Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Utilização de Polianilina como revestimento protetor
contra corrosão das ligas de alumínio 2014 F, 2024
T3 e 7075 O.

Álvaro Fontana

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química de São
Carlos da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título
de Mestre em Ciências
(Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos – 2007

EPÍGRAFE

“De tudo ficaram três coisas: A certeza de que estamos começando; A certeza de que precisamos continuar e; A certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar. Fazer da queda um passo de dança; Do medo, uma ponte do sonho, uma escada; Da procura um encontro. Só assim terá valido a pena existir.”

Fernando Pessoa

Dedico este trabalho a Deus acima de tudo, mãe, pai e irmãs pelo amor apoio incondicional, carinho e compreensão e a sociedade que tanto almeja o progresso contínuo da ciência.

AGRADECIMENTOS

- À Deus acima de todas as coisas.
- Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pela minha aceitação no grupo, orientação, dedicação, sugestões, aprendizado e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho!
- Ao Prof. Dr. Paulo Rogério P. Rodrigues pela orientação e apoio incondicional, presença, sugestões e aprendizado acima de tudo durante o desenvolvimento deste trabalho!
- À minha Família, Mãe, Almir, Carla, Laura, Emir e Elizandra, pelo carinho, amor, apoio, por acreditarem em mim e apoiarem sempre as minhas decisões.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.
- Ao Instituto de Química de São Carlos – USP e a todos seus funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.
- Ao Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste, Unicentro, Guarapuava – PR.
- Ao Everton, Maico, Douglas, Miguel e o Prof. Fernando pelo apoio incondicional, sugestões e dedicação!
- Ao Antonio Carlos (Toto) pelo alojamento em Guarapuava, nos dias de frio!
- Aos antigos e novos amigos do Leqi: Alexandra, Douglas Machado, Eveline, Fabiana, Fábio, Fernando, Geoff, Karen, Luciano, Marciana, Rodrigo, Sandra Regina, Thais e Tiago, pela amizade, esclarecimentos e valiosas discussões.
- Aos amigos de todas as horas e que me ajudaram em tudo em São Carlos: Carlos Eugênio Pereira, José Eduardo Alamy Filho, Helton Jose Alves, Lucas Bleicher e todos os outros que são meus amigos de verdade.

Resumo

É grande o uso do alumínio em virtude de sua viabilidade técnica e econômica além da alta proteção frente à corrosão conferida pelo filme de óxido de alumínio formado em sua superfície. Neste trabalho foram realizadas deposições de filme de polianilina (PAni) sobre ligas de alumínio AA-2014, AA-2024 e 7075 O. Os experimentos de eletropolimerização foram realizados por voltametria cíclica e cronoamperometria a partir de soluções aquosas contendo ácido fosfórico, ácido sulfâmico e anilina. Para a caracterização dos filmes obtidos sobre as superfícies das ligas foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os ensaios de corrosão foram realizados em meio agressivo ao alumínio, solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹ por medidas de polarização potenciodinâmica. Também foi estudada a nucleação dos filmes de PAni por cronoamperometria sobre as mesmas ligas. A partir da caracterização dos polímeros, os resultados demonstram diferenças estruturais entre os filmes de PAni decorrentes do meio ácido utilizado na eletropolimerização, que influencia na proteção contra corrosão. Estruturalmente os filmes eletropolimerizados em meio de ácido fosfórico são mais porosos em relação ao filme de PAni obtido em meio de ácido sulfâmico. Tanto para os filmes obtidos a partir de soluções aquosas de ácido fosfórico como de ácido sulfâmico ocorreram variações estruturais dos filmes após os ensaios de corrosão. Os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas potenciodinâmicas e das análises de impedância demonstram que os filmes obtidos protegem as ligas estudadas contra corrosão. Considerando-se o filme no estado desdopado, para a liga AA-2014, houve um deslocamento no potencial de corrosão de 61,2 mV para valores mais positivos em relação a liga sem recobrimento. Para as outras ligas esse deslocamento foi de 176,1 mV para a liga AA-2024 e 134,3 mV para a liga 7075, evidenciando assim uma maior proteção contra corrosão. Os estudos de corrosão evidenciam que os filmes de PAni podem ser alternativas viáveis aos outros meios protetores utilizados contra corrosão.

Abstract

Aluminum is widely used due to its technical and economic advantages, as well as due to its high level of corrosion protection provided by the oxide film formed on the surface of the metal. In the current study deposition of polyaniline (PAni) on three different Al alloys (AA-2014 F, AA-2024 T3 and 7075 O) was studied. The electrodepositions were realized from aqueous solutions of either phosphoric acid or sulphamic acid that contained the aniline monomer, using the techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The films were characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). To evaluate the resistance of the films under conditions aggressive to Al, potentiodynamic polarization curves were performed in $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. The nucleation of the films on the aluminum alloys was also investigated using chronoamperometry. Characterization of the PAni films obtained demonstrates that the use of different acids results in distinct structural characteristics, which influence their corrosion protection properties. Structurally the electro-deposited PAni films are more porous when phosphoric acid is used compared to sulphamic acid. After the corrosion assays structural differences are observed, independent of the acid used in the electrosynthesis. Data obtained from the potentiodynamic polarization curves and the impedance measurements indicate that the films obtained protect the alloys studied against corrosion. Considering the film in the undoped form for the alloy AA-2014 F, there was a positive shift in the corrosion potential of 61.2 mV. For the AA-2024 T3 and 7075 O alloys the shifts were 176.1 and 134.4 mV, respectively, indicating a greater degree of corrosion protection. The present study demonstrates that PAni films are viable alternatives to other protection methods.

Índice

1) Introdução	12
1.1 Alumínio	12
1.2 Ligas de Alumínio	15
1.3 Composição nominal das ligas estudadas	18
1.4 Ligas Al-Cu	20
1.5 Ligas Al-Zn	21
1.6 Corrosão em Ligas de Alumínio	23
1.7 Principais Formas de Corrosão	24
1.8 Proteção Contra Corrosão de Ligas de Alumínio	27
1.9 Polímeros Condutores Como Camadas Protetoras Contra Corrosão	31
1.10 Polianilina	31
1.11 Polianilina Como Revestimento Protetor Contra Corrosão	36
1.12 Impedância Eletroquímica	38
1.13 Estudo de Nucleação da Polianilina	39
1.14 Justificativa	44
1.15 Objetivos	44
2) Experimental	46
2.1 Tratamento prévio das ligas de alumínio estudadas	46
2.2 Células Eletroquímicas	46
2.3 Caracterização da corrosão das ligas de alumínio	48
2.4 Ensaios de Polarização Anódica	48
2.5 Ensaio Metalográfico	50
2.6 Preparação Metalográfica de alumínio e suas ligas	51
2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	52
2.8 Caracterização do filme polimérico	53
2.9 Espectroscopia de UV-Vis.	53
2.10 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	54
2.11 Deposição do filme polimérico	55
2.12 Voltametria Cíclica	56
2.13 Impedância Eletroquímica	57
3) Resultados e Discussão	58
3.1 Curvas de polarização anódica para as ligas sem revestimento.	58
3.2 Imagens Metalográficas	64

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura-----	66
3.4 Deposição do Filme Polimérico por Cronoamperometria-----	69
3.5 Liga AA-2014 -----	70
3.6 Liga AA-2024 -----	71
3.7 Liga AA-7075 -----	72
3.8 Curvas de polarização anódica para as ligas revestidas.-----	73
3.9 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) das ligas recobertas com os filmes -----	78
3.10 Caracterização do filme polimérico-----	83
3.11 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível-----	83
3.12 Espectroscopia na região do infravermelho -----	86
3.13 Deposição do Filme Polimérico por Voltametria Cíclica-----	88
3.14 Espectroscopia na região do infravermelho -----	94
3.15 Impedância Eletroquímica -----	95
3.16 Nucleação da Polianilina-----	98
 4) Conclusões -----	106
4.1 Perspectivas para trabalhos futuros-----	107
 5) Referências-----	108

Índice de Figuras

Figura 1: Amostra da Bauxita - minério do qual é extraído o alumínio metálico.	13
Figura 2: Preparação da superfície de alumínio e/ou suas ligas para tratamento de conversão e posterior pintura	15
Figura 3: Ligas de alumínio compondo bloco do motor e acessórios de automóveis.	17
Figura 4: Principais formas de corrosão.....	26
Figura 5: Mecanismo de polimerização da Polianilina (PAni).	35
Figura 6: (a) representação esquemática do crescimento das zonas de difusão e suas eventuais sobreposições; (b) Vista plana de núcleos hemisféricos, aleatoriamente distribuídos na superfície do eletrodo, os círculos representam as zonas de difusão.	40
Figura 7: Gráfico adimensional das variáveis normalizadas para nucleação	43
Figura 8: Célula eletroquímica utilizada nas curvas de polarização anódica.....	47
Figura 9: Célula utilizada para os ensaios de deposição do filme polimérico por cronoamperometria e voltametrias cíclicas.	47
Figura 10: Exemplo de diagrama de Evans indicando as principais informações que podem ser obtidas.	49
Figura 11: a) Variação do potencial com o tempo. b) Curva resultante da corrente por potencial em um experimento de voltametria cíclica.....	57
Figura 12: Curva de polarização anódica para a liga AA 2014 realizada em solução de NaCl 0,60 mol L ⁻¹ , a velocidade de 1 mV s ⁻¹	59
Figura 13: Curva de polarização anódica para a liga AA 2024 realizada em solução de NaCl 0,60 mol L ⁻¹ , a 1 mV s ⁻¹	61
Figura 14: Curva de polarização anódica para a liga AA 7075 realizada em solução de NaCl 0,60 mol L ⁻¹ , a 1 mV s ⁻¹	63
Figura 15: Imagem de microscopia óptica da liga AA-2014. a) sem ataque metalográfico, b) com ataque metalográfico.	65
Figura 16: Imagem de microscopia óptica da liga AA-2024. a) sem ataque metalográfico, b) com ataque metalográfico.	65
Figura 17: Imagem de microscopia óptica da liga AA-7075. a) sem ataque metalográfico, b) com ataque metalográfico.	66
Figura 18: Imagens de MEV obtidas para a amostra da liga AA-2014 antes da polarização com aumentos de a) 1000x e b) 5000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.	67
Figura 19: Imagens de MEV obtidas para a amostra da liga AA-2024 antes da polarização com aumentos de a) 1000x e b) 5000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.	68

Figura 20: Imagens de MEV obtidas para a amostra da liga AA-7075 antes da polarização com aumentos de a) 1000x e b) 5000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.	69
Figura 21: Curva de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-2014, a partir de solução de H_3PO_4 0,5 Mol L^{-1} e anilina a 0,2 Mol L^{-1}	71
Figura 22: Curva de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-2024 a partir de solução de H_3PO_4 0,5 Mol L^{-1} e anilina a 0,2 Mol L^{-1}	72
Figura 23: Curva de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-7075 a partir de solução de H_3NSO_3 1,50 mol L^{-1} e Anilina 0,30 mol L^{-1}	73
Figura 24: Curvas de polarização anódica para a liga AA-2014, a) sem revestimento com os filmes de PANi no estado b) dopado e c) desdopado, obtidos a partir de solução de H_3PO_4 0,50 mol L^{-1} e Anilina 0,30 mol L^{-1}	74
Figura 25: Curvas de polarização anódica para a liga AA-2024, a) sem revestimento com os filmes de PANi no estado b) dopado e c) desdopado, obtidos a partir de solução de H_3PO_4 0,50 mol L^{-1} e Anilina 0,30 mol L^{-1}	76
Figura 26: Curvas de polarização anódica para a liga AA-7075, a) sem revestimento com os filmes de PANi no estado b) dopado e c) desdopado, obtidos a partir de solução de H_3NSO_3 1,50 mol L^{-1} e Anilina 0,30 mol L^{-1}	77
Figura 27: Microscopias eletrônicas de varredura para amostras da liga AA-2014 recobertas com o filme depositado a partir de H_3PO_4 e anilina, antes da polarização com aumentos de a) 5000x e b) 10000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 5000x e d) 10000x... ..	79
Figura 28: Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra do filme de PANi depositado sobre a liga AA-2014 a partir de H_3PO_4 e anilina, magnitude 15.000 x.	80
Figura 29: Microscopias eletrônicas de varredura para amostras da liga AA-2024 recobertas com o filme depositado a partir de H_3PO_4 e anilina, antes da polarização com aumentos de a) 1000x e b) 10000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.....	81
Figura 30: Microscopias eletrônicas de varredura para amostras da liga AA-7075 recobertas com o filme depositado a partir de H_3NSO_3 e anilina, antes da polarização com aumentos de a) 5000x e b) 10000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.....	82
Figura 31: Espectros na região do UV-Vis para o filme de PANi a) dopado e b) desdopado, depositado sobre a liga AA-2014. Filme gerado a partir de solução de H_3PO_4 e anilina.	84
Figura 32: Espectros na região do Uv-Vis para o filme de PANi a) dopado e b) desdopado, depositado sobre a liga AA-2024. Filme gerado a partir de solução de H_3PO_4 e anilina.	85

Figura 33: Espectros na região do Uv-Vis para o filme de PAni a) dopado e b) desdopado, depositado sobre a liga AA-7075. Filme gerado a partir de solução de H_3NSO_3 e anilina.....	86
Figura 34: Espectros de FTIR para as amostras de PAni, formados a partir de solução de H_3PO_4 0,50 mol L^{-1}	87
Figura 35: Voltamograma cíclico obtido a partir de solução de H_3PO_4 0,50 mol L^{-1} e anilina 0,20 mol L^{-1} na velocidade de 1mV s^{-1} sobre a liga AA-2014, $V_i = -0,665\text{V}$ e $V_f = 1,8\text{V}$	89
Figura 36: Voltamograma cíclico obtido a partir de solução de H_3PO_4 0,50 mol L^{-1} e anilina 0,20 mol L^{-1} na velocidade de 5mV s^{-1} sobre a liga AA-2014, $V_i = -0,665\text{V}$ e $V_f = 1,8\text{V}$	90
Figura 37: Voltamograma cíclico obtido a partir de solução de H_3PO_4 0,50 mol L^{-1} e anilina 0,20 mol L^{-1} na velocidade de 1mV s^{-1} sobre a liga AA-2024, $V_i = -0,665\text{V}$ e $V_f = 1,8\text{V}$	92
Figura 38: Voltamograma cíclico obtido a partir de solução de H_3PO_4 0,50 mol L^{-1} e anilina 0,20 mol L^{-1} na velocidade de 5mV s^{-1} sobre a liga AA-2024, $V_i = -0,665\text{V}$ e $V_f = 1,8\text{V}$	93
Figura 39: Espectro de FTIR para a amostra de PAni, formada sobre a liga AA-2014 a partir de solução de H_3PO_4 0,50 mol L^{-1}	94
Figura 40: Diagrama de impedância em solução de H_3PO_4 0,5 mol L^{-1} e anilina 0,2 mol L^{-1} em potencial de $-683,0\text{ mV}$ com relação ao eletrodo de calomelanos saturado, a) liga revestida com filme de PAni. b) liga sem revestimento.	95
Figura 41: Diagrama de impedância em solução de H_3PO_4 0,5 mol L^{-1} e anilina 0,2 mol L^{-1} em potencial de $-649,0\text{ mV}$ com relação ao eletrodo de calomelanos saturado, a) liga sem revestimento. b) liga revestida com filme de PAni.	97
Figura 42: Curva de densidade de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-2014.....	99
Figura 43: Curva de tratamento matemático para NCS referente à liga AA-2014 utilizando as equações (3.1) e (3.2) de <i>Scharifker e Hills</i> (a) curva experimental sem tratamento matemático; (b) Nucleação Instantânea; (c) Nucleação Progressiva.	100
Figura 44: Curva de densidade de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-2024.....	102
Figura 45: Curva de tratamento matemático para NCS referente à liga AA-2024 utilizando as equações (3.1) e (3.2) de <i>Scharifker e Hills</i> (a) curva experimental sem tratamento matemático; (b) Nucleação Instantânea; (c) Nucleação Progressiva.	103
Figura 46: Curva de densidade de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-7075.....	104
Figura 47: Curva de tratamento matemático para NCS referente à liga AA-7075 utilizando as equações (11) e (12) de <i>Scharifker e Hills</i> (a) curva experimental sem tratamento matemático; (b) Nucleação Instantânea; (c) Nucleação Progressiva.	105

Índice de Tabelas

Tabela I: Ligas submetidas a trabalho mecânico.....	18
Tabela II: Ligas para produção de peças fundidas	18
Tabela III: Composição nominal das ligas estudadas	19
Tabela IV: Resistência à corrosão de corpos de prova sob diferentes tratamentos.....	30
Tabela VI: Dados de potencial de corrosão, corrente de corrosão, potencial de pite e taxa de corrosão para o filme dopado e desdopado formado a partir de H_3PO_4 0,50 mol L ⁻¹ e anilina 0,30 mol L ⁻¹ sobre a liga AA-2014.....	74
Tabela VII: Dados de potencial de corrosão, pite e corrente de corrosão para os filmes dopado e desdopado formados a partir de ácido fosfórico e anilina sobre a liga AA-2024.	76
Tabela VIII: Dados de potencial de corrosão, pite e corrente de corrosão para os filmes dopado e desdopado formados a partir de ácido sulfâmico e anilina sobre a liga AA-7075.	78
Tabela IX: Modos de vibração vs. comprimento de onda para as principais bandas do espectro de PANi.....	87

Capítulo I

Introdução

1.1 Alumínio

O alumínio é o terceiro metal mais abundante na Terra, sendo seu uso em grande expansão, devido a fatores econômicos e técnicos [1]. Por ser muito reativo, é de difícil obtenção de seus minérios. A bauxita, embora apresente algumas dificuldades, tais como, ponto de fusão elevado e baixa capacidade de condução de eletricidade, apresenta-se como um minério viável comercialmente. A disponibilidade deste minério na natureza posiciona muitos países como detentores de uma fonte apropriada para a obtenção do alumínio metálico.

