UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Desenvolvimento de estruturas do tipo bi-camada baseadas em camadas auto-organizadas e polianilina para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio

Daiane Piva Barbosa da Silva

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos
2010

Dedico este trabalho especialmente...

...ao meu vô Virgílio (*in memoriam*) por um dia ter me
pedido para nunca parar de estudar...

... à minha mãe (e pai) Claudete, pelo amor, apoio
e incentivo sempre...

... e ao meu Manoel, pela companhia, paciência, amor e
confiança .

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pela orientação e oportunidade de realizar este trabalho;

Ao Dr. Rodrigo de Santis Neves pela amizade, paciência, apoio e ajuda em todas as etapas deste trabalho;

Aos colegas do Grupo de Eletroquímica Interfacial: Douglas, Luciano, Geoff, Carla, Josias, Herbert, Fernanda, Bruno, Kamila e João;

Aos funcionários do IQSC: técnicos do CAQI, seção de informática, departamento financeiro, oficina de vidro, oficina mecânica, oficina elétrica, meninas da limpeza e da portaria, e às secretárias de Pós-Graduação Andréia e Sílvia;

Aos dois caras que me fizeram entrar no universo da química: Mark Ritts, o Lester (*in memorian*) e Paul Zaloon, o Beakman;

Aos amigos do lab, que tornaram o ambiente de trabalho um lugar divertido: Lê doidão, Anééénha, Juliana, meu maninho Rodrigo e Sandrinha;

À minha família: Vó Mafalda (*in memorian*), Vó Nair, Tia Amália, Tia Helena, Tio Carlos, Natália; Nifa, Tia Lúcia, Tio Clodô, Tiago (Foca), Vó Filó, Vô Toninho, Celia e David;

Aos meus ex-professores: Tia Célia, Tia Andréia, Tia Regina, Tia Lourdes, Dona Rachel, Marli, Claret, Maria Aparecida, Yoshie, Tia Silvinha, Seu Valter, Eliana, Doni, Cecília, Valéria, Karina, Rogério, Ronaldo, Ione, Sônia, Dockal, Lúcia, Emerson, meu ex- orientador e tutor Nerilso, e aos técnicos: Deolinda, Doraí e Valdir;

À galera da Barra: Sir, Anelita, Joice, Carla, Ingrid, Suzana, Danila, Amanda, Davi, Everton, e especialmente à tolinha Carol;

À galera do QUB 04, em especial Carol, Meire, Manu, Luiz, Gilmar, Boni, Jiraya, Marcão, Jana, ML, Dani, Rê, Pathy, Gabi, Camila, Lari, Matheus e Stanley;

À galera de Sanca: Lorz, Orlando, Artur, Carlinha, Karina, David, Macau, Peru, Perdido, Viçosa, Jan, Ágatha, Macgyver, Bixão, Milhouse, Kiwi, Soninha, meus bixinhos Anielli e Enzo e à galera do aloj da Federal, Alisson, Gui, Mari, Flora e Gisa;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado, e,

A todos que, de alguma forma, contribuíram, mas não foram mencionados...

Obrigada! 😊

Luis Fernando Verissimo

RESUMO

Um método amplamente utilizado na proteção contra a corrosão de ligas de alumínio é a formação de camadas de conversão de cromo. Na busca de métodos “ambientalmente amigáveis” de proteção contra corrosão existe a possibilidade da utilização de polímeros condutores, como a polianilina (PAni), que pode atuar por efeito barreira, assim como pela absorção de cargas provenientes da solução e / ou camadas auto-organizadas (SAM, do inglês “self assembled monolayers”), onde a proteção pode ocorrer de forma indireta, quando a SAM atua como promotora de adesão para outros revestimentos ou de forma direta, quando a própria monocamada bloqueia o acesso de substâncias responsáveis pela corrosão, à superfície protegida. Neste trabalho é proposta a utilização de bi-camadas baseadas de propil-trimetóxi-silano (PTMS) + PAni e octadecil-trimetóxi-silano (ODTMS) + PAni para a proteção contra a corrosão das ligas de alumínio AA1050, AA2024 e AA7075. Para os ensaios de corrosão foram utilizadas as técnicas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Análise de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas antes e após os ensaios de corrosão para verificar a eficiência de proteção contra corrosão dos revestimentos propostos. Adicionalmente foram realizados testes de névoa salina e aderência, além da caracterização das ligas por MEV e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados obtidos demonstram que os tratamentos utilizados resultaram em melhoras na resistência contra a corrosão na seguinte ordem: PTMS < ODTMS < PAni < PTMS + PAni < ODTMS + PAni, sendo que este último o que apresenta os melhores resultados como maiores deslocamentos do E_{corr} para valores mais positivos, diminuição da i_{corr} , menor número de pontos de corrosão após a realização das curvas de polarização, maiores valores de impedância total em todo o intervalo de frequência utilizado e maior resistência à exposição à névoa salina.

ABSTRACT

A method widely used in corrosion protection of aluminum alloys is the formation of conversion layers of chromium. In search of "environmentally friendly" corrosion protection methods there is the possibility of using conducting polymers such as polyaniline (PAni), which can act by barrier effect or absorbing charged particles from the solution and / or self-assembled monolayers (SAM), where protection may occur indirectly, when the SAM acts as a promoter of adhesion to other coatings, or directly, when the monolayer blocks the access of aggressive substances to the surface. This work proposes the use of bi-layers based on propyl-trimethoxy-silane (PTMS) + PAni and octadecyl-trimethoxy-silane (ODTMS) + PAni for corrosion protection of aluminum alloys AA1050, AA2024 and AA7075. For the corrosion tests were used different techniques such as: open circuit potential, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. Analysis of optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) were performed before and after the corrosion tests in order to verify the efficiency of the proposed coatings in corrosion protection. Additionally, tests of salt spray and adhesion were made, in addition to the characterization of the alloys by SEM and X-ray dispersive energy. The results show that the treatments resulted in improvements in corrosion resistance in the following order: PTMS < ODTMS < PAni < PTMS + PAni < ODTMS + PAni. The last one gives the best results such as larger shifts of the E_{corr} to more positive values, decrease of the i_{corr} , fewer corrosion points after the polarization curves, higher values of total impedance in the entire range of frequency used and more resistant to the exposure to salt spray.

ÍNDICE

Preâmbulo	23
Capítulo I – Introdução	26
1.1. Alumínio	26
1.2. Ligas de alumínio	28
1.3. Corrosão	30
1.3.1. Corrosão por pites	30
1.4. Proteção contra corrosão	32
1.4.1. Polímeros condutores para a proteção contra a corrosão	33
1.4.2. Camadas auto-organizadas como revestimentos protetores	38
1.4.3. Bi-camadas SAM/PAni como revestimento contra corrosão	41
Capítulo II – Introdução às Técnicas de Análise	43
2.1. Caracterização do polímero	43
2.1.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível	43
2.1.2. Espectroscopia de infravermelho	45
2.2. Ensaio de Corrosão	45
2.2.1. Curvas de Polarização Potenciostáticas	45
2.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	49
2.2.2.1. Circuitos equivalentes	56
2.2.3. Ensaio de Corrosão Acelerada (Névoa Salina)	60
2.2.4. Teste de aderência	61
2.3. Análises microscópicas	62
2.3.1. Microscopia óptica	63
2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63

2.3.3. Análise de Energia Dispersiva de Raios X	64
Capítulo III – Experimental	65
3.1. Reagentes	65
3.2. Células eletroquímicas e eletrodos	65
3.3. Limpeza dos materiais	66
3.4. Síntese química de polianilina	66
3.4.1. Técnica do perfil de potencial	67
3.4.2. Procedimento de síntese	68
3.5. Caracterização do polímero	69
3.5.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível	69
3.5.2. Espectroscopia de infravermelho	70
3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
3.6. Preparação das superfícies das ligas de alumínio	70
3.6.1. Preparação das SAMs	71
3.6.2. Preparação dos filmes de PANi	71
3.6.3. Preparação das bi-camadas SAM-PANi	71
3.7. Ensaios de corrosão	71
3.7.1. Potencial de circuito aberto (PCA)	72
3.7.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	72
3.7.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	72
3.7.4. Ensaios de Corrosão Acelerada (Névoa Salina)	73
3.7.5. Teste de aderência	73
3.8. Análises microscópicas	74
3.8.1. Microscopia óptica	74
3.8.2. Microscopia eletrônica de varredura	75

3.8.3. Análise de energia dispersiva de raios X (EDX)	75
Capítulo IV - Resultados e Discussão	76
4.1. Síntese química de polianilina	76
4.2. Caracterização	78
4.2.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível	78
4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho	78
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	81
4.3. Liga AA1050	81
4.4. Liga AA2024	103
4.5. Liga AA7075	130
4.6. Considerações sobre o comportamento das ligas com os diferentes revestimentos utilizados frente à corrosão	152
Capítulo V - Conclusões	163
Referências	166

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de equilíbrio potencial- pH para o sistema alumínio-água à 25°C.	27
Figura 1.2. Ilustração esquemática do mecanismo de corrosão por pites.	32
Figura 1.3. Condutividade dos polímeros condutores.	34
Figura 1.4. Representação esquemática da estrutura de uma camada auto-organizada.	39
Figura 1.5. Representação esquemática de um polisiloxano na interface superfície/SAM.	41
Figura 2.1. Espectros eletrônicos UV-vis de PANi em diferentes estados de oxidação.	44
Figura 2.2. Curva de polarização potenciodinâmica padrão para um material metálico que sofre uma dissolução ativo-passiva, indicando as diferentes regiões que formam a curva de polarização e os parâmetros eletroquímicos de interesse.	47
Figura 2.3. Exemplo de curva de polarização típica para um processo de corrosão em ligas de alumínio, com indicação das principais informações obtidas.	49
Figura 2.4. Representação da impedância no plano complexo (diagrama de Nyquist). Z_{Re} é a componente real da impedância, Z_{Im} é a componente imaginária, $ Z $ é o módulo da impedância e ϕ é o ângulo de fase.	52
Figura 2.5. Diagrama de Nyquist para a impedância de uma interface eletroquímica e circuito elétrico utilizado na modelagem da mesma	54

(—— eletrodo de mercúrio e ----- eletrodo sólido). α é o deslocamento do ângulo de fase.

Figura 2.6. Diagramas de (a) Nyquist e (b) de Bode simulados para o (c) 57
circuito de Randles. $R_s = 100 \, \Omega$, $R_{ct} = 600 \, \Omega$ e $C_{dl} = 5 \, \mu F$, Δf : 1 mHz a 10 kHz.

Figura 2.7. Diagramas de (a) Nyquist e (b) de Bode simulados para o circuito 59
de Randles referente a (c) um processo de transferência de carga sob controle difusional. $R_s = 100 \, \Omega$, $R_{ct} = 600 \, \Omega$ e $C_{dl} = 5 \, \mu F$, $\sigma = 25 \, m\Omega^{-1}$, Δf : 1 mHz a 10 kHz.

Figura 2.8. Diagramas de (a) Nyquist e (b) de Bode simulados para o circuito 61
normalmente utilizado na modelagem de (c) corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos. $R_s = 1000 \, \Omega$, $R_{ct} = 0,2 \, M\Omega$ e $C_{dl} = 10 \, nF$, $C_f = 4 \, nF$, $R_f = 50 \, k\Omega$, Δf : 1 mHz a 10 kHz.

Figura 2.9. Diagramas de (a) Nyquist e (b) de Bode simulados para o circuito 62
normalmente utilizado na modelagem (c) de corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos sob controle difusional. $R_s = 1000 \, \Omega$, $R_{ct} = 0,2 \, M\Omega$ e $C_{dl} = 10 \, nF$, $C_f = 4 \, nF$, $R_f = 50 \, k\Omega$ $\sigma = 10 \, \mu\Omega^{-1}$, Δf : 1 mHz a 10 kHz.

Figura 2.10. – Destacamento na área quadriculada para o corte em grade. 63

Figura 3.1. Células eletroquímicas utilizadas na síntese do polímero e nos 67
experimentos eletroquímicos.

Figura 3.2. Esquema do arranjo experimental utilizado para a realização das 69
sínteses química de PANi.

Figura 3.3. Disposição das amostras no interior da câmara de névoa salina. 74

Figura 4.1. Variação do potencial de circuito aberto (PCA) para a síntese 77
química de PANi realizada em $H_2SO_4 \, 0,5 \, mol \, L^{-1}$ a $0 \, ^\circ C$.

Figura 4.2. Espectros de UV-vis-NIR de PAni sintetizada quimicamente em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 0°C nas formas (—) dopada e (—) desdopada.	79
Figura 4.3. Espectros de infravermelho para a PAni sintetizada quimicamente em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 0°C nas formas (a) desdopada e (b) dopada.	80
Figura 4.4. Imagens obtidas por MEV da PAni sintetizada quimicamente em H_2SO_4 a 0°C . Ampliações: a) 500x, b) 1000x e c) 5000x.	82
Figura 4.5. Imagem obtida por MEV, com ampliação de 500x, da superfície da liga AA1050 após o pré-tratamento em ácido acético.	83
Figura 4.6. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ para liga AA1050 (—) Sem tratamento e com os diferentes tratamentos superficiais: (—) Pré-tratada, (—) PTMS, (—) ODTMS, (—) PAni, (—) PTMS+PAni e (—) ODTMS+PAni.	83
Figura 4.7. Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA1050 em contato com solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C , com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. a) Sem tratamento b) Pré-tratada.	85
Figura 4.8. Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA1050 em contato com solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C , com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. a) PTMS b) ODTMS.	85
Figura 4.9. Imagens ópticas obtidas para a superfície da liga AA1050 pré-tratada, antes da realização das curvas de polarização, com ampliações de a) 5x e b) 20x.	87
Figura 4.10. Imagens ópticas, com ampliação de 5x, obtidas para a liga AA1050 com os diferentes tratamentos superficiais, após a realização das curvas de polarização a) Sem tratamento, b) Pré-tratada, c) PTMS e d) ODTMS.	88

- Figura 4.11.** Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs para 1 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS. 89
- Figura 4.12.** Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA1050 após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) Pré-tratada, b) PTMS e c) ODTMS (○) Resultado experimental (---) Curva ajustada. 91
- Figura 4.13.** Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs para 8 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS. 92
- Figura 4.14.** Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs para 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS. 94
- Figura 4.15.** Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras da liga AA1050 antes e após 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. a) Pré-tratada, b) PTMS e c) ODTMS. 95
- Figura 4.16.** Imagens da superfície da liga AA1050 após 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ (a) pré-tratada, (b) PTMS e (c) ODTMS. 96
- Figura 4.17.** Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA1050 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. (—) Pré-tratada, (—) PAni, (—) Bi-camada PTMS+PAni e (—) Bi-camada ODTMS+PAni. 97
- Figura 4.18.** Imagens obtidas por microscopia óptica, com ampliação de 5x, da liga AA1050 recoberta com PAni após as curvas de polarização, para os pré-tratamentos em a) ácido acético, b) PTMS e c) ODTMS. 99

Figura 4.19. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 101 modificada com PANi aplicada sobre as diferentes SAMs para 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.20. Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA1050 após 1 hora 102 de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) PANi, b) PTMS+PANi e c) ODTMS+PANi (○) Resultado experimental (---) Curva ajustada.

Figura 4.21. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 104 modificada com PANi aplicada sobre as diferentes SAMs para 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●)Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.22. Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras 105 da liga AA1050 após a remoção dos revestimentos, depois de 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. a) PANi, b) bi-camada PTMS+PANi e c) bi-camada ODTMS+PANi.

Figura 4.23. Imagem obtida por MEV, com ampliação de 500x, da superfície 106 da liga AA2024 após o pré-tratamento em ácido acético.

Figura 4.24. Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão 107 em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ para liga AA2024 (—) Sem tratamento e com os diferentes tratamentos superficiais: (—) Pré-tratada, (—) PTMS, (—) ODTMS, (—) PANi, (—) PTMS+PANi e (—) ODTMS+PANi.

Figura 4.25. Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica 108 para a liga AA2024 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. a) Sem tratamento b) Pré-tratada.

Figura 4.26. Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica 108 para a liga AA2024 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com

velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. a) PTMS e b) ODTMS.

Figura 4.27. Imagens ópticas obtidas para a superfície da liga AA2024 pré-tratada, antes da realização das curvas de polarização, com ampliações de a) 5x e b) 20x. 111

Figura 4.28. Imagens ópticas, com ampliação de 5x, obtidas para a liga AA2024 com os diferentes tratamentos superficiais, após a realização das curvas de polarização. a) Sem tratamento, b) Pré-tratada, c) PTMS e d) ODTMS. 111

Figura 4.29. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs após 1 h de imersão em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS. 113

Figura 4.30. Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA2024 após 1 hora de imersão em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ a) Pré-tratada, b) PTMS e c) ODTMS (○) Resultado experimental (---) Curva ajustada. 115

Figura 4.31 Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs após 8 h de imersão em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS. 116

Figura 4.32. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs para 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS. 118

Figura 4.33. Diagramas de Bode em função do tempo de imersão para a liga AA2024 modificada com ODTMS. (■) 1 h, (□) 2 h, (●) 4 h, (○) 20 h, (▲) 48 h, (△) 60 h. 119

Figura 4.34. Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras da liga AA2024 antes e após 60 horas de imersão em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. a) Pré-tratada, b) PTMS e c) ODTMS. 120

Figura 4.35. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA2024 em 122
contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura
de 0,5 mV s⁻¹. (—) Pré-tratada, (—) PANi, (—) Bi-camada PTMS+PANi e (—) Bi-
camada ODTMS+PANi.

Figura 4.36. Imagens obtidas por microscopia óptica, com ampliação de 5x, da 124
liga AA2024 recoberta com PANi após as curvas de polarização, para os pré-
tratamentos em a) ácido acético, b) PTMS e c) ODTMS.

Figura 4.37. Diagramas de (a) Nyquist e Bode para a liga AA2024 modificada 125
com PANi aplicada sobre amostras pré-tratadas e sobre as diferentes SAMs
após 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada,
(○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.38. Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA2024 após 1 hora 127
de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) PANi, b) bi-camada PTMS+PANi
e c) bi-camada ODTMS+PANi (○) Resultado experimental (---) Curva ajustada.

Figura 4.39. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 128
modificada com PANi aplicada sobre amostras pré-tratadas e sobre as
diferentes SAMs após 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹.
(●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.40. Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras 129
da liga AA2024 após a remoção dos revestimentos, depois de 60 horas de
imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) PANi, b) bi-camada PTMS+PANi e
c) bi-camada ODTMS+PANi.

Figura 4.41. Imagem obtida por MEV, com ampliação de 500x, da superfície 131
da liga AA7075 após o pré-tratamento em ácido acético.

Figura 4.42. Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão 131

em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ para liga AA7075 (—) Sem tratamento e com os diferentes tratamentos superficiais: (—) Pré-tratada, (—) PTMS, (—) ODTMS, (—) PANi, (—) PTMS+PANi e (—) ODTMS+PANi.

Figura 4.43. Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA7075 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. a) Sem tratamento b) Pré-tratada. 133

Figura 4.44. Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA7075 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. a) PTMS b) ODTMS. 133

Figura 4.45. Imagens ópticas obtidas para a superfície da liga AA7075 pré-tratada, antes da realização das curvas de polarização, com ampliações de a) 5x e b) 20x. 136

Figura 4.46. Imagens ópticas, com ampliação de 5x, obtidas para a liga AA7075 com os diferentes tratamentos superficiais, após a realização das curvas de polarização. a) Sem tratamento, b) Pré-tratada, c) PTMS e d) ODTMS. 136

Figura 4.47. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs após 1 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS. 137

Figura 4.48. Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA7075 após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) Pré-tratada, b) PTMS e c) ODTMS (○) Resultado experimental (---) Curva ajustada. 139

Figura 4.49. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs após 8 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS. 140

Figura 4.50. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 pré- 141
tratada e modificada com as diferentes SAMs após 60 h de imersão em
solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.51. Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras 143
da liga AA7075 antes e após 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol
L⁻¹. a) Pré-tratamento, b) PTMS e c) ODTMS.

Figura 4.52. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA7075 em 145
contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura
de 0,5 mV s⁻¹. (—) Pré-tratada, (—) PAni, (—) Bi-camada PTMS+PAni e (—) Bi-
camada ODTMS+PAni.

Figura 4.53. Imagens obtidas por microscopia óptica, com ampliação de 5x, da 146
liga AA7075 recoberta com PAni após as curvas de polarização, para os pré-
tratamentos em a) ácido acético, b) PTMS e c) ODTMS.

Figura 4.54. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 147
modificada com PAni aplicada sobre as diferentes SAMs após 24 h de imersão
em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□)
ODTMS.

Figura 4.55. Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA7075 após 1 hora 149
de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) PAni, b) PTMS+PAni e c)
ODTMS+PAni (○) Resultado experimental (---) Curva ajustada.

Figura 4.56. Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 150
modificada com PAni aplicada sobre as diferentes SAMs após 60 h de imersão
em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□)
ODTMS.

Figura 4.57. Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras 151
da liga AA7075 após a remoção dos revestimentos, depois de 60 horas de

imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. a) PANi, b) bi-camada PTMS+PANi e c) bi-camada ODTMS+PANi.

Figura 4.58. Deslocamento do potencial de corrosão, em relação à liga pré-tratada, proporcionado pelos tratamentos com as diferentes SAMs (—)PTMS e (—)ODTMS. 154

Figura 4.59. Diminuição da densidade de corrente de corrosão (em porcentagem), em relação à liga pré-tratada, proporcionado pelos tratamentos com as diferentes SAMs (—)PTMS e (—)ODTMS. 155

Figura 4.60. Deslocamento do potencial de corrosão, em relação à liga pré-tratada, proporcionado pelos tratamentos com (—)PANi, (—)PTMS+PANi e (—)ODTMS+PANi. 155

Figura 4.61. Diminuição da densidade de corrente de corrosão (em porcentagem), em relação à liga pré-tratada, proporcionado pelos diferentes tratamentos (—)PANi, (—)PTMS+PANi e (—)ODTMS+PANi. 157

Figura 4.62. Imagens ópticas das ligas de alumínio com os diferentes tratamentos superficiais antes, após 40 horas e depois de terminado o teste de corrosão acelerada. 158

Figura 4.63. Imagens das superfícies das diferentes ligas recobertas com filmes de PANi ou bi-camadas, após a realização dos testes de aderência. 161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Classificação e usos de ligas de alumínio	29
Tabela 1.2. Composição nominal (%) das ligas estudadas	29
Tabela 1.3. Combinações mais comuns entre superfícies metálicas e moléculas utilizadas na formação de SAMs	39
Tabela 2.1. Principais elementos de impedância	53
Tabela 4.1. Composição química da liga de alumínio AA1050 (% atômica) utilizada neste estudo	83
Tabela 4.2 - Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica das Figuras 4.7 e 4.8	86
Tabela 4.3. Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 4.17	97
Tabela 4.4. Composição química da liga de alumínio AA2024 (% atômica) utilizada neste estudo	106
Tabela 4.5. Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica das Figuras 4.25 e 4.26	109
Tabela 4.6. Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 4.35	122
Tabela 4.7. Composição química da liga de alumínio AA7075 (% atômica) utilizada neste estudo	131
Tabela 4.8. Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de	134

polarização potenciodinâmica das Figuras 4.43 e 4.44

Tabela 4.9. Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 4.52 145

Tabela 4.10 - Avaliação do grau de corrosão e deterioração das ligas com os diferentes tratamentos superficiais em função do tempo de exposição à névoa salina 159

Preâmbulo

A demanda de ligas de alumínio por parte de vários setores industriais, como nos ramos aeronáutico e automobilístico, cresce continuamente devido a uma combinação de diversos fatores como, por exemplo, a alta resistência mecânica e a leveza desses materiais, aliados a grande disponibilidade do seu minério na natureza¹, aspectos que tornam estes materiais substitutos naturais para o aço. Porém, a inserção de componentes de liga, visando o aprimoramento das características mecânicas das mesmas, altera as propriedades do material frente aos processos de corrosão, o que torna o desenvolvimento de novas tecnologias de proteção contra corrosão para estes materiais extremamente importante.

O desenvolvimento de novos materiais e metodologias voltadas à proteção de superfícies metálicas contra corrosão é um tema de grande interesse. As principais motivações decorrem, dentre outros motivos, da necessidade de desenvolvimento de métodos de proteção ambientalmente viáveis²⁻⁴, em substituição aos tradicionais revestimentos inorgânicos baseados na utilização de camadas de conversão metálicas, como por exemplo, camadas de conversão de cromo. Entre as alternativas desenvolvidas e exploradas nas últimas décadas podem-se destacar os revestimentos orgânicos baseados em polímeros condutores, como a polianilina (PAni)⁵⁻⁹ e em camadas auto-organizadas (SAM, do termo da língua inglesa “*self assembled monolayer*”)¹⁰⁻¹³. As possibilidades de aplicação destes revestimentos estendem-se sobre vários tipos de metais puros e ligas metálicas, dentre estas últimas, as ligas de alumínio¹²⁻¹⁷.

Neste trabalho foram utilizadas as ligas AA2024 e AA7075 devido a sua aplicação nas indústrias automobilística e aeronáutica. A liga AA1050, que apresenta maior grau de pureza, também foi estudada, com a finalidade de se comparar o comportamento frente aos processos de corrosão, provocados pela adição de elementos de liga. Também foi proposta a utilização de revestimentos para a proteção contra a corrosão baseados em bi-camadas SAM+PAni.

O uso de polímeros condutores, como a PAni, demonstra ser eficientes na proteção contra a corrosão de superfícies metálicas devido à sua atuação no bloqueio do acesso de espécies corrosivas à superfície protegida e, no caso de superfícies naturalmente recobertas por óxido, o polímero pode atuar na

reconstituição da camada de óxido quando a mesma é atacada, a partir de mudanças em seu estado de oxidação¹⁸.

Estudos sobre a aplicação de SAMs na proteção contra a corrosão de superfícies metálicas tiveram um início relativamente mais recente, principalmente sobre cobre^{11, 19-22}, ferro²³⁻²⁷ e alumínio³² e algumas de suas ligas^{12, 13, 24, 28-30}. Da mesma forma que no caso dos polímeros condutores, existem duas possibilidades na aplicação de SAMs na proteção contra corrosão: *i*) proteção da superfície pelo bloqueio do acesso de espécies corrosivas à mesma; *ii*) atuação como promotores de aderência de revestimentos com melhores características protetoras, porém com má aderência à superfície sob questão. Neste último caso, além da promoção de adesão a SAM ainda exibe o efeito barreira.

Neste trabalho foi proposta a utilização de SAMs baseadas em propil-trimetóxi-silano (PTMS) e octadecil-trimetóxi-silano (ODTMS), devido à existência de um estudo³¹ que comprova que essas moléculas levam a formação de camadas com alto grau de ordenamento.

Para tanto, o trabalho foi constituído das seguintes etapas:

- Síntese química e caracterização da polianilina;
- Caracterização das ligas utilizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX);
- Preparação das superfícies das ligas de alumínio e dos diferentes revestimentos;
- Realização dos ensaios eletroquímicos de corrosão utilizando-se as técnicas de potencial de circuito aberto (PCA), curvas de polarização potenciodinâmica (PCA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Análise das superfícies das ligas antes e após os ensaios de corrosão por microscopia óptica (MO) e MEV;
- Realização de testes de névoa salina e testes de aderência.

A presente dissertação é dividida em

- Capítulo I – Introdução, que apresenta uma revisão bibliográfica sobre o tema abordado;
- Capítulo II - Introdução às Técnicas de Análise utilizadas no desenvolvimento do projeto;

- Capítulo III – Experimental, no qual são descrito os procedimentos experimentais utilizados;
- Capítulo IV – Resultados e Discussão, no qual são apresentados os resultados obtidos para a caracterização da PANi, em seguida os resultados e discussões obtidos para cada liga, separados em seções
- Capítulo V – Conclusões;
- Referências Bibliográficas.

Capítulo I

Introdução

Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Assim, será discutida a importância da proteção contra a corrosão de ligas de alumínio e apresentados alguns dos revestimentos utilizados em substituição às tradicionais camadas de conversão, tais como, polímeros condutores e camadas auto-organizadas. Em seguida será apresentada a combinação desses dois recobrimentos, mostrando alguns estudos já realizados e suas vantagens.

1.1. Alumínio

O alumínio é o segundo metal mais importante com relação a usos práticos e, devido à grande abundância do seu minério na natureza, é um substituto natural do aço. Apesar do potencial de dissolução do alumínio ser muito negativo, quando o material puro é exposto à atmosfera forma-se, naturalmente, uma camada de óxido passivante em sua superfície, que atua como uma barreira natural e afeta os processos de corrosão³². A resistência do alumínio é associada com as qualidades dessa camada de óxido, porém em valores de pH muito ácidos ou básicos, essa camada se dissolve, levando à ocorrência de corrosão³³.

As condições para a estabilidade termodinâmica do filme de óxido são expressas pelo diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 1.1. Pode-se verificar que o alumínio é passivado (protegido pelo filme de óxido) na faixa de pH de 4 a 8,5. Fora desses limites, o alumínio sofre processos de corrosão em solução aquosa. Seus óxidos são solúveis em muitos ácidos e bases, gerando íons Al^{3+} em soluções ácidas e íons AlO_2^- em soluções básicas³⁴. As reações básicas envolvidas no processo de corrosão do alumínio puro, em meio aquoso, na faixa de pH próxima do neutro, são as seguintes^{35, 36}:

Todavia, o comportamento eletroquímico do alumínio é afetado pelo fato de que sua superfície é naturalmente recoberta por uma camada de óxido que, como já mencionado, atua como uma barreira natural que afeta os processos de corrosão.

Essa camada pode ser dividida em duas partes distintas^{34, 36}: uma camada compacta e amorfa muito aderente em contato direto com o metal, denominada camada de óxido barreira, que tem sua formação iniciada assim que o metal entra em contato com o ambiente oxidante, e uma segunda camada porosa, composta por óxidos de alumínio hidratados.

