicos derivados de ácido fosfônico (AOKI et al., 2003; STEFENEL; VUANO; MAYER, 2001).

## 2. Revisão da literatura

### 2.1 O alumínio

O alumínio não é encontrado diretamente em estado metálico na crosta terrestre, o mesmo é obtido a partir da bauxita, um minério que pode ser encontrado em diferentes tipos de solos. A bauxita deve apresentar no mínimo 30% de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aproveitável para que a produção de alumínio seja economicamente viável. As reservas brasileiras de bauxita, além da ótima qualidade do minério, também estão entre as maiores do mundo. A obtenção do alumínio parte da mineração deste mineral, seguindo posteriormente para as etapas de refino e redução (ABAL, 2013).

O alumínio obtido na forma pura é um metal leve, macio e resistente. Possui um aspecto cinza prateado e fosco, devido à fina camada de óxido que se forma rapidamente quando exposto ao ar. O alumínio não é tóxico como metal, é não magnético e apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. Sua densidade é aproximadamente de um terço do aço ou cobre, em torno de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ . É muito maleável, muito dúctil e um bom condutor de calor, sendo apto para a mecanização e fundição. Apresenta também excelentes propriedades de resistência à corrosão quando puro.

A seguir são apresentadas algumas das principais propriedades mais importantes do alumínio (ABAL, 2013):

- **Ponto de fusão:**  $660^\circ\text{C}$ .
- **Resistência à corrosão:** em sua forma pura o metal possui uma fina e invisível camada de óxido, a qual o protege do contato com o meio. Essa característica de autoproteção dá ao alumínio puro uma elevada resistência à corrosão.
- **Condutibilidade elétrica:** o alumínio puro possui condutividade elétrica de 62% da IACS (*International Annealed Copper Standard*), a qual, associada à sua baixa densidade, significa que um condutor de alumínio pode conduzir tanta corrente quanto um condutor de cobre que é duas vezes mais pesado e proporcionalmente mais caro.

- **Condutibilidade térmica:** o alumínio possui condutibilidade térmica 4,5 vezes maior que a do aço.
- **Propriedade antimagnética:** por não ser magnético, o alumínio é frequentemente utilizado como proteção em equipamentos eletrônicos. Além disso, o metal não produz faíscas, o que é uma característica muito importante para garantir sua utilização na estocagem de substâncias inflamáveis ou explosivas, bem como, em caminhões-tanque de transporte de combustíveis.
- **Característica de barreira:** o alumínio é um importante elemento de barreira à luz. É também impermeável à ação da umidade e do oxigênio, tornando a folha de alumínio um dos materiais mais versáteis no mercado de embalagens.
- **Reciclagem:** a característica de ser infinitamente reciclável, sem perda de suas propriedades físico-químicas é uma das principais vantagens do alumínio.

Na maioria das aplicações, duas ou mais destas características atuam em sinergismo, por exemplo: baixo peso combinado com resistência mecânica; alta resistência à corrosão e elevada condutibilidade térmica.

O alumínio, apesar de ser o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, é o metal mais jovem usado em escala industrial. Uma de suas vantagens mais importantes é o fato de poder ser transformado com facilidade. O alumínio pode ser laminado em qualquer espessura e extrusado numa infinidade de perfis de seção transversal constante e de grande comprimento. O metal pode também ser forjado ou impactado.

A facilidade e a velocidade com a qual o alumínio pode ser usinado é outro importante fator que contribui para difundir o uso desse material. Este também aceita, praticamente, todos os métodos de união, tais como rebitagem, soldagem, brasagem e colagem.

## 2.2 Ligas de alumínio

O alumínio é largamente utilizado nas indústrias de transformação, em função das inúmeras propriedades favoráveis, conforme visto anteriormente. Normalmente, o alumínio comercialmente puro (série 1XXX) tem uso primário em plantas químicas, ou equipamentos em situações na qual se exige elevada resistência à corrosão aliada à formabilidade (KAUFMAN, 2000). No entanto, na grande maioria das vezes o mesmo é utilizado sob a forma de ligas. Estas podem possuir resistência mecânica comparável a de alguns aços, assim como a facilidade de conformar das ligas mais dúcteis. Além do mais, a facilidade do alumínio em se combinar com outros metais faz com que possam ser produzidas ligas muitas vezes com composições tão complexas quanto a de alguns aços.

As ligas de alumínio estão divididas em duas grandes classes: forjadas que detêm 85% da produção mundial e os 15% restantes pertencem às ligas fundidas (ABAL, 2013). As ligas de alumínio para trabalho mecânico são classificadas por um número de quatro dígitos que foi atribuído pela IADS (*International Alloy Designation System*) na qual cada um deles tem o seguinte significado (EFUNDA, 2013):

- O primeiro dígito muda segundo o elemento de liga principal, conforme tabela 2.1.
- O segundo dígito está relacionado com modificações na liga, em que a original tem este dígito igual a 0 e as que foram modificadas são numeradas de 1 a 9.
- Os últimos dois dígitos na série 1XXX estão relacionados com a pureza da liga por exemplo, a liga 1145 tem uma pureza de 99,45% enquanto a 1200 tem uma pureza de 99%. Para as outras ligas estes dígitos têm pouco significado e servem para identificar diferentes ligas de alumínio na série. Utiliza-se o prefixo X quando a liga está em estado experimental do seu desenvolvimento ou quando não se quer especificar exatamente sua série.

**Tabela 2.1** - Classificação das ligas de alumínio segundo a IADS.

Série	Elemento(s) de liga principal(is)	Outros elementos de liga
1XXX	Alumínio puro	-
2XXX	Cu	Mg, Li
3XXX	Mn	Mg
4XXX	Si	-
5XXX	Mg	-
6XXX	Mg, Si	-
7XXX	Zn	Cu, Mg, Cr, Zr
8XXX	Li, Sn, Fe, Cu e Mn	-
9XXX	Reservado para uso futuro	

Fonte: Efunda (2013).

A partir dessas denominações as ligas de alumínio são divididas em dois grupos: as tratáveis termicamente, em que estão incluídas as séries 2XXX, 6XXX e 7XXX, e as não tratáveis termicamente, em que estão incluídas as séries 1XXX, 3XXX, 4XXX e 5XXX. As ligas que sofrem tratamento térmico a fim de melhorar as suas propriedades, são classificadas com a letra T, seguida por um ou mais dígitos, em que a sua designação está explicada na tabela 2.2:

**Tabela 2.2** - Classificação das ligas de alumínio quanto ao tipo de tratamento.

Tipo	Especificação do primeiro dígito
T1	Solubilização parcial e envelhecimento natural
T2	Recozimento
T3	Solubilização total e deformação a frio
T4	Solubilização total e envelhecimento natural
T5	Apenas envelhecimento artificial
T6	Solubilização total e envelhecimento artificial
T7	Solubilização e estabilização
T8	Solubilização, deformação a frio e envelhecimento artificial
T9	Solubilização, envelhecimento artificial e deformação a frio

Fonte: Efunda (2013).

Como visto anteriormente, uma das características do alumínio comercialmente puro é sua elevada resistência à corrosão, a qual se deve à formação da camada de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), muito fina, transparente e extremamente aderente ao metal. Entretanto, essa propriedade pode ser diminuída pela introdução dos elementos de liga, principalmente quando os mesmos encontram-se mais afastados do alumínio na tabela de potencial eletroquímico, como, por exemplo o cobre. Por outro lado, elementos mais



próximos do alumínio, como o magnésio, prejudicam muito pouco a resistência à corrosão.

### 2.3 Aplicações industriais do alumínio

O alumínio e suas ligas são largamente empregados em vários tipos de indústrias, dentre as principais aplicações podemos destacar (ALCOA, 2010).

---

**Série 1XXX** – Indústria química e elétrica;

---

**Série 2XXX** – Indústria aeroespacial;

---

**Série 3XXX** – Aplicações arquitetônicas e produtos de uso geral;

---

**Série 4XXX** – Varetas ou eletrodos de solda e chapas para brasagem;

---

**Série 5XXX** – Produtos expostos a atmosfera marinha;

---

**Série 6XXX** – Produtos extrudados de uso arquitetônico;

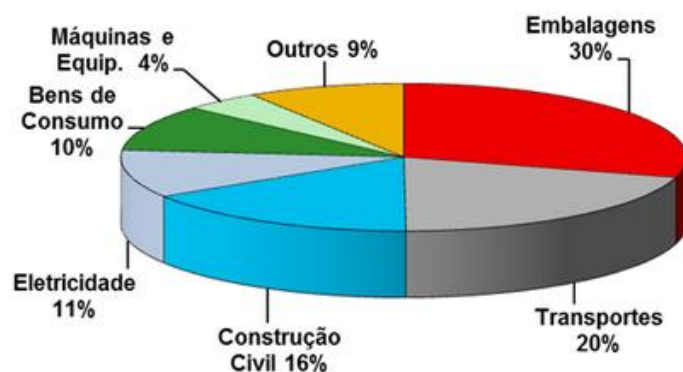
---

**Série 7XXX** – Componentes estruturais de aeronaves e outras aplicações.

---

De acordo com a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL, 2013) os setores de transportes e construção civil apresentam, em conjunto, o maior consumo de alumínio no Brasil, conforme dados mostrados na figura 2.1, sendo que o setor de transportes é um dos mais promissores, apresentando um crescimento médio de 7,4% em 2013, com perspectivas ainda maiores de crescimento para os próximos anos em virtude da grande demanda mundial.

**Figura 2.1** - Divisão da utilização de alumínio por segmento industrial no Brasil.



Fonte: Abal (2013).

## **2.4 Ligas de alumínio utilizadas na indústria de transportes**

O setor de transportes é o maior consumidor de alumínio no mundo. Chapas, folhas, perfis forjados e fundidos de alumínio derivam cada vez mais soluções eficientes para essa indústria. Graças às suas propriedades e características, o alumínio está presente em praticamente todos os sistemas e componentes utilizados na fabricação de veículos mais leves, menos poluentes e com melhor desempenho (ABAL, 2014).

O alumínio é muito utilizado em transportes devido à alta relação resistência mecânica/peso, o que permite maior economia de carga, menor consumo de combustível e menor desgaste. A excelente resistência à corrosão confere maior durabilidade ao veículo e exige menor manutenção. O alumínio tem sido o material predominante nos aviões com cerca de 80% em peso, devido ao desenvolvimento de ligas com resistência mecânica mais elevada. A rigorosa exigência dos foguetes espaciais tem demandado cada vez mais o uso deste metal.

Como exemplo, temos as ligas tratadas termicamente da série 2XXX que são comumente utilizadas em estruturas externas e internas da aeronave, como a fuselagem, e a série 7XXX, que por serem mais resistentes mecanicamente, podem ser encontradas tanto nas asas como também na fuselagem (KAUFMAN, 2000).

## **2.5 Corrosão das ligas de alumínio nos intermetálicos**

As ligas de alumínio apresentam menor resistência à corrosão se comparadas com o alumínio em sua forma pura. De um modo geral a presença de impurezas e os tratamentos termomecânicos utilizados para melhora das propriedades mecânicas resultam na formação de precipitados de fase secundária. A presença destas partículas faz com que as ligas, quando expostas a ambientes corrosivos, fiquem sensíveis a ataques localizados, como pites, corrosão sob tensão e/ou corrosão intergranular.

Em ligas de alumínio, as partículas de fase secundária, são classificadas como partículas constituintes ou intermetálicos (IMs), dispersóides e partículas

de fortalecimento (*Strengthening Particles*). Esta classificação depende do tamanho e do mecanismo de formação das mesmas. De acordo com (ANDREATA; TERRY; de WIT, 2004), nas ligas de alumínio, os IMs são formados devido às interações entre os elementos de liga e as impurezas, durante o processo de lingotamento devido à segregação destas impurezas, principalmente o Fe e o Si, na periferia das estruturas dendríticas, onde elas reagem com os elementos de liga, possuindo dimensões típicas entre 1 e 20  $\mu\text{m}$ . Já as partículas dispersóides possuem dimensões que variam entre dezenas de nanômetros e 2  $\mu\text{m}$  e precipitam durante a homogeneização da liga. As partículas de fortalecimento formam pequenos aglomerados coerentes com a matriz que aumentam a resistência mecânica, porém com o superenvelhecimento da liga as mesmas tendem a formar precipitados de equilíbrio, não coerentes com a matriz. A precipitação destas partículas nos contornos de grão aumenta a suscetibilidade à corrosão intergranular da liga.

A presença das partículas de fase secundária na microestrutura influencia fortemente na resistência à corrosão localizada das ligas de alumínio, especialmente quando são suficientemente grandes, como os IMs, ou quando, se encontram nos contornos de grão, como é o caso dos precipitados de equilíbrio (BUCHHEIT et al., 1990). É amplamente estabelecido que os processos corrosivos locais associados à presença destas partículas são os pontos iniciais para a iniciação da corrosão das ligas de alumínio de elevada resistência mecânica. Em relação aos IMs, reconhece-se que estes são o ponto de partida para a ocorrência da corrosão por pites (BLANC; LAVALLE; MANKOWSKI, 1997). A presença destes IMs, sejam catódicos ou anódicos, dá origem à formação de micropilhas galvânicas com a matriz circundante, favorecendo a quebra do filme passivo, normalmente mais fraco nas proximidades destas partículas devido à presença de microdefeitos, a qual é a etapa de inicialização do processo de corrosão localizada. Além do mais, a frequência com que os IMs apresentam-se agrupados na microestrutura do metal favorece à formação de pites profundos (ZHOU et al., 2012) o que pode levar ao comprometimento das propriedades mecânicas do material.

No caso dos IMs catódicos, o efeito sob o processo de quebra é mais uniforme, devido à alcalinização local do eletrólito em suas proximidades,

resultado das reações catódicas, o que faz com que o óxido de alumínio se torne menos estável, e também devido à polarização da matriz em torno deles a um potencial perto do potencial de pite da liga (FERRARI, 2011). Nestas regiões, a formação de microcélulas galvânicas entre os IMs e a matriz desprotegida fornece a força necessária para alimentar as reações eletroquímicas envolvidas na propagação da corrosão localizada. A literatura reporta que, nestes casos, o ataque localizado da matriz fica confinado em uma área de aproximadamente cinco vezes as dimensões do IM (WEI; LIAO; GAO, 1998).

Para as partículas anódicas, aparentemente, o efeito sobre a corrosão localizada é menos acentuado, pois, com a dissolução das mesmas, o par galvânico desaparece, devendo cessar a corrosão, a menos que condições necessárias para a propagação de pites sejam estabelecidas no local de onde as partículas foram dissolvidas, como, por exemplo, a presença de agrupamentos de partículas, o que é frequente nas ligas de alumínio de elevada resistência mecânica (ZHOU et al., 2012).

Estudos recentes têm verificado o comportamento da corrosão das ligas de alumínio de uso aeroespacial através de técnicas avançadas, tais como Tomografia de Raios-X. O uso dessa técnica permite a determinação da profundidade, volume e morfologia da corrosão ocorrida nos IMs das ligas de alumínio. Em seus estudos (KNIGHT; SALAGARAS; TRUEMAN, 2011) realizaram o estudo da corrosão intergranular de ligas de alumínio de uso aeroespacial por meio desta técnica utilizando as ligas AA2024-T351 e AA7050-T7451. Os experimentos foram realizados em solução de 3,5% de NaCl e os resultados foram acompanhados por 168h em ambiente exposto a umidade. Foi verificado que a corrosão ocorre rapidamente na direção longitudinal para a liga AA2024 e na direção transversal para a liga AA7050. Também observou-se que o volume da corrosão aumenta com o aumento da umidade para ambas as ligas e que ocorre um aumento da largura das fissuras provenientes da corrosão intergranular nas áreas catódicas. Verificou-se ainda que o oxigênio é o principal responsável pelo aumento da corrosão intergranular, haja visto que para uma dada concentração de sal dissolvido o aumento da concentração de oxigênio resultou em maiores taxas de corrosão.

### 2.5.1 O papel dos intermetálicos na corrosão da liga AA2024-T3

A liga AA2024-T3 é uma liga de alumínio de alta resistência para usinagem. Sua resistência típica é igual ou superior à dos aços doces. A liga apresenta boas características dentre as quais destaca-se: fácil usinabilidade e capacidade de acabamento superficial. Os altos níveis de propriedades mecânicas da liga AA2024-T3 a tornam ideal para aplicações que requerem alta resistência (ALCOA, 2014).

A liga AA2024-T3 vem sendo largamente utilizada na indústria aeronáutica. Sua composição nominal aproximada é apresentada na tabela 2.3. O símbolo T3, como visto anteriormente, está relacionado ao tratamento térmico ao qual a liga foi submetida: solubilizada pelo aquecimento, resfriada a frio e envelhecida naturalmente (BUCHHEIT et al., 1995). Após o tratamento térmico há formação de uma microestrutura heterogênea, principalmente devido à precipitação de partículas constituída por metais com diferentes nobrezas em relação à matriz, com isso, há um aumento na susceptibilidade da liga à corrosão localizada, principalmente corrosão por pites.

**Tabela 2.3** - Composição percentual aproximada, em massa, dos elementos químicos presentes na liga AA2024-T3.

Elemento Químico	Porcentagem em massa (%)
Alumínio	Remanescente
Cobre	3,8 - 4,9
Magnésio	1,2 - 1,8
Silício	0,5
Ferro	0,5
Manganês	0,3 - 0,9
Cromo	0,1
Zinco	0,15
Titânio	0,15
Outros	0,15

Fonte: Panossian (1993).

As espécies intermetálicas presentes na liga AA2024-T3 foram estudadas por vários autores, bem como, seu comportamento eletroquímico (BUCHHEIT et al., 1997; HARVETH; LEYGRAF, 2007). Vários IMs, tais como  $Al_2Cu$ ,  $Al_2CuMg$ ,  $Al_2Cu_2Fe$ ,  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_{12}Si(FeMn)_3$ ,  $Al_{20}Cu_2(FeMn)_3$ ,  $Al_{20}Cu_3Mn_3$  estão presentes na liga AA2024-T3 (WANG et al., 2005;

ZHELUDKEVICH et al., 2006).

Em um dos trabalhos pioneiros de caracterização microestrutural da liga AA2024-T3 (BUCHHEIT et al., 1997) através de análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDX), determinaram os principais IMs presentes, conforme mostrado na tabela 2.4. De acordo com esses dados pode-se observar que as partículas principais da liga são  $Al_2CuMg$  (fase S) e  $Al_6(Cu,Fe,Mn)$  (fase  $\theta$ ). Tais partículas constituem 61,3% e 12,3% da população total de partículas da liga, respectivamente. A fase S ocupa 2,7% da área superficial da liga e as partículas  $Al_6(Cu,Fe,Mn)$  cerca de 0,85%. De acordo com os autores, a razão atômica média para Cu:Fe:Mn é 2:1:1 na fase  $\theta$ . Devido ao tamanho das partículas presentes (menores que 0,7  $\mu m$ ) há uma grande dificuldade em determinar todas as partículas constituintes. Através de análises microquímicas realizadas com microanalisadores de sonda eletrônica (EPMA) foi verificado que as partículas de  $Al_6(Cu,Fe,Mn)$  possuem entre 44 a 46% em massa de Cu e 14 a 16% em massa de Mg.

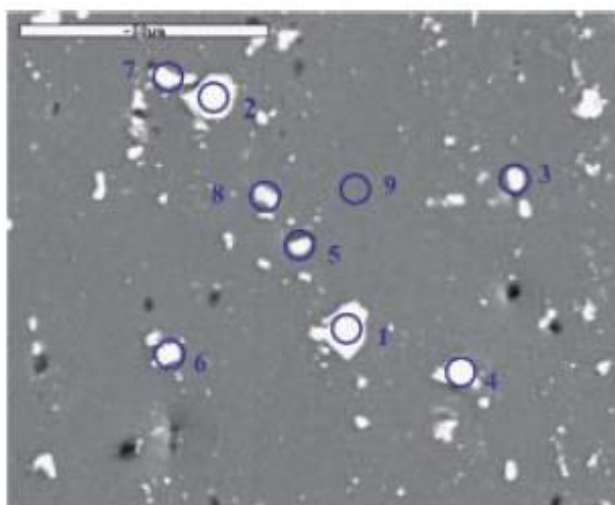
**Tabela 2.4** - Distribuição de partículas de acordo com sua estrutura química para a liga AA 2024-T3.

Tipo de partícula	Percentual total de partículas	Área percentual
$Al_2CuMg$	61,3	2,69
$Al_6(Cu,Fe, Mn)$	12,3	0,85
$Al_7Cu_2Fe$	5,2	0,17
$(Al,Cu)_6Mn$	4,3	0,11
Indeterminadas	16,9	0,37

Fonte: Buchheit et al. (1997) apud Dalmoro (2009).

A figura 2.2 mostra uma micrografia típica da liga AA2024-T3. Após o polimento mecânico verifica-se que os IMs contendo arestas e cantos definidos correspondem a Al-Cu-Mn-Fe (1,2,4,6) enquanto as mais circulares correspondem às partículas que contém Al-Cu-Mg (3,5,7), a tabela 2.5 mostra as composições obtidas através de EDX dos pontos em questão.

**Figura 2.2** - Micrografia da liga AA2024-T3 após polimento mecânico.



Fonte: Kloet, Hassel e Stratmann (2005).

**Tabela 2.5** - Resultados de EDX para a liga AA2024-T3 polida, nos pontos mostrados na micrografia da figura 2.2, em % massa.

Ponto	Cr	Al	Cu	Mn	Mg	Fe
1	0	75.8	11.0	4.1	0	9.2
2	0	75.4	17.8	1.3	0	5.5
3	0	76.5	12.5	0	11.0	0
4	0	76.5	11.9	3.6	0	8.0
5	0	79.2	10.8	0	10.0	0
6	0	85.6	10.1	1.1	0	3.2
7	0	75.6	13.4	0	11.1	0
8	0	86.8	7.3	0	5.9	0
9	0	97.0	1.6	*	1.2	0

\* Traços contendo menos do que 0,5%

Fonte: Kloet, Hassel e Stratmann (2005).

De acordo com (CHEN et al., 1996) os IMs podem atingir uma densidade média superior a 320.000 partículas por  $\text{cm}^2$ . A heterogeneidade da liga, e também as diferentes origens das amostras, fazem com que em alguns artigos seja reportado que as partículas da fase S predominam na microestrutura (BUCHHEIT et al., 1997; SHAO et al., 2003), enquanto outros verificaram a predominância de IMs Al-Cu Fe-Mn-(Si) (OBISPO et al., 2000).

De acordo com (SCHMUTZ et al., 1998) os IMs de Al-Cu-Fe-Mn-(Si) da liga AA2024-T3 têm sido reportados como catódicos em relação à matriz, e, por esse motivo, num processo corrosivo, a matriz em torno dos mesmos se dissolve preferencialmente, embora também se observe corrosão seletiva

dentro do próprio IM (QUEIROZ et al., 2008). Já os IMs  $Al_2Cu$  e  $Al_2CuMg$ , inicialmente são anódicos em relação à matriz mas, posteriormente, tornam-se catódicos devido à corrosão seletiva de seus constituintes menos nobres, formando uma partícula remanescente rica em cobre que é mais nobre que a matriz circundante (BUCHHEIT et al., 1997; GUILLAUMIN et al., 1998).

Analisando a composição de dez lotes diferentes da liga AA2024-T3 (HUGHES et al., 2013) verificaram que a microestrutura pode variar, dentre outros fatores, em função do tempo de fabricação. Foi realizada diluição das amostras em solução de água régia e análises por meio de EPMA e espectroscopia de comprimento de onda dispersivo (WDS). Os resultados demonstraram composições normais divididas em fase S, fase  $\theta$ , Al-Cu-Fe-Mn-(com baixo teor de Si) e Al-Cu-Fe-Mn-(com alto teor de Si), bem como, Al-Fe-Si-Mg que foi descrito como sendo a fase Q. De acordo com os resultados verificou-se que os lotes mais recentes da liga AA2024-T3 apresentaram menor grau de impurezas de Fe e Si em relação aos lotes mais antigos. Também verificou-se que os lotes mais antigos apresentaram menor teor de Mg, bem como foi verificado diferença do teor de cobre para as ligas estudadas, sendo que as mais recentes apresentaram maiores variações no que concerne ao teor de cobre.

Estudos recentes têm indicado que a progressão da corrosão em agrupamentos de partículas enterradas sob a superfície da liga é a principal responsável pela iniciação dos processos de corrosão intergranular. Através de tomografia de Raios-X (ZHOU et al., 2012) estudaram a corrosão localizada da liga AA2024-T351. Os testes foram realizados em solução 1,5M de NaCl com algumas gotas de peróxido de hidrogênio. Foi verificado que a corrosão localizada ocorreu em locais onde grupos de partículas de fase S estavam presentes. Ele dividiu a corrosão em dois tipos distintos: corrosão localizada de curta duração e corrosão localizada contínua. Foi demonstrado que a corrosão localizada de curta duração é associada com partículas da fase S isoladas, que estão presentes em regiões próximas à superfície. Já a corrosão localizada contínua ocorre em grandes aglomerados de partículas da fase S que ficam localizadas bem abaixo da superfície da liga. A propagação da corrosão é desenvolvida preferencialmente ao longo da parte anodicamente ativa da



matriz. A corrosão intergranular surgiu a partir de sítios de corrosão localizada associados aos aglomerados de IMs, a qual continuou em todas as direções ao longo da rede de contorno de grão, conseguindo emergir, em alguns pontos, até a superfície.

Como pôde ser verificado, a presença dos IMs interfere na resistência à corrosão da liga AA2024, dando origem a fenômenos complexos de corrosão localizada. Desta maneira, existe a necessidade de proteger as estruturas construídas com esta liga para minimizar a incidência destes fenômenos. Na maioria das vezes este procedimento é realizado por meio de revestimentos orgânicos.

## **2.6 Proteção contra a corrosão das ligas de alumínio**

Todos os anos, os custos no controle da corrosão de metais excede alguns bilhões de dólares ao redor do mundo. Entretanto, existe a necessidade real de se proteger os materiais contra a ação do meio agressivo. Para reduzir o impacto da corrosão, uma das soluções mais frequentemente adotadas é isolar a superfície do metal do contato direto com o meio agressivo. Como a reação de corrosão envolve reações anódicas (oxidação do material metálico) e catódicas, envolvendo espécies provenientes do meio, este procedimento impõe uma barreira ao acesso de espécies agressivas que seriam responsáveis pela alimentação da reação catódica e, no caso específico das ligas de alumínio, também de espécies agressivas responsáveis pela quebra da película passiva, minimizando, assim, o processo corrosivo.

Os revestimentos orgânicos têm sido amplamente utilizados, atuando como barreira protetiva no combate à corrosão através do impedimento da entrada de água e de espécies agressivas e inibindo as reações catódicas (PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003). Porém, para que este papel possa ser eficientemente desempenhado, a boa adesão ao substrato é de importância fundamental. A maioria dos revestimentos orgânicos falha devido à delaminação (MANSFELD; PÉREZ, 1995; PETRUNIN et al., 1996).

Alguns autores têm demonstrado que o pré-tratamento da superfície é a etapa mais importante para o bom desempenho de um sistema de

revestimento (MANSFELD; PÉREZ, 1995; PETRUNIN et al., 1996). Estes autores mostraram que, sem a etapa de pré-tratamento, o *primer* e o *top coat* delaminam da superfície de maneira muito mais rápida quando expostos a ambientes aquosos agressivos se comparados com um revestimento que tenha sido aplicado sobre um substrato pré-tratado. Isto demonstra que a boa adesão da primeira camada ao substrato do metal é fundamental para dar uma boa proteção contra a corrosão do revestimento.

O pré-tratamento da superfície em uma liga de alumínio atende a duas finalidades principais:

1. Formar interações fortes de natureza física e/ou química entre o substrato metálico e o revestimento que impeçam ou retardem a delaminação posterior deste último, proporcionando a adesão do *primer* e/ou do *top coat* que será aplicado;
2. Agir como uma barreira adicional contra a penetração de espécies agressivas reforçando a proteção contra a corrosão do metal nu.

Existem diversos métodos de pré-tratamento desenvolvidos para melhorar a adesão das pinturas ao substrato metálico. Primordialmente a adesão depende das características da superfície que incluem: aspereza, presença de contaminantes e da natureza das interações (ligações químicas ou interações de natureza física) entre o revestimento e o substrato. Portanto, o processo de pré-tratamento compreende desde a limpeza da superfície à sua conversão em diferentes compostos que melhorem as características de adesão da superfície para a aplicação subsequente das pinturas.

Adicionalmente, os pré-tratamentos devem também assegurar funções apropriadas de proteção contra a corrosão. Um exemplo disto é a anodização do alumínio que atua como uma barreira contra a umidade e o oxigênio, e, ao mesmo tempo, isola eletroquimicamente o metal do meio protegendo-o contra a corrosão, o mesmo ocorre nos processos de galvanização dos aços carbono que fornece ao sistema uma superfície mais estável, química e eletroquimicamente, em diversos meios. De acordo com (PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003), os pré-tratamentos são responsáveis por propriedades

interfaciais essenciais, incluindo um local eficaz e de ligação contínua com boa estabilidade química durante a vida útil. Além do mais, devem permanecer insolúveis, serem impermeáveis e flexíveis, e fornecerem uma sub-superfície adequada e estável para aplicação posterior da pintura (*top coat*).

Na indústria aeroespacial o pré-tratamento mais efetivo aplicado sobre as ligas de alumínio para conferir adesão aos revestimentos orgânicos é a cromatização, sendo este um pré-tratamento muito eficiente para proteger superfícies metálicas em geral. As camadas são formadas pela reação química/eletroquímica entre o metal e uma solução com composição específica, contendo uma mistura de cromo hexavalente com outros compostos (EPPENSTEINER; JENKINS, 1999). Durante a formação da camada, o  $\text{Cr}^{6+}$  é parcialmente reduzido a  $\text{Cr}^{3+}$ , ficando também retido sob a forma de cromo hexavalente no interior da camada. No processo forma-se uma camada contínua e insolúvel composta primordialmente de óxidos de cromo trivalente, e na qual se encontram incorporados os mencionados compostos solúveis de cromo hexavalente. O filme resultante adere ao substrato metálico formando uma barreira de proteção contra a corrosão e apresenta boas propriedades para adesão das camadas orgânicas a serem aplicadas posteriormente. Além do mais este tipo de pré-tratamento possui a desejável propriedade de autorregeneração (*self-healing*), conferida pelos cromatos aprisionados em sua estrutura, melhorando ainda mais o seu desempenho. Porém, restrições ambientais têm sido impostas, o que torna necessária a substituição destas camadas em um curto espaço de tempo por outras que sejam menos agressivas ao homem e ao meio-ambiente (SCHNEIDER et al., 2003; ZANDI-ZAND; ERSHAD-LANGROUDI; RAHIMI, 2005).

Geralmente os filmes de conversão a base de cromato são aplicados por imersão e sua aparência depende da formulação do banho, do metal usado e dos parâmetros do processo. De acordo com (PALANIVEL, 2003a) as principais vantagens das camadas de conversão de cromo são:

1. Conferem excelente proteção contra a corrosão ao substrato (336 horas em teste padrão na câmara de névoa salina);
2. Melhoram a adesão entre a pintura e o metal;

3. Exibem proteção ativa contra a corrosão, isto é, o efeito de autorregeneração;
4. São visíveis a olho nu e são usadas em indústrias de revestimento decorativo;
5. São fáceis de aplicar e economicamente viáveis;
6. São tratamentos de superfície completamente a base de água, i.e., sem nenhum solvente orgânico.

A principal desvantagem associada ao uso dos cromatos não é seu desempenho ou propriedades, mas sim seus efeitos carcinogênicos e tóxicos. O uso de cromatos e de compostos contendo este íon foi limitado desde 1982 pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) com diversas normas como as: 76/769/EEC; 86/278/EEC; 67/548/EEC; EEC 2/2000/99, EEC 793/93 (EPA, 2007). De acordo com a EPA (2007) o cromo hexavalente,  $\text{Cr}^{6+}$ , é ambientalmente inseguro, bem como extremamente nocivo à saúde humana. Acredita-se que o forte poder oxidante dos cromatos impõe muito cuidado com seu uso. Entre suas características indesejáveis podem ser listadas:

1. O  $\text{Cr}^{6+}$  ao se reduzir pode danificar as células de DNA;
2. A exposição ao cromato através da inalação, ingestão e contato com a pele pode resultar em câncer de pulmão;
3. A produção, o transporte, o armazenamento e a aplicação de banhos de cromo hexavalente apresentam riscos para o meio ambiente, implicando em severos problemas de poluição (EPA, 2007).

Junte-se a estes fatores o descarte de  $\text{Cr}^{6+}$  junto com os banhos não mais utilizáveis e com a água de lavagem, o que tem tornado o tratamento de efluentes um processo bastante dispendioso. Assim como sua presença indesejável em equipamentos que chegam ao final de sua vida útil e devem ser descartados em “cemitérios”, levando ao problema da lixiviação do íon para a natureza.

Atualmente, os tratamentos de superfície utilizados na indústria aeroespacial baseados no uso de cromatos ainda são padrão para a proteção

de metais contra a corrosão, principalmente como etapa anterior à aplicação de revestimentos orgânicos. Os cromatos também são introduzidos como aditivos em *primers* com esta mesma finalidade. No entanto, a responsabilidade ambiental de usar o cromato tem afetado extremamente a indústria aeroespacial devido à sua dependência em usar ligas de alumínio, muito embora os requisitos de extrema segurança inerentes a uma atividade que envolve primordialmente a segurança militar e o transporte de grande número de passageiros ainda façam com que os órgãos ambientais sejam mais tolerantes quanto ao uso deste íon nos processos de tratamento de superfície e de aumento da proteção contra a corrosão (aditivos usados em *primers*). Desta maneira, visando encontrar uma substituição que seja tecnologicamente viável, atualmente, o desempenho, principalmente sob o ponto de vista de resistência à corrosão, de diversos tipos de pré-tratamentos alternativos livres de íons  $\text{Cr}^{6+}$  tem sido testado, havendo uma grande quantidade de trabalhos publicados na literatura (RAPS et al., 2009; VOEVODIN et al., 2001).

Como resultado do exposto anteriormente, um número crescente de candidatos chamados de “*green inhibitors*” ou inibidores ambientalmente amigáveis tem sido explorado, com a esperança de fornecer uma alternativa aos cromatos (ZHU, 2005). Porém, em resumo, os principais resultados dos estudos desenvolvidos até o momento têm mostrado que:

- 1 - Alternativas individuais não fornecem proteção contra a corrosão equivalente à dos cromatos;
- 2 - A maioria das alternativas não apresenta propriedades de adesão para pintura comparáveis às dos cromatos;
- 3 - A mistura de diversos tipos de procedimentos ambientalmente amigáveis tem demonstrado ser a alternativa mais viável para conseguir um desempenho de proteção contra a corrosão semelhante ao apresentado pelos cromatos.

Nos próximos itens será apresentada revisão de literatura sobre a utilização de revestimentos híbridos na proteção contra a corrosão de ligas de

alumínio, bem como, a sinergia da utilização de inibidores de corrosão com tais revestimentos.

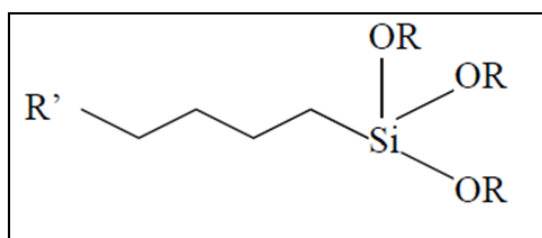
## 2.7 Obtenção dos revestimentos híbridos

### 2.7.1 Silanos

Os silanos são compostos químicos organofuncionais conhecidos por serem excelentes promotores de adesão entre materiais inorgânicos e orgânicos. Eles têm fórmula estrutural  $R'-Si-(OR)_3$ , onde R são três grupamentos orgânicos hidrolisáveis enquanto R' pode ser hidrolisável ou não, conforme esquema apresentado na figura 2.3.

Os organosilanos podem ser classificados em dois grupos: mono e bissilanos. Os monossilanos contêm apenas um átomo de silício por molécula, ligados a três ou quatro grupos hidrolisáveis OR, enquanto os bissilanos têm dois átomos de silício, cada um ligado a três grupos hidrolisáveis e ligados entre si por um grupamento orgânico, que pode ou não ser funcionalizado<sup>1</sup>. Por não serem objeto de estudo nesse trabalho os bissilanos não serão abordados na revisão de literatura a ser apresentada.

**Figura 2.3** - Estrutura típica de um monossilano.



Fonte: Aoki (2005) apud Capiotto (2006).

Na estrutura apresentada na figura 2.3, no caso de R' ser hidrolisável, ele corresponde a outro grupamento OR, caso contrário este é uma cadeia orgânica que permite incorporar propriedades orgânicas às moléculas (CABRAL et al., 2005). Dependendo da natureza do grupo orgânico não

<sup>1</sup> Material de estudos (apostila didática) fornecido pela prof<sup>a</sup>. Dra. Idalina V. Aoki.

hidrolisável ligado quimicamente ao átomo de silício, os silanos podem ser classificados como funcionais ou não funcionais (XUEMING et al., 2007).

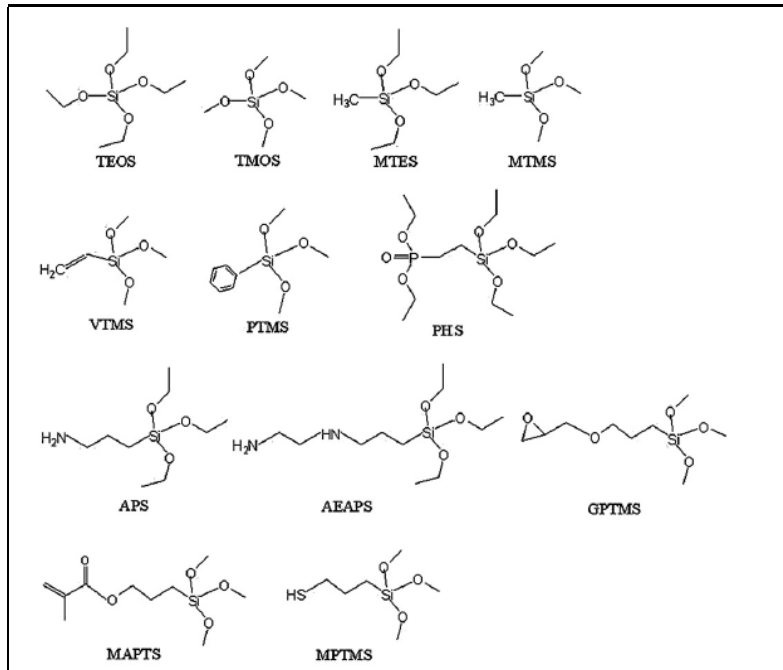
### 2.7.2 Revestimentos híbridos

Os revestimentos híbridos são preparados pela co-hidrólise e condensação, em meio alcoólico e/ou aquoso, de um alcóxido de silício modificado  $[R'Si(OR)_3]$  com um alcóxido não modificado  $[Si(OR)_4]$  (ZHELUDKEVICH et al., 2006), e são aplicados sobre as superfícies metálicas usando a tecnologia sol-gel. Os revestimentos obtidos são constituídos por uma rede inorgânica (óxido de Si) incrustada na matriz orgânica obtida a partir da hidrólise do alcóxido modificado. Estes revestimentos possuem a vantagem de serem processados em temperaturas mais baixas que os alcóxidos inorgânicos, visto que seu componente orgânico não suporta temperaturas elevadas (METROKE et al., 2002). Esta condição de processamento é essencial para a utilização na proteção contra a corrosão de ligas de alumínio de elevada resistência mecânica, pois estas não podem ser submetidas a processamentos que envolvam temperaturas elevadas devido aos tratamentos térmicos controlados a que são submetidas para atingir as propriedades mecânicas desejadas. Adicionalmente, a possibilidade de introduzir na molécula grupamentos orgânicos funcionais faz com que os mesmos possam funcionar como pontos de adesão para as camadas de revestimentos orgânicos: *primers* e *top coats* aplicados como partes dos sistemas de proteção.

Ao longo dos últimos anos os revestimentos híbridos obtidos pela tecnologia sol-gel passaram a ser estudados na área de corrosão e eletroquímica como uma alternativa ambientalmente correta para a substituição da cromatização, chamando a atenção de muitas indústrias (ZHU, VAN OOIJ, 2003). Tais revestimentos têm sido testados para vários metais tais como: ferro, aço, alumínio e magnésio (CABRAL et. al., 2005; GIDANDET, 2008; LAMAKA et al., 2007; MONTEMOR et al., 2000; MOUTARLIER; NEVEU; GIDANDET, 2008; TRABELSI et al., 2005; ZHELUDKEVICH et al., 2005), sendo que os mais investigados são as ligas de alumínio e os aços. A figura

2.4 apresenta a estrutura química dos mais diversos tipos de silanos utilizados para a produção dos revestimentos híbridos.

**Figura 2.4** - Estrutura química de diversos tipos de silanos, funcionais e não funcionais, utilizados para a obtenção dos revestimentos híbridos.

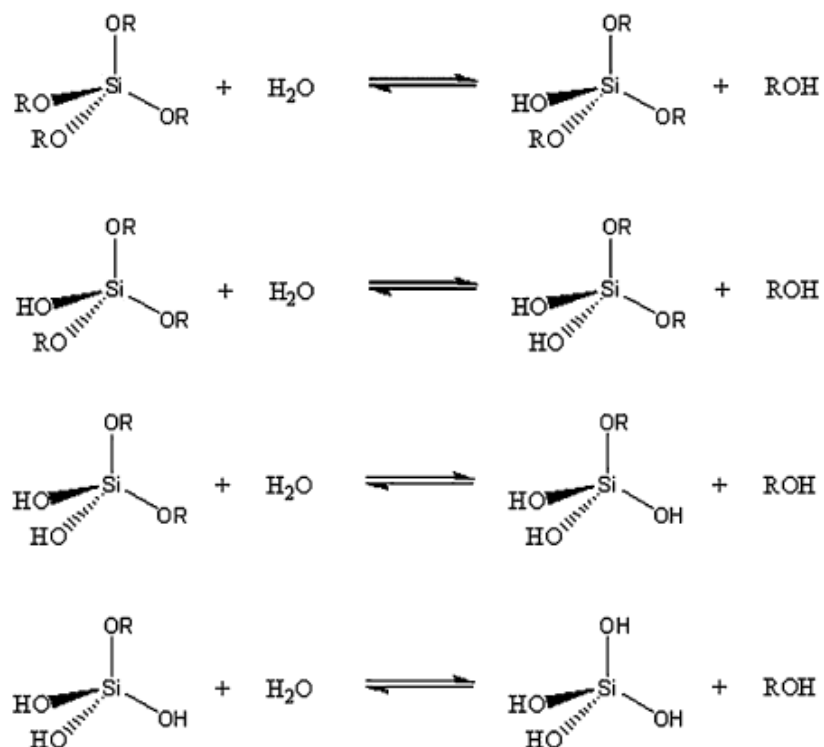


Fonte: Wang e Bierwagen (2009).

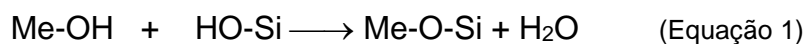
Na aplicação dos revestimentos híbridos a finalidade da etapa de hidrólise é gerar grupos silanóis (Si-OH) terminais – figura 2.5 – que permitam às moléculas de silano interagirem quimicamente com a superfície metálica por meio de pontes de hidrogênio. Devido à baixa solubilidade dos silanos em água esta etapa é geralmente realizada em uma solução de água e álcool. Posteriormente, em reação acelerada por um processo de cura em temperaturas elevadas (próximas ou superiores a 100°C), ocorre a condensação dos grupamentos OH com formação de ligações covalentes metalo-siloxano (Si-O-Me), equação (1), entre o silano e o metal, aumentando a intensidade das interações entre as moléculas e a superfície metálica. (XUEMING et al., 2007).



**Figura 2.5** - Representação esquemática da hidrólise de silanos não funcionais com formação de grupos silanóis terminais.



Fonte: Wang e Bierwagen (2009).

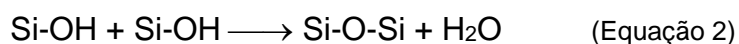


Durante a cura os grupos silanóis também condensam entre si formando as ligações siloxanos (Si-O-Si), conforme a figura 2.6 e a Equação 2, levando à reticulação do filme, com aumento de suas propriedades barreira (WANG; BIERWAGEN, 2009).

**Figura 2.6** - Esquema da condensação dos grupos silanóis formando ligações siloxanos.

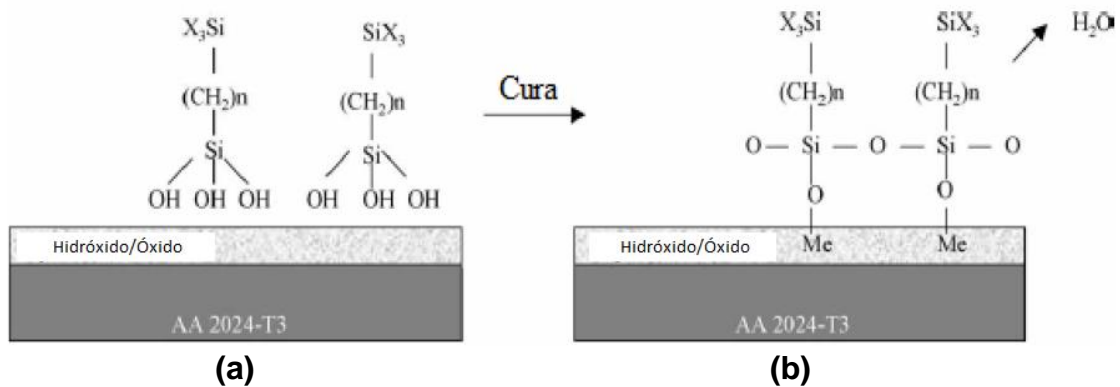


Fonte: Wang e Bierwagen (2009).



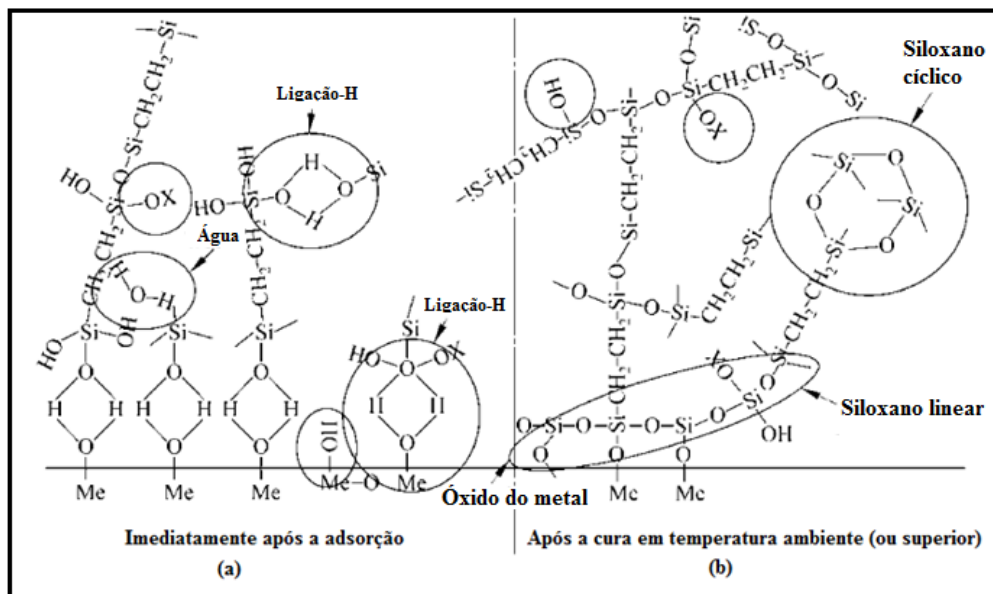
As figuras 2.7 e 2.8 apresentam esquemas simplificados das interações existentes entre os grupos silanóis dentro da estrutura do silano e com a superfície metálica antes (a) e depois (b) do processo de cura.

**Figura 2.7** - Esquema de deposição do silano em substrato de alumínio antes (a) e depois da cura (b).



Fonte: Cabral et al. (2005) apud Dalmoro (2009).

**Figura 2.8** - Mecanismo de ligação entre as moléculas de silano sobre o metal: (a) antes da condensação e (b) após a condensação.



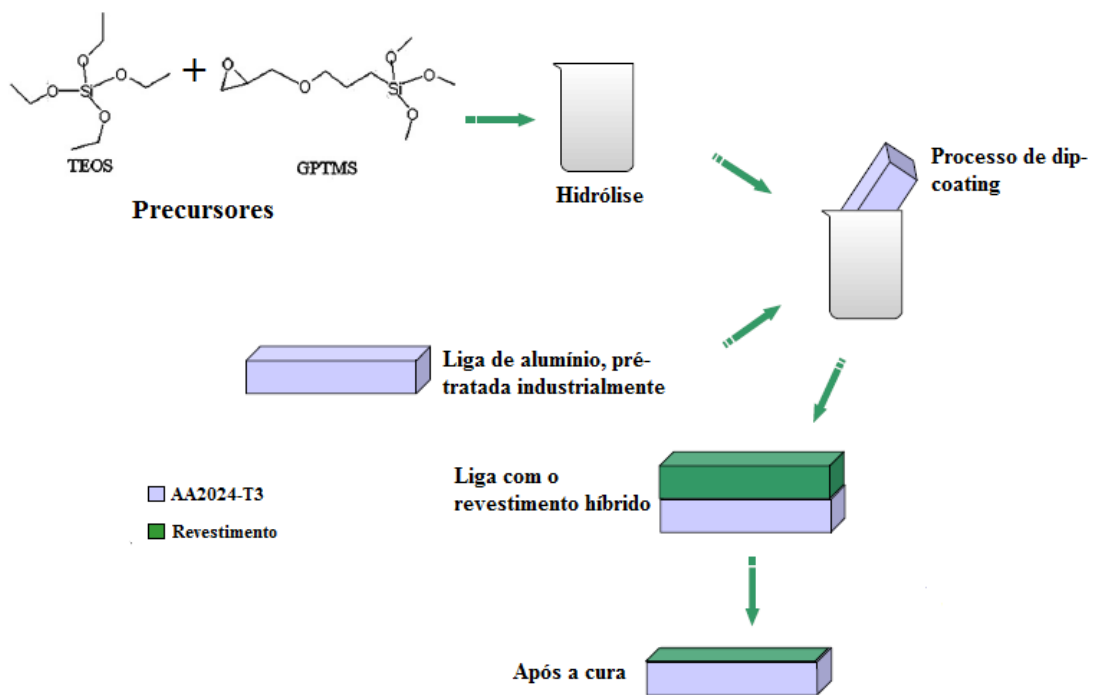
Fonte: Van Ooij, Palanivel e Zhu (2003).

Além de funcionarem como barreira física eficiente entre o metal e o meio externo, os revestimentos híbridos têm outras propriedades atraentes, tais como: custo eficiente, capacidade de revestimento em materiais de diversas

formas e facilidade de controlar a composição do sol-gel. Outras características desejáveis são: hidrofobicidade, autolimpeza, antirreflexo, fácil de limpar, antimicrobiana, entre outras.

A figura 2.9 mostra um esquema simplificado do processo de síntese dos revestimentos híbridos e posterior aplicação sobre o substrato.

**Figura 2.9** - Mecanismo de interação do revestimento orgânico a base de silanos com um corpo de prova de liga de alumínio.



Fonte: Adaptado de Franquet (2002).

### 2.7.3 Parâmetros que influenciam na formação e propriedades de proteção contra a corrosão dos revestimentos híbridos

O controle de alguns parâmetros experimentais é crucial para o bom desempenho de um revestimento híbrido. Nos próximos itens alguns destes fatores serão abordados de maneira breve.

#### 2.7.3.1 Tratamento superficial do metal para a interação com o silano

A natureza e a preparação da superfície são fatores relevantes a serem considerados na interação dos revestimentos híbridos com o substrato metálico

(VAN OOIJ et al., 2005). Os principais objetivos desta etapa são remover as contaminações superficiais, como óxidos, óleos ou graxas, e dotar a superfície metálica com grupamentos OH, de modo a permitir a interação entre estes e as moléculas de silano hidrolisadas através de pontes de hidrogênio. Dessa maneira, o preparo da superfície metálica consiste geralmente de uma sequência de etapas envolvendo a limpeza química com solventes, tratamentos mecânicos e/ou químicos.

Em trabalhos com a liga AA2024-T3 vários autores têm reportado que os pré-tratamentos baseiam-se na imersão do substrato em soluções alcalinas comerciais. Este procedimento proporciona o aumento da concentração de hidroxilas na superfície metálica (Me-OH), tornando-a mais ativa (ZHU, 2005), e deve ser aplicado após a etapa de desengraxe com solventes (álcool, acetona e outros), que pode ou não ser precedida de tratamento mecânico, e antes da aplicação do silano. De acordo com (VAN OOIJ; CHILD, 1998) as limpezas ácidas ou neutras não favorecem o aumento das hidroxilas quando comparadas à limpeza alcalina, o que dificulta a interação dos silanos hidrolisados com a superfície.

Em seus estudos (ÁLVAREZ et al., 2010) reportam que o pré-tratamento utilizado antes da aplicação do revestimento híbrido GPTMS/TPOZ (Tetrapropóxido de zircônio) para a liga AA2024-T3 tem grande influência em sua resistência à corrosão, e investigaram o efeito de diferentes pré-tratamentos: polimento, desengraxe ou ataque químico, sobre este parâmetro. Através de ensaios de EIS verificou-se melhores resultados para as amostras pré-tratadas com desengraxe ou ataque químico em relação à amostra polida, tendo sido obtido maior módulo de impedância, após 12 dias. Sendo que o desengraxe mostrou resultados mais satisfatórios, apresentando-se praticamente com os mesmos valores iniciais do módulo de impedância após os 12 dias.