Apesar de ser encontrado em muitas argilas, rochas e outros minerais, a obtenção do alumínio dessas matérias-primas não apresenta uma viabilidade comercialmente econômica, quando comparadas com a bauxita. Dentre os países mais importantes possuidores dessa matéria prima, podem-se citar a Jamaica, Suriname e Guiana Inglesa. O Brasil tem como sua melhor fonte o Estado de Minas Gerais. A bauxita é considerada como uma matéria-prima para a obtenção, pelo Processo Bayer, da alumina anidra pura (Al_2O_3) que, por sua vez, ao ser submetida a uma redução eletrolítica pelo Processo Hall-Héroult, promove a formação do alumínio metálico.

Figura 1: Amostra da Bauxita - minério do qual é extraído o alumínio metálico.

A eletrólise da bauxita refinada dissolvida em criolita fundida, Na_3AlFe_6 , a uma temperatura um pouco abaixo de 1000°C , produz o alumínio metálico. O processo foi aperfeiçoado independentemente por Charles Martin Hall (americano) no Oberlin College e Paul Héroult na França, pela observação de que o alumínio podia ser separado de seu óxido por eletrólise [1].

Na Figura 1 é apresentada uma foto de minério da bauxita, que dá origem ao alumínio metálico.

A bauxita possui sistema cristalino variável e fórmula química com algum $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeO}(\text{OH})$. Em uma definição cientificamente mais exata, pode-se considerar a bauxita mais como uma rocha do que um mineral, ou seja, trata-se de uma rocha contendo vários óxidos hidratados de Al.

O alumínio resiste à oxidação contínua, pois quando a sua superfície é exposta à atmosfera, este se combina com o oxigênio formando um filme de óxido de alumínio com alta aderência que impede a continuação da oxidação com taxas elevadas.

Uma vez danificada, a camada gerada naturalmente por exposição à atmosfera, a superfície metálica exposta é imediatamente re-oxidada, formando novamente uma camada fina, aderente e incolor de óxido de alumínio. O filme de óxido formado na superfície do alumínio é da ordem de $10 \text{ \AA}$, entretanto, mesmo esta pequena espessura de óxido confere alta proteção frente à corrosão. A camada de óxido formada sobre alumínio ou suas ligas é constituída de duas subcamadas, uma interna e outra externa. A subcamada interna é composta por uma camada barreira,

amorfa e compacta, cuja espessura varia de acordo com a temperatura do ambiente. A subcamada externa possui maior espessura e, também, maior permeabilidade, sendo constituída de óxidos hidratados.

Embora o alumínio e suas ligas apresentem boa resistência frente à corrosão sob atmosferas de baixa agressividade, para uso industrial esse filme não proporciona longa proteção [2]. Consequentemente, medidas de proteção tornam-se necessárias para atender as exigências do mercado quanto à vida útil do material.

Com a finalidade de obter materiais metálicos com alta durabilidade, estes são submetidos a processos de tratamento de superfície. Industrialmente, é amplamente utilizado recobrimento com camadas de revestimento orgânico, principalmente tintas, cuja finalidade é promover maior resistência à corrosão. Entretanto, nenhuma dessas camadas é isenta de defeitos e totalmente impermeável. Consequentemente oxigênio, umidade e contaminantes, presentes na atmosfera, podem penetrar por esses defeitos e/ou porosidades da camada de tinta e atingir o substrato metálico criando condições para o início da corrosão. Uma vez iniciado, o processo de corrosão pode gerar delaminação e perda de aderência da tinta ao substrato.

Usualmente, materiais metálicos são submetidos a processos de tratamento da superfície, particularmente, processos conhecidos como tratamentos de conversão, antes da pintura, com a finalidade de retardar a degradação do sistema substrato metálico-revestimento. Estes processos podem atuar apenas como promotores de adesão entre o substrato e a camada orgânica (tinta), bem como possuir a finalidade de promover uma inibição do mecanismo de oxidação do metal.

A eficiência dessas camadas protetoras depende, todavia, do preparo prévio da superfície. Superfícies bem limpas, livres de óxidos, graxas e sujeiras diversas, geralmente apresentam bom desempenho frente à corrosão após tratamentos de conversão [3, 4]. A Figura 2 apresenta um fluxograma típico do preparo da superfície de alumínio e/ou ligas de alumínio, para posterior tratamento de conversão e pintura, independentemente do tipo de revestimento de conversão a ser adotado.

Figura 2: Preparação da superfície de alumínio e/ou suas ligas para tratamento de conversão e posterior pintura [1].

Entre os tratamentos de conversão mais efetivos para alumínio e suas ligas encontra-se a cromatização. Neste processo, o material metálico é freqüentemente tratado em soluções de ácido crômico, levando à formação de uma camada de cromato que aumenta a resistência à corrosão do substrato e melhora a aderência entre substrato e o revestimento de tinta [4]. Todavia, devido à alta toxicidade dos rejeitos deste processo, que consistem de compostos à base de cromo, e à conseqüente necessidade de tratar estes rejeitos antes de sua destinação final, os processos de tratamento superficial com uso de diferentes materiais de menor impacto ambiental tornam-se substitutos potenciais para o processo de cromatização.

1.2 Ligas de Alumínio

Pelo sistema de classificação da Aluminum Association (AA), a série 1XXX identifica o alumínio comercialmente puro em diferentes graus de pureza, desde 99,00% (denominado 1000) até 99,99 % (denominado 1099). Nesse sistema, os dois últimos algarismos referem-se ao grau de pureza da liga, ou seja, até à casa centesimal acima de 99,00 %. Assim sendo, o alumínio comercialmente puro com 99,50 % de alumínio é conhecido como 1050, já o alumínio com 99,70 % de pureza é denominado 1070 e assim por diante [5].

O alumínio comercialmente puro caracteriza-se pelas elevadas condutividades térmica e elétrica e pela baixa resistência mecânica, ao contrário das ligas de alumínio (séries 2XXX a 8XXX). Devido a essas características, suas principais aplicações restringem-se a componente de sistemas térmicos e elétricos, nos quais se exige alta condutividade sem que haja o mesmo tipo de exigência com relação às propriedades mecânicas. O cobre apresenta maior condutividade térmica e elétrica do que o alumínio, entretanto, apresenta como significativas desvantagens o maior custo e a maior densidade (massa específica), mais do que o triplo da densidade do alumínio: $8,9 \text{ g/cm}^3$ contra $2,7 \text{ g/cm}^3$, o que é muito significativo para determinadas aplicações [5].

Outra característica importante do alumínio comercialmente puro é sua elevada resistência à corrosão, devido à formação de uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3), muito fina, transparente e extremamente aderente que confere essa característica ao evitar o prosseguimento da oxidação e, principalmente, a remoção dos óxidos, ou seja, o fenômeno conhecido como passivação. Essa alta resistência à corrosão pode ser diminuída pela introdução de elementos de liga, principalmente de elementos mais afastados do alumínio na tabela de potencial eletroquímico, como o cobre, por exemplo. Por outro lado, elementos mais próximos do alumínio nesta tabela, como o magnésio, prejudicam muito pouco a resistência à corrosão do alumínio. Por este motivo, as ligas Al-Mg são aquelas que apresentam a maior resistência à corrosão, inferior somente à do alumínio comercialmente puro e muito superior à das ligas Al-Cu, por exemplo. Devido a essa maior resistência à corrosão, uma outra aplicação importante para o alumínio é no revestimento de ligas de aplicação aeronáutica, o chamado "cladding". Denomina-se então Alclad 2024 à liga (Al-Cu) 2024 revestida com alumínio comercialmente puro [5]. A Figura 3 mostra a aplicação de algumas ligas de alumínio no setor automotivo, fazendo parte do bloco do motor e acessórios em alguns automóveis.

Figura 3: Ligas de alumínio compoendo bloco do motor e acessórios de automóveis.

Os elementos mais comumente encontrados como impurezas no alumínio comercialmente puro são o ferro e o silício, em maior ou menor grau, dependendo do nível de pureza. Estes elementos formam fases intermetálicas, como FeAl_3 , $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$, FeSiAl_8 , FeSiAl_5 , e $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$, devido à limitada solubilidade do ferro no alumínio. Estas fases apresentam-se com diferentes tamanhos, formas e distribuição, mas normalmente só prejudicam as propriedades da matriz quando são grosseiras, alongadas e concentradas nos contornos de grão.

Cabe então, antes de abordar as ligas de alumínio recapitular o sistema de classificação adotado pela Aluminum Association em 1971, e que atualmente é o mais aceito internacionalmente. Esse sistema subdivide-se em duas partes: o adotado para as ligas utilizadas em trabalho mecânico (laminação, extrusão, forjamento e outros) e o que foi adotado para ligas destinadas exclusivamente à produção de peças fundidas [5, 6]. Esse sistema encontra-se nas Tabelas I e II.

Tabela I: Ligas submetidas a trabalho mecânico

Série	Composição Química	Aplicações Principais
1XXX	Al comercialmente puro	Contatos elétricos
2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria Aeronáutica
3XXX	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de Bebidas, painéis.
4XXX	Al-Si	Metal de adição para soldas
5XXX	Al-Mg	Aplicações náuticas (navios e barcos)
6XXX	Al-Mg-Si	Perfis arquitetônicos, componentes automotivos.
7XXX	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria aeronáutica
8XXX	(outras ligas) Al-Li e Al-Fe	Várias

Tabela II: Ligas para produção de peças fundidas

Série	Composição Química	Aplicações Principais
1XXX.X	Al comercialmente puro	Contatos elétricos
2XXX.X	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria Aeronáutica
3XXX.X	Al-Si-Mg e Al-Si-Cu	Várias
4XXX.X	Al-Si	Pistões fundidos de motores
5XXX.X	Al-Mg	Aplicações náuticas (navios e barcos)
6XXX.X	Não existe esse sistema	Não especificado por não existir esse sistema
7XXX.X	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria aeronáutica
8XXX.X	Al-Sn	Várias, ligas com baixo ponto de fusão.

1.3 Composição nominal das ligas estudadas

As composições nominais das ligas estudadas estão apresentadas na Tabela III. Estas composições foram obtidas com o uso da norma técnica da NBR 6834, referentes às composições das ligas de alumínio [7].

Tabela III: Composição nominal das ligas estudadas

Liga	Cu	Mg	Zn	Mn	Cr	Si	Fe
AA-2014	3,9 – 5,0	0,2 – 0,8	0,3	0,4 – 1,2	0,1	1,0	0,7
AA-2024	3,8 – 4,9	1,2 – 1,8	0,3	0,9	0,1	0,5	0,5
AA-7075	1,2 – 2,0	2,1 – 2,9	5,1 – 6,1	0,3	0,2 – 0,3	0,4	0,5

Além da classificação das séries quanto à composição química, a Aluminum Association também estabeleceu um sistema de classificação quanto ao tipo de tratamento térmico (determinado, entre outros, pela letra "T" seguida por um número, tipo T4, T6, etc.) e também quanto ao tipo de trabalho mecânico, que neste caso consiste no uso da letra "H" seguida por um número (tipo H12, H16, H32, etc.). O sistema de designação de têmperas é baseado na seqüência de tratamentos básicos usados para produzir as várias têmperas nos produtos extrudados.

As designações de têmpera seguem a designação de liga, sendo as duas designações separadas por um hífen. A designação das têmperas consiste de uma letra seguida de um ou mais dígitos, os quais designam seqüências específicas dos tratamentos básicos.

Em relação à liga AA-2014 F, "F" como fabricado, aplica-se aos produtos obtidos através de processos de conformação, nos quais não se emprega nenhum controle especial sobre as condições térmicas ou de encruamento. Não se especificam limites para as propriedades mecânicas.

Para a liga AA-2024 T3, "T" tratado termicamente, aplica-se aos produtos que sofrem tratamento térmico com ou sem deformação plástica complementar, que produzem propriedades físicas estáveis. A letra "T" deve ser seguida por um ou mais dígitos que indicam a seqüência dos processos básicos realizados: tratamentos térmicos ou deformações plásticas. "T3" indica solubilizado, encruado e envelhecido

naturalmente até uma condição substancialmente estável. Aplica-se aos produtos que sofrem deformação plástica a frio para aumentar a sua resistência mecânica depois do tratamento térmico de solubilização, ou nos quais o efeito do encruamento devido ao aplainamento ou endireitamento é levado em consideração ao serem fixados os limites para as propriedades mecânicas.

Para a liga 7075-O, "O" significa recozido, aplica-se aos produtos acabados no estado em que apresentam o menor valor de resistência mecânica.

1.4 Ligas Al-Cu

As ligas do sistema Al-Cu, conhecidas como ligas da série 2XXX (trabalhadas) e 2XX.X (fundidas) na classificação da Aluminum Association, são as ligas de alumínio de desenvolvimento mais antigo, sendo que o seu surgimento data do início do século XX, quando Alfred Wilm, na Alemanha, descobriu o fenômeno de endurecimento por precipitação [8]. Essas ligas até hoje são conhecidas como duralumínio, e dentre elas a liga 2017 é a mais antiga e também a mais conhecida. É uma liga que contém 4 % de cobre, 0,5% de magnésio e 0,7 % de manganês, nas quais a simples introdução desses elementos de liga já eleva a resistência à tração de 9,1 kg/mm² (alumínio comercialmente puro) para 18,2 kg/mm². O tratamento térmico de envelhecimento (endurecimento por precipitação) por tempo e temperatura controlados permite aumentar ainda mais a resistência à tração, para cerca de 40 kg/mm² [5].

As ligas Al-Cu podem ainda ser subdivididas em dois grupos principais: ligas Al-Cu com teores de magnésio relativamente baixos, como a 2017, 2025 e a 2219, e as ligas Al-Cu com teores de magnésio relativamente altos (também denominadas Al-Cu-Mg), superiores a 1%, como a 2024 (1,5 % de magnésio) e a 2618 (1,6 % de Mg).

A principal diferença entre esses dois subgrupos é que nas ligas Al-Cu só contribuem para o endurecimento por precipitação as fases precursoras da fase θ (Al₂Cu), θ'' e θ' , ao passo que nas ligas Al-Cu-Mg é igualmente importante a contribuição da fase S', precursora da fase S (Al₂CuMg) [6]. Se o teor de silício for

relativamente alto, também poderá ser encontrada nestas ligas a fase quaternária Q ($\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$).

As ligas Al-Cu-Mg podem apresentar diferentes tipos de elementos de liga, adicionados com diversas finalidades, os quais podem levar à formação de diversas fases diferentes. A liga 2024, por exemplo, possui manganês em teores relativamente altos, que causa a formação da fase $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$, presente também em outras ligas, que sob a forma de partículas dispersas retardam os processos de recristalização e crescimento de grão.

De um modo geral as ligas Al-Cu-Mg apresentam elevada resistência mecânica após tratamento térmico de endurecimento por precipitação, entretanto, apesar dessa vantagem, apresentam algumas desvantagens quando comparadas com outros tipos de ligas de alumínio, que vão desde a resistência à corrosão relativamente baixa e a conformabilidade limitada (são pouco adequadas a processos com elevada deformação, como a extrusão, por exemplo) até a soldabilidade igualmente restrita (em geral são soldadas somente por processos de resistência elétrica) [5]. Os valores mais elevados de dureza são obtidos para teores de cobre da ordem de 4 a 6 %, dependendo da influência de outros elementos de liga presentes [6].

1.5 Ligas Al-Zn

Entre as ligas da série 7XXX (Al-Zn) destacam-se os subgrupos Al-Zn-Mg e Al-Zn-Mg-Cu. Assim como as ligas Al-Cu e Al-Mg-Si são ligas endurecíveis por precipitação, ou seja, mediante tratamento térmico controlado em condições específicas, geralmente de solubilização e envelhecimento, apresentam ganhos significativos de dureza. Encontram sua principal aplicação na fabricação de aviões, uma vez que as ligas da série 7XXX são aquelas que atingem os níveis mais elevados de resistência mecânica entre as ligas de alumínio [6]. Uma temperatura típica de solubilização de uma liga Al-Zn-Mg seria em torno de 480 °C, enquanto para uma liga Al-Mg-Si seria aproximadamente 560 °C [6].