Em situações de uso externo, pode ser observada a ocorrência de corrosão por pites, termo adaptado da palavra da língua inglesa “*pit*”, que significa buraco, um tipo de corrosão localizada, muito comum em metais que se passivam.

A corrosão por pites é caracterizada pela transferência de carga entre grandes regiões catódicas e pequenas regiões anódicas, levando a uma corrosão de baixa extensão em área, porém de grande profundidade. Esse processo ocorre em regiões onde a camada de óxido apresenta defeitos ou descontinuidades e normalmente, gera uma distribuição aleatória de pites³⁷⁻⁴⁰. Em contato permanente com água, este tipo de corrosão é bem mais sério, sendo que as quantidades de oxigênio e de cloreto presentes no meio determinam a intensidade de ataque ao metal.

1.2. Ligas de Alumínio

A presença de elementos de liga, que são adicionados ao alumínio puro com a finalidade de melhorar suas características mecânicas, leva a alteração das propriedades do material frente à corrosão.

Na Tabela 1.1 é apresentado o sistema de classificação das ligas de alumínio adotado pela *Aluminum Association*, em 1971. Devido à diversidade de composições, a importância das diferentes ligas na indústria e o problema da corrosão metálica, neste trabalho foram abordadas somente duas séries, além do alumínio puro, baseando-se na aplicação destas na indústria aeronáutica.

Tabela 1.1 - Classificação e usos de ligas de alumínio⁴¹

Série	Composição Química	Aplicações principais
1XXX	Al com 99% de pureza	Contatos elétricos, indústria química e alimentícia.
2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica.
3XXX	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas.
4XXX	Al-Si	Metal de adição para soldas, pistões forjados de motores.
5XXX	Al-Mg	Indústria náutica.
6XXX	Al-Mg-Si	Perfis arquitetônicos e componentes automotivos.
7XXX	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria aeronáutica
8XXX	Outras ligas (Al-Li, Al-Fe...)	Várias

Tabela 1.2 - Composição nominal (% massa), conforme a referência 49, das ligas empregadas no presente trabalho

Liga	Cu	Mg	Zn	Mn	Cr	Si	Fe
AA1050	0,05	0,05	0,05	0,05	-	0,25	0,4
AA2024	3,8-4,9	1,2-1,8	0,3	0,9	0,1	0,5	0,5
AA7075	1,2-2,0	2,1-2,9	5,1-6,1	0,3	0,2-0,3	0,4	0,5

Em relação às ligas estudadas, a liga AA1050 apresenta 99,5% de pureza em relação ao alumínio, sendo altamente resistente a corrosão. As ligas AA2024 e AA7075 apresentam as composições médias nominais apresentadas na Tabela 1.2. Como pode ser observado, a presença de uma pequena porcentagem de cobre (4 - 5%) na liga 2024 (família 2XXX) resulta na ocorrência de um par galvânico entre o alumínio e o cobre, que leva à aceleração da corrosão do material^{7, 42}. O principal constituinte da liga AA7075 é o zinco, esta liga apresenta ainda uma quantidade significativa de cobre, fazendo com que ela também seja menos resistente à corrosão quando comparada com o alumínio puro³⁴.

1.3. Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio, aliada, ou não, a esforços mecânicos^{42, 43}. Em geral, é um processo espontâneo. Águas naturais, misturas atmosféricas e chuvas são ambientes propícios para a corrosão metálica⁴².

A reação anódica de interesse num processo de corrosão é a oxidação do próprio metal, sendo fonte de elétrons, que são consumidos na área catódica e levam ao desgaste do metal. As regiões anódicas e catódicas que aparecem na superfície de um único metal são consequência da falta de homogeneidade em sua microestrutura. Algumas das principais causas para a ocorrência dessas regiões são: deformação estrutural, composição variável, precipitados, segregações, inclusões e a presença de regiões mais ativas, como no contorno de grãos, ou mais passivas, regiões da liga onde há a presença de elementos mais nobres⁴².

Várias classificações são usadas para descrever a corrosão, entre as quais: corrosão geral ou uniforme, corrosão galvânica, corrosão por pites, corrosão intergranular⁴².

Investimentos volumosos são designados para a manutenção e reparo de materiais metálicos, que exigem durabilidade e resistência contra a corrosão, evitando acidentes com danos materiais ou pessoais irreparáveis⁴². Por exemplo, a corrosão nos Estados Unidos leva a um custo entre 100 e 300 bilhões de dólares anuais⁴⁴.

1.3.1. Corrosão por pites

Para o alumínio e suas ligas, a corrosão por pites comumente ocorre em soluções que contém haletos, dentre os quais o cloreto é o mais encontrado. A corrosão por pites no alumínio em soluções na presença de haletos e em contato com o ar ocorre porque, na presença de oxigênio, o metal é rapidamente polarizado ao seu potencial de pite. Na ausência de oxigênio dissolvido, ou outro reagente catódico, o alumínio não sofrerá esse tipo de corrosão³⁴.

Os pites são formados em discontinuidades localizadas no filme de óxido, quando o alumínio é exposto à atmosfera, água salgada ou outros eletrólitos

neutros. Como em soluções altamente ácidas ou básicas esse filme é instável, a corrosão por pites ocorre apenas na faixa de pH entre 4,5 a 9³⁴.

O número de variáveis que interferem no processo de corrosão por pite é extenso, sendo que os principais fatores a considerar são a composição da liga que sofre o processo, a qualidade da camada de óxido passivante, e a natureza do meio ao qual a superfície está exposta, levando em conta as espécies que participam do processo de corrosão.

Em relação ao mecanismo associado ao processo, a corrosão por pite é um fenômeno de considerável complexidade e seu mecanismo não é completamente conhecido. Todavia o processo mostra pelo menos duas etapas distintas, denominadas iniciação e propagação dos pites³⁶. A Figura 1.2 apresenta uma ilustração esquemática desse mecanismo.

No estágio inicial, o processo de corrosão por pite envolve a adsorção de íons cloreto na superfície do filme de óxido, seguida da ruptura do filme em pontos fragilizados, o que leva à ocorrência de fissuras em escala nanométrica na camada de óxido. Dessa forma, enquanto o oxigênio presente no meio é lentamente reduzido em regiões catódicas da superfície, nas regiões onde ocorreu a quebra do filme o alumínio passará por um rápido processo de oxidação, formando um intermediário complexo de cloreto de alumínio, como o AlCl_4 .

Imediatamente após a ocorrência do estágio inicial, tem início a fase de propagação dos pites, envolvendo as reações químicas mostradas nas equações de 1 a 4. Sendo a região anódica extremamente localizada e estável, o processo de corrosão resultará na formação de uma cavidade, que é o pite propriamente dito. Neste processo, o contínuo consumo de prótons e geração de ânions hidroxila nas regiões catódicas leva ao estabelecimento de pHs alcalinos na interface com a fase aquosa.

Simultaneamente, o processo de dissolução do alumínio, que ocorre na base do pite, resulta na ocorrência de um campo elétrico que gera um fluxo de íons cloreto em direção à base do pite, levando à produção de intermediários na forma de cloretos de alumínio. Estes, por sua vez, passam por um processo de hidrólise que leva a uma diminuição drástica do pH nessa região ($\text{pH} < 3$), tornando o meio extremamente agressivo e levando a auto-propagação do pite.

Figura 1.2 – Ilustração esquemática do mecanismo de corrosão por pites⁴⁵.

Os cátions alumínio gerados no processo de dissolução, por sua vez, sofrem um processo de difusão até a entrada do pite, uma região altamente alcalina, onde ocorre então, a precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esse processo acaba por bloquear a entrada do pite, o que cessa o fluxo de íons e explica a diminuição da corrosão por pite em superfícies de alumínio com o tempo.

No caso das ligas de alumínio, a presença de outros metais pode alterar de maneira significativa as propriedades do material frente à corrosão.

1.4. Proteção contra a corrosão

A inibição ou diminuição dos processos de corrosão é normalmente promovida com a aplicação de revestimentos que evitem o acesso de espécies corrosivas à superfície das ligas⁴². Um método amplamente utilizado na proteção contra a corrosão de ligas de alumínio é a formação de camadas de conversão de cromo, porém, o processo de cromatização apresenta problemas ambientais em função da utilização de banhos de eletrodeposição que contém o íon Cr^{6+} , que é altamente tóxico e cancerígeno⁴⁶.

O desenvolvimento de novos materiais e metodologias voltadas à proteção de superfícies metálicas contra corrosão apresenta-se como um tema de grande relevância na atualidade. As principais motivações deste interesse decorrem, dentre outros motivos, da necessidade de desenvolvimento de métodos de proteção ambientalmente viáveis²⁻⁴, em substituição aos tradicionais revestimentos baseados na utilização de cromo.

Dentre as várias abordagens utilizadas no desenvolvimento de novos métodos de proteção contra corrosão de superfícies metálicas, grande diversidade de revestimentos orgânicos tem conquistado espaço nas últimas décadas⁴⁷⁻⁵⁰, dentre eles, o estudo de revestimentos obtidos a partir da utilização de polímeros condutores^{5-8, 16, 17, 51, 52} e camadas auto-organizadas^{10-13, 20, 53, 54} têm mostrado resultados promissores.

1.4.1. Polímeros condutores para a proteção contra a corrosão

Os materiais poliméricos são usualmente conhecidos por sua elevada resistividade elétrica devido aos sistemas saturados ao longo de suas cadeias. Entretanto, há algumas décadas, foi observado que compostos com ligações duplas e simples conjugadas exibem um aumento de até 15 ordens de grandeza na condutividade elétrica, quando expostos a agentes dopantes, como pode ser observado na Figura 1.3, encontrada na literatura⁵⁵, ou seja, dependendo do grau de dopagem, esses polímeros podem apresentar valores de condutividade elétrica díspares, desde os típicos para materiais isolantes até os verificados para materiais condutores.

Esta classe de materiais poliméricos com alta condutividade elétrica foi denominada de polímeros condutores. Alguns destes polímeros podem conduzir corrente elétrica através do fluxo de partículas carregadas (íons) em seu interior ou ao longo da cadeia, são os chamados polímeros condutores iônicos⁵⁶. Outros materiais poliméricos, conhecidos como condutores eletrônicos, permitem a passagem de corrente elétrica via movimentação de cargas parcialmente deslocalizadas ao longo da cadeia dos polímeros⁵⁶.

Com a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno dopado, em 1977, por MacDiarmid et al.⁵⁶, outros polímeros conjugados foram investigados e apresentaram um comportamento semelhante. Um dos critérios para a escolha de polímeros com propriedades condutoras é a facilidade com que estes podem ser oxidados ou reduzidos, ou seja, polímeros com ligações duplas conjugadas que apresentem valores baixos de potencial de oxidação. Contudo, esta característica por si só não é suficiente para determinar as propriedades de um polímero condutor,

Aumento da condutividade com o aumento da dopagem

Figura 1.3 – Condutividade dos polímeros condutores⁵⁵

devendo ser considerada juntamente com outras, tais como estabilidade térmica e processabilidade.

Dentre os polímeros condutores mais estudados, a polianilina (PAni) e seus derivados⁵⁷⁻⁶⁰ se destacam por apresentarem grandes possibilidades de aplicações. Esta versatilidade se deve à grande estabilidade química do polímero no estado dopado, à solubilidade, processabilidade, facilidade de preparação e de dopagem.

As pesquisas com anilina tiveram início em 1862⁶¹ e, durante os anos seguintes, foram publicados vários artigos sobre oligômeros, produtos da oxidação química e eletroquímica da anilina. A partir de 1980 os estudos sobre a PAni como polímero condutor apresentaram avanços significativos devido a enormes possibilidades de aplicações práticas^{55, 62} advindas de sua estabilidade e processabilidade. Inúmeras aplicações tecnológicas para a polianilina e seus derivados têm sido descobertas, dentre as quais seu uso como agente protetor contra a corrosão em aços^{6, 63} e ligas de alumínio^{17, 64}.

O termo PAni é utilizado como referência ao polímero cuja fórmula estrutural na forma de base (não dopada) é:

onde y corresponde à fração de unidades repetitivas no estado reduzido e $(1-y)$ à fração de unidades no estado oxidado. O valor de y pode variar, continuamente, entre 0 e 1.

Quando y é igual a 1 o polímero encontra-se completamente reduzido e possui nitrogênios apenas na forma de aminas. Essa forma apresenta caráter isolante, é denominada leucoesmeraldina e sua fórmula estrutural é:

Quando y é igual a 0, o polímero encontra-se completamente oxidado e todos os átomos de nitrogênio encontram-se na forma de iminas. Essa forma é denominada pernigranilina e apresenta caráter isolante. Nessa forma, o polímero pode passar pelo processo de protonação e resultar no respectivo sal, que apresenta baixa condutividade.

Quando y é igual a 0,5 o polímero é constituído por quantidades iguais de grupos reduzidos (aminas) e grupos oxidados (iminas), possui caráter isolante, é denominado base esmeraldina e sua fórmula estrutural é:

Nessas condições, na presença de um doador de prótons (um ácido forte) o polímero passará pelo processo de protonação (oxidação do átomo de nitrogênio) que ocorre preferencialmente nos grupos imina, que possuem maior caráter básico em relação aos grupos amina. Após esse processo o polímero se apresenta em sua forma mais condutora e é denominado sal esmeraldina:

onde A^- representa o ânion relacionado ao ácido envolvido no processo de protonação.

A dopagem do polímero, ou incorporação do ânion do ácido correspondente, resulta na alteração de diferentes propriedades do mesmo, de acordo com o ânion incorporado, como a solubilidade, processabilidade e propriedades elétricas⁶⁵.

O polímero pode ser obtido a partir da oxidação direta da anilina em meio ácido, por intermédio da utilização de um agente oxidante⁶⁶, resultando na obtenção do polímero na forma de um precipitado cuja pureza depende das condições de síntese. Este processo é comumente denominado síntese química. O polímero também pode ser obtido através da oxidação eletroquímica sobre eletrodos de diferentes materiais^{65, 67}, caso em que o material é obtido na forma de um filme polimérico, com alto grau de pureza, depositado sobre uma superfície.

Em ambos os casos, a condição mais importante é que o monômero seja convertido de sua forma molecular para a forma de radical cátion, e que haja estabilidade do radical formado. A razão molar entre o oxidante e o monômero e a velocidade de adição do oxidante à solução contendo o monômero devem ser controladas para evitar a formação de oligômeros solúveis provenientes da degradação oxidativa (superoxidação) do polímero⁶⁸.

Desde o trabalho pioneiro de DeBerry⁶⁹, em 1985, no qual a PAni eletropolimerizada sobre o aço levou a mudanças no comportamento eletroquímico do mesmo, estudos sobre proteção contra corrosão de diversos metais vem sendo realizados. De modo geral, os resultados demonstram a diminuição e até mesmo a supressão da ocorrência de corrosão por pites quando se utiliza esse tipo de proteção. O filme condutor, depositado sobre a camada de óxido metálico presente na superfície, apresenta estados de oxidação capazes de manter a integridade da camada de óxido passiva, resultando em um comportamento semelhante à proteção anódica contra a corrosão⁷⁰.

Quanto ao mecanismo pelo qual os filmes de PAni atuam na proteção contra corrosão, diferentes propostas são encontradas na literatura^{18, 71, 72}. Como exemplos, existem mecanismos que atribuem a proteção à estabilização da camada de óxido

passivante¹⁸, enquanto outros propõem que as propriedades eletroquímicas do polímero atuam no deslocamento do potencial dos processos catódicos, diminuindo a velocidade dos processos de corrosão⁷¹, ou atribuem a proteção ao deslocamento da interface eletroativa para a fronteira entre o polímero e a solução⁷².

No caso de alumínio e suas ligas, os estudos sobre a utilização de filmes de polímeros condutores para a proteção contra a corrosão são bem mais recentes que os para ferro e aços^{5, 7, 33}. Trabalhos como o de Racicot et al.⁵ e Epstein et al.⁷ demonstraram bons resultados quando da utilização de PANi sobre superfícies de alumínio.

No primeiro caso, foram comparados revestimentos a base de PANi com revestimento a base de cromo para a proteção da liga AA7075 e pode-se verificar que a PANi não atua somente como barreira, mas também convertendo quimicamente a superfície da liga para formar uma camada passiva, que protege o metal da corrosão.

No segundo caso, camadas de PANi na forma de esmeraldina, sintetizadas quimicamente e depositadas na superfície das ligas, levaram a diminuições na corrente de corrosão e deslocamento potencial de corrosão, bem como potencial de pite. Foi sugerido que base esmeraldina facilita a extração de cobre da superfície do Al 2024-T3, reduzindo assim a par galvânico entre o alumínio e o cobre que normalmente leva à aceleração dos processos de corrosão. Mais recentemente Huerta et al.^{16, 17} observaram que filmes eletropolimerizados de PANi apresentaram bons resultados de proteção contra corrosão das ligas AA2024-T3 e AA1050.

Nos últimos anos, uma série de estudos sobre a aplicação de revestimentos poliméricos na proteção contra corrosão do alumínio e de suas ligas foi desenvolvida em nosso grupo de pesquisa^{15, 16, 64, 73-76}. De maneira geral, assim como nos trabalhos discutidos anteriormente, tais estudos demonstraram que revestimentos a base de PANi possuem um potencial promissor para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio.

Estudos da eletropolimerização de PANi sobre alumínio demonstraram que o aumento da aderência do filme, podem ser obtidos a partir da utilização de um agente quelante (alizarina) incorporado à superfície⁶⁴ ou da polarização anódica da superfície em presença de anilina e ácido nítrico¹⁶. Esses resultados demonstram

que as superfícies de ligas de alumínio podem ser modificadas com o objetivo de melhorar as propriedades protetoras de filmes de PANi aplicados sobre as mesmas.

Lu et al.⁷⁷ constataram o mesmo caráter protetor da PANi sobre aço quando a mesma é sintetizada quimicamente, solubilizada em um solvente orgânico e aplicada sobre a superfície da mesma maneira que uma tinta convencional. Entretanto, a aderência do revestimento à superfície fica comprometida. Os mesmos autores⁷⁷ propuseram estudos sobre revestimentos orgânicos de alta aderência que contivessem PANi em sua formulação.

Neste aspecto, as SAMs surgem como uma possibilidade promissora de pré-tratamento, principalmente como promotor de adesão, sendo o objeto de discussão da próxima seção.

1.4.2. Camadas auto-organizadas como revestimentos protetores

Segundo a definição, o termo SAM, do inglês “*Self Assembled Monolayer*” ou camada auto-organizada, refere-se a uma classe de moléculas que se adsorvem de forma ordenada pela imersão de um substrato apropriado na solução contendo este tipo de composto^{14, 20, 78-80}. O processo de formação de uma SAM pode ser dividido basicamente de duas etapas: a adsorção química seguida da ordenação da camada, a qual ocorre espontaneamente, a partir de relaxações nas interações laterais entre as moléculas adsorvidas enquanto o sistema se aproxima do equilíbrio.

Um grande número de moléculas apresenta a capacidade de formar camadas auto-organizadas quando em contato com o tipo adequado de substrato, como mostrado na Tabela 1.3.

Do ponto de vista estrutural, as camadas auto-organizadas podem ser divididas em três partes, como pode se observar na Figura 1.4 (a) a cabeça, que promove a adsorção química ao substrato, (b) o corpo, um hidrocarboneto de tamanho controlável, e (c) a cauda, que pode ser uma simples metila ou um grupo específico, desenvolvido para uma dada aplicação⁸⁰.

Como a primeira etapa consiste da adsorção química da molécula ao substrato, é natural que determinados substratos requeiram grupos específicos para a efetiva adsorção. No caso de superfícies recobertas por camadas de óxido metálicos, como no caso do alumínio, as SAMs são normalmente obtidas a partir da utilização de

Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura de uma camada auto-organizada.

Tabela 1.3 - Combinações mais comuns entre superfícies metálicas e moléculas utilizadas na formação de SAMs

Metal	Molécula
Ouro	Alcanotióis ⁸¹ e dialcano-tióis ^{79, 82}
Cobre	Alcanotióis ²⁰ , ácidos alcano-fosfônicos ²⁸ e ácidos carboxílicos ⁸³
Prata	Alcanotióis ⁸⁴ e ácidos carboxílicos ^{79, 83}
Alumínio	Ácidos alcano-fosfônicos ⁸⁵ , ácidos carboxílicos ^{54, 83} e organosilanos ^{31, 79, 86, 87}
Silício	Organosilanos ^{79, 88}

ácidos alcano-fosfônicos e de organosilanos. Em todos os casos, a camada produzida altera as características superficiais do substrato, de forma específica a cada aplicação⁷⁹.

Os silanos podem ser descritos como compostos de estrutura química do tipo $R'-Si(R)_3$, onde R' é normalmente uma cadeia curta de carbonos que pode conter alguma funcionalidade química. R é o grupo final, hidrolisável, tal como um etóxi, metóxi ou cloro. O grupo R , na presença de água e em condições de pH favoráveis, sofre hidrólise, pois as ligações $Si-O$ e $Si-Cl$ são relativamente fracas, dando origem a grupos terminais OH . O conjunto $Si-OH$ é denominado silanol⁸⁹.

Quando o substrato metálico é imerso na solução contendo o silano hidrolisado, os silanóis se ligam às hidroxilas da superfície por ligações de hidrogênio. Grupos silanóis também condensam entre si, dando origem às ligações siloxano ($Si-O-Si$)⁸⁹. Essas ligações conferem estabilidade e propriedades de barreira à camada de silano.

A construção de camadas auto-organizadas a partir da utilização de organosilanos requer que o substrato apresente uma superfície hidroxilada, como é o caso das superfícies de alumínio. Essa condição advém do fato de que a ancoragem e estabilização da camada dão-se pela formação de um polisiloxano envolvendo os grupos (Si-OH) adsorvidos, via formação das ligações (Si-O-Si), como mostrado na Figura 1.5. Nesta figura, a seta indica uma ligação (Si-O) equatorial, que pode interagir com a superfície ou atuar na formação de outro ramo do polímero⁷⁹.

No que diz respeito às características do substrato, como as superfícies sobre as quais essas monocamadas são obtidas, a amorficidade do substrato faz com que o empacotamento e a orientação da SAM de organosilanos sejam determinados pela estrutura da cadeia polimérica do material formado na interface.

A proteção contra a corrosão de superfícies utilizando-se SAMs pode ocorrer de forma indireta, quando a monocamada atua como promotora de adesão para outros revestimentos¹⁴ ou de forma direta, quando a própria monocamada bloqueia o acesso de substâncias responsáveis pela corrosão à superfície protegida²⁰, sendo que na aplicação indireta o ideal é a combinação dos dois efeitos. No primeiro caso, utiliza-se uma molécula em que a cabeça proporcione uma boa ancoragem da SAM no substrato e a cauda funcione como um ponto de aderência para o segundo revestimento. No segundo caso, o comprimento da cadeia alifática e o grupo da cauda devem ser otimizados de forma que impeçam o acesso de espécies agressivas à superfície a ser protegida⁵³.

No que diz respeito à proteção contra corrosão de ligas de alumínio com a utilização de organosilanos, Hintze e Calle¹² publicaram um estudo da proteção da liga AA2024 com a utilização de SAMs de etóxi-silanos. Os resultados indicaram um leve deslocamento da dissolução anódica para potenciais mais positivos, aproximadamente 50 mV, enquanto que a reação de redução de oxigênio (RRO) não foi afetada.

Recentemente Cecchetto et al.⁹⁰ estudaram o efeito do pré-tratamento com amino-propil-trietóxi-silano no desempenho de filmes de PAni na proteção contra corrosão da liga de alumínio AA5182. Este estudo demonstrou que a monocamada forma-se preferencialmente nas partículas intermetálicas ricas em ferro e manganês, que são

Figura 1.5 - Representação esquemática de um polissiloxano na interface superfície/SAM ⁷⁹.

as maiores responsáveis pela corrosão localizada observada nessa liga. Dessa forma, os autores concluíram que a SAM atua na promoção de adesão para a PANi nessas regiões, aumentando o desempenho do polímero na proteção contra corrosão.

Em relação à escolha das moléculas para a formação de SAMs sobre superfície de ligas de alumínio, tendo em vista a aplicação direta na proteção contra corrosão, estudos relativamente recentes demonstraram que o octadecil-trimetóxi-silano (ODTMS) e propil-trimetoxi-silano (PTMS) são escolhas adequadas para finalidade³¹. Este estudo mostrou que essas moléculas formam camadas são auto-organizadas, com elevado grau de ordenamento, sobre superfícies de alumínio cobertas por uma camada de óxido em pequenos intervalos de tempo de exposição do substrato. Além disso, as condições experimentais para a deposição da SAM são simples, tornando fácil sua aplicação tecnológica.

1.4.3. Bi-camadas SAM/PAni como revestimento contra corrosão

Com relação à deposição de filmes de PANi sobre alumínio e suas ligas^{16, 91}, ressalta-se um ponto importante, que é a necessidade que a superfície contenha pontos de ancoragem^{7, 73} onde o crescimento do polímero possa ocorrer e se fixar na superfície. Ligas que contém cobre, como as ligas das famílias 2000 e 7000, possuem sítios de oxi-redução na superfície^{7, 16, 17, 91}, porém nas demais famílias, os pares redox não são favoráveis, sendo necessários tratamentos prévios da superfície para que o crescimento do polímero condutor venha a ocorrer, assim, a superfície pode ser previamente anodizada ou recoberta com uma camada de

agente quelante, como já citado anteriormente. Considerando essa abordagem, existe a possibilidade de utilizar a SAM como uma pré- camada para a obtenção de um filme de PANi obtido previamente, via síntese química.

Frente às características particulares que polímeros condutores e camadas auto-organizadas apresentam quando aplicadas como revestimentos inibidores de corrosão, a idéia de aproveitar as características de ambas com a utilização de filmes duplos ocorre de maneira natural. Na última década foram produzidos alguns estudos com resultados promissores sobre a utilização de polímeros condutores sobre SAMs^{14, 54, 92-98}.

Resultados de Sinapi et al.⁹³ demonstram que mesmo no caso onde a interação SAM-polímero é física, o efeito bloqueador da SAM pode ser aproveitado. Esses estudos apontam uma direção promissora para a aplicação de filmes duplos do tipo SAM-PANi como revestimentos protetores de superfícies metálicas contra processos de corrosão, pois além do efeito de barreira propiciado pela SAM, o polímero condutor pode levar à regeneração da camada de óxido em eventuais falhas no revestimento.

Capítulo II

Introdução às Técnicas de Análise

2.1. Caracterização do polímero

Para a caracterização da polianilina sintetizada quimicamente realizou-se análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível, a fim de se obter informações sobre o comportamento eletrônico e espectroscopia de infravermelho, para se obter informações sobre os grupos funcionais presentes no material.

2.1.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Medidas de absorção baseadas em radiação ultravioleta e visível encontram vasta aplicação para a identificação e determinação de espécies inorgânicas e orgânicas⁹⁹. A espectroscopia na região do ultravioleta (200 - 400 nm), visível (400-750 nm) e infravermelho próximo (770 - 3000 nm) permite visualizar o comportamento eletrônico de determinados materiais, uma vez que os níveis de energia empregados correspondem aos níveis de excitação eletrônica do material.

Todos os compostos orgânicos são capazes de absorver radiação eletromagnética, pois todos contêm elétrons de valência que podem ser excitados a níveis de energia mais altos⁹⁹.

Uma das mais importantes características da PAni é a sua variação de cor após a mudança do seu estado de oxidação. Por esse motivo, uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização da PAni é a espectroscopia eletrônica no UV-vis-NIR.

Na Figura 2.1 são apresentados espectros de UV-vis encontrados na literatura para as diferentes formas de PAni no estado não-dopado¹⁰⁰. A leucoesmeraldina, a forma completamente reduzida da PAni (Fig. 2.1a), apresenta apenas uma banda de absorção ao redor de 343 nm, atribuída à

Figura 2.1 – Espectros eletrônicos UV-vis de PANi em diferentes estados de oxidação¹⁰⁰.

transição π - π^* dos anéis benzenóides, e uma segunda absorção, muito fraca, ao redor de 635 nm, que indica a presença de uma fração muito pequena de grupos quinóides, o que está de acordo com a estrutura do polímero. Essa banda, ao redor 630 nm, pode ser usada com medida do estado de oxidação do polímero.

A pernigranilina (Fig. 2.1b), a forma totalmente oxidada da PANi, apresenta bandas de absorção ao redor de 330, 283 e 530 nm .

Quando $y = 0,5$ a PANi se encontra na forma base esmeraldina (Fig. 2.1c), e se pode observa além da banda ao redor de 330 nm, uma segunda banda em 637 nm, atribuída à transferência de cargas dos anéis benzenóides para os quinóides.

Nos espectros de UV-vis de PANi e seus derivados pode ser notado um comportamento de mudança na configuração eletrônica do polímero pela adição de agentes protonadores. Quando este é adicionado a uma solução contendo polianilina na forma desdopada, ocorre a dopagem do polímero, essa forma é conhecida como sal esmeraldina. O espectro desse material possui a bandas de absorção ao redor de 380 nm relacionadas às transições π - π^* , outra ao redor de 420 nm, associada aos radicais cátions que se formam e uma terceira ao redor de 830 nm, relacionada aos transportadores de carga.

2.1.2. Espectroscopia de infravermelho

A região espectral de maior utilidade está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} , porém as regiões do infravermelho próximo (14290 - 4000 cm^{-1}) e do infravermelho distante (700 – 200 cm^{-1}) também atraem atenção^{99, 101}.

Este tipo de espectroscopia está baseado nas transições entre níveis de energia que resultam nas vibrações das ligações químicas das moléculas. Com uma radiação eletromagnética apropriada, ou seja, de comprimento de onda e energia suficiente relativo ao estado fundamental e ao primeiro nível de energia vibracional da molécula, é possível estimular transições entre os níveis de energia vibracionais. Quando ocorrem estas interações, o material absorve energia das radiações eletromagnéticas e é realizada uma detecção pela diferença entre a intensidade inicial e final da radiação. Desta forma, podem-se detectar distensões nas ligações químicas, características para os diversos grupos funcionais presentes em uma amostra⁹⁹.