Em seus estudos (DALMORO et al., 2012) pesquisaram a influência dos pré-tratamentos utilizados antes da deposição do revestimento obtido pela mistura de TEOS/fosfonato utilizando polimento mecânico, polimento mecânico seguido de imersão em ácido acético; imersão em ácido acético seguida por imersão em NaOH e polimento seguido de imersão em NaOH. Os resultados

demonstraram que para a liga AA2024-T3 o tratamento mais eficaz observado foi aquele utilizando polimento e imersão em ácido acético, por gerar maior uniformidade do filme e posterior proteção contra corrosão em meio salino.

Já (TEO et al., 2005) estudaram o efeito de diferentes tratamentos antes da aplicação de silano em alumínio. O objetivo dos estudos foi identificar as condições de pré-tratamento para ajudar a maximizar as ligações do Bis-trietoxisililetano (BTSE) com o alumínio puro e com a liga AA7075 anodizada. As técnicas usadas neste trabalho foram espectroscopia de massa por íons secundários (SIMS), para identificar as ligações Al-O-Si, XPS e SEM, para analisar, respectivamente, o estado químico das espécies no filme e as condições topográficas das superfícies. Para a produção das amostras os autores usaram variações de um processo industrial para fornecer superfícies diferentes antes de aplicar o BTSE. O estudo mostrou que um tratamento mínimo de 15 minutos na solução industrial, aplicado no óxido nativo da amostra de alumínio de alta pureza, é eficaz para fornecer uma camada de óxido compacta antes da aplicação do revestimento híbrido. Já a amostra da liga AA7075 anodizada só requer 5 minutos de tratamento com o produto para poder otimizar a adsorção do BTSE. Os autores mostraram que a ligação interfacial na liga AA7075 foi melhorada e aumentada por um tratamento com plasma de hidrogênio aplicado antes do revestimento com o silano.

Em outro estudo (FRIGNANI et al., 2006) verificaram a influência do pré-tratamento da liga AA7075 em relação à interação do metal com o revestimento baseado em n-octadecil-trimetoxisilano, ao realizar o pré-tratamento alcalino (por 30 s em 0,1M de NaOH) verificou-se uma diminuição das reações anódicas na superfície da liga. Os autores constataram que a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis e a superfície metálica não pode ocorrer quando há carência de uma superfície ricas em grupamentos OH<sup>-</sup>.

Trabalhos prévios realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da EPUSP (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) têm demonstrado bons resultados com a realização do tratamento superficial utilizando produtos industriais acabados empregados por empresas especializadas em tratamento de superfícies. A sequência do tratamento consiste em uma etapa de desengraxe alcalino, limpeza da superfície e

desoxidação de ligas de alumínio, sendo o processo especialmente efetivo para a liga AA2024-T3. Estudos preliminares demonstraram que ao utilizar esse pré-tratamento há uma melhor resposta no que se refere à aderência e uniformidade do revestimento híbrido, quando comparado a tratamentos isolados, como apenas o desengraxe alcalino ou polimento mecânico. Ao utilizar o tratamento industrial completo foram verificadas maior aderência e afinidade do revestimento híbrido em relação aos demais tratamentos.

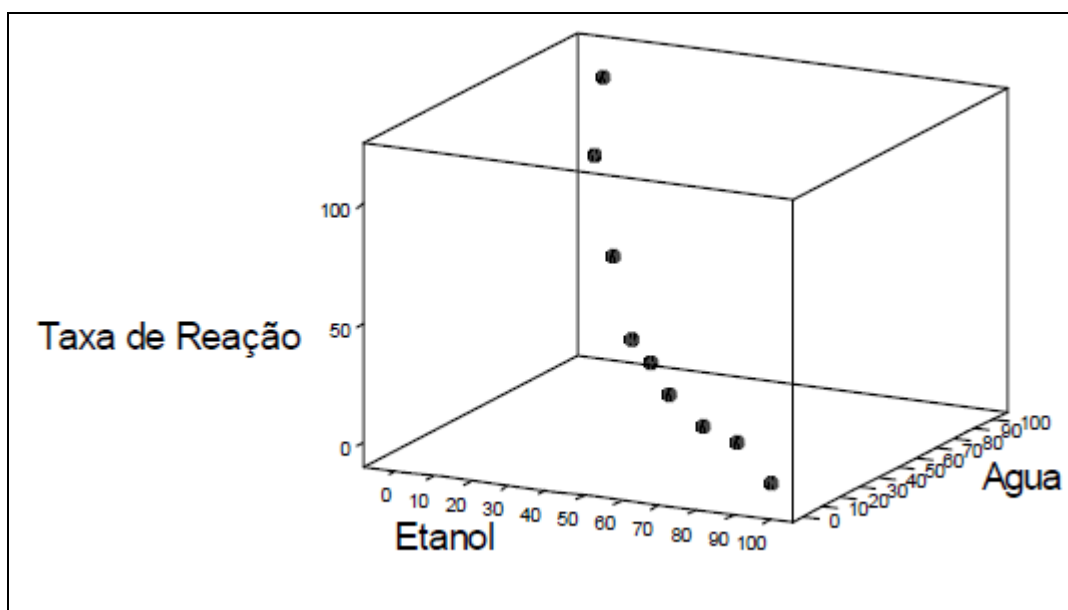
### **2.7.3.2 Hidrólise e condensação do silano**

A hidrólise e condensação do silano são etapas fundamentais para um bom desempenho do revestimento híbrido. De acordo com a literatura, e conforme já discutido anteriormente nesta revisão, a boa adesão das moléculas de silano ao substrato metálico depende da formação de grupos silanóis que irão se ligar, por meio de pontes de hidrogênio, a uma superfície metálica com excesso de hidroxilas. Todavia, as moléculas de silano (orgânicas) são hidrofóbicas, e, conseqüentemente, pouco solúveis em água. Isto causa um problema paradoxal, haja visto que, é necessária a presença da água para provocar a hidrólise das moléculas e formar os grupos silanóis, essenciais à adsorção sobre a superfície e posterior condensação e reticulação, e por outro lado, é preciso que as moléculas de silano sejam solúveis na solução escolhida. Embora alguns trabalhos já reportem o uso de soluções de hidrólise de silanos contendo apenas água (SCHAFTINGHEN et al., 2004; ZHU; VAN OOIJ, 2004), na maioria das pesquisas este processo é realizado em solução contendo álcool e água. A fim de aumentar o tempo de vida útil destas soluções, e também melhorar a solubilidade dos silanos, um elevado teor de álcool tem sido empregado, variando geralmente entre 90 e 95% (v/v) em relação a água (CABRAL et al., 2005; FERREIRA et al., 2004; FRANQUET et al., 2003b; MONTEMOR et al., 2006; SCHAFTINGHEN et al., 2004; TEO et al., 2004; TRABELSI et al., 2006a; ZHU; VAN OOIJ, 2003), sendo etanol e o metanol os mais utilizados. Entretanto o uso de um elevado teor de álcool na solução de hidrólise constitui-se em um obstáculo para a aplicação desta tecnologia em escala industrial devido à sua alta inflamabilidade. Além do mais,

de acordo com a literatura, o metanol é conhecido pela sua toxicidade (METHANEX, 2014). De acordo com (ZHU; VAN OOIJ, 2004), esta dificuldade ocorre porque tanto a legislação como os consumidores finais estão exigindo uma redução nas emissões de compostos voláteis orgânicos (VOCs – *Volatile Organic Compounds*), tanto em nome de perigos de inflamabilidade como em razão da segurança humana. Portanto, existe a necessidade de desenvolver soluções de hidrólise mais confiáveis para que esta tecnologia se torne mais aceitável.

A figura 2.10 demonstra a variação da taxa de hidrólise do  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxissilano em função da quantidade de água e etanol na solução.

**Figura 2.10** - Variação da taxa de hidrólise  $\gamma$ -Glicidoxipropiltrimetoxissilano em função da quantidade de água e etanol na solução.



Fonte: Adaptado de Cunliffe (2001) *apud* Capiotto (2006).

No Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da EPUSP têm sido empregadas soluções de hidrólise com teor de etanol mais baixo (CAPIOTTO, 2006; OLIVEIRA, 2006; SUEGAMA et al., 2007). Esta composição diminui os riscos de inflamabilidade, a emissão de VOCs para a atmosfera e também o tempo para que os grupos alcóxis hidrolisáveis se transformem em grupos silanóis, quando comparados aos tempos utilizados em outros estudos (CABRAL et al., 2005; FERREIRA et al.,

2004; FRANQUET et al., 2003b; MONTEMOR et al., 2006; TEO et al., 2004; TRABELSI et al., 2006; ZHU; VAN OOIJ, 2003). Porém, o aumento no teor de água apresenta como desvantagem a diminuição do tempo de vida útil da solução de hidrólise, uma vez que, com o envelhecimento, os grupos silanóis podem condensar entre si no interior da solução, formando oligômeros que prejudicam a qualidade da camada obtida por originar regiões com baixo grau de organização e, portanto, mais suscetíveis à penetração por espécies agressivas.

### **2.7.3.3 Concentração de silanos e tempo de imersão na solução de hidrólise**

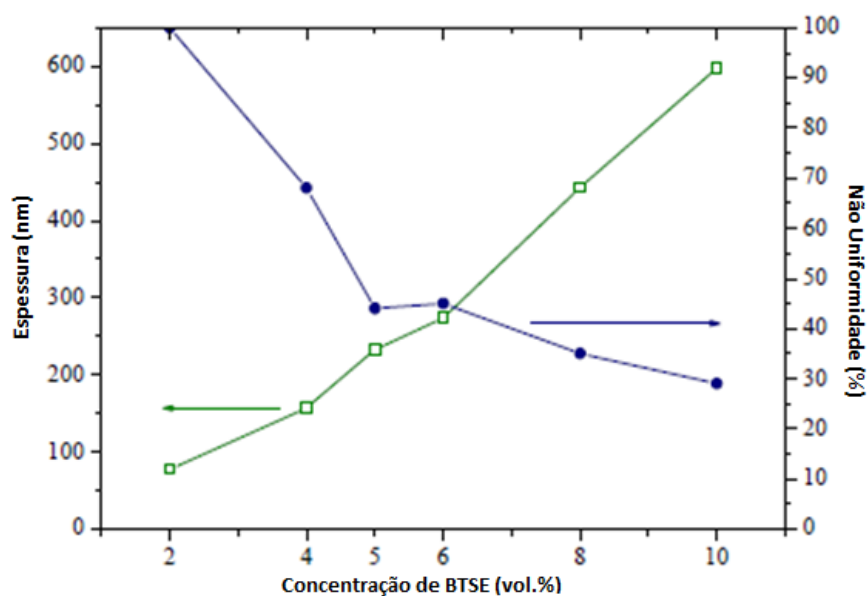
Outro parâmetro fundamental para as propriedades dos revestimentos híbridos é a concentração do silano na solução de hidrólise. De acordo com o que se encontra documentado na literatura, uma concentração de silano mais elevada fornece uma cobertura mais uniforme, um filme mais espesso e, conseqüentemente, melhor proteção contra corrosão.

Vários autores estudaram a influência da concentração de silanos e do tempo de imersão na solução de hidrólise, onde constataram que um aumento do tempo de imersão não provoca aumento na espessura do filme. Em seus estudos (VAN OOIJ; CHILD, 1998) verificaram que nenhuma modificação na espessura do filme de silano ocorre para tempos de imersão entre 5 segundos e 30 minutos. De acordo com o reportado pelos autores, isto acontece porque a formação das primeiras monocamadas do filme (incluindo o estabelecimento das pontes de hidrogênio com a superfície metálica) ocorre durante os primeiros instantes de contato do metal com a solução. Desta forma, o número máximo de ligações com o substrato é rapidamente atingido e a espessura da camada não pode ser aumentada, mesmo se o substrato permanecer imerso por longos períodos. Desta maneira, como observado por (FRANQUET et al., 2003) o fator mais importante para a formação de uma camada espessa de silano é a reologia da solução. Assim, soluções mais concentradas favorecem a formação de camadas de silano mais espessas.



Em outro estudo (FRANQUET, 2002) também estudou a correlação entre a não uniformidade e espessura em função da concentração do silano (BTSE). De acordo com a figura 2.11, verifica-se que uma maior concentração de silano fornece um filme mais espesso e mais uniforme. Essa informação corrobora com os estudos realizados anteriormente por diversos autores.

**Figura 2.11** - Variação da espessura e não uniformidade do filme em função da concentração de BTSE.



Fonte: Franquet (2002).

Entretanto, o tempo de imersão da amostra na solução de hidrólise pode se tornar um parâmetro importante na obtenção de camadas de silanos mais espessas e reprodutíveis quando a superfície é muito porosa e heterogênea, como nos resultados publicados por (CAPELOSSI; AOKI, 2013) para o aço “galvanneal” com tratamento de bis-[3-tritóxissililpropil]-tetrasulfido (BTESPT). Usando técnicas de caracterização como FTIR-RA (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier), XPS (Espectroscopia por emissão de raios-X), ToF-SIMS (Espectroscopia de massa de tempo de voo de íons secundários), microscopia de força atômica (AFM), elipsometria e SEM/EDX (ZHANG et al., 1997) estudaram o efeito da concentração de silanos na solução de hidrólise sobre a espessura da camada formada. Os resultados das medidas elipsométricas mostraram uma relação quase linear entre esta

variável e as espessuras das camadas de bis-[trimetóxisililpropil]amina (BTSPA) e de BTESPT sobre o aço inoxidável, e uma independência com o tempo de imersão. Entretanto, a escolha do método de secagem teve um efeito primordial. O autor demonstrou que as camadas secas com elevada pressão de ar são muito mais finas quando comparadas com as secas com nitrogênio a baixa pressão e ainda mais finas que as secas em condições ambientais (secagem ao ar). Este trabalho demonstra de forma muito clara a dependência entre proteção contra a corrosão conferida pelas camadas de silano e as condições de preparação das mesmas.

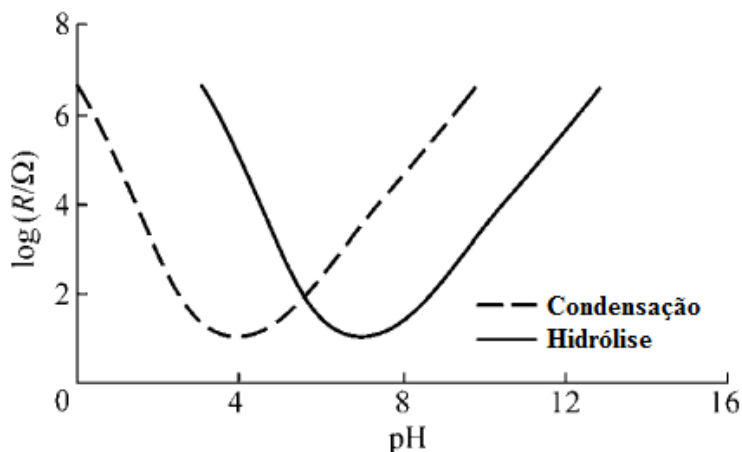
Em seu trabalho (PEN et al., 2002) fizeram estudos com a finalidade de caracterizar a estrutura e a proteção contra a corrosão de camadas de BTSE sobre o alumínio usando EIS e SE. Neste trabalho, a influência dos parâmetros (concentração de BTSE, e do tempo de cura a 200°C) foi investigada na espessura, na uniformidade, na estrutura e na adesão da camada ao substrato. Os estudos foram realizados em NaCl 0,5M e a temperatura ambiente. Os resultados encontrados mostraram que o aumento da concentração de BTSE aumenta a espessura da camada depositada e melhora o desempenho anticorrosivo do revestimento. Além disso, a etapa de cura é necessária para originar uma camada mais densa de silano aumentando o grau de reticulação, que é favorável para uma boa proteção contra a corrosão do substrato metálico. Resultados semelhantes foram encontrados por (OLIVEIRA, 2006) usando EIS em solução de NaCl 3,5% p/p, mas com o aço carbono.

#### **2.7.3.4 pH da solução de hidrólise**

Durante a hidrólise dos silanos reações de condensação entre os grupos silanóis também ocorrem simultaneamente na solução de hidrólise. A figura 2.12 mostra esquematicamente a variação das taxas de hidrólise e de condensação de um silano típico em função do pH da solução de hidrólise. Verifica-se que, para os dois processos (hidrólise e condensação), a partir de um ponto de mínimo, ocorre um rápido aumento de ambas as taxas, demonstrando que um rígido controle do pH da solução deve ser efetuado. Genericamente, verifica-se que a velocidade de hidrólise é superior à de

condensação quando o pH da solução de hidrólise é baixo e quando a água se encontra em excesso, enquanto a velocidade de condensação é superior à de hidrólise quando o pH da solução é elevado e pouca água está disponível (EATON et al., 2001). Entretanto, (SCOTT et al., 2010), investigando por ressonância magnética nuclear (NMR) a hidrólise do 3-mercaptopropil trimetóxisilano (MPTS) em função do pH da solução, verificaram que, dentro do limite de detecção do equipamento empregado, a taxa de hidrólise foi equivalente para os valores de pH entre 4 e 10, enquanto um tempo muito maior foi necessário quando o pH da solução era aproximadamente igual a 7.

**Figura 2.12** - Velocidades de hidrólise e de condensação de um silano típico em função do pH da solução de hidrólise.



Fonte: Plueddemann et al. (2005).

Sabe-se que as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente na solução de silano, porém a velocidade de hidrólise de grande parte dos silanos em soluções aquosas levemente ácidas é bem mais rápida do que a velocidade de condensação (SUEGAMA et al., 2008). Dessa forma, o pH da mistura deve ser ajustado para um determinado valor em que se tem a máxima velocidade de hidrólise e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanóis).

Para o ajuste do valor do pH em faixa ácida, recomenda-se a adição de ácido acético, já que outros ácidos podem provocar a corrosão do substrato metálico e também uma possível delaminação da camada polimérica. Além

disso, o ácido acético evapora rapidamente da superfície, evitando que o mesmo fique impregnado na camada de silano (PANOSSIAN, 2010).

### **2.7.3.5 Tempo e temperatura de cura**

Ao ser retirado da solução de hidrólise, com o passar do tempo, os grupos silanóis restantes no filme condensam entre si e formam uma rede densa de Si-O-Si. Simultaneamente, as pontes de hidrogênio na interface com o substrato metálico também condensam e se transformam em ligações covalentes metalo-siloxanos. Estes dois processos ocorrem mesmo quando o metal tratado é exposto ao ar, porém de uma maneira lenta e incompleta. Em contrapartida, estudos têm demonstrado que a aceleração desse processo, através de um aquecimento controlado há um tempo e temperatura determinados, tem mostrado resultados satisfatórios no que concerne a melhorias da estrutura e espessura do filme sobre a superfície do metal (FRANQUET, 2002).

Estudos realizados verificaram, de maneira geral, que as temperaturas mais elevadas aumentam consideravelmente o desempenho dos revestimentos híbridos (ROSETO-NAVARO et al., 2008), fato que pode ser relacionado à evaporação do solvente e à reticulação (*cross-linking*) melhorando as propriedades de barreira (PLUEDDMENANN et. al, 1991).

Através de análises de EIS em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3% (em peso) e FTIR (DEFLORIAN; ROSSI; FEDRIZZI, 2006) demonstraram que para obter filmes mais protetores de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano sobre AA5056 e cobre foi necessário usar uma alta temperatura de cura de 200°C.

De acordo com (FRANQUET et al., 2003, 2003c) o processo de cura contribui para a boa formação e desempenho da camada de silano, além de diminuir a espessura do filme. Os autores destacam que a cura da camada de silano melhora as propriedades barreira devido à densa reticulação, dando origem à formação de uma camada menos porosa, acarretando em uma melhoria da proteção contra a corrosão. Nas condições utilizadas pelos autores as propriedades barreira são melhoradas após 30 minutos de cura a 200°C. Esta observação foi correlacionada por medidas de EIS, de SE e de

espectroscopia de elipsometria no infravermelho (IRSE). O valor da impedância aumenta significativamente durante os primeiros 30 minutos de cura, permanecendo constante para tempos maiores.

Em seu trabalho (FRANQUET et al., 2003a) estudaram o efeito tempo de cura sobre a estrutura química de filmes de silano através de SE e IRSE. Os resultados obtidos mostraram que o aumento do tempo de cura diminui a intensidade das bandas características dos grupos silanol (Si-OH) e, ao mesmo tempo, aumenta a intensidade das bandas referentes aos grupos Si-O-Si, indicando uma melhor reticulação do filme.

Como contraponto, (FRANQUET, 2002) também observou a influência do tempo de cura em filmes de BTSE, através de regressões múltiplas dos resultados obtidos através de SE. Conforme a tabela 2.6, foi demonstrado que a espessura e composição na interfase permanecem praticamente inalteradas em função do tempo de cura. Isto significa que a interfase entre o substrato e o revestimento não sofre alterações significativas para maiores tempos de cura.

**Tabela 2.6** - Espessura de um filme de BTSE em função do tempo de cura.

Tempo de Cura (200°C, 1 atm)	Camada Superior		Interfase	
	Espessura (nm)	Não-uniformidade (%)	Espessura (nm)	Concentração de Al (%)
Filme fresco	186.4 ± 6.2	27.0 ± 2.0	20.1 ± 2.6	31.2 ± 4.1
1 min	151.8 ± 2.1	25.3 ± 1.5	19.6 ± 0.8	28.8 ± 3.5
5 min	143.7 ± 1.8	23.8 ± 2.5	18.1 ± 1.3	28.6 ± 6.5
30 min	136.5 ± 1.8	24.8 ± 2.7	15.8 ± 1.4	28.3 ± 7.8
1 h	140.0 ± 2.2	30.3 ± 3.1	13.2 ± 1.4	27.1 ± 9.9
3 h	141.1 ± 1.7	28.1 ± 2.7	15.2 ± 1.2	25.1 ± 5.5

Fonte: Franquet (2002).

Com isso pode-se observar que o tempo e temperatura de cura para a reticulação completa do filme de silano podem variar para as diferentes moléculas. Por exemplo, (SCHAFTIGHEN et al., 2004) usaram um método de secagem onde painéis de aço tratados com silanos foram secados por rotação em espiral. De acordo com os autores, utilizando este método de secagem um filme de silano muito homogêneo e reproduzível podia ser obtido. A comparação dos resultados de IRSE para diferentes tempos e temperaturas de cura indicaram que os filmes de bis-amino silano e ( $\gamma$ -aminopropiltrimetóxi

silano)  $\gamma$ -APS são curados completamente após 20 minutos em 100°C, e que o filme de BTSE é curado completamente após 40 minutos em 200°C, o que foi confirmado pelos resultados dos ensaios de impedância em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,39M.

## 2.8 Proteção das ligas de alumínio por revestimentos híbridos

Vários estudos vêm sendo realizados para verificação da proteção contra corrosão das ligas de alumínio, principalmente, aquelas utilizadas na indústria aeroespacial.

Van Ooij foi um dos pioneiros nos estudos dos tratamentos à base de silano sobre a liga AA2024-T3. Com o objetivo de obter filmes mais protetores, investigações foram realizadas onde foram variadas as condições de preparo da solução de silano (VAN OOIJ et al., 2006), utilizadas misturas de diferentes tipos de silanos e empregados silanos contendo diferentes grupos funcionais em sua estrutura. Os resultados obtidos comprovaram que os silanos inibem eficientemente a corrosão da liga AA2024-T3.

Como se verá adiante, grandes projetos de pesquisa dessa vertente vêm sendo patrocinados pelo governo e indústrias fabricantes de aeronaves em diversas partes do mundo, tanto para uso comercial como para uso militar. O exemplo disso é o laboratório de pesquisa da força aérea americana que vem estudando várias opções de revestimentos híbridos, baseados em silanos, para proteção contra a corrosão da liga AA2024-T3, os resultados tem sido promissores.

Em seus estudos (VOEVODIN et al., 2001) verificaram a influência da substituição do precursor tetrametil ortosilicato (TMOS) pelo TEOS, juntamente com o GPTMS, utilizando proporção 3:1, para proteção contra corrosão da liga AA2024-T3. Uma das motivações para este procedimento é pelo fato do metanol ser liberado durante a etapa de hidrólise quando se utiliza o TMOS. Os resultados eletroquímicos através de curvas potenciodinâmicas mostraram melhor resultado para o MSNAP (*Modified Self-assembled Nanophase Particles*) que utilizou como precursor o TEOS ao invés do SNAP (*Self-assembled Nanophase Particles*) utilizando TMOS. Esta também apresentou

melhor desempenho que o sistema tratado com *Alodine 1200*. Este trabalho verificou o desempenho dos revestimentos híbridos utilizando como meio corrosivo a solução de Harrison (3,5g/L de sulfato de amônio e 0,5g/L de cloreto de sódio), a qual, segundo a literatura (BALBYSHEV et al., 2007), tem composição muito próxima ao ambiente atmosférico no qual as aeronaves são submetidas quando em operação. Os resultados de EIS mostraram baixa queda do módulo de impedância após oito semanas de acompanhamento, demonstrando eficácia do revestimento híbrido.

Resultados obtidos por (VAN OOIJ; ZHU, 2001) mostraram o comportamento de corrosão da liga AA2024-T3 protegida com o bis-(3-[trietoxisilil]-propil)-tetrassulfeto (BTESPTS) em um eletrólito não agressivo (0,5M de  $K_2SO_4$ ). O benefício principal das medidas de EIS neste tipo de eletrólito é a informação sobre a estrutura da camada, que pode ser extraída sem interferência da corrosão do substrato. Usando EIS os autores detectaram, após 4 horas de imersão, uma constante de tempo adicional em frequências intermediárias à qual foi relacionada a uma nova fase formada entre o óxido de alumínio e o filme de silano reticulado (Al-O-Si), garantindo uma melhor proteção contra a corrosão. Os autores observaram que a constante de tempo adicional aumenta o valor da impedância mesmo após 24 horas da imersão na solução eletrolítica.

Em seu trabalho (ZHU; VAN OOIJ, 2004) usaram um pré-tratamento, para a liga de AA2024-T3, a base de silanos aquossolúveis. Diversos ensaios, tais como: ASTM B117 (Salt spray fog) e curvas de polarização potenciodinâmica, foram empregados para avaliar o desempenho contra a corrosão da mistura dos silanos VTAS (Viniltriacetóxi silano) e bis-amino e também dos silanos individuais. Os resultados dos ensaios demonstraram consistentemente que o desempenho anticorrosivo da misturas de silanos era comparável com os dos cromatos. Além do mais, um estudo de caracterização das misturas foi realizado por FTIR e SE para avaliar a estabilidade da solução e às medidas de espessura da camada. A partir dos resultados obtidos os autores concluíram que a camada formada pela mistura dos silanos bis-amino/VTAS, apresenta uma boa adesão na liga AA2024-T3 pela formação de ligações Al-O-Si.

Estudos realizados, empregando técnicas de caracterização microestrutural (SEM/EDX) e eletroquímicas (EIS e polarização potenciodinâmica) em solução de NaCl 0,6M, com camadas de BTESPT e a mistura de BTESPT/BTSPA demonstraram a formação de uma camada interfacial na superfície da liga, a qual restringe eficientemente o crescimento dos pites que aparecem sob as mesmas, retardando o transporte dos íons agressivos e também bloqueando eficazmente um número de sítios catódico disponíveis para reações catódicas. Os resultados de EIS obtidos após 32 dias da imersão, apresentam valores de impedância acima de  $10^5$  Ohm.cm<sup>2</sup> para as amostras com camada de silano BTESPT e a mistura de BTESPT/BTSPA em comparação com as amostras sem camadas (ZHU; VAN OOIJ 2004).

Em seus estudos (LIU et al., 2004) sintetizaram revestimentos híbridos a partir dos precursores TEOS, VMS (Viniltrimetoxisilano), MPMS ([3-(metacrilóxi)propil] trimetóxisilano) e GPMS [3-(glicidóxi)propil] trimetóxisilano]. A proteção contra a corrosão foi avaliada através de curvas de polarização potenciodinâmica, névoa salina (*Salt spray*) e SEM. Os resultados mostraram que os revestimentos são eficazes e capazes de inibir a corrosão do substrato. As correntes de corrosão do revestimento contendo VMS e MPMS foram 300 vezes menores do que para a amostra sem revestimento. Constatou-se também que a corrente diminui quando o teor de TEOS fica entre 15 – 20%, e que os revestimentos contendo VMS apresentam maior proteção nos testes de salt-spray. A capacidade de proteção contra a corrosão do revestimento diminui de acordo com o precursor utilizado, seguindo a ordem: VMS > MPMS > GPMS. Os efeitos do conteúdo de TEOS nas propriedades de resistência à corrosão para os três tipos de revestimentos (VMS, MPMS e GPMS) mostraram tendências muito semelhantes, com as melhores propriedades anticorrosão tendo sido obtidas para um teor otimizado de TEOS em torno de 20%. Através de análises de micrografias, foram confirmados os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos.

Em seus estudos (ZHELUDKEVICH et al., 2006) mostraram que revestimentos híbridos sol-gel aplicados sobre a liga AA2024-T3 podem proporcionar excelente proteção contra a corrosão, sendo esta fortemente dependente das condições de preparação da solução. O híbrido foi obtido a



partir dos precursores TEOS, GPTMS e TPOZ, com proporções variadas da relação entre Zr/Si. Foi verificado que o aumento do tempo de hidrólise e temperatura resultaram em maior conteúdo de nanopartículas de  $ZrO_2$  formadas durante a síntese, as quais aumentaram a proteção contra a corrosão e tiveram importante papel no bloqueio dos poros. Observou-se também que o procedimento de limpeza do substrato afeta tanto a distribuição de potencial Volta como o comportamento de corrosão. Assim, a limpeza alcalina seguida por desoxidação ácida aumenta o potencial Volta e melhora a resistência à corrosão da liga revestida. Os resultados de EIS foram acompanhados após 1h e 24h de imersão, em solução contendo 3% de NaCl. Verificou-se que as amostras com maiores teores de  $ZrO_2$  em sua composição apresentavam impedância duas ordens de grandeza maiores que aqueles exibidos pela liga não protegida com o revestimento, e diagramas com apenas duas constantes de tempo. A constante de tempo em altas frequências (AF) foi atribuída às propriedades do revestimento, e a em baixas frequências (BF) à presença de uma camada intermediária formada por Al-O-Si e/ou Al-Zr-O. Para estas amostras, verificou-se a existência de um platô entre as duas constantes de tempo, referente à resposta resistiva dos poros do revestimento. Revestimentos com menores teores de Zr apresentaram impedância apenas uma ordem de grandeza maior que para a amostra não protegida com o revestimento, e diagramas caracterizados por três constantes de tempo, sendo àquela em frequências mais baixas atribuída a capacitância da dupla camada elétrica, indicando a presença da corrosão no substrato. Estes revestimentos também apresentaram resistência dos poros uma ordem de grandeza menor do que àqueles com maior teor de  $ZrO_2$ , indicando menor poder protetor.

Em seu trabalho (JOSHUA et al., 2001) estudaram diversos sistemas sol-gel à base de água. Os grupos funcionais variaram entre amino, epóxi, vinil, alil e outros grupamentos que podem ser incorporados na rede para interagir com resinas de polímeros orgânicos. O teor de sólidos dos sistemas também variou entre 2,5 e 45%. Os resultados obtidos mostraram que o aumento no teor de sólidos no revestimento melhora a resistência mecânica, aderência e resistência à corrosão. A interação do sistema sol-gel com as resinas epóxi também foi investigada. Os revestimentos contendo grupos amino

apresentaram uma forte interação com a resina epóxi a temperaturas elevadas. Outros sistemas de sol-gel, tais como epóxi ou vinil curado à temperatura ambiente, também foram avaliados a fim de obter revestimentos com maior resistência à água. Esses revestimentos mostraram uma maior resistência mecânica, como dureza e resistência à abrasão. Quando curado a temperaturas elevadas, a maior parte dos revestimentos híbridos estudados passaram no teste de adesão a úmido na ausência da resina. No entanto, a maioria dos revestimentos híbridos são sensíveis à água quando curados à temperatura ambiente. A necessidade de se desenvolver tecnologias de revestimento híbrido para melhorar as propriedades e para resolver o problema de cura a temperatura ambiente continua a ser um desafio importante para futuras pesquisas.

## **2.9 Utilização de revestimentos híbridos modificados na proteção contra corrosão de ligas de alumínio**

Com o objetivo de aumentar a proteção contra corrosão conferida pelos híbridos e torná-los mais competitivos em relação aos cromatos, os filmes têm sido modificados pela adição de componentes que, em princípio, tenham a possibilidade de melhorar suas características protetoras. As três principais vertentes desta nova tendência são:

1. Introdução de nanopartículas que possam melhorar propriedades mecânicas e propriedades barreiras;
2. Adição de inibidores de corrosão que possam ser liberados progressivamente quando o metal revestido estiver em serviço, regenerando a camada em seus pontos defeituosos;
3. Adição de substâncias que possam aumentar o grau de reticulação.

Entre os resultados mais promissores obtidos até o presente estão aqueles em que os revestimentos híbridos foram modificados com

nanopartículas (MONTEMOR et al., 2006; PALANIVEL et al., 2003), ou então com inibidores de corrosão (PALANIVEL et al., 2005) e sais de terras raras (ARAMAKI, 2003; CABRAL et al., 2006; FERREIRA et al., 2004), mais especificamente sais de cério(III) (PALANIVEL, 2005; SUEGAMA et al., 2007; TRABELSI et al., 2005; TRABELSI et al., 2006) dando origem ao que se denomina de camadas modificadas ou estruturadas.

Além da eficiência na proteção contra a corrosão, outra propriedade que as camadas protetoras devem apresentar é resistência mecânica. Em uso, os filmes aplicados sobre metais devem ser capazes de resistir a danos mecânicos causados por impacto, risco e desgaste. Uma das formas que os pesquisadores têm investigado para melhorar essas propriedades tem sido através da incorporação de nanopartículas aos filmes. Este tipo de incorporação já tem sido utilizado em sistemas de pinturas onde as propriedades mecânicas são incrementadas pela adição de partículas como cargas, pigmentos e extensores (MURAKAMI et al., 2003). No caso dos revestimentos híbridos, tem sido verificado também que a introdução destas partículas na estrutura do filme melhora sua resistência à corrosão (; MONTEMOR et al., 2006a; PALANIVEL et al., 2003). Um estudo preliminar neste sentido foi realizado por (PALANIVEL et al., 2003) com a liga AA5005 tratada com silanos (Bis-amino silano e Viniltrialcoxissilano) contendo uma pequena quantidade de nanopartículas de alumina. Os resultados obtidos, durante 336 horas de ensaio na câmara de névoa salina mostraram uma boa proteção contra a corrosão oferecida pelo filme nanoestruturado.

Em outro trabalho (ALVAREZ et al., 2010) estudaram a influência da adição de hidrotalcita (HTC) com proporção de Mg/Al = 2,5 em diferentes concentrações sobre as propriedades anticorrosivas do revestimento híbrido formado pelos precursores GPTMS e TPOZ. A liga utilizada foi AA2024-T3. Testes com SEM e perfilometria mecânica evidenciaram heterogeneidade nos tamanhos dos agregados em todos os revestimentos, e mostraram que as dimensões dos aglomerados de HTC variavam entre nanômetros e micrômetros. Ensaio de câmara de névoa salina e EIS foram utilizados para avaliar as propriedades anticorrosivas do revestimento híbrido dopado. Constatou-se que o desempenho destes quando expostos a tempos mais

longos em meios salinos é diretamente influenciado pela percentagem de HTC. Assim, através dos resultados de EIS, verificou-se que após início da imersão em solução de NaCl 0,1M não houve diferença significativa do módulo de impedância para as diferentes concentrações de HTC. Isto ocorre porque a adsorção de cloretos não acontece de forma imediata. Para esta condição foi verificada a presença de duas constantes de tempo para todas as concentrações estudadas, com uma pequena diferença na resposta da curva para a maior concentração de HTC. Entretanto, após 45h e 210h de imersão, verificou-se claramente mudanças no comportamento dos sistemas estudados, que passaram a exibir três constantes de tempo, sendo que a constante em AF foi relacionada à presença do revestimento sol-gel, e as constantes de MF e BF foram associadas aos processos de corrosão do alumínio e as reações redox sobre os intermetálicos, principalmente Cu e Fe. Constatou-se um maior módulo de impedância na presença da maior concentração de HTC, tanto após 45h e 210h, apresentado resultados em mais de uma ordem de grandeza superiores, indicando claramente a influência da concentração de HTC sobre a resistência à corrosão do sistema estudado.

Em seus estudos (CICEK et. al., 2013) utilizaram diversos inibidores de corrosão como: borato de cromo, cromo oxi-hidróxido e octanoato de cromo incorporados no revestimento TEOS e PDMS (Polidimetilsiloxano) obtido através de sol-gel, e que foram utilizados para a proteção contra a corrosão da liga AA2024-T3 em soluções aquosas na presença de cloreto. Os resultados obtidos através de técnicas eletroquímicas, como polarização potenciodinâmica e EIS, demonstraram aumento na proteção a corrosão da liga metálica, bem como maior estabilização do filme de óxido formado naturalmente sobre o substrato pela incorporação dos inibidores. Também verificaram que em concentrações específicas outros tipos de inibidores de corrosão, como acetato de cromo e hidróxido de cromo, também revelaram resultados positivos quando incorporados ao revestimento híbrido.

Em seu trabalho (MALFATTI et al., 2012) estudaram o comportamento da liga AA2024-T3 revestida com GPTMS e outros precursores na ausência e presença de íons cério em diferentes concentrações (0,01M e 0,05M). Os resultados foram avaliados através de SEM, espectroscopia de energia

dispersiva, RBS (*Rutherford Backscattering Analysis*), névoa salina e análises eletroquímicas. Os resultados mostraram que os revestimentos híbridos contendo íons de Ce apresentaram maior proteção no sistema, em particular a autorregeneração (self-healing) o que não foi observado no revestimento sem os íons  $\text{Ce}^{4+}$ . Porém as altas concentrações de íons  $\text{Ce}^{4+}$  também afetaram as propriedades de barreira do revestimento, possivelmente devido a alterações na morfologia do filme em razão da incorporação desses íons. Os resultados de névoa salina mostraram que a alta concentração de íons  $\text{Ce}^{4+}$  afetou o revestimento, sendo que a amostra contendo 0,05M apresentou maior ocorrência de pites se comparada com as demais. Através de ensaios eletroquímicos verificou-se uma diferença no potencial de corrosão com a seguinte ordem de nobreza: [sem cério] > [0,01M cério] > [0,05M cério]. Nos primeiros minutos de imersão a amostra contendo 0,05M de  $\text{Ce}^{4+}$  apresentou maior potencial se comparado com as demais, porém após 3600s o potencial da amostra foi muito próximo em relação à amostra com 0,01M de  $\text{Ce}^{4+}$ . Este fenômeno sugere que há um aumento da permeabilidade e degradação das propriedades de barreira para o revestimento contendo maior concentração de íons  $\text{Ce}^{4+}$ .

O grupo de pesquisa do Laboratório de Corrosão e Eletroquímica da EPUSP liderado pelo Dr. Hercílio Gomes de Melo tem investigado o uso de revestimentos híbridos orgânico/inorgânicos modificados com íons  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$  para a proteção anticorrosiva da liga AA2024-T3. Ensaios eletroquímicos associados à caracterização microestrutural e morfológica destes revestimentos são realizados a fim de se verificar a influência da adição desses inibidores de corrosão. Os híbridos são obtidos pela hidrólise dos precursores TEOS e GPTMS em solução de água/álcool, com baixo teor alcoólico e aplicadas sobre o substrato por dip-coating em mono e bicamada. As propriedades anticorrosivas dos revestimentos assim obtidos foram investigadas por EIS, resistência de polarização e curvas de polarização em solução de NaCl 0,1M, e a microestrutura dos filmes avaliada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG). Os resultados indicam que o desempenho contra a corrosão dos revestimentos modificados com a adição de íon  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$  à solução de hidrólise é superior ao dos

revestimentos não modificados. Entretanto a adição de  $Ce^{4+}$  parece favorecer a formação de filmes mais compactos, e, como consequência, mais protetores.

## **2.9.1 Modificação dos revestimentos híbridos com derivados de triazol**

### **2.9.1.1 Derivados de Triazol na proteção contra a corrosão do cobre e de ligas de alumínio**

J. B. Cotton da Imperial Metal Industries Ltd., Birmingham, Inglaterra, estudou o porquê da formação de manchas escuras na superfície do cobre e suas ligas quando expostos a ambientes úmidos, e a possibilidade da prevenção desse tipo de ocorrência na presença do BTAH. Durante o 2º Congresso Internacional sobre a Corrosão de Metais, realizado em Nova Iorque, no ano de 1963, ele resumiu suas observações na reação entre esse composto o cobre e suas ligas. Em seu relatório, denominado: "Controle de Reação de Superfície em Cobre por Meio de Reagentes Orgânicos", ele apontou a relação da presença de grupamentos de nitrogênio-hidrogênio, e de pelo menos um dos outros átomos de nitrogênio presentes no anel do BTAH como envolvidos na formação de complexos na presença do cobre (COTTON; SCHOLLES, 1967 apud CDA, 1998).

Mais tarde, (MANSFELD; SMITH; PERRY, 1971) estudaram o efeito do BTAH na prevenção da corrosão do cobre quando exposto a uma solução aquosa contendo 5% p/p de NaCl. Novamente, foi comprovada a eficácia desse inibidor de corrosão e verificado que há uma adsorção química do nitrogênio presente no grupo azol, evitando a adsorção de oxigênio à superfície do metal e posterior início de reações eletroquímicas causadoras da corrosão.

Após os estudos realizados anteriormente (WALKER, 1973) reviu o uso do BTAH como inibidor de corrosão na proteção de cobre e suas ligas em soluções aquosas. O BTAH, novamente, mostrou-se eficiente na proteção do cobre e do latão. As superfícies dos metais foram pré-tratadas em altas temperaturas com soluções de BTAH e sua resistência à corrosão nesses ambientes, mesmo na presença de soluções salinas, foram substancialmente

melhoradas. Foi verificado que na presença de BTAH há uma diminuição acentuada da dissolução de íons cobre em água.

A eficiência e o mecanismo do BTAH, TTA e MBT (Mercaptobenzotriazol), foram estudadas para o cobre em água marinha sintética. O MBT mostrou ser mais anódico do que os demais (KURON et al., 1986).

A adsorção dos inibidores de corrosão sobre o cobre foi estudada em situações de pH neutro e na presença de ácido clorídrico, utilizando técnicas eletroquímicas e SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*). A parte não dissociada e seus ânions são adsorvidas simultaneamente, a intensidade dessa adsorção depende do pH e do potencial do eletrodo. Em baixos pHs os BTA e TTA são adsorvidos fracamente e podem ser removidos na presença de íons cloreto, já o MBT é adsorvido fortemente nesse meio. (KURON et al., 1986).

A eficiência dos derivados de triazol para a inibição da corrosão do cobre e do latão também tem sido comprovada em meios como: óleos combustíveis e lubrificantes (ANDRESS; ASHJIAN, 1985 apud CDA, 1998), bem como em fluidos de arrefecimento.

Alguns estudos sobre o comportamento de corrosão de ligas de alumínio ricas em cobre na presença de derivados de triazol foram realizados. Pesquisadores da Universidade de Hokkaido (NOTOYA; ISHIKAWA, 1981), no Japão, estudaram a influência da adição de derivados de triazol em soluções contendo hidróxido de sódio. Foi verificado que a taxa de corrosão das ligas AA2024-T3 em soluções de hidróxido de sódio aumenta com o aumento da presença de grupos hidroxilas, foi verificado bons resultados de inibição da corrosão tanto para o BTAH como TTA. Esse fato foi atribuído à alteração das propriedades de aderência e compactação dos produtos de corrosão sob a superfície do metal na presença desses inibidores.

Em seu trabalho (ZHELUDKEVICH et al., 2005a) estudaram o efeito da adição de derivados de triazóis e tiazóis no combate à corrosão da liga AA2024-T3. Os resultados foram analisados através de técnicas eletroquímicas (curvas de polarização e EIS) e demonstraram que a adição dos dois tipos de derivados leva à diminuição da taxa das reações anódicas, com a formação de

um filme protetor sobre a superfície do metal. Os processos catódicos que ocorrem nos IMs também foram diminuídos, demonstrando a potencialidade dos derivados de triazóis na inibição da corrosão desta liga. Os resultados de EIS após dois dias de imersão em solução de NaCl 0,005M mostraram módulos de impedância na presença de 1,2,4-triazol e 3-amino-1,2,4-triazol superiores em relação à ausência dos mesmos. Já os resultados obtidos com (BTAH e MBT) mostraram módulos de impedância muito maiores, em baixas frequências, se comparado ao verificado na ausência desses compostos. Os resultados foram ajustados através do uso de circuitos equivalentes, após seis dias de imersão na mesma solução. O diagrama de Bode para a liga na ausência dos inibidores mostrou duas constantes de tempo bem definidas: a constante em altas frequências está relacionada à presença do óxido nativo de alumínio e em baixas frequências aos processos de corrosão. Na presença dos inibidores verificou-se três constantes de tempo, uma em baixa e duas em alta frequência. As constantes em alta frequência estão relacionadas com o óxido de alumínio e uma fina camada formada pelo inibidor ao se adsorver na superfície do metal. E em baixas frequências aos processos corrosivos, indicando efetiva ação dos inibidores no meio estudado.

#### **2.9.1.2 O uso dos derivados de triazol com revestimentos híbridos**

Através de técnicas eletroquímicas como EIS e curvas potenciodinâmicas (HONG-WEI et al., 2006) investigaram os efeitos da dopagem sobre as características e propriedades anticorrosivas de revestimentos híbridos formados com adições de MBT ou de cloreto de cério às soluções de hidrólise na liga AA2024-T3. Ensaio de EIS em solução de NaOH 0,3M mostraram que revestimentos com GPTMS e TMOS dopados com cério apresentam valores de impedância de magnitude acima dos filmes dopados com MBT. Os resultados obtidos através de polarização potenciodinâmica demonstraram uma menor densidade de corrente anódica para o revestimento contendo cloreto de cério, fato que evidencia uma melhor proteção a corrosão nessa situação.



Em seu trabalho (RAPS et al., 2009) estudaram a influência da adição de diferentes inibidores de corrosão em revestimentos híbridos sob a liga AA2024-T3. Foram realizados testes utilizando seis tipos de revestimentos, os quais inicialmente foram obtidos através dos precursores MPTMS (Metacrilóxi-propil-trimetóxi silano), TEOS e PhTMS (Fenil-trimetóxi silano). Os inibidores utilizados foram polifosfato de alumínio e estrôncio (SAAP), adicionado ao final ou durante a hidrólise, e BTAH. Ensaios foram realizados na presença de outro precursor Zr-n-propóxido (ZNP) na ausência e com o SAAP adicionado durante a hidrólise. Para os diferentes sistemas investigados relata-se que os revestimentos se apresentaram sem defeitos e com boa aderência a úmido e à seco. Os resultados obtidos através de EIS foram acompanhados até 21 dias em solução de Harrison e ajustados com circuitos equivalentes compostos por duas constantes de tempo: AF atribuída às propriedades do revestimento sol-gel e BF associada à resposta da camada de óxido no substrato, embora seja relatado que alguns sistemas desenvolveram uma terceira constante BF para maiores tempos de imersão, indicando maior suscetibilidade à corrosão. Comparando aos demais sistemas, o híbrido modificado com BTAH apresentou maiores valores de resistência de poros para tempos curtos de imersão, porém a queda desta variável foi bastante acentuada e, após os 21 dias de teste apresentou-se menor do que todos os sistemas investigados, indicando impacto negativo do inibidor nas propriedades barreiras do sol-gel. No que se refere à resistência da camada de óxido, o sistema modificado com BTA exibiu piores resultados desde o início da imersão, indicando rápido ataque do substrato pelo eletrólito. Para este sistema particular os autores relatam o aparecimento da terceira constante de tempo (BF) após apenas dois dias de ensaio. Estes resultados foram confirmados pelos ensaios de SVET (*Scanning Vibrating Electrode Technique*) e de névoa salina, que mostraram, respectivamente, maior atividade eletroquímica e deterioração da amostra e maior número de pites em comparação com os demais sistemas investigados. Os autores sugerem que o BTAH atua negativamente na formação da rede polimérica e concluem que o mesmo prejudica as propriedades barreira do sol-gel levando à propagação do processo de corrosão. As respostas associadas

aos sistemas contendo polifosfatos serão comentadas posteriormente, uma vez que estes ânions também estão sendo investigados no presente estudo.

Em outro trabalho (PALANIVEL et al., 2005) investigaram o mecanismo de formação e as propriedades anticorrosivas de diferentes silanos BTSEPT, BTSPA e VTAS com adição dos inibidores orgânicos (BTAH e TTA) e inorgânico (sais de cério) sobre a superfície da liga de AA2024-T3 por técnicas eletroquímicas, SEM e ToF-SIMS. Os resultados indicaram que os filmes de silano com a adição de inibidores fornecem uma maior resistência contra a corrosão da liga AA2024-T3 e que os inibidores de cério mostraram propriedades de autorregeneração dos defeitos.

Para superar a interferência dos inibidores na reticulação do revestimento híbrido (LAMAHA et al., 2007) utilizaram titânia nanoporosa como reservatório para armazenamento dos inibidores. Para obtenção do revestimento a liga AA2024-T3 foi inicialmente imersa em uma solução contendo sol de titânia, formando uma camada cuja caracterização demonstrou possuir estrutura com nanoporos. Posteriormente a amostra foi sequencialmente imersa em solução contendo  $Ce^{3+}$  e BTAH e finalmente recoberta com híbrido sol-gel (TPOZ + GPTMS). Os resultados dos ensaios de EIS demonstraram que a amostra assim preparada apresentava melhor resistência à corrosão que aquelas protegidas apenas pelo sol de titânia e pelo sol-gel, pelo sol-gel com inibidores e apenas pelo sol-gel. Exibindo menor velocidade de deterioração, principalmente devido às melhores características protetoras da camada de óxido, como identificado através do ajuste dos diagramas com circuitos equivalentes. A propriedade de autorregeneração da camada preparada com titânia nanoporosa dopada e sol-gel foi demonstrada por SVET, que não evidenciou o desenvolvimento de atividade superficial em solução 0,05M de NaCl, mesmo após 24 horas de introdução de um defeito. O esquema apresentado no trabalho indica que os inibidores armazenados na camada de titânia nanoporosa são liberados nas regiões defeituosas reparando-os. A adição de BTAH diretamente à solução de hidrólise do sol-gel apresentou efeito deletério para o revestimento híbrido, prejudicando suas propriedades barreiras. Desta maneira, o revestimento assim preparado apresentou o pior desempenho.

### 2.9.1.3 Grau de toxidez dos derivados de triazol

O destino e os efeitos dos derivados de triazol (BTAH, TTA e seus sais) são motivos de grandes preocupações no contexto de regulamentação da utilização de produtos ambientalmente corretos por órgãos de proteção de saúde humana e ambiental, tal como o EPA. Estudos realizados comprovaram que o BTAH e seus derivados são reconhecidos pela sua baixa solubilidade em água e baixa absorção pelo meio ambiente de forma geral (ambientes aquáticos e solo). Quando liberadas no meio ambiente, estas substâncias têm o potencial de causar danos aos ecossistemas aquáticos (CORSI; HALL; GEIS, 2001; FISHER et al., 1995; HARTWELL et al., 1995), por serem reconhecidamente tóxicos para espécies de peixes e crustáceos como: *Pimephales promelas* e *Daphnia magna* (FISHER et al., 1995). Estas substâncias também são conhecidas por induzir efeitos tóxicos em plantas (WU et al., 1998), algas, peixes e outros organismos aquáticos invertebrados, entretanto são praticamente atóxicos para as aves e abelhas. (ROUABHI, 2010).

Segundo a BIBRA (*British Industrial Biological Research Association*), após testes feitos em animais, observou-se que o BTAH causa irritações moderadas na pele e nos olhos, toxicidade oral, porém não há evidências conclusivas sobre efeitos carcinogênicos. Já para as espécies aquáticas o BTAH se mostrou tóxico, pois, se usado em concentrações maiores que  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ , se torna suficiente para afetar agudamente organismos procarióticos e eucarióticos. Isso corresponde a uma concentração molar de aproximadamente  $0,008\text{M}$ , que é maior do que concentração máxima utilizada em nossos estudos, que foi de  $0,005\text{M}$ .

Da mesma forma que o BTAH o TTA também contém seus riscos. Segundo a BIBRA, ele ataca os olhos e pele dos coelhos, e, em caso de inalação, também irrita a respiração de ratos. Ele não é genotóxico para células de mamíferos, e o teste para mutações gênicas, "*Ames bacterial test*", é negativo, diferentemente dos resultados apresentados com o BTAH. No estudo

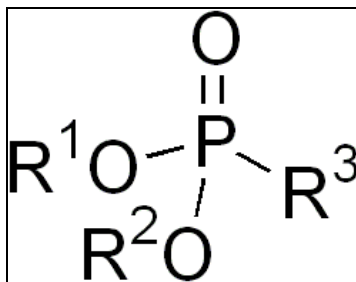
de comparação das toxidade dos derivados de triazol, apresentam-se os valores de concentração do produto que são considerados tóxicos para certos animais e plantas. No caso de inalação e contato oral, o TTA apresenta-se menos tóxico que o BTAH. Já se o contato for realizado pela pele, aquele se torna mais tóxico. Novamente, segundo a BIBRA a concentração molar de toxicidade aguda para o TTA é superior ao valor máximo que foi utilizado em nossos estudos (0,005M).