O zinco, por si só, é altamente solúvel no alumínio e não exerce influência apreciável na microestrutura de uma liga simples como a 7072. Entretanto, o tipo de liga Al-Zn mais freqüentemente usado contém também magnésio e cobre, assim como elementos adicionais como cromo, manganês e zircônio, além do ferro e do silício normalmente presentes como impurezas. Nesse tipo de liga as fases em equilíbrio com a matriz rica em alumínio são a fase heta, também chamada M (MgZn_2), T ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) e a fase beta (Al_3Mg_5). Esta última somente aparece quando o teor de magnésio é muito mais alto que o teor de alumínio. Além da formação da fase heta (M) endurecedora, o magnésio tem importante efeito no endurecimento por solução sólida [6]. Nas ligas quaternárias que contêm cobre, o zinco é o principal elemento de liga, mas o teor de magnésio é superior ao teor de cobre. A composição da fase M varia de MgZn_2 até AlCuMg e pode ser descrita como $\text{Mg}(\text{Al,Cu,Zn})_2$. A fase T varia de $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ até Al_6CuMg_4 e pode ser descrita como $\text{Mg}_3(\text{Al,Cu,Zn})_5$. Se o teor de cobre for muito alto aparece a fase S (Al_2CuMg), cuja variação de composição é pouco significativa.

De um modo geral nas chamadas zonas Guinier Preston, e precipitados coerentes o teor de cobre é menor do que nos precipitados de equilíbrio. O ferro, o silício e o manganês interagem uns com os outros e também com o cobre e com o magnésio. O cromo reage com o alumínio e o magnésio para formar partículas dispersas [6].

Apesar de sua elevada resistência mecânica, as ligas Al-Zn-Mg foram estudadas por muito tempo, principalmente com o intuito de superar a desvantagem significativa causada por sua baixa resistência à corrosão sob tensão. Embora a liga 7076 tenha sido introduzida na fabricação de aeronaves em 1940, somente com o desenvolvimento da liga 7075, introduzida em 1943, esse tipo de liga ganhou maior presença na indústria aeronáutica. Uma nova versão, com maior resistência mecânica, a liga 7178 apareceu em 1951. A liga de alumínio com maior resistência mecânica já produzida comercialmente, a 7001, foi introduzida em 1960. Entretanto, dificuldades

de produção, baixa tenacidade e baixa resistência mecânica na têmpera T73 inviabilizaram seu uso extensivo. Mais recentemente, ligas 7X49 e 7X50, assim como novas versões de mais alta pureza da liga 7075, têm sido empregadas em maior escala devido à sua alta resistência mecânica e maior ductilidade. Quando essas ligas Al-Zn-Mg são razoavelmente superenvelhecidas nas têmperas T7X, a resistência mecânica atingida é inferior a da têmpera T6, mas consegue-se praticamente a imunidade à corrosão sob tensão [6].

1.6 Corrosão em Ligas de Alumínio

A corrosão é a oxidação não desejada de um metal, pode causar danos em quase todos os setores da atividade humana, seja de ordem econômica, como é o caso de corrosão de veículos, eletrodomésticos ou outros casos, como o acontecimento de sérios acidentes devido a falhas imprevisíveis de componentes e equipamentos industriais (caldeiras, vasos de pressão) e de estruturas (pontes e edifícios). Um exemplo de problema ocasionado pela corrosão data do início da engenharia de aeronaves quando muitos acidentes fatais ocorriam. Atualmente, entretanto, poucos acidentes ocorrem em função da corrosão, devido ao uso correto dos materiais empregados para cada fim, estes então, passaram a ser escolhidos de acordo com a aplicação, e tiveram seu “design” simplificado. A diminuição do número de acidentes também se deve ao uso de revestimentos protetores e inspeções regulares, que passaram a ser efetuadas, além do desenvolvimento de ligas de alto desempenho para usos especiais [8].

A importância do alumínio e suas ligas na indústria aeronáutica, e mais recentemente na indústria automobilística (bloco de motor e outras partes), é reconhecida, fazendo com que cada vez mais, estudos de proteção contra corrosão sejam realizados com o intuito de evitar o maior número de falhas possíveis. O alumínio e suas ligas possuem determinada resistência à corrosão em alguns meios, sendo esta atribuída à rápida formação de um filme de óxido de alumínio (Al_2O_3) sobre sua superfície. Entretanto, é bastante conhecido que o óxido de alumínio exhibe

diferentes propriedades sob diferentes meios eletroquímicos, fazendo com que esta camada de óxido não ofereça proteção suficiente em algumas aplicações.

O filme de Al_2O_3 formado sobre a superfície do alumínio pode ser atacado em meios agressivos, tais como, soluções ácidas, básicas ou contendo íons cloreto. Em soluções contendo íons cloreto, ocorre a formação de cloretos de alumínio que diminuem a capacidade do filme de óxido como agente de proteção contra a corrosão do metal [9]. Desde que nada possa ser feito para alterar a termodinâmica do processo de corrosão, a estratégia do controle de corrosão deve estar focada sobre o controle da dinâmica (evidenciando a cinética e/ou a alteração do mecanismo) do processo [10].

Além da corrosão por meios agressivos, quando as ligas de alumínio são submetidas a tratamento térmico, poderá ocorrer a precipitação de algumas fases, quando o tempo e/ou a temperatura de tratamento forem ultrapassados, estas fases podem iniciar o processo corrosivo [11]. Um exemplo característico é o da fase CuAl_2 , que, sendo catódica em relação à matriz, produz efeito de corrosão ao redor das partículas precipitadas. As ligas de alumínio, após o tratamento térmico, podem sofrer fraturas resultantes do processo de corrosão sob tensão. Este processo ocorre, geralmente, em regiões de contorno de grão nas quais pode ocorrer uma dissolução local ou fragilização pelo hidrogênio, pois estas regiões representam um sítio de rápida difusão do hidrogênio atômico [11].

1.7 Principais Formas de Corrosão

As principais formas de corrosão que as ligas de alumínio podem sofrer estão mostradas na Figura 4.

Corrosão uniforme: quando a corrosão se processa de modo generalizado em toda a superfície ocorrendo perda uniforme de espessura. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras, como resultado do ataque.

Corrosão intergranular: quando o ataque se manifesta entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a *corrosão sob tensão fraturante*.

Corrosão Intragranular: a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor solitação mecânica, tendo-se também a corrosão sob tensão fraturante.

Corrosão em placas: quando os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam película inicialmente protetora, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem aderência, expondo o metal a novo ataque.

Corrosão alveolar: quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com o aspecto de crateras. É freqüente em metais formadores de películas semiprotetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial.

Corrosão puntiforme (pite): quando o desgaste provocado pela corrosão se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. A corrosão por pite é freqüente em metais formadores de películas protetoras, em geral passivas, que, sob a ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa. Exemplo comum é representado pelos aços inoxidáveis e ligas de alumínio em meios que contém cloretos.

Corrosão filiforme: é um tipo de corrosão que se processa sob filmes de revestimentos, especialmente de pintura, se propagam em diferentes direções e não se cruzam. Ocorre muito quando a umidade relativa do ar é maior que 85% e em revestimentos mais permeáveis à penetração de oxigênio e água ou apresentando falhas.

Figura 4: Principais formas de corrosão (Desenho Esquemático) [12].

Empolamento pelo Hidrogênio: O hidrogênio no estado nascente (atômico) tem grande capacidade de difusão em materiais metálicos. Então, se o hidrogênio for gerado na superfície de um material, ele migra para o interior e acumula-se em falhas existentes. O hidrogênio acumulado passa da forma nascente a molecular e provoca o aparecimento de altas pressões no interior da falha. As tensões oriundas da pressão do gás poderão ser suficientes para escoar o material e, nesse caso, os danos são irreversíveis, ou apenas para torná-lo mais frágil, entretanto com a eliminação do hidrogênio, o material voltará as suas condições normais. As principais causas do aparecimento de hidrogênio podem ser: processos de decapagem ácida, decomposição da umidade e água de cristalização contida em alguns tipo de revestimento de eletrodo que gera hidrogênio atômico no processo de soldagem por

eletrodo revestido, reações catódicas em estruturas protegidas catodicamente, ações de gases ricos em hidrogênio.

1.8 Proteção Contra Corrosão de Ligas de Alumínio

O alumínio é o segundo metal mais importante com relação a usos práticos e sua grande abundância faz dele um substituto natural do aço no próximo século. O alumínio é corroído tanto em meio ácido como em meio alcalino em um intervalo de potencial substancial, mas, para $4 < \text{pH} < 9$, que corresponde a um intervalo de pH comum de atividade, o alumínio forma uma camada passiva protetora [13]. Em situações de uso externo e após vários anos, pode ser observada a ocorrência de corrosão por pites. Em contato permanente com água, este tipo de corrosão é bem mais grave, sendo que as quantidades de oxigênio e de cloreto no meio determinam o grau de ataque ao metal. Da mesma forma que para o ferro, outros tipos de corrosão podem ocorrer, tais como corrosão galvânica e corrosão sob tensão.

Para uso industrial do alumínio e suas ligas, a película de Al_2O_3 que se forma sobre a sua superfície não é suficiente como proteção à corrosão. Então, na maioria das aplicações destes materiais, se faz necessário o tratamento da superfície do alumínio para uma melhor resistência à corrosão.

Os principais tratamentos da superfície do alumínio e suas ligas são: anodização, pintura e conversão química.

A espessura da camada de óxido é função do tempo de exposição:

0,001 μm - um dia

0,003 μm - trinta dias

Visando-se uma proteção mais duradoura, procura-se obter a camada de óxido, em espessuras maiores que a natural, utilizando-se a oxidação por métodos químicos ou métodos eletrolíticos. Na oxidação por métodos químicos trata-se o alumínio com soluções de cromatos ou dicromatos em presença de carbonatos alcalinos, a quente. A camada de óxido obtida por esses métodos tem espessura de 1

a 2 µm, apresenta grande aderência, pouca elasticidade e serve como excelente base para pintura sobre alumínio, sendo utilizada na indústria aeronáutica como base para aplicação do “*primer*” de cromato de zinco, em estruturas de alumínio ou suas ligas [12].

A oxidação eletrolítica utiliza tratamento eletrolítico, do metal, em solução adequada colocando-se o material metálico como anodo, daí o processo ser chamado *anodização*. É um processo usado mais freqüentemente para o alumínio, e em menor escala para o magnésio, titânio, zircônio, tântalo e vanádio. A reação que ocorre no anodo pode ser descrita como:

Na anodização pode-se controlar a espessura da camada de óxido, atingindo-se valores em torno de 20-40 µm, podendo-se chegar a 200 µm ou até mais. A aderência é boa, a capacidade de coloração é boa, podendo a camada de óxido adsorver pigmentos corantes a fim de torná-la, às vezes, mais decorativa, devido à obtenção de alumínio anodizado azul, preto, vermelho, prateado, etc. [12]

A pintura tem a função de embelezar e proteger um determinado objeto. Para que esses dois aspectos sejam satisfeitos, a tecnologia de tintas e vernizes envolve muitas ciências, tais como, química orgânica e inorgânica, física dos polímeros, físico-química, etc. Apenas cerca de 80 µm de uma película protetora agem contra a corrosão de um automóvel, dando-lhe a cor e o aspecto final desejado. [14]

Os tratamentos de conversão compreendem processos como a *fosfatização* e a *cromatização*. A fosfatização permite a aplicação de camada de fosfato sobre variados materiais metálicos como ferro, zinco, alumínio, cádmio e magnésio. Esse tipo de revestimento tem especial importância, não devido a suas propriedades intrínsecas, mas sim, devido aos seus efeitos secundários. Os dados estabelecidos por Machu [15] mostram a resistência de diferentes corpos de prova à exposição à

névoa salina, solução de NaCl a 3%, até os primeiros indícios de corrosão. Esses dados são apresentados na Tabela IV.

Pela comparação dos ensaios 1 e 2 verifica-se que a resistência à corrosão, devido à camada fosfatizante, aumenta cinco vezes. Levando em conta o valor do ensaio 6, verifica-se que a tradicional pintura eleva essa proteção de 700 vezes, valor bem mais significativo que o apresentado no ensaio 5. Analisando, agora, o resultado obtido para o ensaio 5, com a simples presença de uma camada oleosa o poder de proteção é elevado para 600 vezes. Começa a evidenciar-se o que foi chamado de efeito secundário. A camada fosfatizante, por si só, não tem qualidade senão fracas para não dizer medíocres, porém a sua presença exalta a eficiência de outros meios convencionais de proteção.

A comparação dos ensaios 1 e 7 e 6 e 7 mostra para o primeiro caso que a proteção é aumentada de mais de 5000 vezes, pois o ensaio foi levado até 500 horas quando foi interrompido, sem, evidentemente, sinal de corrosão. Para o segundo, tem-se que uma boa proteção tem sua resistência ampliada de mais de sete vezes.

Deve-se isto ao aumento de porosidade e área específica da superfície tratada, o que permite alguma penetração de tinta (ou adsorção de óleos lubrificantes protetores), de modo a criar uma unidade integrada metal base/depósito cristalino/recobrimento orgânico. A ancoragem do filme aplicado é então muito maior do que no caso de uma superfície não tratada.

Tabela IV: Resistência à corrosão de corpos de prova sob diferentes tratamentos

Resistência à corrosão	
1) Corpos de prova sem fosfatização	1/10 h
2) Corpos de prova fosfatizados	1/2 h
3) Corpos de prova niquelados	10-13 h
4) Corpos de prova cromados	23-24 h
5) Corpos de prova fosfatizados com uma camada de óleo parafínico	60 h
6) Corpos de prova recobertos com duas demãos de tinta (base sintética)	70 h
7) Corpos de prova fosfatizados e pintados como ensaio seis.	> 500 h

A cromatização é o processo no qual o revestimento obtido é produzido em soluções contendo cromatos ou ácido crômico. Esse revestimento pode ser feito sobre o metal ou sobre camadas de óxidos ou de fosfatos. No primeiro caso, o objetivo é aumentar a resistência à corrosão ou melhorar a aderência de tintas sobre materiais metálicos, como alumínio e magnésio ou suas ligas. No segundo caso é utilizado como vedante de poros suplementando a proteção dada pelas camadas de óxidos ou fosfatos, obtidos respectivamente por anodização ou fosfatização [12].

Os materiais poliméricos são usualmente conhecidos por sua elevada resistividade elétrica, uma consequência básica das ligações covalentes saturadas ao longo de suas cadeias. Entretanto, há algumas décadas, foi observado que compostos com ligações conjugadas permitem um aumento de até 15 ordens de grandeza na condutividade elétrica, quando submetidos a processos de dopagem química ou eletroquímica, ou seja, dependendo do grau de dopagem, os polímeros condutores podem apresentar valores de condutibilidade elétrica tão díspares que vão desde isolantes até condutores. Esta nova classe de materiais poliméricos foi denominada de polímeros condutores. Da mesma forma, dentre os materiais protetores mais atuais, encontram-se os filmes auto-montados, “SAM”. Segundo a definição, “SAM” ou moléculas auto-organizáveis são moléculas que se adsorvem de forma ordenada pela

imersão de um substrato apropriado na solução contendo este tipo de composto [16, 17]. Existem vários tipos de moléculas que se enquadram nesta classe, sendo cada molécula específica para um ou mais tipos de substrato, como por exemplo, difosfonildecano para camadas de óxido de alumínio [16].

1.9 Polímeros Condutores Como Camadas Protetoras Contra Corrosão

Os polímeros condutores têm atraído uma grande atenção nos últimos vinte anos devido as suas propriedades eletrônicas as quais os tornam uma classe de materiais interessantes para uso em coberturas de sistemas para controle contra corrosão [18]. Alguns polímeros condutores podem conduzir correntes elétricas através do fluxo de partículas carregadas, íons, em seu interior ou ao longo da cadeia, estes polímeros são chamados de polímeros condutores iônicos. Outros materiais poliméricos podem permitir a passagem de corrente elétrica através da movimentação de cargas parcialmente deslocalizadas ao longo da cadeia do polímero, estes polímeros são conhecidos como polímeros condutores eletrônicos [19].

Tais propriedades foram observadas nesses materiais em 1977 quando a condutividade do poliacetileno foi aumentada, que na forma isolante, possui condutância de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, tornando-o um condutor intrínseco pela exposição do mesmo a agentes oxidantes, como por exemplo o iodo, alcançando uma condutividade de 10^3 S cm^{-1} na forma condutora [20]. Entretanto, o poliacetileno não pôde tornar-se um material com as aplicações tecnológicas que eram esperadas devido à sua elevada instabilidade em condições ambientais e a problemas relativos a sua processabilidade. Isto estimulou a procura de outros polímeros condutores, tais como, polifenilacetileno, polifenilenos, politiofenos, polipirrol, polianilinas, etc.

1.10 Polianilina

O termo polianilina (PAni), comumente empregado hoje, se refere a uma família de polímeros consistindo de 1000 ou mais unidades repetitivas de p-fenilenoimina [20], existindo em vários estados de oxidação com condutividade elétrica variando progressivamente de 10^{-11} S/cm a mais de 10 S/cm [21]. As polianilinas

constituem um grupo de polímeros cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral abaixo:

onde y corresponde à fração de unidades repetitivas reduzidas e $(1-y)$ a fração de unidades repetitivas oxidadas. O valor de y pode variar continuamente entre 0 e 1. Quando y assume o valor de 1, obtém-se o polímero completamente reduzido e apresentando apenas nitrogênio amina, esta forma é conhecida como *leucoesmeraldina* e é uma forma isolante.