2.2. Ensaios de Corrosão

Nesta seção serão apresentados os aspectos básicos das técnicas eletroquímicas utilizadas no desenvolvimento do projeto.

2.2.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Medidas de potencial no estado de equilíbrio em função do logaritmo da densidade de corrente são denominadas curvas de polarização ou curvas de Tafel. Tais medidas podem ser obtidas de maneira potenciostática ou potenciodinâmica, no segundo caso, sob baixas velocidades de varredura ($v \leq 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

No caso de estudos de corrosão, a construção de curvas de polarização potenciodinâmica permite a observação direta de várias características do sistema frente ao processo em questão. Essa curva é obtida em uma lenta varredura linear de potencial para valores mais positivos, a partir de um determinado potencial na região catódica, até um valor pré-estabelecido. A curva experimental obtida

utilizando este procedimento denomina-se curva de polarização potenciodinâmica ou quase estacionária e é representada pela Figura 2.2.

Inicialmente, o eixo de potencial está dividido entre as regiões catódica e anódica, identificadas como região ativa, passiva e transpassiva. Na região catódica, a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico, isto dependendo do pH da solução eletrolítica, da composição química da liga e de outros fatores que influenciam o ataque eletroquímico¹⁰².

Na ocorrência simultânea dos processos catódico e anódico, estabelecem-se as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) na superfície do metal, conduzindo-se a um potencial de equilíbrio, o potencial de corrosão (E_{corr}), que pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual a taxa de redução, o potencial a partir do qual se inicia o processo de corrosão metálica. No E_{corr} as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) são iguais em magnitude, sendo:

$$i_a = i_c = i_{corr} \quad (2.1)$$

A partir do E_{corr} , à medida que o potencial é aumentado, a densidade de corrente também aumenta até serem atingidos os valores de potencial crítico de passivação (E_{crit}) e de densidade crítica de passivação (i_{crit}), na qual a transição ativo-passiva ocorre. A densidade de corrente de corrosão é diretamente proporcional à taxa de corrosão do material.

O intervalo de potencial de E_{corr} a E_{crit} representa a primeira divisão da região anódica, denominada de região de dissolução ativa, que é caracterizada pela adsorção ativa do oxigênio presente na solução. Na segunda divisão da região anódica, a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução da mesma.

A região passiva, que corresponde a segunda divisão da região anódica, inicia-se no potencial crítico de passivação (E_{crit}) e estende-se até o potencial de pite (E_{pite}). Após atingir o potencial de pite (E_{pite}) e o material metálico volta a apresentar

Figura 2.2 - Curva de polarização potenciodinâmica padrão para um material metálico que sofre uma dissolução ativo-passiva, indicando as diferentes regiões que formam a curva de polarização e os parâmetros eletroquímicos de interesse¹⁰².

dissolução devido à ruptura da película protetora. Esta região é denominada de transpassiva.

Considerando um processo eletroquímico heterogêneo que envolva a transferência de um elétron, a velocidade de reação é descrita pela equação Butler-Volmer (eq. 2.2)¹⁰³⁻¹⁰⁵:

$$i_a = i_0 \left\{ e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT} \right)} - e^{\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \right]} \right\} \quad (2.2)$$

Nesta equação i_a é a densidade de corrente anódica, associada ao processo de dissolução no mecanismo da corrosão, sendo que a dependência exponencial do potencial com as correntes direta e inversa é traduzida pelos coeficientes de transferência α e $1-\alpha$, respectivamente. O termo i_0 é a densidade de corrente de troca, que corresponde à densidade de corrente no potencial de equilíbrio da reação, ou seja, i_{corr} .

A equação de Butler-Volmer mostra que a corrente associada ao processo de dissolução resulta da diferença entre as velocidades entre as reações de dissolução anódica e o de deposição catódica. Para altos valores de sobrepotencial anódico, o processo de deposição pode ser desconsiderado. Neste caso, a equação 2.2 pode ser reduzida a:

$$i_a = i_0 e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT}\right)} \quad (2.3)$$

Essa equação pode então ser linearizada e escrita em função da densidade de corrente de troca (i_0):

$$\eta_a = a + b \ln i_a \quad (2.4)$$

Nesta equação, denominada equação de Tafel, η_a é o sobrepotencial anódico, i_a é a corrente anódica, b é a constante de Tafel, e $a = -b \log(i_0)$. O mesmo desenvolvimento pode ser utilizado para gerar uma equação de Tafel para a reação catódica, em condições de sobrepotencial catódico (η_c) em que a reação anódica torne-se negligenciável.

A partir da utilização das equações de Tafel para os processos catódico e anódico, torna-se possível a retirada de informações relevantes a partir de curvas de polarização relacionadas a processos de corrosão, como mostrado na Figura 2.3, que apresenta uma curva de polarização típica para um processo de corrosão de ligas de alumínio. De uma maneira geral, no ponto em que as curvas de Tafel referentes a ambos os processos interceptam-se, determina-se o potencial de corrosão (E_{corr}), que corresponde ao sobrepotencial = 0, e a densidade de corrente de troca (i_0), que corresponde à densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).

No caso das curvas de polarização como a mostrada na Figura 2.3, logo após a região correspondente ao potencial de corrosão ocorre a região de potenciais onde se inicia o processo de corrosão por pite (E_{pite}), que envolve os passos já discutidos.

Ainda a partir das curvas de polarização, a utilização da equação 2.5, obtida a partir da equação de Faraday, permite relacionar a densidade de corrente de corrosão com a taxa de corrosão:

Figura 2.3 - Exemplo de curva de polarização típica para um processo de corrosão em ligas de alumínio, com indicação das principais informações obtidas.

$$TC = \frac{M i_{corr}}{n F} \quad (2.5)$$

onde M é a massa molar do metal analisado, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday.

2.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica experimental empregada no estudo dos mais diferentes aspectos de interfaces eletroquímicas^{106, 107} e amplamente utilizada para investigar a corrosão de metais protegidos por revestimentos em geral¹⁰⁸. A utilização de soluções com sais agressivos, como o NaCl, permite a avaliação da proteção fornecida pelos revestimentos em função do tempo de imersão.

O significado físico da impedância de uma interface eletroquímica está relacionado com obstrução à passagem de corrente, gerada por fatores estruturais e dinâmicos da região interfacial, como a distribuição espacial de moléculas de solvente e íons nesta região e a cinética de processos difusionais. Dessa forma, a utilização da EIE permite a determinação de vários fatores interfaciais, entre os quais: coeficientes de difusão de espécies eletroativas, velocidades de reações

químicas e capacidade da dupla camada elétrica. O conhecimento básico para a análise de interfaces eletroquímicas com a utilização da EIE é apresentado por vários autores^{106, 109, 110}, sendo que apenas seus aspectos básicos serão brevemente discutidos a seguir.

O método consiste basicamente na aplicação de um sinal de potencial alternado de baixa amplitude a uma interface eletrodo/solução em equilíbrio. Frente a essa perturbação, a interface gera uma resposta na forma de um sinal de corrente alternada. Para simplificação, aplica-se uma transformada de Laplace, e tanto a perturbação como a resposta, são transformadas de uma função no domínio de tempo para uma função no domínio de frequência, sendo que a razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema:

$$Z = \frac{L(E)}{L(I)} \quad (2.6)$$

O inverso da impedância corresponde à admitância para o mesmo sistema (eq. 12):

$$Y = Z^{-1} = \frac{L(I)}{L(E)} \quad (2.7)$$

Quando um sistema no estado estacionário é perturbado, ele relaxa a um novo estado estacionário. O tempo, em segundo, gasto para essa relaxação é conhecido como constante de tempo do sistema:

$$\tau = RC \quad (2.8)$$

onde R é a resistência, em Ω , e C, a capacitância, em F, do sistema.

A frequência em que um processo ocorre pode ser descrita por:

$$f = 1 / 2\pi\tau \quad (2.9)$$

assim, processos rápidos, com baixos valores de τ , como os relacionados às propriedades dos revestimentos, ocorrem em altas frequências; processos

relacionados ao seio da solução são observadas em frequências intermediárias, enquanto processos lentos, com baixos valores de τ , como as propriedades relacionadas à interface, podem ser observados em baixas frequências¹¹¹, sendo assim, a análise do processo de relaxação pode fornecer informações a respeito do sistema.

O sinal de perturbação aplicado ao sistema consiste em uma onda senoidal, genericamente descrita pela equação 2.10. A resposta gerada pela perturbação também apresentará tal comportamento, sendo que este sinal pode ou não apresentar uma determinada diferença de fase com o sinal de perturbação, determinada pelo ângulo ϕ (equação 2.11):

$$x(t) = A \sin(\omega t) \quad (2.10)$$

$$y(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad (2.11)$$

onde ω é a frequência angular do sinal, t o tempo e A e B são constantes. Por exemplo, ao se aplicar uma voltagem alternada a um capacitor, a corrente resultante estará defasada em 90° .

A razão entre a perturbação e o sinal resulta em uma função de transferência:

$$H = |H|e^{i\phi} \quad (2.12)$$

onde i é o número imaginário $(-1)^{1/2}$ e $|H| = B/A$. Dessa maneira, a impedância do sistema pode ser descrita como um número complexo e, portanto, pode ser representada em um diagrama de Nyquist, como mostrado na Figura 2.4.

A impedância pode ser dividida em dois componentes: o real, que surge devido aos resistores, e afeta a amplitude da onda, e o imaginário, que se deve aos capacitores e indutores, e afeta, além da magnitude da onda, propriedades como o tempo de relaxação. A magnitude absoluta da impedância, que é o comprimento do vetor, pode ser expressa como:

Figura 2.4 - Representação da impedância no plano complexo (diagrama de Nyquist). Z_{Re} é a componente real da impedância, Z_{Im} é a componente imaginária, $|Z|$ é o módulo da impedância e ϕ é o ângulo de fase.

$$|Z| = (Z_i^2 + Z_r^2)^{1/2} \quad (2.13)$$

e o ângulo de fase pode ser definido por:

$$\tan \phi = Z_i / Z_r \quad (2.14)$$

Uma das estratégias mais utilizadas na interpretação de resultados obtidos por EIE a estudos de interfaces baseia-se na comparação entre a região interfacial e um circuito elétrico equivalente¹⁰⁸, proposto a partir da idealização de um modelo físico para a interface, com a finalidade de se obter informações sobre o sistema, como a presença de defeitos no revestimento e reatividade da interface, entre outros.

Os elementos mais importantes que podem ser utilizados em circuitos equivalentes são apresentados na Tabela 2.1^{111, 112}.

O resistor representa a resistência ao transporte de carga encontrada em um processo ou material específico, e sua impedância não apresenta componentes imaginários, dessa forma, não há defasagem do ângulo de fase, pois a corrente está em fase com a voltagem. A impedância do capacitor, que representa o acúmulo de espécies carregadas, não apresenta componente real. A corrente que atravessa o capacitor está sempre defasada 90° em relação à voltagem. O indutor representa a deposição de camadas de superfície, como camadas de passivação, e assim como o capacitor, está sempre defasado 90° em relação à voltagem, porém na direção contrária. O elemento de Warburg é utilizado para o modelo linear de difusão semi-

Tabela 2.1 – Principais elementos de impedância¹¹¹

Elemento	Símbolo	Expressão de impedância
Resistência	R	R
Capacitância	C	$1/ i\omega C$
Indutância	L	$i\omega L$
Warburg	W	$1/ Y_o(i\omega)^{1/2}$
EFC	Q	$1/ Y_o(i\omega)^n$

infinita, onde Y_o é proporcional a capacitância interfacial. O elemento de fase constante (EFC) é um elemento geral que pode representar uma variedade de elementos.

Utilizando essa abordagem, uma interface idealmente polarizada pode ser representada por um circuito RC (resistência em série com um capacitor), onde R é um resistor associado à resistência natural da solução eletrolítica (R_s) e C é um capacitor associado à capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}). Uma representação da impedância obtida para interfaces idealmente polarizadas, assim como um exemplo do circuito utilizado para sua representação, podem ser observados na Figura 2.5.

Em uma situação ideal, um diagrama complexo de impedância para uma interface idealmente polarizada deve resultar em uma reta vertical, que intercepta o eixo real em $Z_R = R_s$. O comportamento capacitivo ideal é observado experimentalmente apenas para interfaces constituídas por eletrodos de mercúrio, na ausência de processos de transferência de fase. No caso de interfaces compostas por eletrodos metálicos sólidos ocorre um desvio do comportamento ideal geralmente atribuído a imperfeições superficiais e processos difusionais. Esse desvio faz com que a reta vertical assuma um ângulo agudo em relação ao eixo real no diagrama de Nyquist, como mostrado na Figura 2.5, onde o ângulo α representa o deslocamento de ângulo de fase para sistemas que apresentam dispersão de capacitância.

Interfaces idealmente polarizáveis que possuam essa característica em sua impedância não são modeladas a partir da utilização de um circuito RC, mas sim a partir de um circuito RQ.

Figura 2.5 - Diagrama de Nyquist para a impedância de uma interface eletroquímica e circuito elétrico utilizado na modelagem da mesma (— eletrodo de mercúrio e ----- eletrodo sólido). α é o deslocamento do ângulo de fase.

A ocorrência do fenômeno do deslocamento de ângulo de fase e a consequente modelagem da interface com a utilização do EFC refletem simplesmente o desvio de comportamento idealmente capacitivo da dce. Em casos que envolvam a utilização de superfícies revestidas por filmes de diferentes naturezas^{11, 113-116}, a dispersão de capacitância é comumente associada a irregularidades (poros e descontinuidades) nas camadas protetoras e sua participação nos processos de corrosão, todavia, eventos que envolvam a distribuição de tempos de relaxação de processos como difusão e adsorção não devem ser desconsiderados.

Os parâmetros relacionados ao EFC (Y_0 e n_f) são fortemente influenciados pela diferença de potencial na interface. n_f é um fator estatístico, que varia entre 0,5 e 1. e que está relacionado com o deslocamento do ângulo de fase α da seguinte forma:

$$n_f = 1 - \frac{2\alpha}{\pi} \quad (2.15)$$

Este parâmetro varia com o potencial de maneira característica para cada tipo de interface, sendo fortemente influenciado por fenômenos que envolvam rearranjos moleculares^{117, 118}.

Quando $n = -1$, o EFC pode ser relacionado a uma indutância, quando $n = 0$, a uma resistência, $n = 0,5$ pode ser relacionado ao elemento de warburg e $n = 1$, a

uma capacitância. Se $-1 < n < 1$, o EFC representa um comportamento dielétrico não-ideal, resultante de uma distribuição de tempos de relaxação¹¹¹.

Os dois métodos mais comumente utilizados para a apresentação gráfica dos dados de impedância são os diagramas de Nyquist e de Bode.

O diagrama de Nyquist apresenta as componentes de impedância real (Z') versus a impedância imaginária ($-Z''$). Uma das vantagens da utilização do diagrama de Nyquist é que a forma do gráfico torna fácil a visualização dos efeitos de resistência da solução e enfatiza os componentes do circuito que estão em série. Uma desvantagem é que a frequência não aparece explicitamente.

Se o diagrama apresentar mais que um semicírculo, geralmente, o semicírculo em altas frequências contém informações sobre o revestimento, enquanto que o semicírculo em baixas frequências traz informações sobre os processos relacionados a reações na superfície do eletrodo¹¹¹. O aparecimento de uma linha inclinada a 45° em relação ao eixo real, na região de baixas frequências, é relacionado à impedância de Warburg, que descreve processos de difusão.

Uma vantagem na utilização do diagrama de Bode é que nele os pontos que compõem as curvas são dispostos de forma igualmente distribuída, enquanto que no diagrama de Nyquist, a maioria dos pontos localiza-se em uma extremidade do diagrama¹¹¹.

No diagrama de Bode podemos observar o logaritmo da impedância total e o ângulo de fase em função do logaritmo da frequência. A curva de impedância total pode fornecer os valores de R_f e R_s . A resistência da solução pode ser lida no platô horizontal em altas frequências, enquanto que, em baixas frequências, lêem-se os valores de $(R_f + R_s)$. Em frequências intermediárias, observa-se uma curva horizontal de inclinação -1, que quando extrapolada até o eixo $\log |Z|$ nos dá o valor de C_f pela relação:

$$|Z| = 1/Cf \quad (2.16)$$

onde $f = 2\pi$.

Nos limites de baixa e alta frequências, onde o circuito comporta-se como um resistor, o ângulo de fase é aproximadamente zero. Nas frequências intermediárias,

o ângulo de fase aumenta tanto quanto a componente imaginária da impedância, até um máximo em 90°, onde o circuito comporta-se como um capacitor.

2.2.2.1. Circuitos equivalentes

A analogia entre interfaces eletroquímicas e circuitos elétricos facilita consideravelmente o tratamento de dados experimentais obtidos pela técnica de EIE, porém alguns fatores devem ser cuidadosamente considerados quando da utilização da técnica. Quando o circuito equivalente é composto por três ou mais elementos, várias combinações podem resultar num mesmo valor de impedância, portanto surge certa ambiguidade em relação aos resultados provenientes das simulações de circuitos. Como consequência dessa ambiguidade, o circuito equivalente idealizado para o tratamento de dados deve apresentar uma relação com as propriedades físicas da interface. Assim sendo, mesmo quando o circuito proposto guarda estreita relação com as características da interface, refletindo de maneira sólida o modelo físico da mesma, se o circuito é muito complexo, análises confiáveis devem ser realizadas apenas do ponto de vista qualitativo, pois diferentes combinações de valores atribuídos aos elementos do mesmo podem gerar qualidades de ajuste compatíveis.

Tendo em vista essa abordagem na interpretação de resultados obtidos por EIE relacionados a fenômenos de corrosão em superfícies protegidas por revestimentos, uma série de circuitos equivalentes foi desenvolvida no decorrer dos anos^{108, 119, 120}.

Em sua abordagem mais simples, o processo de corrosão eletroquímica de uma superfície desbloqueada apresenta as características de uma reação de transferência de carga convencional. Neste caso, os diagramas de Nyquist e Bode típicos para o processo apresentam a forma mostrada nas Figuras 2.6a e 2.6b, respectivamente, que podem ser descritos a partir do circuito equivalente mostrado na Figura 2.6c, chamado de circuito de Randles. Neste caso, o diagrama de Nyquist apresenta a forma de um semicírculo cujas principais relações matemáticas são apresentadas na própria figura. A impedância total para tal sistema pode ser escrita, na forma um número complexo ($Z = Z_i + iZ_r$), da seguinte maneira:

Figura 2.6 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) de Bode simulados para o (c) circuito de Randles. $R_s = 100 \Omega$, $R_{ct} = 600 \Omega$ e $C_{dl} = 5 \mu\text{F}$, Δf : 1 mHz a 10 kHz.

$$Z = R_s + \frac{(1/R_{ct})}{(1/R_{ct}^2) + \omega^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega C_{dl}}{(1/R_{ct}^2) + \omega^2 C_{dl}^2} \quad (2.17)$$

onde R_s é a resistência associada à condutividade da solução, R_{ct} é a resistência associada à reação de transferência de carga, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica (dce), ω é a frequência angular do sinal de perturbação e $i = (-1)^{1/2}$.

No diagrama de Bode, essas características são traduzidas em duas regiões distintas e independentes. Para o perfil da dependência de $\log(|Z|)$ com a frequência nas regiões em que o sistema apresenta um comportamento puramente resistivo, observam-se linhas horizontais, que correspondem a valores de ângulo de fase próximos de zero. Podem-se observar os valores de R_s na região de altas frequências e $(R_s + R_{ct})$ nas regiões de baixas frequências.

Já na região de frequências intermediárias, $\log(|Z|)$ em função da frequência apresenta a forma de uma reta, que descreve aumento da impedância capacitiva

com o a variação de ω , até que os valores da mesma seja maiores que R_{ct} . Nessa região a impedância apresenta comportamento capacitivo, de onde resultam os valores de ângulo de fase próximos de 90° .

Em determinadas condições, a velocidade de uma reação faradaica pode ser limitada por fenômenos de transporte de massa. Nesses casos existe um esgotamento rápido da espécie reativa na superfície do eletrodo e a velocidade de difusão da espécie em solução até o eletrodo é o fator que limita a velocidade de reação. Quando isso ocorre, o perfil de impedância do sistema muda, sendo que os diagramas de Nyquist e Bode típicos para o processo são mostrados nas Figuras 2.7a e 2.7b, respectivamente, que por sua vez podem ser descritos a partir do circuito equivalente mostrado na Figura 2.7c.

Perfis de impedância relacionados à processos sob controle difusional também podem estar relacionado ao transporte de massa através de filmes porosos ou heterogêneos, o que pode ocorrer em processos de corrosão de superfícies protegidas por filmes de diferentes naturezas.

A componente da impedância relacionada ao controle difusional da reação é tradicionalmente traduzida, em circuitos equivalentes, em um elemento de Warburg, (W), sendo que sua impedância é escrita da seguinte forma:

$$Z(W) = 1 / \sigma \sqrt{i\omega} \quad (2.18)$$

onde σ é um fator análogo à capacitância, conhecido como capacitância de Warburg.

Como se torna evidente a partir do diagrama de Nyquist mostrado na Figura 2.7a, a impedância relativa ao controle de transporte de massa predomina nas regiões de baixas frequências e, sob essas condições, a impedância total do sistema pode ser escrita da seguinte maneira:

$$Z = R_s + \frac{1}{i\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} + \frac{1}{\sigma \sqrt{i\omega}}}} \quad (2.19)$$

onde R_s é a resistência da solução, C_{dl} é a capacitância da dce, R_{ct} é a resistência associada à reação de transferência de carga, σ é o fator análogo à capacitância

Figura 2.7 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) de Bode simulados para o circuito de Randles referente a (c) um processo de transferência de carga sob controle difusional. $R_s = 100 \, \Omega$, $R_{ct} = 600 \, \Omega$ e $C_{dl} = 5 \, \mu F$, $\sigma = 25 \, m\Omega^{-1}$, Δf : 1 mHz a 10 kHz.

relacionado à impedância difusional, ω é a frequência angular do sinal alternado e $i = (-1)^{1/2}$.

No caso da corrosão de superfícies protegidas por revestimentos orgânicos, os parâmetros relacionados à capacitância e resistência do filme que protege a superfície devem ser incorporados ao modelo, sendo que essas são determinantes para as características observadas nos diagramas de Nyquist e Bode.

O circuito equivalente mais utilizado na modelagem deste tipo de sistema¹²¹ contempla duas constantes de tempo, uma associada à capacitância da dce (C_{dl}) e outra à capacitância do filme orgânico que reveste a superfícies (C_f). Quanto à estrutura do filme, nas regiões onde o filme apresenta integridade estrutural suas características elétricas são representadas por C_f , enquanto que nas regiões onde a integridade foi comprometida, as características elétricas dos defeitos são representadas por uma resistência associada R_f .

Neste modelo, o processo de transferência de carga (corrosão) se dá nos defeitos do filme, logo, os elementos de circuito relacionados a este processo

encontram-se ligados em série com R_f e em paralelo com C_f . A representação deste modelo pode ser observada na Figura 2.8c para o caso de um processo de transferência de cargas simples, e na Figura 2.9c, para um processo em que o revestimento impõe um regime de controle por transporte de massa à reação, representado pelo elemento de Warburg¹²¹. Esses diagramas foram obtidos a partir de simulações dos modelos para valores dos elementos de circuito tipicamente observados para revestimentos orgânicos.

No primeiro caso, quando não há controle por transporte de massa, o diagrama de Nyquist (Fig. 2.8a), mostra dois semicírculos distintos, que permitem a separação clara dos elementos capacitivos relativos a ambas as capacitâncias do filme e da dce, cujos domínios de frequência podem ser facilmente separados no diagrama de Bode (Fig. 2.8b). Neste caso, as regiões defeituosas do filme, às quais corresponde a impedância referente ao termo R_f , o sistema apresenta comportamento puramente resistivo na região de baixas frequências do diagrama de Bode.

No segundo caso, em que o controle por transporte de massa ocorre devido provavelmente à estrutura dos defeitos (poros) do revestimento, nas regiões de altas frequências os diagramas de Nyquist (Fig. 2.9a) e Bode (Fig. 2.9b) apresentam as mesmas características gerais observadas para o caso discutido anteriormente. Todavia, nas regiões de baixas frequências existe o predomínio do comportamento pseudo-capacitivo da impedância de Warburg. Esse comportamento distinto em relação aos domínios de frequência torna a detecção da presença de processos controlados por transporte de massa relativamente simples nestes tipos de sistemas.

2.2.3. Ensaios de Corrosão Acelerada (Névoa Salina)

Os revestimentos, durante sua vida útil, são expostos aos mais variados meios agressivos. É impossível simular em um só ensaio todos os agentes componentes desses meios, o que se pode é realizar ensaios com cada agente agressivo isoladamente ou combinando alguns deles. Na seleção dos ensaios a serem executados deve-se considerar as condições ambientais do local onde a tinta será aplicada.

Figura 2.8 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) de Bode simulados para o circuito normalmente utilizado na modelagem de (c) corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos. $R_s = 1000 \Omega$, $R_{ct} = 0,2 \text{ M}\Omega$ e $C_{dl} = 10 \text{ nF}$, $C_f = 4 \text{ nF}$, $R_f = 50 \text{ k}\Omega$, Δf : 1 mHz a 10 kHz.

Os testes de névoa salina podem ser realizados, em laboratório, em uma câmara segundo as normas técnicas equivalentes NBR 8094, ASTM B117 e DIN 50021.

O aparelho é montado de acordo com as instruções contidas nas normas e o ensaio consiste em se nebulizar uma solução aquosa de 5% de NaCl no interior de uma câmara, onde os corpos de prova estão colocados. Como a névoa cai por gravidade, é importante que as amostras não fiquem umas sobre as outras e estejam com suas faces a um ângulo de 15 a 30° em relação à vertical¹²².

2.2.4. Teste de Aderência

Uma das propriedades mais importantes das tintas é sua aderência ao substrato. A maior parte das características de resistência à corrosão está ligada às

Figura 2.9 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) de Bode simulados para o circuito normalmente utilizado na modelagem (c) de corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos sob controle difusional. $R_s = 1000 \Omega$, $R_{ct} = 0,2 \text{ M}\Omega$ e $C_{dl} = 10 \text{ nF}$, $C_f = 4 \text{ nF}$, $R_f = 50 \text{ k}\Omega$ $\sigma = 10 \mu\Omega^{-1}$, Δf : 1 mHz a 10 kHz.

propriedades de aderência. Se a tinta não tem aderência satisfatória ao substrato, seu desempenho estará comprometido, chegando a se destacar prematuramente¹²².

O teste de aderência para as amostras recobertas com polianilina foi realizado conforme a norma técnica NBR-11003 (ABNT). O resultado do desprendimento do revestimento foi comparado com a Figura 2.10, presente na mesma norma técnica, onde 0 é considerada uma ótima aderência e 4, uma péssima aderência.

2.3. Análises microscópicas

A observação direta da estrutura morfológica de um objeto está limitada pelo poder resolvente do olho humano. A função do microscópio é produzir uma imagem ampliada do objeto, contendo a informação estrutural pretendida e que possa ser percebida pelo sistema olho-cérebro. Resolução, ampliação e contraste são as principais características a ser consideradas quando se pretende observar a morfologia de um objeto¹²³.

Figura 2.10 – Destacamento na área quadriculada para o corte em grade¹²².

2.3.1. Microscopia Óptica

Em muitos campos da química um conhecimento detalhado da natureza física da superfície de sólidos é de grande importância. O método clássico para se obter tal informação era por microscopia óptica, que ainda é uma técnica importante para a caracterização de superfícies⁹⁹. No microscópio óptico é explorada a interação que ocorre entre a luz e os objetos. A luz corresponde à faixa da radiação eletromagnética com comprimentos de onda de 400 a 750 nm.

A luz produzida por lâmpadas, incluindo as que são utilizadas em microscopia óptica, produz ondas com diversos planos de polarização, e é designada luz não-polarizada. O microscópio óptico pode funcionar em transmissão ou em reflexão. O primeiro modo é utilizado com amostras transparentes e o segundo, com amostras opacas¹²³.

A resolução da microscopia óptica é limitada por efeitos de difração à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz⁹⁹.

2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O desenvolvimento da microscopia eletrônica teve como principal desafio conseguir ultrapassar a barreira de resolução imposta pela luz visível. Diferentemente do microscópio óptico, que usa luz para formação de imagens, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. A principal vantagem dessa técnica é a resolução¹²³.

Informações sobre superfície com resolução consideravelmente melhor são obtidas por microscopia eletrônica de varredura⁹⁹, que possibilita a formação de

imagem pelo bombardeamento de elétrons na amostra, aumentada-a em até 300.000 vezes e com profundidade de até 10 nm.

A amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons finamente focalizado. Durante o processo de varredura o feixe de elétrons é deslocado sobre uma superfície em linha reta (direção x), retorna ao ponto inicial e é então deslocado na direção y com um incremento padrão, um sinal é recebido acima da superfície (direção z) e armazenado em um computador, no qual ele é finalmente convertido em imagem.

2.3.3. Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A associação de um espectômetro de energia dispersiva de raios X a um microscópio eletrônico de varredura possibilita a análise química da amostra, mediante a medida da energia e da distribuição da intensidade do sinal de raios X, gerado por um feixe de elétrons focado.

Durante a colisão inelástica dos elétrons, incidentes do feixe de elétrons, raios X podem ser formados por dois processos: *i)* desaceleração do feixe de elétrons no campo coulômbico no interior do átomo, levando a formação de um espectro contínuo de energias de raios X, do zero ao valor de energia do elétron incidente; *ii)* interação entre um feixe de elétrons com um elétron de camada interna podendo resultar na ejeção de um elétron que deixa o átomo em um estado excitado, com uma vacância na camada eletrônica, resultando em uma transição eletrônica que envolve uma mudança de energia que pode se manifestar na forma de raios X.

A energia de raios X emitidos está relacionada com a diferença de energia de níveis bem definidos do átomo e é referida como raios X característico.