## 2.9.2 Modificação dos revestimentos híbridos com derivados de ácido fosfônico

### 2.9.2.1 Derivados do ácido fosfônico

Os derivados do ácido fosfônico têm sido amplamente aplicados como inibidores de corrosão em sistemas industriais, principalmente, em equipamentos de utilidades em plantas produtivas durante o tratamento de águas industriais e outros processos inerentes à síntese de diversos produtos. Dentro desse grupo, os compostos mais utilizados na indústria como inibidores de corrosão são os organofosfonatos, os quais apresentam em sua estrutura o agrupamento C-PO(OH)<sub>2</sub> ou C-PO(OR)<sub>2</sub> onde (R = alquil ou aril), conforme a figura 2.13:

Figura 2.13 - Estrutura típica de um organofosfonato.



Fonte: Site Wikipedia Espanha (2014).

Os principais organofosfonatos utilizados nas indústrias são:

---

**ATMP:** Ácido Trimetileno Fosfônico;

---

**EDTMP:** Ácido Etilenodiamino Tetrametileno Fosfônico;

---

---

**HEDP:** Ácido 1-Hidróxietileno 1,1 Difosfônico;

---

**DTPMP:** Ácido Dietilenotriamino Pentametileno Fosfônico.

---

Os organofosfonatos apresentam como característica um alto poder de complexação de íons metálicos, impedindo os mesmos de formar precipitados insolúveis e suprimindo suas propriedades catalíticas. Estes compostos são também estáveis sob condições adversas, tais como altas temperaturas (acima de 200°C) e diferentes faixas de pH. Outra característica importante destes compostos é sua forte capacidade de aderência sobre a superfície de metais. Eles se adsorvem fortemente em quase todas as superfícies minerais na faixa de pH próxima à neutralidade. Portanto, podem se adsorver sobre o metal ou sobre o óxido metálico, constituindo uma barreira física que impede ou dificulta a ação do meio agressivo (DALMORO, 2009; STEFENEL; VUANO; MAYER, 2001).

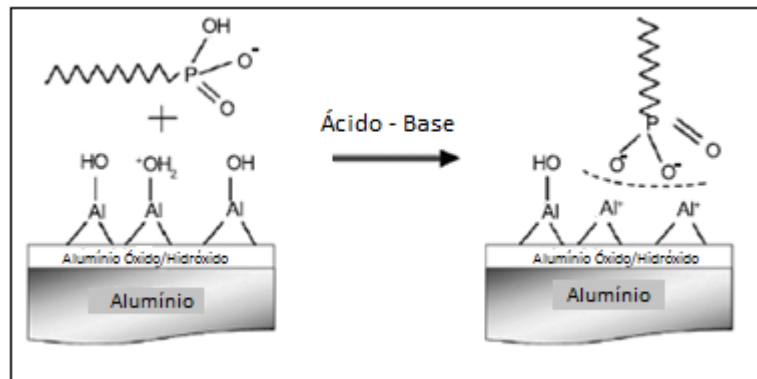
Diversos trabalhos recentes evidenciam as interações entre os organofosfonatos e superfícies metálicas, particularmente o alumínio, sendo geralmente aceito que estas substâncias são capazes de formar camadas auto-organizáveis (SAM - *Self-assembled monolayers*), onde predominam fortes interações entre os átomos de oxigênio ligados ao fósforo e a camada de óxido rica em hidroxila superficial.

Em seus estudos (MAEGE et al., 1998) investigaram a camada formada por fosfonatos em metais reativos e mostrou que as mesmas aumentam a resistência à corrosão do alumínio e de suas ligas, bem como, sua aderência para camadas posteriores. Mais tarde (WAPNER; STRATMANN e GRUNDMEIER, 2007) estudaram o comportamento de uma camada de adsorção de ácido aminopropil fosfônico na superfície de alumínio a qual mostrou uma forte inibição do processo de corrosão anódica.

Em outro trabalho (WANG et al., 2008) estudaram a adsorção do ATMP em ligas alumínio AA6061 através de análises de XPS e ATR-FTIR, com posterior aplicação de uma resina epóxi, a qual foi avaliada através de técnicas como micrografia e testes de névoa salina (SST). Os resultados das análises demonstraram que o ATMP adsorve na superfície da liga de alumínio por meio de interação ácido-base em uma conformação bi-dentada, conforme esquema apresentado na figura 2.14. Depois da aplicação do ATMP a superfície metálica

foi revestida com resina de epóxi. Verificou-se que as camadas apresentavam boa aderência, e os resultados de SST mostraram que as camadas de resina epóxi têm maior resistência à corrosão em comparação aos revestimentos de cromato na presença do ATMP.

**Figura 2.14** - Mecanismo de interação entre organofosfonatos e ligas de alumínio.



Fonte: Wang et al. (2008).

Alguns trabalhos verificaram a ação dos organofosfonatos em contato com o *top coat* aplicado sobre a liga AA2024-T3. De acordo com (UNDERHILL; RIDER; DUQUESNAY, 2005), na presença dos fosfonatos (ATMP e derivados) e GPTMS houve uma significativa melhora no que concerne à durabilidade do *top coat* sobre o substrato em questão. Todavia, ao se utilizar apenas os fosfonatos os resultados foram inferiores se comparados com o uso do silano puro. De acordo com os pesquisadores a presença do anel epóxi na molécula de GPTMS auxilia na interação com a resina epóxi e as moléculas de GPTMS formam ligações entre si, as ligações siloxano, o que não ocorre entre as moléculas de fosfonatos.

### 2.9.2.2 O uso de organofosfonatos com revestimentos híbridos

Poucos estudos têm investigado a influência da adição de organofosfonatos em revestimentos híbridos para aumentar a proteção contra a corrosão de ligas metálicas. Entretanto, a literatura tem reportado alguns trabalhos na presença de silanos obtidos pelo processo sol-gel.

Em seu trabalho, (DALMORO et al., 2013) estudaram a influência da adição do ácido 1,2-diaminoetanotetrakis metilenofosfônico (EDTPO) e ATMP, em combinação com TEOS para proteção contra a corrosão do alumínio AA1100. Os resultados foram avaliados através de análises eletroquímicas e morfológicas. Concluiu-se que a adição de derivados de ácidos fosfônicos (EDTPO ou ATMP) melhorou o desempenho de TEOS na proteção do substrato contra a corrosão. Análises de FTIR-RA do material evidenciaram a existência de um processo efetivo que afeta a adesão do silano e deposição do organofosfonato. Estes resultados permitem concluir que tanto os compostos de silano e ácido fosfônico (EDTPO ou ATMP) apresentam uma interação sinérgica muito eficiente para cobrir a superfície do alumínio e melhorar a proteção de metal. Os resultados obtidos através de análises de XPS revelaram que os filmes EDTPO e ATMP são menos hidrofílicos do que os filmes de TEOS, o que explica a pior proteção contra a corrosão conferida por este último na ausência dos fosfonatos. Além disso, a intensidade dos picos Si2p indica que o ATMP e filmes EDTPO têm fortes interações com o TEOS, sugerindo que os grupos fosfônicos são muito importantes para a formação de complexos monodentados e bidentados com o alumínio ajudando na formação de ligações Si-O-Al e Si-O-Si. Estes resultados reforçam a importância de avaliar a influência de diferentes ácidos fosfônicos em aumentar a hidrofobicidade da rede de sílica e melhorar o desempenho contra a corrosão. Os dados de EIS deste trabalho apresentaram uma melhoria do módulo de impedância para o revestimento contendo EDTPO, que é totalmente compatível com os resultados obtidos através de FTIR e XPS.

Em seu trabalho (SHEFFER et al., 2004) estudaram a influência da adição de organofosfonatos em revestimentos híbridos obtidos em diferentes combinações dos precursores: TEOS, PTMOS (Feniltrimetóxisilano) e TMA (N-trimetoxisilil(propil) – cloreto de N,N,N-trimetil amônio). Os organofosfonatos estudados foram: PPA (Ácido fenilfosfônico) e TBPA (Ácido terc-butilfosfônico). Os resultados foram analisados através de polarização potenciodinâmica, ruído eletroquímico, SEM e espectroscopia AUGER. Amostras foram preparadas a partir das seguintes combinações: 1) PTMOS / 2) PTMOS + PPA / 3) PTMOS + TMA + PPA / 4) PTMOS + TBPA / 5) TEOS / 6) TEOS + PPA / 7) TEOS + TMA

+ PPA. Os resultados mostraram que os filmes obtidos a partir do PTMOS são mais hidrofóbicos. Esses, por sua vez, apresentaram melhor proteção contra corrosão em relação aos baseados em TEOS. A adição do PPA aos filmes baseados em PTMOS melhorou a inibição da corrosão. A incorporação de fosfonato no revestimento à base de TEOS foi possível apenas quando a película continha o grupo amônio, entretanto, não foi constatada inibição da corrosão. A aplicação através de eletrodeposição de filmes contendo fosfonato resultou em um ligeiro aumento na inibição da corrosão em comparação com a aplicação por *dip coating*.

De acordo com (RAPS et al., 2009) os resultados obtidos através da modificação de revestimentos híbridos MPTMS, TEOS e PhTMS com derivados inorgânicos do ácido fosfônico: polifosfato de alumínio e estrôncio (SAAP) adicionado ao final ou durante a etapa de hidrólise, mostraram-se interessantes. Os resultados dos ensaios de impedância realizados durante 21 dias em solução de Harrison e ajustados com circuitos equivalentes mostraram que a capacitância do revestimento híbrido modificado com o inibidor adicionado durante as diferentes etapas da hidrólise permaneceu relativamente constante, indicando estabilidade da rede polimérica (sem adição do inibidor a capacitância aumentou com o tempo de imersão). Estes bons resultados foram acompanhados pela resistência dos poros que também apresentou estabilidade para alguns sistemas ou então ligeiro aumento em função do tempo de imersão. Porém os resultados mais interessantes foram aqueles observados para a resposta da resistência da camada de óxido. Particularmente quando o SAAP foi adicionado durante a hidrólise, observou-se um aumento da resistência com o tempo de ensaio, o que, segundo os autores, deve-se à dissolução parcial do SAAP que provoca a regeneração da camada de óxido aumentando sua resistência e também do revestimento sol-gel devido ao bloqueio dos poros pela expansão do polifosfonato. Ensaios de SVET evidenciaram efeitos de regeneração acentuados pela presença do SAAP. Por sua vez os testes de névoa salina em amostras não danificadas mostraram um melhor desempenho para os híbridos modificados com SAAP em relação à amostra protegida com cromato. Já quando um defeito macroscópico foi



introduzido nas amostras a proteção com cromato revelou-se superior, mostrando proteção ativa inferior do SAAP para defeitos macroscópicos.

Em seu trabalho (DALMORO et al., 2012) investigaram o efeito do tratamento superficial e da concentração de ATMP sobre a proteção contra à corrosão conferida pelo TEOS à liga AA2024-T3. Foram realizados ensaios eletroquímicos (EIS) e de caracterização superficial e microestrutural (SEM/EDX e AFM). Na investigação do efeito do tratamento superficial, verificou-se que todos os diagramas de impedância eram caracterizados por duas constantes de tempo nos períodos iniciais de imersão, evoluindo para um processo com três constantes de tempo, com um componente difusivo BF, para maiores tempos de ensaio. Observou-se ainda que o maior módulo de impedância foi obtido para a liga tratada com ácido acético. O ajuste dos diagramas de impedância com circuitos equivalentes evidenciou que, com este tratamento específico, o filme apresentava melhores propriedades protetoras (menores capacitâncias e maiores resistências) acarretando em maior proteção contra a corrosão da liga (maior resistência e menores capacitâncias em baixa frequência), o que foi confirmado por análises por SEM/EDX. Os resultados foram explicados pela diminuição da atividade galvânica e enriquecimento superficial da liga em alumínio após o tratamento com ácido acético, favorecendo a formação das ligações metalosiloxanos e metal grupamento fosfônico. Na investigação do efeito da concentração do ATMP, foi verificado que o TEOS não dopado não fornece proteção contra a corrosão adequada, o que foi atribuído ao caráter hidrofílico do revestimento, e que a adição de  $5 \times 10^{-4}$  M de ATMP à solução de hidrólise otimizava a proteção contra a corrosão conferida pelo sistema apresentando módulo de impedância cerca de uma ordem de grandeza superior à do filme modificado com maior ( $5 \times 10^{-3}$ M) ou menor ( $5 \times 10^{-5}$ M) quantidade de ATMP. No artigo os autores discutem ainda a necessidade de se determinar uma concentração ótima dos derivados de ácido fosfônico visando a melhor proteção contra a corrosão.

Em outro trabalho (DALMORO et al., 2012a) estudaram o comportamento anticorrosivo de um revestimento à base de TEOS modificado com ácido 1,2-diaminoetanotetrakis metilenofosfônico (EDTPO) aplicado sobre a liga AA2024-T3. Foi investigado o efeito do tempo de hidrólise, da

concentração de EDTPO e da adição de nanopartículas de sílica. Através da análise dos resultados de EIS da liga protegida e de FTIR da solução de hidrólise, foi determinado que o tempo ótimo de hidrólise era de 72h. Nesta condição a relação entre as intensidades do pico de silanol e das cadeias não hidrolisadas nos espectros FTIR foi máxima e os filmes produzidos apresentaram maior impedância, o que, segundo os autores, deve-se à formação de uma rede de sílica mais densa. Por sua vez a adição de EDTPO à solução de hidrólise apresentou efeito positivo sobre a proteção conferida pelo filme, sendo que a concentração ótima determinada foi de  $(3,75 \times 10^{-4}M)$ , como determinado por EIS. A partir de uma análise conjunta dos resultados de FT-IR e de EIS, os autores levantam a hipótese de que pode haver uma interação entre os átomos de P e de Si (ligação Si-O-P) e concluem que a introdução do EDTPO afeta a cadeia de sílica sem, no entanto, prejudicar a reticulação do filme. Observou-se também uma melhora da resistência à corrosão quando nanopartículas de sílica foram adicionadas à solução de hidrólise contendo a quantidade ótima de EDTPO, o que, após consulta à literatura científica, foi explicado seja pelo bloqueio dos poros do revestimento pelas nanopartículas ou então à supressão da reação catódica com formação de um filme de alumino-silicatos. Todos os diagramas de impedância apresentados no artigo apresentam duas constantes de tempo até frequências um pouco inferiores a 100mHz seguido de um pequeno ombro em frequências mais baixas. O sistema otimizado (TEOS + EDTPO  $(3,75 \times 10^{-4}M)$  + nanopartículas) apresentou impedância BF superior a  $10^5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  até 15 dias de imersão em NaCl 0,05 M.

## **2.10 Técnicas de análise de superfície<sup>2,3</sup>**

Para ajudar na análise dos resultados experimentais do presente estudo foram realizados ensaios de caracterização com técnicas avançadas de análise de superfície, especificamente, a espectroscopia por emissão de fotoelétrons (XPS) e a microscopia Raman, as quais foram realizadas em conjunto com o grupo de Eletroquímica e Engenharia de Superfície da *Vrije Universiteit Brussel*

(VUB), Bélgica. Nos próximos itens são oferecidas algumas noções básicas sobre os princípios destas técnicas.

### **2.10.1 Espectroscopia por emissão de fotoelétrons (XPS)**

O XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) é um método que permite a determinação da composição elementar e do estado químico dos átomos presentes na região mais externa de uma superfície. Esta técnica é usada, em diversos campos de aplicação, dos quais citamos: estudo da corrosão de materiais, estudo de catálise química, composição de materiais, entre outras.

### **2.10.2 O princípio da técnica de XPS**

O princípio da técnica de XPS é a emissão de elétrons dos níveis mais internos das camadas eletrônicas (elétrons de cerne) pelos átomos de uma superfície devido à absorção de fótons. Estes elétrons, por não estarem interagindo diretamente com outras espécies químicas, praticamente não são influenciados pelo ambiente químico no qual está situado o átomo ao qual pertencem, possuindo uma energia cinética característica (relacionada à sua energia de ligação com o núcleo). Este fato permite a identificação de quase todos os elementos químicos, com exceção do H e do He, que não possuem elétrons de cerne.

Para a determinação, a amostra é normalmente irradiada com raios-X monoenergéticos, normalmente Mg-K $\alpha$  (1253,6 eV) ou Al-K $\alpha$  (1486,6 eV). Estes fótons têm penetração limitada no sólido, atingindo profundidades da ordem de 1 a 10 micrômetros, ionizando os átomos desta região. Entretanto, como o livre percurso médio dos fotoelétrons em um sólido é pequeno, da ordem de cerca de 5 nanômetros, a maior parte do sinal detectado provém da região mais externa da amostra, o que faz com que o XPS seja uma poderosa ferramenta para identificação da composição superficial (fotoelétrons emitidos por átomos mais internos, por não possuírem energia cinética adequada, contribuem para o ruído).

A energia cinética dos elétrons emitidos pode ser calculada a partir da equação 3:

$$KE = hv - EB - \phi_{sp} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

KE = energia cinética

h = constante de Planck

v = frequência

hv = energia do fóton

EB = energia de ligação

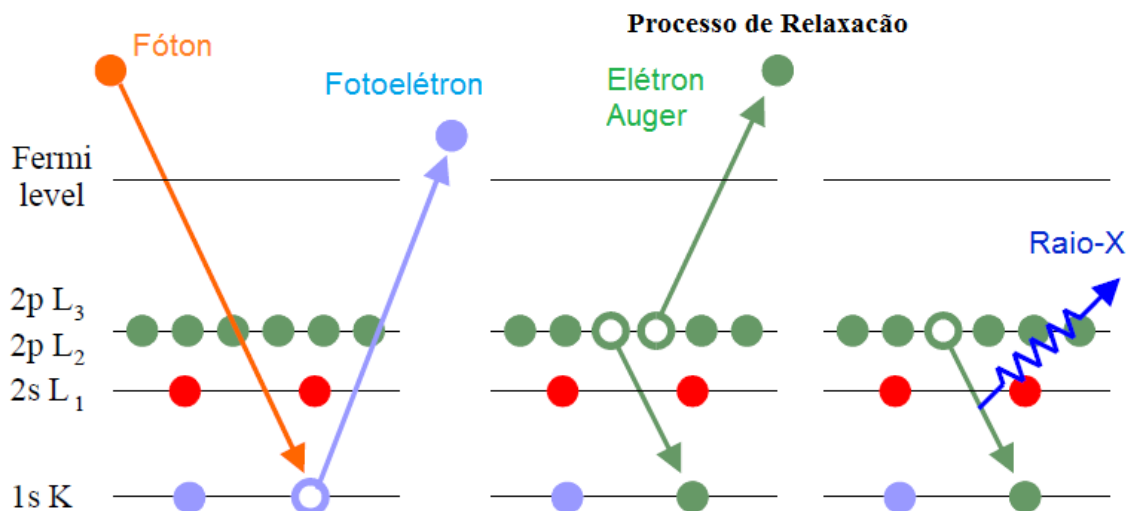
$\phi_{sp}$  = função de trabalho do espectrômetro

Como a energia do fóton e a função trabalho do espectrômetro são quantidades conhecidas, a energia de ligação dos elétrons pode ser medida através da energia cinética dos elétrons liberados. Como esta energia é característica para cada um dos elementos presentes na amostra é possível proceder a sua identificação.

Como a emissão de fótons é baixa no intervalo de energia usado em XPS, a fotoionização conduz normalmente a dois elétrons emitidos: um fotoelétron e um elétron Auger. Entretanto, o processo de relaxação do átomo por emissão de fotoelétrons ocorre com maior probabilidade para elementos de número atômico mais elevado, uma vez que os elementos leves tendem a relaxar preferencialmente por emissão de elétrons Auger.

A energia de ligação pode ser considerada como a energia de ionização do átomo. A figura 2.15 mostra uma representação esquemática dos princípios de emissão da técnica de XPS. Pode-se verificar a emissão do fóton e posterior reação com elétron de uma camada mais interna do elemento de interesse, com liberação de um fotoelétron de energia definida. O processo concomitante é o de relaxação, o qual está relacionado com a liberação de energia de um elétron Auger e posterior retorno do elétron para repor as camadas mais internas. Esse processo de relaxação é o responsável pela emissão de raios-X, e todos são particulares para cada elemento químico estudado, fato que propicia a utilização dessa técnica para caracterização de elementos químicos.

**Figura 2.15** - Representação esquemática dos princípios da análise de XPS.



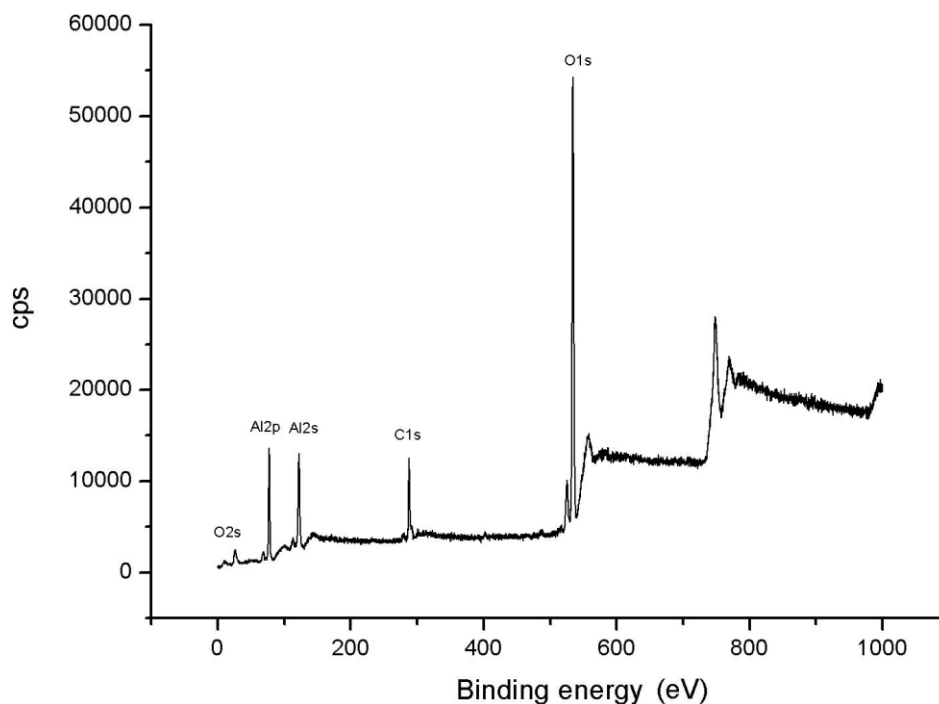
Fonte: Adaptado de Franquet (2002).

O XPS é uma técnica de análise de grande sensibilidade. A espessura analisada é determinada pelo comprimento de escape dos elétrons ejetados, que, por sua vez, é função de sua energia cinética e das propriedades do meio. A resolução espacial da técnica é hoje da ordem de algumas dezenas de micrômetros, graças ao desenvolvimento de anodos capazes de focar o feixe de fótons numa reduzida área da amostra, que pode atingir entre 100-50 $\mu\text{m}^2$ , e à introdução de aberturas no sistema de recolhimento dos elétrons que permitem apenas a passagem de elétrons emitidos a partir de uma dada área da amostra, que pode atingir 20 $\mu\text{m}^2$ .

### 2.10.2.1 Análises qualitativa e quantitativa através de XPS

Do ponto de vista qualitativo o XPS permite a detecção de todos os elementos, excetuando o hidrogênio e o hélio, com limites de detecção rondando a casa de 0,1% (atômico). Já do ponto de vista quantitativo, o rendimento do processo foto eletrônico depende do número de elétrons que são emitidos a partir de uma dada camada atômica dos átomos presentes na superfície. De todos os fotoelétrons emitidos apenas alguns conseguem escapar para o vácuo sem perder a sua energia característica, ou seja, a sua energia de ligação ao átomo. São estes que vão contribuir para a intensidade do sinal obtido nos espectros (Figura 2.16).

**Figura 2.16** - Espectro exploratório de XPS do alumínio.



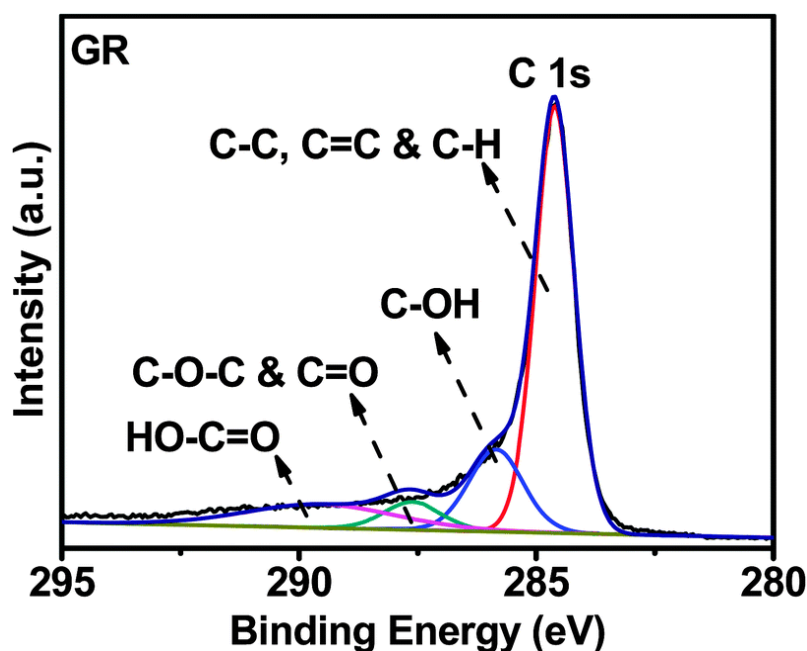
Fonte: Arquivo da VUB (2014).

A intensidade do pico depende, além da seção média de ionização, da intensidade do feixe de raios-X, do comprimento de escape, da área de onde são emitidos os elétrons, dos ângulos de emissão e dos limites de detecção do analisador. A quantificação de todos estes parâmetros torna-se muito complexa, pelo que se recorre normalmente a aproximações para o cálculo da intensidade dos picos. Uma vez calculadas, as intensidades podem ser convertidas em porcentagens relativas.

O XPS também é uma técnica adequada para identificação do estado químico de um elemento. Quando o ambiente químico de um elemento sofre alteração, um pequeno desvio no valor da energia de ligação do elétron com o núcleo ocorre, da ordem de 1,0 a 6,0 eV para os metais. Estas pequenas variações permitem a identificação do estado químico dos elementos presentes. Por exemplo, quando um átomo se liga a outro com uma maior eletronegatividade, sua carga torna-se positiva, resultando em uma energia de ligação mais elevada. O segundo átomo irá aparecer em uma energia de ligação menor. Na prática, a interpretação do desvio químico observado é

obtida através da comparação das energias de ligação medidas com as de um material padrão. Na literatura é possível encontrar compilações de desvios químicos com as atribuições correspondentes para quase todos os elementos. Em muitos casos, quando estados químicos distintos dão origem a picos de fotoelétrons com pequenos desvios, poderá ocorrer sobreposição dos picos. Em tais casos, a distinção entre os diferentes picos é realizada por uma deconvolução ou por ajuste de curva. Como exemplo, verificamos a deconvolução de um pico de C1s (Figura 2.17). Este composto gera quatro picos diferentes os quais são devidos às estruturas químicas diferenciadas do C no composto em questão.

Figura 2.17 - Deconvolução da região C1s de um composto químico orgânico.



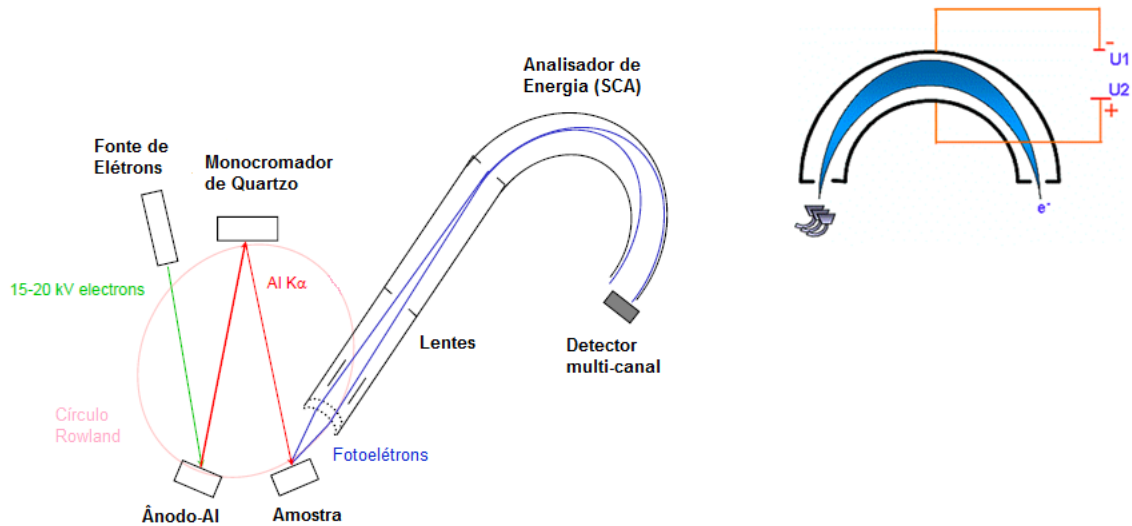
Fonte: Arquivo da VUB (2014).

### 2.10.2.2 Instrumentação utilizada no XPS

A instrumentação do XPS consiste em uma fonte de raios-X, um analisador de energia para os fotoelétrons e um detector de elétrons, conforme esquematizado na figura 2.18. A análise para identificação dos fotoelétrons requer que a amostra seja colocada em uma câmara de vácuo. Considerando que a energia do fotoelétron depende da energia dos raios-X, a fonte de excitação deve ser monocromática. A energia do fotoelétron é analisada por

um analisador eletrostático, e os fotoelétrons são identificados por um tubo multiplicador de elétrons ou por um detector multicanal.

**Figura 2.18** - Representação esquemática da instrumentação do XPS.



Fonte: Arquivo da VUB (2014).

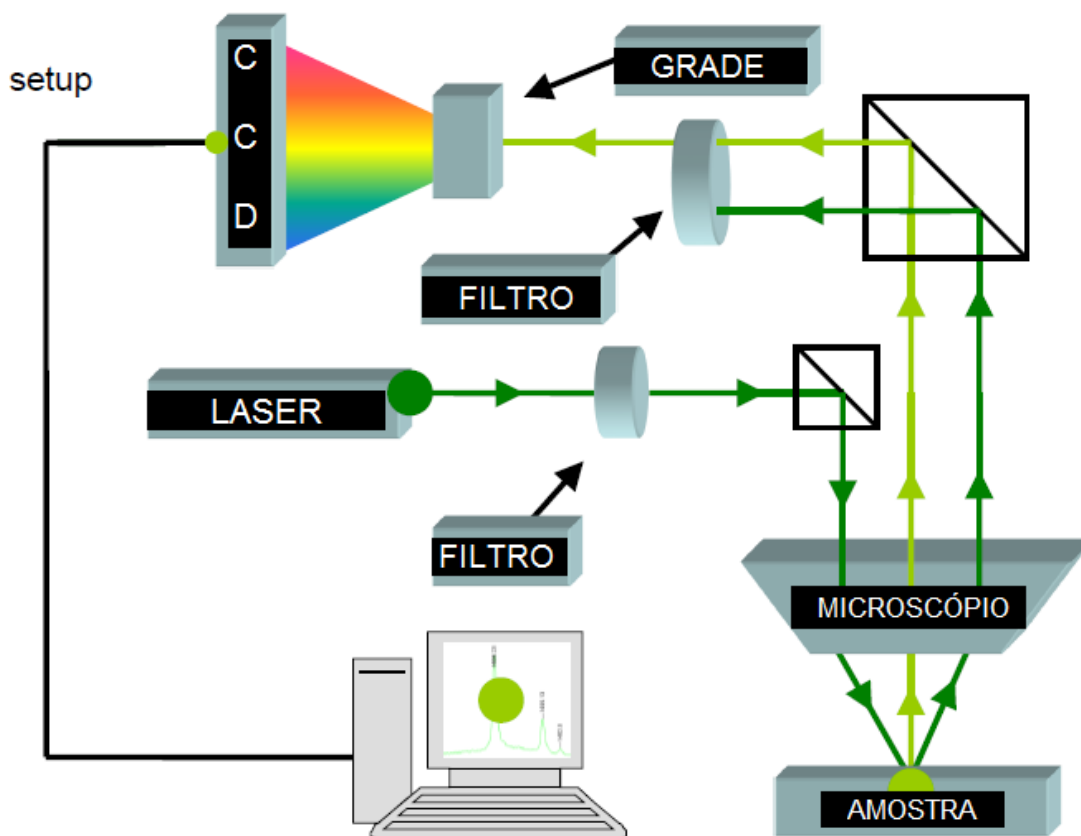
### 2.10.3 Espectroscopia RAMAN

Quando um feixe de luz incide em um meio material, os elétrons associados aos núcleos e às moléculas presentes no meio absorvem o fóton incidente e o reemitem posteriormente. A este fenômeno é dado o nome de espalhamento de luz. Se o fóton espalhado tem a mesma frequência do fóton incidente, temos um espalhamento elástico; caso contrário, teremos um espalhamento inelástico. Com este último tipo de espalhamento é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia.

Na espectroscopia Raman, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse. Este, ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ( $E = h\nu$  ou  $E = h.c.\lambda^{-1}$ ), veja esquema na figura 2.19:



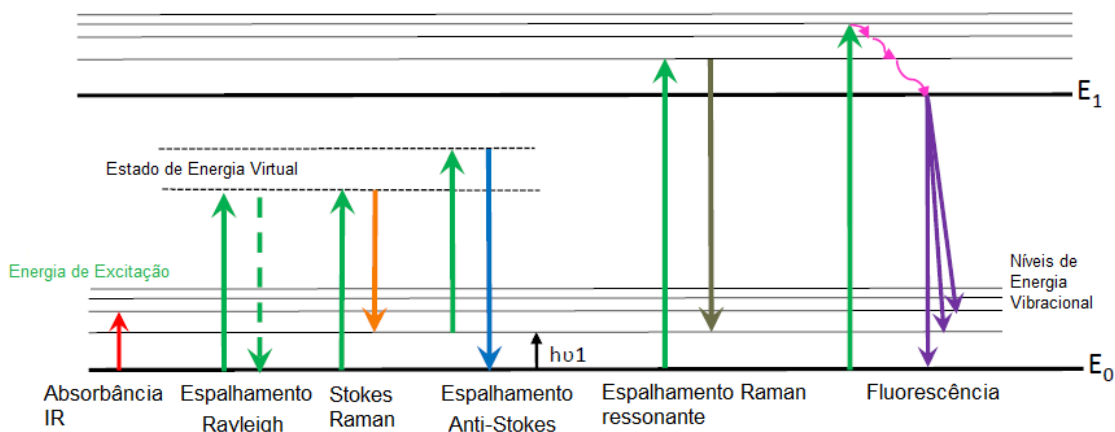
**Figura 2.19** - Esquema ilustrativo dos elementos que compõe o analisador RAMAN.



Fonte: Arquivo da VUB (2014).

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada (Figura 2.20) corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando. Essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados entre si, obter informação sobre a geometria molecular e sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras informações. É por esse motivo que essa ferramenta é tão poderosa.

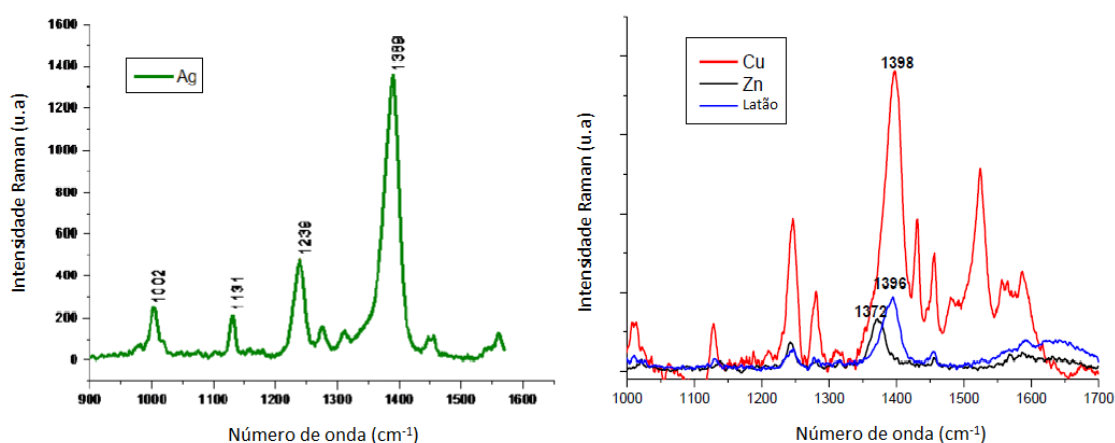
**Figura 2.20** - Diferentes níveis de energia utilizados em análises RAMAN.



Fonte: Arquivo da VUB (2014).

Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter suas intensidades medidas. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia (dada em uma unidade chamada de número de onda e expressa em  $\text{cm}^{-1}$ ) é chamado de espectro Raman, conforme apresentado na figura 2.21.

**Figura 2.21** - Exemplo de espectros obtidos através de espectroscopia RAMAN.



Fonte: Arquivo da VUB (2014).

<sup>2</sup>Material fornecido pela Vrije Universiteit Brussel, Bélgica, pelo autor Dr. Tom Hauffman, 2014.

<sup>3</sup>Resumo sobre XPS/ESCA de autoria de Roberto Ribeiro Neli, Campinas, 2000.

### **3. Materiais e métodos**

#### **3.1 Materiais utilizados**

Nos ensaios foi utilizada a liga de alumínio de elevada resistência mecânica AA2024-T3, fornecida pela Empresa Brasileira de Aeronáutica S.A (Embraer), cuja composição nominal está apresentada na tabela 2.3, subitem 2.2.

As soluções utilizadas para a realização dos experimentos foram preparados a partir de reagentes grau PA: cloreto de sódio (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda), sulfato de amônio (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda), utilizando água deionizada para a preparação das soluções.

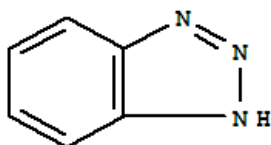
As soluções de hidrólise foram preparadas a partir dos precursores glicidóxi-propil-trimetoxissilano – GPTMS (Momentive Performance Materials Indústria de Silicones Ltda) e tetraetilortossilicato – TEOS (Momentive Performance Materials Indústria de Silicones Ltda), que foram dissolvidos em água destilada e etanol (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda).

##### **3.1.1 Inibidores de corrosão utilizados**

Os inibidores de corrosão utilizados foram: Ácido 1-hidróxi-etileno 1,1 Difosfônico (HEDP – ST Water Treatment Co), Ácido Trimetileno Fosfônico (ATMP – ST Water Treatment Co), Benzotriazol (BTAH – ST Water Treatment Co) e Toliltriazol (TTA – ST Water Treatment Co) todos os produtos com grau de pureza industrial. As fórmulas estruturais e informações técnicas dos inibidores estão apresentadas, respectivamente, na figura 3.1 e tabela 3.1 para os derivados de triazol e na figura 3.2 e tabela 3.2 para os organofosfonatos.

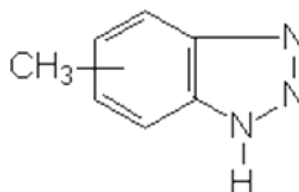
**Figura 3.1** - Composição química, estrutural e informações gerais do BTAH e TTA.

Benzotriazol - BTAH



Número CAS: 95-14-7  
 Fórmula Molecular: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 119g/mol  
 Nome IUPAC: 2H-Benzotriazol

Toliltriazol - TTA



Número CAS: 29385-43-1  
 Fórmula Molecular: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 133,16 g/mol  
 Nome IUPAC: 4-Metil-2H-Benzotriazol

Fonte: Chemical Book (2014).

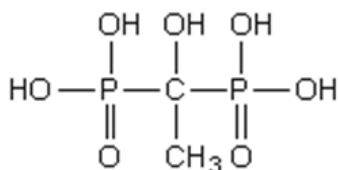
**Tabela 3.1** - Especificações técnicas e estruturais do BTAH e TTA.

Item	BTAH	TTA
Aparência	Grânulos brancos	Grânulos brancos
Pureza [%]	Mínimo: 99,8%	Mínimo: 99,5%
Umidade [%]	Máximo: 0,04%	Máximo: 0,2%
pH (até 1% p/p em água)	5,0 – 6,0	5,5 – 6,5
Solubilidade (água) [%]	Máximo: 1,9	Máximo: 0,5

Fonte: ST Water (2014).

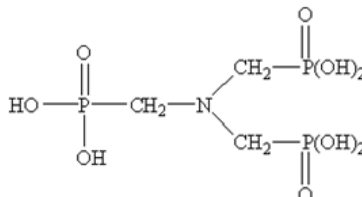
**Figura 3.2** - Composição química, estrutural e informações gerais do HEDP e ATMP.

Ácido 1-Hidróxi-etileno 1,1 Difosfônico – HEDP



Número CAS: 2809-21-4  
 Fórmula Molecular: C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 206.02 g/mol  
 Nome IUPAC: Ácido (1-hidróxi-1-fosfonoetil) fosfônico

Ácido Trimetileno Fosfônico - ATMP



Número CAS: 6419-19-8  
 Fórmula Molecular: N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 299.05 g/mol  
 Nome IUPAC: Ácido [Bis(fosfonometil)amino]metilfosfônico

Fonte: Chemical Book (2014).

**Tabela 3.2** - Especificações técnicas e estruturais do HEDP e ATMP.

Item	HEDP	ATMP
Aparência	Cristais brancos	Líquido límpido levemente amarelado
Teor de Ativos (Fosfonato) [%]	Mínimo: 90,0	50,0 – 51,0
Cloreto (como Cl <sup>-</sup> ) [ppm]	Máximo: 100,0	Máximo: 1,0
pH (1% p/p em água)	Máximo: 2,0	Máximo: 2,0
Solubilidade (água) [% p/p]	Acima de 10%	Acima de 10%
Densidade (20°C) [g/cm <sup>3</sup> ]	--	1,31 – 1,35

Fonte: ST Water (2014).

## 3.2 Preparação das amostras

### 3.2.1 Preparação do substrato metálico sem revestimento híbrido

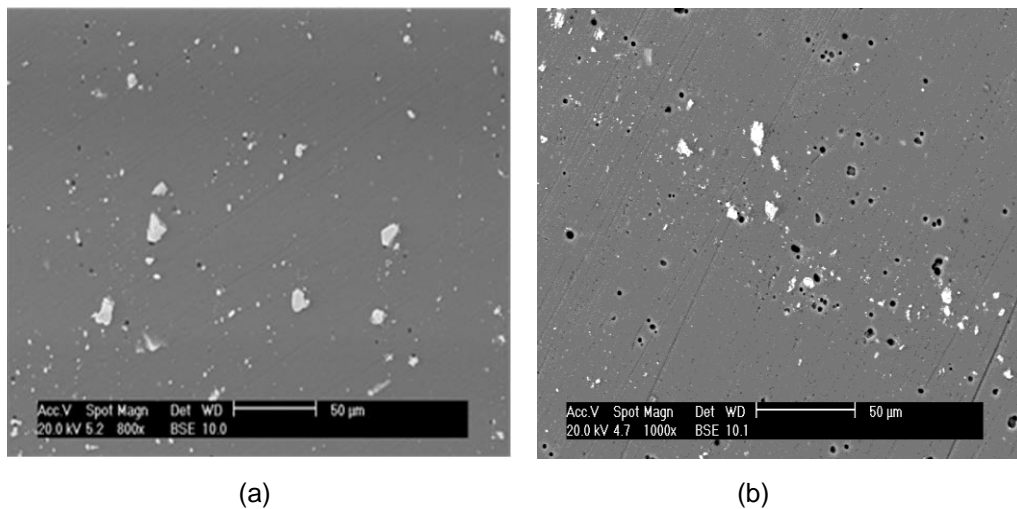
Testes foram realizados com a liga não protegida a fim de avaliar a proteção contra a corrosão do substrato pelos inibidores utilizados, em diferentes concentrações. Para isto, a partir da chapa comercial (L = 100mm, C = 100mm, E = 1mm), foram obtidos corpos de prova circulares, de maneira que, quando colocados em porta amostras de *Teflon*<sup>®</sup> disponível no laboratório, a área exposta ao eletrólito teste era de 1cm<sup>2</sup>.

Nessa etapa, trabalhou-se apenas com amostras polidas. O tratamento completo consistiu em lixamento com lixas de carbetto de silício de granulometria até 4000P, seguido por polimento com pasta de diamante de 3µm e 1µm, com lavagem abundante com água destilada entre cada etapa. Ao término do procedimento, o corpo de prova era lavado com água, álcool e acetona, secado com jato de ar quente, colocado no porta amostras e imerso no eletrólito teste.

O comportamento eletroquímico da liga polida foi avaliado em solução de NaCl 0,1 M, sem e com a adição de 0,001M ou 0,005M de cada um dos inibidores estudados. Foram realizados ensaios de polarização anódica e catódica e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), após estabilização durante uma hora do potencial de circuito aberto (PCA), seguindo as condições descritas no item 3.4.1 deste capítulo.

A análise desta etapa do trabalho foi complementada por observações da superfície das amostras por microscopia eletrônica de varredura (SEM) antes e após testes de imersão nos eletrólitos sem e com inibidor. Como a corrosão desta liga ocorre principalmente nas proximidades dos IMs (ver item 2.5.1 da revisão de literatura), era importante que não houvesse grandes alterações da superfície durante a etapa de preparação do substrato, o que dificultaria qualquer tipo de conclusão. A figura 3.3 apresenta uma comparação entre as condições superficiais da amostra polida e após o procedimento de preparação superficial descrito no item 3.2.2. Observa-se que o tratamento industrial age fortemente sobre os IMs presentes na microestrutura da liga, o que dificultaria sobremaneira qualquer tipo de avaliação sobre a efetividade dos inibidores de corrosão testados.

**Figura 3.3** - Micrografias da liga AA 2024-T3, após o pré-tratamento de polimento (a) e após pré-tratamento industrial descrito no item 3.2.2 (b).



### 3.2.2 Preparação do substrato metálico para aplicação do revestimento híbrido

Nessa etapa foram utilizados corpos de prova retangulares com área exposta de 4,26cm<sup>2</sup>. Destaca-se que testes preliminares foram realizados com amostras polidas, que resultaram em pouca aderência/cobertura do substrato pela camada aplicada. Optou-se então por não utilizar qualquer tipo de tratamento mecânico a fim de aproximar ao máximo o procedimento utilizado

da escala industrial.

Para preparação dos corpos de prova, os mesmos foram desengraxados em banho de ultrassom com acetona durante 10 minutos e lavados abundantemente com água destilada. Em seguida, eram submetidos ao seguinte tratamento industrial de desengraxe-desoxidação utilizando reagentes fornecidos pela empresa Surtec do Brasil Ltda:

- 1) Desengraxe alcalino moderado (utilizando o produto SurTec 136) - preparado em solução aquosa 5% (v/v). Imersão durante 5 minutos a 40°C;
- 2) Desengraxe alcalino leve (utilizando o produto SurTec 181-B) - preparado em solução aquosa 5% (v/v). Imersão durante 30 segundos a 40°C;
- 3) Desoxidação (utilizando o produto SurTec 495) - 50g/l em HNO<sub>3</sub> 30%. Imersão durante 5 minutos a temperatura ambiente.

Entre cada etapa os corpos de prova eram lavados abundantemente com água destilada, e ao final do procedimento passavam por lavagem em ultrassom com água destilada, por cerca de 2 minutos, seguida de um teste de quebra d'água (*water breakdown*) para verificar se a superfície estava completamente livre de sujidades. Esse teste consiste na verificação da formação de uma película uniforme de água sobre a superfície do metal, onde quanto maior a homogeneidade/fixação da mesma, melhor o resultado do pré-tratamento. Finalmente, os mesmos eram lavados com álcool e secos em jato de ar quente.

### **3.3 Preparação e aplicação do revestimento híbrido**

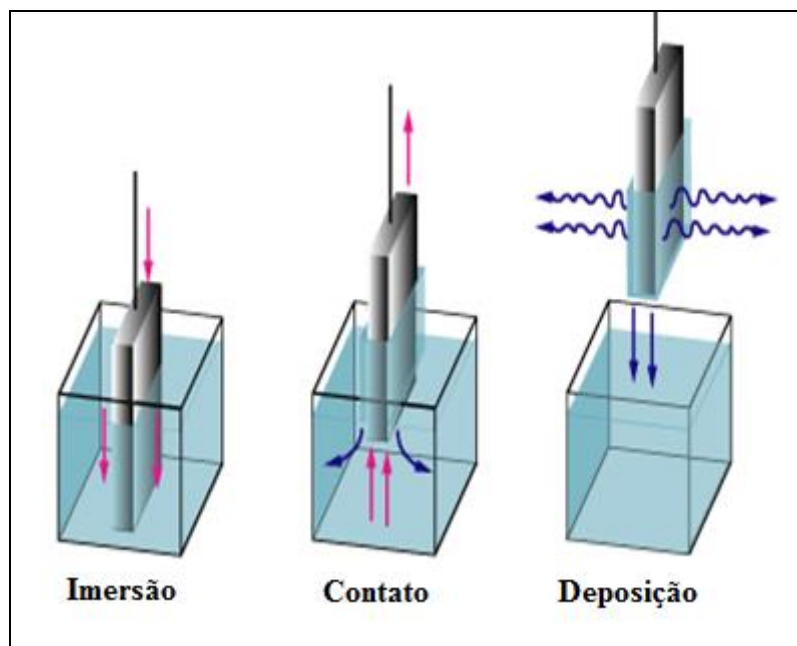
A solução de hidrólise foi preparada pela mistura simultânea de GPTMS, TEOS, água e álcool nas seguintes proporções 10:20:60:10 (v/v), acidificada para pH em torno de 2,0 com ácido acético, quando necessário, uma vez que com a utilização de inibidores de corrosão ácidos o pH do sistema caia naturalmente para valores próximos de 2,0. A solução era então deixada para

hidrolisar durante 2 horas, sob agitação constante. Destaca-se que estas proporções dos reagentes foram determinadas em estudos preliminares desenvolvidos no LEC-DEQ-EPUSP, onde se constatou que as mesmas ofereciam melhores propriedades de proteção.

Para preparação dos revestimentos modificados os inibidores de corrosão foram incorporados no início da preparação da solução de hidrólise. Testes também foram realizados com a adição do inibidor ao final desta etapa, porém, os resultados dos ensaios eletroquímicos não demonstraram influência sobre as propriedades de proteção contra a corrosão do revestimento híbrido.

O revestimento foi aplicado por *dip-coating* (utilizando o aparelho Dip Coater da Construmaq) com velocidade constante de imersão/emersão de 10 cm/min e tempo de contato com a solução hidrolisada de 2 minutos. A figura 3.4 representa esquematicamente o processo. Em seguida, a amostra era curada durante uma hora a 150°C, em estufa.

**Figura 3.4** - Representação esquemática do processo de Dip Coating.



Fonte: Ahk (2014).



### 3.4 Caracterizações Eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em duas etapas, sendo a primeira para as amostras polidas sem o revestimento híbrido, e a segunda com o pré-tratamento industrial e com presença de revestimento híbrido.

#### 3.4.1 Amostras polidas

O eletrólito teste utilizado foi o NaCl na concentração de 0,1 M, naturalmente aerado, na presença e ausência dos inibidores de corrosão BTAH, TTA, HEDP e ATMP nas concentrações de  $1 \times 10^{-3}$  M ou  $5 \times 10^{-3}$  M.

Para os ensaios foi empregada uma célula de três eletrodos, consistindo do eletrodo de trabalho (amostra com  $1 \text{ cm}^2$  de área exposta), contra eletrodo de platina com área bem superior ao eletrodo de trabalho e eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl(sat).

A sequência adotada para os ensaios eletroquímicos nesta etapa foi a seguinte: inicialmente era registrada a variação do potencial de circuito aberto (PCA) por uma hora, em seguida era realizado o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), terminando com a obtenção da curva de polarização potenciodinâmica anódica ou catódica.

Os parâmetros utilizados foram:

a) Polarização catódica:

- Autolab PGSTAT 30
- Potencial para início do experimento: PCA + 30 mV;
- Velocidade de varredura: 0,5 mV/seg;
- Condições para término do experimento: potencial (E) = (PCA - 1,5V) ou até a corrente líquida atingir  $-1 \text{ mA/cm}^2$ .

b) Polarização anódica:

- Autolab PGSTAT 30
- Potencial para início do experimento: PCA - 30 mV
- Velocidade de varredura: 0,5 mV/seg;
- Condições para término do experimento: potencial (E) = (PCA + 1,5V) ou até a corrente líquida atingir  $+1 \text{ mA/cm}^2$ .

c) Ensaios de EIS:

- Gamry Reference 600
- Faixa de frequência – 65 kHz a 100 mHz;
- Amplitude de perturbação – 15 mV (rms);
- Número de pontos de frequência por década: 6.

O software para controle dos equipamentos foi o Corrware® (versão 2.4) e pelo registro dos dados foram o Zview® (versão 3.2b) (EIS), e CorrView® (versão 2.4) (curvas de polarização e PCA). Complementarmente, alguns diagramas foram plotados utilizando o software Origin (versão 9.1).

### **3.4.2 Com Revestimento Híbrido**

Para as amostras protegidas com o revestimento híbrido, a célula eletroquímica consistiu em um tubo de vidro, o qual era colado à base metálica da liga AA2024-T3 revestida, com auxílio de cola silicone de uso geral, sem presença de solvente acético (Polystic®, para uso geral e não acético da empresa Pulvitec do Brasil Ltda), deixando uma área exposta de 4,26 cm<sup>2</sup>. Para permitir a secagem adequada da cola e evitar vazamentos após a montagem, as células eram deixadas 24 horas em descanso antes de iniciar os ensaios.