Quando y assume o valor zero o polímero obtido se apresenta completamente oxidado, contendo apenas nitrogênios iminas, a forma isolante é conhecida como *Pernigranilina*.

A pernigranilina pode ser protonada e formar o respectivo sal da base, sendo que este sal apresenta baixa condutividade. Para $y = 0,5$, o polímero é formado por quantidades iguais de grupos reduzidos (aminas) e grupos oxidados (iminas). O polímero formado é conhecido como base *esmeraldina*, também é isolante e tem a estrutura:

Quando a base esmeraldina está na presença de um doador de prótons, geralmente ácidos fortes, ela é protonada (oxidação interna do átomo de nitrogênio), preferencialmente nos grupamentos imina, pois estes grupos são mais básicos do que os grupos amina. A base esmeraldina protonada, conhecida como *sal esmeraldina* é a forma mais condutora da polianilina e possui a seguinte estrutura:

onde A^- é igual a um ânion (dopante ou contra-íon).

Os derivados da PANi podem ser preparados através da substituição dos átomos de hidrogênio nos anéis aromáticos ou dos nitrogênios nos grupos imina. A incorporação de grupos sulfônicos, por exemplo, pode ser realizada antes ou depois da polimerização e fornece a possibilidade de se obter polianilinas auto-protonadas e/ou solúveis em água [22].

A forma mais conveniente de se produzir filmes de PANi recobrindo substratos metálicos, é a polimerização eletroquímica, na qual o metal para ser recoberto é utilizado como anodo em um meio eletrolítico contendo monômeros de anilina e eletrólito suporte. A equação a seguir demonstra a formação eletroquímica da PANi [10].

A eletropolimerização da anilina para formar o polímero condutor polianilina ocorre em soluções ácidas devido a dois fatores: i) o monômero anilina é solúvel somente em soluções aquosas ácidas; ii) a forma condutora da PANi ocorre em soluções aquosas ácidas, o polímero é dopado por protonação ou oxidação.

Sob essas condições, o mecanismo de polimerização pode ser descrito como na Figura 5.

Sabe-se que a morfologia, condutividade e outras propriedades da PANi dependem do contra-íon incorporado, do grau de cristalinidade e do procedimento de preparação [23]. Além disso, fatores como eletrólito suporte, pH, temperatura, e razão entre monômero e oxidante, conferem propriedades particulares a PANi. Os filmes da PANi obtidos através de síntese eletroquímica têm como principal vantagem a sua preparação diretamente sobre um substrato, eliminando assim processos de separação como os necessários quando se emprega a via química. As sínteses por via eletroquímica podem empregar diferentes técnicas, as quais podem ser classificadas em dois grandes grupos: potenciostáticas (voltametria cíclica e a potencial controlado) e galvanostáticas (corrente controlada).

O emprego dessas técnicas por sua vez, necessita do controle de algumas variáveis que influenciam nas características dos filmes poliméricos: velocidade de varredura, intervalo de potencial e densidade de corrente.

As propriedades físicas e cinéticas da eletropolimerização dependem de parâmetros como: temperatura, natureza do eletrólito usado na síntese, velocidade de varredura do potencial para o crescimento do polímero.

Início **Acoplamento** **Polimerização** **Dopagem** **Figura 5:** Mecanismo de polimerização da Polianilina (PAni).

1.11 Polianilina Como Revestimento Protetor Contra Corrosão

Os processos de corrosão do metal podem ser controlados por diferentes métodos: os de modificação do meio corrosivo ou do metal e por uso de agentes protetores. No último caso, os agentes protetores atuam como inibidores ou uma barreira de proteção à corrosão e podem ser tanto uma substância simples quanto uma mistura que, quando presente na superfície metálica oxidável em concentração específica, pode reduzir ou eliminar o processo de corrosão. Os inibidores mais efetivos são os compostos orgânicos que tem em sua estrutura molecular duplas ligações (ligações π).

A eficiência de um composto orgânico para atuar como um inibidor de corrosão é fortemente dependente de sua adsorção na superfície metálica (sua capacidade de remover água da superfície), o que pode ser representado pela seguinte equação [24]

As moléculas que adsorvem na superfície podem agir como efeito barreira e desse modo restringir as reações anódicas e/ou catódicas (reações de transferência de elétrons) diminuindo a velocidade do processo de corrosão [24].

Várias formas da PAni têm sido exploradas para a proteção contra corrosão do alumínio e suas ligas, incluindo a forma de sal esmeraldina sobre a liga 2024-T3 [25], a forma de base esmeraldina sobre a liga 3003 e também sobre a liga 2024-T3 [9] e formas sulfonatadas auto dopadas. Epstein *et al.* [9] estudaram a proteção contra corrosão em ligas de alumínio 3003 e 2024 T3 por camadas de polianilinas nas formas sulfonadas auto-dopadas e base esmeraldina. As amostras de alumínio foram expostas a vários ambientes corrosivos, inclusive solução de NaCl 0,10 mol L⁻¹. Foi observada corrosão severa nas amostras não cobertas com as camadas de polianilinas enquanto que as amostras cobertas mostraram um baixo processo de corrosão. A PAni também foi usada sobre as ligas 6061 e 7075 com outros polímeros escolhidos para uma melhor adesão.

Um número de estudos tem indicado que o monômero anilina e seus derivados são efetivos inibidores de corrosão para o ferro e aço. Bouayed *et al.* [26] investigaram o efeito inibidor do monômero anilina sobre ferro. Kraljić *et al.* [27] estudaram o efeito das camadas de PANi sobre a corrosão de aço. As camadas de PANi foram eletrodepositadas sobre amostras de aço (13 e 4,44% Cr) usando ácidos fosfórico e sulfúrico como eletrólitos suporte. As propriedades protetoras das camadas de PANi foram investigadas pelo monitoramento do potencial de circuito aberto versus o tempo e por espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi demonstrado que, a PANi quando no estado oxidado sal de esmeraldina, protege o aço inoxidável da corrosão em soluções de ácido sulfúrico e fosfórico pelo estabelecimento de uma camada de óxido formada sobre a superfície do aço durante a polimerização da PANi prevenindo o processo de dissolução do metal.

Muitos estudos têm demonstrado que o potencial de corrosão (E_{corr}) de metais recobertos com PANi é maior que o metal não recoberto com o polímero no mesmo eletrólito. A mudança no potencial de corrosão é dependente da forma da PANi e do ambiente corrosivo em que se encontra. O E_{corr} para o aço inoxidável recoberto com a forma sal esmeraldina da polianilina em solução aquosa de NaCl 3% teve um deslocamento de aproximadamente +800 mV, refletindo assim o alto potencial de oxidação do polímero comparado com o aço sem recobrimento [24].

Talo *et al.* [28] também reportaram um deslocamento de +500 mV no potencial de corrosão sobre o aço inoxidável recoberto com PANi em comparação com a amostra sem recobrimento, entretanto, nesse caso, a PANi na forma de sal esmeraldina estava na forma de mistura com tinta epóxi. A alta resistência da tinta epóxi poderia causar um aparente aumento no E_{corr} , logo, esse efeito não pode ser atribuído somente à PANi.

Huerta *et al.* [29] depositaram filmes de PANi sobre a liga AA-2024-T3 a partir de soluções de ácido oxálico $0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ contendo anilina $0,12 \text{ Mol L}^{-1}$. O método

utilizado para a deposição de filmes de proteção contra corrosão foi uma deposição galvanostática sucessiva de 500 segundos. Com este tipo de filme obtido, foi reportado, para o potencial de circuito aberto do metal protegido, um deslocamento de aproximadamente +650mV em comparação a liga não protegida.

1.12 Impedância Eletroquímica

Os sistemas eletroquímicos podem ser estudados com métodos baseados em medições de impedância. A EIE caracteriza o sistema em termos de suas propriedades de condução elétrica. Como consequência, é utilizada para descrever os fenômenos medidos usando elementos equivalentes elétricos como: (C) capacitâncias, (R) resistências, (R_{dif}) resistências difusionais ou (W) resistências de Warburg, (CPE) elementos de fase constante, etc.

A combinação destes elementos, tendo a mesma impedância total que o sistema medido, é denominado circuito equivalente. A análise dos dados de impedância é realizada numa ampla faixa de frequências e a finalidade é determinar as propriedades do sistema ou dos processos eletroquímicos pela variação do parâmetro impedância com o passar do tempo ou durante o processo.

Estes métodos envolvem a aplicação de uma pequena perturbação, enquanto nos métodos baseados em varredura linear ou degrau de potencial, o sistema é perturbado longe do equilíbrio. Esta pequena perturbação imposta pode ser do potencial aplicado, ou da corrente aplicada. A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente sinusoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medição da diferença de fase e de amplitude permite a análise do processo do eletrodo em relação às contribuições da difusão, da cinética, da dupla camada, de reações acopladas, etc, [30].

Verificam-se importantes aplicações nos estudos de corrosão, de membranas, de sólidos iônicos, de eletrólitos sólidos, polímeros condutores e de interfaces líquido/líquido. A comparação é usualmente feita entre a célula eletroquímica e um

circuito elétrico equivalente que contém combinações de resistência e de capacitâncias.

Uma das aplicações de maior sucesso das técnicas de impedância eletroquímica tem sido na avaliação do comportamento frente à corrosão dos revestimentos poliméricos. Essas técnicas têm sido usadas pelos fabricantes de automóveis, pelas companhias siderúrgicas e pelos fabricantes de tintas na avaliação do desempenho de sistemas de pintura sobre o aço ou aço galvanizado.

A impedância eletroquímica é uma forte ferramenta para a investigação de mecanismos de corrosão, podendo ser utilizada na detecção e monitoramento da corrosão localizada [31].

1.13 Estudo de Nucleação da Polianilina

A maioria dos modelos desenvolvidos para descrever os processos de nucleação e crescimento de filmes eletrodepositados visa à obtenção de uma expressão analítica para a descrição dos transientes de corrente (curvas de densidade de corrente vs. tempo) [32, 33].

Um modelo importante foi desenvolvido por Gunawardena *et. al.* [34] que obtiveram expressões analíticas para a nucleação instantânea e progressiva seguidas de crescimento limitado por difusão. As suposições desse modelo impõem algumas restrições para uma descrição geral dos mecanismos de nucleação e crescimento em células eletroquímicas.

O modelo de Scharifker e Hills (modelo SH) assume a existência de sítios ativos (locais onde pode ocorrer a formação de núcleos), cuja densidade de núcleos formados N pode ser descrita por,

$$N(t) = N_{\infty} [1 - \exp(-At)], \quad (1.1)$$

onde N_{∞} é a densidade de sítios, t é o tempo de eletrodeposição e A é a taxa de nucleação. Quando os valores de t e A são grandes a variação temporal de N tende ao valor zero e o valor de $N(t)$ aproxima-se de N_{∞} . Para valores finitos de t e A o limite de

Figura 6: (a) representação esquemática do crescimento das zonas de difusão e suas eventuais sobreposições; (b) Vista plana de núcleos hemisféricos, aleatoriamente distribuídos na superfície do eletrodo, os círculos representam as zonas de difusão.

N será o da sobreposição das zonas de difusão, que são provenientes do gradiente de concentração que se forma em torno de cada núcleo. Na Figura 6 são mostradas zonas de difusão formadas em torno de núcleos formados na superfície do eletrodo e que estão em fase de crescimento.

A taxa de transferência de carga para a reação que ocorre nas eletrodeposições metálicas é suficientemente alta para favorecer o crescimento continuado de núcleos estabelecidos. Após a formação inicial destes núcleos, admitindo-se que crescem sem superposição, e sob condições de controle de transferência de carga, a densidade de corrente para um número fixo de núcleos N , formados instantaneamente na superfície do eletrodo em $t = 0$ pela aplicação de um potencial externo é dada por:

$$J_i(t) = zF\pi(2Dc)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}Nt^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

onde zF é a carga molar da espécie depositada, D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, c é a concentração em mol cm^{-3} , M é a massa molar e ρ é a densidade.

A dependência linear de J com $t^{1/2}$ é freqüentemente observada não só para grãos de forma hemisférica, mas também para outras morfologias devido ao fato de que as zonas de difusão em torno dos núcleos avançarem radialmente muito mais

rapidamente que o perímetro dos mesmos. Isto faz com que o fluxo de massa tenha simetria hemisférica.

Se a taxa com que os núcleos são formados na superfície não for instantânea, ou seja, no caso de nucleação progressiva, novos núcleos são formados continuamente, e a densidade de corrente será dada por,

$$J_p(t) = \frac{2zF\pi AN_\infty (2Dc)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}}}{3\rho^{\frac{1}{2}}} t^{\frac{3}{2}} \quad (1.3)$$

As expressões para densidade de corrente para os dois tipos de nucleação (1.2 e 1.3) são restritas para o caso em que os núcleos crescem independentemente, o que não ocorre na realidade devido à sobreposição das zonas de difusão de vários núcleos próximos.

Em transientes obtidos experimentalmente, a densidade de corrente cresce rapidamente nos instantes iniciais devido ao crescimento da área eletroativa do eletrodo (crescimento dos núcleos). A superposição de zonas vizinhas de difusão é a responsável pela redução do aumento da densidade de corrente, levando o sistema a um máximo. Para densidades de núcleos relativamente altas, as zonas de difusão de cada núcleo resultam em colunas que coalescem de tal forma que, para uma dada distância do eletrodo, o processo de difusão pode ser considerado unidimensional, ou seja, a frente de difusão é planar, como mostrado na Figura 6.

O fenômeno de superposição de zonas de difusão é tratado analiticamente pelo teorema de Avrami para a obtenção da densidade de corrente para nucleação múltipla em eletrodos sólidos. Scharifker e Hills [35] consideraram um conjunto de núcleos hemisféricos distribuídos aleatoriamente na superfície do eletrodo e o crescimento controlado por difusão. Cada núcleo desenvolve uma zona de difusão hemisférica que cresce com uma velocidade radial de forma que as zonas de difusão começam a se sobrepor. O transporte de matéria pelos planos de difusão em direção a superfície do eletrodo pode ser expresso em termos de difusão linear para a fração

da superfície do eletrodo contida no interior de perímetros circulares determinados pelas zonas de difusão (Figura 6).

Devido ao fato dos núcleos estarem distribuídos aleatoriamente, pode-se ter superposição e a fração de área coberta por zonas de difusão, θ , pode ser obtida pelo teorema de Avrami.

$$\theta_i = 1 - \exp(-N\pi KDt) \quad (1.4)$$

A conservação de massa requer que a quantidade de material introduzido nas zonas de difusão seja igual à quantidade incorporada no núcleo crescido. Então, a densidade de corrente para a condição de difusão planar em direção à superfície do eletrodo é dada por:

$$J = zFc \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \theta \quad (1.5)$$

Das equações 2.5 e 2.6 obtém-se para a nucleação instantânea:

$$J_i = zFc \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad \text{onde} \quad K = \left(\frac{8\pi Mc}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

No entanto, se a nucleação for progressiva, então, $N(t) = AN_{\infty}t$ e, a área coberta pelas zonas de difusão será:

$$\theta_p = 1 - \exp\left(-\frac{AN_{\infty}\pi K' Dt^2}{2}\right) \quad (1.7)$$

Substituindo a equação 1.7 em 1.5, obtém-se:

$$J_p = zFc \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_{\infty}\pi K' t^2}{2}\right) \right] \quad \text{onde} \quad k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi Mc}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

que é a equação da densidade de corrente para a nucleação progressiva.

Para comparar os resultados teóricos com os dados experimentais, determina-se a densidade de corrente máxima J_{max} e o tempo máximo t_{max} através da primeira derivada de J , em relação a t , igualando a zero. Assim, obtém-se:

Figura 7: Gráfico adimensional das variáveis normalizadas para nucleação a) instantânea e b) progressiva.

$$t_{\max} = \left(\frac{4,6733}{AN_{\infty} \pi K' D} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad J_{\max} = 0,4615 z F c D^{\frac{3}{2}} (K' AN_{\infty})^{\frac{1}{4}} \quad (1.9)$$

$$e \quad t_{\max} = \frac{1,564}{N \pi K D}; \quad J_{\max} = 0,6382 z F c D (KN)^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

para a nucleação progressiva e instantânea, respectivamente. Desta forma obtém-se a expressão duplamente normalizada para a nucleação instantânea

$$J'^2 = 1,9542 (t')^{-1} [1 - \exp(-1,2564 t')]^2 \quad (1.11)$$

e para a nucleação progressiva:

$$J'^2 = 1,2254 (t')^{-1} [1 - \exp(-2,3367 t')]^2 \quad (1.12)$$

onde, em ambas as expressões, $J' = \frac{J}{J_{\max}}$ e $t' = \frac{t}{t_{\max}}$.

É importante notar que estas expressões, obtidas por Scharifker e Hills [35], não dependem dos parâmetros de deposição ou do sistema com taxas de nucleação.