A análise qualitativa do espectro de EDX é feita em termos da energia em que ocorrem as radiações características, enquanto que na análise quantitativa, considera-se a intensidade relativa dos picos. A utilização dos dados contidos num banco de dados leva a uma análise semi-quantitativa¹²⁴.

Capítulo III

Experimental

Neste capítulo serão apresentadas as condições experimentais utilizadas neste estudo, assim como os equipamentos e uma descrição detalhada dos sistemas e procedimentos experimentais.

3.1. Reagentes

Em todas as soluções utilizadas neste estudo, assim como nos processos de lavagem dos materiais e células eletroquímicas, foi utilizada água proveniente de um sistema de purificação MilliQ (Millipore).

Os reagentes utilizados na síntese química de PANi e em sua caracterização são descritos a seguir:

- Anilina, $C_6H_5NH_2$, (Mallinckrodt - 99,5%) destilada sob pressão reduzida na presença de óxido de zinco em pó;

- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Synth, 95 - 98%);

- Persulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$ (J. T. Baker – 98%);

- Hidróxido de amônio, NH_4OH (Synth – P.A.);

- N-metil-2-pirrolidona, (Mallinckrodt);

Os reagentes utilizados na preparação das SAMs foram os seguintes:

- Ácido acético glacial (Mallinckrodt – P. A.);

- Etanol anidro (J. T. Baker – P. A.);

- Octadecil-trimetóxi-silano (Fluka – 90%);

- Propil-trimetóxi-silano (Fluka – 97%);

Nos ensaios de corrosão foi utilizada solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹:

- Cloreto de sódio, NaCl (Synth – P. A.).

3.2. Células eletroquímicas e eletrodos

Para a síntese química de PANi, foi utilizada uma célula eletroquímica encamisada, de compartimento único com tampa de Teflon® com múltiplas

perfurações, representada na Figura 3.1. Como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de calomelanos saturado (ECS) e como contra eletrodo, uma chapa de platina com área geométrica e 1 cm^2 .

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de acrílico de compartimento único, como mostrada na Figura 3.1. Esta célula possui uma entrada superior para a inserção do contra eletrodo (placa de platina de $2,5\text{ cm}^2$) e do eletrodo de calomelanos saturado (ECS), utilizado como eletrodo de referência. A entrada lateral é destinada ao eletrodo de trabalho, sendo que o diâmetro da área exposta pode ser controlado com a utilização de uma placa com orifício de tamanho desejado (neste trabalho a área exposta foi de $1,13\text{ cm}^2$). Este sistema é montado com a utilização de uma prensa do tipo morsa, como mostrado na Figura 3.1.

3.3. Limpeza dos materiais

O eletrodo de platina foi limpo por exposição repetida a uma chama oxidante e imersão em água a temperatura ambiente. Tendo por finalidade a remoção de resíduos ácidos e orgânicos.

O eletrodo de referência foi limpo por sucessivas lavagens com água a temperatura ambiente.

A vidraria e peças de Teflon[®] foram lavadas com soluções ácidas de permanganato de potássio (KMnO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e água. Esse procedimento leva à remoção de resíduos ácidos e orgânicos presentes.

A célula de acrílico foi lavada com etanol e água, para a remoção de possíveis resíduos de corrosão de testes anteriores.

3.4. Síntese química de polianilina

A síntese química foi realizada conforme o procedimento descrito por MacDiarmid, com algumas modificações e acompanhada pela técnica de perfil de potencial, desenvolvida pelo mesmo autor¹²⁵.

Figura 3.1 - Células eletroquímicas utilizadas na síntese do polímero e nos experimentos eletroquímicos.

3.4.1. Técnica do perfil de potencial

A técnica do perfil de potencial possibilita a construção de curvas potenciométricas pelo monitoramento do potencial de circuito aberto durante o tempo de polimerização.

Por esse método é possível monitorar o estado de oxidação do polímero durante a polimerização química. A curva assume um perfil que passa por um máximo e decai rapidamente, estabilizando-se num patamar. No máximo da curva potenciométrica o polímero se encontra no estado de oxidação pernigranilina (totalmente oxidada). A pernigranilina é um agente oxidante suficientemente forte para polimerizar os monômeros de anilina residual e produzir o polímero no estado de oxidação esmeraldina, enquanto é reduzida para este estado de oxidação intermediário. Pode-se observar uma queda acentuada no potencial de circuito aberto do sistema, onde ocorre precipitação de todo polímero na região de inflexão

da curva. Nesta etapa segue-se a estabilização do potencial de circuito aberto, indicando o fim da reação.

3.4.2. Procedimento de síntese

Foram preparadas duas soluções:

- Solução A: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, previamente destilada, dissolvidos em 150 mL de solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$;
- Solução B: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio (agente oxidante);

A solução B foi colocada em um condensador com torneira, enquanto que a solução A foi colocada em uma célula de vidro Pirex[®] encamisada, conforme esquema (Fig. 3.2). Ambas as soluções foram mantidas a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ por um sistema de circulação ligado a um banho termostatizado.

A solução B foi lentamente adicionada à solução A, sob constante agitação, proporcionada por um agitador mecânico. As variações de temperatura e potencial de circuito aberto foram constantemente monitoradas.

Para o monitoramento da temperatura utilizou-se um termopar (modelo MT-520 da Minipa) e para o monitoramento do potencial de circuito aberto, utilizou-se um eletrodo de trabalho de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) ligados a um multímetro.

Após o final da síntese, o polímero obtido foi então filtrado a vácuo em um funil de Buchner e lavado com água até que o filtrado se tornasse incolor.

O precipitado foi então transferido para uma placa de Petri e seco em uma estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo por 24 horas.

Parte do polímero obtido na realização da síntese foi armazenada na sua forma dopada para posterior caracterização, e o restante foi desdopado: dissolvido em solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e mantido sob agitação magnética durante 24 horas.

O polímero foi novamente filtrado, lavado com água e seco em uma estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo por 24 horas.

Figura 3.2 – Esquema do arranjo experimental utilizado para a realização das sínteses química de PANi.

3.5. Caracterização do polímero

Os materiais poliméricos, dopado e desdopado, obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

3.5.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Para realização dos estudos espectroscópicos nas regiões do UV-vis-NIR, a amostra do polímero desdopado foi dissolvida em NMP. A dopagem do polímero foi realizada com o agente dopante ($\text{HCl } 5 \text{ mol L}^{-1}$) adicionando uma gota à solução de polímero minutos antes da análise espectral. Assim, foi possível observar as diferenças entre os espectros do polímero nos estados dopado e desdopado.

Os espectros de UV-vis-NIR do polímero nas formas dopada e desdopada foram obtido em um espectrofotômetro VARIAN-CARY modelo 2315, utilizou-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e como referência (branco) a solução de NMP sem o polímero.

3.5.2. Espectroscopia de infravermelho

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas para o polímero nas formas dopada e desdopada. Os polímeros foram triturados na presença de KBr, para confecção de pastilhas e os espectros foram obtidos em um equipamento da Bomem, modelo MB-102 com FTIR, com o auxílio do programa Spectra Calc., no intervalo de comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos polímeros foi analisada utilizando um microscópio ZEISS LEICA modelo DSM 960, operando com um feixe de elétrons de 15-20 kV e ampliações de 500 a 5000 vezes.

As amostras foram preparadas pela deposição das partículas sólidas dos polímeros sobre uma fita condutora de carbono previamente aderida a um suporte metálico (stab). Uma fina camada de ouro (20 nm) foi depositada por “sputtering” sobre as amostras, de forma a tornar as partículas poliméricas mais condutoras para análise.

3.6. Preparação das superfícies das ligas de alumínio

Inicialmente as amostras de alumínio foram manualmente polidas utilizando-se lixas d'água de diferentes granulometrias (100 a 1200) e constantemente lavadas com água até se obter uma superfície com distribuição homogênea de riscos.

Posteriormente, as amostras foram lavadas e imersas em solução de ácido acético glacial pH 3 em banho de ultra-som durante uma hora e secas ao ar, obtendo-se assim, uma superfície relativamente rugosa e coberta pela camada de óxido natural, equivalente à encontrada em aplicações comerciais das ligas de alumínio. Estas condições são necessárias para se estudar as características dos revestimentos orgânicos sob condições de aplicação para a proteção de peças comerciais. Além disso, existem evidências experimentais que comprovam a

reprodutibilidade de superfícies preparadas por este método^{24, 31}. As amostras submetidas apenas a esse procedimento serão denominadas “pré-tratadas”.

3.6.1. Preparação das SAMs

As soluções de SAMs foram preparadas adicionando-se 0,75% em volume do organosilano (PTMS ou ODTMS) a uma mistura 1:9 água:etanol, o pH da solução foi ajustado em torno de 4 com gotas de ácido acético glacial e a solução foi agitada durante 10 minutos para se garantir a hidrólise do organosilano. As amostras foram então imersas nessa solução por 10 minutos e, posteriormente, secas com nitrogênio. Este procedimento foi utilizado com sucesso por Thomsen et al.³¹ no estudo de camadas auto organizáveis de PTMS e ODTMS sobre alumínio.

3.6.2. Preparação dos filmes de PANi

Preparou-se uma solução saturada de PANi dissolvendo-se 7% em massa de PANi desdopada (sintetizada quimicamente) em N-metil-pirrolidona (NMP), com auxílio de um banho de ultra-som. As amostras pré-tratadas foram então pintadas, de forma a recobrir todo o eletrodo de maneira uniforme e homogênea, com a tinta obtida e secas a 50°C sob vácuo por 12 horas.

3.6.3. Preparação das bi-camadas SAM/PAni

As bi-camadas foram obtidas imergindo-se as amostras pré-tratadas na solução de SAM e pintando-as, posteriormente, com a solução saturada de PANi.

3.7. Ensaios de corrosão

Em todos os ensaios de corrosão utilizou-se solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹ aerada a 25 ± 2 °C. Como eletrodo de referência, utilizou-se um eletrodo de calomelanos saturado (ECS).

3.7.1. Potencial de circuito aberto (PCA)

As medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão foram realizadas para os eletrodos das diferentes ligas, com os diferentes tratamentos superficiais. Os valores de potencial de circuito aberto foram obtidos utilizando-se um potenciostato/ galvanostato EG&G/ PAR modelo 273A acoplado a um microcomputador.

3.7.2. Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas utilizando-se um potenciostato/ galvanostato EG&G PAR modelo 273A num intervalo de 1 V ao redor do potencial de circuito aberto com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

3.7.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os experimentos foram realizados em um potenciostato AUTOLAB Eco Chemie modelo PGSTAT 30, equipado com módulo de análise de resposta de frequência, e controlado por um e controlado por um microcomputador, com auxílio do software FRA – *Frequency Response Analyser*. As medidas de impedância em função do tempo de imersão foram realizadas no potencial de circuito aberto do sistema (cuja variação foi monitorada em função do tempo de imersão) no intervalo de frequência de 10 mHz a 100 kHz com 10 pontos por década, sendo que a amplitude do sinal de perturbação foi de 10 mV rms. Durante as primeiras 12 horas de imersão, foram realizadas medidas a cada hora, após este período, as medidas foram realizadas de 12 em 12 horas.

Essas medidas permitem a verificação da estabilidade dos revestimentos, assim como variação de seu caráter protetor, em função do tempo de imersão em um meio altamente corrosivo que favorece a ocorrência de processos de corrosão localizada, na forma de corrosão por pites.

3.7.4. Ensaios de Corrosão Acelerada (Névoa Salina)

O teste de névoa salina das amostras foi realizado conforme a norma técnica ASTM B117 equivalente a NBR-8094 (ABNT).

Amostras das diferentes ligas recobertas com os diferentes tratamentos de superfície (chapas de 2 x 2,5 x 0,5 cm) foram submetidas ao teste. As bordas e as faces não exposta das amostras foram recobertas com resina alquídica. As amostras preparadas foram colocadas na câmara de névoa salina (BASS, Model BASS USC - 01/02/03 - 280 L) num ângulo de 30° com a vertical, não entrando em contato entre si, nem com outro material metálico, e continuamente submetida a névoa de uma solução de NaCl 5% (pH 7). A Figura 3.3 mostra a disposição das amostras no interior da câmara de névoa salina.

Durante os testes a câmara foi mantida a uma temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e, em determinados intervalos de tempo amostras foram removidas e visualmente avaliadas (ocorrência de corrosão do substrato, empolamento e o grau de corrosão).

A avaliação do grau de corrosão da superfície foi feita com uma escala gradual crescente de área corroída ou alteração de aspecto da cobertura. Esta escala tem como partida a denotação de C_0 indicando quando a superfície da amostra não possui pontos de corrosão ou defeitos; (C_1) revelando o surgimento de pontos de corrosão ou bolhas no revestimento; (C_2) quando na superfície existem diversos pontos de corrosão ou o aumento do número de bolhas; (C_3) quando estes pontos de corrosão e/ou os defeitos aumentam; (C_4) quando há regiões recobertas por produtos de corrosão sobre a superfície da amostra ou regiões em que não há mais a presença de PANi; (C_5) quando a superfície da amostra está quase totalmente recoberta por produto de corrosão ou ocorreu o descolamento do filme polimérico.

3.7.5. Teste de aderência

Neste ensaio, as amostras das diferentes ligas onde a PANi foi aplicada diretamente sobre o óxido formado durante o pré-tratamento ou sobre os revestimentos de PTMS e ODTMS foram submetidas ao teste de aderência, segundo a norma técnica NBR 11003.

Figura 3.3 – Disposição das amostras no interior da câmara de névoa salina.

Uma área plana e livre de imperfeições, limpa e seca foi cortada com o auxílio de um dispositivo de cortes cruzados em ângulo reto, obtendo-se uma grade de 25 quadrados. Com o auxílio de uma lupa com aumento de sete vezes, verificou-se se o substrato foi alcançado. Os resíduos provenientes dos cortes foram removidos com um pincel de cerdas macias. A fita adesiva (fita filamentosa Scotch 880 da 3M, com adesividade de $32 \pm 4 \text{ g mm}^{-1}$) foi aplicada sobre a área quadriculada e removida, puxando-se firmemente, num ângulo próximo a 45° . A área ensaiada foi examinada quanto ao destacamento, e a aderência foi classificada de acordo com a norma técnica.

3.8. Análises microscópicas

3.8.1. Microscopia óptica

Para se verificar o grau de ataque à superfície por corrosão, as diferentes ligas de alumínio foram analisadas por microscopia óptica antes e após a realização dos ensaios de corrosão.

As imagens ópticas foram obtidas utilizando-se um microscópio óptico Leica modelo DM ILM acoplado a um sistema de aquisição de imagens QWinV3.

3.8.2. Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a superfície dos eletrodos antes e após a realização dos ensaios de corrosão, após a remoção dos revestimentos, a fim de se verificar o grau de ataque à superfície, assim como para verificar as características morfológicas da polianilina sintetizada quimicamente que, segundo a literatura^{126, 127}, possui uma estrutura constituída de pequenos glóbulos, promovida pelo íon sulfato presente em solução.

As imagens foram obtidas utilizando-se um microscópio Zeiss – Leica modelo DSM 960, operando com feixe de elétrons de 15 a 20 kV, com diferentes ampliações (500x, 1000x e 5000x).

3.8.3. Análise de energia dispersiva de raios X

Ao MEV foi associada uma análise semi-quantitativa por EDX, visando observar a composição das ligas. Ao microscópio foi acoplado um espectrômetro de dispersão de raios X, Oxford 7060 de 133 eV de resolução.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

Neste capítulo, primeiramente serão apresentados os resultados obtidos durante a síntese da polianilina, seguidos de sua caracterização. Os resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos serão apresentados e discutidos separadamente para cada liga utilizada.

Em cada seção serão apresentados os resultados de EDX e as medidas de PCA das ligas antes dos testes de corrosão. Em seguida, as curvas de polarização para as ligas submetidas aos diferentes tratamentos de superfície e as imagens obtidas por microscopia óptica antes e após a realização das curvas de polarização. Finalmente, serão apresentados os resultados obtidos por EIE em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ e as imagens obtidas por MEV.

4.1. Síntese química de polianilina

A síntese química de PAni foi realizada a partir de solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ contendo 0,1 mol L⁻¹ de anilina. Como agente oxidante utilizou-se persulfato de amônio, devido a vantagens desse oxidante frente a outros (KMnO₄, K₂Cr₂O₄), como um menor tempo de síntese, maior rendimento e obtenção de polímero com maior condutividade¹²⁸. A temperatura foi controlada em 0 ± 0,5 °C.

Na Figura 4.1 é apresentado o perfil de potencial de circuito aberto (PCA) obtido para a polimerização da anilina. A partir do qual se pode monitorar o estado de oxidação do polímero durante a síntese, o qual é acompanhado da mudança de coloração da solução polimérica de amarelo para verde escuro. Esta curva assume um perfil que passa por um máximo onde se estabiliza e, posteriormente, decai rapidamente, estabilizando-se num novo patamar. A curva pode ser dividida em três regiões: indução, propagação e finalização¹²⁵.

Figura 4.1 - Variação do potencial de circuito aberto (PCA) para a síntese química de PANi realizada em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 0°C .

A região de indução (a) refere-se ao tempo de adição do agente oxidante ao meio reacional, sendo observado um aumento drástico do potencial de circuito aberto.

A região de propagação (b) é o período no qual as espécies no meio reacional reagem entre si, conduzindo o polímero a um estado mais oxidado (pernigranilina). Durante a propagação ocorrem pequenas variações no potencial de circuito aberto, que passa por um máximo em aproximadamente $0,73\text{V}$, decaindo em seguida. Alguns autores¹²⁹ constataram que a pernigranilina é um agente oxidante suficientemente forte para polimerizar os monômeros de anilina residual e produzir o polímero no estado de oxidação esmeraldina, enquanto que ela também se reduz para este estado de oxidação intermediário. Como consequência disso, observa-se uma queda acentuada no potencial de circuito aberto do sistema onde ocorre a precipitação de todo polímero na região de inflexão da curva.

A região de finalização (c) inclui a redução do polímero (pernigranilina) à esmeraldina e formação do sal esmeraldina. O potencial de circuito aberto, nesta

região, decai rapidamente e se estabiliza num patamar de aproximadamente 0,43 V, indicando o fim da reação.

4.2. Caracterização

Para a caracterização do polímero obtido utilizou-se as técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível-próximo, e na região do infravermelho, além de microscopia eletrônica de varredura.

4.2.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Espectros de UV-vis-NIR de PAni sintetizada quimicamente nos estados desdopado e dopado são apresentados na Figura 4.2. O polímero desdopado foi dissolvido em NMP resultando em uma solução de coloração azul, característica da polianilina desdopada. Após o registro do espectro, adicionou-se uma gota de HCl 5 mol L⁻¹ e a coloração da solução passa de azul para verde, o que caracteriza PAni em sua forma dopada.

No espectro de absorção de PAni desdopada (base esmeraldina), na Figura 4.2, podem ser observadas duas bandas de absorção característica¹³⁰:

- Ao redor de 330 nm, que representam transições $\pi - \pi^*$ dos anéis benzênicos;
- Ao redor 630 nm, atribuída a transferência de cargas entre os anéis quinóides e benzenóides, chamada de banda excitônica.

Quando o polímero é dopado, verifica-se uma coloração verde decorrente da formação de sal de esmeraldina, e podem-se observar novas bandas:

- Ao redor de 440 nm, atribuída aos radicais cátions que se formam;
- Ao redor de 830 nm, associada aos transportadores de cargas na cadeia polimérica, ou seja, a transição de banda excitônica para as bandas bipolarônicas.

4.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) foram realizadas para o polímero nas formas desdopada e dopada. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.3.

Figura 4.2 - Espectros de UV-vis-NIR de PANi sintetizada quimicamente em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 0°C nas formas (—) dopada e (—) desdopada.

A análise feita, de acordo com a literatura, mostra uma região I dos espectros, onde podem ser observadas bandas ao redor de 1598 e 1487 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos vibracionais das ligações C-C correspondentes aos anéis quinóides e benzenóides, respectivamente.

Uma região II, ao redor de 1303 e 1223 cm^{-1} , cujas bandas correspondem às ligações N-H e aos componentes simétricos dos modos de estiramentos das ligações C-N (ou C-C).

Podem ser observadas, na região III, bandas ao redor de 1160 , atribuídas aos modos de vibração C-H no plano, que caracterizam a substituição na posição 1, 4 no anel aromático. Na Figura 4.3b, uma banda larga e intensa a 1100 cm^{-1} é observada na forma dopada da PANi, sendo atribuída ao modo de vibração das ligações C-H no plano, que pode indicar a medida de deslocalização dos elétrons ou da condutividade do polímero¹³⁰.

Na região IV, verificam-se bandas ao redor de 830 cm^{-1} , relacionadas aos modos de vibração C-H fora do plano. Essas bandas caracterizam a substituição na posição 1,2 no anel aromático.

Figura 4.3 - Espectros de infravermelho para a PANi sintetizada quimicamente em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 0°C nas formas (a) desdopada e (b) dopada.

Para ambos os espectros de infravermelho também são observadas bandas ao redor de 505 e 410 cm⁻¹, atribuídas à deformação das ligações C-H do anel aromático.

Quando a PANi está em sua forma dopada, normalmente pode ocorrer transferência dos modos vibracionais das bandas atribuídas aos anéis quinóides e benzenóides para menores comprimentos de onda. Isto tende a ocorrer devido ao processo de dopagem, que promove uma interação eletrostática entre a cadeia polimérica e o ânion dopante, causando uma modificação na estrutura. A estrutura quinona diimina é transformada no radical cátion semiquinona e, assim, as ligações da cadeia polimérica se enfraquecem após a dopagem¹³¹.

Nos espectros de PANi dopado com H₂SO₄ (Figura 4.3b) é observada uma banda em 617 cm⁻¹, que pode indicar a incorporação do grupo sulfato na cadeia

polimérica¹³¹. Esse grupo também apresenta bandas vibracionais características próximas a 1100 e 620 cm^{-1} , as quais também podem ser observadas no espectro.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.4 são apresentadas as micrografias com diferentes ampliações, obtidas por MEV para a PAni sintetizada em meio de H_2SO_4 a 0 °C. Observa-se que a PAni apresenta uma estrutura globular e compacta, o que está de acordo com a literatura^{126, 127}.

4.3. Liga AA1050

A microestrutura da liga AA1050 foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após o processo de polimento com lixas d'água de diferentes granulometrias, seguido do pré-tratamento em solução de ácido acético. Na Figura 4.5, que traz a micrografia da superfície da liga, com ampliação de 500 vezes, pode-se observar a presença de ranhuras provenientes do processo de polimento.

A composição química da liga, obtida por EDX é apresentada na Tabela 4.1. Nesta liga há baixas quantidades de elementos de liga³⁴, porém verifica-se a presença de oxigênio, proveniente da oxidação do alumínio.

A variação do potencial de circuito aberto da liga AA1050, com os diferentes revestimentos, em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L^{-1} , foi acompanhada durante 3 horas e é apresentada na Figura 4.6. O objetivo desse ensaio foi avaliar a estabilidade do potencial antes do início dos ensaios eletroquímicos.

Quando o eletrodo da liga de alumínio AA1050 sem recobrimento é mantido em solução de NaCl, o potencial de circuito aberto, que inicialmente é de -1,08 V aumenta até um valor constante de aproximadamente -0,87 V, após 3 horas de imersão. Por se tratar de um ambiente agressivo, processos de corrosão generalizada ocorrem na superfície, levando à formação de uma camada de óxido passivante. O potencial de circuito aberto tende a ser próximo ao potencial de equilíbrio, ou potencial de corrosão (E_{corr}).

Figura 4.4 – Imagens obtidas por MEV da PANi sintetizada quimicamente em H_2SO_4 a 0°C . Ampliações: a) 500x, b) 1000x e c) 5000x.

Figura 4.5 – Imagem obtida por MEV, com ampliação de 500x, da superfície da liga AA1050 após o pré-tratamento em ácido acético.

Tabela 4.1 – Composição química da liga de alumínio AA1050 (% atômica) utilizada neste estudo

Elemento	Al	O
%	89,95	10,05

Figura 4.6– Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ para liga AA1050 (—) Sem tratamento e com os diferentes tratamentos superficiais: (—) Pré-tratada, (—) PTMS, (—) ODTMS, (—) PAni, (—) PTMS+PAni e (—) ODTMS+PAni.

As amostras recobertas com os diferentes revestimentos (PTMS, ODTMS, PANi e as bi-camadas SAM+PANi), apresentam valores de potencial de circuito aberto maiores que o potencial de equilíbrio da liga sem revestimento. Esta variação de potencial para valores mais positivos evidencia a proteção contra a corrosão que estes revestimentos agregam.

Diferente do que se observa para a liga sem revestimento, nas ligas revestidas com as bi-camadas, o PCA inicialmente se encontra em torno de 0 V em relação ao ECS, evidenciando o efeito barreira e a capacidade da PANi em absorver cargas provenientes do eletrólito¹⁸, porém com o passar do tempo de imersão, as espécies presentes no meio corrosivo permeiam a camada do polímero chegando a superfície metálica e o PCA decai até cerca -0,70 V, devido ao início da corrosão em defeitos do revestimento¹³².

Pré-tratamento e SAMs

Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 4.7 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica, obtidas em triplicata, para as superfícies da liga AA1050 com e sem tratamento em ácido acético, em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ e na Figura 4.8, as curvas obtidas para as superfícies após o tratamento com as diferentes SAMs. Os principais parâmetros eletroquímicos extraídos dessas curvas são apresentados na Tabela 4.2.

A Figura 4.7a mostra as curvas obtidas para a superfície sem revestimento. Observa-se a ocorrência do potencial de corrosão em -0,962 V e o potencial de pite, em aproximadamente -0,720 V. O potencial de pite é o potencial, em uma solução particular, acima do qual o metal está sujeito à corrosão por pites. Abaixo do potencial de pite a corrosão é lenta e uniforme. Em E_{pite} ocorre a ruptura do filme em pontos fragilizados e pode-se observar um aumento abrupto da corrente de corrosão³⁴.

Após o pré-tratamento em ácido acético, o perfil potenciodinâmico da liga é consideravelmente alterado. O potencial de corrosão é deslocado cerca de 130 mV para valores mais positivos, o que se deve à formação, durante o pré-tratamento, de

Figura 4.7 – Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA1050 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25 °C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. a) Sem tratamento b) Pré-tratada.

Figura 4.8 – Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA1050 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25 °C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. a) PTMS b) ODTMS.

Tabela 4.2 - Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica das Figuras 4.7 e 4.8

Amostra	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V}$
Sem tratamento	-0,962	$6,56 \times 10^{-6}$	-0,720
Pré-tratada	-0,834	$1,10 \times 10^{-6}$	-0,711
PTMS	-0,767	$7,96 \times 10^{-7}$	-0,720
ODTMS	-0,722	$7,75 \times 10^{-7}$	-0,691

uma camada de óxido passivante mais espessa, em comparação com a que se forma na amostra sem tratamento, durante a realização da curva de polarização.

O início da ocorrência dos pites se dá aproximadamente na mesma região de potenciais que para a amostra sem pré-tratamento, pois esse potencial é caracterizado pela ruptura do óxido, que é semelhante para ambas as superfícies.

Como se pode observar na Figura 4.8 tanto o revestimento de PTMS como o de ODTMS levam a deslocamentos do potencial de corrosão para valores mais positivos em comparação com a liga pré-tratada.

Na Tabela 4.2 se verifica que o potencial de corrosão da liga revestida com PTMS é deslocado aproximadamente 67 mV, e o da liga revestida com ODTMS resulta em um considerável deslocamento de cerca de 110 mV para valores mais positivos. A estes deslocamentos pode ser associado um mecanismo de proteção anódica¹², que pode ser confirmado pela comparação dos valores de densidade de corrente de corrosão, que diminuem cerca de 30% quando comparados com a liga pré-tratada.

O potencial de pite para a amostra da liga revestida com PTMS é mantido praticamente no mesmo valor que para a amostra pré-tratada, enquanto que para a amostra revestida com ODTMS, é levemente deslocado para valores mais positivos.

Ambas as SAMs atuam como uma barreira, evitando que as espécies agressivas presentes em solução atinjam a superfície da liga, porém, assim como relatado na literatura^{20, 53}, para SAMs que contém o mesmo grupo terminal, a resistência a corrosão aumenta com o aumento da sua espessura, devido à formação de camadas com menor número de defeitos.

Na Figura 4.9 podem ser observadas as micrografias ópticas, com ampliações de 5 e 20 vezes, da superfície da liga AA1050 pré-tratada com ácido acético, antes

Figura 4.9 - Imagens ópticas obtidas para a superfície da liga AA1050 pré-tratada, antes da realização das curvas de polarização, com ampliações de a) 5x e b) 20x.

da realização das curvas de polarização, onde se verifica uma distribuição homogênea de ranhuras, decorrente do processo de polimento. Na Figura 4.10 são apresentadas as micrografias, com ampliação de 5 vezes, da liga AA1050 com diferentes tratamentos superficiais, após a realização das curvas de polarização, através das quais se pode verificar a ação protetora das camadas auto-organizadas.

Enquanto que a superfície submetida apenas ao polimento apresenta uma distribuição uniforme de pites por toda a superfície, a amostra pré-tratada apresenta um menor número de pontos de corrosão, que são ainda mais diminuídos nas amostras recobertas com as SAMs, ocorrendo em áreas onde o filme apresenta falhas^{20, 53}. Comparando-se as amostras revestidas com as diferentes SAMs, verifica-se um menor número de pontos de corrosão na liga revestida com ODTMS, o que está de acordo com a literatura^{20, 53}.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 4.11 podem ser observados os diagramas de Nyquist e de Bode, para amostras da liga AA1050 submetida apenas ao pré-tratamento e recobertas com as diferentes SAMs, no tempo de imersão de 1 hora, em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. Medidas de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no potencial de circuito aberto, com a finalidade de se analisar, com maior detalhe, as características elétricas das superfícies resultantes dos diferentes tratamentos.

Figura 4.10 - Imagens ópticas, com ampliação de 5x, obtidas para a liga AA1050 com os diferentes tratamentos superficiais, após a realização das curvas de polarização a) Sem tratamento, b) Pré-tratada, c) PTMS e d) ODTMS.