Nessa etapa do trabalho foram realizados apenas ensaios de EIS os quais foram acompanhados por um período de no mínimo 72 horas, as condições experimentais foram às mesmas utilizadas para a amostra sem revestimento e descritas no item 3.4.1, exceto que a frequência de mínimo adotada nos ensaios de impedância foi de 10 mHz, em virtude da estabilidade desse sistema, permitindo obtenção de diagramas de impedância confiáveis até essa frequência. O eletrólito teste utilizado foi o cloreto de sódio (NaCl) a uma concentração de 0,1M.

Nesta etapa também foram realizados testes utilizando como eletrólito a solução de Harrison, que consiste em uma mistura de 0,35% p/p de sulfato de amônio e 0,05% de cloreto de sódio. De acordo com a literatura a composição desta solução é muito próximo a atmosfera que as aeronaves experimentam (BALBYSHEV et al., 2007). Entretanto os testes com esta solução só foram

realizados com a amostra revestida com o híbrido não modificado e com o modificado que apresentou melhor desempenho.

### **3.5 Técnicas de caracterização química e microestrutural**

A seguir serão apresentadas as técnicas de caracterização microestrutural realizadas nesse trabalho, com o objetivo de melhor entender as possíveis interações entre o metal, revestimento híbrido e os inibidores de corrosão.

#### **3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - (SEM)**

A microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) com microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDX). As análises com as amostras polidas foram realizadas por SEM-EDX utilizando o microscópio JEOL-JSM7401F (Central Analítica - IQ-USP) utilizando tensão de aceleração de 15 keV e WD de 8mm já os ensaios com os revestimentos híbridos foram realizados com o Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL 30 (LabMicro - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) utilizando tensão de aceleração de 10 keV com variação de WD. Foram analisadas as microestruturas das ligas polidas e após imersão no eletrólito com e sem a presença dos diferentes inibidores estudados e também a superfície das amostras após aplicação dos diferentes revestimentos híbridos.

#### **3.5.2 Análises por espectroscopias de fotoelétrons de raios-X - (XPS)**

As análises de XPS foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Engenharia de Superfície da *Vrije Universiteit Brussel*, em Bruxelas, Bélgica. Os ensaios foram executados utilizando o equipamento PHI 5600 ci, com 250W, conforme mostrado na figura 3.5. A voltagem de aceleração empregada foi de 13kV, utilizando o neutralizador e com energia para obtenção do espectro exploratório de 187,25 eV e energia para obtenção do espectro detalhado de 46,95 eV. Para realização desses ensaios foram utilizados corpos

de prova quadrados com área de 1cm<sup>2</sup>, devidamente revestidos conforme o procedimento descrito anteriormente. Em alguns ensaios foi necessária a utilização de um desbaste a fim de estudar camadas mais internas desse revestimento. Esse procedimento foi realizado através de feixe de íons de Argônio a fim de garantir a superfície isenta de contaminantes. Esta etapa foi desenvolvida apenas para caracterização dos revestimentos híbridos não modificados e modificados pela adição no HEDP e do ATMP.

Para estas análises foram produzidos revestimentos a partir de soluções de hidrólise com as composições e pH apresentados a seguir. Estas foram hidrolisadas segundo as condições descritas no item 3.3, e aplicadas por *dip-coating*, item 3.3, sobre o substrato tratado industrialmente (item 3.2.2):

- a) TEOS/GPTMS/água/etanol (10:20:60:10 (v/v)); pH = 2,6
- b) TEOS/GPTMS/água/etanol (10:20:60:10 (v/v)) + 0,005 M de HEDP ou ATMP; pH = 2,4.
- c) TEOS/GPTMS/água/etanol (1:2:83,25:13,75 (v/v) + 0,005 M de HEDP ou ATMP; pH = 2,3.
- d) TEOS/GPTMS/água/etanol (1:2:83,25:13,75 (v/v) + 0,05 M de HEDP ou ATMP; pH = 1,7.
- e) TEOS/GPTMS/água/etanol (1:2:83,25:13,75 (v/v) + 0,5 M de HEDP ou ATMP; pH = 1,5.

**Figura 3.5** - Equipamento de XPS utilizado durante as análises junto ao laboratório de eletroquímica e engenharia de superfície da VUB.

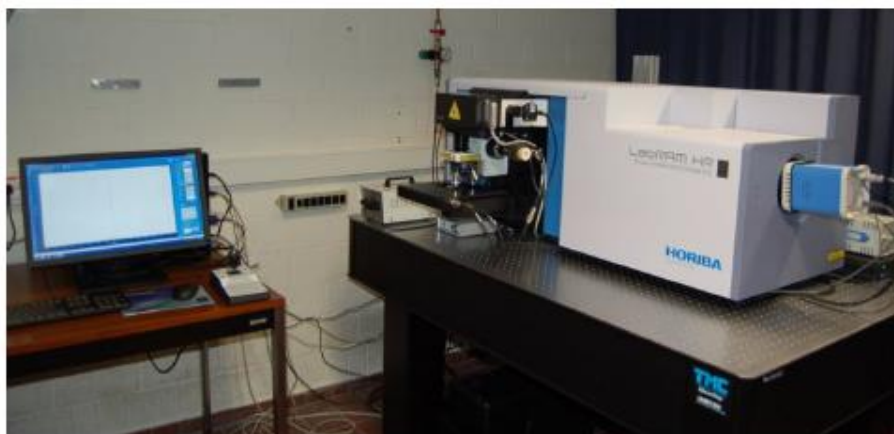


Fonte: Arquivo da VUB (2014).

### 3.5.3 Análises por microscopia RAMAN

As análises por RAMAN foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Engenharia de Superfície *Vrije Universiteit Brussel*, em Bruxelas. Os ensaios foram executados utilizando espectrofotômetro LabRam HR Evolution da empresa Horiba Scientific, com lente objetiva de 50x (WD), com laser de 10-100% = 2,5 - 25mW, com tempo de 30 a 60s para obtenção de uma janela espectral, conforme mostrado na figura 3.6. Para realização destes ensaios, foram utilizados corpos de prova quadrados com área de 1cm<sup>2</sup>. Como não há necessidade de limpeza ou preparo especial das amostras para a obtenção dos espectros, foram utilizadas as mesmas amostras que foram empregadas nos ensaios de XPS.

**Figura 3.6** - Equipamento de microscopia RAMAN utilizado durante as análises junto ao laboratório de eletroquímica e engenharia de superfície da VUB.



Fonte: Arquivo da VUB (2014).

## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1 Estudo da corrosão da liga AA2024-T3 na ausência e presença de inibidores de corrosão**

#### **4.1.1 Derivados de Triazóis**

Com a finalidade de avaliar/confirmar o papel dos inibidores a serem adicionados aos revestimentos híbridos na proteção contra a corrosão da liga AA2024-T3, a etapa inicial do trabalho consistiu em estudar o comportamento eletroquímico da liga em solução de NaCl 0,1M na ausência e presença de diferentes concentrações dos inibidores de corrosão adicionados ao eletrólito.

Nesta etapa, os corpos de prova foram polidos para permitir melhor correlacionar o comportamento eletroquímico com as variáveis microestruturais.

#### **4.1.1.1 Potencial de Circuito Aberto – (BTAH e TTA)**

Na figura 4.1 (a) e (b) são apresentadas as variações do potencial de circuito aberto (PCA) da liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M na presença e ausência de Benzotriazol (BTAH) ou Toliltriazol (TTA) em diferentes concentrações. Na figura 4.1(a) as curvas mostram que a adição de 0,001M dos inibidores de corrosão ao eletrólito praticamente não altera o valor do PCA final da liga. Entretanto, a partir do momento da imersão dos eletrodos verifica-se que, nas soluções contendo os inibidores, ocorre uma lenta evolução do PCA para valores mais positivos até a estabilização, enquanto na ausência do inibidor ocorre uma estabilização quase imediata do potencial. Já na figura 4.2(b) observa-se que, quando a concentração dos inibidores foi aumentada para 0,005M, o PCA da liga se estabiliza rapidamente em um valor de 100 mV mais negativo quando comparado à solução sem inibidor.

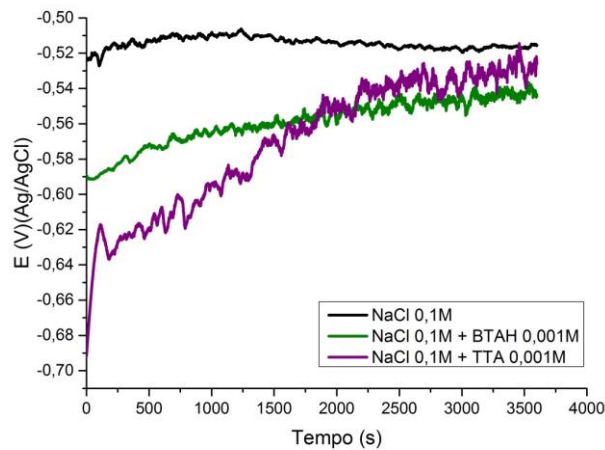
De acordo com (ABD EL KADE et al., 1979) o valor do PCA de um material depende das velocidades dos processos anódicos e catódicos, das relações entre as áreas catódicas e anódicas, da espessura do filme de óxido e da concentração da espécie oxidante. Levando-se em conta que a única modificação introduzida na solução foi à adição dos inibidores, o efeito verificado no PCA é consequência da ação destas espécies químicas.

Como já apresentado na revisão de literatura, os triazóis são excelentes inibidores de corrosão para o cobre (MANSFELD; SMITH; PERRY, 1971; WALKER, 1973; KURON et al., 1986; ANDRESS; ASHJIAN, 1985 apud CDA, 1998) e também para o ferro (CDA, 1998; CUSTÓDIO et al., 2010). Desta maneira os mesmos devem interagir fortemente com os intermetálicos (IMs) ricos em cobre e ferro, e que são característicos da microestrutura desta liga. Os IMs são sítios preferenciais para ocorrência das reações catódicas (BLANC et al., 1997; FERRARI, 2011; ZHOU et al., 2012). Portanto, partindo destes

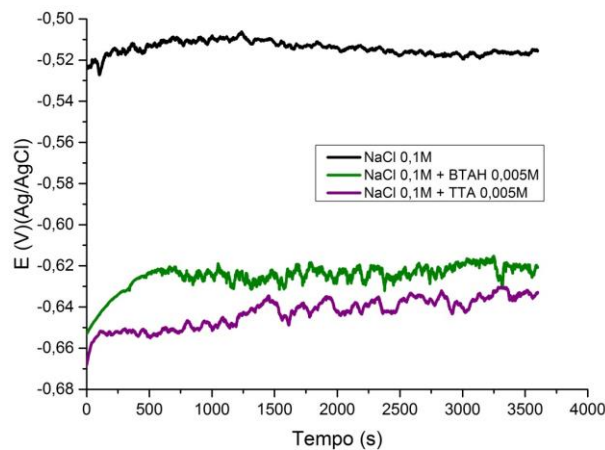
pressupostos, os valores de PCA obtidos indicam que os inibidores de corrosão devem inibir primordialmente a reação catódica, diminuindo o PCA da liga.

Os resultados apresentados na figura 4.1 mostram que a concentração dos inibidores afeta tanto a evolução quanto o valor final do PCA. Assim, pelos comportamentos observados, é possível supor que a adição de 0,001 M dos inibidores ao eletrólito não é suficiente para garantir uma interação adequada com as regiões catódicas, que são gradativamente ativadas, e o PCA se aproxima dos valores apresentados pelo substrato na ausência dos inibidores. Já na solução 0,005 M o PCA permanece estável durante todo o período, indicando uma interação mais efetiva entre as moléculas dos inibidores e a liga.

**Figura 4.1** - Potencial de circuito aberto (PCA) para a liga AA2024-T3 em meio de NaCl 0,1M sem e com adição de BTAH e TTA na concentração de 0,001 M (a) e 0,005 M (b).



(a)



(b)



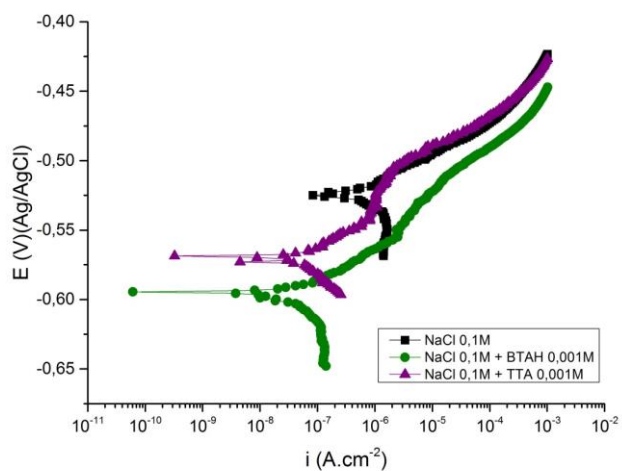
Após estabilização, o potencial da liga AA2024-T3 atinge um patamar, com valor de aproximadamente -0,54V (Ag/AgCl) na concentração de 0,001M e de -0,64V (Ag/AgCl) na concentração de 0,005M dos inibidores, e que é caracterizado por oscilações. Este tipo de comportamento poder ser explicado pelo processo de quebra e de repassivação da camada passiva (BIRBILIS et al., 2006) Como as oscilações não são de grande magnitude, é possível supor ou que a película se restabelece rapidamente (se a liga estiver realmente no estado passivo) ou então que a mesma já se encontra acima do potencial de pites, e que as oscilações devem-se à quebra e repassivação da película em locais onde a mesma apresenta maior resistência (presumivelmente há uma certa distância dos IMs).

#### **4.1.1.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica - BTAH e TTA**

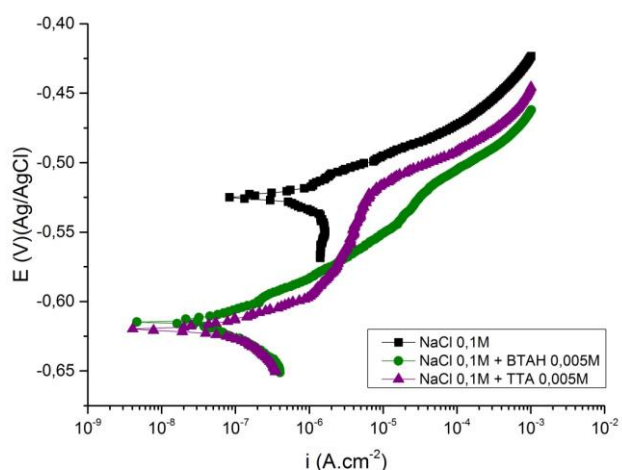
A fim de avaliar a ação dos inibidores de corrosão baseados em triazol na proteção contra corrosão da liga AA2024-T3, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica em solução de NaCl 0,1M na ausência e presença de diferentes concentrações dos inibidores.

As curvas apresentadas na figura 4.2 mostram que, independentemente da concentração, a adição dos inibidores à solução diminui a densidade de corrente de corrosão em aproximadamente uma ordem de grandeza. Na ausência do inibidor verificou-se que, apesar do alumínio ser um metal passivo e a solução de trabalho ser aproximadamente neutra (pH de cerca de 6,3), a liga apresentou comportamento totalmente ativo, mostrando que o PCA se encontra acima do potencial de pites. Já as análises das curvas de polarização anódica nas soluções às quais foram adicionados os inibidores (figuras 4.2(a) e (b)) mostra a clara presença de uma região passiva, cujo potencial de pites se aproxima do PCA da liga na ausência do inibidor. Assim, a diminuição do PCA causada pela adição dos inibidores ao eletrólito traz o potencial do sistema para um domínio onde a película passiva é estável, impedindo a ocorrência da corrosão por pites e melhorando o comportamento eletroquímico da liga.

**Fig. 4.2** - Curvas de polarização anódica para a liga AA2024-T3 na ausência e presença de 0,001 M (a) e 0,005 M (b) de BTAH ou TTA em meio de NaCl 0,1M.



(a)



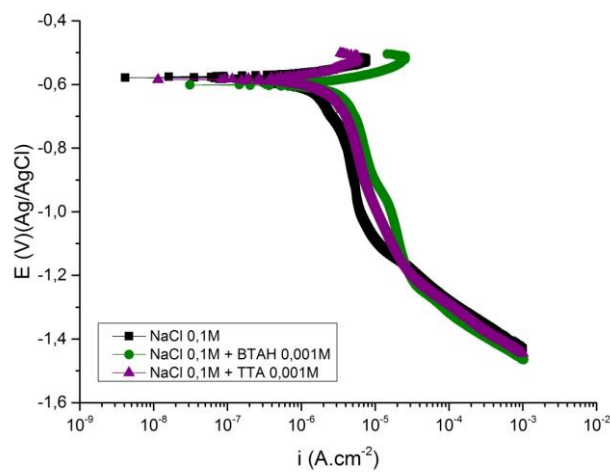
(b)

Observa-se na figura 4.2(a) que o potencial de corrosão determinado a partir das curvas de polarização na solução com menor concentração de inibidor difere do que foi observado durante a determinação do PCA (figura 4.1(a)). Entretanto, nesta última figura, verifica-se que o potencial aumenta com o tempo de imersão. Como cada experimento foi realizado com amostras diferentes, é possível supor que, ao iniciar os ensaios apresentados na figura 4.2(a), o potencial ainda estivesse em fase ascendente, justificando assim as diferenças observadas.

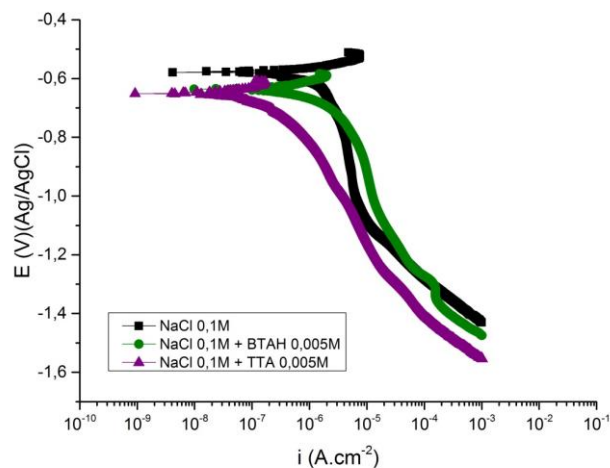
Na figura 4.3 são apresentadas as curvas de polarização catódica para a liga AA2024-T3 sem e com a presença do BTAH ou do TTA. Na figura 4.3(a)

observa-se que a adição de 0,001M dos inibidores ao eletrólito não modifica as curvas de polarização catódica. Entretanto, quando a concentração dos inibidores foi aumentada para 0,005M, percebe-se uma clara polarização da reação catódica na solução contendo TTA, enquanto que, na presença do BTAH este fenômeno não pode ser claramente observado, apesar da redução do potencial de corrosão.

**Fig. 4.3** - Curvas de polarização catódica para a liga AA2024-T3 na ausência e presença de 0,001 M (a) e 0,005 M (b) de BTAH ou TTA em meio de NaCl 0,1M.



(a)



(b)

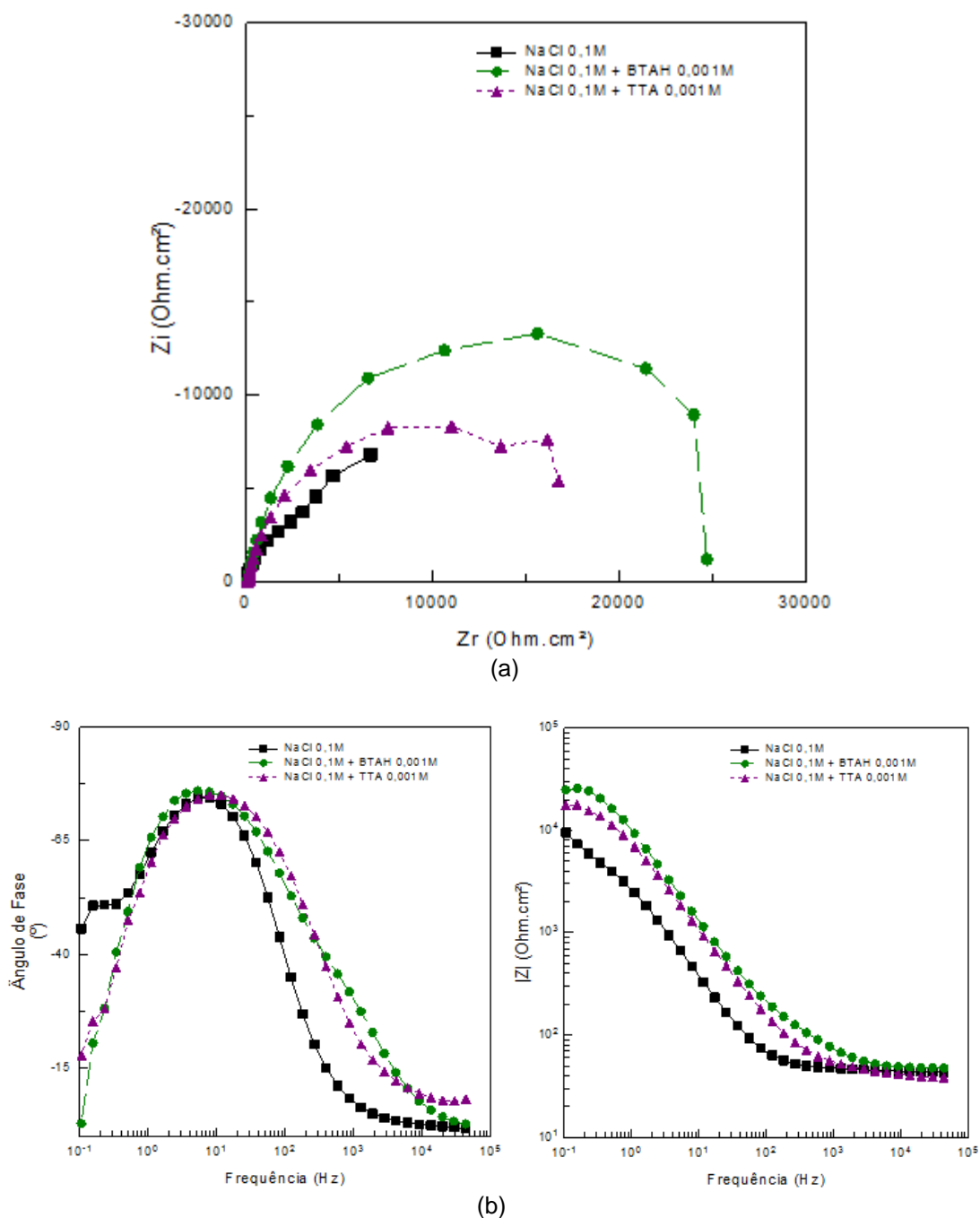
De acordo com os resultados apresentados, verifica-se uma evidente ação dos inibidores na proteção contra corrosão da liga estudada. Os resultados mostram que a diminuição do PCA da liga na presença dos

inibidores traz o potencial para a região de estabilidade da película passiva, impedindo a corrosão por pites. No que se refere ao ramo catódico das curvas, a polarização da reação de redução ficou evidente apenas quando o TTA foi adicionado na concentração de 0,005M, para as demais condições a resposta foi muito semelhante àquela observada para o metal imerso na solução sem os inibidores. A hipótese levantada para explicar este comportamento é de que o tempo decorrido entre a imersão das amostras nos eletrólitos contendo os inibidores e a obtenção das curvas de polarização não foi suficiente para a adsorção uniforme dos mesmos à superfície do metal.

#### **4.1.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) - BTAH e TTA**

Os diagramas de Nyquist e Bode para a liga AA2024-T3 na ausência e presença de 0,001M dos derivados de triazóis são mostradas na figura 4.4. De acordo com o diagrama de Nyquist (figura 4.4(a)) verifica-se a formação de apenas um arco capacitivo achatado, cujo diâmetro aumenta na presença dos inibidores, indicando aumento da resistência à corrosão.

**Figura 4.4** - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M na ausência e na presença de 0,001M de BTAH ou TTA.

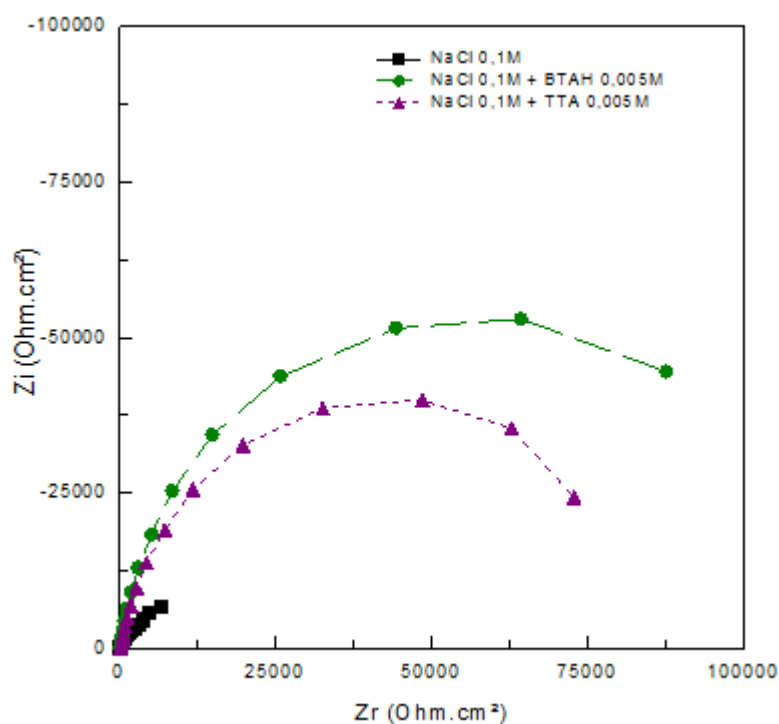


Os resultados obtidos através dos diagramas de Bode (figura 4.4(b)) confirmam o aumento do módulo da impedância com a adição do inibidor ao eletrólito teste, e mostram também que ocorre um pequeno alargamento e deslocamento do ângulo de fases para frequências mais elevadas na presença destes. Esta resposta pode ser consequência da diminuição da constante

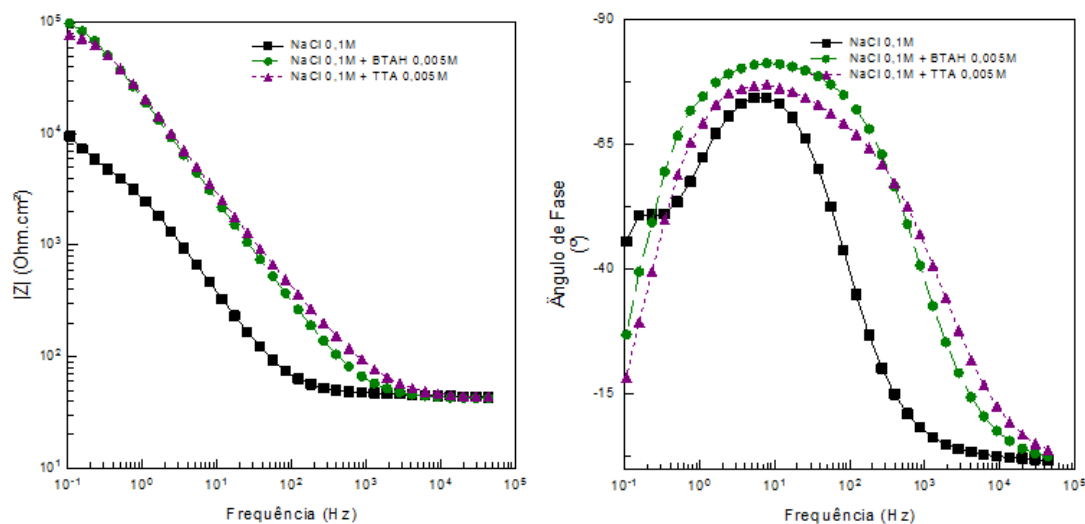
dielétrica da dupla camada elétrica ou então ao aumento da sua espessura devido à adsorção dos inibidores à superfície do eletrodo (MAHDAVIAN; NADERI, 2011). É importante destacar que os diagramas de impedância obtidos para os diferentes sistemas são caracterizados por oscilações na região de baixas frequências. Desta maneira, não foi possível obter resultados confiáveis em frequências inferiores a 100 mHz. Este comportamento é indicativo de que, independentemente da melhora de comportamento observada quando da adição do BTAH e TTA ao eletrólito teste, a nucleação de pites, mesmo que metaestáveis, continua a ocorrer, levando a oscilações do potencial e prejudicando a obtenção dos diagramas de impedância em frequências mais baixas, quando o tempo de aquisição de cada ponto experimental é mais longo.

Ao adicionar 0,005M de inibidor de corrosão à solução de NaCl 0,1M, verificou-se claramente um aumento da proteção contra corrosão da liga. De acordo com os resultados apresentados na figura 4.5, observou-se a ocorrência de apenas um arco capacitivo achatado (figura 4.5(a)), e que para esta condição houve um aumento do módulo de impedância em quase uma ordem de grandeza (figura 4.5(b)). Esta resposta é acompanhada por um maior alargamento e aumento dos ângulos de fases quando comparado às soluções com menores concentrações de inibidores, indicando um caráter mais capacitivo do sistema, provavelmente devido à uma adsorção mais efetiva dos inibidores à superfície do eletrodo. Em estudos de EIS com inibidores de corrosão é comum observar aumento da resposta capacitiva em altas frequências (AF) tanto em função do aumento da concentração dos inibidores (MAHDAVIAN; ASHHARI, 2010), como em função do tempo de imersão do eletrodo na solução contendo os inibidores (MAHDAVIAN; NADERI, 2011). Estas respostas têm sido atribuídas a uma interação mais efetiva destas espécies com o substrato, que tem sido comprovada com o uso de técnicas analíticas.

**Figura 4.5** - Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M na ausência e na presença de 0,005M de BTAH ou TTA.



(a)



(b)

A análise da resposta AF dos diagramas de ângulo de fases de Bode da figura 4.5(b) mostra que, nas soluções contendo inibidor, as respostas capacitivas começam em frequências mais elevadas. Esta resposta, associada ao fato de que a resistência do eletrólito determinada a partir do limite em altas frequências do diagrama de módulo de impedância foi praticamente igual para todas as soluções, indica uma adsorção do inibidor em toda a superfície do

eletrodo. As ligas da série 2000 são caracterizadas pela adição de um elevado teor de cobre (ver tabela 2.1). Este elemento se encontra em solução sólida, nas partículas de fortalecimento (de dimensões nanométricas) e também nos IMs. Esta configuração microestrutural pode favorecer a adsorção de um inibidor como o BTAH e TTA, caracterizado pela elevada afinidade com este metal.

#### 4.1.2 Organofosfonatos

Moléculas de organofosfonatos têm sido muito estudadas para a proteção contra a corrosão de metais pela formação de camadas autoorganizáveis (*Self Assembled Monolayers – SAM*). Porém, a literatura indica que a organização destas moléculas na superfície do alumínio é um processo lento. Em seus estudos (LEWINGTON et al., 2002) verificaram que uma monocamada desordenada de ácido alquilfosfônico se forma rapidamente sobre o alumínio puro depositado por *sputtering* após sua imersão em uma solução etanólica com 0,005M deste ácido. Entretanto, a completa organização da camada leva aproximadamente 5 dias para ocorrer. Em outro trabalho (AOKI et al., 2003; LEWINGTON et al., 2002) acompanharam a resposta de EIS de um substrato de alumínio puro imerso em solução alcoólica de um alquil-difosfonato e verificaram aumento da impedância e da resposta capacitiva até 72 horas de ensaio, o que foi interpretado como sendo devido à progressiva organização da monocamada adsorvida.

Considerando o comportamento de outros metais, (PASZTERNAK et al., 2007), por medidas de capacitância, verificaram que a formação e organização de uma camada de ácido alquil-fosfônico na superfície do aço passivado levava aproximadamente 10 horas.

Apesar das indicações de que a adsorção dos organofosfonatos a superfície dos metais é favorecida em soluções alcoólicas, e que esta é um processo lento, para manter a uniformidade da investigação, o PCA da liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M contendo HEDP (Ácido 1-hidróxietileno 1,1 difosfônico) ou ATMP (Ácido trimetilenofosfônico) foi registrado por uma hora, tendo sido obtidas as curvas de polarização anódica e catódica e

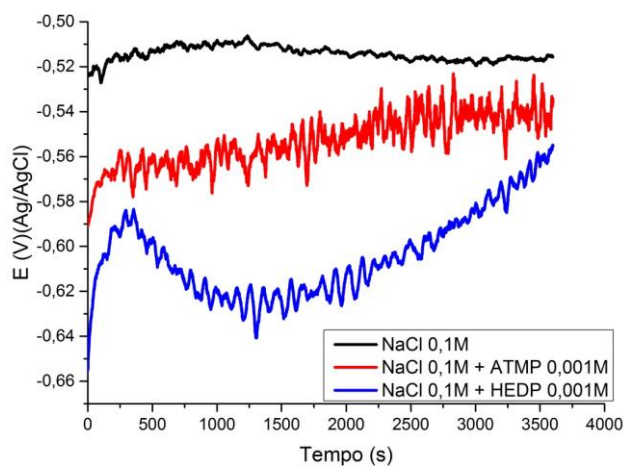


realizados ensaios de EIS. Os resultados estão apresentados nas figuras 4.6 a 4.10, e serão analisados à luz destas informações disponíveis na literatura para a adsorção de organofosfonatos à superfície de eletrodos metálicos.

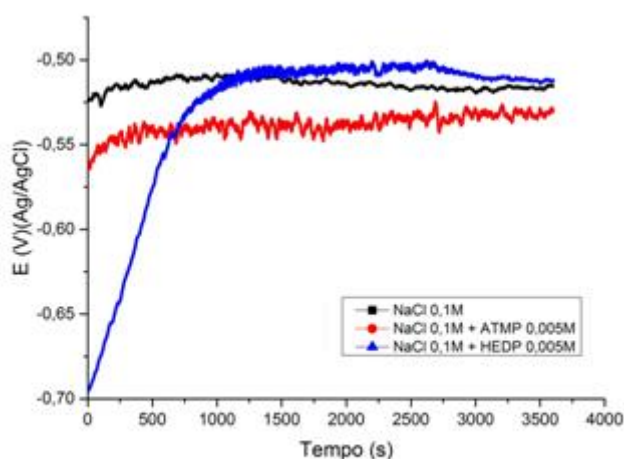
#### **4.1.2.1 Potencial de Circuito Aberto - ATMP e HEDP**

Como pode ser observado na figura 4.6(a), na solução de NaCl 0,1 M com menor concentração de organofosfonatos (0,001M), o PCA registrado durante uma hora apresentou resultado mais negativo em relação à condição sem inibidor, sendo caracterizado por grandes oscilações, indicando grande intensidade do processo de quebra e repassivação da película passiva. Ao ser aumentada a concentração dos inibidores para 0,005 M (figura 4.6(b)) o PCA se aproxima do exibido pelo metal na solução de NaCl sem inibidor e a intensidade das oscilações diminui. A curva de polarização anódica para a liga em solução de NaCl 0,1 M sem inibidor, figura 4.2 (reapresentada na figura 4.7), mostra que, nesta condição, o metal se encontra acima do potencial de pites. Logo o comportamento observado na figura 4.6(a) pode ser explicado pelo metal se encontrar em uma condição em que o potencial está abaixo do potencial de pites, mas a película passiva se encontra localmente submetida a condições muito agressivas devido à formação de uma camada não homogênea e desordenada de fosfonato sobre a superfície. Este fenômeno formaria pequenas regiões confinadas nas quais a intensidade do ataque local aumentaria devido às dificuldades de homogeneização do eletrólito. Na presença de maior concentração do inibidor (figura 4.6(b)), o potencial da liga se encontra acima do potencial de pites, e, portanto, as condições de dissolução da película passiva são mais uniformes, explicando as menores oscilações no potencial de circuito aberto.

**Figura 4.6** - Potencial de circuito aberto para a liga AA2024-T3 em NaCl 0,1M com adição de HEDP ou ATMP nas concentrações de 0,001M (a) e 0,005M (b).



(a)

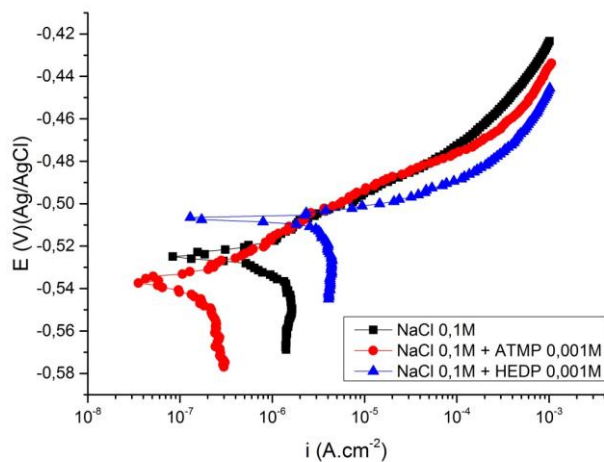


(b)

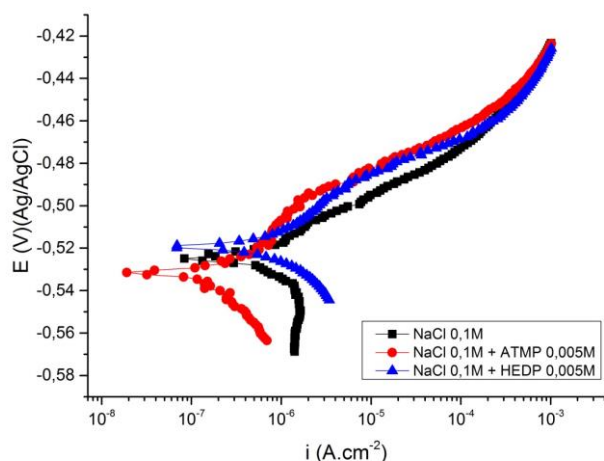
#### 4.1.2.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica - ATMP e HEDP

De acordo com os resultados obtidos no ramo anódico das curvas de polarização (figura 4.7), verifica-se um comportamento totalmente ativo da liga AA2024-T3 tanto na ausência como na presença dos organofosfonatos. Os diagramas mostram ainda que a adição do HEDP ao eletrólito teste provoca um aumento da densidade de corrente de corrosão, mesmo quando comparado à condição sem inibidor.

**Figura 4.7** - Curvas de polarização anódica para a liga AA2024-T3 na ausência e presença de 0,001M (a) e 0,005M (b) de HEDP ou ATMP em meio de NaCl 0,1M.



(a)



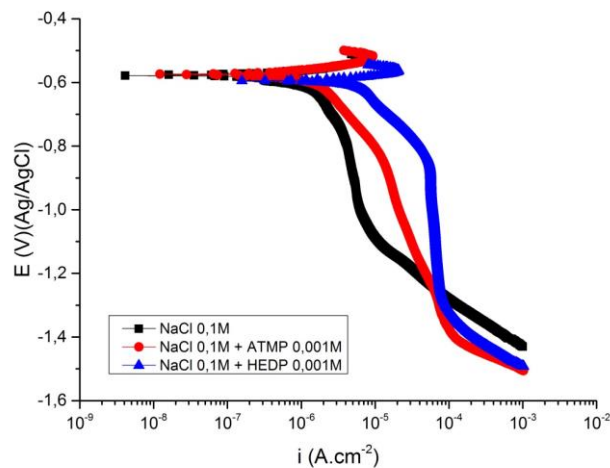
(b)

As curvas catódicas (figura 4.8) mostram uma intensa despolarização das reações de redução na presença dos inibidores. Para explicar este comportamento, a hipótese levantada é a de que o confinamento do eletrólito na camada de moléculas de organofosfonatos adsorvidos desordenadamente sobre a camada de óxido de alumínio pode desenvolver uma intensa alcalinização local da solução na interface metal-solução (devido às reações de redução) levando à dissolução química da camada passiva, que não é estável em pHs elevados. Este fenômeno facilitaria a reação de redução tanto sobre os IMs como na superfície do metal desprotegido da camada de óxido. Outra

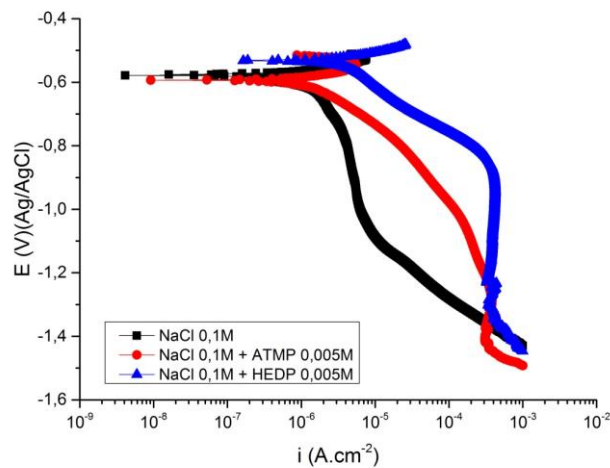
possibilidade é que os organofosfonatos geralmente se adsorvem na superfície do óxido de alumínio através de reações ácido-base (WANG et al., 2008), sendo que na ausência de um filme de óxido uniforme há uma grande dificuldade da adsorção dessas moléculas, interferindo diretamente as reações entre o organofosfonato e o metal.

As curvas são particularmente despolarizadas para o HEDP, o que explicaria os maiores valores de corrente de corrosão verificados na presença deste inibidor nos ensaios anódicos. Portanto, supõe-se que a desorganização da camada de inibidor sobre a superfície do metal tem um papel preponderante nos resultados obtidos.

**Figura 4.8** - Curvas de polarização catódica para a liga AA2024-T3 na ausência e presença de 0,001M (a) e 0,005M (b) de HEDP ou ATMP em meio de NaCl 0,1M.



(a)



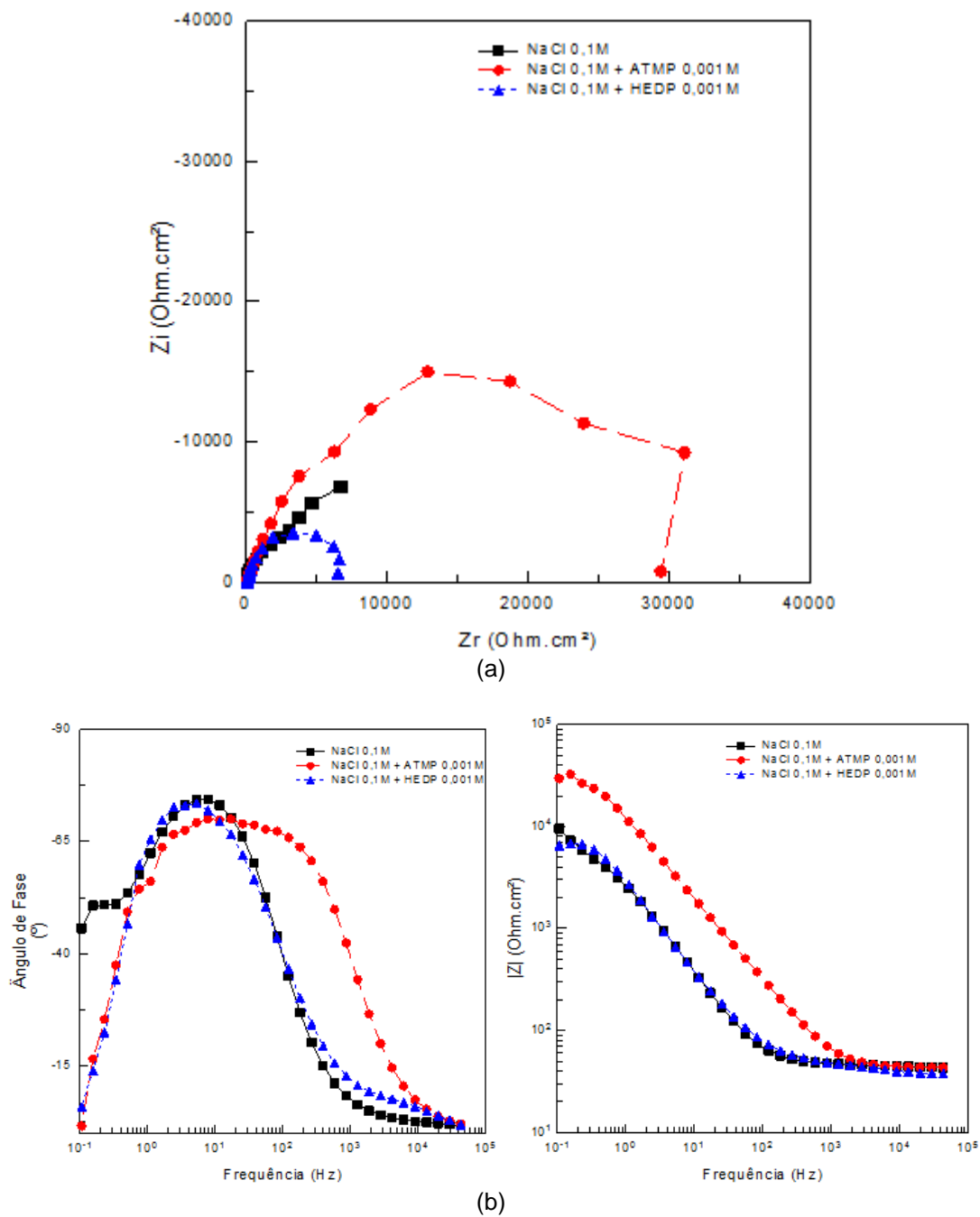
(b)

### 4.1.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) - ATMP e HEDP

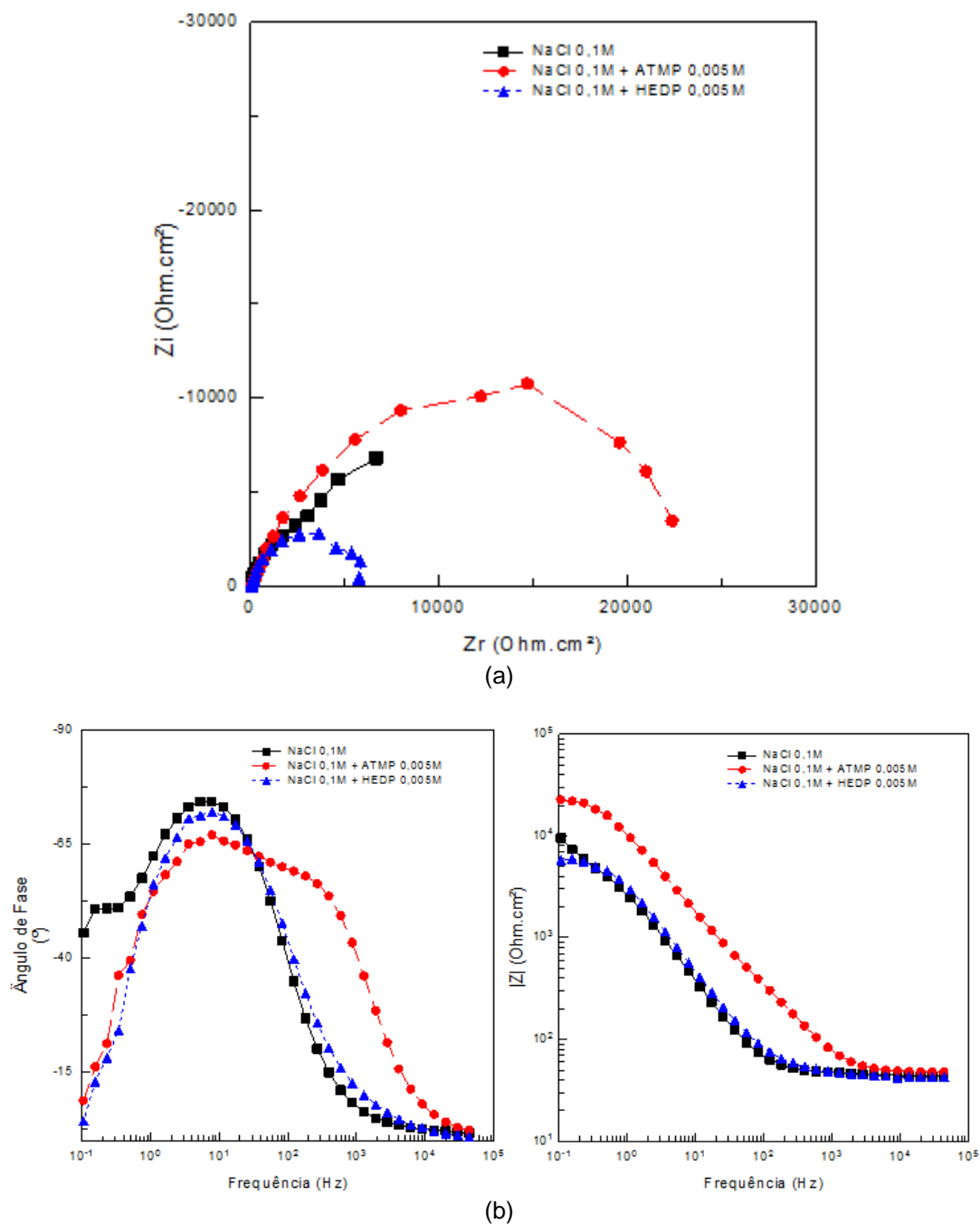
Os diagramas de impedância, figuras 4.9 (0,001M) e 4.10 (0,005M), mostram que o ATMP confere maior proteção em relação ao HEDP nos sistemas em questão. Nestas o arco capacitivo (figura 4.9(a) e 4.10(a)) possui maior diâmetro na presença do primeiro inibidor, que também possui maior módulo de impedância BF (figura 4.9(b) e 4.10(b)). De acordo com os diagramas de ângulo de fases (figura 4.9(b) e 4.10(b)), verifica-se um alargamento dos ângulos de fases para o ATMP, com a formação de um “ombro” em AF, indicando a possível formação de um filme sobre o substrato.

Em concordância com o observado nas curvas de polarização, onde a adição do HEDP contribuiu principalmente para a despolarização da reação catódica quando comparada ao branco, verifica-se que na presença deste inibidor o arco capacitivo apresenta menor diâmetro que para a solução sem inibidor (figura 4.9(a) e 4.10(a)), indicando uma aceleração dos processos interfaciais. Uma possível explicação para essa diferença de comportamento reside no fato da molécula de HEDP apresentar menor quantidade de grupamentos fosfonatos em relação ao ATMP. Como visto anteriormente, os grupamentos fosfonatos são responsáveis pela formação da interação com o óxido do metal, através de adsorção química (DALMORO, 2009; STEFENEL; VUANO; MAYER, 2001). Assim a interação do HEDP com o metal seria prejudicada tornando mais lenta a formação do filme.

**Figura 4.9** - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M na ausência e na presença de 0,001M de ATMP ou HEDP.



**Figura 4.10** - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para a liga de alumínio AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1M na ausência e na presença de 0,005M de ATMP ou HEDP.



Através dos ensaios eletroquímicos realizados em solução de NaCl 0,1M na ausência e presença dos organofosfonatos, verificou-se baixa proteção da liga AA2024-T3 por parte deste inibidores. Isso se deve, principalmente, à dificuldade que esses componentes apresentam em formar um filme organizado na superfície do metal (LEWINGTON et al., 2002; PASZTERNAK et al., 2007), o que deve ser agravado pela presença de íons agressivos. Os

diagramas de ângulo de fases na presença do ATMP (figura 4.9(b) e 4.10(b)) indicam que este inibidor tende a formar um filme sobre a superfície do metal. Desta maneira, é possível propor que os defeitos presentes no filme forneceriam caminhos preferenciais para a penetração do eletrólito e formariam regiões confinadas de alta agressividade, dando suporte à interpretação para o comportamento observado nas curvas de polarização.

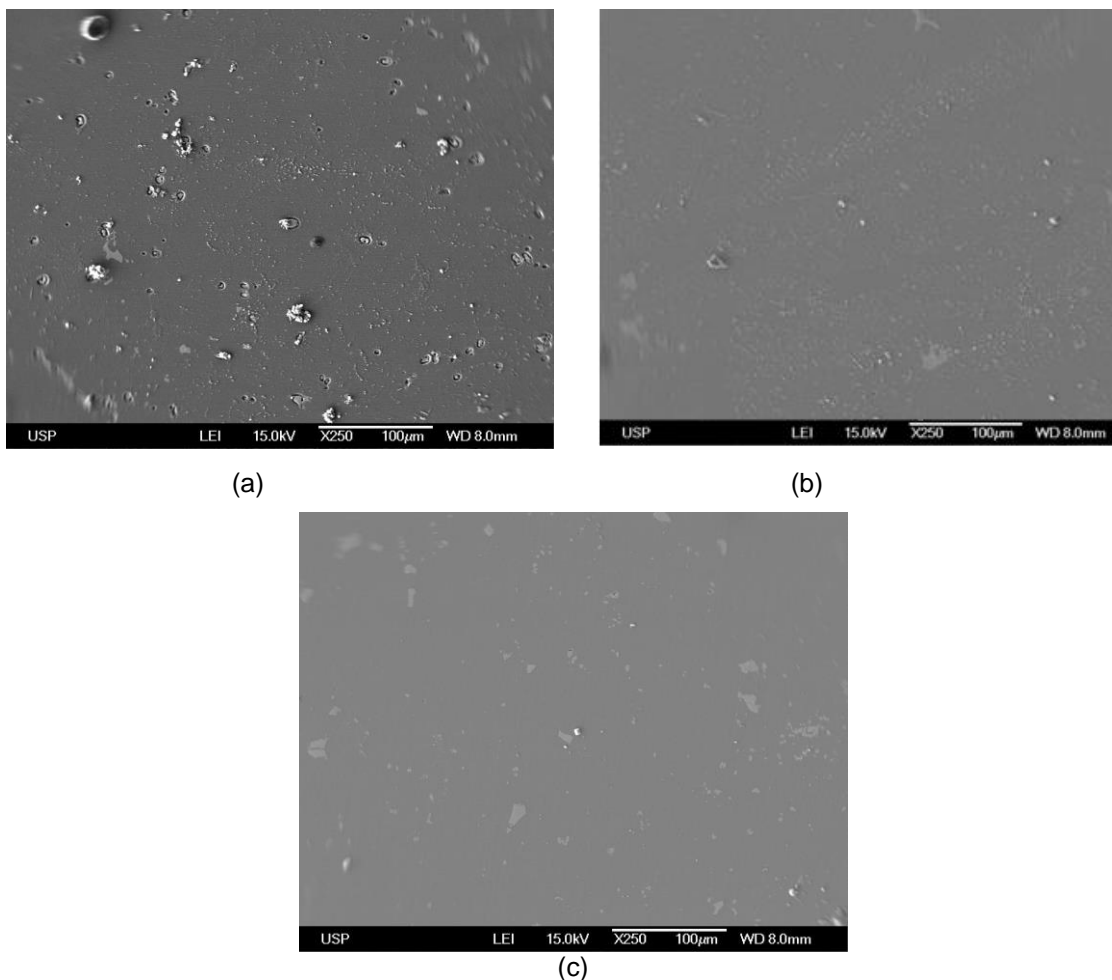
Outra possível explicação para as instabilidades observadas nos resultados dos ensaios eletroquímicos (potencial de corrosão e diagramas de EIS) realizados quando da adição dos fosfonatos à solução de NaCl seria o elevado poder complexante desses compostos, principalmente no que concerne aos íons Mg e Al (GENTIL, 2011; ST WATER, 2014). A complexação do alumínio pelo inibidor provocaria a diminuição da concentração interfacial, alterando o potencial de corrosão. As oscilações do potencial devido processos sucessivos de dissolução-complexação afetaria a estabilidade BF dos diagramas de impedância provocando a dispersão verificada.