Na Figura 7 são representadas as expressões referentes às equações 1.6 e 1.8 que podem ser comparadas diretamente com os resultados experimentais.

1.14 Justificativa

A indústria automotiva vem utilizando durante um longo tempo tratamentos de conversão, tais como a fosfatização e a cromatização, para proteção frente à corrosão de aços e ligas de alumínio. Contudo, esses processos são sujeitos a uma série de restrições devido à toxicidade inerente aos rejeitos gerados. Conseqüentemente, a eletrodeposição de polímeros condutores está se tornando um tratamento alternativo comparativamente barato para substituição de tratamentos em uso na indústria automotiva, seja parcialmente ou totalmente. Um dos pontos principais deste desenvolvimento é a obtenção de depósitos orgânicos com propriedades similares ou melhores que a dos depósitos inorgânicos, ou seja, eles devem permitir uma boa adesão das camadas subseqüentes de revestimento orgânico, bem como melhorar a resistência à corrosão do metal revestido.

Por outro lado, a importância do alumínio e suas ligas na indústria aeronáutica e, mais recentemente, na indústria automobilística é reconhecida; assim, fazem-se necessários cada vez mais estudos de proteção por diferentes vias. As ligas de alumínio são utilizadas devido às propriedades mecânicas superiores quando comparadas às do metal puro. Contudo, as propriedades de corrosão dessas ligas variam, sendo piores do que as de alumínio puro.

1.15 Objetivos

Neste trabalho é proposta a utilização de filmes de PAni como revestimento protetor à corrosão das ligas de alumínio AA-2014 F, AA-2024 T3 e 7075 T6.

Para a realização deste objetivo foi necessária a caracterização do comportamento corrosivo das ligas estudadas. Esta caracterização foi realizada através de curvas de polarização anódica, imagens metalográficas e microscopias

eletrônicas de varredura. Após esta caracterização, foi realizada então a deposição dos filmes de PANi sobre estas ligas. Estas deposições foram realizadas com o uso da técnica de deposição potencioestática e voltametria cíclica, que foram realizadas a partir de dois meios distintos, ácido fosfórico e anilina, e ácido sulfâmico e anilina.

Após as ligas terem sido recobertas com os filmes, os conjuntos (ligas/filmes de PANi) foram submetidos aos mesmos testes utilizados para a caracterização do comportamento corrosivo das ligas sem o recobrimento. Desta forma, podem-se comparar os resultados e obter informações sobre a proteção que estes filmes ofereceram às ligas estudadas.

Através de equações utilizadas por Scharifker e Hills [35], será feito um estudo de nucleação da PANi sobre as ligas de alumínio possibilitando um entendimento maior sobre o processo de crescimento.

Capítulo II

Experimental

Neste capítulo são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização do comportamento corrosivo das ligas estudadas, deposição de filmes de PANi, sobre as ligas estudadas e identificação da composição e morfologia dos filmes poliméricos. Além das técnicas apresentadas serão descritos os reagentes e materiais utilizados na realização dos experimentos.

2.1 Tratamento prévio das ligas de alumínio estudadas

As ligas de alumínio estudadas foram cortadas em discos de dimensões de 2,0 cm de diâmetro por 0,5 cm de espessura. Antes de todos os ensaios as amostras foram lixadas mecanicamente nas granulometrias 120, 220, 320, 400, 600 e 1200. Após o lixamento com a lixa de granulometria 1200, os discos foram desengraxados em solução de álcool etílico em banho de ultrassom por cerca de 15 minutos.

2.2 Células Eletroquímicas

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de células eletroquímicas. Uma delas foi utilizada para a realização das curvas de polarização anódica e outra para os crescimentos dos filmes e demais ensaios.

A célula eletroquímica de vidro, de formato cilíndrico, utilizada para as curvas de polarização anódica possui a configuração de três eletrodos. Os eletrodos de

Figura 8: Célula eletroquímica utilizada nas curvas de polarização anódica

Figura 9: Célula utilizada para os ensaios de deposição do filme polimérico por cronoamperometria e voltametrias cíclicas.

trabalho foram os discos das respectivas ligas de alumínio, nas condições: não revestidas e revestidas com os filmes poliméricos. O contra-eletrodo utilizado foi uma chapa de platina de dimensões de 3,0 cm x 3,0 cm. O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos foi um eletrodo de calomelanos saturado (ECS).

A Figura 8 mostra a célula utilizada para a realização das curvas de polarização anódica, onde pode ser observado que a mesma possui um orifício lateral, no qual se tem o contato da superfície estudada com o meio eletroquímico. Na

utilização desta célula pode-se optar pelo orifício menor, com área de $0,2856 \text{ cm}^2$, ou o orifício maior, relativo à área de $10,854 \text{ cm}^2$.

A célula utilizada para os ensaios de deposição do filme polimérico e demais ensaios possui formato diferente da célula utilizada para a realização das curvas de polarização anódica. Os eletrodos de trabalho utilizados foram embutidos em resina cristal e tinham área exposta de $3,14 \text{ cm}^2$, o eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelanos saturado, e o contra-eletrodo utilizado foi uma chapa de platina com área de $9,0 \text{ cm}^2$.

A Figura 9 mostra um desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nestes ensaios. O copo desta célula é constituído de vidro e sua tampa é confeccionada em PVC.

2.3 Caracterização da corrosão das ligas de alumínio

A caracterização do comportamento corrosivo das ligas foi realizada por curvas de polarização anódica. O intuito deste teste foi a obtenção dos parâmetros iniciais das amostras não revestidas para posterior comparação com as amostras revestidas com o filme de PANi. Após os ensaios de polarização anódica, realizados em meio de NaCl $0,6 \text{ Mol L}^{-1}$ utilizando-se a célula mostrada na Figura 6, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura para visualização das principais formas de ataque corrosivo ocasionadas às ligas estudadas.

2.4 Ensaios de Polarização Anódica

As curvas de polarização anódica constituem-se numa lenta varredura linear de potenciais, partindo de um determinado valor na região catódica e seguindo para valores mais positivos. O comportamento corrosivo da maioria dos materiais pode ser investigado por diagramas de Evans, pela obtenção dos valores referentes ao potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência a polarização (R_p) e taxa de corrosão (TC) [36,37]. A curva experimental obtida utilizando este procedimento é denominada de curva de polarização potenciodinâmica ou quase-estacionária.

Figura 10: Exemplo de diagrama de Evans indicando as principais informações que podem ser obtidas.

A ocorrência de processos anódicos e catódicos simultâneos estabelecem as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) na superfície do metal. Há um valor de potencial no qual é atingido o equilíbrio entre estas reações, o qual é denominado de potencial de corrosão (E_{corr}) e no qual, a taxa de oxidação do material é igual à taxa de redução.

A partir desse valor de potencial ocorre o processo de corrosão metálica. [38]. A Figura 10 mostra uma curva de polarização anódica com as principais informações que podem ser obtidas a partir dela. A equação 2.1 é uma relação matemática derivada da equação de Faraday, com a qual é possível relacionar a corrente de corrosão com a taxa de corrosão.

$$TC = \frac{M \cdot i_{\text{corr}}}{n \cdot F} \quad (2.1)$$

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. Ou seja, pode-se relacionar a corrente de corrosão com a perda de massa por unidade de tempo e de área.

Neste estudo, as curvas de polarização anódica, foram obtidas por varreduras de potenciais realizadas a 1 mV s^{-1} , desde 400 mV abaixo do potencial de circuito aberto, até o potencial fixo de 400 mV. O registro destas curvas foi realizado com o auxílio de um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 273A, acoplado a um microcomputador, utilizando o programa M352/252 (EG&G/PAR).

2.5 Ensaio Metalográfico

A metalografia consiste basicamente no estudo dos produtos metalúrgicos, com o auxílio do microscópio, permitindo observar e identificar a granulação do material, a natureza, forma, quantidade, inclusões, etc. A técnica desenvolvida através da prática de vários anos define a preparação metalográfica manual como sendo um trabalho laborioso, técnico e altamente artesanal. Os estágios para a análise de um material metálico são a preparação da superfície, ataque e observação ao microscópio. A superfície do metal polido corretamente reflete a luz homogeneamente e não permite distinguir os microconstituintes de sua estrutura, assim para a revelação da estrutura, torna-se necessário atacar a superfície, previamente polida, com soluções reativas apropriadas.

O ataque químico depende do processo de oxidação e/ou redução que ocorre na superfície do corpo de prova. A superfície polida da amostra, quando submetida a ação de soluções químicas, tem determinadas regiões atacadas preferencialmente, pois os grãos de natureza diversa, assim como seus limites granulares, são corroídos diferentemente. A intensidade do contraste irá depender dos diferentes potenciais eletroquímicos dos microconstituintes da estrutura.

Os reagentes químicos podem ser soluções simples ou misturas complexas, a revelação decorre da ação oxidante sobre a superfície metálica. O potencial corrosivo necessário da solução é controlado pela concentração do agente ácido ou de seus componentes. Estes reagentes são geralmente compostos de ácidos orgânicos ou inorgânicos e substâncias alcalinas misturadas com solventes apropriados, tais como,

glicol, álcool, água, etc. Na sua quase totalidade os reagentes para a revelação da estrutura metálica na metalografia são diluídos em soluções alcoólicas e/ou aquosas.

A rápida ação ocasionada pelo ataque seletivo do reativo na amostra requer uma superfície totalmente plana da borda até o centro; isenta de riscos, manchas ou demais imperfeições; inclusões não metálicas intactas; exclusão da película deformada e absolutamente limpa.

O mecanismo desses ataques consiste na oxidação seletiva porque a cadência da dissolução dos constituintes da estrutura difere entre si, fazendo com que a corrosão seja dirigida para determinadas regiões em detrimento de outras.

Em alguns casos, quando se deseja observar estruturas contendo vários microconstituintes ou com diversificação de tamanho de grãos e/ou aumentar a seletividade, utiliza-se de reagentes para coloração da superfície atacada. O ataque é efetuado na temperatura ambiente ou a quente e o reagente deverá ser preparado por ocasião de seu uso. Os reagentes mais empregados são aqueles a base de soluções aquosas contendo ácido clorídrico. O reagente indicado para o ataque metalográfico de ligas de alumínio é o reagente de Keller constituído de 2 mL de ácido fluorídrico (48%), 3 mL de ácido clorídrico concentrado, 5 mL de ácido nítrico concentrado, 190 mL de água destilada.

2.6 Preparação Metalográfica de alumínio e suas ligas

A função do lixamento é de analisar a amostra e remover deformações profundas da mesma. Normalmente isso é feito com papel de carbeto de silício, grãos 180, 120, ou às vezes até 80 ou 60. Nem sempre é necessário iniciar com esses papéis grossos. Eles introduzem uma deformação desnecessária e prolongam o tempo de polimento subsequente. Dependendo da área da amostra, das condições superficiais do corte e das características da liga, o lixamento pode ser iniciado com grãos 220, 320, 400 ou às vezes mesmo com grãos 500 ou 600. Basicamente o lixamento consiste de quatro a cinco passes e o tempo total para cada amostra é de 30 segundos a 1 minuto.

Para se obter uma deformação mínima e o acabamento mais fino possível da superfície, a pressão de trabalho deve ser a mais baixa possível. Ela varia de 100 a 150 N, dependendo da área da superfície. Para o polimento inicial, os procedimentos disponíveis variam desde o uso de farinha de alundum, MgO, até diamante, com uma variedade de métodos diferentes. O alumínio com altos teores de silício nunca criou quaisquer problemas relacionados ao polimento, entretanto, quanto mais moles são as ligas, mais difíceis elas são de polir. Este problema começou a ser contornado, em alumínio de baixa liga, reduzindo-se a velocidade de rotação, usando-se um tecido duro como pano de polimento e lubrificantes oleosos. Contudo o tempo empregado é relativamente alto e a reprodutibilidade depende muito da habilidade do operador individual. Além do alumínio, verifica-se também que, em vários outros metais não ferrosos, após o lixamento, o polimento comum com diamante seis ou às vezes 15 micron não apresenta resultados satisfatórios. Normalmente o abrasivo deixa a superfície da amostra com riscos profundos aleatórios.

Para contornar esse problema, a rotina de trabalho adotada é a de executar o lixamento com lixas de granulometria cada vez mais finas, reduzindo então o tempo de preparação para alguns minutos. Esta retificação fina com baixas pressões permite obter um acabamento superficial muito fino.

Após a retificação fina em lixa de granulometria 2000, o polimento é feito em seguida com diamante três micron em um pano duro ou semi-duro utilizando-se lubrificantes oleosos ou álcool, durante 2 a 4 minutos.

2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os sistemas de análises microscópicas utilizam um microscópio eletrônico, que possibilita a formação de imagem pelo bombardeamento de elétrons na amostra. A imagem desta forma é assim aumentada em até 300.000 vezes e com profundidade de até 10 nm. Essa imagem é formada pela varredura de um feixe eletrônico através da amostra em sincronismo com o feixe de varredura dentro do tubo de raios

catódicos ao monitor de vídeo, por intermédio de um detector de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados.

As amostras são colocadas em uma câmara de vácuo para que sejam realizadas as imagens, portanto, é necessário que as amostras estejam secas, para que não ocorra evaporação dentro da câmara. Além disso, é necessário que a amostra seja condutora de elétrons, pois o bombardeamento de elétrons torna a amostra carregada, e esta corrente depositada sobre a amostra deve ser aterrada. Para a realização de imagens de amostras não condutoras é necessário que estas tenham sua superfície recoberta por uma fina camada de substância condutora, como por exemplo, ouro (processo é conhecido como “sputtering”). O equipamento utilizado para a obtenção das imagens de microscopia eletrônica foi um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo 440 da LEO Cambridge.

Foram realizadas microscopias das ligas após o lixamento superficial e após as curvas de polarização anódica realizadas com e sem os devidos filmes de PANi, a fim de se visualizar a ocorrência dos diversos tipos de corrosão. Além dessas, foram obtidas micrografias dos diferentes filmes formados sobre as ligas, a fim de se comparar a morfologia destes filmes.

2.8 Caracterização do filme polimérico

A caracterização do filme polimérico foi realizada por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), com o intuito de obter informações sobre o comportamento eletrônico do filme polimérico. Além desta técnica, foi utilizada também espectroscopia na região do infravermelho, para se obter confirmações sobre a composição do filme polimérico.

2.9 Espectroscopia de UV-Vis.

Este tipo de espectroscopia fornece informações sobre o comportamento eletrônico de determinados materiais. Estas informações são obtidas analisando-se a absorção de determinadas quantidades de energia que estão diretamente relacionadas aos níveis de excitação eletrônica do material analisado. Por exemplo,

materiais com ligações que possuem elétrons σ , absorvem fótons de energia elevada; já os elétrons π absorvem fótons de baixa energia. Embora esta técnica seja vastamente aplicada, ela não é capaz, sozinha, de identificar um composto completamente desconhecido, limitando-se a fornecer informações sobre seu comportamento eletrônico [39]. Em alguns polímeros condutores, como a PANi e seus derivados, é possível observar uma mudança na configuração eletrônica do polímero quando este se encontra na presença de ácidos (agentes protonadores). Esta mudança consiste em uma diminuição das bandas na região de alta energia (baixos comprimentos de onda) e um aumento das bandas na região de baixa energia (altos comprimentos de onda). Sendo assim, a técnica de UV-Vis é utilizada para a verificação do comportamento das bandas bipolarônicas dos materiais poliméricos, pois estas bandas são as responsáveis pela condução elétrica nos polímeros condutores [40,41,42,43]. Foram realizadas espectroscopias de UV-Vis com os polímeros nos estados dopado (conforme depositados) e, desdopado (primeiramente imersos em solução de NH_4OH 0,1 mol L^{-1} por 24 horas). O equipamento utilizado para obtenção dos dados foi um espectrômetro de UV-vis de marca Varian, modelo Cary 5G, a cubeta, confeccionada em quartzo e o caminho óptico percorrido de 1 cm.

2.10 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

Este tipo de espectroscopia vibracional é bastante útil, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura do material analisado [44,45,46] estando baseada nas transições de 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 relativos ao estado fundamental e ao primeiro estado excitado é possível estimular transições entre os níveis de energia vibracionais nas moléculas. 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 os diversos tipos de ligações químicas que estão presentes em uma amostra.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com o uso de um espectrômetro de infravermelho Bomem, modelo MB-102 com FTIR e os dados foram analisados com o auxílio do programa Spectra Calç.

Os filmes poliméricos foram depositados sobre as de ligas de alumínio e secos sob vácuo dinâmico por mais de 24 horas, a fim de se obter uma completa secagem do polímero. Após a secagem o polímero foi cuidadosamente retirado da superfície da liga e misturado a brometo de potássio (KBr) para a confecção de pastilhas por prensagem.