No diagrama de Nyquist (Fig. 4.11a) pode-se verificar o elevado caráter protetor agregado pela utilização do revestimento de ODTMS. A utilização desse revestimento leva a um aumento de mais de duas ordens de grandeza dos componentes real e imaginários da impedância, quando comparados com a amostra pré-tratada e a revestida com PTMS.

No diagrama de Bode (Fig. 4.11b) verifica-se um comportamento semelhante para as amostras pré-tratada e revestida com PTMS, tanto para o ângulo de fase quanto para a impedância total em função da frequência. Já a amostra revestida com ODTMS apresenta valores de impedância total maiores em todo o intervalo de frequência estudado, assim como um perfil capacitivo em altas frequências, o que

Figura 4.11 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs para 1 h de imersão em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

pode estar relacionado à espessura da SAM, já que é observado para o ODTMS (18 C) e não para o PTMS (3C)^{4, 12}.

Enquanto que, para a liga apenas pré-tratada e tratada com PTMS o diagrama de Nyquist apresenta a forma de um semicírculo comprimido, para a superfície recoberta com o ODTMS o diagrama composto é por dois semicírculos em diferentes domínios de frequência, com a ocorrência de uma componente de difusão.

Utilizando-se a abordagem de associar circuitos equivalentes aos resultados de impedância, a superfície pré-tratada e a superfície recoberta com PTMS podem ser associadas ao circuito de Randles, mostrado na Figura 2.6, que representa as características de uma transferência de carga convencional em uma superfície desbloqueada. Nesse caso, R_s representa a resistência natural da solução de trabalho, Q_{DL} é o elemento de fase constante associado à capacitância da dupla camada elétrica e R_{ct} é a resistência associada à reação de transferência de carga (o processo de corrosão). Não é possível observar no diagrama de Nyquist nenhum comportamento relacionado a processos controlados por difusão.

A superfície tratada com ODTMS pode ser associada ao circuito descrito na Figura 2.9, proposto por Walter¹¹⁹, e que é normalmente utilizado na modelagem de corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos sob controle difusional. Além dos parâmetros já citados, R_f e Q_f são associados à resistência e à capacitância da SAM e W , a impedância de Warburg, é associada à difusão de espécies. Elementos de fase constante são utilizados na representação das capacitâncias pelo fato da heterogeneidade da interface^{117, 118} e do filme gerar uma distribuição de tempos de relaxação.

Na Figura 4.12 são apresentados os diagramas de Nyquist, para os diferentes tratamentos superficiais da liga AA1050 após 1 hora de imersão, pode-se fazer a comparação dos ajustes utilizados com os resultados experimentais.

Após 8 horas de imersão na solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ foram obtidos os diagramas de Nyquist e de Bode apresentados na Figura 4.13, onde se pode observar que não ocorrem modificações significativas com relação aos diagramas obtidos para uma hora de imersão.

No diagrama de Bode (Fig. 4.13b) pode-se verificar que o comportamento da liga revestida com PTMS continua muito semelhante ao da liga pré-tratada, e a

Figura 4.12 – Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA1050 após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) Pré-tratada, b) PTMS e c) ODTMS (○) Resultado experimental (---) Curva ajustada.

Figura 4.13 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs para 8 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

amostra revestida com ODTMS continua apresentando valores de impedância total muito superiores aos das demais.

Na ampliação do diagrama de Nyquist, para a amostra pré-tratada (Fig. 4.13a), pode-se observar a ocorrência de um segundo processo capacitivo em baixas frequências, indicando que, após oito horas, há difusão de espécies da solução para a superfície da liga. Isto também é indicado pelo aumento das componentes real e imaginárias da impedância no diagrama de Nyquist.

Na Figura 4.14 são apresentados os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) após 60 horas de imersão. Comparando-se os diagramas para a liga pré-tratada, observa-se no diagrama de Nyquist um leve aumento das impedâncias reais e imaginárias com o aumento do tempo de imersão. Ocorre também um aumento da impedância total, no diagrama de Bode, em todo o intervalo de frequências estudado. Essa observação se deve, possivelmente, ao aumento da espessura da camada de óxido passivante formada sobre a liga.

O comportamento da liga revestida com PTMS observado no diagrama de Bode (Fig. 4.14b) continua sendo bastante semelhante ao observado para a liga pré-tratada. Pode-se também verificar um leve aumento dos valores de impedância total com o aumento do tempo de imersão, assim como um deslocamento da constante de tempo para valores mais baixos de frequência.

Após 60 horas de imersão, a liga revestida com ODTMS continua apresentando valores de impedância muito superiores aos obtidos para a amostra pré-tratada e a revestida com PTMS, o que demonstra uma maior estabilidade e maior caráter protetor desse revestimento.

Na Figura 4.15 são apresentadas as micrografias, com ampliação de 1000 vezes, das superfícies da liga AA1050 antes e após 60 horas de imersão na solução de cloreto de sódio. A Figura 4.16 traz as imagens, sem ampliação, da liga AA1050 após os ensaios de corrosão

Antes da imersão, verifica-se a presença de ranhuras nas superfícies da liga, tanto para a amostra pré-tratada, quanto para as amostras revestidas com SAMs. Cabe ressaltar que, devido à pequena espessura das camadas de SAM, essa técnica não é sensível ao revestimento.

Após 60 horas de imersão pode-se verificar que todas as superfícies foram comprometidas pelo processo de corrosão, porém, na Figura 4.16 observa-se

Figura 4.14 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs para 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.15 – Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras da liga AA1050 antes e após 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. a) Pré-tratada, b) PTMS e c) ODTMS.

Figura 4.16 – Imagens da superfície da liga AA1050 após 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ (a) pré-tratada, (b) PTMS e (c) ODTMS.

claramente a diminuição, em comparação com a superfície pré-tratada, do número de pontos de corrosão quando se utiliza os revestimentos de PTMS e ODTMS.

Com os resultados apresentados até agora, pode-se concluir que o revestimento de ODTMS foi o que apresentou melhores características de proteção contra a corrosão para a liga AA1050.

PAni e bi-camadas SAM+PAni

Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A etapa seguinte foi a realização dos experimentos eletroquímicos para a liga AA1050 modificada com as bi-camadas SAM/PAni. Para efeito de comparação, os mesmos experimentos foram realizados para a liga revestida somente com PAni.

As curvas de polarização potenciodinâmica para as superfícies da liga AA1050 tratadas com a aplicação de polianilina, em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, são apresentadas na Figura 4.17. Os principais parâmetros eletroquímicos extraídos das mesmas constam na Tabela 4.3.

Conforme os valores apresentados na Tabela 4.3, quando a PAni é aplicada diretamente sobre o óxido formado durante o pré-tratamento observa-se um deslocamento do E_{corr} cerca de 110 mV para valores mais positivos em comparação com a liga pré-tratada. Nesse caso, a PAni, além de atuar como barreira, também é capaz deslocar a reação catódica da interface metal/ solução para a interface polímero/ solução⁷². O polímero condutor se reduz, absorvendo cargas provenientes

Figura 4.17 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA1050 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. (—) Pré-tratada, (—) PANi, (—) Bi-camada PTMS+PANi e (—) Bi-camada ODTMS+PANi.

Tabela 4.3 - Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 4.17

Amostra	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V}$
Pré-tratada	-0,834	$1,10 \times 10^{-6}$	-0,711
PAni	-0,695	$5,34 \times 10^{-7}$	-0,651
PTMS+PAni	-0,325	$6,55 \times 10^{-7}$	---
ODTMS+PAni	-0,225	$2,34 \times 10^{-7}$	---

do metal, fazendo com que sobre esse se forme uma camada de óxido passivante, e é posteriormente re-oxidado, reduzindo oxigênio presente em solução. A melhora na resistência à corrosão pode ser confirmada pela diminuição de mais de duas vezes da densidade de corrente de corrosão.

O potencial de pite também é deslocado cerca de 70 mV para valores mais positivos, confirmando a proteção anódica oferecida pelo revestimento polimérico.

Quando a aplicação da PANi se dá sobre as superfícies tratadas com as camadas auto-organizadas, observa-se um deslocamento do potencial de corrosão cerca de +500 mV, para o PTMS e +600 mV para o ODTMS quando comparados com a superfície somente pré-tratada.

Da mesma forma, comparando-se os valores das densidades de corrente de corrosão apresentados na Tabela 4.3, observa-se uma diminuição de cerca de 2 vezes com a aplicação prévia da bi-camada PTMS+PANi e de 5 vezes quando se utiliza a bi-camada ODTMS+PANi, em comparação com a superfície pré-tratada.

No intervalo de potenciais utilizados na obtenção das curvas de polarização para as superfícies da liga AA1050 recobertas com ambas as bi-camadas SAM+PANi não foi possível a obtenção do potencial de pite, que como dito anteriormente, caracteriza-se pela quebra do revestimento e um aumento drástico da densidade de corrente de corrosão. Durante a realização desses experimentos o potencial foi aumentado até aproximadamente 0,4 V, porém ao se aumentar drasticamente o potencial anódico pode ocorrer a ruptura do filme, gerando uma elevada sobrevoltagem, o que pode causar danos ao equipamento.

Na Figura 4.18a é apresentada a micrografia obtida, com ampliação de 5 vezes, para a superfície recoberta somente com PANi, após a realização da curva de polarização. Pode-se observar a ocorrência de deformações no filme polimérico, como a formação de bolhas.

A aplicação prévia das camadas auto-organizadas parece diminuir consideravelmente a formação de bolhas no filme polimérico durante a polarização, em comparação com a amostra somente revestida com PANi, o que pode ser verificado nas figuras 4.18b e 4.18c.

Após a retirada do filme polimérico pode-se verificar que a superfície tratada somente com PANi ainda apresenta alguns pontos de corrosão, porém em quantidade bastante inferior, quando comparada com a aplicação de somente as camadas auto-organizadas. Já nas amostras recobertas com as bi-camadas SAM+PANi os pontos de corrosão foram praticamente suprimidos, obtendo-se uma superfície comparável à superfície antes da realização das curvas de polarização (Figura 4.9).

Pode-se concluir assim, que as camadas auto-organizadas atuam na estabilização da camada polimérica, seja propiciando um aumento na adesão do

Figura 4.18 - Imagens obtidas por microscopia óptica, com ampliação de 5x, da liga AA1050 recoberta com PANi após as curvas de polarização, para os pré-tratamentos em a) ácido acético, b) PTMS e c) ODTMS.

filme ou atuando de forma direta na proteção contra a corrosão em eventuais defeitos no revestimento polimérico.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 4.19 são apresentados os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para as amostras da liga AA1050 revestidas com PANi, aplicada sobre amostras pré-tratadas e sobre amostras previamente modificadas com as SAMs, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. Medidas realizadas em tempos inferiores não apresentaram boa estabilidade.

No diagrama de Nyquist (Fig.4.19a) pode-se observar com bastante clareza a presença de três processos capacitivos com constantes de tempo bastante distintas: um na região de altas frequências, entre 10⁴ e 10⁵ Hz, que pode ser relacionado à capacitância do filme (C_f), outro em frequências intermediárias, que pode ser relacionado à capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}), e um terceiro, na região de baixas frequências, relacionado à difusão de espécies nos poros do filme¹¹⁹.

Pode-se observar, no diagrama de Nyquist (Fig. 4.19a), que a utilização da bi-camada ODTMS+PANi leva a um aumento considerável das componentes real e imaginárias de impedância, em comparação com a aplicação somente de PANi ou da bi-camada PTMS+PANi.

O mesmo é verificado no diagrama de Bode (Fig. 4.19b), onde se observa que, para a amostra revestida com ODTMS+PANi, a impedância total apresenta os maiores valores em todo o intervalo de frequência estudado, levando a conclusão de que esse revestimento é o que apresenta melhores características protetoras em relação à corrosão da liga AA1050.

Os resultados obtidos para as amostras revestidas com PANi e com as bi-camadas SAM+PANi podem ser relacionados ao circuito apresentado na Figura 2.9, proposto por Walter¹¹⁹, que representa as características eletroquímicas de superfícies revestidas por filmes orgânicos sob controle difusional.

Na Figura 4.20 são apresentados os diagramas de Nyquist experimentais após 24 hora de imersão e os ajustes utilizados, para a liga AA1050 revestida com PANi e com as bi-camadas.

Figura 4.19 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 modificada com PANi aplicada sobre as diferentes SAMs para 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.20 – Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA1050 após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) PANi, b) PTMS+PANi e c) ODTMS+PANi (o) Resultado experimental (--) Curva ajustada.

Na Figura 4.21 são apresentados os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para as mesmas amostras, após 60 horas de imersão na solução de cloreto de sódio a partir dos quais se pode avaliar a estabilidade dos revestimentos.

As características eletroquímicas observadas para a superfície revestida com a bi-camada PTMS+PAni, após 60 horas de imersão, são muito semelhantes às observadas para a amostra recoberta somente com PAni (que não sofre alterações com o aumento do tempo de imersão), o que indica o comprometimento de suas características protetoras devido à degradação do revestimento.

Já a amostra revestida com a bi-camada ODTMS+PAni continua apresentando melhores resultados com relação aos demais revestimentos, o que indica uma maior estabilidade.

Imagens das amostras após as 60 horas de imersão, depois da remoção dos revestimentos poliméricos, são apresentadas na Figura 4.22. Na amostra recoberta somente com PAni pode-se observar rachaduras no óxido presente em sua superfície, denotando o comprometimento ocasionado pelo processo de corrosão.

Nas amostras revestidas com as bi-camadas, pode-se observar uma maior integralidade da superfície, confirmando as melhores propriedades protetoras contra a corrosão conferidas pela combinação dos revestimentos.

Comparando-se os resultados dos experimentos eletroquímicos para todos os revestimentos estudados, conclui-se que a utilização de PAni leva a melhores resultados quando comparado com a aplicação somente das SAMs e, a utilização de bi-camadas SAM+PAni leva a uma melhora ainda maior, devido ao efeito sinérgico proporcionado pela combinação dos revestimentos.

4.4. Liga AA2024

Da mesma forma que realizado para a liga AA1050, a microestrutura da liga AA2024, após o processo de polimento com lixas d'água, seguido do pré-tratamento em solução de ácido acético, foi verificada por MEV. A Figura 4.23 traz a micrografia, com ampliação de 500 vezes, da superfície da liga, onde se observa a presença de ranhuras, provenientes do processo de polimento.

A composição química da liga, obtida por EDX é apresentada na Tabela 4.4, o cobre é o principal elemento de liga, na qual também se pode encontrar uma

Figura 4.21 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA1050 modificada com PANi aplicada sobre as diferentes SAMs para 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.22 – Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras da liga AA1050 após a remoção dos revestimentos, depois de 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. a) PANi, b) bi-camada PTMS+PANi e c) bi-camada ODTMS+PANi.

Figura 4.23 – Imagem obtida por MEV, com ampliação de 500x, da superfície da liga AA2024 após o pré-tratamento em ácido acético.

Tabela 4.4 – Composição química da liga de alumínio AA2024 (% atômica) utilizada neste estudo

Elemento	Al	Cu	Mg	O
%	94,34	2,45	1,02	2,20

quantidade significativa de magnésio³⁴. Nesta análise verificou-se a presença de aproximadamente 2,5% de cobre e cerca de 1% de magnésio, os valores encontrados estão de acordo com a literatura⁴¹. Pode-se observar, também, a presença de oxigênio, proveniente da oxidação da liga.

A variação do potencial de circuito aberto da liga AA2024, com os diferentes revestimentos, em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, foi acompanhada durante 3 horas e é apresentada na Figura 4.24.

Quando a amostra da liga sem tratamento é mantida em solução de NaCl, o potencial de circuito aberto, que inicialmente é de -0,72 V sofre um leve aumento, até um valor constante de aproximadamente -0,70 V, após 3 horas de imersão, devido a formação de uma camada de óxido passivante sobre a liga.

As amostras recobertas com os diferentes revestimentos apresentam valores de potencial de circuito aberto maiores que o potencial de equilíbrio da liga sem tratamento, indicando uma maior resistência à corrosão.

Para as ligas revestidas somente com PANi e com as bi-camadas, verifica-se que, inicialmente, o PCA se encontra em torno de -0,23 V em relação ao ECS, o que evidencia o efeito barreira e a capacidade da PANi em absorver cargas¹⁸. Ao se

Figura 4.24 – Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ para liga AA2024 (—) Sem tratamento e com os diferentes tratamentos superficiais: (—) Pré-tratada, (—) PTMS, (—) ODTMS, (—) PAni, (—) PTMS+PAni e (—) ODTMS+PAni.

aumentar o tempo de imersão o PCA decai até aproximadamente -0,44 V para a liga revestida com a bi-camada de ODTM+PAni, e -0,64 V nos casos da liga revestidas somente com PAni e da liga revestida com a bi-camada PTMS+PAni, o que ocorre devido à permeação das espécies agressivas presentes em solução¹³².

Pré-tratamento e SAMs

Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 4.25 podem ser observadas as curvas de polarização potenciodinâmica para as superfícies das ligas de alumínio AA2024, com e sem pré-tratamento em ácido acético e na Figura 4.26, as curvas para as superfícies tratadas com as diferentes camadas auto-organizadas, em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos dessas curvas são apresentados na Tabela 4.5.

A figura 4.25a apresenta as curvas de polarização, em triplicata, para a superfície tratada apenas pelo processo de polimento. Observa-se o potencial de

Figura 4.25 – Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA2024 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. a) Sem tratamento b) Pré-tratada.

Figura 4.26 – Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA2024 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. a) PTMS e b) ODTMS.

Tabela 4.5 - Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica das Figuras 4.25 e 4.26

Amostra	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V}$
Sem tratamento	-0,678	$1,79 \times 10^{-6}$	-0,608
Pré-tratada	-0,647	$1,69 \times 10^{-6}$	-0,584
PTMS	-0,646	$1,26 \times 10^{-6}$	-0,590
ODTMS	-0,636	$1,19 \times 10^{-6}$	-0,585

corrosão (E_{corr}) em -0,678 V, e o potencial de pite (E_{pite}), no qual se inicia o processo de corrosão por pite, em -0,608 V, um valor muito próximo ao E_{corr} , o que mostra que para esta liga o processo de corrosão por pites ocorre quase que simultaneamente com o processo de corrosão uniforme.

Ao se submeter a superfície da liga ao pré-tratamento em ácido acético, são obtidas as curvas de polarização apresentadas na Figura 4.25b. Como se pode observar nos valores contidos na Tabela 4.5 há um ligeiro deslocamento do E_{corr} para valores mais positivos, cerca de 30 mV, enquanto que o potencial de pite mantém-se aproximadamente na mesma região que para a amostra sem tratamento (esse potencial é caracterizado pela ruptura do óxido, que é similar em ambas as superfícies).

Quando se compara a amostra pré-tratada com a amostra sem tratamento, observa-se uma diminuição na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) de aproximadamente $0,35 \mu\text{A cm}^{-2}$ o que se deve, possivelmente, a formação de uma camada de óxido espessa durante o pré-tratamento.

A modificação das superfícies com camadas auto-organizadas (Fig. 4.26) leva a um deslocamento do E_{corr} para valores levemente mais positivos, quando comparados com a liga pré-tratada, o que pode ser associado à proteção anódica conferida por esses revestimentos. Hintze et.al.¹² verificaram o mesmo mecanismo, de proteção anódica, quando da aplicação de SAMs de decil-trietoxi-silano e octadecil-trietoxi-silano sobre a liga de alumínio AA2024.

O potencial de pite é mantido aproximadamente na mesma região que para a superfície pré-tratada, o que pode estar relacionado com a ocorrência de falhas no revestimento em regiões ricas em cobre¹².

A densidade de corrente de troca associada à corrosão das superfícies diminui aproximadamente 25% no caso do revestimento de PTMS e cerca de 30% no caso do ODTMS, o que pode ser relacionado à maior espessura da camada de ODTMS, que proporcionam a formação de uma camada com menor número de defeitos^{20, 53}.

A Figura 4.27 traz as micrografias ópticas, com ampliações de 5 e 20 vezes, da superfície da liga AA2024 antes da realização das curvas de polarização para a amostra pré-tratada. Pode-se observar que a superfície da liga apresenta uma distribuição homogênea de ranhuras, decorrente do processo de polimento.

As propriedades protetoras dos revestimentos podem ser observadas de forma qualitativa na Figura 4.28, que traz as imagens das superfícies da liga AA2024 submetidas aos diferentes tratamentos, após a realização das curvas de polarização, com ampliação de 5 vezes.

Na Figura 4.28a pode-se observar a superfície que não recebeu nenhum tratamento e verifica-se a ocorrência de muitos buracos (pites), que aparentam ser bastante profundos. As amostras tratadas em ácido acético (Fig. 4.28b) apresentam também muitas irregularidades, porém estas se mostram mais superficiais, o que se deve a proteção, ainda que pequena proporcionada pela camada de óxido formada durante o pré-tratamento.

Contrariamente, as superfícies revestidas com ambas as SAMs apresentam-se menos atacadas. Enquanto que na amostra recoberta com PTMS (Fig. 4.28c) observa-se uma distribuição de imperfeições comparável à amostra submetida apenas ao tratamento em ácido acético, a amostra recoberta com ODTMS (Fig. 4.28d) apresenta pontos de corrosão dispersos e um maior grau de integridade da superfície.

Os parâmetros eletroquímicos demonstram que ambas as SAMs levam a resultados comparáveis na proteção da liga AA2024, porém, nas micrografias se observa um menor número de pits para a amostra recoberta com ODTMS. As diferenças observadas nas imagens podem ser relacionadas aos diferentes graus de estabilidade que os revestimentos apresentam em sobrepotenciais anódicos elevados, já que no potencial de equilíbrio as características protetoras de ambos os revestimentos são equivalentes. Os pontos de ataque ocorrem, provavelmente, em descontinuidades da camada auto-organizada, levando a concluir que o

Figura 4.27 - Imagens ópticas obtidas para a superfície da liga AA2024 pré-tratada, antes da realização das curvas de polarização, com ampliações de a) 5x e b) 20x.

Figura 4.28 - Imagens ópticas, com ampliação de 5x, obtidas para a liga AA2024 com os diferentes tratamentos superficiais, após a realização das curvas de polarização. a) Sem tratamento, b) Pré-tratada, c) PTMS e d) ODTMS.

revestimento de ODTMS gera menos descontinuidades que o de PTMS, como já reportado na literatura^{20, 53}.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

No que diz respeito às medidas de impedância eletroquímica, a Figura 4.29 traz os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) referentes às superfícies da liga AA2024 pré-tratada e tratadas com as diferentes SAMs após uma hora de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

No diagrama de Nyquist (Fig. 4.29a), para a liga sem revestimento, observa-se apenas um processo capacitivo na região de frequências intermediárias, que pode ser relacionado à capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}).

Diferente do que se observa para a liga AA1050, nos casos da liga AA2024 com os revestimentos de SAMs é possível verificar a ocorrência de dois processos capacitivos: um na região de frequências intermediárias, cerca de 10 Hz, relacionado à C_{dl} , e outro na região de altas frequências, entre 10⁴ e 10⁵ Hz, que pode ser relacionado à capacitância do filme (C_f). Para a amostra revestida com ODTMS, pode-se observar ainda uma terceira constante de tempo, na região de baixas frequências, próximo a 10⁻¹ Hz, relacionado à difusão de espécies nos poros do filme¹¹⁹.

Para a amostra revestida com PTMS, no diagrama de Bode (Fig. 4.29b), o gráfico do ângulo de fase revela um comportamento puramente resistivo na região de altas frequências. Esse mesmo comportamento é observado para a amostra pré-tratada, o que leva a se concluir que o processo capacitivo em altas frequências pode estar relacionado à espessura da SAM, já que é observado para o revestimento de ODTMS (18 carbonos) e não para o de PTMS (3 carbonos)^{4, 12}.

Ainda no diagrama de Bode (Fig. 4.29b), verifica-se que, o revestimento da liga com PTMS leva a um aumento da impedância total para frequências maiores que 10² Hz, quando comparado com a amostra pré-tratada. Já para a amostra revestida com ODTMS, a impedância total do sistema é maior para todo o intervalo de frequência estudado, indicando um maior efeito protetor proporcionado por esse revestimento.

Figura 5.29 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs após 1 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Utilizando-se a mesma abordagem, de associar os resultados de impedância a circuitos equivalentes, a superfície pré-tratada, que apresenta apenas um semicírculo, pode ser associada ao circuito de Randles, mostrado na Figura 2.6, que representa as características de uma transferência de carga convencional para uma superfície desbloqueada.

Tanto a superfície tratada com PTMS como a tratada com ODTMS podem ser associadas ao circuito descrito na Figura 2.9, proposto por Walter¹¹⁹, e que é normalmente utilizado na modelagem de corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos sob controle difusional. Assim como para a liga AA1050, se utiliza elementos de fase constante na representação das capacitâncias^{117, 118}.

Na Figura 4.30, que traz os diagramas de Nyquist, para os diferentes tratamentos superficiais da liga AA2024, pode-se fazer a comparação dos ajustes utilizados com os resultados experimentais após 1 hora de imersão.

A Figura 4.31 apresenta os diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as mesmas amostras, após 8 horas de imersão na solução corrosiva. Nesta figura podem-se verificar alterações nas características eletroquímicas das amostras em função do tempo de imersão.

O aumento da impedância em função do tempo de imersão (Fig.4.31b) para a amostra sem revestimento deve-se, possivelmente, ao aumento da espessura da camada de óxido que se forma sobre a superfície da amostra, decorrente do processo de corrosão generalizada.

Pode-se verificar no diagrama de Bode (Fig. 4.31b) que os perfis da amostra revestida com PTMS se aproximam dos da amostra pré-tratada, tanto no comportamento do ângulo de fase quanto da impedância total em função da frequência, o que pode indicar o comprometimento das características protetoras desse revestimento com o aumento do tempo de imersão.

O diagrama de Nyquist (Fig. 4.31a) para a amostra revestida com ODTMS apresenta um perfil semelhante ao obtido para uma hora de imersão, porém a separação dos dois semicírculos não é mais tão visível.

No diagrama de Bode (Fig.4.31b) pode-se verificar a diminuição do processo capacitivo observado em altas frequências, o que pode indicar a degradação do revestimento com o aumento do tempo de imersão. A impedância total do sistema diminui em relação ao observado para uma hora de imersão, porém o caráter

Figura 4.30 – Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA2024 aps 1 hora de imerso em soluo de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) Pr-tratada, b) PTMS e c) ODTMS () Resultado experimental (---) Curva ajustada.

Figura 4.31 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs após 8 h de imersão em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

protetor do revestimento de ODTMS sobre a liga AA2024 ainda é melhor que os observados para os demais.

A Figura 4.32 traz os diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para as mesmas amostras após 60 horas de imersão. As características eletroquímicas observadas para a superfície pré-tratada e revestida com PTMS são muito semelhantes, o que leva a concluir que as características protetoras do revestimento de PTMS foram completamente comprometidas.

Para a amostra revestida com ODTMS, verifica-se no diagrama de Bode (Fig. 4.32b) que a constante de tempo em altas frequências diminui ainda mais. Pode-se observar também o aparecimento de uma constante de tempo nas regiões de frequências intermediárias (10^2 Hz), que já era observada para na amostra pré-tratada e revestida com PTMS.

Já a impedância total, mesmo sofrendo uma leve diminuição com o aumento do tempo de imersão, continua sendo maior que as observadas para os demais recobrimentos, o que indica uma maior estabilidade do revestimento de ODTMS.

Sendo o revestimento de ODTMS o que apresentou melhores características em relação à estabilidade e à proteção contra a corrosão da liga AA2024, na Figura 4.33, é apresentada, com maior detalhe, a dependência do ângulo de fase com a frequência para um número maior de tempos de imersão para a liga revestida com ODTMS.

Durante as duas primeiras horas de imersão (Fig. 4.33) podem-se distinguir três constantes de tempo. A partir da quarta hora de imersão, o processo capacitivo, antes observado na região de baixas frequências (10^{-1} Hz), não é mais distinguido. Observa-se também uma diminuição do processo capacitivo associado a altas frequências (pico I) e o deslocamento da segunda constante de tempo (pico II) para frequências mais baixas. A partir de 48 horas de imersão (Fig. 4.33b), começa-se observar o aparecimento de uma terceira constante de tempo (pico III), em regiões intermediárias de frequência. Pode-se relacionar a diminuição do pico I à degradação da cadeia alifática da SAM, o que afeta o comportamento da capacitância da dupla camada elétrica (pico III)¹³³.

As observações feitas anteriormente, sobre a variação do caráter protetor dos revestimentos em função do tempo de imersão podem ser visualmente confirmadas na Figura 4.34, que traz as imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000

Figura 4.32 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs para 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.33 - Diagramas de Bode em função do tempo de imersão para a liga AA2024 modificada com ODTMS. (■) 1 h, (□) 2 h, (●) 4 h, (○) 20 h, (▲) 48 h, (△) 60 h.

Figura 4.34 – Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras da liga AA2024 antes e após 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. a) Pré-tratada, b) PTMS e c) ODTMS.

vezes, das amostras da liga AA2024 com os diferentes tratamentos superficiais, antes e após 60 horas de imersão em solução de cloreto de sódio. Cabe ressaltar que, devido à pequena espessura das SAMs utilizadas, essa técnica não é sensível ao revestimento.

Antes da imersão todas as amostras apresentam o mesmo aspecto, ranhuras devido ao processo de polimento. Após 60 horas de imersão, observa-se que a superfície das amostra sem revestimento (Fig.4.34a) e revestida com PTMS (Fig.4.34b) são comprometidas pelo processo de corrosão, exibindo rachaduras na camada do óxido e depósitos de produtos de corrosão, já a amostra recoberta com ODTMS (Fig.4.34c) exibe uma maior integralidade da superfície.

Com os resultados apresentados até o presente momento, pode-se concluir que o revestimento de ODTMS, assim como para a liga AA1050, foi o que apresentou melhores resultados na proteção contra corrosão para a liga AA2024.