## **4.2 Caracterização microestrutural da liga AA2024-T3 na ausência e presença de inibidores de corrosão.**

Foram obtidas imagens, através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), da superfície da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M, sem (figura 4.11(a)) e com a presença de 0,001 M (figura 4.11(b)) e 0,005M (figura 4.11(c)) de BTAH. Comparando as três figuras, verifica-se que ocorre corrosão localizada concentrada nas proximidades dos intermetálicos (IMs) na ausência do inibidor (figura 4.11(a)), enquanto que ao adicionar o inibidor em suas diferentes concentrações ao eletrólito teste a superfície da liga permanece praticamente inalterada, sendo este aspecto mais evidente para a solução com maior concentração do inibidor (figura 4.11(c)).



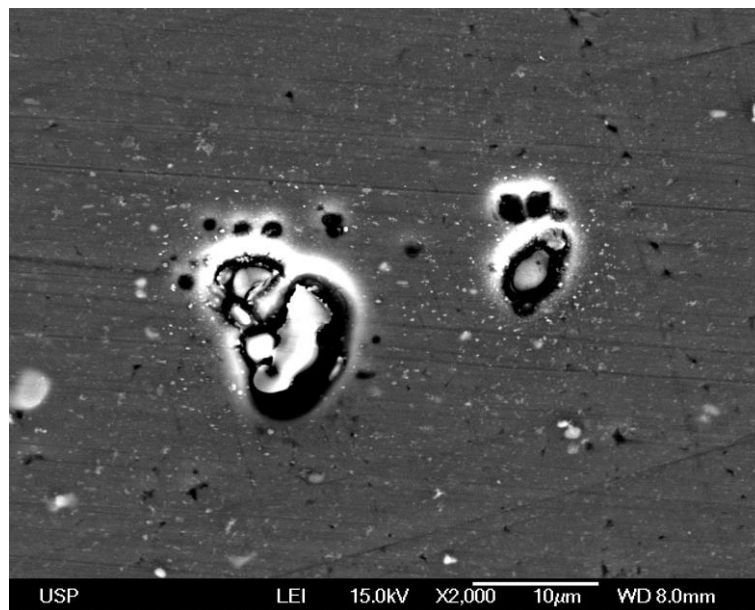
**Figura 4.11** – Micrografias da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M, sem (a) e com a adição de 0,001M (b) e 0,005M (c) de BTAH.



Detalhes de IMs atacados em meio NaCl 0,1M na ausência de inibidores de corrosão da amostra apresentada na figura 4.11(a) são apresentados na figura 4.12. Verifica-se claramente um ataque preferencial nos IMs Al-Cu-Mg, fato que não foi observado na presença dos inibidores de corrosão. Destaca-se que estes IMs são extremamente ativos, e a literatura científica relata que os mesmos são pontos preferenciais para o início da corrosão localizada (BUCCHEIT et al., 1997). No mecanismo proposto, nas etapas iniciais do processo corrosivo, estes IMs são anódicos em relação à matriz e os seus constituintes mais ativos, principalmente o Mg, são corroídos preferencialmente. Este processo deixa um remanescente rico em cobre, que se torna catódico em relação à matriz, provocando a corrosão desta. Destaca-se que, mesmo quando a matriz se comporta catodicamente em relação ao IM, ocorre corrosão desta devido à alcalinização local do eletrólito, provocada pela

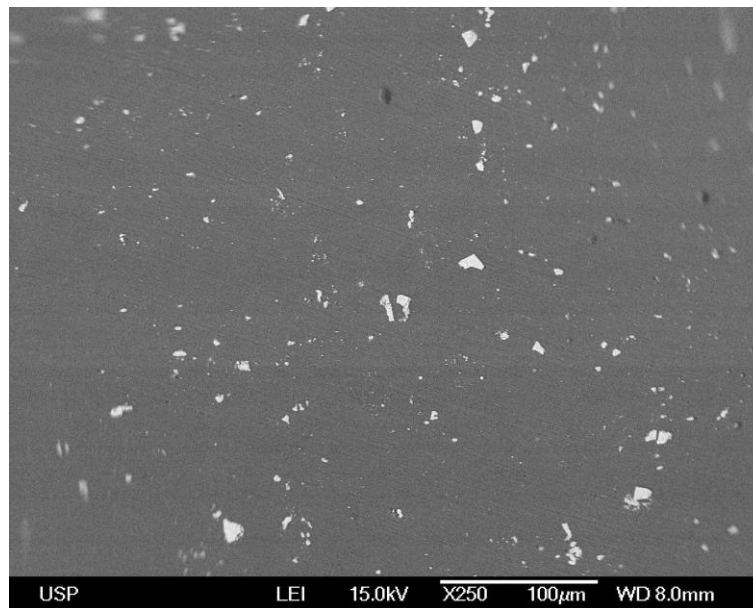
reação catódica (primordialmente a redução do oxigênio), que desestabiliza a camada de óxido e expõe o alumínio ao eletrólito. Outro aspecto relevante é que, frequentemente, quando isolado, o remanescente catódico rico em cobre se destaca da matriz fazendo com que a atividade eletroquímica cesse, não permitindo o desenvolvimento de pites profundos.

**Figura 4.12** – Micrografia dos IMs da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M sem a adição de inibidores de corrosão.

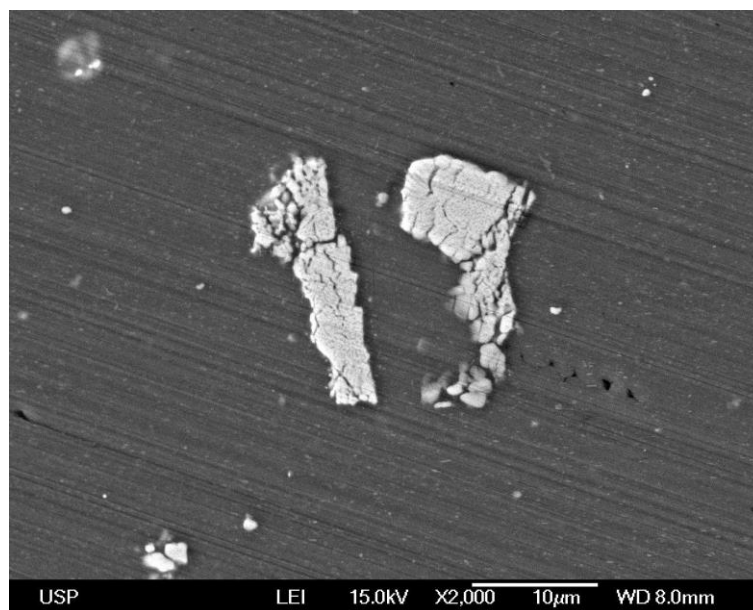


Nas figuras 4.13 (a) e (b) são apresentadas, respectivamente, as micrografias da superfície da liga AA2024-T3 e de um conjunto de IMs após imersão durante 5 horas na solução de NaCl 0,1M na presença de 0,005M de TTAH. A análise destas micrografias em conjunto com os resultados das curvas de polarização confirma, assim como no caso do BTAH, que este inibidor protege a liga e os IMs contra o processo corrosivo.

**Figura 4.13** - Micrografias da liga AA2024-T3, após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M, na presença de 0,005M de TTA com aumento de 250 vezes (a) e com aumento de 2000 vezes (b)



(a)

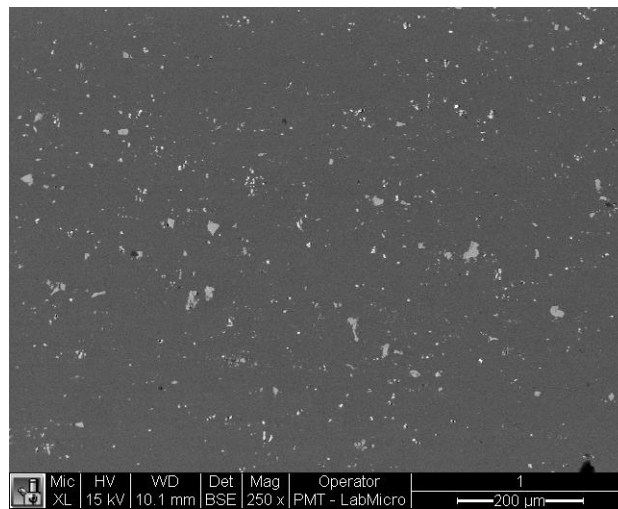


(b)

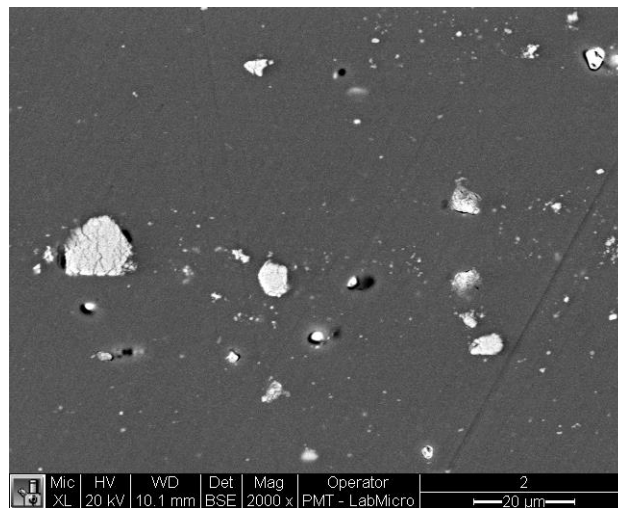
Observações por SEM também foram realizadas após imersão da liga AA2024-T3 em solução contendo os organofosfonatos. A figura 4.14 (a) apresenta uma micrografia com o aspecto geral da superfície da liga após cinco horas de imersão na solução contendo 0,005 M de ATMP. A comparação desta imagem com aquela apresentada na figura 4.11(a) mostra que a liga sofreu um ataque mais moderado na presença do inibidor, indicando uma certa proteção desse fosfonato ao metal. De acordo com a figura 4.14(b), observam-

se ataques localizados, principalmente nos IMs Al-Cu-Mg com pequenas dimensões. Isto corrobora com os resultados dos ensaios eletroquímicos, e confirma que, para as condições adotadas, os organofosfonatos não apresentam interação uniforme com a superfície do eletrodo, favorecendo o ataque localizado pela formação de regiões confinadas.

**Figura 4.14** – Micrografias da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M na presença de 0,005M de ATMP com aumento de 250 vezes (a) e com aumento de 2000 vezes (b).



(a)

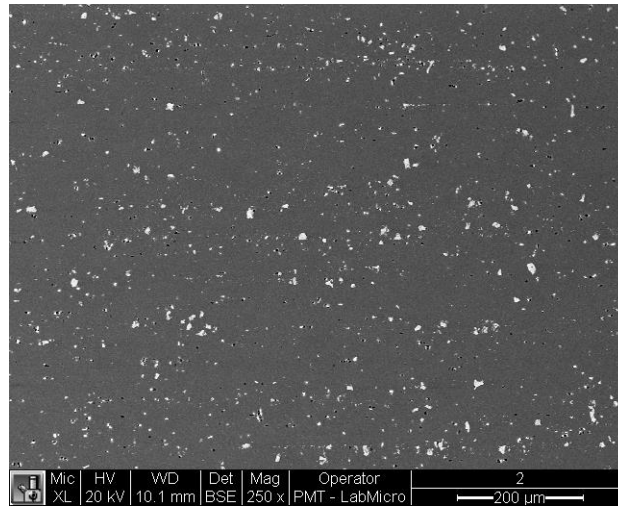


(b)

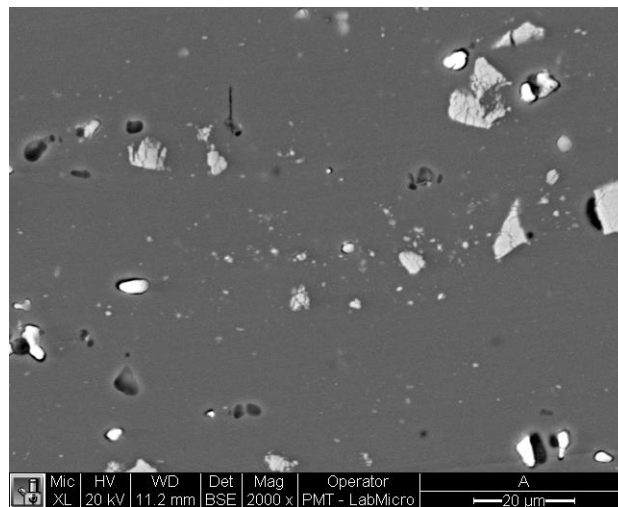
As figuras 4.15 (a) e (b) apresentam, respectivamente, a imagem geral da superfície da liga e detalhes de alguns IMs específicos após imersão da liga AA2024-T3 durante 5 horas na solução contendo 0,005M de HEDP. Assim como para o ATMP, para esta amostra também se verificou que a adição do

inibidor diminuiu o ataque geral da liga, porém alguns IMs de pequenas dimensões não foram devidamente protegidos, sendo atacados pelo eletrólito.

**Figura 4.15** – Micrografias da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M na presença de 0,005M de HEDP com aumento de 250 vezes (a) e com aumento de 2000 vezes (b)



(a)

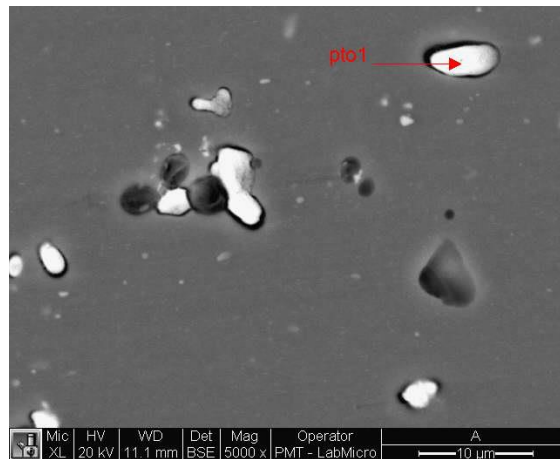


(b)

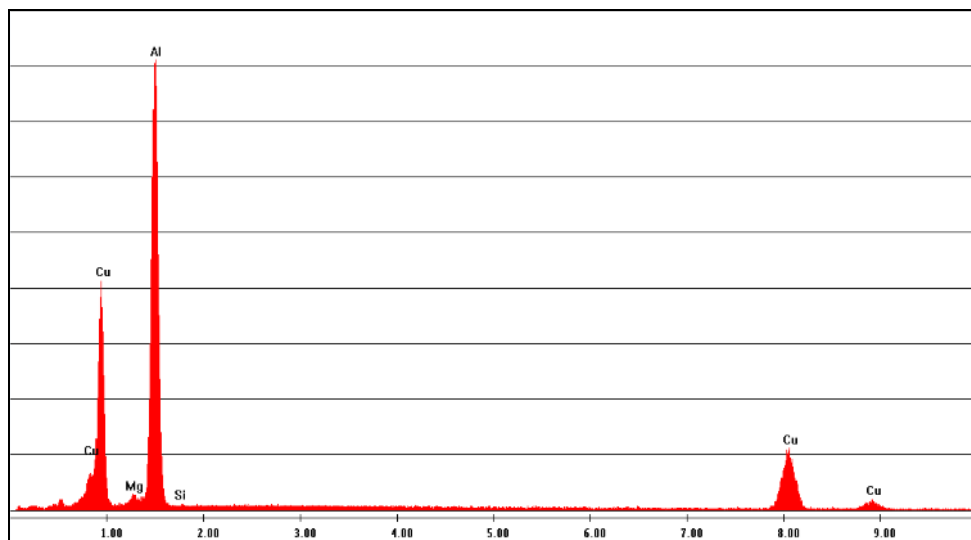
Os IMs que sofreram maior ataque na presença dos orgâfosfonatos foram analisados através de EDX. Foi verificado que os principais constituintes são Al-Cu-Mg. Por sua vez, os IMs Al-Cu-Fe-Mn, foram menos afetados pela corrosão na ausência e na presença do inibidor de corrosão. Como já discutido anteriormente, a corrosão localizada para a liga AA2024-T3 se inicia através da corrosão dos IMs ricos em Mg. Inicialmente há oxidação do Al e Mg, presentes nestes IMs, deixando-os rico em Cu, o qual é catódico em relação à matriz,

iniciando assim, a corrosão desta última (BUCCHEIT et al., 1997). A figura 4.16 apresenta um destes IMs corroídos com seu respectivo espectro EDX após imersão da liga em solução de NaCl contendo 0,005 M de HEDP, o mesmo fenômeno foi verificado em solução contendo o ATMP.

**Figura 4.16** - Micrografia de uma região da liga AA2024-T3 após 5 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M na presença de 0,005M de HEDP (a) e o espectro obtido por energia dispersiva de Raios-X de um dos IMs (b).



(a)



(b)

### 4.3 Estudo da influência da adição de inibidores de corrosão ao revestimento híbrido para proteção contra corrosão da liga AA2024-T3

O objetivo dessa etapa do trabalho foi investigar as propriedades anticorrosivas de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos modificados com diferentes inibidores de corrosão, baseados em derivados de triazóis e

organofosfonatos, quando aplicados sobre a liga de alumínio de elevada resistência mecânica AA2024-T3, após o pré-tratamento de desengraxe/desoxidação. Foram realizados ensaios de EIS durante 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 M e o estudo foi iniciado investigando a resposta do revestimento híbrido não modificado.

#### **4.3.1 Comportamento de EIS para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido não modificado**

A Figura 4.17 apresenta a evolução da resposta de EIS em função do tempo de ensaio em solução de NaCl 0,1M para uma amostra da liga AA2024-T3 protegida com o revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) não modificado. A resposta foi acompanhada até 72h de imersão.

Analisando os resultados apresentados na figura 4.17(a), verifica-se que na primeira hora de imersão o revestimento apresenta um comportamento fortemente capacitivo na região BF do diagrama. Porém, com o passar do tempo, a resposta de impedância passa a apresentar um caráter cada vez mais resistivo, com a formação de um arco incompleto ao final das 72h de ensaio, indicando uma maior suscetibilidade à corrosão da amostra. Os diagramas (figura 4.17(a) e (b)) também mostram que o módulo da impedância diminui continuamente em função do tempo de ensaio.

Após uma hora de ensaio, o diagrama de ângulo de fase (figura 4.17(b)) mostra a existência de apenas duas constantes de tempo. Na interpretação clássica para os diagramas de impedância de metais revestidos por polímeros, a constante de tempo AF é atribuída ao revestimento, enquanto em BF tem-se a constante de tempo relacionada à corrosão na interface com o metal (VAN OOIJ et al., 2005) . Porém, para o alumínio em particular, algumas vezes, esta resposta é atribuída à camada de óxido, em situações na qual o sistema ainda apresenta elevada resistência à corrosão, como, por exemplo, após períodos curtos de imersão em meios agressivos (YASAKAU et al., 2008; ZHELUDKEVICH et al., 2005).

Para o ensaio realizado após 24 horas de imersão, importantes mudanças são observadas no diagrama de ângulo de fases (figura 4.17(b)),

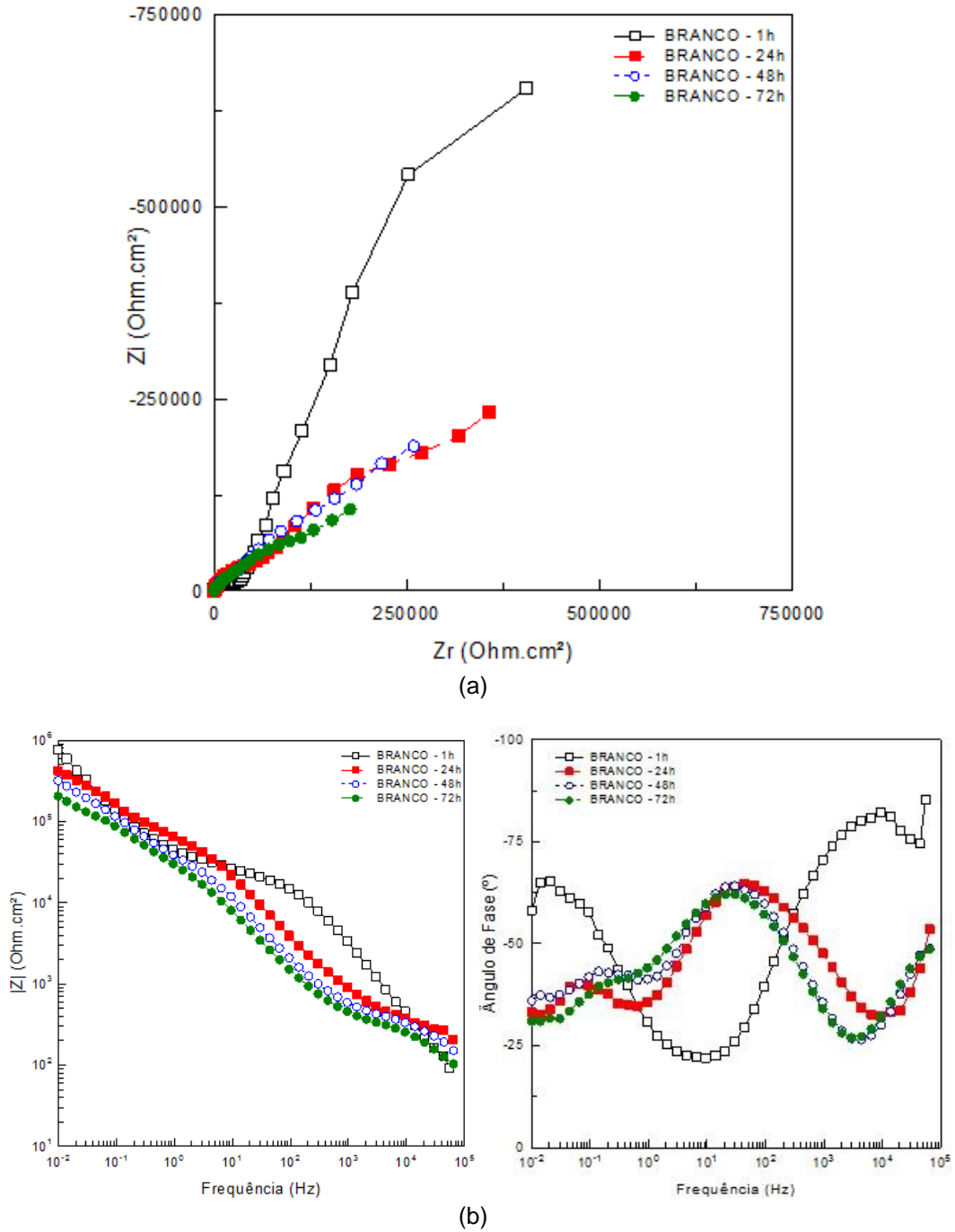
que passa a apresentar três constantes de tempo até o final do ensaio. Na literatura científica diversos trabalhos estão disponíveis onde o comportamento de corrosão da liga AA2024-T3 protegida com revestimentos híbridos orgânico-inorgânico foi investigado por EIS, e nos quais três constantes de tempo foram observadas em ensaios realizados em solução de NaCl (MRAD et al., 2012; ROSERO-NAVARRO et al., 2008; YASAKAU et al., 2008; ZHELUDKEVICH et al., 2006; ZHELUDKEVICH et al., 2005) . A constante de tempo em frequências intermediárias, que aparece geralmente quando o sistema começa a se deteriorar, tem sido atribuída ou à camada de óxido de alumínio (ROSERO-NAVARRO et al., 2008) ou então a uma resposta mista desta camada de óxido fortalecida por ligações tipo Al-O-X, onde X representa um componente do revestimento híbrido, seja o próprio Si ou então modificantes introduzidos em sua estrutura (MRAD et al., 2012; YASAKAU et al., 2008; ZHELUDKEVICH et al., 2006; ZHELUDKEVICH et al., 2005) . Esta última hipótese tem sido apoiada em resultados publicados na literatura que indicam, direta ou indiretamente, a existência de ligações Al-O-Si (FANG et al., 1997), ou então em resultados divulgados por (SCHMIDT; LANGENFELD; NAß, 1997), que atestam que a formação de compostos mistos de alumina e sílica, como o Al-O-Si, é termodinamicamente favorecida, e que suas energias livres seriam bem mais negativas do que à da *Boehmita* (óxido de alumínio hidratado).

A evolução da resposta de EIS com o tempo de ensaio apresentada na figura 4.17(b) mostra que o ângulo de fases em AF diminui continuamente e se desloca levemente para frequências mais elevadas. Esta resposta indica deterioração do revestimento híbrido, e está associada tanto à absorção de água e/ou degradação do filme (provocando aumento da capacitância), como ao aumento dos caminhos condutores através do mesmo (diminuindo a resistência), como atestam resultados de ajustes com circuitos equivalentes de diagramas de EIS para sistemas semelhantes publicados por outros autores (YASAKAU et al., 2008; ZHELUDKEVICH et al., 2005). Isto facilita o acesso de espécies agressivas à superfície do eletrodo, afetando a estabilidade da camada intermediária (constante de tempo em frequências intermediárias), e provocando a aceleração dos processos corrosivos interfaciais (deslocamento



do ângulo de fases BF para frequências mais elevadas), com conseqüente diminuição da impedância global do sistema.

**Figura 4.17** - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) não modificado. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode.



### **4.3.2 Comportamento de EIS para a liga AA2024-T3 protegida com revestimentos híbridos modificados com inibidores de corrosão**

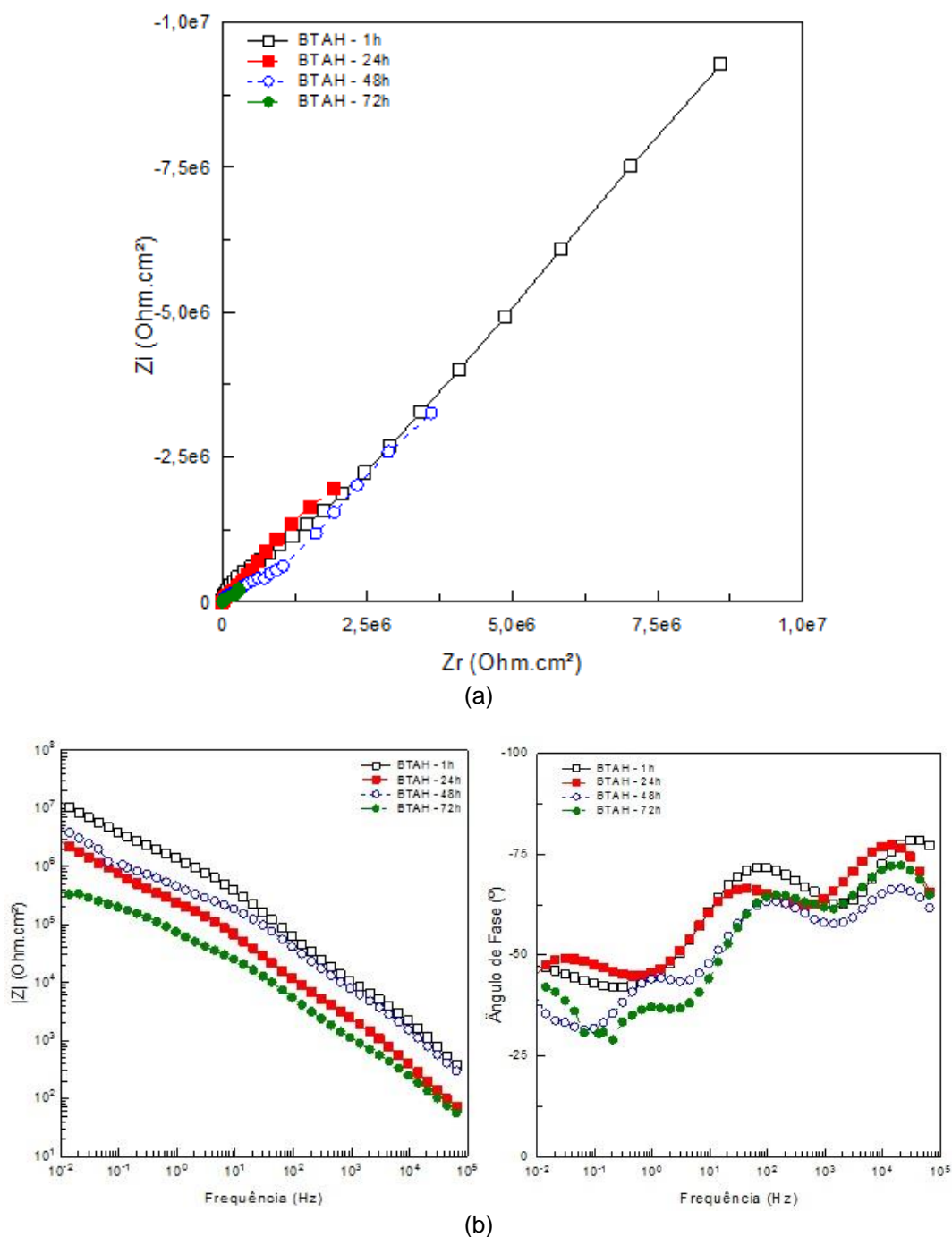
Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios de EIS para a liga AA2024-T3 protegida com o revestimento híbrido (TEOS+GPTMS) modificado com os diferentes inibidores de corrosão. Assim como para o revestimento não modificado, o comportamento foi acompanhado até 72 horas de imersão.

#### **4.3.2.1 Revestimento híbrido modificado com BTAH ou TTA**

A figura 4.18 (a) e (b) apresenta os resultados dos ensaios para o revestimento modificado com a adição de 0,005M de BTAH. No diagrama de Nyquist (figura 4.18(a)), verifica-se, após a primeira hora de imersão, um comportamento de Warburg em BF, indicando a existência de fenômenos controlados por difusão. Esta resposta inicial é seguida por rápida e contínua redução do módulo de impedância nos ensaios subsequentes, com diminuição em cerca de duas ordens de grandeza, indicando pouca capacidade de proteção para este sistema particular. Desde o início do período de exposição o diagrama de ângulo de fases (figura 4.18(b)) mostra a presença de três constantes de tempo, com o aparecimento de um novo fenômeno BF a partir de 48 horas de ensaio.

De acordo com o reportado na literatura (RAPS et al., 2009; YASAKAU et al., 2008), o BTAH influencia na estabilidade do revestimento híbrido e de suas propriedades anticorrosivas, deteriorando as propriedades de barreira do filme formado, com posterior propagação da corrosão do sistema. Segundo (YASAKAU et al., 2008), o aumento anormal da capacitância em AF com o tempo de ensaio verificado para um corpo de prova da liga AA2024-T3 protegido com revestimento híbrido de GPTMS/TPOZ (Tetrapropóxido de Zircônio) modificado com BTAH não pode ser explicado apenas pela absorção de água, sugerindo que a presença deste inibidor interfere na estabilidade hidrolítica das ligações Si-O-Si, levando à deterioração do revestimento e explicando a acentuada queda da impedância.

**Figura 4.18** - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) modificado com 0,005M de BTAH. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode.



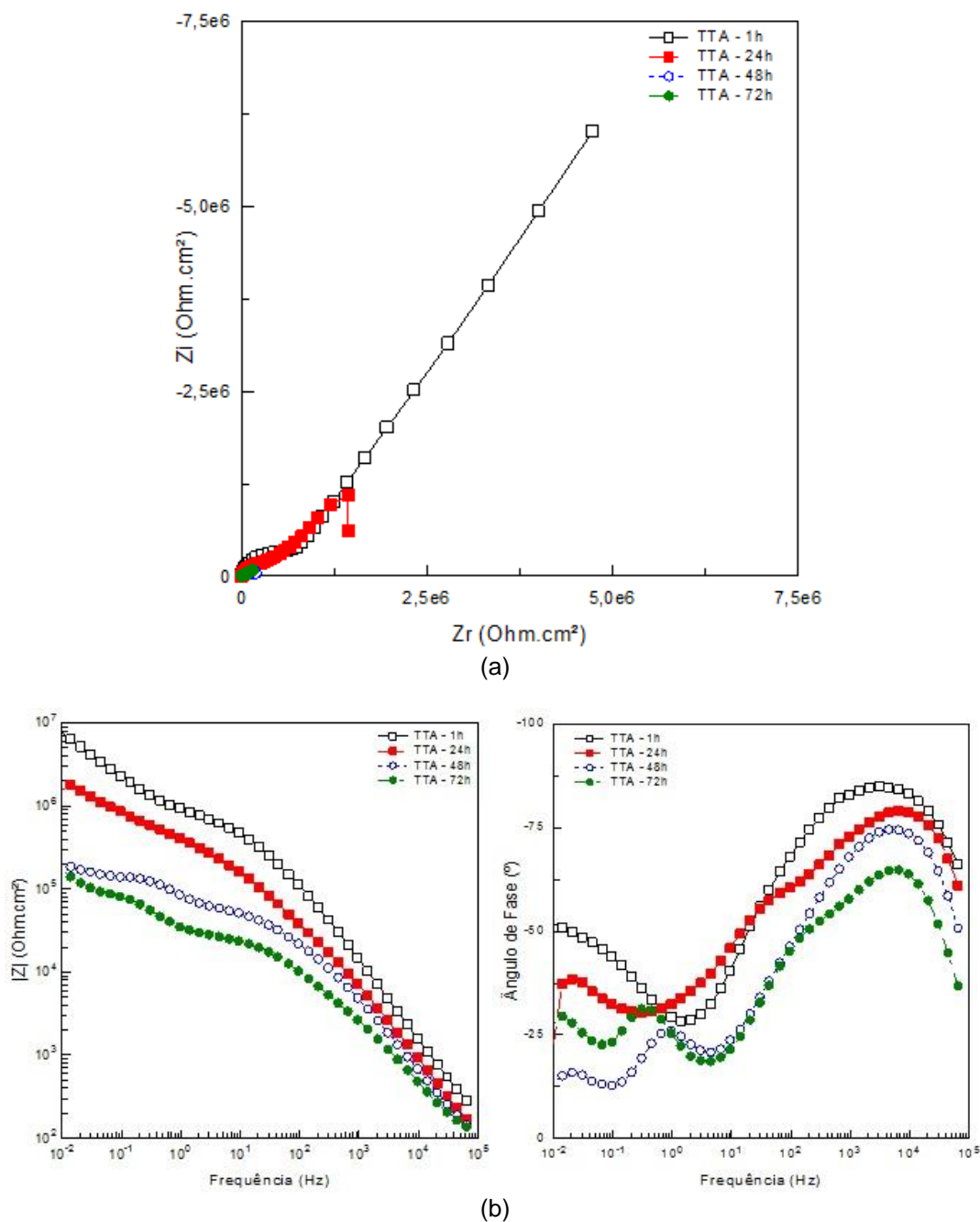
A comparação entre os diagramas de módulo de impedância (figuras 4.17(b) e 4.18(b)) revelam que, ao final do período de 72 horas de ensaio, a impedância BF da amostra protegida com o híbrido modificado com BTAH é praticamente igual àquela exibida pela amostra protegida com o branco. Entretanto, no início do ensaio a impedância exibida pela amostra protegida

com o híbrido modificado é bem superior. Estes dois aspectos podem ser relacionados ao papel desempenhado pelo BTAH. O diagrama de ângulo de fases para esta amostra é caracterizado pela presença de três constantes de tempo desde uma hora de ensaio, indicando que a integridade deste híbrido é inferior àquela do branco, e que mais caminhos condutores estão disponíveis para que espécies agressivas atinjam o metal base (comparar os diagramas de ângulo de fases para 1 hora de imersão). Em seu trabalho (ZHELUDKEVICH et al., 2005) indicam que os defeitos nos revestimentos híbridos são formados principalmente sobre os IMs, que são ricos em cobre. Extrapolando estes resultados para o sistema que está sendo investigado, é possível propor que, no início do período de exposição, a ação do BTAH presente na estrutura do revestimento híbrido sobre os IMs das regiões defeituosas contribuiria para diminuir o ataque corrosivo, proporcionando elevadas impedâncias. Entretanto, devido à pequena quantidade de inibidor presente, o BTAH não seria capaz de manter a proteção contra a corrosão por tempos longos, proporcionando a rápida queda da impedância, e o aparecimento de uma quarta constante de tempo em BF a partir de 48 horas de ensaio. Os autores (ZHELUDKEVICH et al., 2005) ajustaram a quarta constante de tempo que aparece em seus diagramas de impedância após longos períodos de imersão utilizando um elemento de Warburg. Segundo (ZHELUDKEVICH et al., 2005) este elemento simularia um caminho controlado por difusão, tanto para os produtos de corrosão como para os agentes agressivos, através de uma estrutura em forma de “casa de abelha” (esponjosa) que se estabeleceria nos IMs devido ao processo de corrosão de seus componentes menos nobres (*dealloying*). Lembrando que a perda dos componentes menos nobres dos IMs durante o processo de corrosão localizada, deixando um remanescente poroso rico em cobre mais nobre que a matriz, é a explicação clássica para o início da corrosão localizada das ligas AA2024 (BUCHHEIT et al., 1997).

Resultados similares aos do BTAH foram obtidos para o híbrido modificado com 0,005M de TTA (figura 4.19). Assim, o módulo da impedância apresentou forte queda durante o período de ensaio (quase duas ordens de grandeza), e os diagramas de ângulo de fases (figura 4.19(b)) foram caracterizados pela presença de três constantes de tempo desde o início do

experimento (embora não tão bem definidas como nos ensaios com o BTAH), que evoluíram para quatro constantes a partir de 48 horas de ensaio, com o estabelecimento de um novo fenômeno BF. Junte-se a isto o fato de que os ensaios realizados em períodos mais curtos apresentaram fortes indícios de controle por difusão dos processos interfaciais, indicando a existência de defeitos no revestimento.

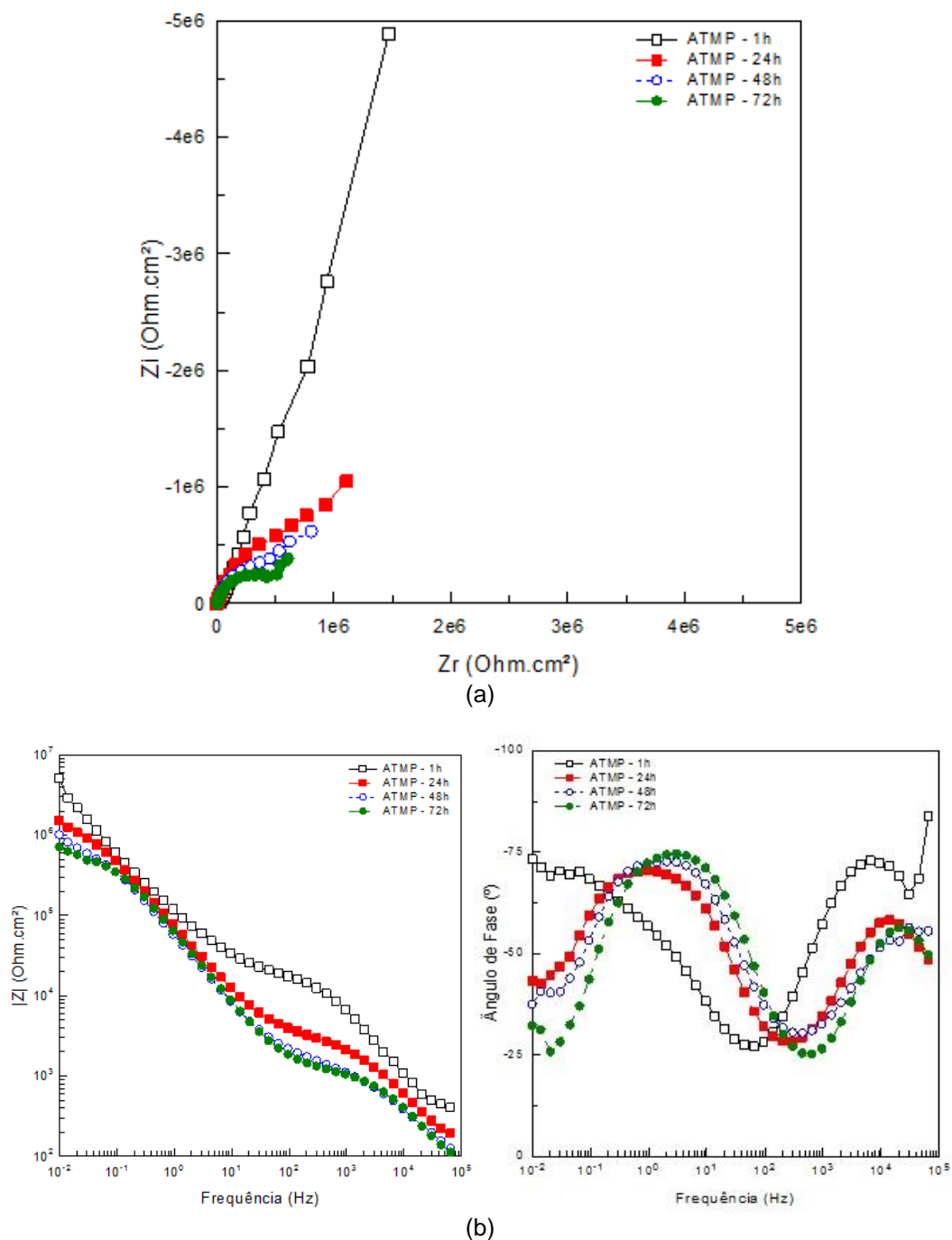
**Figura 4.19** - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) modificado com 0,005M de TTA. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode.



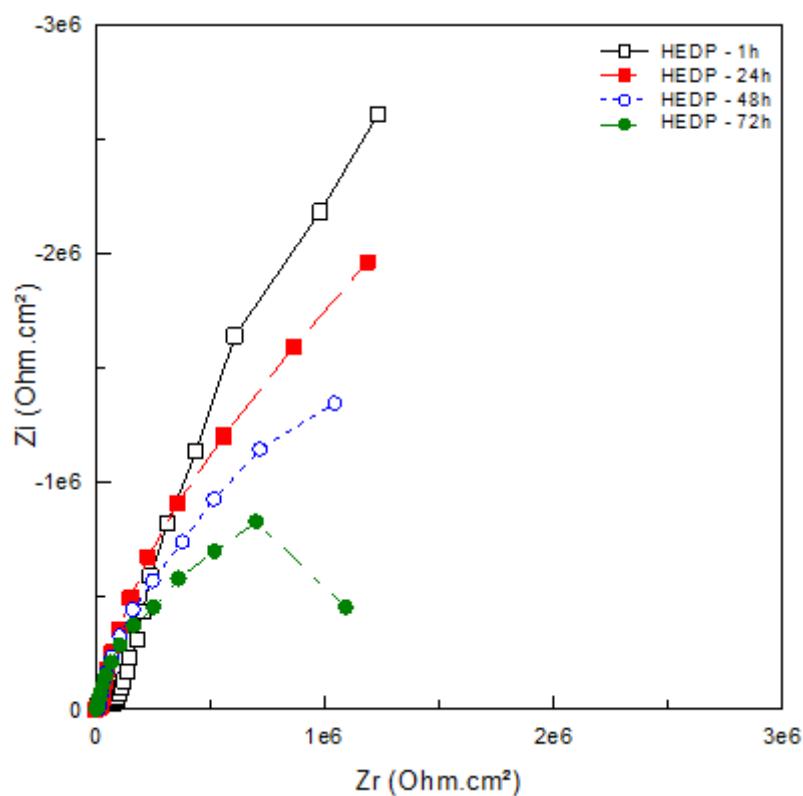
#### 4.3.2.2 Revestimento híbrido modificado com ATMP ou HEDP

Os ensaios de EIS com o revestimento híbrido modificado com os organofosfonatos foram realizados de maneira similar àqueles executados com os derivados de triazóis no que concerne à concentração dos inibidores, solução corrosiva e tempo de exposição. A figura 4.20 apresenta os diagramas de impedância para a liga AA2024-T3 protegida com o revestimento híbrido modificado com 0,005M de ATMP. De acordo com o diagrama de Nyquist (figura 4.20(a)), verifica-se um comportamento fortemente capacitivo após uma hora de imersão, que evolui para uma resposta com dois arcos capacitivos a partir de 24 horas de ensaio. Os resultados mostram ainda que o módulo de impedância varia menos intensamente que para as amostras previamente discutidas, indicando uma maior estabilidade para este sistema. Durante todo o período de ensaio, os diagramas de ângulo de fases (figura 4.20(b)) são caracterizados pela presença de apenas duas constantes de tempo. Como já discutido anteriormente, para o alumínio revestido, o processo em AF deve-se à resposta do revestimento híbrido e em BF à resposta mista da camada de óxido e de ligações Si-O-Al (YASAKAU et al., 2008; ZHELUDKEVICH et al., 2005). No decorrer do ensaio a constante de tempo AF torna-se menos capacitiva e tem seu pico deslocado para frequências mais altas, indicando aumento da capacitância e do número de caminhos condutores através do híbrido como consequência de sua deterioração (YASAKAU et al., 2008; ZHELUDKEVICH et al., 2005). Este processo permite a chegada mais fácil de espécies agressivas à superfície do metal, acelerando a perda das propriedades protetoras da camada de óxido, o que desloca a constante de tempo BF para frequências mais elevadas e diminui a impedância. Entretanto, para este novo sistema, esta sequência de eventos não parece afetar significativamente a resistência à corrosão, e uma terceira constante de tempo não foi detectada até o final do ensaio. Resultados semelhantes foram obtidos para a amostra protegida com o HEDP cujos diagramas de impedância estão apresentados na figura 4.21.

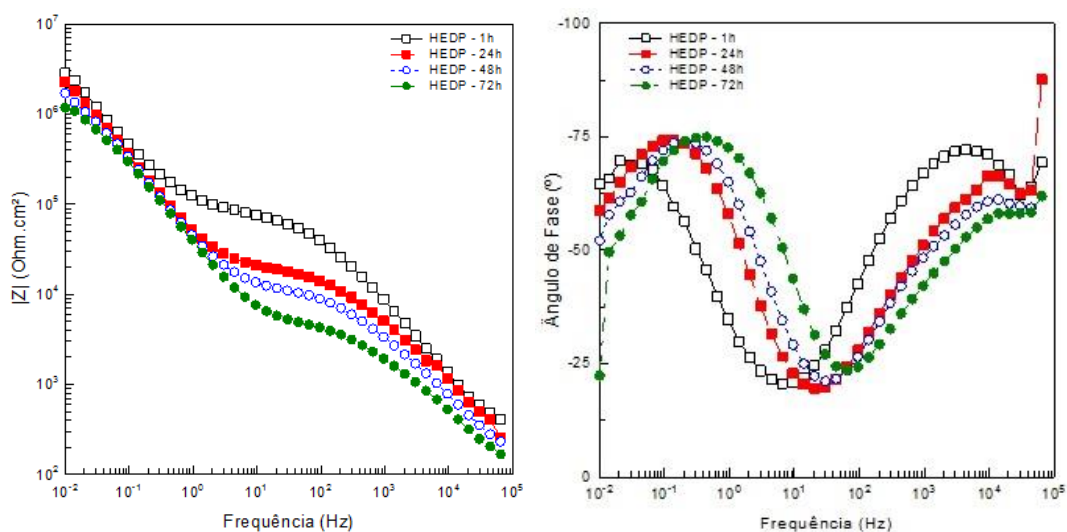
**Figura 4.20** - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) modificado com 0,005M de ATMP. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode.



**Figura 4.21** - Comportamento da impedância com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) modificado com 0,005M de HEDP. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode.



(a)



(b)

A literatura científica é menos prodiga em artigos científicos onde derivados de ácido fosfônico tenham sido utilizados para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio. Porém, como já discutido no presente trabalho, derivados de fosfonato têm elevada afinidade pela película de óxido formada sobre o alumínio (STEFENEL; VUANO; MAYER, 2001; WANG et al., 2008). No que se refere especificamente ao seu uso com revestimentos híbridos ou em



silanos, (KHRAMOV et al., 2006) verificaram que um híbrido produzido com silano funcional de fosfonato e TEOS era efetivo para a proteção contra a corrosão de ligas de Mg. Em seus estudos (SHEFFER et al., 2004) verificaram que a introdução do ácido fenilfosfônico na matriz do feniltrimetóxisilano (PTMOS) contribuía positivamente para a proteção contra a corrosão fornecida pelo revestimento ao alumínio puro. E em uma série de artigos publicados recentemente, Dalmoro e vários colaboradores verificaram que a incorporação do ATMP à solução de hidrólise de TEOS provou ser efetiva para a proteção contra a corrosão da liga AA2024-T3 (DALMORO et al., 2012), enquanto à incorporação do ácido 1,2 diaminoetanotetrakis metilfosfônico (EDTPO) à solução de hidrólise deste mesmo precursor apresentou bons resultados na proteção contra a corrosão desta liga (DALMORO et al., 2012a) e do alumínio comercialmente puro AA1100 (DALMORO et al., 2013). Os resultados de EIS obtidos no presente trabalho confirmam o efeito positivo da incorporação de fosfonatos nas propriedades anticorrosivas do híbrido TEOS+GPTMS. De acordo com os resultados obtidos, a adição do ATMP ou do HEDP à solução de hidrólise não causa danos às propriedades de barreira do revestimento quando comparado ao sistema não modificado, e também aumenta sua estabilidade, fazendo com que o módulo da impedância diminua mais lentamente com o tempo de imersão no eletrólito teste.

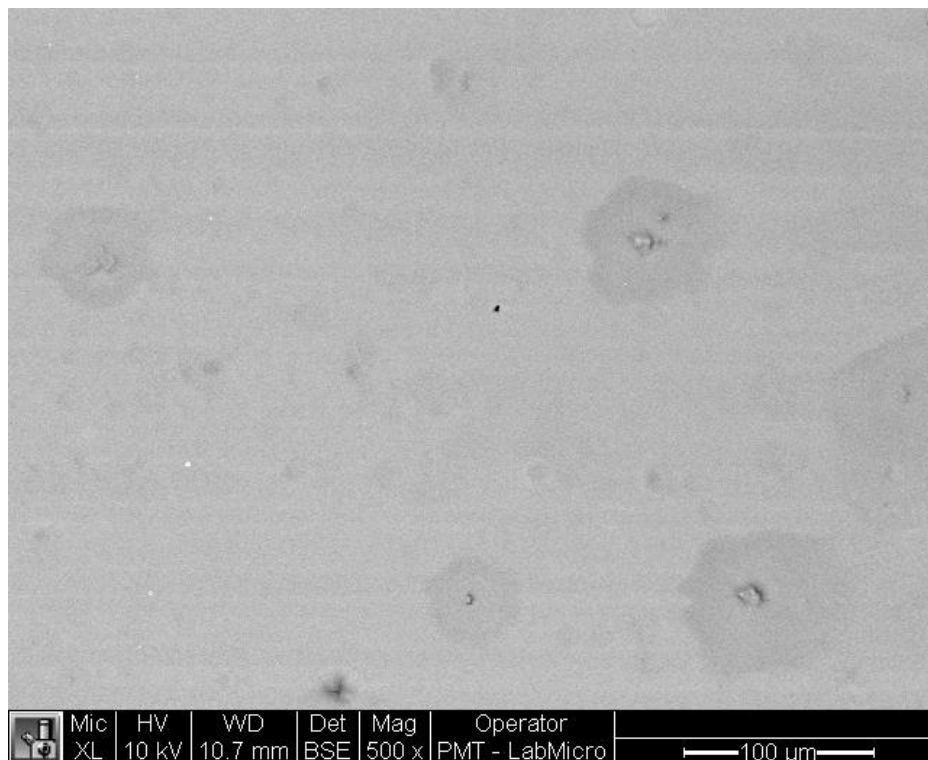
#### **4.4 Caracterizações microestruturais dos revestimentos híbridos**

Com o objetivo de avaliar o efeito da adição de inibidores de corrosão sobre a integridade do revestimento híbrido (TEOS + GPTMS), as superfícies das amostras foram caracterizadas por SEM/EDX após aplicação do revestimento sem e com os diferentes modificantes sobre a liga AA2024-T3 devidamente pré-tratada (desengraxe/desoxidação).