2.11 Deposição do filme polimérico

Os filmes de PAni foram sintetizados sobre as ligas estudadas através de deposições potencioestáticas e voltametria cíclica. As deposições potencioestáticas foram realizadas a 1,5 V vs. ECS durante uma hora, a partir de dois meios distintos:

- ácido fosfórico 0,50 mol L⁻¹ e anilina 0,20 mol L⁻¹
- ácido sulfâmico 1,0 mol L⁻¹ e anilina 0,20 mol L⁻¹

As curvas obtidas foram registradas com o auxílio de um potencioestado/galvanostato EG&G PAR 273A. Estas deposições seguem um mesmo padrão: inicialmente há o carregamento da dupla camada, com um aumento brusco de corrente [47], seguido por um decréscimo de corrente relativo ao período de indução [48]. Neste período não há a formação de PAni. Após estas etapas iniciais, ocorre o início da eletropolimerização da anilina, formando o filme de PAni sobre os eletrodos.

Este estágio é evidenciado pelo aumento de corrente, gerado pela oxidação das moléculas de anilina. Quando a corrente atinge um patamar no qual se mantém estável, a taxa de eletropolimerização é constante.

Neste tipo de deposição, o período de indução é dependente da concentração do monômero e do potencial aplicado, sendo maior para baixas concentrações de monômeros e baixos potenciais. Nestas condições há pouca geração de cátions fazendo com que a taxa de deposição do filme polimérico seja pequena [49].

2.12 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica bastante utilizada para se examinar uma grande variedade de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos em estado sólido, ou em solução. Em voltametria cíclica, a resposta da corrente de um eletrodo estacionário e pequeno em uma solução sem agitação é excitada por um potencial de onda triangular [50], como a mostrada na Figura 11.

Esta técnica examina um sistema sob condições de não equilíbrio em um período de tempo curto. A voltametria cíclica consiste na varredura de um determinado intervalo de potencial no sentido direto e inverso, obedecendo a um padrão linear constante.

Por voltametria cíclica é possível formar filmes do material eletroativo sob superfícies metálicas, porque ao se aumentar o potencial do sistema, a corrente aumenta exponencialmente, e a partir do momento que a corrente flui o material eletroativo (PAni) ao redor da superfície metálica (eletrodo de trabalho) é consumido, formando o filme.

A Figura 11 (a) ilustra o voltamograma cíclico no qual o potencial é variado linearmente entre E_1 e E_2 e em seguida entre E_2 e E_1 . A taxa de variação de potencial com o tempo é conhecida como velocidade de varredura do potencial.

Um voltamograma cíclico pode fornecer indicações da reversibilidade das reações de transferência de elétrons, precedidas ou seguidas por reações químicas, relativamente lentas e dos efeitos de adsorção [51]. Quando um estudo de voltametria cíclica é realizado para um sistema, Figura 11 (b), inicialmente o potencial é baixo e a corrente catódica é devida a migração de íons em solução. Entretanto quando o potencial se aproxima do potencial de redução, uma rápida variação na corrente acontece devido à elevada concentração de espécies oxidáveis nas proximidades do eletrodo. Quando o potencial se aproxima do potencial requerido para oxidar as espécies reduzidas, ocorre o aparecimento de valores de corrente substanciais, até que toda oxidação se complete e a corrente retorna a zero [50].

Figura 11: a) Variação do potencial com o tempo. b) Curva resultante da corrente por potencial em um experimento de voltametria cíclica.

2.13 Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica é uma técnica utilizada de forma que um potencial de corrente alternada é aplicado com diferentes valores de frequência. Esse método apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, tais como, a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e, a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Nesse trabalho a impedância eletroquímica foi utilizada na avaliação do comportamento frente à corrosão das ligas de alumínio estudadas revestidas com filme de PAni. As medidas de impedância foram obtidas em solução de H_3PO_4 0,5 mol L^{-1} e anilina 0,2 mol L^{-1} em potencial de -0,683 V para a liga AA-2014 e -0,649 V para a liga AA-2024 com relação ao eletrodo de calomelanos saturado durante um tempo de aproximadamente duas horas e trinta minutos de imersão.

Os valores de Z_i vs. Z_r foram obtidos num intervalo de frequência de 30 kHz a 0,001 Hz.

Capítulo III

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a caracterização das ligas de alumínio. As ligas sem revestimento foram estudadas por curvas de polarização anódica e também por microscopia eletrônica de varredura a fim de se visualizar as principais formas de corrosão destas ligas no meio estudado. Após esta etapa foram realizadas deposições dos filmes de PAni sobre as ligas estudadas. As ligas de alumínio depois de recobertas com o filme de PAni foram submetidas à polarização anódica, com o intuito de, por comparação, estabelecer a proteção que estes filmes ofereceram contra à corrosão destas ligas. Foram feitos também testes de impedância eletroquímica sobre a liga AA-2014 e AA-2024 sem revestimento e com revestimento com o filme de PAni para posterior comparação a fim de estabelecer a proteção que estes filmes oferecem contra corrosão. Também foram registradas microscopias eletrônicas de varredura a fim de se visualizar os processos corrosivos que ocorreram no sistema liga/filme polimérico.

3.1 Curvas de polarização anódica para as ligas sem revestimento.

Foram obtidas curvas de polarização anódica para as amostras das ligas sem os revestimentos, a fim de se estabelecer os parâmetros iniciais referentes à corrosão destas ligas. As análises dos resultados foram separadas para cada liga.

Figura 12: Diagrama de Evans para a liga AA 2014 realizada em solução de NaCl 0,60 mol L⁻¹, a velocidade de 1 mV s⁻¹.

Liga AA-2014

A curva na Figura 12 foi registrada tendo seus eletrodos imersos em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ no intervalo de potencial de 0,4 V abaixo do potencial de circuito aberto, até 0,4 V acima do potencial de circuito aberto. Todos os potenciais estão relacionados ao eletrodo de referência de calomelanos saturado (ECS). A velocidade de varredura foi de 1 mV s⁻¹.

A Figura 12 mostra que a liga AA-2014 tem um comportamento de corrosão ativa apresentando, após atingir o potencial de corrosão, um aumento da densidade de corrente no sentido positivo da varredura de potenciais. Essa liga atingiu o potencial de corrosão em - 0,594 V e seu potencial de pite em - 0,531 V. O potencial de circuito aberto foi medido antes (E_{ica} , potencial inicial de circuito aberto) e após o ensaio (E_{fca} , potencial final de circuito aberto), o E_{fca} apresentou um valor de potencial mais ativo, sendo que o potencial de circuito aberto inicial era de $E_{ica} = - 0,625$ V e o final foi de $E_{fca} = - 0,775$ V, confirmando assim, a corrosão desta liga no meio

estudado. A corrente de corrosão (I_{corr}) obtida pela extrapolação das curvas de Tafel foi de $2,022 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, sendo que com o auxílio do programa M352 foi calculada a taxa de corrosão (T.C.) de $6,58 \cdot 10^{-3} \text{ mma}$.

Esses resultados são similares aos apresentados por Ambat *et al.* [52] que realizaram estudos de polarização para esta mesma liga. Os autores afirmam que a reação de redução do oxigênio é a primeira reação catódica a ocorrer, seguida pelas reações de dissolução do alumínio. No trabalho desses autores, também é afirmado que a alta taxa de dissolução desta liga está relacionada com a presença de cobre, sendo este catódico com relação à matriz.

Liga AA-2024

A curva para a liga AA-2024 mostrada na Figura 13 foi registrada em solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, a velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , no intervalo de $-0,4 \text{ V} < E_{\text{ca}} < 0,4 \text{ V}$.

Como é possível observar na Figura 13, a liga AA-2024 também apresentou um comportamento de corrosão ativa com o aumento da densidade de corrente no sentido positivo da varredura de potenciais. O potencial de corrosão foi atingido a $-663,9 \text{ mV}$ e o potencial de pite em $-0,575 \text{ V}$. A corrosão ativa também foi evidenciada pela medida de potencial de circuito aberto antes e após a curva de polarização: $E_{\text{ica}} = -0,722 \text{ V}$ e $E_{\text{fca}} = -0,890 \text{ V}$. Através das extrapolações de Tafel foi possível obter $I_{\text{corr}} = 2,763 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $\text{T.C.} = 8,99 \cdot 10^{-3} \text{ mma}$.

Zhang *et al.* [53] realizaram estudos de polarização anódica sobre a liga AA-2024 e seus resultados foram semelhantes com os obtidos neste trabalho, entretanto os potenciais de corrosão apresentaram valores menos nobres, em torno de $800\text{-}900 \text{ mV}$ o que pode ser explicado pela concentração da solução de NaCl utilizada de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 13: Curva de polarização anódica para a liga AA 2024 realizada em solução de NaCl 0,60 mol L⁻¹, a 1 mV s⁻¹.

Os mesmos afirmam que, no potencial de corrosão, há principalmente a dissolução de cobre dos contornos de grão, seguida pela corrosão destes próprios grãos.

Guillaumin *et al.* [54] propuseram um modelo diferente, no qual relatam que ocorre primeiramente uma dissolução das partículas intermetálicas de composição Al₂CuMg, seguida pela dissolução da matriz. O comportamento apresentado por estes autores é semelhante aos obtidos no presente estudo.

Zhu *et al.* [55] também afirmam que a corrosão é iniciada em torno das partículas intermetálicas (como Al₂CuMg) e prossegue até a dissolução da matriz. Além disso, dizem que ocorre um aumento do pH em torno das fases intermetálicas devido às reações de redução da água e oxigênio.

Tanto Guillaumin *et al.* [54] quanto Zhu *et al.* [55] afirmam que além da corrosão por pites, estas ligas sofrem corrosão intergranular. Entretanto, isso ocorre

quando a polarização é levada a valores mais nobres, ou quando a amostra é imersa por intervalos de tempo maiores do que o realizado neste estudo. Por esse motivo no presente estudo não foi possível observar corrosão intergranular.

Cogan *et al.* [56] apresentam curvas de polarização para AA-2024-T3 com comportamento semelhante apresentado neste trabalho, todavia, nesse caso, as amostras foram imersas em NaCl 3,5% por uma hora antes de serem realizadas as curvas de polarização.

Liga AA-7075

A curva de polarização anódica para a liga AA-7075 obtida nos mesmos parâmetros descritos para as outras ligas é mostrada na Figura 14 para a liga AA-7075.

Analisando-se a Figura 14 é possível observar o comportamento de corrosão ativa desta liga. Assim como para as outras ligas, esta apresentou um aumento de corrente na varredura positiva de potenciais e atingiu $E_{\text{corr}} = -0,897 \text{ V}$ e $E_{\text{pite}} = -0,801 \text{ V}$. O potencial de circuito aberto também demonstrou o comportamento de corrosão ativa, sendo o seu valor inicial de $E_{\text{ica}} = -0,870 \text{ V}$ e o final de $E_{\text{fca}} = -0,945 \text{ V}$. A extrapolação das curvas de Tafel forneceu $I_{\text{corr}} = 2,058 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $TC = 6,70 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$. Os dados acima estão em concordância com os apresentados na literatura, como os de Andreatta *et al.* [57], que realizaram curvas de polarização anódica para a liga AA-7075 no mesmo meio.

Os autores indicam que a corrosão é iniciada através dos intermetálicos de cobre e ferro, isso devido à alta diferença de potencial entre esses intermetálicos e a matriz. Além disso, relatam que a liga apresenta corrosão por esfoliação e intergranular. Estas formas de corrosão foram observadas quando o substrato foi seccionado, por isso não foi possível observar estas outras formas de corrosão neste trabalho.

Figura 14: Curva de polarização anódica para a liga AA 7075 realizada em solução de NaCl 0,60 mol L⁻¹, a 1 mV s⁻¹.

Yue *et al.* [58] realizaram tratamentos da superfície da liga AA-7075, a fim de se obter maior resistência à corrosão por pites, os resultados apresentados pelos autores referentes à liga sem o tratamento superficial também foram similares aos descritos neste estudo, assim como os valores de potenciais.

Com relação à corrosão por pites, Böhni *et al.* [59] sugerem que os intermetálicos de cobre e ferro causam pites nas redondezas da matriz devido ao acoplamento galvânico entre estes intermetálicos e a matriz, este acoplamento gera uma alta diferença de potencial, iniciando a corrosão por pites.

As curvas de polarização anódica revelam que a liga AA-7075 possui E_{corr} mais negativo dentre as ligas analisadas, seguido pela liga AA-2024, sendo que o potencial mais positivo é apresentado pela liga AA-2014. A liga AA-2014 apresenta o E_{pite} mais próximo do E_{corr} em relação às outras ligas estudadas, evidenciando assim a maior tendência de corrosão por pites.

3.2 Imagens Metalográficas

As imagens metalográficas foram obtidas para visualização dos contornos de grãos em cada liga. As imagens são exemplificadas a seguir para cada um dos tipos de liga estudados.

As imagens foram obtidas após o lixamento com papel de carbeto de silício nas granulações de 220 a 2000 e, para o polimento final foi utilizada pasta de diamante de 3 μ m. As imagens denominadas de (b) foram obtidas depois do ataque metalográfico com o reagente de Keller por 10 segundos.

Na Figura 15 é possível verificar os contornos de grãos da liga e também verificar que a corrosão é mais profunda em algumas áreas preferencialmente a outras, devido às diferentes fases presentes na liga.

Na Figura 16 pode ser observada que esta liga apresenta contornos de grãos bem diferentes da liga AA-2014, apesar de serem da mesma família. Neste caso os contornos de grãos são maiores e a corrosão ocorre de uma forma mais uniforme, fato este que pode determinar a facilidade da deposição do filme polimérico em relação às ligas AA-2014 e AA-7075.

Liga AA-2014

Figura 15: Imagem de microscopia óptica da liga AA-2014. a) sem ataque metalográfico, b) com ataque metalográfico.

Liga AA-2024

Figura 16: Imagem de microscopia óptica da liga AA-2024. a) sem ataque metalográfico, b) com ataque metalográfico.

Liga AA-7075

Figura 17: Imagem de microscopia óptica da liga AA-7075. a) sem ataque metalográfico, b) com ataque metalográfico.

A liga AA-7075 apresenta contornos de grãos não muito visíveis de acordo com a Figura 17, no entanto, é possível observar que, a corrosão também acontece uniformemente como na liga AA-2024, apesar de o tamanho dos grãos nessa liga ser bem diferente das ligas anteriores, o que pode acarretar em dificuldade de deposição do filme polimérico.

Todas as imagens acima foram comparadas com a referência [60], e seguem o mesmo padrão observado.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de se obter parâmetros para comparação das características corrosivas, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura antes e após as curvas de polarização anódica. As imagens foram registradas com aumentos de 1000 e 5000 vezes.

É possível observar na Figura 18 a forma de corrosão ativa sofrida pela liga AA-2014 sendo que as principais formas de corrosão observadas são pites. As partes mais claras que aparecem nas imagens (c) e (d) evidenciam a presença de alguns eventuais intermetálicos formados durante a polarização.

Liga AA-2014

Figura 18: Imagens de MEV obtidas para a amostra da liga AA-2014 antes da polarização com aumentos de a) 1000x e b) 5000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.

A Figura 19 apresenta imagens obtidas anteriormente ao processo de polarização (a) e (b). Nas imagens obtidas antes da polarização são percebidas algumas regiões mais claras, as quais podem corresponder à presença de algumas fases de elementos de liga. Assim como para a liga AA-2014, as imagens após a polarização apresentam um comportamento de corrosão ativa, porém para esta liga as imagens mostram um ataque diferenciado. Nesta liga é possível observar uma maior quantidade de pites, porém com menor largura.

É possível observar também, que esta liga, após ser corroída, apresenta uma menor quantidade de produto de corrosão em comparação com a liga AA-2014.

Liga AA-2024

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 19: Imagens de MEV obtidas para a amostra da liga AA-2024 antes da polarização com aumentos de a) 1000x e b) 5000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.

Assim como para as ligas anteriores, na liga AA-7075 também é possível observar um comportamento corrosivo após as curvas de polarização, como é mostrado na Figura 20 nas partes (c) e (d). Este comportamento é ainda mais intenso que o ocasionado nas outras ligas, pois nestas imagens se pode observar uma maior modificação da superfície da liga em relação à superfície não atacada, Figura 20 (a) e (b).

Liga AA-7075

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 20: Imagens de MEV obtidas para a amostra da liga AA-7075 antes da polarização com aumentos de a) 1000x e b) 5000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.

Esta observação quanto ao ataque da superfície era esperada, pois como apresentado pelas curvas de polarização anódica, esta liga possui menor resistência à corrosão.

3.4 Deposição do Filme Polimérico por Cronoamperometria

A formação dos filmes poliméricos foi realizada sobre as liga de alumínio AA-2014, AA-2024 e AA-7075. As deposições potencioestáticas foram realizadas a 1,5 V vs. ECS e as deposições por voltametria cíclica no intervalo de potencial de -0,665 a 1,80 V. Os filmes foram formados a partir de meios distintos: ácido fosfórico e anilina e

ácido sulfâmico e anilina. Deposição potencioestática - liga AA-2014 e liga AA-2024: solução de anilina na concentração de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido fosfórico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A deposição sobre a liga AA-7075 foi realizada em meio de ácido sulfâmico na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Voltametria cíclica: - liga AA-2014 e liga AA-2024: solução de anilina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido fosfórico a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de potenciais utilizados para as deposições potencioestáticas e voltamétricas, assim como os das concentrações das soluções, foram aqueles em que os filmes se mostraram mais compactos e uniformes.