PAni e bi-camadas SAM+PAni

Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Nesta próxima etapa serão apresentados os resultados dos experimentos eletroquímicos realizados para a liga AA2024 modificada com as bi-camadas SAM/PAni. Para efeito de comparação, os mesmos experimentos foram realizados para a liga revestida somente com PAni.

Na Figura 4.35 são apresentadas os perfis potenciodinâmicos das superfícies da liga de alumínio AA2024 modificada somente com camadas de PAni e também para a superfície tratada com as bi-camadas de PTMS+PAni e ODTMS+PAni, em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos dessas curvas estão contidos na Tabela 4.6.

Conforme os resultados da Tabela 4.6, no caso da aplicação direta da PAni sobre a camada de óxido, formada pelo pré-tratamento em ácido acético, o potencial de corrosão é deslocado cerca de 60 mV para valores mais positivos em relação à liga sem qualquer tratamento. O E_{pite} também é levemente deslocado para valores mais positivos (36 mV). A proteção anódica oferecida pelo revestimento de PAni

Figura 4.35 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA2024 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. (—) Pré-tratada, (—) PAni, (—) Bi-camada PTMS+PAni e (—) Bi-camada ODTMS+PAni.

Tabela 4.6 - Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 4.35

Amostra	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V}$
Pré-tratada	-0,647	$1,69 \times 10^{-6}$	-0,584
PAni	-0,590	$1,23 \times 10^{-6}$	-0,548
PTMS+PAni	-0,447	$5,93 \times 10^{-7}$	-0,390
ODTMS+PAni	-0,476	$1,12 \times 10^{-7}$	-0,426

pode também ser observada pelo valor da densidade de corrente de corrosão, que diminui cerca de 28% em relação a superfície da liga pré-tratada.

Já, quando a aplicação de PAni se dá sobre as superfícies tratadas com as camadas auto-organizadas, observa-se um maior deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais positivos em relação à liga pré-tratada: 200 mV para o PTMS e 171 mV para o ODTMS.

O potencial de pite também é bastante deslocado para valores mais positivos no caso da utilização de bi-camadas: 194 mV para o PTMS e 158 mV para o ODTMS, demonstrando o forte caráter de proteção anódica proporcionado por esses revestimentos. A aplicação de camadas auto-organizadas de silanos previamente à aplicação de PANi leva à uma diminuição de cerca de 2 vezes no i_{corr} para o caso do PTMS e de 11 vezes para o ODTMS quando comparadas com a aplicação direta da PANi.

A Figura 4.36 traz as micrografias da liga AA2024 após a realização das curvas de polarização, antes e após a remoção dos filmes poliméricos.

Pode-se observar que o revestimento de PANi, quando aplicado diretamente sobre a camada de óxido, não apresenta boa aderência, levando a geração de bolhas no filme polimérico e permitindo que a solução chegue a superfície da liga. Esse recobrimento apresenta o menor intervalo livre de corrosão entre os revestimentos testados ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}} = 42 \text{ mV}$).

A prévia aplicação de camadas auto-organizadas aumenta consideravelmente a aderência da camada de PANi, diminuindo o número e o tamanho das bolhas formadas no revestimento polimérico durante a realização das curvas de polarização, como pode ser observado na Figura 4.36.

Na Figura 4.36 também é possível verificar o aspecto das superfícies da liga AA2024 após a remoção do filme polimérico. Mesmo para a amostra em que a PANi foi diretamente aplicada sobre o óxido, pode-se observar uma diminuição no número de pontos de corrosão, que são praticamente suprimidos nas amostras recobertas por ambas as bi-camadas.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 4.37 apresenta os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para amostras da liga AA2024 revestidas com PANi, aplicada sobre a amostra pré-tratada e amostras previamente modificadas com as SAMs, após 24 h de imersão em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Medidas realizadas em tempos inferiores a este não apresentaram estabilidade razoável para uma análise confiável dos resultados.

Os resultados obtidos para as amostras revestidas com PANi e com as bi-camadas SAM+PANi podem ser relacionados ao circuito apresentado na Figura 2.9,

Figura 4.36 – Imagens obtidas por microscopia óptica, com ampliação de 5x, da liga AA2024 recoberta com PANi após as curvas de polarização, para os pré-tratamentos em a) ácido acético, b) PTMS e c) ODTMS.

Figura 4.37 - Diagramas de (a) Nyquist e Bode para a liga AA2024 modificada com PANi aplicada sobre amostras pré-tratadas e sobre as diferentes SAMs após 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. (●)Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

que representa as características eletroquímicas de superfícies revestidas por filmes orgânicos sob controle difusional¹¹⁹. Os ajustes realizados podem ser observados na Figura 4.38.

Para os três revestimentos é possível observar a ocorrência de dois processos com constantes de tempo distintas, sendo que o que ocorre na região de frequências mais baixas deve estar associado ao processo de transporte de massa através do filme, acoplado à capacitância da dupla camada elétrica.

Mesmo quando a PANi é aplicada sobre as diferentes SAMs, não se consegue separar claramente os processos de transporte de massa e de capacitância da dce.

As características do processo de transporte de massa são alteradas com a aplicação prévia das SAMs. Pode-se verificar uma diferença na inclinação da reta observada em baixas frequências, que é mais pronunciado para o caso da utilização do ODTMS, e que pode ser associado à dificuldade adicional imposta pela SAM no processo de transporte de espécies corrosivas em direção à superfície da liga, indicando que o filme duplo apresenta melhores características protetoras contra a corrosão.

No gráfico de Bode (Fig. 4.37b), verifica-se um leve aumento do ângulo de fase nas regiões de baixas frequências para o caso da amostra pré-tratada com ODTMS, o que pode estar relacionado com um maior bloqueio no processo de transporte de massa através do filme.

As propriedades dos revestimentos não se alteram de maneira significativa com o aumento do tempo de imersão, como pode ser verificado na Figura 4.39, que traz os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) após 60 horas de imersão.

No caso da amostra revestida somente com PANi, pode-se observar, no diagrama de Nyquist (Fig. 4.39a), a ocorrência de três processos com constantes de tempo distintas, observa-se agora um processo na região de frequências intermediárias. O mesmo não é observado para as amostras previamente tratadas com as SAMs, o que indica que esse desacoplamento pode estar relacionado a uma diminuição do bloqueio da superfície por parte dos revestimentos.

Imagens das amostras depois de 60 horas de imersão, após a remoção dos revestimentos são apresentadas na Figura 4.40.

Na amostra em que a PANi foi aplicada diretamente sobre a camada de óxido formada durante o pré-tratamento pode-se observar a ocorrência de rachaduras,

Figura 4.38 – Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA2024 após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) PANi, b) PTMS+PANi e c) ODTMS+PANi (○) Resultado experimental (--) Curva ajustada.

Figura 4.39 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 modificada com PANi aplicada sobre amostras pré-tratadas e sobre as diferentes SAMs após 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.40 – Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras da liga AA2024 após a remoção dos revestimentos, depois de 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) PANi, b) bi-camada PTMS+PANi e c) bi-camada ODTMS+PANi.

ocasionadas pelo processo de corrosão, já nas amostra em que a PANi foi aplicada posteriormente ao tratamento com as SAMs, pode-se observar uma maior integralidade das superfícies, o que leva a concluir que as bi-camadas apresentam propriedades superiores no bloqueio do transporte de espécies agressivas à superfície da liga, resultando numa maior proteção contra a corrosão.

Comparando-se os resultados das curvas de polarização e de impedância obtidos para todos os revestimentos estudados, a utilização de PANi leva a um maior grau de proteção quando comparado com a utilização apenas das SAMs. Já a utilização de bi-camadas, com a aplicação de PANi sobre as SAMs leva a uma melhora nas características protetoras em relação à aplicação direta da PANi sobre o óxido formado durante o pré-tratamento.

Os melhores resultados para a proteção contra a corrosão da liga AA2024, foram obtidos com a utilização de bi-camadas ODTMS+PANi, devido, possivelmente, a maior inibição do transporte de espécies agressivas à superfície da liga, proporcionado pela camada de ODTMS, que possui uma cadeia alifática(18 carbonos) maior que o PTMS (3 carbonos).

4.5. Liga AA7075

A mesma análise realizada para as demais ligas também foi feita para a liga AA7075. A microestrutura da liga foi verificada por MEV e é apresentada, com ampliação de 500 vezes, na. Figura 4.41, onde se pode observar claramente a presença de ranhuras, provenientes do processo de polimento.

A composição química da liga, obtida por EDX é apresentada na Tabela 4.7. O zinco é o principal elemento de liga da liga AA7075, que também apresenta, em menores quantidades, magnésio e cobre⁴¹. Por esta análise foi possível verificar a presença de aproximadamente de 3,5% de zinco, 1,5% de magnésio e aproximadamente de 0,6% de cobre. Pode-se observar, também, a presença de oxigênio, proveniente da oxidação da liga.

A variação do potencial de circuito aberto da liga AA7075, com os diferentes revestimentos, em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, foi acompanhada durante 3 horas, com o objetivo de avaliar a estabilidade do potencial antes do início dos ensaios eletroquímicos, e é apresentada na Figura 4.42.

Figura 4.41 – Imagem obtida por MEV, com ampliação de 500x, da superfície da liga AA7075 após o pré-tratamento em ácido acético.

Tabela 4.7 – Composição química da liga de alumínio AA7075 (% atômica) utilizada neste estudo

Elemento	Al	Zn	Mg	Cu	O
%	91,66	3,41	1,55	0,62	2,77

Figura 4.42 – Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ para liga AA7075 (—) Sem tratamento e com os diferentes tratamentos superficiais: (—) Pré-tratada, (—) PTMS, (—) ODTMS, (—) PAni, (—) PTMS+PAni e (—) ODTMS+PAni.

Quando a amostra da liga sem tratamento é mantida em solução de NaCl, o potencial de circuito aberto, que inicialmente é de -0,88 V sofre um leve aumento, até um valor constante de aproximadamente -0,78 V, após 3 horas de imersão, devido a formação de uma camada de óxido passivante sobre a liga.

A amostra pré-tratada e as amostras tratadas com as diferentes SAMs apresentam valores de PCA levemente superiores ao observado para a liga sem tratamento.

Para as ligas revestidas somente com PANi e com as bi-camadas, verifica-se que, inicialmente, o PCA se encontra em torno de 0 V em relação ao ECS, evidenciando as características protetoras da PANi¹⁸, porém, ao se aumentar o tempo de imersão o PCA dessas amostras decai até aproximadamente -0,67 V para a liga revestida com a bi-camada ODTM+PANi e -0,75 V no caso das ligas revestidas somente com PANi e com a bi-camada PTMS+PANi, o que ocorre devido à permeação das espécies agressivas presentes em solução¹³².

Pré-tratamento e SAMs

Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica para as superfícies da liga AA7075 sem tratamento e tratada em ácido acético, em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ são apresentadas na Figura 4.43. A Figura 4.44 traz as curvas de polarização para as amostras da liga AA7075 após os tratamentos com as SAMs de PTMS e ODTMS. Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos dessas curvas são apresentados na Tabela 4.8.

Na Figura 4.43a pode-se observar que o potencial de corrosão para a superfície sem tratamento encontra-se em -0,961 V, demonstrando que esta liga é mais susceptível à corrosão que a liga AA2024, o que se deve a diferentes elementos de liga: na AA2024 predominam Cu e Mg, enquanto que na AA7075, Zn e Mg, além do Cu. O potencial de pite encontra-se em aproximadamente -0,818 V, neste caso, há um intervalo de potencial razoável entre o início do processo de corrosão e a corrosão por pites.

Figura 4.43 – Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA7075 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. a) Sem tratamento b) Pré-tratada.

Figura 4.44 – Testes em triplicata das curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA7075 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. a) PTMS b) ODTMS.

Tabela 4.8 - Principais parâmetros eletroquímicos relacionados às curvas de polarização potenciodinâmica das figuras 4.43 e 4.44

Amostra	E_{corr} / V	i_{corr} / A cm⁻²	E_{pite} / V
Sem tratamento	-0,961	$2,46 \times 10^{-6}$	-0,818
Pré-tratada	-0,856	$1,39 \times 10^{-6}$	-0,814
PTMS	-0,761	$1,24 \times 10^{-6}$	-0,733
ODTMS	-0,757	$9,51 \times 10^{-7}$	-0,701

Após o tratamento em ácido acético (Fig. 4.43b) o E_{corr} é deslocado aproximadamente 105 mV para valores mais positivos, podendo ser associado à proteção anódica conferida pelo óxido formado durante o pré-tratamento, e que aparenta ser mais efetivo em comparação com a liga AA2024.

As variações de densidade de corrente são mais significativas também para a liga AA7075, onde se observa uma diminuição de $1,07 \text{ mA cm}^{-2}$.

O potencial associado ao início da corrosão por pites para a liga pré-tratada é observado na mesma região de potenciais que para a amostra sem tratamento, o que se deve ao fato da semelhança da camada de óxido formada em ambas as superfícies.

Como pode ser observado na Tabela 4.8, a modificação das superfícies com camadas auto-organizadas leva a deslocamentos comparáveis do potencial de corrosão para valores mais positivos em relação à superfície da liga pré-tratada: aproximadamente 95 mV para o PTMS e 99 mV para o ODTMS. Esse enobrecimento da superfície, em relação à corrosão é confirmado pela diminuição nos valores de densidade de corrente de corrosão: aproximadamente 11 e 31%, respectivamente para o PTMS e ODTMS.

O potencial onde se inicia a corrosão por pites também é deslocado para valores mais positivos: aproximadamente 81 mV para o PTMS e 113 mV para o ODTMS, demonstrando a boa proteção contra a corrosão por pites oferecida pelos recobrimentos de metóxi-silanos. Segundo a literatura, SAMs formadas por moléculas de cadeias mais longas mantém as propriedades estruturais e de barreira por um tempo mais longo de exposição que SAMs formadas por moléculas mais curtas²⁰, como já citado anteriormente.

A Figura 4.45 traz as micrografias, com ampliação de 5 e 20 vezes, da superfície da liga AA7075 pré-tratada antes da realização dos testes de corrosão.

Pode-se observar uma distribuição homogênea de ranhuras, devido ao processo de polimento.

Na Figura 4.46 são apresentadas as micrografias das superfícies da liga AA7075 com os diferentes revestimentos, após a realização das curvas de polarização.

Pode-se verificar que existe pouca diferença entre a amostra apenas polida (Fig. 4.46a) e a pré-tratada (Fig. 4.46b). Em ambas pode-se observar a ocorrência de muitos buracos (pites). Com a aplicação das SAMs observa-se uma diminuição na profundidade dos pontos de corrosão. Já superfície recoberta com ODTMS é a que apresenta menor quantidade de pontos de corrosão.

Os parâmetros eletroquímicos apresentados demonstram que as SAMs utilizadas são mais efetivas na proteção contra a corrosão da liga AA7075 em comparação com a liga AA2024, o que está de acordo com o encontrado na literatura¹², que relata a ocorrência de maior um número de defeitos nas SAMs formadas em regiões ricas em cobre.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Em relação às medidas de impedância eletroquímica, a Figura 4.47 traz os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para a amostra da liga AA7075 pré-tratada e amostras revestidas com SAMs de PTMS e ODTMS, para 1 hora de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Como pode ser observado no diagrama de Nyquist (Fig. 4.47a), a aplicação do revestimento de ODTMS resulta em um aumento muito significativo dos componentes real e imaginário da impedância, em comparação com as amostras pré-tratada e revestida com PTMS.

No diagrama de Bode (Fig. 4.47b), o perfil o ângulo de fase em função da frequência, para a amostra sem revestimento, apresenta apenas uma constante de tempo, na região próxima a 10 Hz, relacionado à C_{dl}, enquanto que nas amostras revestidas é possível se observar duas constantes de tempo com domínios de frequências distintos.

Figura 4.45 - Imagens ópticas obtidas para a superfície da liga AA7075 pré-tratada, antes da realização das curvas de polarização, com ampliações de a) 5x e b) 20x.

Figura 4.46 - Imagens ópticas, com ampliação de 5x, obtidas para a liga AA7075 pré-tratada e com os diferentes tratamentos após a realização das curvas de polarização. a) Sem tratamento, b) Pré-tratada, c) PTMS e d) ODTMS.

Figura 4.47 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs após 1 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Ainda no diagrama de Bode, o comportamento da impedância total em relação à frequência, para a amostra revestida com ODTMS, apresenta valores maiores que os observados para as outras duas amostras, para todo o intervalo de frequências, o que demonstra o maior caráter protetor proporcionado por esse revestimento.

O perfil da amostra pré-tratada pode ser relacionado ao circuito de Randles, mostrado na Figura 2.6, que representa processos de transferência de carga (corrosão) em superfícies desbloqueadas.

Já as amostras revestidas com SAMs, assim como é observado para a liga AA2024, apresentam perfis que podem ser associados ao circuito proposto por Walter¹¹⁹ (Figura 2.9), e é utilizado na modelagem de corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos sob controle difusional. Observa-se a presença de dois processos capacitivos: um em altas frequências, associado à capacitância do filme, e um em frequências intermediárias, associado à capacitância da dce.

A Figura 4.48 traz os ajustes dos diagramas de Nyquist, para os diferentes tratamentos superficiais da liga AA7075, onde se pode fazer a comparação dos ajustes utilizados com os resultados experimentais após 1 hora de imersão.

As características eletroquímicas em função do tempo de imersão podem ser qualitativamente observadas nas Figuras 4.49 e 4.50, que trazem os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) após 8 e 60 horas de imersão, respectivamente.

Após 6 horas de imersão, não é possível observar alterações drásticas nos diagramas de Nyquist (Fig. 4.49a) para a liga AA7075 com os três diferentes tratamentos superficiais, assim como a impedância total do sistema em função da frequência, que praticamente não sofre alterações, como pode ser observado no diagrama de Bode (Fig. 4.49b), verifica-se, ainda, uma maior estabilidade do revestimento de ODTMS.

No caso da amostra pré-tratada, o ligeiro aumento dos valores de impedância, observado com o decorrer do tempo de imersão, pode estar relacionado com o processo de formação de uma camada de óxido mais espessa proveniente do processo de corrosão generalizada da superfície da liga.

Após 60 horas de imersão, pode-se verificar no diagrama de Nyquist (Fig. 4.50a) que as propriedades protetoras do revestimento de PTMS foram completamente comprometidas, sendo semelhantes às observadas para a amostra sem revestimento, que podem ser relacionadas a um processo de corrosão em

Figura 4.48 – Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA7075 após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) Pré-tratada, b) PTMS e c) ODTMS (○) Resultado experimental (---) Curva ajustada.

Figura 4.49 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs após 8 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.50 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 pré-tratada e modificada com as diferentes SAMs após 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

superfícies não revestidas. Esse comportamento também é observado pela dependência da impedância total e do ângulo de fase em função da frequência, apresentados no diagrama de Bode (Fig. 4.50b).

No caso do ODTMS também é observada a perda da definição do processo capacitivo relacionado ao filme protetor, tendência que confirma a degradação do revestimento, mas mesmo após 60 horas de imersão, a impedância total do sistema, observada no diagrama de Bode, mantém valores elevados, o que comprova que o revestimento continua atuando no processo de proteção contra a corrosão.

Essas características podem ser visualmente confirmadas na Figura 4.51, que traz as micrografias com ampliação de 1000 vezes para as diferentes amostras antes e após 60 horas de imersão na solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$.

Inicialmente, todas as amostras apresentam ranhuras, decorrentes do processo de polimento. Após 60 horas de imersão na solução corrosiva, a amostra sem tratamento (Fig. 4.51a) apresenta pontos de corrosão por pites em toda a superfície. No caso da amostra revestida com PTMS (Fig. 4.51b), pode-se notar um comprometimento da superfície, com a ocorrência de rachaduras e a presença de depósitos de resíduos de corrosão. Já na amostra revestida com ODTMS (Fig. 4.51c) não se observa rachaduras nem depósitos de corrosão, o que demonstra que a integralidade da superfície foi mantida mesmo após 60 horas de imersão.

Com base nos resultados eletroquímicos e nas micrografias obtidas para os diferentes revestimentos, pode-se concluir que o revestimento de ODTMS, assim como para as demais ligas, foi o que apresentou melhores resultados.

PAni e bi-camadas SAM+PAni

Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A etapa seguinte foi a realização dos experimentos eletroquímicos para a liga AA7075 modificada com as bi-camadas SAM/PAni. Para efeito de comparação, os mesmos testes foram realizados para a liga revestida somente com PAni.

A Figura 4.52 traz as curvas de polarização da liga AA7075 com os diferentes revestimentos poliméricos, em contato com solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Os

Antes da imersão

Após 60 h de imersão

Figura 4.51 - Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras da liga AA7075 antes e após 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. a) Pré-tratamento, b) PTMS e c) ODTMS.

principais parâmetros eletroquímicos obtidos dessas curvas são apresentados na Tabela 4.9.

Para todos os casos, tanto o potencial de corrosão como o potencial de pite é deslocado mais de 100 mV para valores mais positivos em relação à superfície pré-tratada, evidenciando a proteção anódica proporcionada pelo revestimento polimérico. O tratamento com PANi diretamente sobre o óxido desloca o E_{corr} para -0,742V, +114 mV em relação a superfície pré-tratada. A densidade de corrente de corrosão diminui cerca de 2x e é acompanhada por uma diminuição na taxa de corrosão.

Quando se utilizam as camadas auto-organizadas previamente à PANi, o E_{corr} é levemente deslocado para valores ainda mais positivos: 133 mV para o PTMS e 123 mV para o ODTMS, já a densidade de corrente de corrosão diminui cerca de 10x com a utilização da bi-camada ODTMS+PANi e 14x no caso de PTMS+PANi.

A utilização de SAMs previamente à aplicação de polianilina leva a uma melhora na adesão do filme polimérico à superfície da liga, há uma diminuição no número de bolhas formadas no revestimento polimérico, como pode se observar na Figura 4.53. Após a remoção do filme polimérico é possível observar uma diminuição dos pontos de corrosão para a amostra em que a PANi foi diretamente aplicada sobre o óxido (Fig. 4.53a), que são praticamente suprimidos nas amostras revestidas com as bi-camadas (Fig. 4.53b e c).

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 4.54 traz os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para superfícies da liga AA7075 onde a PANi foi aplicada sobre amostras pré-tratadas com ácido acético e revestidas com as diferentes SAMs, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Para os três revestimentos, pode-se observar no diagrama de Nyquist (Fig. 4.54a), a ocorrência de dois semicírculos em diferentes domínios de frequências, que podem ser relacionados aos processos capacitivos observados no diagrama de Bode (Fig. 4.54b).

Figura 4.52 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA7075 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25°C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. (—) Pré-tratada, (—) PANi, (—) Bi-camada PTMS+PANi e (—) Bi-camada ODTMS+PANi.

Tabela 4.9 - Principais parâmetros eletroquímicos às curvas de polarização potenciodinâmica da figura 4.52

Amostra	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{pite}} / \text{V}$
Pré-tratada	-0,856	$2,46 \times 10^{-6}$	-0,814
PAni	-0,742	$5,06 \times 10^{-7}$	-0,663
PTMS+PAni	-0,723	$1,00 \times 10^{-7}$	-0,695
ODTMS+PAni	-0,733	$1,47 \times 10^{-7}$	-0,703

O semicírculo em altas frequências pode ser associado à capacitância do filme e, o em frequências intermediárias, à capacitância da dupla camada elétrica. Os valores dessas capacitâncias são afetados pela presença e natureza das SAMs.

Os resultados obtidos para a amostra revestida com Pani e para as amostras revestidas com as bi-camadas podem ser relacionados ao circuito proposto por Walter¹¹⁹, mostrado na Figura 2.9, que representa as características eletroquímicas

Figura 4.53 - Imagens obtidas por microscopia óptica, com ampliação de 5x, da liga AA7075 recoberta com PANi após as curvas de polarização, para os pré-tratamentos em a) ácido acético, b) PTMS e c) ODTMS.

Figura 4.54 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 modificada com PANi aplicada sobre as diferentes SAMs após 24 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

de superfícies revestidas por filmes orgânicos sob controle difusional. Os ajustes realizados podem ser observados na Figura 4.55.

Os perfis da impedância total em função da frequência, no diagrama de Bode (Fig. 4.54b), confirmam o maior caráter protetor oferecido pelas bi-camadas, sendo que a utilização de ODTMS leva a melhores resultados.

Na Figura 4.56 são apresentados os diagramas de Niquyst (a) e Bode (b) para as mesmas amostras, após 60 horas de imersão. No caso da amostra revestida somente com PANi, o diagrama de Nyquist apresenta somente um processo capacitivo, além de um ramo linear em regiões de baixas frequências, que pode ser associado ao processo de transferência de carga controlado por transporte de massa.

Essa mudança de comportamento também pode ser observada no diagrama de Bode (Fig. 4.56b). No perfil do ângulo de fase em função da frequência não é mais possível se observar a constante de tempo em altas frequências, enquanto que uma nova constante de tempo é observada em frequências intermediárias (10 Hz). O perfil é mais semelhante ao que se observa para o circuito de Randles com processo controlado por difusão, comprovando o comprometimento desse revestimento.

Já as amostras revestidas com as bicamadas SAM+PANi, mantém, mesmo após 60 horas de imersão, os mesmos perfis, relacionados à superfícies protegidas por filmes orgânicos.

Diferente do que ocorre para a amostra recoberta somente com PANi, as amostras revestidas com as bi-camadas continuam apresentando duas constantes de tempo nas mesmas regiões de frequência. Adicionalmente, as impedâncias totais dos sistemas não são alteradas, o que comprova a maior estabilidade dos revestimentos baseados em bi-camadas.

Na Figura 4.57 são apresentadas as imagens obtidas por MEV, com 1000 vezes de ampliação, das superfícies da liga AA7075, após a remoção dos revestimentos depois de 60 horas de imersão na solução corrosiva. No caso da amostra em que a PANi foi aplicada diretamente sobre o óxido formado durante o pré-tratamento, verifica-se o comprometimento da superfície pelo processo de corrosão, pode-se observar a ocorrência de fraturas no óxido. Já nas amostras que

Figura 4.55 – Diagramas de Nyquist para amostras da liga AA7075 após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ a) PANi, b) PTMS+PANi e c) ODTMS+PANi (○) Resultado experimental (--) Curva ajustada.

Figura 4.56 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 modificada com PANi aplicada sobre as diferentes SAMs após 60 h de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. (●) Pré-tratada, (○) PTMS e (□) ODTMS.

Figura 4.57 - Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x, de amostras da liga AA7075 após a remoção dos revestimentos, depois de 60 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. a) PANi, b) bi-camada PTMS+PANi e c) bi-camada ODTMS+PANi.

foram tratadas com as bi-camadas SAM+PAni pode-se observar uma maior integralidade da superfície.

Os resultados apresentados demonstram que, assim como o observado para as demais ligas, a utilização de bi-camadas leva a uma melhora nas propriedades protetoras contra a corrosão, quando comparado com a aplicação direta de polianilina, o que pode ser devido, possivelmente, ao aumento do efeito bloqueador proporcionado pela combinação dos revestimentos.

Comparando-se os resultados eletroquímicos obtidos para os diferentes revestimentos sobre a liga AA7075, verifica-se que a utilização de PAni leva a uma maior proteção contra a corrosão quando comparada com a utilização somente das SAMs. A aplicação de bi-camadas leva a uma melhora ainda maior das características protetoras.

Assim como para as demais ligas utilizadas nesse trabalho, o revestimento a base de ODTMS+PAni foi o que apresentou melhores resultados.

4.6. Considerações sobre o comportamento das ligas com os diferentes revestimentos utilizados frente à corrosão

Um aspecto importante a ser considerado no estudo da proteção contra a corrosão é a influência dos elementos de liga que alteram as características eletroquímicas das superfícies levando a resultados distintos quando submetidas a diferentes tratamentos superficiais.

No caso da liga AA1050, a pequena porcentagem de ferro e silício presente na composição do material leva a formação de partículas de Al_6Fe , Al_3Fe e $Al_{12}Fe_3Si_2$, que quando presentes na superfície apresentam potenciais de reação mais catódicos que o do alumínio puro³⁴. Essa característica pode levar ao aparecimento de pontos de fragilidade ou até mesmo a ausência da camada de óxido, contribuindo para o surgimento de pites. Comportamentos similares são esperados para as ligas AA2024 e AA7075, que possuem como principais elementos de liga o cobre e o zinco.

No caso da liga AA2024, ocorrem sítios catódicos de cobre, que surgem devido aos processos iniciais de corrosão. Esses sítios constituem regiões catódicas, que

fazem parte de pares galvânicos aumentando a eficiência dos processos de redução envolvidos na corrosão.

No caso da liga AA7075, o cobre, mesmo em menor porcentagem que na liga AA2024, é o componente determinante na sensibilidade em relação à corrosão, pelos motivos supracitados.

Quando os resultados referentes à aplicação dos revestimentos de SAMs na diferentes ligas são comparados, a primeira diferença claramente observada consiste no deslocamento do potencial de corrosão.

Para as três ligas estudadas, a presença dos revestimentos resulta em um deslocamento anódico do E_{corr} . Ambas as SAMs atuam como uma barreira, dificultando que as espécies agressivas presentes em solução atinjam a superfície da liga. O comportamento dos deslocamentos do E_{corr} para as diferentes ligas, em relação à superfície pré-tratada, pode ser observado na Figura 4.58.

Em todas as ligas estudadas, o deslocamento de potencial de corrosão proporcionado pelo revestimento de ODTMS foi maior que o apresentado pelo de PTMS. O que se deve, segundo a literatura^{20, 53}, à formação de camadas mais uniformes e com menor número de defeitos. Essa uniformidade é conseguida quando se utilizam moléculas com cadeias alifáticas maiores, o que decorre das interações de Wan der Walls que atuam na organização da camada.

Verifica-se ainda que, para a liga AA2024, os deslocamentos são menores que os observados para as demais ligas, o que se deve, possivelmente, ao maior teor de cobre presente nessa liga. Segundo estudo realizado por Hintze e Calle¹², em regiões ricas em cobre, ocorre à formação de um maior número de defeitos nas camadas de SAMs, proporcionando uma maior facilidade às espécies agressivas atingirem a superfície da liga, levando aos processos de corrosão.