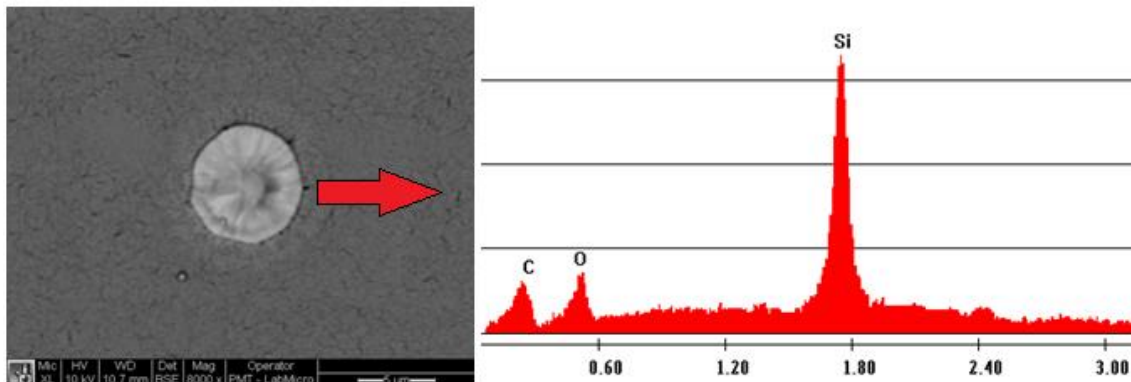
Na figura 4.22 é apresentada a micrografia obtida por SEM da liga AA2024-T3 recoberta pela camada não modificada de TEOS + GPTMS. Na mesma podem-se ver claramente diversos aglomerados irregularmente distribuídos na estrutura da camada. Imagens mais detalhadas destas regiões foram obtidas, e uma delas está apresentada na figura 4.23. Nesta verifica-se que os aglomerados apresentam forma arredondada, com diâmetro de

aproximadamente  $5\mu\text{m}$ , e aparentam não estar incorporados à matriz polimérica. Os resultados de EDX desta região específica demonstraram a presença, aproximada, de Si (61% at.), C (18% at.) e O (21% at.). Como o teor de Si encontrado foi bem superior ao determinado para a matriz do revestimento (ver tabela 4.1, na página 144), isto indica que estas regiões se constituem em domínios inorgânicos microscópicos, provavelmente formados pela aglomeração/condensação do precursor inorgânico durante a etapa de hidrólise. É importante destacar que não foi detectado o pico do alumínio na área em questão, indicando que a mesma é relativamente espessa. Esses aglomerados poderão ser responsáveis pelo estabelecimento de caminhos preferenciais, por onde ocorrerá penetração do eletrólito e ataque do substrato. (PALOMINO, 2007).

**Figura 4.22** - Micrografia obtida por SEM do revestimento híbrido não modificado aplicado sobre a liga AA2024-T3.

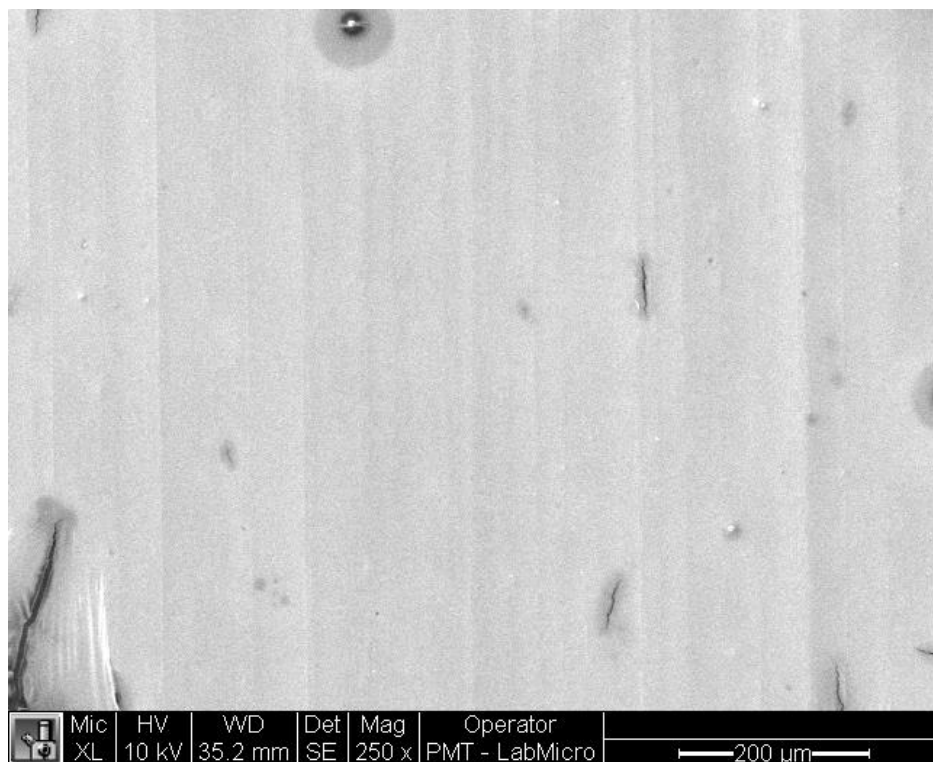


**Figura 4.23** - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 8000 X, de aglomerado do revestimento híbrido não modificado aplicado sobre a liga AA2024-T3 e seu respectivo EDX.



Outro tipo de defeito observado no revestimento não modificado está apresentado na figura 4.24, sendo constituído de trincas com dimensões da ordem de centenas de micrômetros. Esse tipo de imperfeição já foi reportado anteriormente, e foi atribuída à formação defeituosa da camada sobre os IMs presentes na microestrutura da liga AA2024-T3, que podem impedir a formação de um filme uniforme. Porém a ocorrência deste tipo de defeito foi menos frequente que o apresentado na figura 4.23, indicando que o fenômeno discutido ocorre apenas sobre alguns IMs.

**Figura 4.24** - Micrografia obtida por SEM, evidenciando a presença de trincas na estrutura do revestimento híbrido não modificado aplicado sobre a liga AA2024-T3.

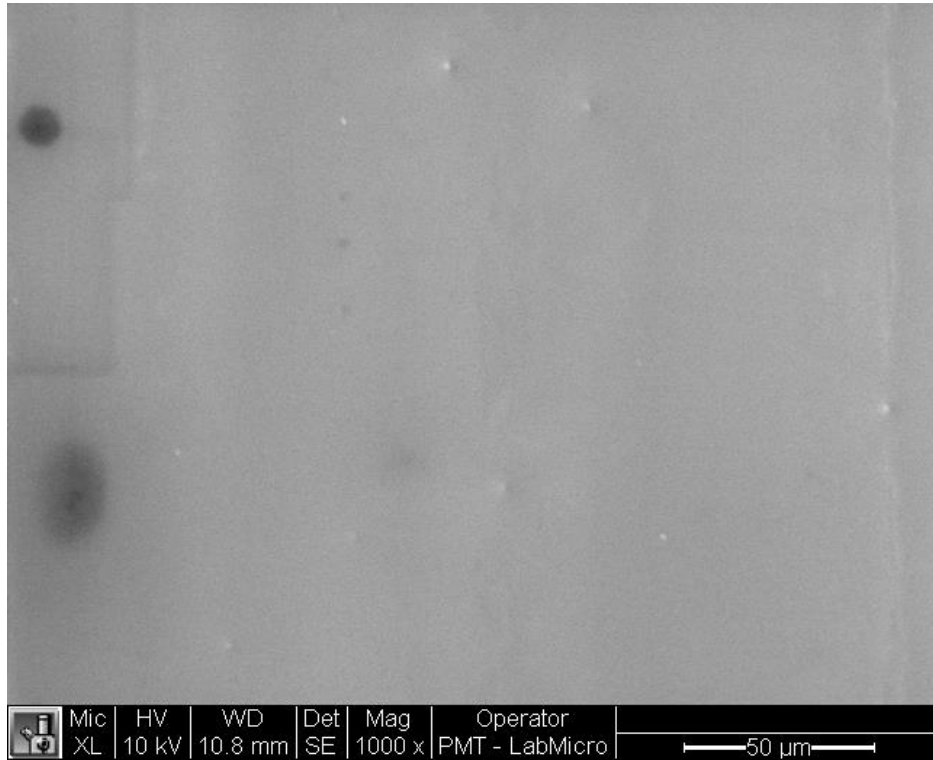


A figura 4.25 mostra uma micrografia do revestimento híbrido modificado pela adição de 0,005M de HEDP. Verifica-se a formação de um recobrimento uniforme, onde não foi possível detectar a presença dos defeitos circulares evidenciados na micrografia da figura 4.23. Nestes revestimentos, as análises por EDX não evidenciaram a presença de fósforo, o que pode indicar que o inibidor está ausente da composição do mesmo, que se encontra em concentração abaixo do limite de detecção do aparelho ou então que está distribuído nas regiões mais internas de uma camada relativamente espessa. Também não houve evidências da formação de aglomerados de organofosfonato na microestrutura, sendo um indicativo de que o mesmo está homogeneamente disperso na solução de hidrólise.

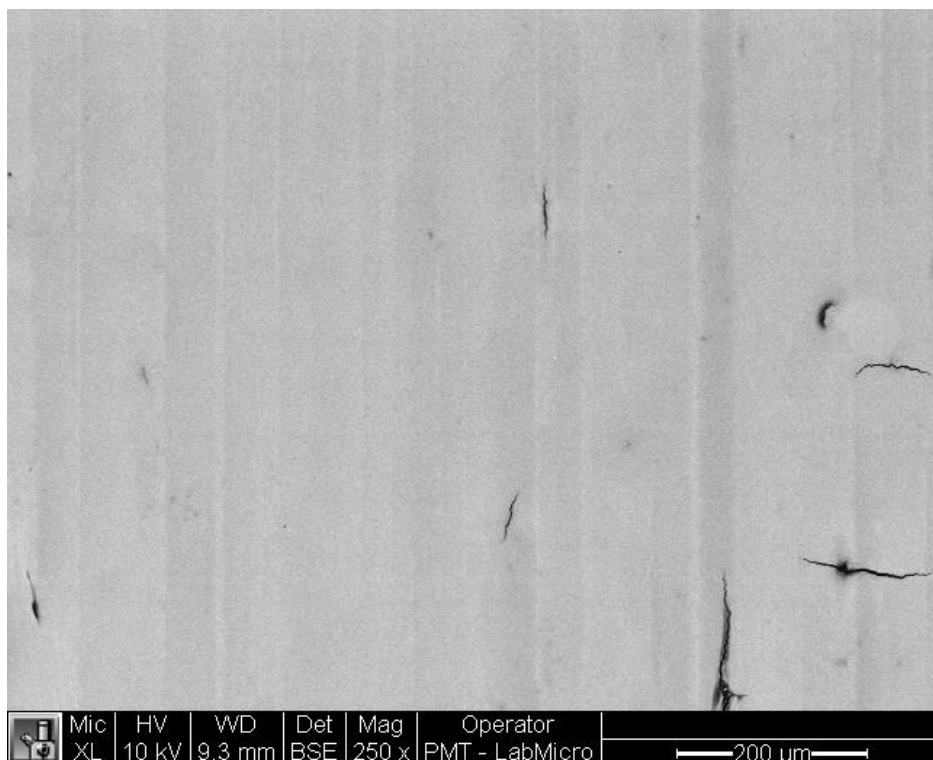
A figura 4.26 apresenta uma micrografia de outra região da amostra recoberta com o híbrido modificado com 0,005M de HEDP onde fica evidenciada a presença de trincas semelhantes às aquelas exibidas na figura 4.24. Entretanto, a incidência deste tipo de defeito foi menos frequente em relação ao revestimento não modificado. É importante salientar também que,

com aumento de 1000 vezes, verificou-se a formação de pequenos aglomerados, a exemplo do revestimento não modificado.

**Figura 4.25** - Micrografia obtida por SEM do revestimento híbrido modificado com 0,005M de HEDP aplicado sobre a liga AA2024-T3.

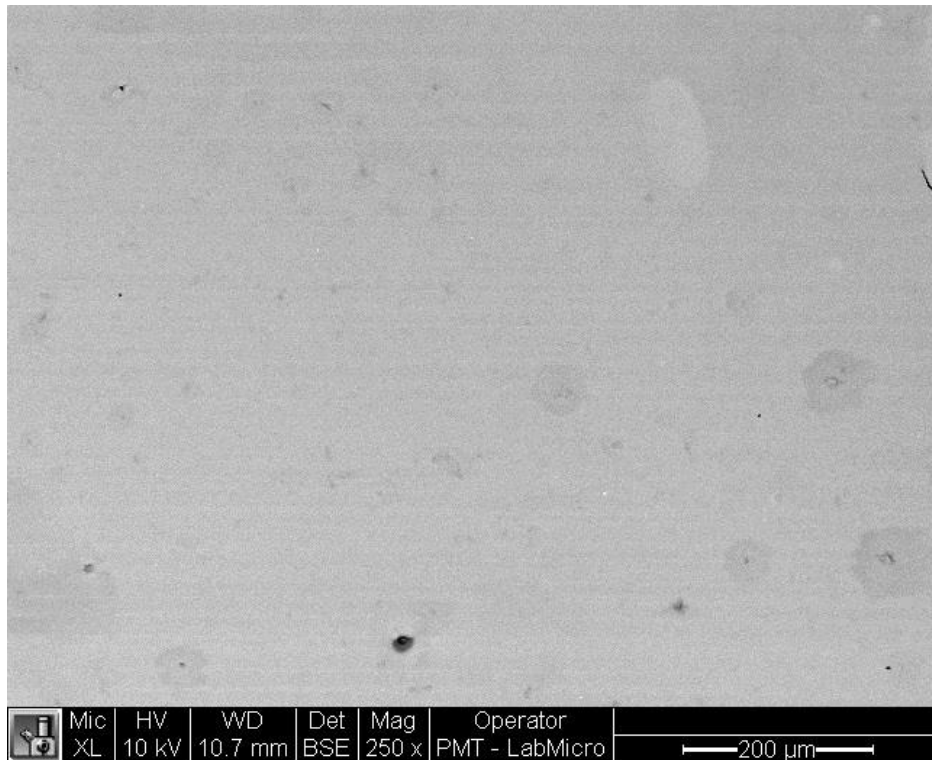


**Figura 4.26** - Micrografia obtida por SEM, evidenciando a presença de trincas na estrutura do revestimento híbrido modificado com 0,005M de HEDP aplicado sobre a liga AA2024-T3.

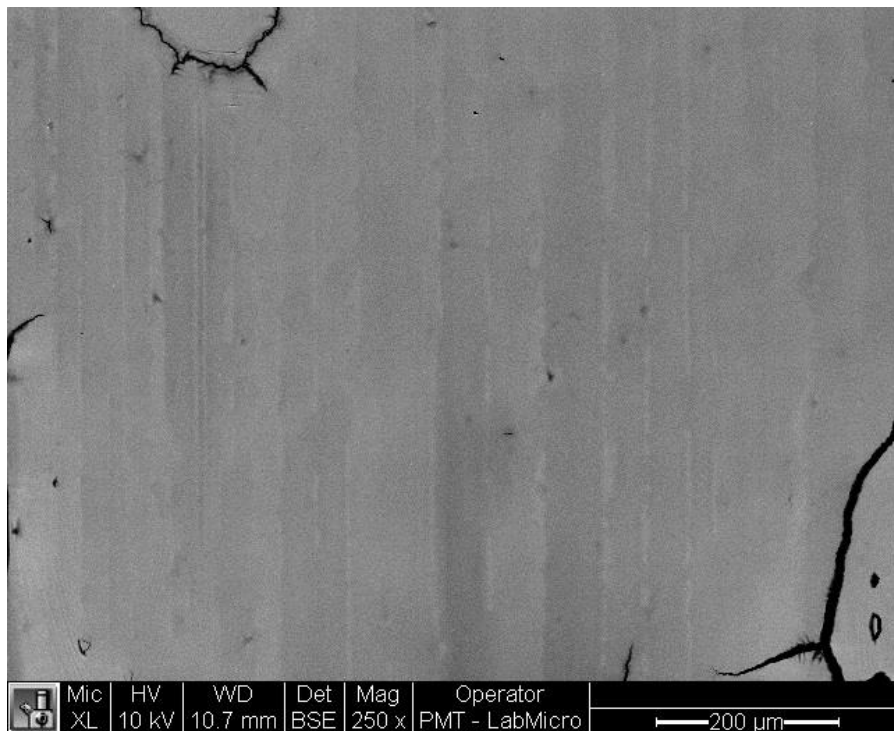


As figuras 4.27 e 4.28 apresentam as micrografias do revestimento híbrido modificado pela adição de 0,005M de ATMP. Os aspectos são semelhantes aos discutidos para o HEDP, demonstrando uma ação muito próxima os dois fosfonatos estudados.

**Figura 4.27** - Micrografia obtida por SEM do revestimento híbrido modificado com 0,005M de ATMP aplicado sobre a liga AA2024-T3.

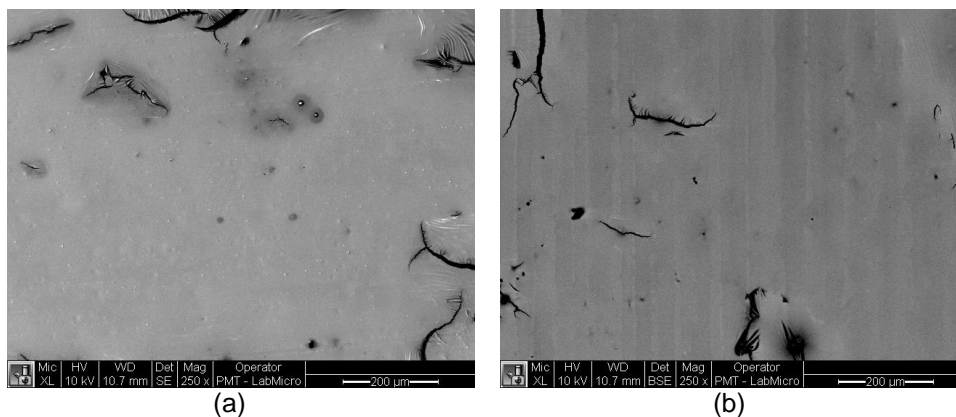


**Figura 4.28** - Micrografia obtida por SEM, evidenciando a presença de trincas na estrutura do revestimento híbrido modificado com 0,005M de ATMP aplicado sobre a liga AA2024-T3.



As figuras 4.29 (a) e (b) mostram micrografias dos revestimentos híbridos modificados com 0,005M de cada um dos triazóis (4.29(a) – BTAH e 4.29(b) – TTA). Fica evidente que estes inibidores interferem negativamente na formação da camada de híbrido. Os defeitos com forma de trincas, evidenciados na micrografia do híbrido não modificado (figura 4.24), apresentam-se maiores, mais numerosos e mais ramificados nestas amostras, indicando que a penetração de espécies agressivas até o substrato deve ser facilitada em relação às outras amostras. Foi possível também perceber uma maior quantidade de aglomerados os quais estão possivelmente relacionados a uma má distribuição do revestimento sobre o substrato metálico, indicando também interferências no processo de hidrólise e condensação.

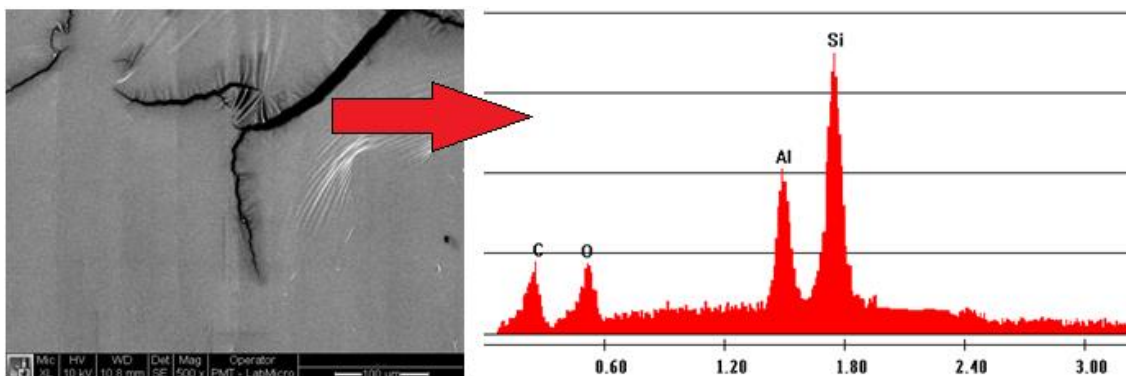
**Figura 4.29** - Micrografias obtidas por SEM, com aumento de 250 X, do revestimento híbrido modificado com 0,005M de BTAH (a) ou TTA (b) aplicado sobre a liga AA2024-T3.



Em um de seus diversos estudos sobre o comportamento anticorrosivo de revestimentos híbridos aplicados sobre ligas de alumínio, (ZHELUDKEVICH et al., 2005) indicam que os defeitos nos revestimentos híbridos são formados principalmente sobre os IMs, que são ricos em cobre. A figura 4.30 apresenta o detalhe de um defeito presente na microestrutura do híbrido modificado com TTA, e seu respectivo EDX. O espectro apresenta um intenso pico associado ao alumínio, mostrando resposta do substrato. Entretanto, não foi possível detectar sinais relativos aos elementos presentes em elevados percentuais nos IMs (Fe, Cu ou Mn). Portanto, não foi possível confirmar a hipótese apresentada por estes autores para a formação dos defeitos.



**Figura 4.30** - Micrografia obtida por SEM, com aumento de 500 X, do revestimento híbrido modificado com TTA aplicado sobre a liga AA2024-T3 e seu respectivo EDX.



A tabela 4.1 apresenta o percentual dos principais elementos determinados pelas análises por EDX para os revestimentos híbridos produzidos com as diferentes formulações. Os valores representam uma média de três medidas em diferentes regiões das amostras, e apenas os elementos determinados com teores superiores a 1% estão sendo apresentados. De acordo com os resultados obtidos não se verifica a presença dos elementos típicos dos IMs em nenhuma das análises realizadas. Além do mais, no revestimento branco ou modificado com os derivados de organofosfonatos, também não foi verificada a presença do alumínio, o que indica a formação de uma camada espessa e com boa cobertura do substrato. Este fato não ocorreu nos revestimentos híbridos modificados com os triazóis, onde, em concordância com a literatura, foram verificadas muitas falhas e formação de regiões descobertas nos quais foi possível identificar a presença do alumínio.

**Tabela 4.1** - Porcentagem atômica dos elementos químicos de interesse nos revestimentos híbridos modificados e não modificados com inibidores de corrosão derivados de triazóis e organofosfonatos.\*

Elemento	Não Modificado	BTAH	TTA	HEDP	ATMP
Si	61,75	48,07	51,02	57,04	60,18
C	17,07	14,09	15,07	15,14	17,08
O	21,18	19,19	18,18	21,05	22,01
Al	-	18,65	15,73	-	-

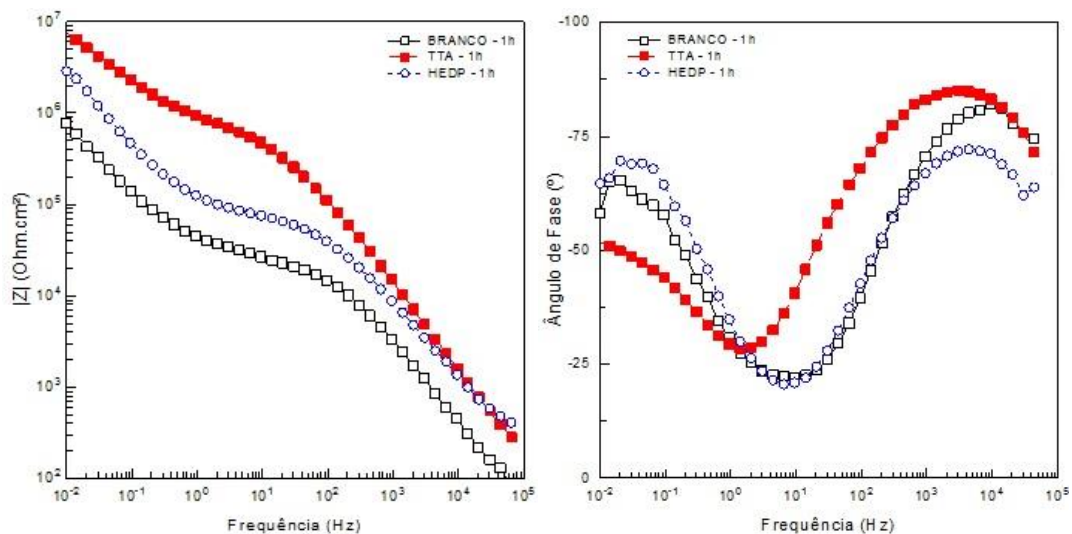
\*média aritmética de três regiões distintas.

Os resultados obtidos através dos ensaios eletroquímicos foram avaliados de maneira comparativa entre os diversos sistemas estudados. A fim de apresentá-los de forma mais sucinta, e tendo em vista os comportamentos

semelhantes dos derivados triazóis e dos organofosfonatos, foram escolhidos os ensaios realizados com o híbrido modificado com o HEDP ou com o TTA para realizar a análise comparativa.

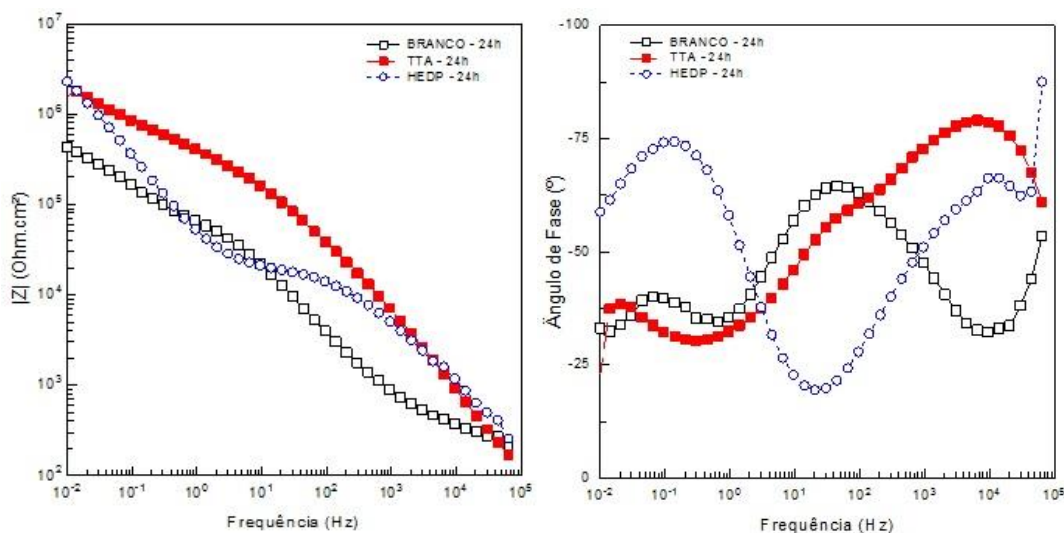
A figura 4.31 mostra a resposta de EIS para estes sistemas e para o híbrido não modificado após 1 hora de imersão no eletrólito teste. Nesta, verifica-se claramente que, para um período curto de imersão, o módulo de impedância para os híbridos modificados é superior ao do branco, indicando que, para esta condição, a adição dos inibidores à solução de hidrólise é benéfica para a proteção do substrato. Já os diagramas de ângulo de fases mostram a presença de duas constantes de tempo para os três sistemas, sendo que, para o híbrido modificado com TTA a constante de tempo AF é mais larga, o que pode indicar a sobreposição de duas constantes de tempo. De maneira absoluta o híbrido modificado com o TTA apresentou módulo de impedância mais elevado, o que, como já discutido anteriormente, pode ser resultado da interação das moléculas do inibidor com as regiões catódicas do substrato. Para esta situação, devido ao tempo curto de imersão, ainda não ocorre grande absorção e penetração do eletrólito nos revestimentos, e os defeitos presentes nos mesmos parecem ainda não exercer um papel determinante no comportamento de corrosão dos diferentes sistemas.

**Figura 4.31** – Diagramas de Bode após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) na ausência e na presença de 0,005M de TTA ou de 0,005M de HEDP.



Os resultados obtidos após 24 horas de imersão, figura 4.32, mostram que os módulos de impedância dos revestimentos modificados com os inibidores de corrosão tornam-se aproximadamente iguais, porém continuam superiores ao do híbrido não modificado, indicando que estes ainda exercem efeito positivo sobre a proteção contra a corrosão oferecida pelo revestimento. Entretanto, em comparação com os ensaios realizados após 1 h de imersão, o híbrido modificado com a adição de TTA apresentou a maior queda absoluta do módulo de impedância, indicando uma maior deterioração de suas propriedades protetoras em relação à condição inicial. Já o híbrido modificado com o HEDP praticamente não apresentou alteração desta grandeza entre 1 h e 24h de ensaio apontando para uma maior estabilidade deste sistema. A análise dos diagramas de ângulo de fases mostra a manutenção de duas constantes de tempo para o híbrido modificado com o HEDP, todavia, verificou-se o aparecimento de uma terceira constante de tempo para o revestimento não modificado na região AF, e na região de frequências intermediárias para o revestimento modificado com o TTA, indicando a deterioração mais rápida dos mesmos.

**Figura 4.32** - Diagramas de Bode após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) na ausência e na presença de 0,005M de TTA ou de 0,005M de HEDP.



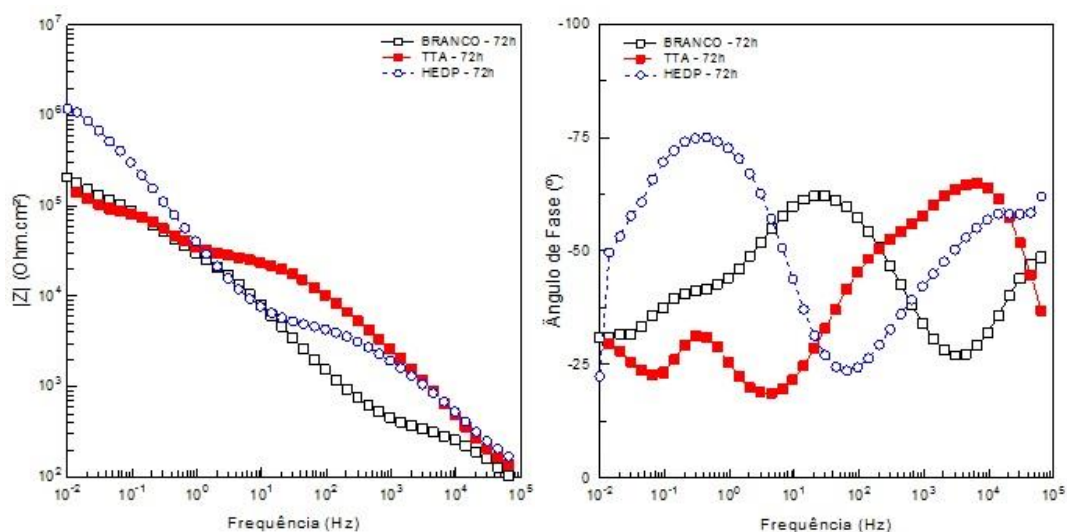
Após 72 horas de imersão, figura 4.33, verifica-se que o módulo de impedância da liga protegida com o híbrido modificado com HEDP é

aproximadamente uma ordem de grandeza superior ao da amostra não modificada e modificada com TTA, as quais exibem impedância da mesma ordem de magnitude. A deterioração das propriedades protetoras destas duas últimas amostras é confirmada pelos diagramas de ângulo de fases que mostram comportamentos complexos, apresentando, respectivamente, três e quatro constantes de tempo. Por sua vez a deterioração da amostra protegida com o híbrido modificado com HEDP pode ser inferida apenas pela ligeira diminuição da impedância e pela redução do ângulo de fases AF, que indica diminuição da resposta capacitiva do revestimento.

A estabilidade dos diferentes sistemas avaliada através dos ensaios eletroquímicos está em concordância com o que foi observado na caracterização microestrutural. Assim, de uma forma geral, as amostras modificadas com os derivados de triazol (TTA e BTAH), apesar de exibirem maior impedância inicial, apresentaram deterioração mais rápida, muito provavelmente devido à maior quantidade de defeitos introduzida na rede polimérica pela presença dos inibidores. Por outro lado, os híbridos modificados com os organofosfonatos (HEDP e ATMP), que apresentaram morfologia semelhante ao híbrido não modificado no que concerne à quantidade de defeitos, proporcionaram respostas de impedância mais estáveis e superiores ao do revestimento sem modificantes, indicando efeito benéfico destes inibidores no comportamento anticorrosivo do revestimento.

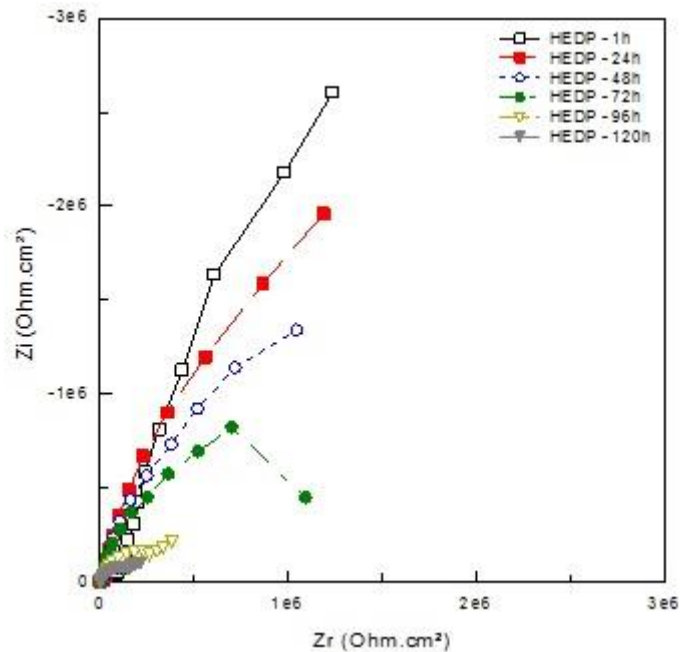
Deve-se destacar que o comportamento dos híbridos modificados com BTAH e TTA foram qualitativamente semelhantes aos identificados por (RAPS et al., 2009) quando avaliaram o comportamento anticorrosivo de diferentes revestimentos híbridos aplicados sobre a liga AA2024-T3 e que foram modificados com polifosfato de alumínio e estrôncio (SAAP) ou BTAH durante ou após a hidrólise. Estes autores verificaram que os revestimentos modificados com BTAH apresentavam a maior impedância no início da exposição, mas que, posteriormente, apresentavam queda acentuada desta grandeza, mostrando o pior desempenho entre todos os sistemas investigados ao final do período de exposição.

**Figura 4.33** - Diagramas de Bode após 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) na ausência e na presença de 0,005M de TTA ou de 0,005M de HEDP.

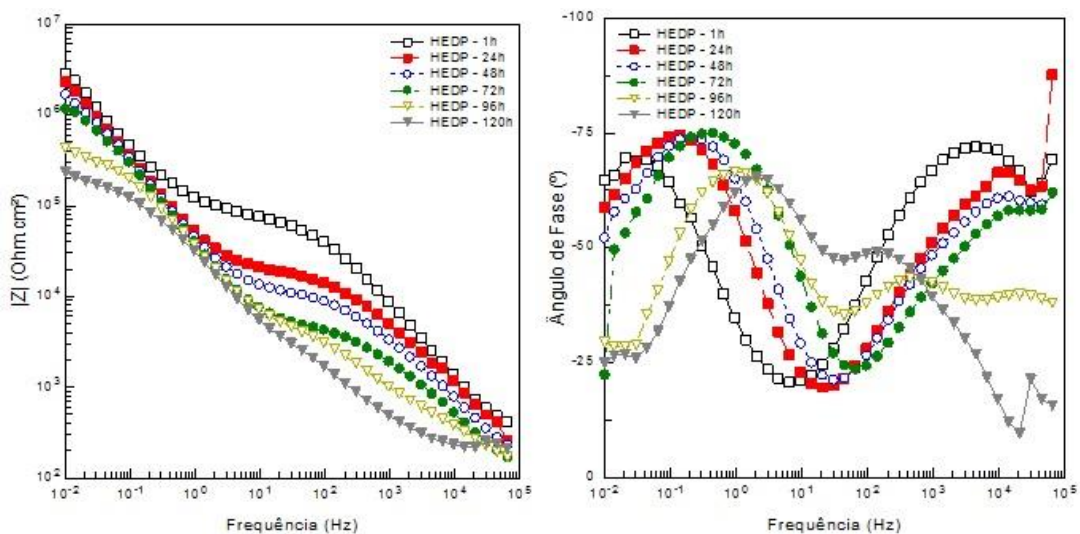


Tendo em vista os resultados positivos obtidos com os organofosfonatos, o comportamento de EIS de uma amostra da liga AA2024-T3 protegida por híbrido modificado com 0,005 M de HEDP foi acompanhado até 120 horas de imersão em solução de 0,1M de NaCl, figura 4.34. Os ensaios mostraram uma forte queda do módulo de impedância a partir de 96 horas de ensaio. Esta resposta foi acompanhada de uma diminuição importante do ângulo de fases AF e pelo desenvolvimento de uma terceira constante de tempo nos diagramas de impedância, o que pode ser atribuído à forte deterioração das propriedades barreira do revestimento levando à corrosão do substrato. Entretanto é importante ressaltar que a impedância desta amostra após os 5 dias de ensaio foi da mesma ordem de grandeza daquelas exibidas pelas amostras protegidas com o híbrido não modificado e modificado com adição dos derivados de triazol após apenas três dias de ensaio.

**Figura 4.34** - Comportamento da impedância até 120 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M para a liga AA2024-T3 protegida com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) com adição de 0,005M de HEDP. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode.



(a)



(b)

Complementarmente, testes preliminares e qualitativos de imersão foram realizados em solução de Harrison com amostras da liga AA2024-T3 protegidas com revestimento híbrido não modificado e modificado com 0,005 M de HEDP. Esta solução consiste em uma mistura 0,35% p/p de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e 0,05% p/p de NaCl, e, segundo a literatura, permite simular condições muito

próximas àquelas experimentadas pelas aeronaves quando em contato com a atmosfera aérea (BALBYSHEV et al., 2007). As amostras foram visualmente acompanhadas durante 08 semanas. De acordo com a figura 4.35, a amostra protegida com o híbrido não modificado apresentou sinais evidentes de corrosão após o término do período de exposição. Em contrapartida, quando o híbrido modificado com 0,005M de HEDP foi utilizado não foi verificado sinal de corrosão após o término do teste (figura 4.36), confirmando a melhor proteção contra a corrosão oferecida por esta formulação.

**Figura 4.35** - Imagem da liga AA2024-T3, com revestimento híbrido não modificado, após 08 semanas de imersão em solução de Harrison.



**Figura 4.36** - Imagem da liga AA2024-T3, com revestimento híbrido modificado com 0,005M de HEDP, após 08 semanas de imersão em solução de Harrison.



#### 4.5 Espectroscopia por emissão de fotoelétrons - XPS

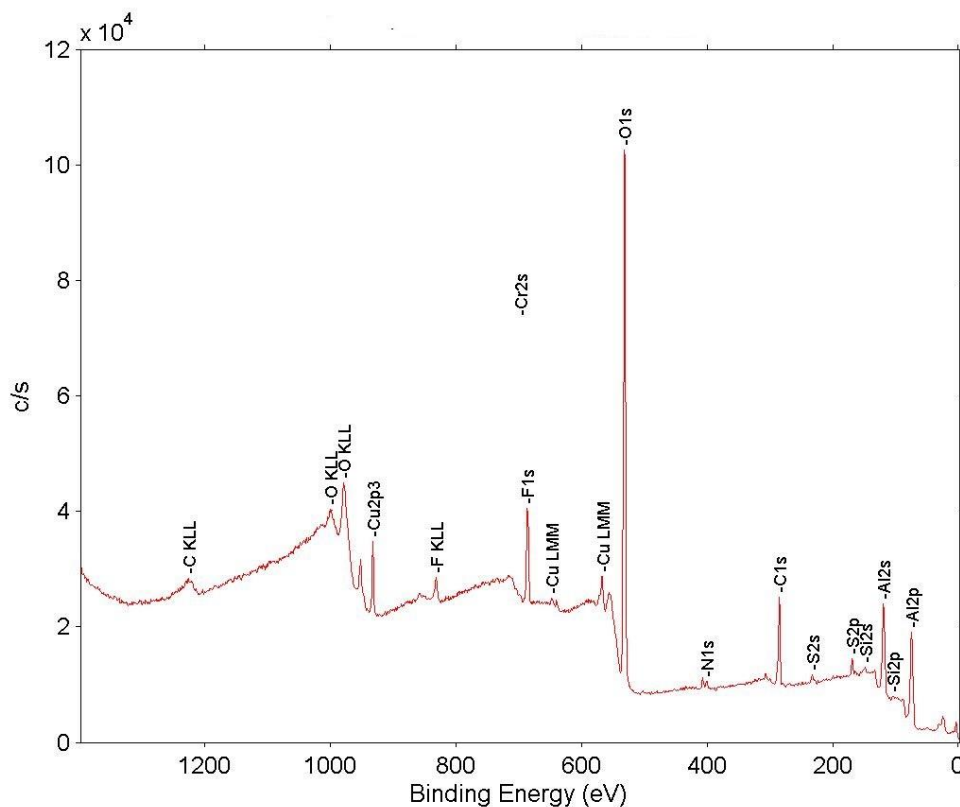
Análises de XPS foram realizadas para investigar a possível incorporação dos fosfonatos na estrutura dos revestimentos híbridos (TEOS + GPTMS) influenciando nos estados químicos de seus componentes, bem como suas possíveis interações com o substrato metálico. Antes da apresentação dos resultados e de suas discussões, é importante destacar que as intensidades (c/s) dos picos não podem ser diretamente relacionadas à concentração do elemento químico de interesse, uma vez que os coeficientes de correlação são dependentes de vários fatores e de parâmetros variáveis.

O espectro exploratório da figura 4.37 refere-se à determinação realizada na superfície da amostra pré-tratada (tratamento industrial de oxidação e desoxidação). Nesta, além dos picos relativos aos principais elementos presentes na microestrutura da liga AA2024-T3 (principalmente Al e Cu) identificou-se, também, a presença de elementos químicos não esperados, como enxofre, nitrogênio e flúor. Comparando este espectro com aquele

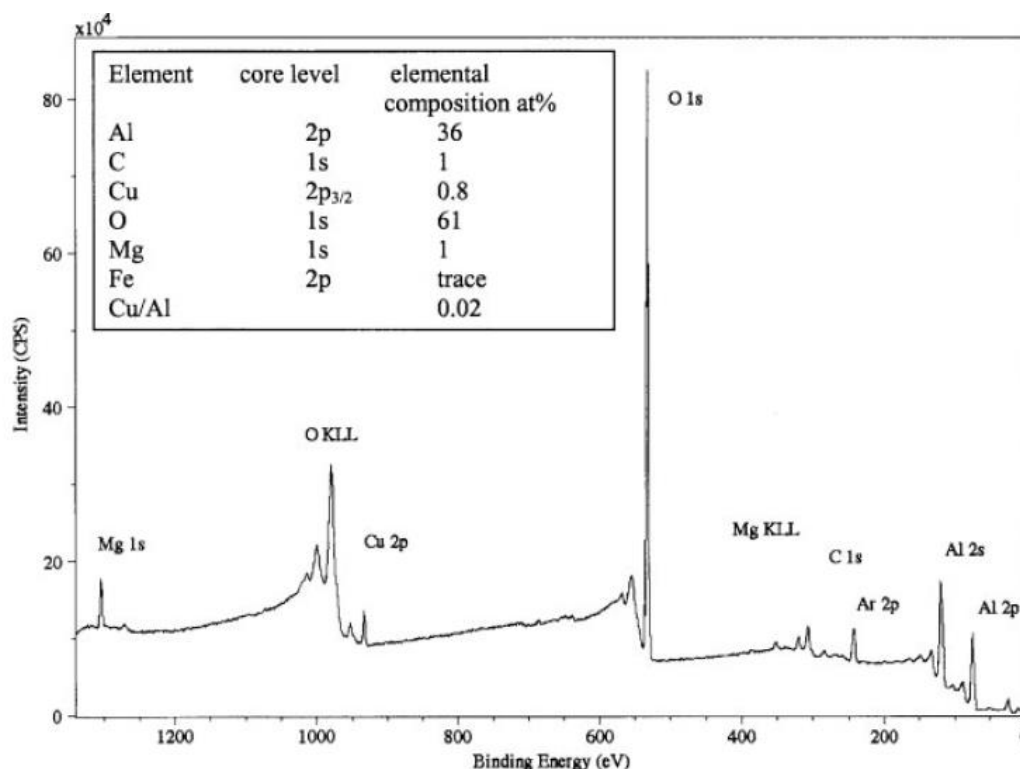


apresentado na figura 4.38, referente à liga AA2024-T3 após limpeza com Ar (ROBERTS et al., 2002), é possível supor que os elementos químicos estranhos à composição da liga são provenientes de impurezas inerentes do pré-tratamento sofrido pela amostra. Cabe ressaltar, no entanto, que os mesmos apresentam-se em quantidades muito baixas e, por esse motivo, não interferem nas análises realizadas. O espectro mostrado na figura 4.38 apresenta também uma quantificação elementar para os elementos químicos de interesse da liga AA2024-T3. Todavia, devido aos erros que essa quantificação pode trazer, em função da dependência da sensibilidade do equipamento e da susceptibilidade a contaminações, estes valores não serão levados em conta nos resultados a serem apresentados.

**Figura 4.37** - Espectro exploratório de XPS para amostra da liga AA2024-T3 pré-tratada quimicamente de acordo com o descrito na parte experimental deste trabalho.

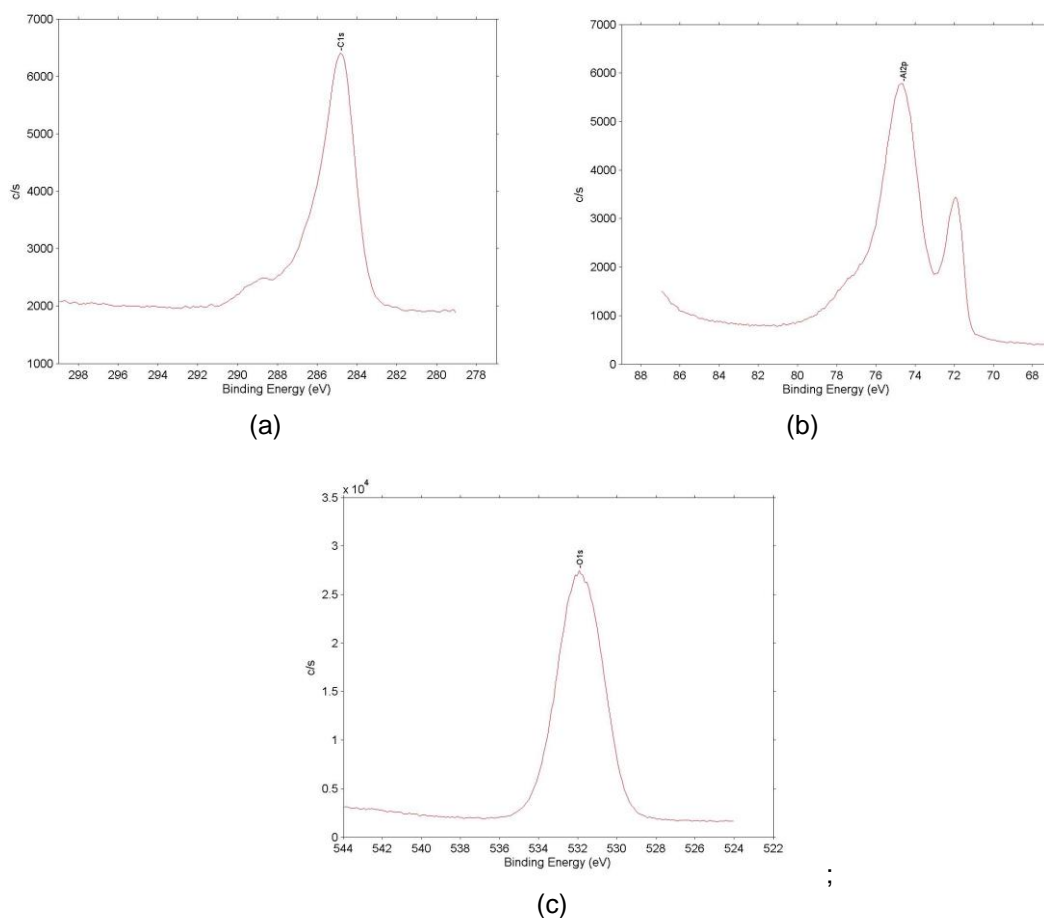


**Figura 4.38** - Espectro de XPS para liga AA2024-T3 após limpeza com íons argônio com quantificação elemental (no quadro em anexo).



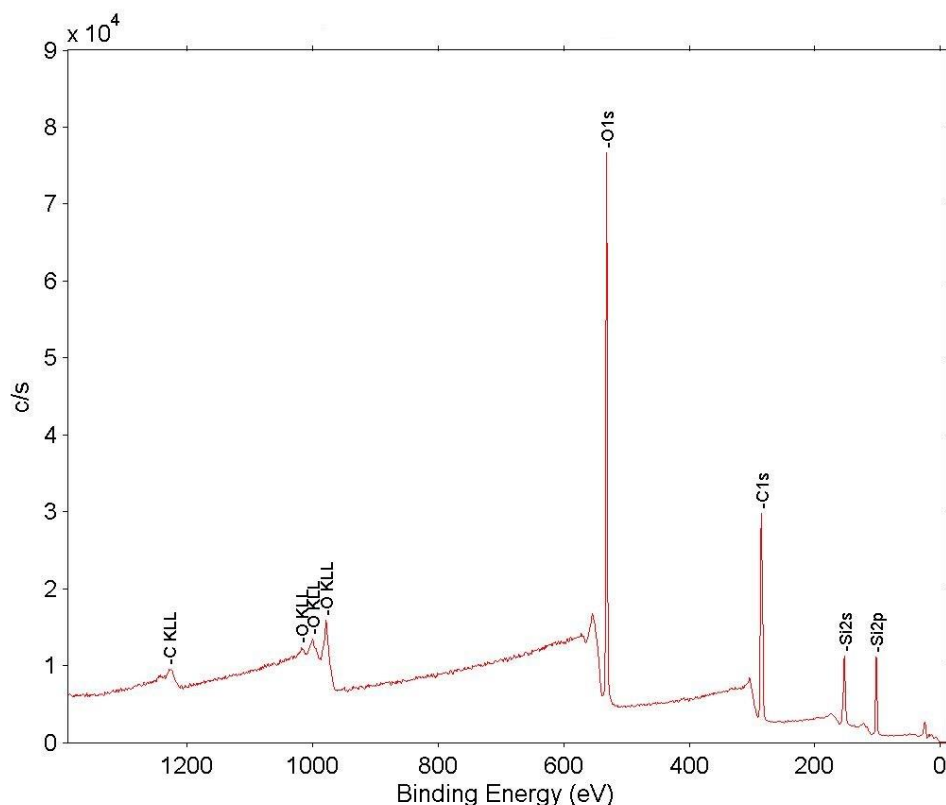
Os espectros experimentais em alta resolução para os elementos de interesse estão apresentados na figura 4.39 (a), (b) e (c). Todos os picos identificados estão de acordo com dados obtidos na literatura (DALMORO et al., 2013; LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014; PAPADAKI; DEMADIS, 2009; ROBERTS et al., 2002; SCHNEIDER et al., 1997; WANG et al., 2008; WANGER et al., 1979). Verifica-se uma energia de ligação aproximada de 285eV para o C1s, 75eV para o Al2p e 531eV para o O1s.

**Figura 4.39** - Espectros de XPS em alta resolução para os elementos químicos de interesse da liga AA2024-T3 pré-tratada quimicamente: (a) C1s; (b) Al2p; (c) O1s.



A figura 4.40 mostra o espectro exploratório de XPS para amostra contendo revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) não modificado. Os picos identificados referem-se aos componentes do revestimento: C, O e Si. Não foi verificada a presença de qualquer impureza nos resultados obtidos, tampouco picos que pudessem ser associados ao alumínio ou aos elementos presentes nos IMs. A ausência do pico Al2p pode ser um indicativo que o revestimento apresenta um bom recobrimento do substrato.

**Figura 4.40** - Espectro exploratório de XPS para a liga AA2024-T3 com revestimento híbrido (TEOS + GPTMS) não modificado.