3.5 Liga AA-2014

A curva da Figura 21 mostra o comportamento característico para a deposição de polianilina sobre alumínio. No início da deposição há um aumento de corrente devido ao carregamento da dupla camada, seguido por uma queda de corrente referente ao tempo de indução. Após a queda, a corrente atinge um patamar, no qual ocorre a oxidação das moléculas de anilina e obtém-se uma taxa constante de deposição de polianilina. O meio eletrolítico, no qual ocorre a polimerização, influencia no tempo de indução e no patamar de corrente obtido para a deposição do filme polimérico.

Conroy *et al.* [49] realizaram a deposição de PANi sobre alumínio puro a partir de soluções de ácido tolisílico e anilina, a um potencial de $1,25 \text{ V}$. Embora o meio seja diferente, o comportamento da curva de corrente em função tempo é bastante similar ao apresentado neste trabalho. Os autores também reportaram que o tempo de indução, que marca a priori a demora do início da formação do polímero sobre o substrato, depende do potencial aplicado e da concentração de monômero utilizada [49].

Figura 21: Curva de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-2014, a partir de solução de H_3PO_4 $0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ e anilina a $0,2 \text{ Mol L}^{-1}$.

3.6 Liga AA-2024

Na Figura 22 é mostrada a curva de corrente em função do tempo registrada para a liga AA-2024. O comportamento dessa curva é semelhante à curva apresentada para a liga AA-2014, havendo apenas pequenas alterações no período de indução e no patamar de corrente.

Os filmes formados sobre a liga AA-2024 também se apresentaram uniformes. Observações quanto à morfologia do filme serão realizadas posteriormente, a partir das microscopias eletrônicas destes filmes.

Possivelmente, as diferenças entre os filmes formados sobre as ligas AA-2014 e AA-2024 estão relacionadas com a composição destas, pois como é possível observar, diferentes morfologias foram obtidas para cada uma das ligas acima.

Figura 22: Curva de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-2024 a partir de solução de H_3PO_4 $0,5 \text{ Mol L}^{-1}$ e anilina a $0,2 \text{ Mol L}^{-1}$.

3.7 Liga AA-7075

A curva mostrada na Figura 23 não apresenta o mesmo comportamento para o crescimento do filme polimérico em relação às ligas AA-2014 e AA-2024. No início da deposição há um aumento da corrente referente ao carregamento da dupla camada, seguido por uma queda de corrente referente ao tempo de indução. Após a queda, a corrente atinge um patamar, onde, nesse caso, não se observa a deposição do filme polimérico, e sim, o crescimento de uma camada de óxido sobre a liga.

É observado o início do crescimento do filme cerca de 1600 segundos após o início da deposição. A curva mostra que a deposição de polianilina se dá numa taxa ascendente de corrente com o início em torno de 1600 segundos até cerca de 2500 segundos após o início da deposição, isso deve estar relacionado com a morfologia do filme formado em meio de ácido sulfâmico $1,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 23: Curva de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-7075 a partir de solução de H_3NSO_3 $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e Anilina $0,30 \text{ mol L}^{-1}$.

3.8 Curvas de polarização anódica para as ligas revestidas.

Para cada liga de alumínio será apresentada uma curva referente à liga sem revestimento, outra curva referente à liga com o revestimento dopado, e uma última referente à liga recoberta com o revestimento desdopado. O estado desdopado do filme polimérico foi obtido por imersão do filme dopado em solução de NH_4OH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, durante 24 horas.

Liga AA-2014

A Figura 24 mostra as curvas de polarização para esta liga recoberta com os filmes de PAni. Como é possível observar pela Figura 24 juntamente com os parâmetros da Tabela V, o estado de dopagem do filme influencia no comportamento corrosivo desta liga. Neste caso, o filme dopado oferece pouca proteção à corrosão da liga, pois o aumento do potencial de corrosão para valores mais nobres foi de $0,023\text{V}$, além disso, houve um aumento significativo da corrente de corrosão. Por outro lado,

Figura 24: Curvas de polarização anódica para a liga AA-2014, a) sem revestimento com os filmes de PANi no estado b) dopado e c) desdopado, obtidos a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e Anilina $0,30 \text{ mol L}^{-1}$.

em relação ao filme no estado desdopado o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres foi de $0,061 \text{ V}$, evidenciando assim uma maior proteção. Os dados obtidos a partir destas curvas são apresentados na Tabela V.

Tabela V: Dados de potencial de corrosão, corrente de corrosão, potencial de pite e taxa de corrosão para o filme dopado e desdopado formado a partir de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a liga AA-2014.

Liga 2014		E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pite} (V)	T.C. (mma)
Sem revestimento		-0,5937	2,022	-0,5310	$6,58 \cdot 10^{-3}$
Ácido Fosfórico	Dopado	-0,5710	6,028	-0,4750	$19,63 \cdot 10^{-3}$
	Desdop.	-0,5325	62,39	-0,3810	$203,17 \cdot 10^{-3}$

Provavelmente, as variações nas características corrosivas estão relacionadas com a morfologia dos filmes nos estado dopado e desdopado. O fato da corrente de corrosão (I_{corr}) ser maior para as polarizações realizadas nas amostras revestidas com

os filmes de PANi, deve estar relacionado com as características catalisadoras destes filmes. Kinlen *et al.* [61] e Tallman *et al.* [62] sugerem que a PANi pode mediar as reações de redução do oxigênio na interface eletrólito/polímero e, segundo Conroy *et al.* [49], a corrente de corrosão é dominada por estas altas correntes de redução, ocasionando o aumento na densidade de corrente de corrosão quando as amostras são recobertas com os filme de PANi.

Além disso, a I_{corr} gera uma grande variação na taxa de corrosão (T.C.) quando a liga é recoberta com o filme de PANi o que pode estar relacionado também com a dissolução do filme e não apenas com a dissolução do metal tendo em vista que o cálculo das taxas de corrosão leva em conta a corrente de corrosão e a massa molar do metal analisado.

Os cálculos realizados com os filmes de PANi não utilizaram a massa molar do polímero. Este procedimento pode ter sido o precursor de taxas de corrosão elevadas.

Liga AA-2024

A Figura 25 mostra as curvas de polarização para a liga AA-2024, com o filme no estado dopado e desdopado e na Tabela VI são apresentados os parâmetros referentes às curvas.

Para a Liga AA-2024 é possível observar que o filme de PANi obtido a partir de solução de ácido fosfórico e anilina oferece melhor proteção à corrosão desta liga quando se encontra no estado desdopado. Considerando-se o filme de polianilina no estado dopado os potenciais de corrosão e de pite são deslocados para valores mais positivos e este filme também promove um aumento na densidade de corrente de corrosão, o qual pode estar relacionado com as altas correntes catódicas.

Figura 25: Curvas de polarização anódica para a liga AA-2024, a) sem revestimento com os filmes de PANi no estado b) dopado e c) desdopado, obtidos a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e Anilina $0,30 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela VI: Dados de potencial de corrosão, pite e corrente de corrosão para os filmes dopado e desdopado formados a partir de ácido fosfórico e anilina sobre a liga AA-2024.

Liga 2024		E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pite} (V)	T.C. (mma)
Sem revestimento		-0,6639	2,763	-0,5750	$8,99 \cdot 10^{-3}$
Ácido Fosfórico	Dopado	-0,5737	6,270	-0,4470	$20,41 \cdot 10^{-3}$
	Desdop.	-0,4878	2,003	-0,4110	$6,52 \cdot 10^{-3}$

Para o filme no estado desdopado, os resultados mostram uma maior proteção contra corrosão da liga, devido ao deslocamento do potencial de corrosão de 0,1041V para valores mais positivos e também a um decréscimo no valor da densidade de corrente de corrosão, isso pode estar relacionado com o fato de o filme apresentar-se sem os ânions dopantes no polímero e, portanto, possuir uma maior adesão na superfície da liga, ou também, limitar a passagem de elétrons através do polímero, isso diminui a condutividade fazendo com que o efeito barreira seja mais pronunciado.

Figura 26: Curvas de polarização anódica para a liga AA-7075, a) sem revestimento com os filmes de PANi no estado b) dopado e c) dedopado, obtidos a partir de solução de H_3NSO_3 $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e Anilina $0,30 \text{ mol L}^{-1}$.

Liga AA-7075

Da mesma forma que para as outras ligas, os filmes depositados sobre a liga AA-7075 também tiveram suas características protetoras à corrosão investigadas por curvas de polarização anódica. As curvas para os filmes formados a partir de solução de ácido sulfâmico e anilina estão mostradas na Figura 26 e os respectivos parâmetros na Tabela VII.

A análise dos dados mostra que estes filmes não oferecerem proteção à liga AA-7075, o valor do potencial de corrosão foi deslocado para valores mais nobres, no entanto, a corrente de corrosão aumentou consideravelmente tanto para o filme no estado dopado quanto para o dedopado, isso evidencia uma pouca proteção à liga.

Tabela VII: Dados de potencial de corrosão, pite e corrente de corrosão para os filmes dopado e desdopado formados a partir de ácido sulfâmico e anilina sobre a liga AA-7075.

Liga 7075		E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pite} (V)	T.C. (mma)
Sem revestimento		-0,8970	2,058	-0,8010	$6,70 \cdot 10^{-3}$
Ácido Sulfâmico	Dopado	-0,8004	27,04	-0,7540	$88,0 \cdot 10^{-3}$
	Desdop.	-0,7627	13,98	-0,6230	$45,5 \cdot 10^{-3}$

3.9 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) das ligas recobertas com os filmes

As microscopias das ligas recobertas com os filmes poliméricos foram registradas antes e após terem sido submetidas à polarização anódica.

As microscopias dos filmes obtidos a partir da solução de ácido fosfórico e anilina sobre a liga AA-2014 são mostradas na Figura 27.

O intuito de se realizar as microscopias é o de se comparar com as registradas sem o filme polimérico e se obter uma visualização dos processos corrosivos que ocorreram nestas ligas.

As imagens dos filmes antes da polarização, partes (a) e (b), mostram que o filme formado sobre a liga AA-2014 não é compacto e apresenta-se pouco uniforme, após a polarização podem ser observados pontos de corrosão sobre esta liga. Este filme possui peculiaridades que foram observadas em uma imagem de maior ampliação demonstrada na Figura 28.

É possível observar que este filme possui uma estrutura porosa, possivelmente, esses poros são a forma de acesso mais fácil dos agentes corrosivos ao metal. Desta maneira os pontos de corrosão observados nas imagens anteriores, (Figura 27 (c) e (d)) podem ter sido iniciados através desses poros, ocasionando dessa forma, a corrosão dessa liga.

Liga AA-2014.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 27: Microscopias eletrônicas de varredura para amostras da liga AA-2014 recobertas com o filme depositado a partir de H_3PO_4 e anilina, antes da polarização com aumentos de a) 5000x e b) 10000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 5000x e d) 10000x.

Figura 28: Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra do filme de PANi depositado sobre a liga AA-2014 a partir de H_3PO_4 e anilina, magnitude 15.000 x.

Liga AA-2024.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para os filmes de PANi, formados a partir de solução de ácido fosfórico e anilina sobre a liga AA-2024, estão mostradas na Figura 29.

O filme formado a partir de ácido fosfórico e anilina, sobre a liga AA-2024, possui o mesmo aspecto que o filme formado sobre a liga AA-2014, ou seja, trata-se de um filme com uma estrutura bastante porosa. A Figura 29 (c) e (d) evidencia os pontos de corrosão dessa liga, formados possivelmente através dos poros do filme.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 29: Microscopias eletrônicas de varredura para amostras da liga AA-2024 recobertas com o filme depositado a partir de H_3PO_4 e anilina, antes da polarização com aumentos de a) 1000x e b) 10000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.

Liga AA-7075.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os filmes de PANi formados a partir de ácido fosfórico e anilina, sobre a liga AA-7075, estão demonstrados na Figura 30. É possível observar que quando a liga é recoberta com o filme polimérico, as imagens após a polarização apresentam menos pontos de corrosão do que a liga sem recobrimento.

Figura 30: Microscopias eletrônicas de varredura para amostras da liga AA-7075 recobertas com o filme depositado a partir de H_3NSO_3 e anilina, antes da polarização com aumentos de a) 5000x e b) 10000x, e após as curvas de polarização com aumentos de c) 1000x e d) 5000x.

O filme perde sua uniformidade permitindo assim acesso dos agentes corrosivos ao metal, apresentando diversos pontos de corrosão, quase tanto quanto os apresentados pela liga sem o filme de PANi.

As curvas de polarização, para estes filmes gerados a partir de ácido sulfâmico, também não demonstraram comportamento protetor para este filme, pois, apesar de o potencial de corrosão ser deslocado para valores mais nobres, a variação no potencial de pite é muito pequena e o valor da corrente de corrosão também é aumentado significativamente, o que caracteriza um estado pouco protetor. De acordo com a

Figura 30 (a) e (b) é possível observar que os filmes formados sobre essa liga não apresentam um aspecto poroso como nos filmes formados sobre as ligas AA-2014 e AA-2024. A estrutura do filme é totalmente diferente e por isso o tempo de crescimento e formação do filme deve ser também diferente, a deposição não deve iniciar logo nos primeiros segundos como nas ligas anteriores observando-se então o início do crescimento por volta de 1600 segundos após a aplicação do potencial.

3.10 Caracterização do filme polimérico

Os filmes formados sobre as ligas estudadas foram analisados quanto à sua composição por análises de espectroscopia na região do UV-Vis e do infravermelho. Para as análises de UV-Vis, os filmes foram formados sobre as ligas e, posteriormente, dissolvidos em N-metil pirrolidona (NMP). Para as análises de infravermelho, pequenas quantidades do filme foram cuidadosamente raspadas das superfícies das ligas, para a confecção das pastilhas.

3.11 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de Uv-Vis foram registrados para os filmes de PAni nos estados dopado e desdopado. O filme no estado desdopado foi obtido pela dissolução do mesmo em NMP, já o estado dopado foi obtido com o auxílio de uma gota de solução de ácido clorídrico HCl 6,0 mol L⁻¹.

A Figura 31 representa os espectros de Uv-Vis para o filme de PAni formado sobre a liga AA-2014 a partir de solução de ácido fosfórico.

É possível observar que ocorre uma mudança na configuração eletrônica do polímero quando este se encontra na presença de HCl (dopado). Esta mudança consiste em uma diminuição das bandas na região de altas energias (baixos comprimentos de onda) e um aumento nas bandas na região de baixas energias (altos comprimentos de onda).

No estado dopado o filme de PAni apresenta três bandas de absorção características: uma delas entre 320-360 nm, uma entre 400-420 nm, e outra entre 740 e 800 nm. A primeira destas bandas está relacionada com as transições dos elétrons

Figura 31: Espectros na região do UV-Vis para o filme de PANi a) dopado e b) dedopado, depositado sobre a liga AA-2014. Filme gerado a partir de solução de H_3PO_4 e anilina por deposição potencioestática a 1,5V vs. ECS

π - π^* dos segmentos benzenóides, a segunda banda está relacionada com as transições envolvendo os radicais cátions formados a partir da dopagem; a terceira delas está relacionada com as transições dos transportadores de carga na cadeia polimérica [63].

No estado dedopado há a presença de uma banda na região de 650 nm, atribuída à transferência de carga entre os anéis quinóides e benzóides [64].

A Figura 32 apresenta os espectros na região do UV-Vis para a amostra do filme de PANi obtido sobre a liga AA-2024, formado a partir de ácido fosfórico e anilina.

Este filme também mostrou o deslocamento da banda em 600 nm para valores de menor absorbância quando se encontra no estado dopado, ocorre também um aumento da absorção nas regiões de maiores comprimentos de onda, em torno de (800 nm).

Figura 32: Espectros na região do Uv-Vis para o filme de PANi a) dopado e b) desdopado, depositado sobre a liga AA-2024. Filme gerado a partir de solução de H_3PO_4 e anilina.

A Figura 33 apresenta os espectros na região do Uv-Vis para a amostra do filme de PANi obtido sobre a liga AA-7075, formado a partir de ácido sulfâmico e anilina.

Observando a Figura 33 é possível verificar que os espectros para o filme de polianilina gerado sobre a liga AA-7075 são bastante parecidos com os espectros dos filmes gerados sobre as ligas AA-2014 e AA-2024, o filme de PANi formado sobre a liga AA-7075 também mostra um deslocamento da banda em 600 nm para valores de menor absorvância quando se encontra no estado dopado, ocorrendo também um aumento da absorção nas regiões de maiores comprimentos de onda, em (800 nm).

Os espectros apresentados neste trabalho foram comparados com os apresentados por Gasparac *et. al.* [65] podendo-se concluir que o espectro de UV-Vis para o filme de PANi no estado dopado apresenta as bandas de absorção características do sal esmeraldina, e no estado desdopado as bandas características da base esmeraldina.

Figura 33: Espectros na região do Uv-Vis para o filme de PANi a) dopado e b) desdopado, depositado sobre a liga AA-7075. Filme gerado a partir de solução de H_3NSO_3 e anilina.