A comparação dos valores de densidade de corrente de corrosão é, até certo ponto, arbitrária sob as condições experimentais utilizadas, pois o deslocamento do E_{corr} faz com que, quando ocorra, a corrosão seja acelerada. Nessas condições, a densidade de corrente de corrosão no novo potencial pode ser maior do que aquela registrada na ausência do revestimento protetor. Dessa forma, as análises devem ser realizadas de maneira cuidadosa.

Figura 4.58 – Deslocamento do potencial de corrosão, em relação à liga pré-tratada, proporcionado pelos tratamentos com as diferentes SAMs (—)PTMS e (—)ODTMS.

A comparação entre a diminuição das densidades de corrente de corrosão para as ligas revestidas com as diferentes SAMs, em comparação com as ligas pré-tratadas, pode ser observada na Figura 4.59. Os resultados demonstram que em todos os casos a utilização de SAMs resulta em uma diminuição considerável da densidade de corrente de corrosão e, conseqüentemente, da taxa de corrosão, que é diretamente proporcional à i_{corr} (equação 2.5). Para as três ligas estudadas, a densidade de corrente de corrosão é menor no caso da utilização do ODTMS.

No caso das superfícies revestidas com PANi, os deslocamentos do E_{corr} , obtidos para as três ligas podem ser observados na Figura 4.60, sempre tendo como referência os valores de potencial de corrosão obtidos para a liga em questão submetidas ao pré-tratamento.

Pode-se observar que a aplicação dos revestimentos à base de PANi também levam a deslocamentos anódicos dos valores de E_{corr} para a três ligas estudadas.

No caso da liga AA1050, a realização dos pré-tratamentos baseados na aplicação das SAMs amplifica o deslocamento de potenciais de maneira significativa, sendo que o resultado mais promissor foi obtido para a combinação ODTMS+PANi, com deslocamento de 609 mV.

Figura 4.59 – Diminuição da densidade de corrente de corrosão (em porcentagem), em relação à liga pré-tratada, proporcionado pelos tratamentos com as diferentes SAMs (—)PTMS e (—)ODTMS.

Figura 4.60 – Deslocamento do potencial de corrosão, em relação à liga pré-tratada, proporcionado pelos tratamentos com (—)PAni, (—)PTMS+PAni e (—) ODTMS+PAni.

No caso das ligas AA2024 e AA7075 a aplicação prévia de SAMs leva a deslocamentos do E_{corr} comparáveis entre si, porém menores que os observados para a liga AA1050.

A utilização de bi-camadas leva a maiores deslocamentos do potencial de corrosão, devido ao efeito sinérgico proporcionado pela combinação dos revestimentos. As SAMs, além de atuar como barreira em regiões onde o revestimento polimérico apresenta defeitos, propicia uma maior adesão do mesmo à superfície das ligas.

A diminuição na densidade de corrente de corrosão com a aplicação dos revestimentos baseados em PANi, em relação às ligas pré-tratadas, são apresentados na Figura 4.61.

No caso da liga AA1050, verifica-se que a utilização de bi-camadas não leva à diminuição na i_{corr} esperada, pois, os elevados deslocamentos do potencial de corrosão fazem com que, quando corrosão tenha início, ocorra de forma mais acelerada, gerando densidades de corrente de corrosão maiores do que as que se observa na ausência do revestimento. O mesmo se observa no caso da liga AA2024.

De maneira geral, os revestimentos utilizados nesse trabalho atuaram de maneira a aumentar a resistência à corrosão das ligas estudadas, como pode ser observado nas imagens obtidas antes e após os testes acelerados de corrosão (névoa salina), mostradas na Figura 4.62.

Névoa Salina

Como citado no procedimento experimental, a avaliação do grau de corrosão da superfície foi feita com uma escala gradual crescente de área corroída ou alteração de aspecto da cobertura, e é apresentada na Tabela 4.10.

A liga AA1050 apenas pré-tratada começa a apresentar alguns poucos pontos de corrosão após 25 horas de exposição à névoa salina, o que acontece somente após 60 horas quando a liga é revestida com PTMS. Quando se utiliza o revestimento de ODTMS não se observa a ocorrência de pontos de corrosão no tempo de exposição estudado.

Figura 4.61 – Diminuição da densidade de corrente de corrosão (em porcentagem), em relação à liga pré-tratada, proporcionado pelos diferentes tratamentos (—)PAni, (—)PTMS+PAni e (—)ODTMS+PAni.

Após 1 hora de exposição à névoa salina, observa-se a formação de pequenas bolhas no revestimento PAni, quando este é aplicado diretamente no óxido formado sobre a liga AA1050. Após 20 horas de exposição observa-se o aumento do tamanho dessas bolhas e, após 25 horas em algumas regiões da liga pode-se verificar a ausência do revestimento polimérico.

Na mesma análise, feita para a liga AA2024, pode-se verificar que, após 1 hora de exposição à névoa salina, a liga somente pré-tratada apresenta pontos de corrosão, que vão aumentando com o passar do tempo de exposição. Após 20 horas pode-se observar o escurecimento da superfície da liga e, após 60 horas está recoberta por produtos de corrosão. O mesmo é observado para a liga AA2024 revestida com PTMS. Já quando se utiliza o revestimento de ODTMS, os primeiros pontos de corrosão são observados após 3 horas de exposição à névoa salina e, após 60 horas começa-se a observar o escurecimento da liga.

Tratando-se da liga AA2024 revestida somente com PAni, observa-se o aparecimento de bolhas no revestimento polimérico após cerca de 3 horas de exposição à névoa salina e, após 25 horas, partes da liga estão expostas diretamente à névoa. Com 60 horas de imersão pode-se verificar que praticamente

Figura 4.62 – Imagens ópticas das ligas de alumínio com os diferentes tratamentos superficiais antes, após 40 horas e depois de terminado o teste de corrosão acelerada.

Tabela 4.10 - Avaliação do grau de corrosão e deterioração das ligas com os diferentes tratamentos superficiais em função do tempo de exposição à névoa salina

Liga	Tratamento	Tempo de exposição / h						
		0	1	3	5	20	25	60
AA1050	Pré-tratamento	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀	C ₁	C ₁
	PTMS	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀	C ₁
	ODTMS	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀
	PAni	C ₀	C ₁	C ₁	C ₁	C ₃	C ₄	C ₄
	PTMS+PAni	C ₀	C ₀	C ₁	C ₁	C ₁	C ₃	C ₃
	ODTMS+PAni	C ₀	C ₀	C ₀	C ₁	C ₁	C ₁	C ₂
AA2024	Pré-tratamento	C ₀	C ₂	C ₃	C ₃	C ₄	C ₄	C ₅
	PTMS	C ₀	C ₁	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
	ODTMS	C ₀	C ₀	C ₁	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
	PAni	C ₀	C ₀	C ₁	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅
	PTMS+PAni	C ₀	C ₀	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
	ODTMS+PAni	C ₀	C ₀	C ₀	C ₀	C ₁	C ₁	C ₂
AA7075	Pré-tratamento	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₄	C ₅
	PTMS	C ₀	C ₁	C ₂	C ₂	C ₃	C ₃	C ₄
	ODTMS	C ₀	C ₀	C ₁	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
	PAni	C ₀	C ₁	C ₁	C ₂	C ₂	C ₃	C ₄
	PTMS+PAni	C ₀	C ₀	C ₁	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
	ODTMS+PAni	C ₀	C ₀	C ₀	C ₁	C ₁	C ₂	C ₃

todo o revestimento está solto. Quando se utiliza o PTMS previamente à aplicação de PAni, algumas bolhas começam a ser observadas após cerca de 5 horas de exposição à névoa salina e, depois de 60 horas alguns defeitos são verificados no revestimento. Já a utilização da bi-camada ODTMS+PAni diminui consideravelmente o número de bolhas que se formam somente após cerca de 25 horas de exposição.

Com relação à liga AA7075 somente pré-tratada, pode-se observar claramente a ocorrência de pontos de corrosão após apenas uma hora de exposição à névoa salina, o número de pontos aumenta com o aumento do tempo de exposição e, após cerca de 20 horas verifica-se o escurecimento da superfície da liga, que apresenta depósitos de produto de corrosão depois de 60 horas de exposição. Quando a liga é

tratada com PTMS também se observa o escurecimento da liga, mas não se consegue verificar a presença de produtos de corrosão durante o tempo de exposição estudado. Comportamento semelhante é verificado quando da aplicação do revestimento de ODTMS. Os primeiros pontos de corrosão são observados após cerca de 3 horas de exposição à névoa salina e, somente após 25 horas de imersão verifica-se o escurecimento da superfície da liga.

Diferente do que se observa para a liga AA2024, na aplicação somente de PANi sobre a liga AA7075 não se observa o descolamento do revestimento durante os tempos de exposição utilizados. Entretanto, após 60 horas de exposição, verifica-se a ocorrência de alguns defeitos no revestimento. O mesmo ocorre quando da utilização da bi-camada PTMS+Pani. Porém quando se utiliza a bi-camada ODTMS+PANi observa-se somente a formação de algumas bolhas no revestimento durante o intervalo de tempo de exposição estudado.

Testes de Aderência

Os testes de aderência foram realizados para as amostras revestidas somente com PANi e também para amostras revestidas com as bi-camadas SAM+PANi, segundo a norma técnica NBR 11003.

Na Figura 4.63 é apresentada a imagem das amostras após a realização dos testes de aderência. De acordo com a norma NBR11003, todas as amostras apresentaram grau de destacamento igual a 4, que é caracterizado, como pode-se observar na Figura 2.10, pelo descolamento da maior parte da área quadriculada.

Comparando-se os resultados obtidos para as diferentes ligas, pode-se verificar que, independente do tratamento realizado antes da aplicação da PANi, a liga AA1050 é a que apresenta menor número de quadrados destacados.

Em relação aos diferentes revestimentos, a utilização da bi-camada ODTMS+PANi leva a um destacamento quase total da área quadriculada para todas as ligas utilizadas.

Figura 4.63 – Imagens das superfícies das diferentes ligas recobertas com filmes de PAni ou bi-camadas, após a realização dos testes de aderência.

Ajustes de Circuitos Equivalentes

Em relação aos ajustes de circuitos equivalentes, os resultados de impedância obtidos para as amostras das diferentes ligas pré-tratadas podem ser associados ao circuito de Randles, apresentado na Figura 2.6, que considera uma reação de transferência de carga em uma superfície desbloqueada e heterogênea¹²⁰. No presente caso, a heterogeneidade está associada às características da camada de óxido formada sobre a superfície da liga.

No caso das amostras tratadas com PTMS, o comportamento obtido difere da liga AA1050 para as outras duas. No caso da primeira (AA1050), o circuito ajustado com maior sucesso aos resultados de impedância foi o de Randles, enquanto que, para as demais ligas, foram ajustados de maneira mais eficiente ao circuito proposto por Walter¹¹⁹, e mostrado na Figura 2.9, normalmente utilizado para corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos. Neste caso foi assumido que o ataque à superfície ocorre nos defeitos da camada de SAM. Na adaptação do modelo, os parâmetros associados originalmente à camada de tinta foram atribuídos à SAM.

O mesmo circuito (Fig. 2.9) pode ser ajustado aos resultados obtidos para as três ligas quando revestidas com ODTMS.

Quando se utilizou os revestimentos à base de PANi ou as bi-camadas SAM+PANi, os resultados de EIE obtidos também foram ajustado, com boa qualidade, ao circuito mostrado na Figura 2.9, utilizado na modelagem de corrosão em superfícies protegidas por filmes orgânicos sob controle difusional.

Capítulo V

Conclusões

Neste trabalho, pode-se concluir que, para as três ligas estudadas, a realização do pré-tratamento em ácido acético leva a deslocamentos positivos do potencial de corrosão, assim como a diminuição da i_{corr} , em comparação com as ligas sem tratamento. O que se deve a formação de uma camada de óxido protetora mais espessa e compacta sobre a superfície das ligas.

A aplicação dos revestimentos de SAMs leva a deslocamentos ainda mais positivos do E_{corr} para as três ligas estudadas, também em relação às ligas sem tratamento. Menores deslocamentos foram observados para a liga AA2024, devido possivelmente à formação de camadas com maior número defeito, que segundo a literatura, ocorre em regiões ricas em cobre.

Pode-se concluir também, que a proteção contra a corrosão agregada pela aplicação de SAMs de ODTMS, para as três ligas, é maior que quando se utiliza SAMs de PTMS. Isto ocorre devido ao maior número de carbonos presentes na cadeia alifática da molécula de ODTMS, 18 contra 3 no caso do PTMS, o que leva a formação de camadas com menor número de defeitos, além de apresentar uma barreira adicional para a difusão de espécies agressivas à superfície das ligas.

A utilização de SAMs sobre a superfície das diferentes ligas levou à redução no número de pontos de corrosão quando comparadas com as ligas sem tratamento. Sendo que as amostras revestidas com ODTMS, em concordância com os resultados apresentados, mostraram uma maior integralidade das superfícies quando comparadas com os demais tratamentos.

Quando se aplica revestimentos de PANi nas diferentes ligas, o E_{corr} foi deslocado para valores mais anódicos que os observados para os tratamentos com SAMs, devido ao fato de além do efeito barreira proporcionado pela utilização de filmes de PANi, à capacidade que está tem em absorver cargas provenientes da solução, deslocando a reação catódica da interface metal/solução para a interface polímero/solução.

A utilização de bi-camadas PTMS+PAni e ODTMS+PAni mostrou maior eficiência na proteção contra a corrosão para as três ligas, evidenciados pelos maiores deslocamento do E_{corr} para valores mais positivo, assim como a diminuição do i_{corr} . Essa combinação promove o efeito sinérgico. A aplicação de SAMs previamente à PAni leva à estabilização da camada polimérica, seja aumentando sua adesão ao substrato ou atuando como barreira em áreas em que o filme polimérico apresente defeitos.

A ocorrência de bolhas e defeitos nos revestimentos poliméricos são diminuídos, com a aplicação prévia das SAM. O que deve estar relacionado ou a melhora na adesão do filme à superfície da liga propiciada pelo pré-tratamento com SAMs, ou simplesmente, à diminuição dos processos de corrosão, que levam a um menor desprendimento de gás na superfície das ligas.

A análise das superfícies após a remoção dos revestimentos poliméricos mostra uma grande diminuição no número de pontos de corrosão nas ligas tratadas com PAni, em comparação com as ligas sem tratamento. Já nas amostras tratadas com as bi-camadas, os pontos de corrosão foram praticamente suprimidos.

Medidas de impedância eletroquímica realizadas para as ligas pré-tratadas e tratadas com as diferentes SAM apresentaram boa estabilidade após uma hora de imersão, enquanto que as medidas realizadas para ligas tratadas com PAni e com as bi-camadas levaram um tempo superior para atingir a estabilidade.

A utilização do revestimento de PTMS leva a valores de impedância total ligeiramente melhores que os obtidos para as ligas pré-tratadas. Porém, com o aumento do tempo de imersão, eles se tornam muito semelhantes, comprovando sua baixa estabilidade. A utilização do revestimento de ODTMS leva a aumentos dos valores de impedância total em todo o intervalo de frequência utilizado, quando comparados com os resultados obtidos para os demais revestimentos, que continuam maiores mesmo com o aumento do tempo de imersão. Portanto, a utilização do revestimento de ODTMS demonstra maior caráter protetor e maior estabilidade.

Da mesma forma, comportamentos semelhantes são observados nos diagramas de Bode para as ligas tratadas somente com PAni e com a bi-camadas PTMS+PAni. Já quando se utiliza bi-camadas de ODTMS+PAni verifica-se o aumento dos valores de impedância total para todo o intervalo de frequência.

Os diagramas de Nyquist obtidos para as diferentes ligas pré-tratadas apresentam apenas um semicírculo comprimido, e pode ser associado ao circuito de Randles, o mesmo ocorre para a liga AA1050 revestida com PTMS. As demais ligas revestidas com PTMS e as três ligas revestidas com ODTMS apresentam diagramas de Nyquist compostos por dois semicírculos em diferentes domínios de frequência, podendo ser associados a um circuito utilizado na modelagem de corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos.

Diagramas de Nyquist obtidos para as diferentes ligas revestidas com PAni e com as bi-camadas também apresentaram dois semicírculos em diferentes domínios de frequências, assim como a ocorrência de um componente difusional.

Após 60 horas de exposição à névoa salina, as amostras da liga AA1050 foram as que apresentaram menos pontos de corrosão, ao contrário da liga AA7075, que apresentou muitos pontos de corrosão além do escurecimento quase que completo da superfície. A utilização do revestimento de PTMS retarda o surgimento dos primeiros pontos de corrosão. Melhores resultados foram obtidos com a aplicação de ODTMS, que retardou o início da corrosão, que ocorreu em menor grau.

Também após 60 horas de exposição à névoa salina, amostras das ligas nas quais a PAni foi aplicada diretamente sobre o óxido apresentaram grande quantidade de bolhas, assim como regiões em que o filme foi removido. Para a liga AA2024 ocorreu o descolamento quase total do filme. A aplicação de SAMs aumenta o intervalo de tempo em que o revestimento não apresenta bolhas. Para todas as ligas melhores resultados foram obtidos com a utilização de bi-camadas ODTMS+PAni.

Tendo em vista os resultados obtidos, pode-se concluir que todos os tratamentos de superfície utilizados resultaram em melhoras na resistência contra a corrosão das três ligas estudadas. Contudo, a utilização de bi-camadas de ODTMS+PAni apresentou os melhores resultados, tais como: maiores deslocamentos do E_{corr} para valores mais positivos e diminuição da i_{corr} , menor número de pontos de corrosão após a realização das curvas de polarização, maiores valores de impedância total em todo o intervalo de frequência utilizado e maior resistência à exposição à névoa salina.

REFERÊNCIAS

1. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 3ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. p.
2. BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CALVINO, J. J.; MARCOS, M.; RODRIGUEZ-CHACÓN, M. A. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors for aluminium alloys: a review. **Corrosion Science**, v. 40, n. 11, p. 1803-1819, 1998.
3. BERKOVIC, K.; KOVAC, S.; VORKAPIC-FURAC, J. Natural compounds as environmentally friendly corrosion inhibitors of aluminium. **Acta Alimentaria**, v. 33, n. 3, p. 237-247, 2004.
4. BOMMERSBACH, P.; ALEMANY-DUMONT, C.; MILLET, J. P.; NORMAND, B. Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. p. 1076–1084, 2005.
5. RABICOT, R.; BROWN, R.; YANG, S. C. Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 85, n. p. 1263-1264, 1997.
6. SANTOS JR., J. R.; MATTOSO, L. H. C.; MOTHEO, A. J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 3-4, p. 309-313, 1998.
7. EPSTEIN, A. J.; SMALLFIELD, J. A. O.; GUAN, H.; FAHLMAN, M. Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: a potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. **Synthetic Metals**, v. 102, n. p. 1374-1376, 1999.
8. WESSLING, B.; POSDORFER, J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. p. 2139-2147, 1999.
9. BRESLIN, C. B.; FENELON, A. M.; CONROY, K. G. Surface engineering: corrosion protection using conducting polymers. **Materials and Design**, v. 26, n. p. 233-237, 2005.
10. JENNINGS, G. K.; LAIBINIS, P. E. Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 116, n. p. 105-114, 1996.
11. LI, G.; MA, H.; JIAO, Y.; CHEN, S. An impedance investigation of corrosion protection of copper by self-assembled monolayers of alkanethiols in aqueous solution. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 69, n. 10, p. 791-805, 2004.
12. HINTZE, P. E.; CALLE, L. M. Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminum 2024-T3. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. p. 1761-1766, 2006.
13. REIS, F. M.; DE MELO, H. G.; COSTA, I. EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. p. 1780-1788, 2006.
14. MAEGE, I.; JAEHNE, E.; ADLER, H.-J. P.; BRAM, C.; JUNG, C.; STRATMANN, M. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. p. 1-12, 1998.
15. HUERTA-VILCA, D.; DE MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Aspects of polyaniline electrodeposition on aluminum. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. p. 416-420, 2005.

16. HUERTA, D. V.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Anodic treatment of aluminum in nitric acid containing aniline, previous to deposition of polyaniline and its role on corrosion. **Synthetic Metals**, v. 140, n. 1, p. 23-27, 2004.
17. HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Electrosynthesized polyaniline for the corrosion protection of aluminium alloy 2024T3. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 1, p. 52-58, 2003.
18. WESSLING, B. Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes. **Advanced Materials**, v. 6, n. 3, p. 226-228, 1994.
19. YAMAMOTO, Y.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K. Self-assembled layers of alkanethiols on copper for protection against corrosion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 2, p. 436-443, 1993.
20. JENNINGS, G. K.; MUNRO, J. C.; YOUNG, T.-H.; LAIBINIS, P. E. Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols. **Langmuir**, v. 14, n. p. 6130-6139, 1998.
21. SINAPI, F.; JULIEN, S.; AUGUSTE, D.; HEVESI, L.; DELHALLE, J.; MEKHALIF, Z. Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. p. 4228-4238, 2008.
22. JENNINGS, G. K.; MUNRO, J. C.; LAIBINIS, P. E. Effects of film crystallinity on the protective properties of self-assembled monolayers of alkanethiols on copper. **Advanced Materials**, v. 11, n. 12, p. 1000-1003, 1999.
23. NOZAWA, K.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K. Chemical modification of alkanethiol monolayers for protecting iron against corrosion. **Corrosion Science**, v. 39, n. 9, p. 1625-1639, 1997.
24. QUINTON, J. S.; THOMSEN, L.; DASTOOR, P. C. Adsorption of organosilanes on iron and aluminium oxide surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 25, n. p. 931-936, 1997.
25. NOZAWA, K.; ARAMAKI, K. One- and two-dimensional polymer films of modified alkanethiol monolayers for preventing iron from corrosion. **Corrosion Science**, v. 41, n. p. 57-73, 1999.
26. ARAMAKI, K.; SHIMURA, T. Prevention of passive film breakdown on iron in a borate buffer solution containing chloride ion by coverage with a self-assembled monolayer of hexadecanoate ion. **Corrosion Science**, v. 45, n. p. 2639-2655, 2003.
27. ARAMAKI, K.; SHIMURA, T. Complete protection of a passive film on iron from breakdown in a borate buffer containing 0.1 M of Cl⁻ by coverage with an ultrathin film of two-dimensional polymer. **Corrosion Science**, v. 48, n. p. 209-225, 2006.
28. VAN ALSTEN, J. G. Self-assembled monolayers on engineering metals: structure, derivatization, and utility. **Langmuir**, v. 15, n. p. 7605-7614, 1999.
29. HOFER, R.; TEXTOR, M.; SPENCER, N. D. Alkyl phosphate monolayers self-assembled from aqueous solution onto metal oxide surfaces. **Langmuir**, v. 17, n. p. 4014-4020, 2001.
30. LIAKOS, I. L.; NEWMAN, R. C.; MCALPINE, E.; ALEXANDER, M. R. Study of the resistance of sams on aluminium to acidic and basic solutions using dynamic contact angle measurement. **Langmuir**, v. 23, n. p. 995-999, 2007.
31. THOMSEN, L.; WATTS, B.; COTTON, D. V.; QUINTON, J. S.; DASTOOR, P. C. Adsorption and orientation kinetics of self-assembled films of octadecyltrimetoxysilane on aluminium oxide surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 37, n. p. 472-477, 2005.

32. POURBAIX, M. **Lectures on electrochemical corrosion**. ed. New York: Plenum press, 1973. p.
33. MATTSON, E. Basic corrosion technology. v., n. p. 1989.
34. DAVIS, J. R., *Corrosion of aluminium and aluminium alloys*. ASM International: New York, 1999; p 313.
35. EDELEANU, C.; R., E. U. The causes of the localized character of corrosion on aluminium. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, n. 10, p. 1121-1135, 1951.
36. VARGEL, C.; JACQUES, M.; SCHMIDT, M. P. **Corrosion of Aluminium**. ed. London: Elsevier, 2004. p.
37. MULLER, I. L.; GALVELE, J. R. Pitting potential of high purity binary aluminium alloys - I. Al-Cu alloys. Pitting and intergranular corrosion. **Corrosion Science**, v. 17, n. p. 179-193, 1977.
38. MULLER, I. L.; GALVELE, J. R. Pitting potential of high purity binary aluminium alloys. II. Al-Mg and Al-Zn alloys. **Corrosion Science**, v. 17, n. p. 995-1007, 1977.
39. TOMCSÁNYI, L.; VARGA, K.; BARTIK, I.; HORÁNYI, G.; MALECZKI, E. Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys - II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 6, p. 855-859, 1989.
40. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, n. p. 1743-1767, 1999.
41. ABNT. Alumínio e suas ligas - classificação. **NBR 6834**, v., n. p. 2000.
42. GENTIL, V. **Corrosão**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1987. p.
43. WRANGLÉN, G. **An introduction to corrosion and protection of metals**. ed. New York: Shapman and Hall, 1975. p.
44. <http://www.corrosioncost.com/home.html>.
45. LEIDHEISER JR., H., Fundamentals of corrosion protection in aqueous solution. In *ASM Corrosion Handbook*, INTERNATIONAL, A., Ed. Davis, J. R.: New York, 1987; Vol. 13.
46. MEGHARAJ, M.; AVUDAINAYAGAM, S.; NAIDU, R. Toxicity oh hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery wast. **Current Microbiology**, v. 47, n. p. 51-54, 2003.
47. STRATMANN, M.; FESER, R.; LENG, A. Corrosion protection by organic films. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 8/9, p. 1207-1214, 1994.
48. OKADAA, K.; YAMAGUCHI, K.; TAKEDA, H. Acrylic/polyester hybrid powder coating system having excellent weather durability. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. p. 169-174, 1998.
49. GRUNDMEIER, G.; SCHMIDT, W.; STRATMANN, M. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. p. 2515-2533, 2000.
50. HAMMOUDA, N.; BOUDINAR, Y.; TOUIKER, M.; BELMOKRE, K. Study of the behavior of an organic coating applied on the storage reservoirs of oil in a medium of 3% NaCl solution and in marine environment. **Materials and Corrosion**, v. 57, n. 4, p. 338-344, 2006.
51. MORAES, S. R.; HUERTA-VILCA, D.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. p. 28-33, 2003.

52. YEH, J.-M.; LIOU, S.-J.; LAI, C.-Y.; WU, P.-C. Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials. **Chemicastry of Materials**, v. 13, n. p. 1131-1136, 2001.
53. ZAMBORINI, F. P.; CROOKS, R. M. Corrosion passivation of gold by n-alkanethiol self-assembled monolayers: effect of chain length and end group. **Langmuir**, v. 14, n. p. 3279-3286, 1998.
54. JOUET, R. J.; WARREN, A. D.; ROSENBERG, D. M.; BELLINTO, V. J.; PARK, K.; ZACHARIAH, M. R. Surface passivation of bare aluminium nanoparticles using perfluoroalkyl carboxylic acids. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. p. 2987-2996, 2005.
55. MACDIARMID, A. G. Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. p. 701-712, 2001.
56. MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C. Electral conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
57. WATANABE, A.; MORI, K.; IWASAKI, Y.; NAKAMURA, Y.; NIIZUMA, S. Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerisation. **Macromolecules** v. 20, n. 8, p. 1793-1796, 1987.
58. CHIANG, J.-C.; MACDIARMID, A. G. 'Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, v. 13, n. p. 193-205, 1986.
59. GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. **Synthetic Metals**, v. 26, n. p. 139-182, 1990.
60. MACDIARMID, A. G., The polyanilines: a novel class of conducting polymers. In *Conjugated polymers and related materials*, SALANECK, W. R.; LUNDSTRÖM, I.; RAMBY, B., Eds. Oxford Press: Oxford, 1993; pp 73-98.
61. LETHEBY, H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal of Chemical Society**, v. 15, n. p. 161-163, 1862.
62. WESSLING, B. Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline). **Synthetic Metals**, v. 93, n. p. 143 - 154, 1998.
63. WEI, Y.; WANG, S. J.; YEH, J. M. Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel. **Polymer**, v. 36, n. 23, p. 4535-4537, 1995.
64. HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Role of a chelating agent in the formation of polyaniline films on aluminium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 3, p. 819-823, 2003.
65. MOTHEO, A. J.; SANTOS JR., J. R.; VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 6977-6982, 1998.
66. MATTOSO, L. H. C. Polianilina: síntese, estrutura e propriedades. **Química nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1995.
67. TZOU, K.; GREGORY, R. V. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions. **Synthetic Metals**, v. 47, n. p. 267-277, 1992.
68. NAWLWA, H. S. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. ed. New York: John & Sons, 1997. p.
69. DEBERRY, D. W. Modification of the electrochemical and corrosion behaviour of stainless-steel with an electroactive coating. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. p. 1022-1026, 1985.
70. WESSLING, B. Scientific and commercial breakthrough for organic metals. **Synthetic Metals**, v. 85, n. p. 1313-1318, 1997.