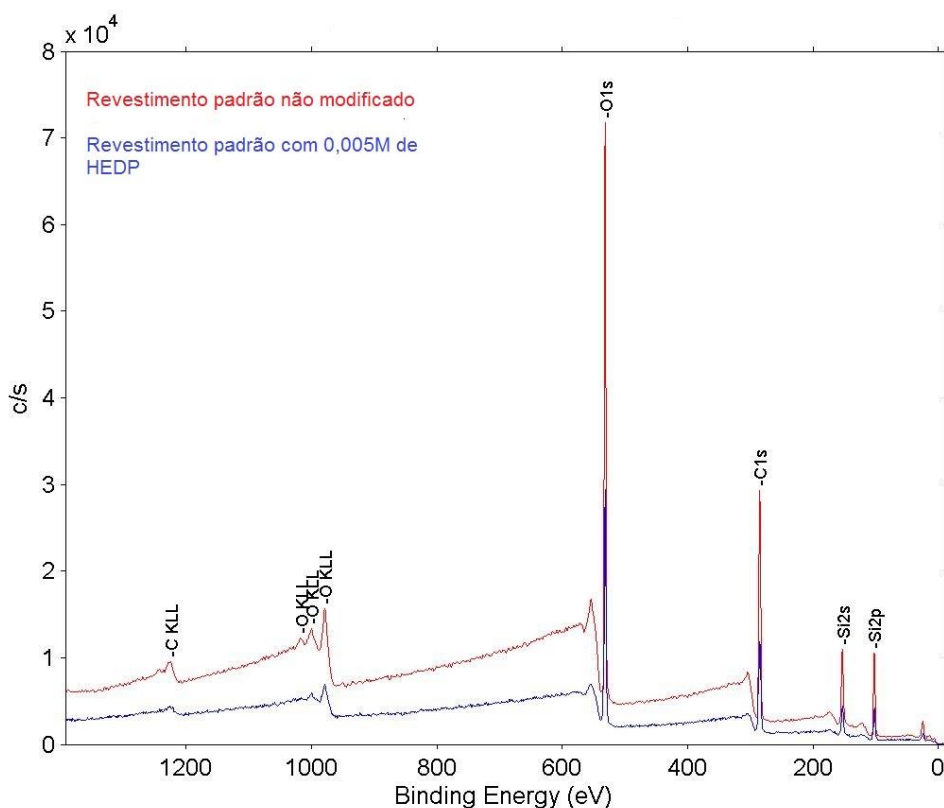


Análises também foram realizadas em amostras protegidas com o filme híbrido modificado com 0,005M de HEDP. A figura 4.41 apresenta a comparação entre os espectros exploratórios obtidos para esta amostra e para o híbrido não modificado. A figura evidencia que, qualitativamente, os dois espectros apresentam os mesmos picos, portanto, não foi possível detectar a presença do organofosfonato nas análises por XPS quando o mesmo é adicionado à solução de hidrólise nesta concentração. Duas hipóteses podem ser levantadas para explicar este resultado:

1 – O filme é muito espesso, impossibilitando a detecção do fósforo, caso o mesmo se encontre em regiões mais internas deste e/ou próximas ao óxido do metal, que é uma característica esperada para os fosfonatos segundo a literatura (PAPADAKI; DEMADIS, 2009; ROBERTS et al., 2002; WANG et al., 2008).

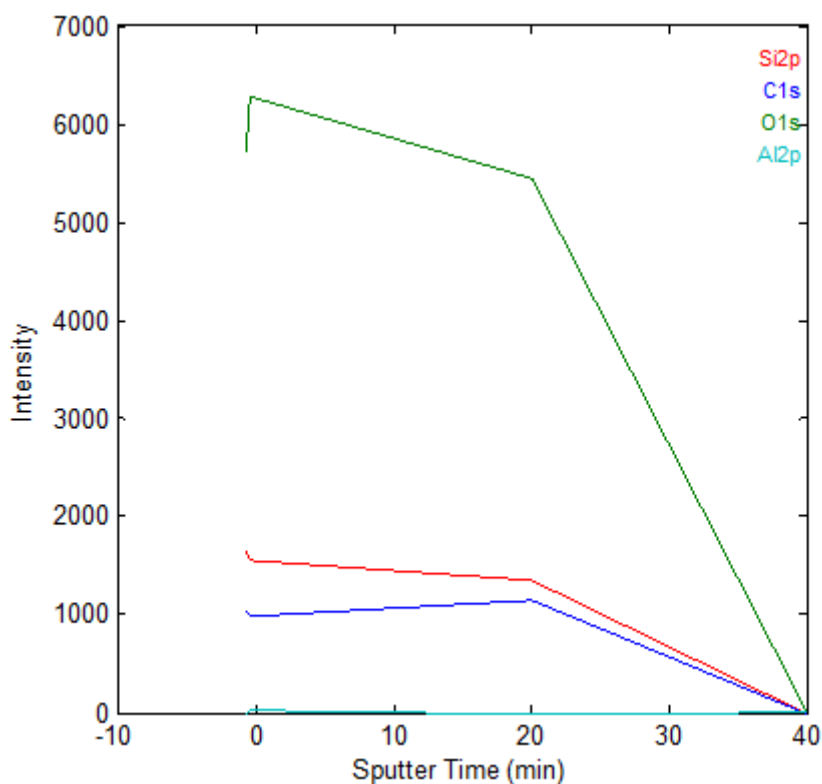
2 – A concentração do organofosfonato utilizada, 0,005M, está abaixo do limite mínimo de detecção do equipamento.

**Figura 4.41** - Comparação entre os espectros exploratórios de XPS para liga AA2024-T3 com revestimento híbrido sem e com a adição de 0,005M de HEDP.



Com a finalidade de se verificar a presença do fosfonato na estrutura do filme, foi realizado desbaste com pulverização (*sputtering*) em uma amostra revestida com o filme híbrido modificado com a adição de 0,005 M de HEDP. A figura 4.42 apresenta os perfis em profundidade para os principais elementos identificados durante 40 minutos do procedimento, onde não foram verificados sinais referentes ao fósforo nem tampouco ao alumínio. Esta última observação indica que o filme é muito espesso e uniforme. Experimentos com tempos maiores de desbaste foram realizados, porém, sem identificação de sinais relativos ao fósforo e com destruição do revestimento.

**Figura 4.42** - Perfil de intensidade obtido por desbaste com pulverização (*sputtering*) em análise de XPS para amostra da liga AA2024-T3 recoberta com o revestimento híbrido contendo 0,005M de HEDP na liga AA2024-T3.

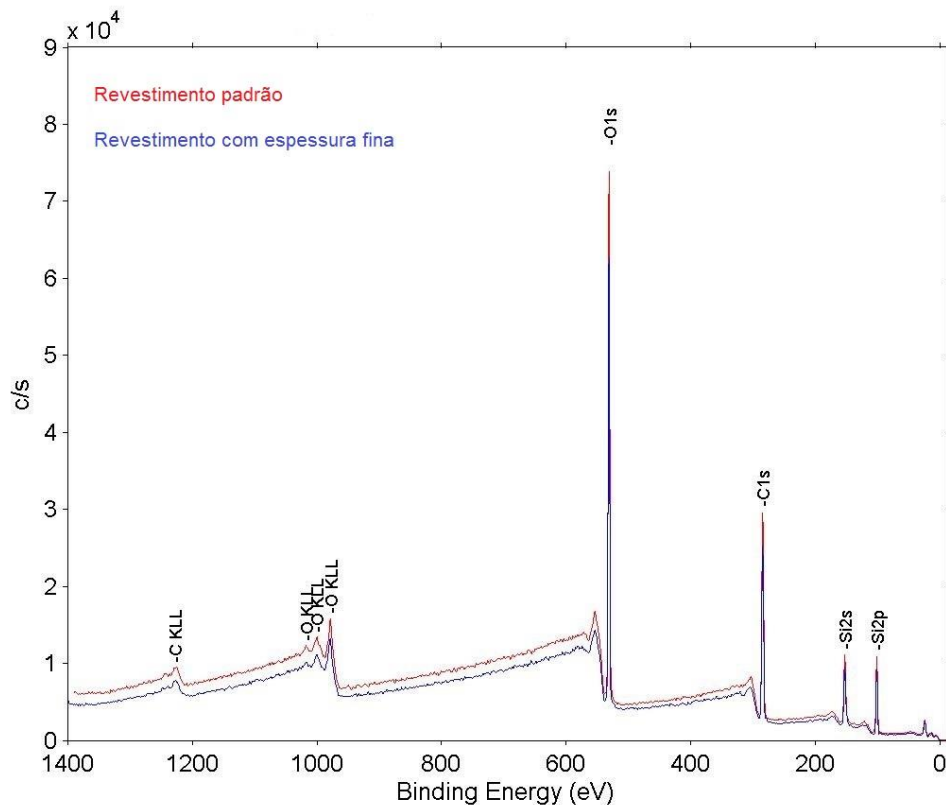


Apesar dos resultados obtidos nesta primeira etapa estarem de acordo com a literatura (ROBERTS et al., 2002), filmes muito espessos podem gerar carregamento da superfície, ocasionando erros consideráveis nas análises dos resultados devido às possíveis interações do sistema com essas cargas. Por esse motivo, os testes posteriores foram realizados utilizando filmes produzidos a partir de soluções de hidrólise com menor concentração dos precursores, preparadas segundo as condições descritas no capítulo de materiais e métodos (subitem 3.5.2). Os filmes foram aplicados sobre o substrato tratado industrialmente. As composições desses filmes são:

- TEOS/GPTMS/água/etanol (1:2:83,25:13,75 (v/v) + 0,005 M de HEDP ou ATMP;
- TEOS/GPTMS/água/etanol (1:2:83,25:13,75 (v/v) + 0,05 M de HEDP ou ATMP;
- TEOS/GPTMS/água/etanol (1:2:83,25:13,75 (v/v) + 0,5 M de HEDP ou ATMP;

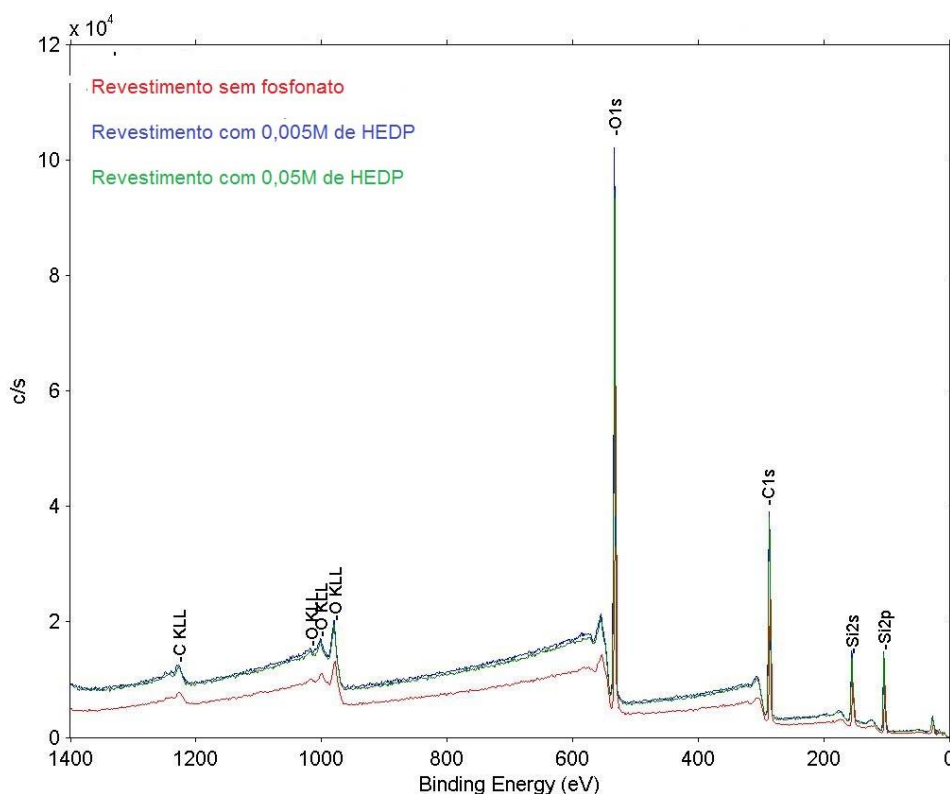
A figura 4.43 apresenta a comparação entre os espectros exploratórios para esta nova amostra e para a amostra protegida com o filme padrão (exibido na figura 4.37), onde não se verifica mudanças no espectro para o novo filme produzido. Por razão de simplicidade as amostras produzidas nesta nova condição serão denominadas “revestimento fino”.

**Figura 4.43** - Comparação entre os espectros exploratórios de XPS para a liga AA2024-T3 com revestimento híbrido padrão (filme padrão) e produzido com redução de 10 X na concentração dos precursores (filme fino).



Análises de XPS foram realizadas com o filme fino modificado pela adição de 0,005M ou 0,05M (dez vezes maior que no padrão) de HEDP (figura 4.44). Em nenhuma das condições foram observados picos associados à presença do fósforo ou do alumínio, o que corrobora com a possibilidade de uma boa cobertura da superfície e ratifica a dificuldade de detectar os organofosfonatos na estrutura do filme produzido.

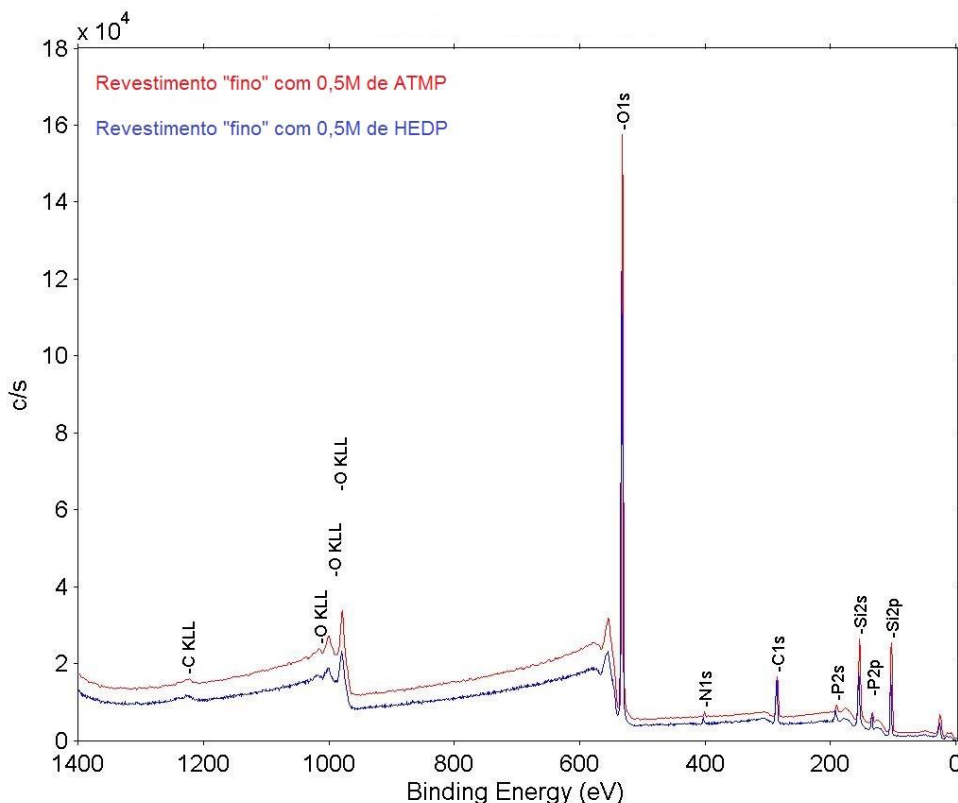
**Figura 4.44** - Comparação entre os espectros exploratórios de XPS para a liga AA2024-T3 com “filme fino” do revestimento híbrido não modificado e modificado pela adição de 0,005M ou 0,05M de HEDP.



Só foi possível detectar a presença do fósforo nos espectros de XPS quando os organofosfonatos foram adicionados na concentração de 0,5M à solução de hidrólise do filme fino. Os espectros exploratórios obtidos para os filmes finos modificados com esta concentração de ATMP ou de HEDP estão apresentados na figura 4.45, com a identificação dos picos mais relevantes. Qualitativamente os espectros obtidos com os dois filmes modificados foram bastante semelhantes, não indicando que o tipo de organofosfonato interfira no estado químico das espécies presentes no filme. Além do mais, não foi observado pico associado ao alumínio, indicando que, mesmo nesta condição, o recobrimento do substrato é adequado.



**Figura 4.45** - Comparação entre os espectros exploratórios de XPS para a liga AA2024-T3 revestida com “filme fino” de híbrido modificado com a adição de 0,5M de ATMP ou de HEDP.

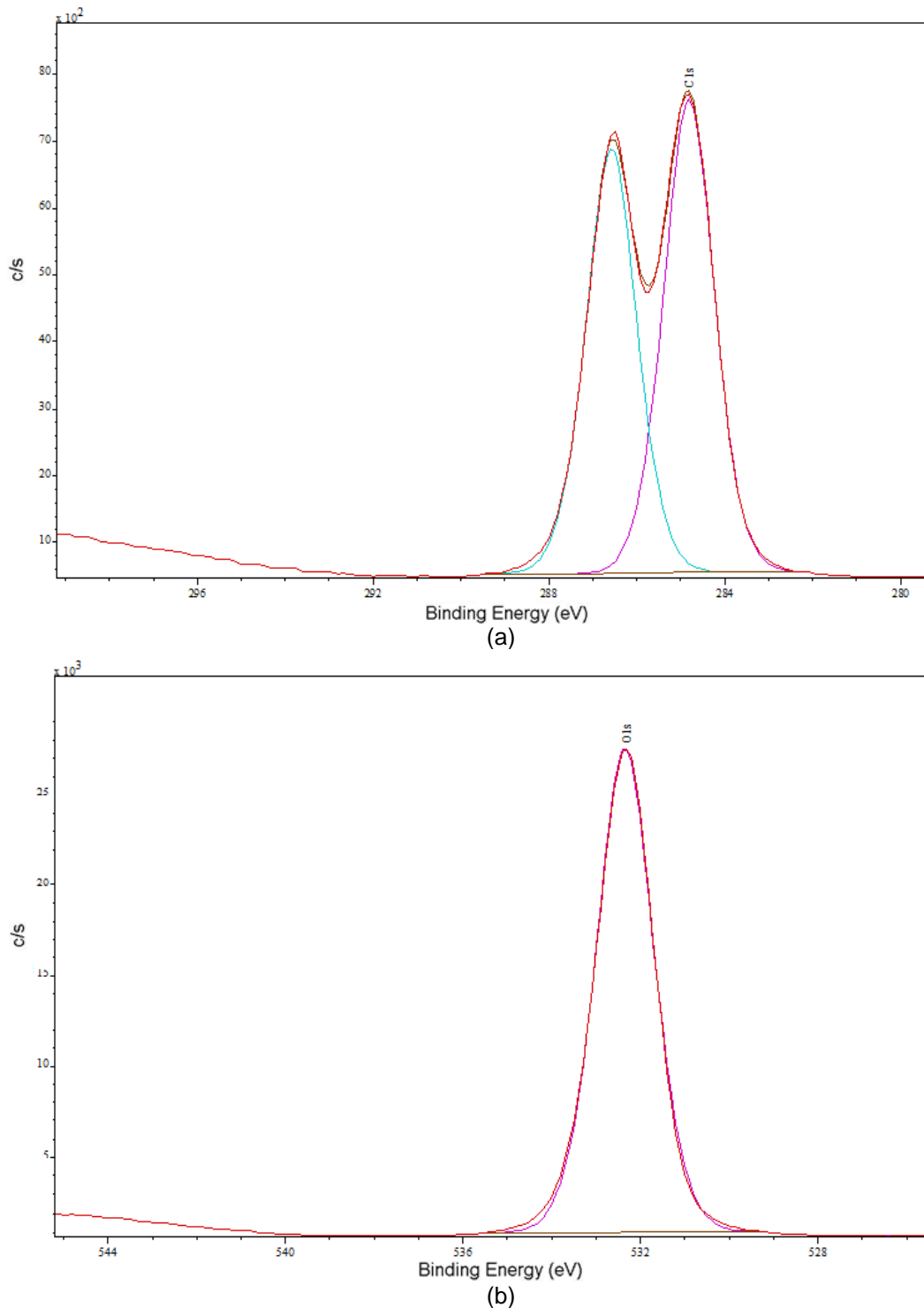


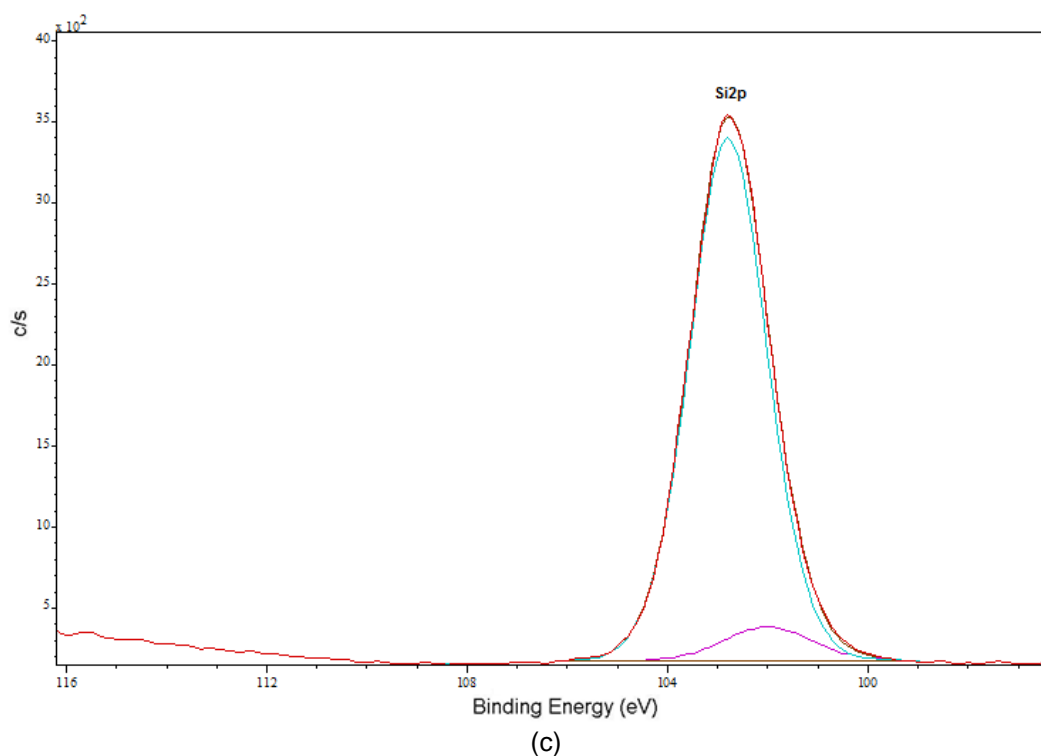
Uma vez identificada a presença dos organofosfonatos no filme, a próxima etapa do estudo consistiu em fazer a deconvolução dos espectros em alta resolução dos principais elementos, com a finalidade de identificar o estado químico de cada uma das espécies e/ou possíveis interações entre as moléculas de organofosfonato e os componentes do filme, de modo a avaliar se a presença dos inibidores introduz alguma modificação química no filme.

As deconvoluções para os principais picos obtidos nos espectros em alta resolução do revestimento híbrido na ausência dos organofosfonatos são mostradas na figura 4.46. Verifica-se que o pico C1s (figura 4.46(a)) pôde ser ajustado com dois picos, os quais estão relacionados às energias de ligação de, aproximadamente, 284,8 eV e 286,6 eV, correspondendo às ligações (C-C) (C-H) e (C-O) (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014), presentes na estrutura do revestimento híbrido. Já para o O1s (figura 4.46 (b)), o pico experimental foi ajustado utilizando apenas uma curva, correspondendo a uma energia de ligação de 532,35 eV, relacionada às ligações (O-Si) e (O-C), oriundas também do silano (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST

DATABASE, 2014). Por fim, verifica-se que o pico Si2p (figura 4.46(c)) foi deconvoluído em dois picos distintos correspondentes às espécies (C-SiO<sub>3</sub>) e (SiO<sub>x</sub>) em 102,01 eV e 102,79 eV, respectivamente. (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014).

**Figura 4.46** - Espectros experimentais em alta resolução para a liga AA2024-T3 revestida com filme fino de híbrido e suas respectivas deconvoluções: (a) C1s; (b) O1s; (c) Si2p.

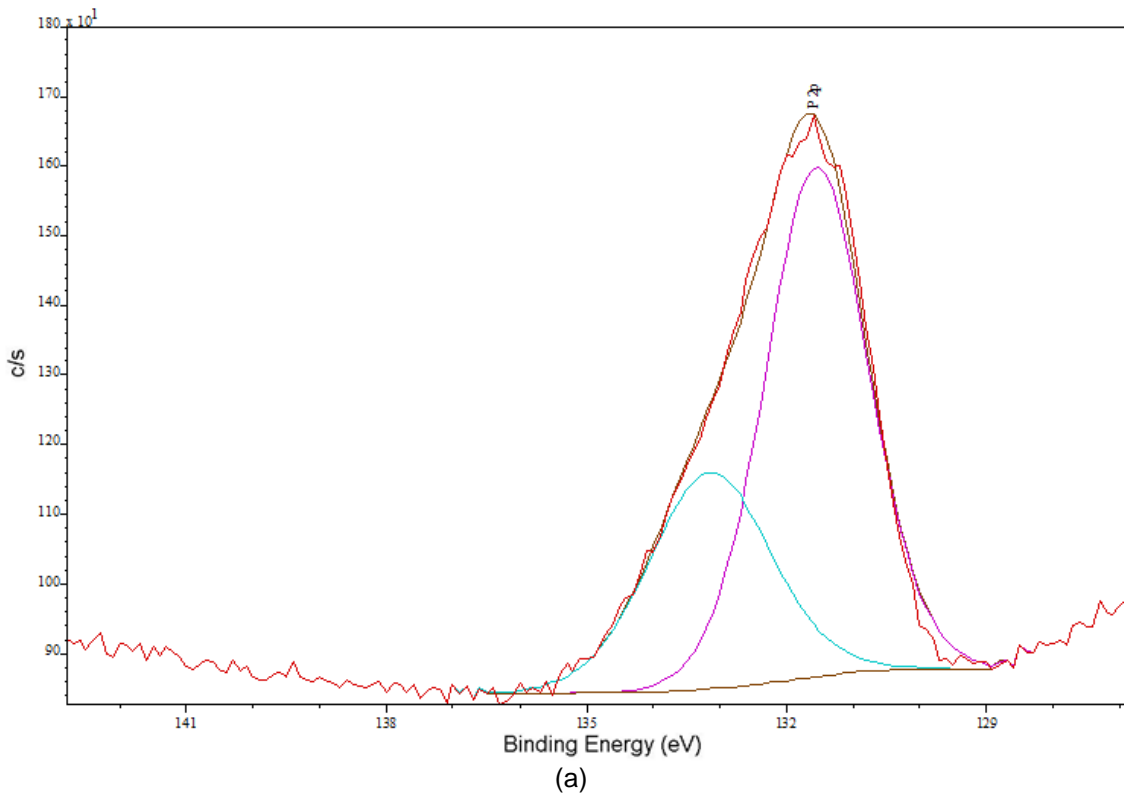


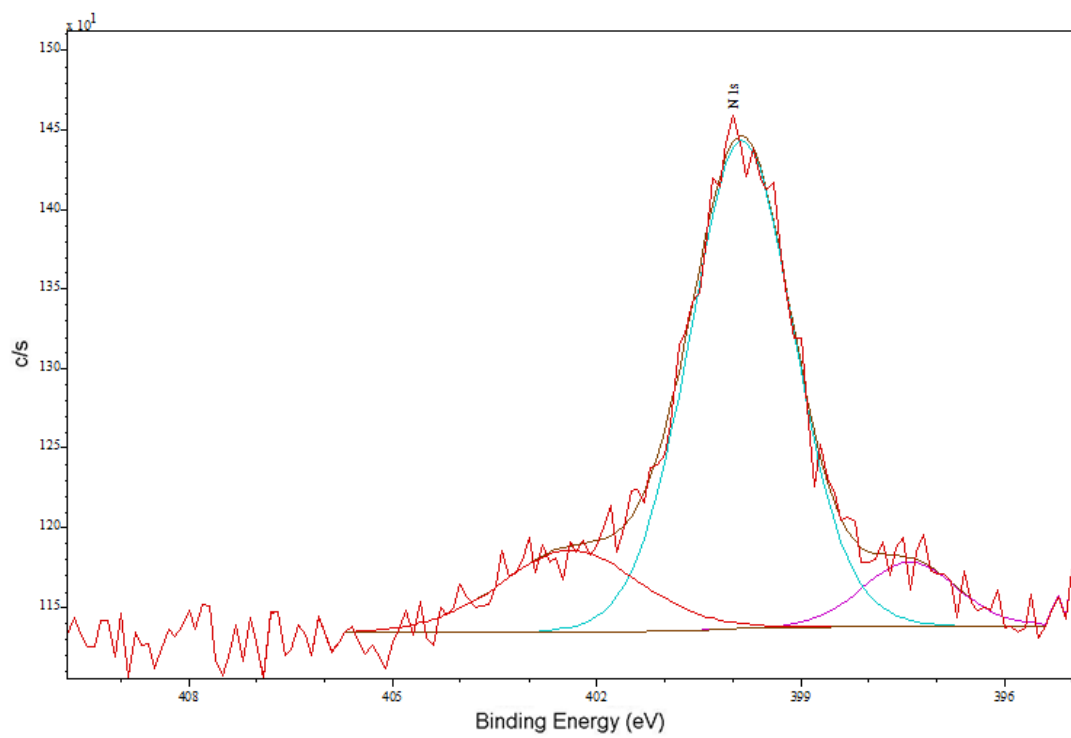


As deconvoluções para os principais picos obtidos na análise do filme fino modificado pela adição de 0,5M de ATMP são mostradas na figura 4.47. O pico P2p (figura 4.47(a)) foi deconvoluído em dois picos distintos, os quais estão relacionados às ligações dos grupamentos do fosfonato (131,55 e 133,15 eV). O pico N1s do nitrogênio (figura 4.47(b)) proveniente da molécula do ATMP foi deconvoluído em três picos distintos representando ligações com oxigênio (N-O), hidrogênio (NH<sub>2</sub>) e carbono (C-N-C), nas energias de ligação 397,4eV, 399,87eV e 402,39eV, respectivamente, que são características dessa molécula de fosfonato (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014; WANG et al., 2008). O espectro do C1s (figura 4.47(c)) se apresenta mais amplo quando comparado com o espectro na ausência do fosfonato. Isto se deve à influência das diversas energias de ligação provenientes do organofosfonato no sistema em questão ((C-Si em 283,14eV), (C-C-H em 284,41eV), ((C-N) em 285,61eV) (C-O at 286,98eV ), (C=O em 288,34eV)) (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014). O pico para o O1s (figura 4.47(d)) foi deconvoluído em três picos distintos com 528,99eV, 531,13eV e 533,45eV os quais estão relacionados às ligações Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e O-C, O-Si (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014). Por fim, o pico Si2p (figura 4.47(e)) foi deconvoluído em dois picos distintos que

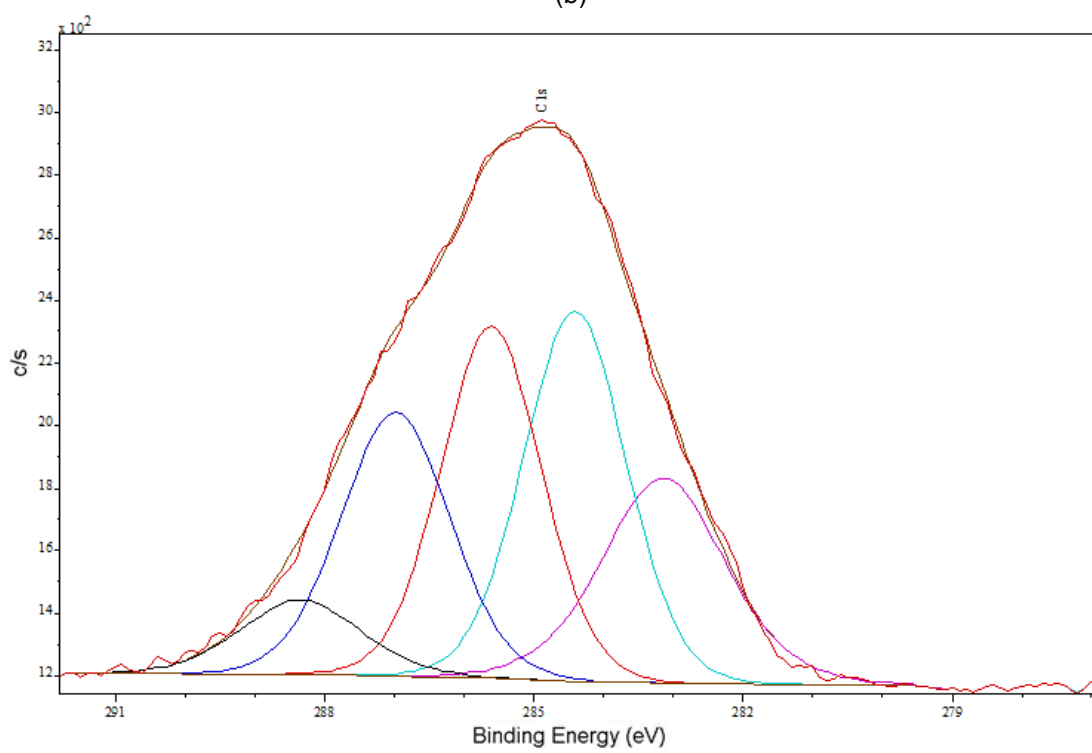
representam as ligações C-SiO<sub>3</sub>, (SiO<sub>x</sub>) e SiO<sub>2</sub>. Vale ressaltar que o pico Si2p sofreu algumas alterações e foi visivelmente modificado, isto se deve, provavelmente, à presença do organofosfonato na estrutura do filme (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014).

**Figura 4.47** - Espectros de XPS em alta resolução para a liga AA2024-T3 revestida com filme fino de híbrido modificado com 0,5M de ATMP e suas respectivas deconvoluções: (a) P2p; (b) N1s; (c) C1s; (d) O1s; (e) Si2p.

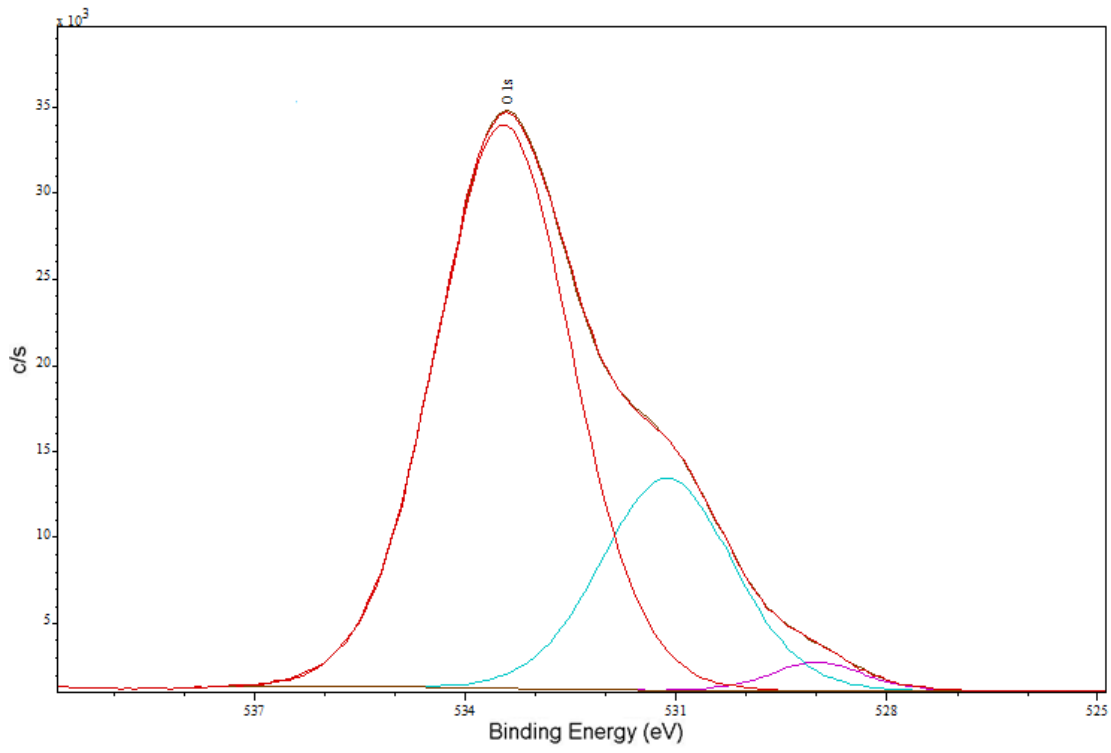




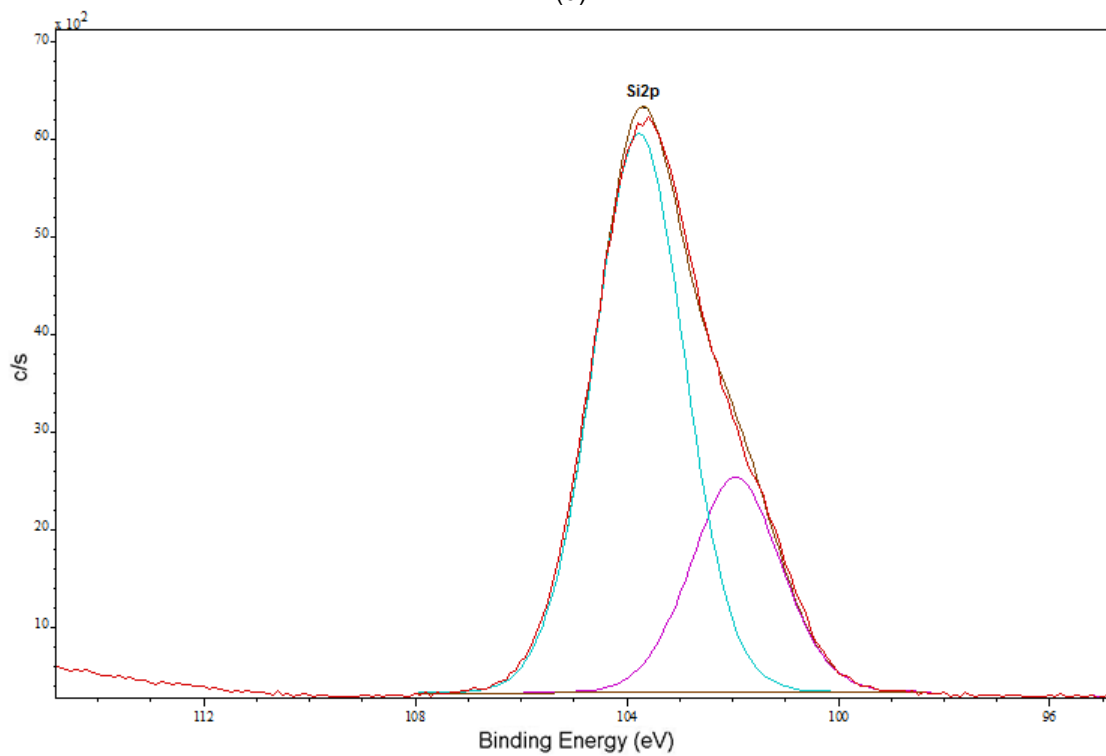
(b)



(c)



(d)

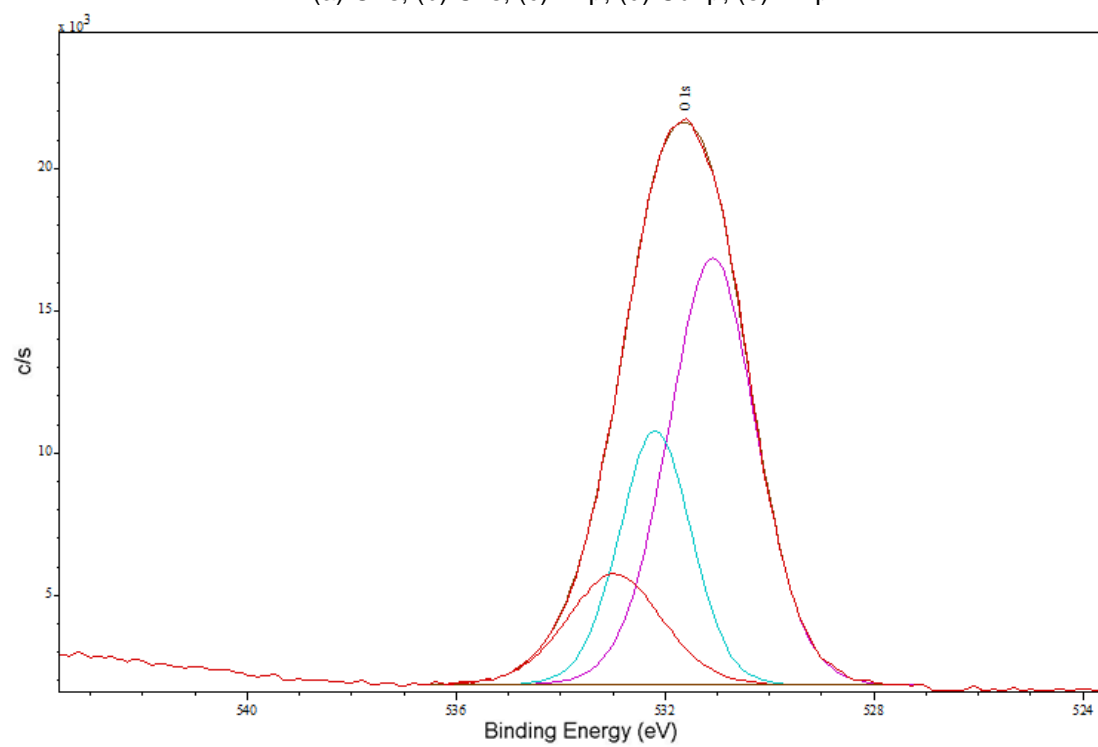


(e)

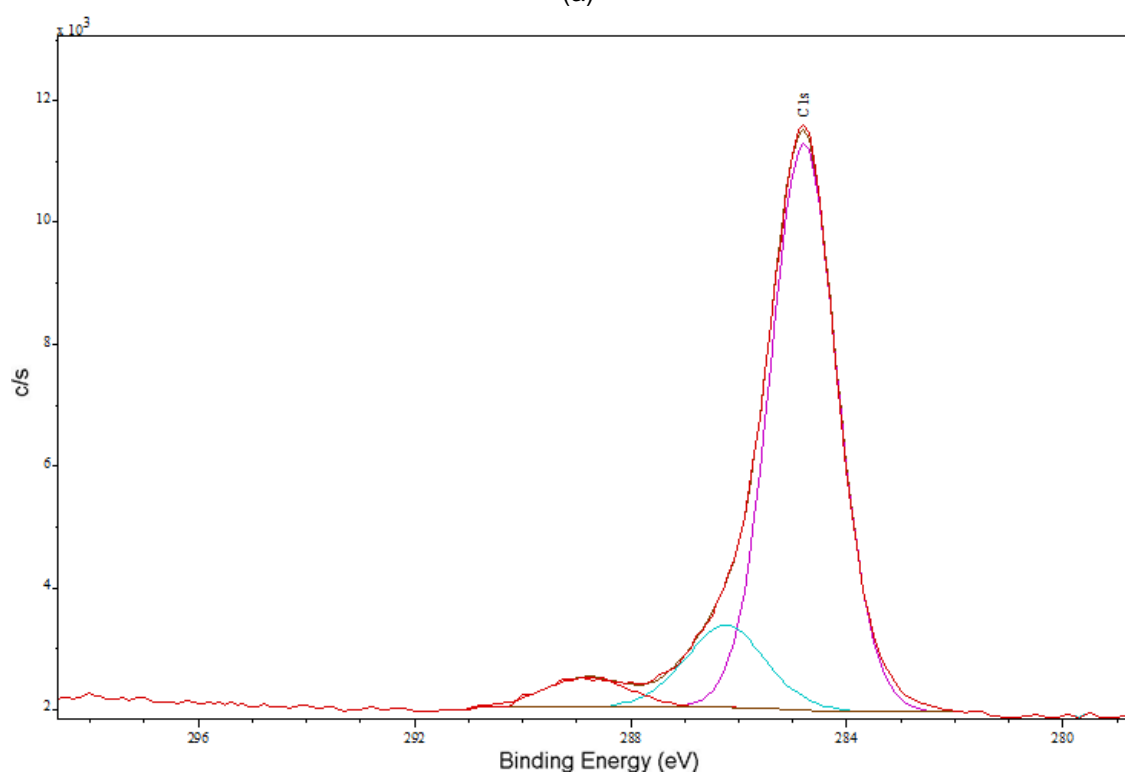
A fim de verificar a interação do fosfonato com o alumínio foi feita imersão de uma amostra da liga AA2024-T3 pré-tratada quimicamente em solução aquosa contendo 0,05M de HEDP por 5 horas. Os resultados foram avaliados através das deconvoluções dos picos dos elementos químicos de

interesse, cujas energias foram atribuídas de acordo com o apresentado no NIST database e/ou com o banco de dados LASURFACE database. O pico O1s (figura 4.48(a)) foi deconvolvido em três picos distintos com energias de ligações: 531,09eV ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e (O-Cu), 532,19eV para (O-C e P=O) e 532,97eV para (P-OH), destaca-se que estes picos não evidenciam interações entre o óxido de Al e as moléculas de fosfonato (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014; WANG et al., 2008). Para o C1s (figura 4.48 (b)) foram obtidos três picos distintos com energias de ligação: 284,79eV (C-C-H) 285,25eV para (C-O) e (C-Fosfonato) e 288,80eV para (O-C=O) (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014; WANG et al., 2008). Ao analisar os resultados obtidos para o pico P2p (figura 4.48(c)) foram verificadas interações provenientes do organofosfonato nas energias de 132,65eV ( $\text{AlPO}_4$ ) e 133,77eV para grupamentos de fosfonato, indicando uma interação entre o alumínio e o fósforo presente na molécula do inibidor. Esses resultados foram confirmados através da análise dos picos de Al2p (figura 4.48(e)), onde os picos deconvolvidos apresentaram energias de ligação de 71,63eV, correspondente ao Al, 72,84eV, correspondente ao  $\text{Al}_2\text{O}_x$ , 74,51eV, correspondente ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 76,74eV, que pode ser atribuído a uma possível interação do Al com a molécula de organofosfonato. Também não foram verificadas interações entre o fosfonato e o Cu, conforme a figura 4.48 (d), onde foi verificado apenas um pico no espectro de alta resolução Cu2p, o qual está relacionado com o Cu e Cu-O em 932,14eV (LASURFACE DATABASE, 2014; NIST DATABASE, 2014; WANG et al., 2008).

**Figura 4.48** - Espectros de XPS em alta resolução para a liga AA2024-T3 após imersão durante 4 horas em solução aquosa com 0,05M de HEDP e suas respectivas deconvoluções: (a) O1s; (b) C1s; (c) P2p; (d) Cu2p; (e) Al2p.

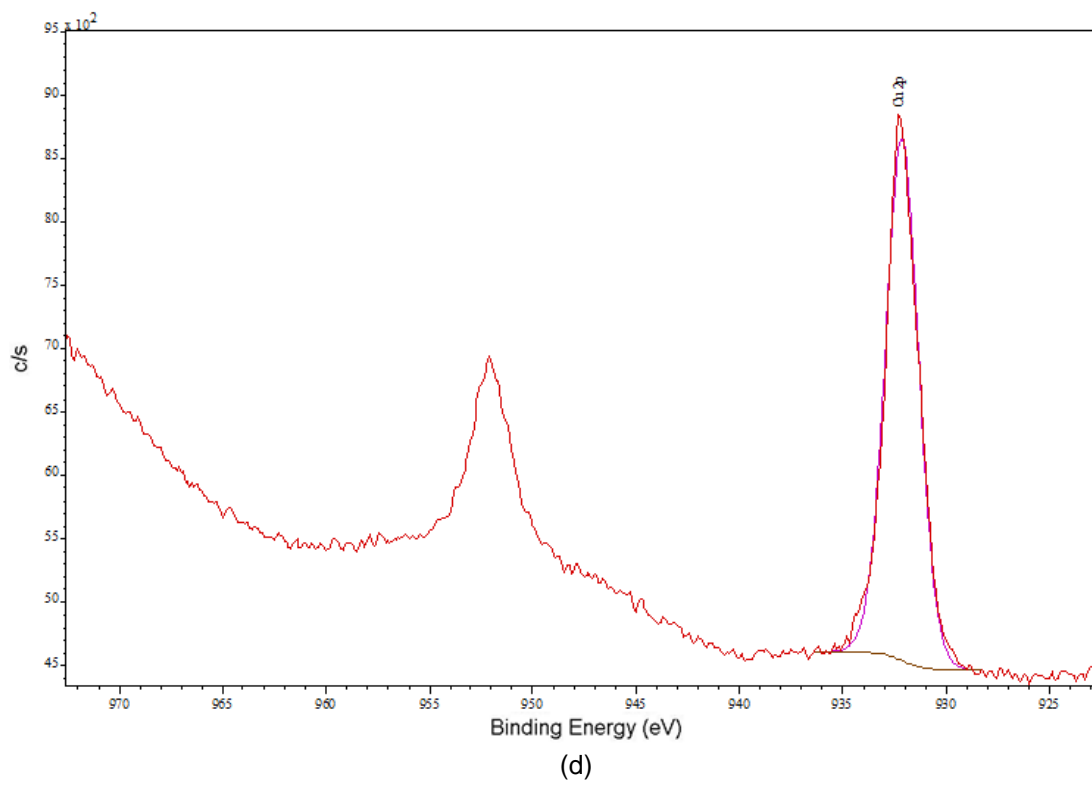
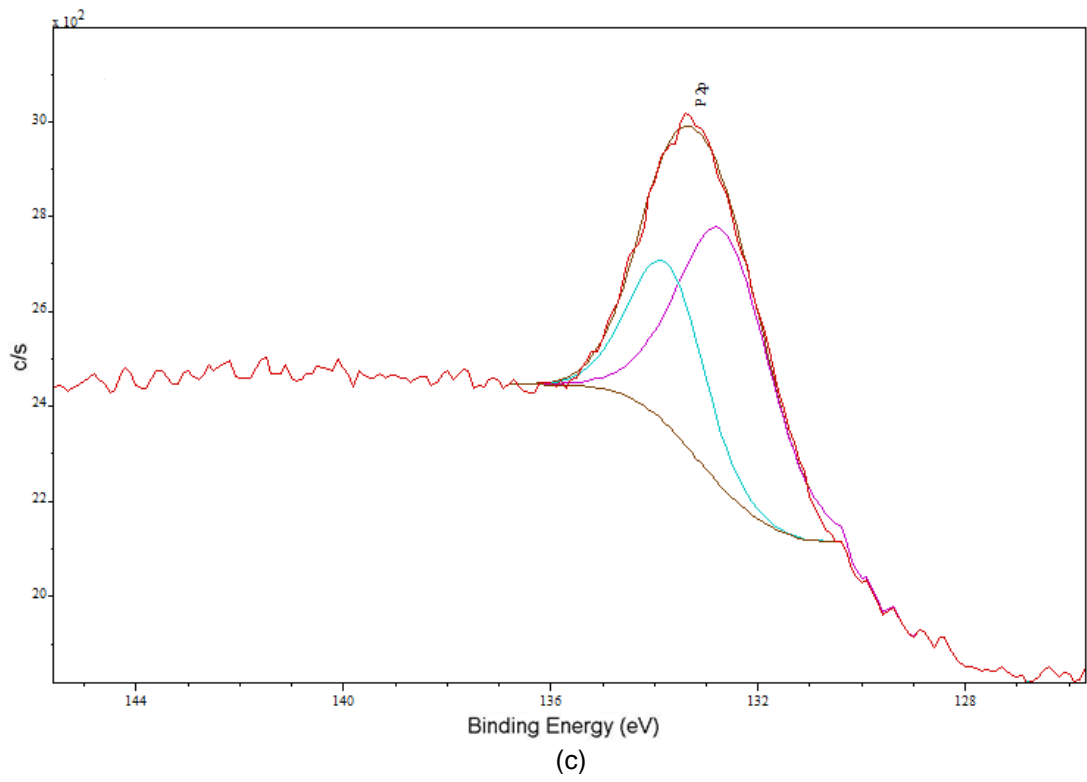


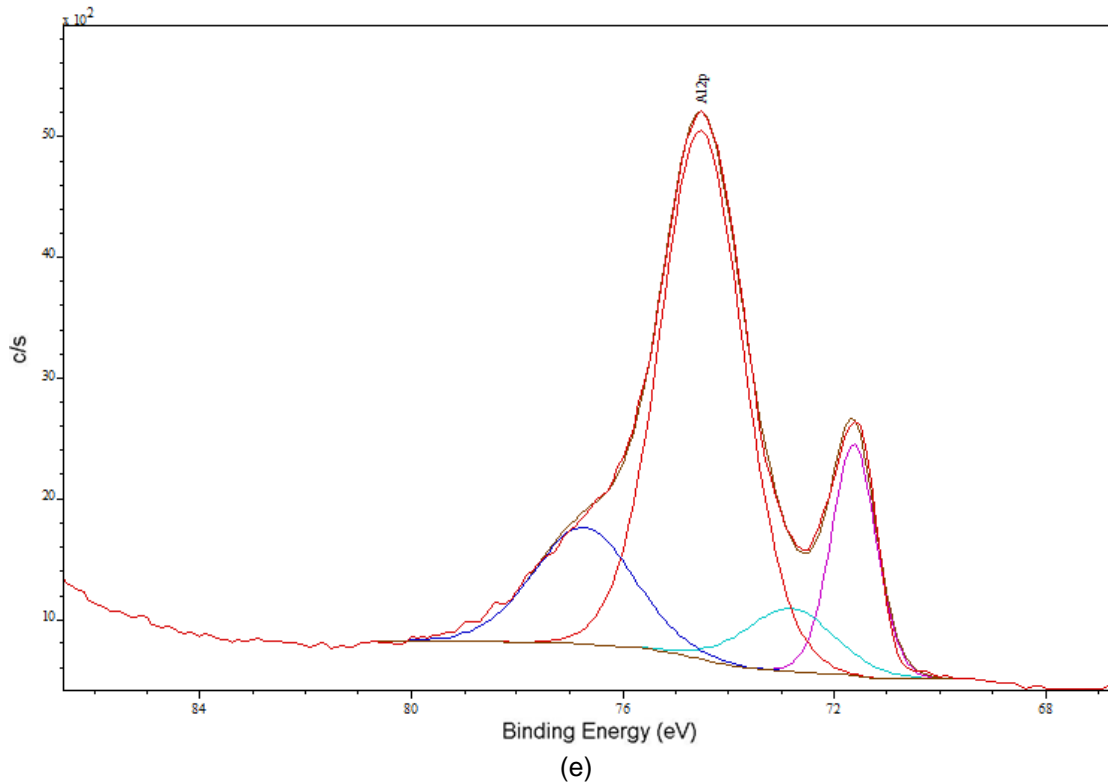
(a)



(b)







Os resultados da deconvolução apresentados na figura 4.48(c) e (e), que indicam a efetiva interação dos organofosfonatos com a superfície do alumínio após imersão em solução aquosa, são importantes para dar suporte à interpretação dos resultados dos ensaios eletroquímicos realizados com a liga AA2024-T3 polida e imersa em solução de NaCl 0,1M na presença de HEDP ou ATMP, apresentada no início da seção de resultados e discussão (item 4.1.2 e seus subitens). É importante lembrar que o comportamento eletroquímico observado foi explicado pela presença de moléculas de organofosfonato adsorvidas de modo desordenado à superfície do substrato, que permitiriam à formação de pequenas regiões de eletrólito confinadas, aumentando a suscetibilidade à corrosão localizada da liga.