71. KINLEN, P. J.; SILVERMAN, D. C.; JEFFREYS, C. R. Corrosion protection using polyaniline coating formulations. **Synthetic metals**, v. 85, n. p. 1327-1332, 1997.
72. SCHAUER, T.; JOOS, A.; DULOG, L.; EISENBACH, C. D. Protection of iron against corrosion with polyaniline primers. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, n. p. 20-27, 1998.
73. MORAES, S. R.; HUERTA-VILCA, D.; MOTHEO, A. J. Polyaniline synthesized in phosphate buffered media applied to corrosion protection. **Molecular Crystals Liquid Crystals**, v. 374, n. p. 391-396, 2002.
74. HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Preparation and characterization of polyaniline powder synthesized on microstructured aluminium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. p. 355-360, 2003.
75. MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. PANi-CMC: preparation, characterization and application to corrosion protection. **Molecular Crystals Liquid Crystals**, v. 448, n. p. 261-267, 2006.
76. VILCA, D. H.; SIEFERT, B.; MORAES, S. R.; PANTOJA, M. F.; MOTHEO, A. J. PANi as a prospective replacement of chromium conversion coating in the protection of steel and aluminium alloys. **Molecular Crystals Liquid Crystals**, v. 415, n. p. 229-238, 2004.
77. LU, W.-K.-.; ELSENBAUMER, R. L.; WESSLING, B. Corrosion protection of mild steel by corrosion coatings containing polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 71, n. p. 2163-2166, 1995.
78. KALMAN, E. Trends in corrosion research. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24-25, p. 3607-3609, 2001.
79. ULMAN, A. Formation and structure of self assembled monolayers. **Chemical Reviews**, v. 96, n. p. 1533-1554, 1996.
80. RAMMELT, U.; NGUYEN, P. T.; PLIETH, W. Corrosion protection by ultrathin films of conducting polymers. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. p. 1257-1262, 2003.
81. BREVNOV, D. A.; FINKLEA, H. O.; RYSWYK, H. V. Ac voltammetry studies of electron transfer kinetics for a redox couple attached via short alkanethiols to a gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, n. p. 100-107, 2001.
82. TROUGHTON, E. B.; BAIN, C. D.; WHITESIDES, G. M.; NUZZO, R. G.; ALLARA, D. L.; PORTER, M. D. Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: structure, properties, and reactivity of constituent functional groups. **Langmuir**, v. 4, n. p. 365-385, 1988.
83. TAO, Y.-T.; HIETPAS, G. D.; ALLARA, D. L. HCl vapor-induced structural rearrangements of n-alkanoate self-assembled monolayers on ambient silver, copper, and aluminum surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. p. 6724-6735, 1996.
84. SCHWEIZER, M.; KOLB, D. M. Electrochemical and structure studies of ethanethiol self-assembled monolayers on Ag single crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 564, n. p. 85-91, 2004.
85. BRUKMAN, M. J.; MARCO, G. O.; DUNBAR, T. D.; BOARDMAN, L. D.; CARPICK, R. W. Nanotribological properties of alkanephosphonic acid self-assembled monolayers on aluminum oxides: effects of fluorination and substrate crystallinity. **Langmuir**, v. 22, n. p. 3988-3998, 2006.
86. HOUSSIAU, L.; BERTRAND, P. ToF-SIMS study of organosilane self-assembly on aluminum surfaces. **Applied Surface Science**, v. 175-176, n. p. 351-356, 2001.

87. YASSERI, A. A.; KOBAYASHI, N. P.; KAMINS, T. I. Formation and characterization of long-chained alkylsiloxane self-assembled monolayers on atomic-layer-deposited aluminium oxide surfaces. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 84, n. p. 1-5, 2006.
88. WANG, A.; TANG, H.; CAO, T.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. In vitro stability of organosilane self-assembled monolayers and multilayers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. p. 438-447, 2005.
89. PALANIVEL, V.; ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. p. 384-392, 2003.
90. CECCHETTO, L.; DENOYELLE, A.; DELABOUGLISE, D.; PETIT, J.-P. A silane pre-treatment for improving corrosion resistance performances of emeraldine base-coated aluminium samples in neutral environment. **Applied Surface Science**, v. 254, n. p. 1736-1743, 2008.
91. ABACI, S.; SHANNON, C. The influence of decanethiol-4-aminothiophenol mixed monolayers on the electrodeposition of polyaniline thin films. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. p. 2967-2973, 2005.
92. QUINTON, J. S.; DASTOOR, P. C. Influence of surface electrokinetics on organosilane adsorption. **Surface and Interface Analysis**, v. 28, n. p. 12-15, 1999.
93. SINAPI, F.; LEJEUNE, I.; DELHALLE, J.; MEKHALIF, Z. Comparative protective abilities of organothiols SAM coatings applied to copper dissolution in aqueous environments. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 15, p. 5182-5190, 2007.
94. FÜRBETH, W.; HARM, U.; MANGOLD, K.-M.-.; JÜTTNER, K. In *Novel protective coatings for steel based on a combination of self-assembled monolayers and conducting polymers*, EUROCORR, 2003; 2003.
95. ABEL, M.-L.; DIGBY, R. P.; FLETCHER, I. W.; WATTS, J. F. Evidence of specific interaction between γ -glycidoxypolytrimethoxysilane and oxidized aluminium using high-mass resolution ToF-SIMS. **Surface and Interface Analysis**, v. 29, n. p. 115-125, 2000.
96. ADLER, H.-J. P.; JAEHNE, E.; HENKE, A.; YAN, L.; PICH, A. Reactive dispersion for corrosion inhibition. **Macromolecules Symposium**, v. 187, n. p. 53-63, 2002.
97. RUCKENSTEIN, E.; LI, Z. F. Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 113, n. p. 43-63, 2005.
98. LI, Z. F.; RUCKENSTEIN, E. Strong adhesion and smooth conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass fiber surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 251, n. p. 343-349, 2002.
99. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p.
100. KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 2, p. 277-324, 1998.
101. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p.
102. GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. p.
103. BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. **Modern electrochemistry**. ed. New York: Plenum, 1970. p.
104. BARD, J. A.; FAUKNER, L. R. **Electrochemical methods**. ed. New York: Wiley, 1985. p.

105. SCULLY, J. C. **The fundamentals of corrosion**. ed. Oxford: Pergamon Press, 1975. p.
106. MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy emphasizing solid materials**. ed. Nova Iorque: Wiley, 1987. 346 p p.
107. LASIA, A., Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O. M.; WHITE, R. E., Eds. Kluwer/Plenum: New York, 1999; Vol. 32, pp 143-248.
108. BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, I. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1073-1082, 1996.
109. BARD, J. A.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. ed. Nova Iorque: Wiley, 1985. 717p p.
110. BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry principle, methods and applications**. ed. Londres: Oxford Press, 1993. 471p p.
111. AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, n. p. 1-28, 1995.
112. RAMMELT, U.; REINHARD, G. Application of eletrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 21, n. p. 205-226, 1992.
113. SRIVASTAVA, A.; BALASUBRAMANIAM, R. Electrochemical impedance spectroscopy study of surface films formed on copper in aqueous environments. **Materials and Corrosion**, v. 56, n. 9, p. 611-618, 2005.
114. ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; YASAKAU, K. A.; SALVADO, I. M. 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, n. p. 208-217, 2005.
115. ZHELUDKEVICH, M. L.; YASAKAU, K. A.; POZNYAK, S. K.; FERREIRA, M. G. S. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 47, n. p. 2005, 2005.
116. SKALE, S.; DOLECEK, V.; SLEMNİK, M. Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings. **Corrosion Science**, v. 49, n. p. 1045-1055, 2007.
117. NEVES, R. S.; DE ROBERTIS, E.; MOTHEO, A. J. Capacitance dispersion in electrochemical impedance spectroscopy measurements of iodide adsorption on Au(1 1 1). **Applied Surface Science**, v. 253, n. p. 1379-1386, 2006.
118. NEVES, R. S.; DE ROBERTIS, E.; MOTHEO, A. J. Capacitance dispersion in EIS measurements of halides adsorption on Au(210). **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 7, p. 1215-1224, 2006.
119. WALTERS, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 681-703, 1986.
120. JÜTTNER, K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1501-1508, 1990.
121. MANSFELD, F. Models for impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 14, p. 1891-1897, 1993.
122. FAZENDA, J. M. R., Ensaios para determinação da composição e caracterização de tintas. In *Tintas e vernizes*, GINECCO, C., Ed. ABRAFATI: São Paulo, 1993; Vol. 2, pp 1162-1197.

123. CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. ed. São Paulo: Artliber, 2004. p.
124. BRUNDLE, C. R.; EVANS JR., C. A.; BUTTERWORTH-HEINEMANN, W., In *Encyclopedia of Materials Characterization*, BINDELL, J. B., Ed. Boston, 1992.
125. MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: Pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. **Synthetic Metals**, v. 41-43, n. p. 711-714, 1991.
126. KULKARNI, V., M.; VISWANA, A. K.; MARIMUTHU, R.; T., S. Spectroscopic, Transport, and Morphological Studies of Polyaniline Doped With Inorganic Acids. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 9, p. 1676-1681, 2004.
127. ZOTTI, G.; CATTARIN, S.; COMISSO, N. Cyclic potencial sweep electropolymerization of aniline the role of anions in the polymerization mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 239, n. p. 387-396, 1988.
128. CAO, Y.; ANDREATTA, A.; HEEGER, A. J.; SMITH, P. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. **Polymer**, v. 30, n. p. 2305-2311, 1989.
129. MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: Pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. . **Synthetic Metals**, v. 41-43, n. p. 711-714, 1991.
130. RAO, P. S.; ANAD, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D. N. Effect of sulphuric acid on the properties of polyaniline-HCl salt and its base. **European Polymer Journal**, v. 36, n. p. 915-921, 2000.
131. TANG, J.; JING, X.; WANG, B.; WANG, F. Infrared spectra of soluble polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 24, n. p. 231-238, 1998.
132. SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHUKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G.; TRIVEDI, D. C. Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. p. 297-301, 2005.
133. FELHÖSI, I.; TELEGDI, J.; PÁLINKÁS, G.; KÁLMÁN, E. Kinetics of self-assembled layer formation on iron. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. p. 2335-2340, 2002.

REFERÊNCIAS

1. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. p. 180-200.
2. BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CALVINO, J. J.; MARCOS, M.; RODRIGUEZ-CHACÓN, M. A. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors for aluminium alloys: a review. **Corrosion Science**, v. 40, n. 11, p. 1803-1819, 1998.
3. BERKOVIC, K.; KOVAC, S.; VORKAPIC-FURAC, J. Natural compounds as environmentally friendly corrosion inhibitors of aluminium. **Acta Alimentaria**, v. 33, n. 3, p. 237-247, 2004.
4. BOMMERSBACH, P.; ALEMANY-DUMONT, C.; MILLET, J. P.; NORMAND, B. Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. p. 1076–1084, 2005.
5. RACICOT, R.; BROWN, R.; YANG, S. C. Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 85, n. p. 1263-1264, 1997.
6. SANTOS JR., J. R.; MATTOSO, L. H. C.; MOTHEO, A. J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 3-4, p. 309-313, 1998.
7. EPSTEIN, A. J.; SMALLFIELD, J. A. O.; GUAN, H.; FAHLMAN, M. Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: a potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. **Synthetic Metals**, v. 102, n. p. 1374-1376, 1999.
8. WESSLING, B.; POSDORFER, J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. p. 2139-2147, 1999.
9. BRESLIN, C. B.; FENELON, A. M.; CONROY, K. G. Surface engineering: corrosion protection using conducting polymers. **Materials and Design**, v. 26, n. p. 233-237, 2005.

10. JENNINGS, G. K.; LAIBINIS, P. E. Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 116, n. p. 105-114, 1996.
11. LI, G.; MA, H.; JIAO, Y.; CHEN, S. An impedance investigation of corrosion protection of copper by self-assembled monolayers of alkanethiols in aqueous solution. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 69, n. 10, p. 791-805, 2004.
12. HINTZE, P. E.; CALLE, L. M. Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminum 2024-T3. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. p. 1761-1766, 2006.
13. REIS, F. M.; DE MELO, H. G.; COSTA, I. EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. p. 1780-1788, 2006.
14. MAEGE, I.; JAEHNE, E.; ADLER, H.-J. P.; BRAM, C.; JUNG, C.; STRATMANN, M. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. p. 1-12, 1998.
15. HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Aspects of polyaniline electrodeposition on aluminum. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. p. 416-420, 2005.
16. HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Anodic treatment of aluminum in nitric acid containing aniline, previous to deposition of polyaniline and its role on corrosion. **Synthetic Metals**, v. 140, n. 1, p. 23-27, 2004.
17. HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Electrosynthesized polyaniline for the corrosion protection of aluminium alloy 2024T3. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 1, p. 52-58, 2003.
18. WESSLING, B. Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes. **Advanced Materials**, v. 6, n. 3, p. 226-228, 1994.

19. YAMAMOTO, Y.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K. Self-assembled layers of alkanethiols on copper for protection against corrosion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 2, p. 436-443, 1993.
20. JENNINGS, G. K.; MUNRO, J. C.; YONG, T.-H.; LAIBINIS, P. E. Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols. **Langmuir**, v. 14, n. p. 6130-6139, 1998.
21. SINAPI, F.; JULIEN, S.; AUGUSTE, D.; HEVESI, L.; DELHALLE, J.; MEKHALIF, Z. Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. p. 4228-4238, 2008.
22. JENNINGS, G. K.; MUNRO, J. C.; LAIBINIS, P. E. Effects of film crystallinity on the protective properties of self-assembled monolayers of alkanethiols on copper. **Advanced Materials**, v. 11, n. 12, p. 1000-1003, 1999.
23. NOZAWA, K.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K. Chemical modification of alkanethiol monolayers for protecting iron against corrosion. **Corrosion Science**, v. 39, n. 9, p. 1625-1639, 1997.
24. QUINTON, J. S.; THOMSEN, L.; DASTOOR, P. C. Adsorption of organosilanes on iron and aluminium oxide surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 25, n. p. 931-936, 1997.
25. NOZAWA, K.; ARAMAKI, K. One- and two-dimensional polymer films of modified alkanethiol monolayers for preventing iron from corrosion. **Corrosion Science**, v. 41, n. p. 57-73, 1999.
26. ARAMAKI, K.; SHIMURA, T. Prevention of passive film breakdown on iron in a borate buffer solution containing chloride ion by coverage with a self-assembled monolayer of hexadecanoate ion. **Corrosion Science**, v. 45, n. p. 2639-2655, 2003.
27. ARAMAKI, K.; SHIMURA, T. Complete protection of a passive film on iron from breakdown in a borate buffer containing 0.1 M of Cl^- by coverage with an ultrathin film of two-dimensional polymer. **Corrosion Science**, v. 48, n. p. 209-225, 2006.
28. VAN ALSTEN, J. G. Self-assembled monolayers on engineering metals: structure, derivatization, and utility. **Langmuir**, v. 15, n. p. 7605-7614, 1999.

29. HOFER, R.; TEXTOR, M.; SPENCER, N. D. Alkyl phosphate monolayers self-assembled from aqueous solution onto metal oxide surfaces. **Langmuir**, v. 17, n. p. 4014-4020, 2001.

30. LIAKOS, I. L.; NEWMAN, R. C.; MCALPINE, E.; ALEXANDER, M. R. Study of the resistance of sams on aluminium to acidic and basic solutions using dynamic contact angle measurement. **Langmuir**, v. 23, n. p. 995-999, 2007.

31. THOMSEN, L.; WATTS, B.; COTTON, D. V.; QUINTON, J. S.; DASTOOR, P. C. Adsorption and orientation kinetics of self-assembled films of octadecyltrimetoxysilane on aluminium oxide surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 37, n. p. 472-477, 2005.

32. POURBAIX, M. **Lectures on electrochemical corrosion**. ed. New York: Plenum press, 1973. p. 145-146

33. MATTSON, E. **Basic corrosion technology**. New York: John Wiley, 1989. p.

34. DAVIS, J. R. **Corrosion of aluminium and aluminium alloys**. New York: ASM International, 1999; p 1-12, 25-35.

35. EDELEANU, C.; R., E. U. The causes of the localized character of corrosion on aluminium. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, n. 10, p. 1121-1135, 1951.

36. VARGEL, C.; JACQUES, M.; SCHMIDT, M. P. **Corrosion of aluminium**. London: Elsevier, 2004. p.

37. MULLER, I. L.; GALVELE, J. R. Pitting potential of high purity binary aluminium alloys - I. Al-Cu alloys. Pitting and intergranular corrosion. **Corrosion Science**, v. 17, n. p. 179-193, 1977.

38. MULLER, I. L.; GALVELE, J. R. Pitting potential of high purity binary aluminium alloys. II. Al-Mg and Al-Zn alloys. **Corrosion Science**, v. 17, n. p. 995-1007, 1977.

39. TOMCSÁNYI, L.; VARGA, K.; BARTIK, I.; HORÁNYI, G.; MALECZKI, E. Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys - II.

Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 6, p. 855-859, 1989.

40. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, n. p. 1743-1767, 1999.

41. ABNT. Alumínio e suas ligas - classificação. **NBR 6834**, v., n. p. 2000.

42. GENTIL, V. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1987. p. 1-7, 65-74

43. WRANGLÉN, G. **An introduction to corrosion and protection of metals**. New York: Shapman and Hall, 1975. p.

44. Cost of corrosion. Disponível em:<<http://www.corrosioncost.com/home.html>>. Acesso em 03 de fev. 2010.

45. LEIDHEISER JR., H., Fundamentals of corrosion protection in aqueous solution. In *ASM Corrosion Handbook*, INTERNATIONAL, A., Ed. Davis, J. R.: New York, 1987; Vol. 13.

46. MEGHARAJ, M.; AVUDAINAYAGAM, S.; NAIDU, R. Toxicity oh hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery wast. **Current Microbiology**, v. 47, n. p. 51-54, 2003.

47. STRATMANN, M.; FESER, R.; LENG, A. Corrosion protection by organic films. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 8/9, p. 1207-1214, 1994.

48. OKADAA, K.; YAMAGUCHI, K.; TAKEDA, H. Acrylic/polyester hybrid powder coating system having excellent weather durability. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. p. 169-174, 1998.

49. GRUNDMEIER, G.; SCHMIDT, W.; STRATMANN, M. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. p. 2515-2533, 2000.

50. HAMMOUDA, N.; BOUDINAR, Y.; TOUIKER, M.; BELMOKRE, K. Study of the behavior of an organic coating applied on the storage reservoirs of oil in a

medium of 3% NaCl solution and in marine environment. **Materials and Corrosion**, v. 57, n. 4, p. 338-344, 2006.

51. MORAES, S. R.; HUERTA-VILCA, D.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. p. 28-33, 2003.

52. YEH, J.-M.; LIOU, S.-J.; LAI, C.-Y.; WU, P.-C. Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. p. 1131-1136, 2001.

53. ZAMBORINI, F. P.; CROOKS, R. M. Corrosion passivation of gold by n-alkanethiol self-assembled monolayers: effect of chain length and end group. **Langmuir**, v. 14, n. p. 3279-3286, 1998.

54. JOUET, R. J.; WARREN, A. D.; ROSENBERG, D. M.; BELLITO, V. J.; PARK, K.; ZACHARIAH, M. R. Surface passivation of bare aluminium nanoparticles using perfluoroalkyl carboxylic acids. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. p. 2987-2996, 2005.

55. MACDIARMID, A. G. Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. p. 701-712, 2001.

56. MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C. Electral conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.

57. WATANABE, A.; MORI, K.; IWASAKI, Y.; NAKAMURA, Y.; NIIZUMA, S. Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. **Macromolecules** v. 20, n. 8, p. 1793-1796, 1987.

58. CHIANG, J.-C.; MACDIARMID, A. G. 'Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, v. 13, n. p. 193-205, 1986.

59. GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, n. p. 139-182, 1990.

60. MACDIARMID, A. G., The polyanilines: a novel class of conducting polymers. In: SALANECK, W. R.; LUNDSTRÖM, I.; RAMBY, B. (Eds.). **Conjugated polymers and related materials**. Oxford: Oxford Press, 1993. p 73-98.
61. LETHEBY, H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal of Chemical Society**, v. 15, n. p. 161-163, 1862.
62. WESSLING, B. Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline). **Synthetic Metals**, v. 93, n. p. 143 - 154, 1998.
63. WEI, Y.; WANG, J.; YEH, J. M. Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel. **Polymer**, v. 36, n. 23, p. 4535-4537, 1995.
64. HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Role of a chelating agent in the formation of polyaniline films on aluminium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 3, p. 819-823, 2003.
65. MOTHEO, A. J.; SANTOS JR., J. R.; VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 6977-6982, 1998.
66. MATTOSO, L. H. C. Polianilina: síntese, estrutura e propriedades. **Química nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1995.
67. TZOU, K.; GREGORY, R. V. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions. **Synthetic Metals**, v. 47, n. p. 267-277, 1992.
68. NAWLWA, H. S. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. ed. New York: John Wiley, 1997. p.
69. DEBERRY, D. W. Modification of the electrochemical and corrosion behaviour of stainless-steel with an electroactive coating. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. p. 1022-1026, 1985.
70. WESSLING, B. Scientific and commercial breakthrough for organic metals. **Synthetic Metals**, v. 85, n. p. 1313-1318, 1997.

71. KINLEN, P. J.; SILVERMAN, D. C.; JEFFREYS, C. R. Corrosion protection using polyaniline coating formulations. **Synthetic metals**, v. 85, n. p. 1327-1332, 1997.
72. SCHAUER, T.; JOOS, A.; DULOG, L.; EISENBACH, C. D. Protection of iron against corrosion with polyaniline primers. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, n. p. 20-27, 1998.
73. MORAES, S. R.; HUERTA-VILCA, D.; MOTHEO, A. J. Polyaniline synthesized in phosphate buffered media applied to corrosion protection. **Molecular Crystals Liquid Crystals**, v. 374, n. p. 391-396, 2002.
74. HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Preparation and characterization of polyaniline powder synthesized on microstructured aluminium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. p. 355-360, 2003.
75. MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. PANi-CMC: preparation, characterization and application to corrosion protection. **Molecular Crystals Liquid Crystals**, v. 448, n. p. 261-267, 2006.
76. HUERTA-VILCA, D.; SIEFERT, B.; MORAES, S. R.; PANTOJA, M. F.; MOTHEO, A. J. PANi as a prospective replacement of chromium conversion coating in the protection of steel and aluminium alloys. **Molecular Crystals Liquid Crystals**, v. 415, n. p. 229-238, 2004.
77. LU, W.-K.-.; ELSENBACHER, R. L.; WESSLING, B. Corrosion protection of mild steel by corrosion coatings containing polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 71, n. p. 2163-2166, 1995.
78. KALMAN, E. Trends in corrosion research. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24-25, p. 3607-3609, 2001.
79. ULMAN, A. Formation and structure of self assembled monolayers. **Chemical Reviews**, v. 96, n. p. 1533-1554, 1996.
80. RAMMELT, U.; NGUYEN, P. T.; PLIETH, W. Corrosion protection by ultrathin films of conducting polymers. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. p. 1257-1262, 2003.

81. BREVNOV, D. A.; FINKLEA, H. O.; RYSWYK, H. V. Ac voltammetry studies of electron transfer kinetics for a redox couple attached via short alkanethiols to a gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, n. p. 100-107, 2001.

82. TROUGHTON, E. B.; BAIN, C. D.; WHITESIDES, G. M.; NUZZO, R. G.; ALLARA, D. L.; PORTER, M. D. Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: structure, properties, and reactivity of constituent functional groups. **Langmuir**, v. 4, n. p. 365-385, 1988.

83. TAO, Y.-T.; HIETPAS, G. D.; ALLARA, D. L. HCl capor-induced structural rearrangements of n-alkanoate self-assembled monolayers on ambient silver, copper, and aluminum surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. p. 6724-6735, 1996.

84. SCHWEIZER, M.; KOLB, D. M. Electrochemical and structure studies of ethanethiol self-assembled monolayers on Ag single crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 564, n. p. 85-91, 2004.

85. BRUKMAN, M. J.; MARCO, G. O.; DUNBAR, T. D.; BOARDMAN, L. D.; CARPICK, R. W. Nanotribological properties of alkanephosphonic acid self-assembled monolayers on aluminum oxides: effects of fluorination and substrate crystallinity. **Langmuir**, v. 22, n. p. 3988-3998, 2006.

86. HOUSSIAU, L.; BERTRAND, P. ToF-SIMS study of organosilane self-assembly on aluminum surfaces. **Applied Surface Science**, v. 175-176, n. p. 351-356, 2001.

87. YASSERI, A. A.; KOBAYASHI, N. P.; KAMINS, T. I. Formation and characterization of long-chained alkylsiloxane self-assembled monolayers on atomic-layer-deposited aluminium oxide surfaces. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 84, n. p. 1-5, 2006.

88. WANG, A.; TANG, H.; CAO, T.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. In vitro stability of organosilane self-assembled monolayers and multilayers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. p. 438-447, 2005.

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

90. CECCHETTO, L.; DENOYELLE, A.; DELABOUGLISE, D.; PETIT, J.-P. A silane pre-treatment for improving corrosion resistance performances of emeraldine base-coated aluminium samples in neutral environment. **Applied Surface Science**, v. 254, n. p. 1736-1743, 2008.
91. ABACI, S.; SHANNON, C. The influence of decanethiol-4-aminothiophenol mixed monolayers on the electrodeposition of polyaniline thin films. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. p. 2967-2973, 2005.
92. QUINTON, J. S.; DASTOOR, P. C. Influence of surface electrokinetics on organosilane adsorption. **Surface and Interface Analysis**, v. 28, n. p. 12-15, 1999.
93. SINAPI, F.; LEJEUNE, I.; DELHALLE, J.; MEKHALIF, Z. Comparative protective abilities of organothiols SAM coatings applied to copper dissolution in aqueous environments. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 15, p. 5182-5190, 2007.
94. FÜRBETH, W.; HARM, U.; MANGOLD, K.-M.-.; JÜTTNER, K. In *Novel protective coatings for steel based on a combination of self-assembled monolayers and conducting polymers*, EUROCORR, 2003; 2003.
95. ABEL, M.-L.; DIGBY, R. P.; FLETCHER, I. W.; WATTS, J. F. Evidence of specific interaction between γ -glycidoxypopyltrimethoxysilane and oxidized aluminium using high-mass resolution ToF-SIMS. **Surface and Interface Analysis**, v. 29, n. p. 115-125, 2000.
96. ADLER, H.-J. P.; JAEHNE, E.; HENKE, A.; YAN, L.; PICH, A. Reactive dispersion for corrosion inhibition. **Macromolecules Symposium**, v. 187, n. p. 53-63, 2002.
97. RUCKENSTEIN, E.; LI, Z. F. Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 113, n. p. 43-63, 2005.
98. LI, Z. F.; RUCKENSTEIN, E. Strong adhesion and smooth conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass fiber surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 251, n. p. 343-349, 2002.
99. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 451-479

100. KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 2, p. 277-324, 1998.

101. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 67-101.

102. GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. p. 163-181

103. BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. **Modern electrochemistry**. New York: Plenum, 1970. p.

104. BARD, J. A.; FAUKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: John Wiley, 1985. p.

105. SCULLY, J. C. **The fundamentals of corrosion**. Oxford: Pergamon Press, 1975. p.

106. MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy emphasizing solid materials**. New York: John Wiley, 1987. 346 p.

107. LASIA, A., Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In: CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O. M.; WHITE, R. E. (Eds). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Kluwer/Plenum, 1999. v. 32, pp 143-248.

108. BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, I. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1073-1082, 1996.

109. BARD, J. A.; FAUKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: John Wiley, 1985. p.717.

110. BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry principle, methods and applications**. London: Oxford Press, 1993. p.471.

111. AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, n. p. 1-28, 1995.
112. RAMMELT, U.; REINHARD, G. Application of eletrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 21, n. p. 205-226, 1992.
113. SRIVASTAVA, A.; BALASUBRAMANIAM, R. Electrochemical impedance spectroscopy study of surface films formed on copper in aqueous environments. **Materials and Corrosion**, v. 56, n. 9, p. 611-618, 2005.
114. ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; YASAKAU, K. A.; SALVADO, I. M. 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, n. p. 208-217, 2005.
115. ZHELUDKEVICH, M. L.; YASAKAU, K. A.; POZNYAK, 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, 2005.
116. SKALE, S.; DOLECEK, V.; SLEMNIK, M. Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings. **Corrosion Science**, v. 49, n. p. 1045-1055, 2007.
117. NEVES, R. S.; DE ROBERTIS, E.; MOTHEO, A. J. Capacitance dispersion in electrochemical impedance spectroscopy measurements of iodide adsorption on Au(1 1 1). **Applied Surface Science**, v. 253, n. p. 1379-1386, 2006.
118. NEVES, R. S.; DE ROBERTIS, E.; MOTHEO, A. J. Capacitance dispersion in EIS measurements of halides adsorption on Au(210). **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 7, p. 1215-1224, 2006.
119. WALTER, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 681-703, 1986.
120. JÜTTNER, K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1501-1508, 1990.

121. MANSFELD, F. Models for impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 14, p. 1891-1897, 1993.

122. FAZENDA, J. M. R., Ensaios para determinação da composição e caracterização de tintas. In *Tintas e vernizes*, GINECCO, C., São Paulo: ABRAFATI, 1993; Vol. 2, pp 1162-1197.

123. CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 147-176.

124. BRUNDLE, C. R.; EVANS JR., C. A.; BUTTERWORTH-HEINEMANN, W., In *Encyclopedia of Materials Characterization*, BINDELL, J. B., Ed. Boston, 1992.

125. MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: Pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. **Synthetic Metals**, v. 41-43, n. p. 711-714, 1991.

126. KULKARNI, V., M.; VISWANATH, A. K.; MARIMUTHU, R.; SETH, T. Spectroscopic, Transport, and Morphological Studies of Polyaniline Doped With Inorganic Acids. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 9, p. 1676-1681, 2004.

127. ZOTTI, G.; CATTARIN, S.; COMISSO, N. Cyclic potencial sweep electropolymerization of aniline the role of anions in the polymerization mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 239, n. p. 387-396, 1988.

128. CAO, Y.; ANDREATTA, A.; HEEGER, A. J.; SMITH, P. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. **Polymer**, v. 30, n. p. 2305-2311, 1989.

129. MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: Pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. . **Synthetic Metals**, v. 41-43, n. p. 711-714, 1991.

130. RAO, P. S.; ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D. N. Effect of sulphuric acid on the properties of polyaniline-HCl salt and its base. **European Polymer Journal**, v. 36, n. p. 915-921, 2000.

131. TANG, J.; JING, X.; WANG, B.; WANG, F. Infrared spectra of soluble polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 24, n. p. 231-238, 1988.

132. SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHUKRISHNAN, S.; VENKATACHARI, G.; TRIVEDI, D. C. Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. p. 297-301, 2005.

133. FELHOSI, I.; TELEGDI, J.; PÁLINKÁS, G.; KÁLMÁN, E. Kinetics of self-assembled layer formation on iron. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. p. 2335-2340, 2002