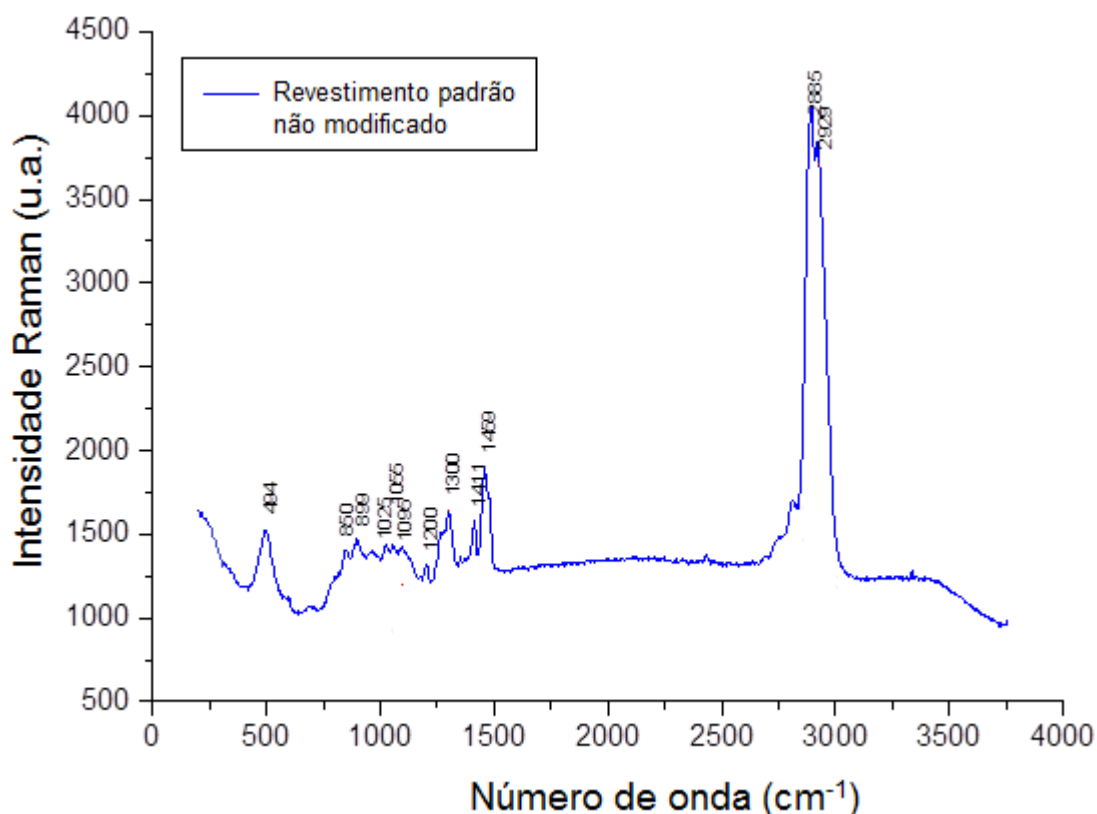
#### 4.6 Espectroscopia Raman

Complementarmente aos ensaios de XPS, foram realizadas análises, de caráter preliminar através de ensaios utilizando a espectroscopia Raman apenas para os revestimentos híbridos (TEOS + GPTMS) não modificados e modificados com a adição dos organofosfonatos. As condições de preparação

da superfície, de hidrólise e de aplicação dos filmes foram as mesmas descritas no capítulo 3 deste trabalho.

O espectro Raman para o filme híbrido não modificado obtido a partir da solução de hidrólise padrão (GPTMS, TEOS, água e álcool nas proporções 10:20:60:10 (v/v)) e aplicado sobre a liga AA2024-T3 é mostrado na figura 4.49. A tabela 4.2 apresenta os principais picos identificados e suas atribuições, de acordo com dados obtidos na literatura. A tabela mostra vibrações características da região orgânica (associadas ao carbono e suas diferentes ligações) e inorgânica (ligações Si-O-Si) do filme, evidenciando também uma eventual interação entre o filme e o substrato de alumínio através de um pico cuja vibração está associada à ligação (Si-O-Al).

**Figura 4.49** - Espectro Raman do revestimento híbrido padrão não modificado aplicado sobre a liga AA2024-T3.



**Tabela 4.2** - Grupo funcional/vibração em função do número de onda para o revestimento híbrido padrão não modificado e aplicado sobre a liga AA2024-T3.

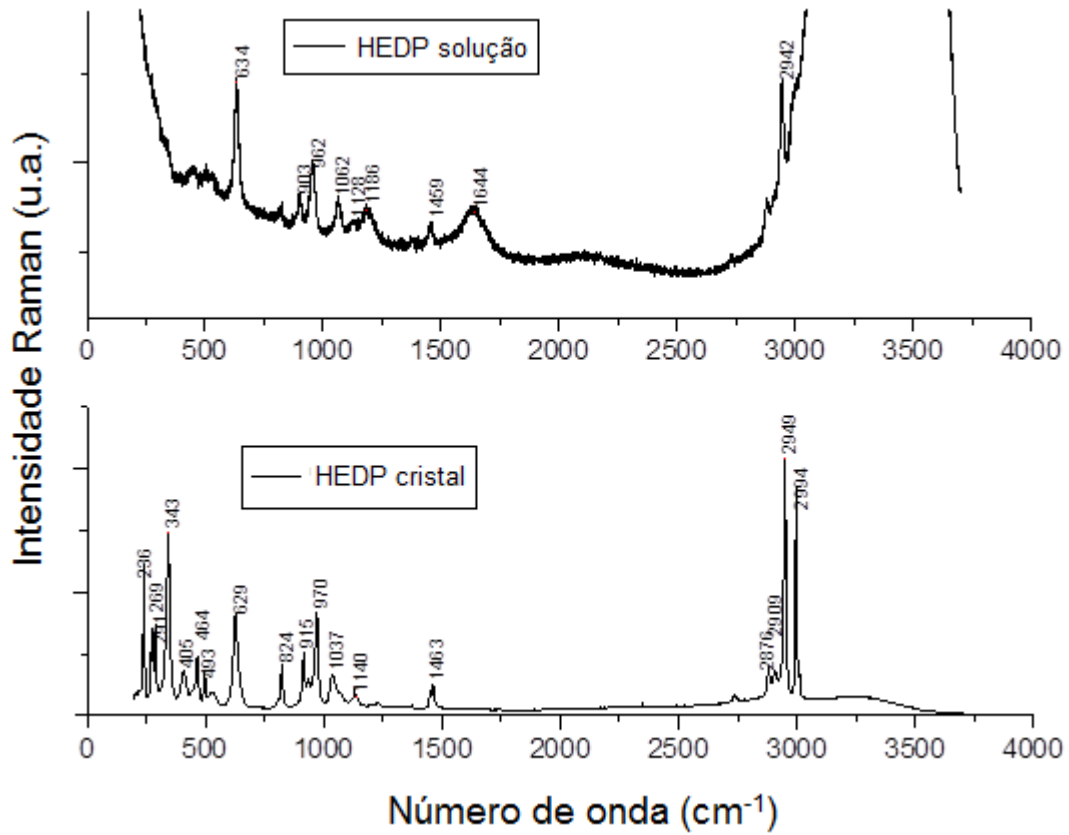
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional/Vibração*
<b>494</b>	$\delta_{\text{O-Si-O}} / \nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$
<b>850</b>	$\nu_{\text{Si-C}}$
<b>899</b>	$\text{Si-O-Al}$
<b>1025</b>	$\nu_{\text{AS}}\text{Si-O-Si}$
<b>1055</b>	$\nu_{\text{S}}\text{C-O} / \nu_{\text{AS}}(\text{C-O-C})$
<b>1200</b>	$\tau\text{CH}_2$ etóxi
<b>1300</b>	$\tau\text{CH}_2$ etóxi
<b>1411</b>	$\delta_{\text{S}}\text{CH}_2$
<b>1459</b>	$\delta_{\text{AS}}\text{CH}_2$
<b>2885</b>	$\nu_{\text{S}}\text{CH}$
<b>2929</b>	$\nu_{\text{S}}\text{CH}$

Fonte: Colthup, Daly e Wiberley (1990); Fidalgo e Iharco (2004); (HORIBA, [ca.2000]); Innocenzi (2003); Li et al. (2004); Ou e Seddon (1997);

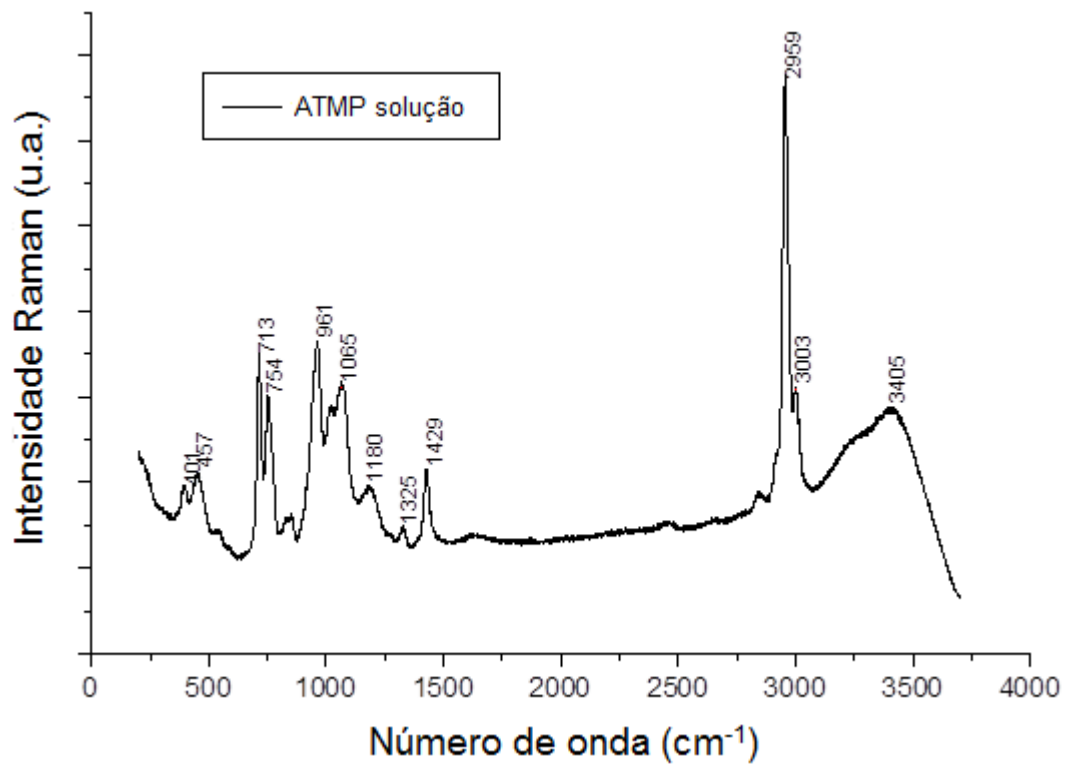
\* $\nu$  – stretching (estiramento);  $\delta$  – deformation (deformação);  $\tau$  – torsão; s – symmetric (simétrico) as – asymmetric (assimétrico);

Para balizar as análises dos espectros Raman para os revestimentos híbridos modificados com o ATMP ou com o HEDP, inicialmente, foram obtidos espectros dos inibidores puros, que estão apresentados na figura 4.50 (a) e (b), com a identificação do número de onda dos principais picos. Como o HEDP é comercializado em fase sólida (cristais), para este inibidor foram obtidos espectros do cristal e da solução aquosa, já para o ATMP foi obtido apenas o espectro em solução aquosa, já que este inibidor é comercializado como tal.

Figura 4.50 - Espectros Raman para o HEDP cristal e em solução (a) e para o ATMP (b).



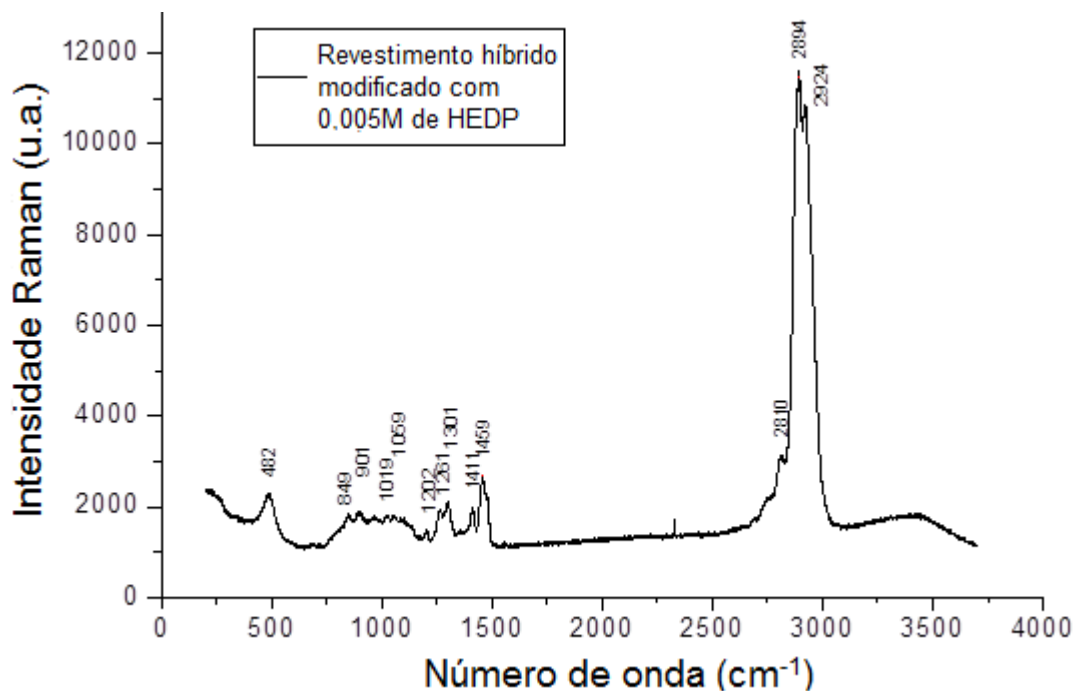
(a)



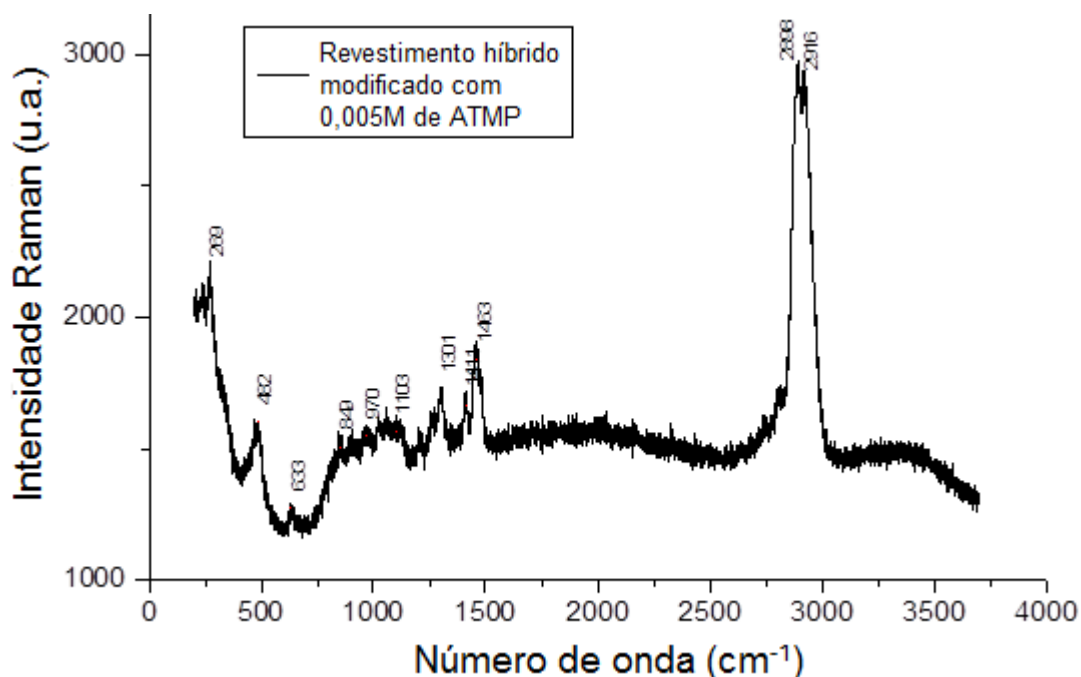
(b)

Os espectros Raman obtidos para o híbrido modificado com 0,005 M de HEDP ou de ATMP e aplicado sobre a liga AA2024-T3 estão apresentados, respectivamente, nas figuras 4.51 e 4.52. Observa-se que estes são muito semelhantes àqueles obtidos para a liga revestida com o híbrido não modificado, com exceção para a presença de um pico de intensidade  $633\text{ cm}^{-1}$ , o qual pode estar relacionado a alguma contaminação proveniente do fosfonato, haja visto que esse pico é característico para o HEDP (figura 4.50) e está presente na solução contendo 0,005M de ATMP (figura 4.52). Portanto, podemos presumir que nesta condição, assim como nos experimentos com XPS, não foi possível identificar a presença dos organofosfonatos na composição da camada. A semelhança entre estes espectros e o apresentado na figura 4.49, com a manutenção dos principais picos relacionados aos elementos químicos presente na estrutura dos silanos, indica ainda também que, a adição dos organofosfonatos à solução de hidrólise não modifica a estrutura da camada.

**Figura 4.51** - Espectro Raman do revestimento híbrido modificado com 0,005M de HEDP e aplicado sobre a liga AA2024-T3.

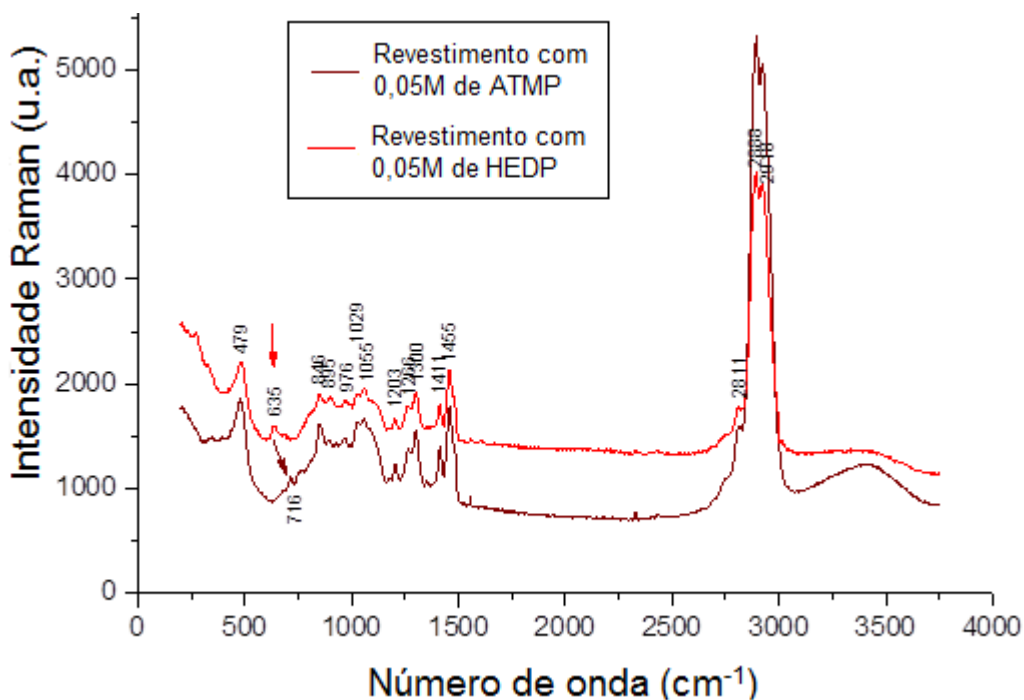


**Figura 4.52** - Espectro Raman do revestimento híbrido modificado com 0,005M de ATMP e aplicado sobre a liga AA2024-T3.



Em vista dos resultados apresentados nas figuras 4.51 e 4.52 espectros Raman foram obtidos a partir de filmes produzidos em solução de hidrólise modificada pela adição de 0,05M de HEDP ou de ATMP e estão apresentados na figura 4.53. Em cada um deles é possível identificar um pico de intensidade (identificado por setas) nos números de onda 635 cm<sup>-1</sup> (HEDP) e 716 cm<sup>-1</sup> (ATMP), os quais também estão presentes nos espectros obtidos a partir dos inibidores puros (figura 4.50), o que é um indício da incorporação dos mesmos na camada depositada. Também foi possível detectar os picos nos números de onda de 895 cm<sup>-1</sup> que está relacionada Si-O-Al (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990), de 1029 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{AS}$ Si-O-Si (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; FIDALGO; ILHARCO, 2004; INNOCENZI, 2003; LI et al., 2004; OU; SEDDON, 1997) e em 1055  $\nu_S$ C-O (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; INNOCENZI, 2003) /  $\nu_{AS}$ C-O-C (HORIBA, [ca.2000]) indicando que mesmo nesta concentração relativamente elevada a adição do inibidor não altera a estrutura principal do filme híbrido.

**Figura 4.53** - Espectro Raman do revestimento híbrido modificado com 0,05M de ATMP ou de HEDP e aplicado sobre a liga AA2024-T3.



Os resultados apresentados neste item mostraram que através das análises por espectroscopia Raman foi possível identificar a presença dos organofosfonatos no filme aplicado em condições mais próximas àquelas utilizadas nos ensaios eletroquímicos. Entretanto, devido ao caráter preliminar deste estudo não foi possível identificar como esta incorporação ocorre, por exemplo, se ocorre na estrutura do filme ou na superfície do metal, e também se existe algum tipo de interação de natureza química entre os inibidores e o filme. Também verificou-se indícios de que a presença do fosfonato no sistema, não afeta a estrutura do revestimento híbrido nem suas interações com o substrato metálico. Todavia ensaios e análises mais detalhadas ainda são necessários a fim de melhor compreender as possíveis interações dos organofosfonatos com o sistema estudado.



## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitem concluir que:

1) O Benzotriazol (BTAH) e o Toliltriazol (TTA) são inibidores de corrosão efetivos para a liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1 M, aumentando o módulo de impedância no PCA e suprimindo a atividade eletroquímica nas proximidades dos IMs, protegendo a matriz da liga contra a corrosão localizada, como evidenciado nas observações por SEM após ensaios de imersão. Entretanto, apesar dos ensaios de PCA e as curvas de polarização terem oferecido indícios de que tais inibidores são catódicos, os resultados obtidos no presente estudo não permitem afirmar de maneira inequívoca o tipo de proteção oferecida pelos inibidores, o que pode ser atribuído à baixa concentração dos mesmos no eletrólito teste;

2) Nas condições empregadas no presente estudo os ácidos trimetileno fosfônico (ATMP) e 1-hidróxietileno 1,1 difosfônico (HEDP) não foram efetivos para evitar a corrosão localizada da liga AA2024-T3 na solução de NaCl 0,1 M, o que foi atribuído ao fato dos mesmos não conseguirem formar uma camada organizada sobre a superfície da liga;

3) Os resultados obtidos confirmam que a modificação do híbrido (TEOS + GPTMS) com os inibidores BTAH ou TTA não é uma metodologia eficaz para a proteção contra a corrosão da liga AA2024-T3. Os ensaios de EIS mostraram rápida queda do módulo de impedância quando da exposição do metal protegido à solução de NaCl 0,1 M, consequência da rápida queda das propriedades barreira do revestimento. Observações por SEM destes revestimentos mostraram maior quantidade de defeitos quando comparados ao revestimento não modificado, indicando que a presença dos inibidores interfere negativamente na formação da rede polimérica. Isto cria um maior número de caminhos condutores que permitem acesso de espécies agressivas à superfície do metal, causando a corrosão.

4) Os resultados dos ensaios de EIS e de caracterização microestrutural indicaram que a modificação com os inibidores ATMP e HEDP é uma metodologia promissora para melhorar as propriedades anticorrosivas do revestimento híbrido TEOS + GPTMS. Os ensaios de EIS em meio de NaCl 0,1 M mostraram maiores valores de módulo de impedância e maior estabilidade em relação ao revestimento não modificado e aos modificados com os inibidores de triazol. Para esta formulação, os diagramas de ângulo de fases de Bode mantiveram resposta capacitiva em altas frequências durante 72 horas de ensaio, indicando que a boa resistência à corrosão apresentada pelo metal revestido deve-se à manutenção das propriedades barreira do híbrido modificado. A caracterização por SEM destes revestimentos mostrou que a adição dos organofosfonatos não contribui para aumentar a quantidade de defeitos na camada, indicando que os mesmos não interferem no processo de reticulação.

5) A caracterização por XPS das camadas modificadas com os organofosfonatos mostrou-se incapaz de detectar a presença destes inibidores na composição das mesmas quando adicionados em baixas concentrações, até 0,05 M, à solução de hidrólise. Entretanto estas medidas foram úteis no sentido de confirmar a adsorção efetiva destes inibidores à superfície da liga.

6) A espectroscopia Raman foi uma técnica mais eficaz do que o XPS para determinar a presença dos organofosfonatos na camada de híbrido modificado. Neste sentido, picos referentes a estas moléculas foram identificados em espectro do filme modificado com 0,05 M destes inibidores e aplicado sobre a liga AA2024-T3 pré-tratada.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Estudar o efeito da concentração de organofosfonatos na solução de hidrólise sobre a proteção contra a corrosão dos revestimentos híbridos;
- II. Investigar o efeito do teor de álcool na solução de hidrólise sobre o comportamento anticorrosivo dos revestimentos híbridos modificados com organofosfonatos, uma vez que, da revisão de literatura, ficou evidente que a interação destas moléculas com o óxido de alumínio é mais efetiva quando realizada a partir de soluções alcoólicas;
- III. Estudar o efeito do tempo de hidrólise sobre a degradação das propriedades anticorrosivas dos revestimentos híbridos modificados com organofosfonatos, uma vez que, para uso industrial, o tempo de vida útil da solução é uma variável importante;
- IV. Aprofundar o uso da microscopia Raman para identificação das interações entre as moléculas de organofosfonatos e as moléculas dos precursores tanto na solução de hidrólise como nos revestimentos produzidos;
- V. Adicionar os organofosfonatos em cápsulas ou outros *containers* para otimizar eventuais efeitos de proteção ativa destes inibidores.

## REFERÊNCIAS

ABAL. Associação Brasileira do Alumínio. Informações sobre o alumínio. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 01 fev. 2013.

ABAL. Associação Brasileira do Alumínio. Informações sobre o alumínio. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 04 fev. 2014.

AHK. Ahk Service & Solutions GmbH. Disponível em: <<http://www.ahk-service.de/main/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating/?L=1>>. Acesso em 01 jun. 2014.

ÁLVAREZ, D.; COLLAZO, A.; HERNÁNDEZ, M.; NÓVOA, X.R.; PÉREZ, C. Corrosion Protective Properties of Hydrotalcites Doped Hybrid Sol-gel Coatings on Aluminium Substrates, **Materials Science**, v. 636-637, p. 996-1003, 2010.

ANDREATTA, F.; TERRY, H.; DE WIT, J.H.W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17-18, p. 2851-2862, 2004.

AOKI, L.V.; REIS, F.M.; AOKI, I.V.; COSTA, I.; DE MELO, H.G. **Use of electrochemical impedance spectroscopy to investigate the electrochemical behaviour of pure aluminium electrodes covered with SAM**, v.43, n. 1-2, p.364-369, 2003. Apresentado a 3<sup>rd</sup> International symposium - aluminium surface science technology, 2003.

ARAMAKI, K. Self-healing mechanism of a protective film prepared on a Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup> pretreated zinc electrode by modification with Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Corrosion Science**, v. 45, n. 5, p. 1085-1101, 2003.

BALBYSHEV, V.N.; ANDERSON, K.L.; SINSAWAT, A.; FARMER, B.L.; DONLEY, M.S. Modeling of nano-sized macromolecules in silane-based self-assembled nano-phase particle coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.47, p. 337-341, 2003.

BELTOFT, V. **Benzotriazole and Tolyltriazole**: Evaluation of health hazards and proposal of health based quality criteria for soil and drinking water. Copenhagen: Danish Ministry of Environmental Protection Agency, 2013, p. 28, ISBN 9788793026810.

BIBRA - Benzotriazole. Bibra working group, Toxicology advice and Consulting. Disponível em: <<http://www.bibra-information.co.uk/profile-294.html>>. Acesso em: 30 nov. 2012.

BIRBILIS N.; CAVANAUGH M.K.; BUCHHEIT R.G. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe particles in aluminum alloy 7075-T651. **Corrosion Science**, v. 48, n. 12, p. 4202-4215, 2006.

BLANC, C.; LAVELLE, B.; MANKOWSKI, G. The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 39, n. 3, p. 495-510, 1997.

BUCHHEIT, R.G.; MORAN, J. P.; STONER, G. E. Localized corrosion behavior of alloy 2090- the role of microstructural heterogeneity. **Corrosion Journal**, v. 46, n. 8, p. 610-617, 1990.

BUCHHEIT, R.G. A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum-alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 11, p. 3994-3996, 1995.

BUCHHEIT, R.G.; GRANT, R.P.; HLAVA, P.F.; MCKENZIE, B.; ZENDER, G.L. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase ( $Al_2CuMg$ ) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n.8, p. 2621-2627, 1997.

CABRAL, A. M.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 4, p. 322-331, 2005.

CABRAL, A.M.; TRABELSI, W.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; ZHELUDKEVICH M. L.; FERREIRA M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with  $Ce(NO_3)_3$ . **Corrosion Science**, v. 48, n. 11, p. 3740-3758, 2006.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. São Paulo: Editora LTC, 2002. 408 p.

CAPELOSSI, V.R.; AOKI, I.V. Influence of sonication on anticorrosion properties of a sulfursilane film doped with Ce (IV) on galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 5, p. 812-820, 2013.

CAPLOTTO, N. **Uso do silano BTSE como protetivo contra corrosão de laminados de aço carbono**. 2006. 142 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CHEMICAL BOOK. Informações sobre produtos químicos variados. Disponível em: <<http://www.chemicalbook.com>>. Acesso em: 03 jul. 2014.

CHEN, G.S.; GAO, M.; WEI, R.P. Microconstituent induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3. **Corrosion Journal**, v. 52, n. 1, p. 8-15, 1996.

CICEK, V. Environmentally Friendly Corrosion Inhibition of Sol-Gel Coated Al 2024-T3 Alloy via Inhibitor Pigment Enrichment. **International Research Journal of Pure & Applied Chemistry**, v.3, n.3, p.182, 2013.

COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY S.E. **Introduction to infrared and Raman Spectroscopy**. 3<sup>rd</sup> ed. San Diego: Academic Press, 1990. 547 p.

CDA. COOPER DEVELOPMENT ASSOCIATION. **Benzotriazole: an effective corrosion inhibitor for cooper alloys**. CDA Publication 121, 1998, 80 p, England.

CORSI, S.R.; HALL, D.W.; GEIS, S.W. Aircraft and runway deicers at General Mitchell International Airport. Toxicity of aircraft and runway deicers. **Enviromental Toxicology & Chemistry/SETAC 20**, p. 1483-1490, USA, 2001.

CUSTÓDIO J.V.; SÍLVIA, M.L.; AGOSTINHO, ALDA M.P. SIMÕES, Electrochemistry and surface analysis of the effect of benzotriazole on the cut edge corrosion of galvanized steel, **Electrochimica Acta**, v. 55, n.20, p. 5523-5531, 2010.

DALMORO, V. **Revestimentos a base de TEOS com incorporação de ácidos fosfônicos como pré-tratamento para ligas de alumínio**. 2009. 122 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

DALMORO, V.; DOS SANTOS, J.H.Z.; AZAMBUJA, D.S. Corrosion behavior of AA2024-T3 alloy treated with phosphonate-containing TEOS. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n.1, p.403–414, 2012.

DALMORO, V.; DOS SANTOS, J.H.Z.; ARMELIN, E.; ALEMAN, C.; AZAMBUJA, D.S. Phosphonic acid/silica-based films: A potential treatment for corrosion protection. **Corrosion Science**, v.60, n.1, p. 173–180, 2012a.

DALMORO, V.; DOS SANTOS, J.H.Z.; ARMELIN, E.; ALEMAN, C.; AZAMBUJA, D.S. A synergistic combination of tetraethylorthosilicate and multiphosponic acid offers excellent corrosion protection to AA1100 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 273, n.1, p. 758-768, 2013.

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 27, p.6097–6103, 2006.

EATON, P.; HOLMES, P.; YARWOOD, J. In Situ and Ex Situ FTIR–ATR and Raman Microscopic Studies of Organosilane Hydrolysis and the Effect of Hydrolysis on Silane Diffusion Through a Polymeric Film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n.1, p. 216-226, 2001.

EFUNDA. The ultimate online reference for engineers. Disponível em <<http://www.efunda.com/materials/alloys/aluminum/aluminum.cfm>>. Acesso em: 01 fev. 2013.

EPPENSTEINER, F. W.; JENKINS, M. R. Chromate conversion coatings. **Metal Finishing**, New York, v. 97, n. 1, p. 494-506, 1999.

EPA. Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.ie/downloads/advice/brefs/surface%20treatment%20of%20plastics%20and%20metals.pdf>>. Acesso em: 25 maio de 2013.

FANG, J.; FLINN, B.J.; LEUNG, Y.L.; WONG, P.C.; MITCHELL, K.A.R.; FOSTER, T. A characterization of the  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane and aluminium interface by SIMS and XPS. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n.1, 1675-1676.

FERRARI, J.V. **Estudo da Corrosão Localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio a sulfato de sódio**. 2011. 208 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FERREIRA, M.G.S.; DUARTE, R.G.; MONTEMOR, M.F.; SIMÕES A.M.P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17-18, p. 2927-2935, 2004.

FIDALGO, A.; ILHARCO, L.M. Correlation between physical properties and structure of sílica xerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 347, n. 1-3, p. 128-137, 2004.

FISHER, D.J.; KNOTT, M.H.; TURLEY, S.D.; TURLEY, B.S.; YONKOS, L.T.; ZIEGLER, G.P. The acute whole effluent toxicity of storm water from an international airport. **Environmental Toxicology & Chemistry/SETAC** 14, 1103-1111, 1995.

FRANQUET, A. **Characterization of silane films on aluminum**. 2002. Tese (Doutorado) - Research Group of Electrochemical and Surface, Vrije Universiteit Brussel, Bélgica, 2002.

FRANQUET, A.; PEN, C.L.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, New York, v. 48, n. 9, p. 1245-1255, 2003.

FRANQUET, A.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J. Composition and thickness of non-functional films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 441, n. 1-2, p. 76-84, 2003a.

FRANQUET A.; PEN, C.L.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J. IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. **Applied Surface Science**, v. 211, n. 1-4, p. 259-269, 2003b.

FRIGNANI, A.; ZUCCHI, F.; TRABANELLI, G.; GRASSI, V. Protective action towards aluminum corrosion by silanes with a long aliphatic chain. **Corrosion Science**, v. 48, n.1, p. 2258-2273, 2006.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ed. São Paulo: Editora LTC, 2011. 392 p.

GUILLAUMIN, C.H.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v. 41, n. 3, p. 421-38, 1998.

HARVETH, G.; LEYGRAF, C. Quantitative In Situ Analysis of Initial Atmospheric Corrosion of Copper Induced by Acetic Acid, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n.5, p. c272-c278, 2007.

HARTWELL, S.I.; JORDAHL, D.M.; EVANS, J.E.; MAY, E.B.; Toxicity of aircraft de-icer and anti-icer solutions to aquatic organisms. **Environmental Toxicology & Chemistry**, v.14, p.1375–1386, 1995.

HAUFFMAN, TOM. **XPS in Corrosion Research**.2013.Bruxelas, 2013.

HONG-WEI, S.; LIU, F.C.; HAN, E.H.; SUN, M.C. Investigation on a Sol-gel Coating Containing Inhibitors on 2024-T3 Aluminum Alloy. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 19, p. s106-s112, 2006.

HORIBA. Raman Data Analysis. Disponível em:  
<<http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2014.

HUGHES, A.E.; GLENN, A.M.; WILSON, N.; MOFFATT, A.; MORTON, A.J.; BUCHHEIT, R.G. Consistent description of intermetallic particle composition: an analysis of 10 batches of AA2024-T3. **Surface and Interface Analysis**, v. 55, n.10, p. 1558-1563, 2013.

HERA. **HUMAN & environmental risk assessment on ingredients of european household cleaning products**. 2004, 114 p, Europe.

INNOCENZI, P. Infrared Spectroscopy of sol-gel derived sílica-based films: a spectra-microstructure overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, p.309-319, 2002.

JOSHUA DU,Y.; DAMRON, M.; TANG, M.; ZHENG, H.; CHU, C.; OSBORNE, J.H.; Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrate. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, n. 4, p. 226-232, 2001.

KAUFMAN, J.G. **Introduction to Aluminum Alloys and Tempers**. 1<sup>st</sup> ed. United States: ASM International, 2000, 250 p. ISBN: 087170689X.

KHRAMOV, A.N.; BALBYSHEV, V.N.; KASTEN, L.S.; MANTZ, R.A. Sol-gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys. **Thin Solid Films**, v. 514, p.174-181, 2006.



KLOET, J.V.; HASSEL, A.W.; STRATMANN, M. Effect of Pretreatment on the Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 219, p. 1505-1518, 2005.

KNIGHT, S.P.; SALAGARAS, M.; TRUEMAN, A.R. The study of intergranular corrosion in aircraft aluminium alloys using X-ray tomography, **Corrosion Science**, v.53, n.2, p. 727-734, 2011.

KURON, D.; ROTHER, H.J., HOLM, R.; STORP, S. Korrosionsinhibitoren für Kupfer – Eine vergleichende Untersuchung unter besonderer Berücksichtigung oberflächenanalytischer Methoden. **Materials and Corrosion**, v.37, n.2, p. 83-93, 1986.

LAMAKA S.V.; ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A.; SERRA, R.; POZNYAK, S.K.; Ferreira, M.G.S. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability. **Progress in Organic Coatings**, v. 58, p. 127–135, 2007.

LASURFACE. XPS Database. Disponível em: <<http://www.lasurface.com>>. Acesso em: 04 jun. 2014.

LEWINGTON, T.A.; ALEXANDER, M.R.; THOMPSON, G.E.; MCALPINE, E. Characterisation of Alkyl Phosphonic Acid Monolayers Self Assembled on Hydrated Surface of Aluminium. **Surface Engineering**, v. 18, n.3, p. 228-232, 2002

LI, Y.S.; WRIGHT P.B.; PURITT, R.; TRAN, T. Vibrational spectroscopy studies of vinyltriethoxysilane sol-gel and its coating. **Spectrochimica Acta: Part A**, v.60, n.12, p. 2759-2766, 2004.

MAEGE, I.; JAEHNEA, E.; HENKEA, A.; ADLERA, H.J.; BRAMB, C.; JUNGB, C.; STRATMANN, M. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. **Progress in Organic Coatings**, v.34, n. 1-4, p. 1-12, 1998.

MAHDAVIAN, M.; ASHHARI, S. Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 55, n.5, p. 1720–1724, 2010.

MAHDAVIAN, M.; NADERI, R. Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes. **Corrosion Science**, v. 53, n.4, p. 1194-1200, 2011.

MALFATTI, C.F.; MENEZES, T.L.; RADTKE, C.; ESTEBAN, J.; ANSART, F.; BONINO, J.P. The influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-T3 aluminum alloy. **Materials and Corrosion**, v.63, n.9, p. 819-827, 2012.

MANSFELD, F.; SMITH, T.; PARRY E.P. Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Copper. **Corrosion Journal**, v. 27, n.1 p. 289, 1971.

MANSFELD, F.; PÉREZ, F. J. Surface modification of aluminum alloys in molten salts containing CeCl<sub>3</sub>. **Thin Solid Films**, v. 270, n. 1-2, p. 417-421, 1995.

METHANEX. Indústria de metanol. Disponível em:  
<<https://www.methanex.com>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

METROKE, T.I.; KACHURINA, O.; KNOBBE, E.T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition. **Progress in Organic Coatings**, v. 44, n. 4, p. 295-305, 2002.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M.; FERREIRA, M. G. S.; WILLIAMS, E. H. The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 38, n. 1, p. 17-26, 2000.

MONTEMOR M.F.; CABRAL A. M.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M.G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 2875-2885, 2006.

MONTEMOR, M.F.; CABRAL A. M.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis functional silanes modified with microsilica. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 2875-2885, 2006a.

MOUTARLIER, V.; NEVEU, B.; GIDANDET, M.P. Evolution of corrosion protection for sol–gel coatings doped with inorganic inhibitors. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 10, p. 2052 - 2058, 2008.

MRAD, M.; MONTEMOR, M.F.; DHOUBI, L.; TRIKI, E. Deposition of hybrid 3-GPTMS's film on AA2024-T3: Dependence of film morphology and protectiveness performance on coating conditions. **Progress in Organic Coatings**, v.73, n.2-3, p. 264– 271, 2012.

MURAKAMI, K.; IIO, S.; IKEDA, Y.; ITO, H.; TOSAKA, M.; KOHJIYA, S. Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated in situ. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 7, p. 1447-1455, 2003.

NELI, R.R. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS/ESCA)**. 2000. 54 p. Campinas, 2000.

NIST DATABASE. XPS Database. Disponível em:  
<[http://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx)>. Acesso em: 08 mar. 2014.

OBISPO, H. M.; MURR, L. E.; ARROWOOD, R. M.; TRILLO, E. A. Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions. **Materials Science**, v. 35, n. 14, p. 3479-3495, 2000.

OLIVEIRA, F. M. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. 2006, 218 p. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

OU, D.L.; SEDDON, A.B. Near and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 210, n. 2-3, p. 187-203, 1997.

PALANIVEL, V.; ZHU, D. Q.; VAN OOIJ, W. J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 3-4, p. 384-392, 2003.

PALANIVEL, V. **Modified silane thin films as an alternative to chromates for corrosion protection of AA2024-T3 alloy**. 2003. 153p. Tese (Doutorado)- Department of Chemical and Materials Engineering of the College of Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, 2003a.

PALANIVEL V.; HUANG, Y.; VAN OOIJ, W. J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 2, p. 153-168, 2005.

PALOMINO, L.H. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3**. 2007. 239 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, v. 1 e 2, 1993.

PANOSSIAN, Z. **Revestimentos metálicos para proteção contra a corrosão**. São Paulo, IPT, 2010.

PAPADAKI, M.; DEMADIS, K.D. Structural mapping of hybrid metal phosphonate corrosion inhibiting thin films. University of Crete, Heraklion, Crete, Greece. **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 30: p. 89–118, 2009.

PASZTERNAK, A.; STICHLAUTNER, S.; FELHOSI, I.; KERESZTES, Z.; NAGY, F.; KUZMANN, E.; VERTES, A.; HOMONNAY, Z.; PETO, G.; KALMÁN, E. Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 337-345, 2007

PEN, C. L.; FRANQUET, A.; TERRY, H.; VEREEKEN, J. Characterization of the structure on thin silane layers on aluminum by coupling electrochemical

impedance spectroscopy and ellipsometry. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 15.,2002, Granada. ICC: trabalhos apresentados. Granada: CSIC, 2002.

PETRUNIN, M. A.; NAZAROV, A. P.; MIKHAILOVSKI, YU, N. Formation mechanism and anticorrosive properties of thin siloxane films on metal. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 251-257, 1996.

QUEIROZ, F.M.; MAGNANI, M.; COSTA, I.; de MELO, H.G. Investigation of the corrosion behaviour of AA 2024-T3 in low concentrated chloride media. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2646-2657, 2008.

RAPS, D.; HACK, T; WEHR, J.; ZHELUDKEVICH, M.L.; BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G.S.; NUYKEN, O. Electrochemical study of inhibitor-containing organic–inorganic hybrid coatings on AA2024. **Corrosion Science**, v. 51, n.5, p. 1012-1021, 2009.

ROBERTS, A.; ENGELBERG, D.; LIU, Y.; THOMPSON, G.E.; ALEXANDER M.R. Imaging XPS investigation of the lateral distribution of copper inclusions at the abraded surface of 2024T3 aluminium alloy and adsorption of decyl phosphonic acid - Surf. Interface Anal. 2002; 33: 697–703, Published online 24 July 2002 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ROOFING MAGAZINE. The industry's voice. Disponível em <<http://www.roofingmagazine.com>>. Acesso em: 01 mar. 2014.

ROSETO-NAVARRO, N.C.; PELLICE, S.A.; DURÁN, A.; APARICIO, M. Effects of Ce-containing sol–gel coatings reinforced with SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the protection of AA2024. **Corrosion Science**, v.50, p.1283-1291, 2008.

ROUABHI, R. Introduction and toxicology of fungicide. **InTech**. v.1, p. 363–382. 2010.

SCHAFTINGHEN, V.T.; LE PEN, C; TERRY, H.; HÖRZENBERGER, F. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17-18, p. 2997-3004, 2004.

SCHMIDT, H.; LANGENFELD, S.; NAß, R. A new corrosion protection coating system for pressure-cast aluminium automotive parts. **Materials & Design**,v.18, n.4-6, p. 309-313, 1997.

SCHNEIDER, M.; GASPAROV, V.A.; RITCHER, W.; DECKWERTH, M.; RUSSEL, C.J. XPS studies on oxynitride glasses in the system Si-Al-O-N. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 215, p. 201–207, 1997.

SCHNEIDER, M.; LOHRENGEL, M. M.; ROSENKRANZ, C.; SCHREIBER, A.; KOCK, E.; BENEKE, M. Proceedings of the 3rd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, Bonn, Germany, (2003) 247.

SCHMUTZ, P.; FRANKEL, G.S. Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. **Journal Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2285-2295, 1998.

SCOTT, A.F.; GRAY-MUNRO, J.E.; SHEPHERD, J.L. Influence of coating bath chemistry on the deposition of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane films deposited on magnesium alloy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, p. 474-483, 2010.

SHAO, M.; FU, Y.; HU, R.; LIN, C. A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique. **Materials Science and Engineering A**, v.344, n.1-2, p.323-327, 2003.

SHEFFER, M.; GROYSMAN, A.; STAROSVETSKY, D.; SAVCHENKO, N.; MANDLER, D. Anion embedded sol-gel films on Al for corrosion protection, **Corrosion Science**, v. 46, n. 12, p. 2975-2985, 2004.

STEFENEL, M.M.; VUANO, B. M.; MAYER, C. E. Corrosion Inhibition of Pure Aluminum by Morpholine-Methylene-Phosphonic Acid in Neutral Chloride Solution. **Corrosion**, v. 57, n. 10, p. 898-904, 2001.

ST WATER. Produtos para Tratamento de Água. Disponível em: <<http://www.thwater.net/product-01.htm>>. Acesso em 04 abr. 2014.

SUEGAMA, P. H.; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behaviour. **Progress in Organic Coatings**, v.60, n.2, p. 90-98, 2007.

SUEGAMA, P.H.; DE MELO, H.G.; RECCO, A.A.C; TSCHINPTSCHIN, A.; AOKI, I.V. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. **Surface Coatings Technology**, v. 202, n.13, p. 2850-2858, 2008.

TEO, M.; KIM, J.; WONG, P. C.; WONG, K. C.; MITCHELL, K. A. R. Investigation of interfaces formed between bis-1,2- (triethoxysilyl)ethane (BTSE) and aluminum after different Forest Product 112 Laboratory pre-treatment times. **Applied Surface Science**, v. 221, n. 1-4, p. 340-348, 2004.

TEO M.; KIM, J.; WONG, P. C.; WONG, K. C.; MITCHELL, K.A.R. Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1,2- (triethoxysilyl)ethane (BTSE): Part II. Anodized 7075-T6 Al alloy. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1305-1312, 2005.

TRABELSI, W.; CECÍLIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 4, p. 276-284, 2005.

TRABELSI, W.; TRIKI, E.; DHOUBI, L.; FERREIRA, M.G.S.; ZHELUDKEVICH, M.L.; MONTEMOR, M.F. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14-15, p. 4240-4250, 2006.

TRABELSI, W.; TRIKI, E.; DHOUBI, L.; FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; MONTEMOR, M. F. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14-15, p. 4240-4250, 2006a.

TRABELSI, W.; CECÍLIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; YASAKAU, K.; ZHELUDKEVICH, M. L.; MONTEMOR, M. F. Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre- treatments on galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 3, p. 214-223, 2007.

UNDERHILL, P.R.; RIDER, A.N.; DUQUESNAY, D.L. The effect of warm water surface treatments on the fatigue life in shear of aluminum joints **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 26, n.4, p. 199-205, 2006

VAN OOIJ, W.J.; CHILD, T.F. Protecting metals with silanes coupling agents. **Chemtech**, Washington. v. 29, n. 2, p. 26-35, 1998.

VAN OOIJ, W.J.; ZHU, W.J.; STACY, M.; SETH A.; MUGADA, Ô.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n.6, p. 639-664, 2005.

VAN OOIJ, W.J.; ZHU, D. Q.; PALANIVEL, V.; LAMAR, J. A.; STACY, M. University of Cincinnati, Ohio. 2002. The potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. **Silicon Chemistry**, v.3, n.1-2, p. 11-30, 2006.

VARGEL, C. **Corrosion of aluminium**. 1<sup>st</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. 700 p. ISBN: 9780080472362.

VOEVODIN, N. N.; GREBASCH, N. T.; SOTO, W. S.; KASTEN, L. S.; GRANT, J. T.; ARNOLD, F. E.; DONLEY, M. S. An organically modified zirconate film as a corrosion- resistant treatment for aluminum 2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, n. 4, p. 287-293, 2001.

WANG, D.; BIERWAGEN, G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n.4, p.327-338, 2009.

WANG, D.; NI, Y.; HUO, Q.; TALMANN, D.E. Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study. **Thin Solid Films**, v. 471, n. 1-3, p. 177-185, 2005.

WANG, S.H; LIU, C.S.; SHAN, F.J.; QI, G.C. Amino-Tris-(Methylenephosphonic Acid) Layers Adsorption On AA6061 Aluminum Alloy, **Acta Metallurgica Sinica**, v. 21, n.5, p. 355-361, 2008.

WANGER, C.D.; RIGGS, W.M.; DAVIS, L.E.; MOULDER, J.F.; MUILENBERG G.E. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1979.

WALKER, R. Benzotriazole as a Corrosion Inhibitor for Immersed Copper. **Corrosion Journal**: v.29, n.7, p. 290-298, 1973.

WAPNER, K.; STRATMANN, M.; GRUNDMEIER, G. Structure and stability of adhesion promoting aminopropyl phosphonate layers at polymer/aluminium oxide interfaces. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 28, n. 1-2, p. 59-70, 2008.

WEI, R.P.; LIAO, C.M.; GAO, M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. Metallurgical and Materials Transactions A: **Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 29, n. 4, p. 1153-1160, 1998.

WU, X., CHOU, N., LUPHER, D., DAVIS, L.C. (1998). **Benzotriazoles: Toxicity and degradation**. In Conference on Hazardous Waste Research, pp. 374–382.

XUEMING, W.; GUOLI, L.; AIJU, L.; ZUOGUANG, Z. Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, p.259-264, 2007.

YASAKAU, K.A.; ZHELUDKEVICH, M.L.; KARAVAI, O.V.; FERREIRA, M.G.S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol–gel coatings on AA2024. **Progress in Organic Coatings**, v.63 p. 352-361, 2008.

ZANDI-ZAND; ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Silica based organic–inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 4, p. 286-291, 2005.

ZHELUDKEVICH, M.L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M.F.; YASAKAU, K.A.; MIRANDA SALVADO, I.M.; FERREIRA, M.G.S. Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance. **Electrochimica Acta**, v.51, p. 208-2017, 2005.

ZHELUDKEVICH, M.L.; YASAKAU, K.A.; POZNIAK S.K.; FERREIRA M.G.S. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v.47, n.12, p. 3368-3383, 2005a.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; MIRANDA SALVADO, I.M.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3084-3094, 2006.

ZHOU X.; LUO, C.; HASHIMOTO, T.; HUGHES , A.E.; THOMPSON, G.E.  
Study of localized corrosion in AA2024 aluminium alloy using electron  
tomography, **Corrosion Science**, v.58, p.299-306, 2012.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W.J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-  
(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism  
for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 45, n. 10, p. 2177-2197, 2003.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W.J. Corrosion protection of metals by water-based silane  
mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. **Progress  
in Organic Coatings**, v. 49, n. 1, p. 42-53, 2004.

ZHU, D. **Corrosion protection of metals by silane surface treatment**. 2005.  
276 p. Tese (Doutorado) - Department of Materials Science and Engineering,  
University of Cincinnati, Ohio, 2005.