3.12 Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras dos filmes de polianilinas obtidas sobre as ligas tiveram sua composição confirmada por análises de FTIR. As amostras foram cuidadosamente retiradas do eletrodo para a confecção das pastilhas com o material polimérico e brometo de potássio (KBr).

A Figura 34 mostra os espectros de FTIR para as amostras dos filmes de PANi obtidas a partir de solução de ácido fosfórico e anilina.

As amostras dos filmes de PANi formados a partir de solução de ácido fosfórico e anilina, sobre as ligas, apresentam as bandas características dos espectros de polianilina [45,66]. As principais bandas de absorção, assim como as vibrações correspondentes, estão apresentadas na Tabela VIII que apresenta os símbolos ϕ e γ indicando vibrações fora do plano e ν indicando estiramento das ligações correspondentes.

Figura 34: Espectros de FTIR para as amostras de PANi, formados a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 34 também existem dois picos fortes em 1250 e 1350 cm^{-1} que são característicos de aminas aromáticas [68].

Tabela VIII: Modos de vibração vs. comprimento de onda para as principais bandas do espectro de PANi.

Modo de Vibração	Comprimento de onda/ cm^{-1}
ϕ (C-C)	670
γ (C-H)	800
$Q=n=q$	1150
ν (C-N)	1300
Benzóide*	1500
Quinóide*	1600
ν (C=O)	1700
CO_2	2350

(*) As bandas em torno de 1500 e 1600 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos vibracionais das ligações C-C dos anéis benzóides e quinóides, respectivamente.

3.13 Deposição do Filme Polimérico por Voltametria Cíclica

O filme de PAni também foi depositado sobre as ligas AA-2014 e AA-2024 utilizando-se a técnica de voltametria cíclica, que consiste em, a partir de um potencial inicial, variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura constante até um potencial catódico final e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial. A medida experimental é observada através de gráficos de variação de corrente em função do potencial.

Liga AA-2014

A liga AA-2014 também foi recoberta por filmes de PAni formados a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos de deposição de PAni são mostrados na Figura 35, cuja velocidade de varredura é 1 mV s^{-1} , o potencial inicial é $-0,655 \text{ V}$ e o potencial final é $1,8 \text{ V}$.

Observando a Figura 35 é possível verificar que o filme começa a ser formado sobre a superfície da liga logo no primeiro ciclo. Em todos os ciclos são observados apenas dois picos pequenos que podem ser atribuídos à oxidação e redução do monômero respectivamente.

A cobertura do polímero sobre essa liga aumenta proporcionalmente com o número de ciclos, pois, há um aumento progressivo na densidade de corrente na região anódica.

O filme é semelhante ao observado na liga AA-2024, à medida que o número de ciclos aumenta o espessamento do filme também aumenta, no entanto, é observada uma baixa aderência, o que compromete a proteção contra corrosão.

Para esse filme é observada uma coloração azul formado no primeiro ciclo, posteriormente o filme passa gradativamente para a cor verde.

Figura 35: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ na velocidade de 1 mV s^{-1} sobre a liga AA-2014, $V_i = -0,665 \text{ V}$ e $V_f = 1,8 \text{ V}$.

Para esta liga também foi obtido um filme de polianilina a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} nas condições descritas anteriormente. Os voltamogramas obtidos são mostrados na Figura 36, onde é possível observar a formação de dois picos. A partir do primeiro pico se inicia o crescimento do polímero, embora seja um filme muito fino e com uma coloração um pouco diferente do filme observado na mesma liga com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

Do primeiro para o segundo ciclo, observa-se um decréscimo na densidade de corrente e para os ciclos posteriores a partir do segundo, observa-se um aumento da densidade de corrente, até o décimo ciclo, no entanto, com um intervalo de aumento da densidade de corrente menor do que o observado na Figura 35. Isso indica o crescimento do filme, porém, esse filme possui qualidade inferior quando a velocidade de varredura é 1 mV s^{-1} . Trata-se de um filme mais fino e com pouca aderência.

Figura 36: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ na velocidade de 5 mV s^{-1} sobre a liga AA-2014, $V_i = -0,665 \text{ V}$ e $V_f = 1,8 \text{ V}$.

Liga AA-2024

A liga AA-2024 foi recoberta por filmes de polianilina formados a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. O voltamogramas do filme de PANi depositado são mostrado na Figura 37, cuja velocidade de varredura é 1 mV s^{-1} , o potencial inicial é $-0,665 \text{ V}$ e o potencial final é $1,8 \text{ V}$. O pico B que aparece no primeiro ciclo da voltametria por volta de $1,5 \text{ V}$ é atribuído à oxidação do monômero, a partir da qual se inicia o crescimento do polímero sobre a liga AA-2024. O pico C pode ser atribuído à formação do par hidroquinona/benzoquinona, produto solúvel da degradação do polímero.

O pico A e o ombro que aparece a sua direita são atribuídos, respectivamente, às espécies cátion radical e dication, eles são relevantes para o processo químico redox [67]. Conroy *et al.* [49] obteve um voltamograma muito semelhante ao da Figura

37 para alumínio puro, nos intervalos de potenciais de -0,2 a 1,25 V vs. ECS com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ em ácido tosilico 1,0 mol L⁻¹ e anilina 0,134 mol L⁻¹, onde atribui aos picos A e B, a oxidação do polímero do estado leucoesmeraldina para esmeraldina e do estado esmeraldina para o estado pernigranilina respectivamente. E os picos D e C correspondem à redução do polímero do estado de oxidação pernigranilina para esmeraldina e do estado esmeraldina para o estado leucoesmeraldina, respectivamente.

A partir do primeiro para o segundo ciclo é observado um decréscimo da densidade de corrente e posteriormente a partir do segundo para o terceiro ciclo a um pequeno aumento da densidade de corrente. Em relação ao terceiro para o quarto ciclo a densidade de corrente praticamente fica estável. No pico B observa-se o crescimento do filme de polianilina sobre a superfície da liga, esse filme apresenta-se com uma cor azul, posteriormente com o decréscimo da densidade de corrente e aumento do potencial esse filme passa gradativamente da cor azul para verde e nos ciclos seguintes a cor verde permanece. A partir do segundo ciclo o filme observado é bem espesso, tanto que é possível verificar ondas na superfície da liga, no entanto, a uma baixa aderência, pois qualquer movimento ao redor da superfície da liga é suficiente para deslocar o filme de sua superfície. O filme depositado sobre essa liga fica mais espesso proporcionalmente ao aumento do número de ciclos, isso também é observado por Shah *et al.* [68], com a deposição de poli-N-etil-anilina sobre a liga 2024, no entanto, o filme tem muito pouca aderência, portanto, dessa forma, não parece ser muito eficiente como protetor contra corrosão.

Figura 37: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ na velocidade de 1 mV s^{-1} sobre a liga AA-2024, $V_i = -0,665 \text{ V}$ e $V_f = 1,8 \text{ V}$.

Assim como para a liga AA-2014, para a liga AA-2024 também foi obtido um filme de polianilina a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} e com o potencial inicial de $-0,665 \text{ V}$ e o potencial final de $1,8 \text{ V}$.

O voltamograma cíclico está representado na Figura 38. Nesse caso o pico B que aparece na Figura 38 também pode ser atribuído à oxidação do monômero, a partir da qual se inicia o crescimento do polímero [67], no entanto, com a velocidade de varredura a 5 mV s^{-1} se observa um filme muito mais fino e de menor aderência quando a velocidade é 1 mV s^{-1} .

Figura 38: Voltamograma cíclico obtido a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ na velocidade de 5 mV s^{-1} sobre a liga AA-2024, $V_i = -0,665 \text{ V}$ e $V_f = 1,8 \text{ V}$.

Através do tratamento matemático para o processo de nucleação da PANi descrito na seção experimental foi verificado que o processo de nucleação do polímero acontece de forma *instantânea*, isso pode ser um indício de que se a velocidade de varredura for mais lenta possível, o filme formado apresentará maior espessura e aderência sobre a liga.

Na Figura 38 também se observa que do primeiro ao segundo ciclo há um decréscimo na densidade de corrente, posteriormente, do segundo ao quarto ciclo há um pequeno aumento da densidade de corrente, isso indica o crescimento do filme. Do quinto ao décimo ciclo se observa um decréscimo na densidade de corrente, indicando a degradação do polímero.

Figura 39: Espectro de FTIR para a amostra de PANi, formada sobre a liga AA-2014 a partir de solução de H_3PO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

3.14 Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras dos filmes de PANi obtidas a partir das deposições nas ligas AA-2014 e AA-2024 tiveram sua composição confirmada por FTIR. Após a deposição do filme, o eletrodo foi cuidadosamente retirado da solução e a análise foi feita com o filme *ex situ*. A Figura 39 mostra o espectro de FTIR obtido para a amostra do filme de PANi sobre a liga AA-2014 a partir de solução de ácido fosfórico e anilina, por voltametria cíclica. É possível observar na Figura 39 que existem algumas diferenças quanto à posição das bandas, porém como a PANi possui diversos estados de oxidação, e podem existir diferenças entre as quantidades de anéis benzóides e quinóides, estas diferenças podem ser aceitáveis para a identificação da PANi.

O espectro obtido para a PANi formada sobre a liga AA-2024 a partir de solução de ácido fosfórico e anilina é muito semelhante ao da Figura 39, não sendo assim, ilustrado.

Figura 40: Diagrama de impedância em solução de H_3PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em potencial de $-0,683 \text{ V}$ com relação ao eletrodo de calomelanos saturado, a) liga revestida com filme de PANi. b) liga sem revestimento.

3.15 Impedância Eletroquímica

Liga AA-2014

A Figura 40 apresenta o diagrama de impedância obtido para a liga de alumínio AA-2014 sem revestimento e revestida com o filme de PANi, em meio de ácido fosfórico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, durante um tempo de aproximadamente duas horas e trinta minutos de imersão.

É possível observar que, tanto sem revestimento como para a liga recoberta com o filme de PANi há a formação de 2 arcos capacitivos em regiões de alta frequência e 1 arco indutivo em regiões de baixa frequência. Os valores na Figura 40 foram obtidos num intervalo de frequência de 30 kHz a $0,001 \text{ Hz}$. No limite de altas frequências, para o sistema recoberto com PANi, a impedância é atribuída à

resistência da solução e a resistência iônica e eletrônica do polímero. Em regiões de baixa frequência o arco indutivo está associado com processos de dissolução do metal, mas também pode estar associado com reações de formação de sal esmeraldina, no presente caso.

A resistência de transferência de carga computada para a liga sem o revestimento com PAni foi de $251,1 \text{ ohm cm}^{-2}$ enquanto que para a liga revestida com PAni a resistência de transferência de carga foi de $182,1 \text{ ohm cm}^{-2}$, isso indicaria um aumento no processo de corrosão, no entanto, observando-se a Figura 24 e a Tabela V, verifica-se que houve deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres em $0,0227 \text{ V}$ indicando uma pequena proteção contra corrosão da liga quando esta se encontra recoberta com o filme de PAni.

Uma possível explicação seria que o arco indutivo em baixas frequências da liga recoberta pode indicar que essa proteção deve-se a diminuição na dissolução de um elemento de liga ou da não dissolução da camada de óxido sobre a liga, pois se observa uma diminuição da indutância.

Keddam *et al.* [69] fez estudos de impedância para dissolução de ferro, e reportou que, a adsorção de hidrogênio sobre o substrato pode ser um dos fatores da diminuição do arco indutivo ou do seu não aparecimento no diagrama, em baixas frequências, pois, o hidrogênio adsorvido sobre o substrato retardaria consideravelmente o processo de dissolução do metal.

Também, nesse caso, a pequena proteção contra corrosão pode ser explicada considerando-se o efeito barreira do filme.

Na Figura 41 é possível observar que a resistência à transferência de carga para a liga sem revestimento é de $259,5 \text{ ohms cm}^{-2}$ e para a liga revestida com o filme de PAni há um aumento na resistência para um valor de $478,5 \text{ ohms cm}^{-2}$. Também para essa liga os valores foram obtidos num intervalo de frequência de 30 kHz a $0,001 \text{ Hz}$.

Figura 41: Diagrama de impedância em solução de H_3PO_4 0,5 mol L^{-1} e anilina 0,2 mol L^{-1} em potencial de -0,649 V com relação ao eletrodo de calomelanos saturado, a) liga sem revestimento. b) liga revestida com filme de PANi.

Nesse caso, o efeito protetor contra corrosão pode ser verificado pelo aumento no valor da resistência a transferência de carga quando a liga é recoberta com o filme de PANi.

Analisado a Figura 25 e a Tabela VI é possível verificar que houve um deslocamento no potencial de corrosão de 0,0902 V para valores mais nobres, indicativo este, de proteção contra corrosão dessa liga.

Conroy *et al.* [49] realizaram testes de impedância para alumínio puro recoberto com filme de PANi em meio de ácido tosilico e anilina, embora, o meio seja diferente seus resultados são muito similares aos resultados obtidos para essa liga, eles reportaram que, em meio ácido, ocorre um aumento da espessura da camada de

óxido formado na interface metal-polímero condutor, oxidando assim o substrato alumínio e reduzindo o filme de PAni para a forma leucoesmeraldina, forma menos condutora, isso é evidenciado, por um aumento na resistência de transferência de carga. Conroy *et al.* [49] também reporta que, o arco capacitivo em regiões de baixa frequência é muito característico do filme de PAni no estado oxidado. O arco indutivo observado para a liga recoberta pode também estar associado com reações de formação de sal esmeraldina [49].

Há um indicativo na Figura 41 de um processo controlado por difusão, nesse caso, um trecho da curva forma um ângulo de 45° com o eixo real. Quando a difusão linear for finita o trecho linear só é observado nas vizinhanças de R_t e, para frequências menores, ele assume a forma aproximadamente de um semicírculo, o qual, para $\omega = 0$, assume o valor de R_d designado como *resistência de difusão* [31]. Esse processo controlado por difusão poderia estar relacionado ao efeito barreira do filme de PAni sobre a liga.

3.16 Nucleação da Polianilina

Liga AA-2014

Para o tratamento matemático de nucleação do filme de polianilina depositado sobre as ligas AA-2014, AA-2024 e AA-7075 utilizou-se a técnica de deposição potenciostática com a aplicação de um potencial de -2,6 V durante 5 minutos e posterior elevação deste a 1,5 V vs. ECS durante 1 hora, em meio de ácido fosfórico $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

As deposições seguem um mesmo padrão onde inicialmente há aplicação de um potencial negativo a fim de se obter a retirada da camada de óxido, neste período não há a formação de PAni. Após esta etapa inicial, ocorre o início da eletropolimerização da anilina, iniciando a formação dos filmes sobre as ligas.

Figura 42: Curva de densidade de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-2014.

A Figura 42 mostra a curva obtida para o crescimento do filme de PANi sobre a liga AA-2014 e a curva menor foi utilizada para o tratamento de nucleação do filme de PANi de acordo com o modelo de Scharifker *et. al* [35]. É possível observar que no início da deposição há um aumento de corrente devido ao carregamento da dupla camada. Posteriormente, a corrente atinge um patamar, no qual ocorre a oxidação das moléculas de anilina e obtém-se uma taxa constante de deposição de polianilina. No trecho ampliado a figura mostra o intervalo de 250 segundos da polarização anódica que foi tratada com o processo de Nucleação-Crescimento-Superposição (NCS).

Figura 43: Curva de tratamento matemático para NCS referente à liga AA-2014 utilizando as equações (3.1) e (3.2) de *Scharifker e Hills* (a) curva experimental sem tratamento matemático; (b) Nucleação Instantânea; (c) Nucleação Progressiva.

O NCS foi à técnica escolhida para o estudo do mecanismo de crescimento dos filmes formados. O tratamento foi sugerido por *Scharifker et al* [35] para um processo de nucleação múltiplo, que podem ser instantâneas ou progressivas, e o crescimento tridimensional de cada núcleo individual controlado por difusão. Os dados experimentais do gráfico foram tratados usando as equações:

$$J'^2 = 1,2254 (t')^{-1} [1 - \exp(-2,3367 t'^2)]^2 \quad (3.1) \quad \text{Nucleação Progressiva}$$

$$J'^2 = 1,9542 (t')^{-1} [1 - \exp(-1,2564 t')]^2 \quad (3.2) \quad \text{Nucleação Instantânea}$$

Onde em ambas as expressões: $J' = \frac{J}{J_{\max}}$ e $t' = \frac{t}{t_{\max}}$.

A Figura 43 mostra as curvas obtidas do tratamento matemático utilizando-se as equações 3.1 e 3.2. A curva (a) apresenta um formato muito parecido com a curva teórica para um processo instantâneo, o que leva a crer que, o comportamento de nucleação para o filme de PAni obtido apresenta-se como um processo instantâneo, ou seja, o filme começa a se formar na superfície da liga logo nos primeiros segundos, posteriormente há uma taxa de deposição constante, é um processo de crescimento rápido onde o crescimento de cada núcleo é controlado por difusão.

A Figura 44 mostra a curva obtida durante o crescimento do filme de PAni sobre a liga AA-2024, onde é possível observar uma queda súbita de corrente logo no primeiro instante de aplicação do potencial e posteriormente um aumento de corrente atingindo um patamar onde o filme começa a ser formado sobre a liga.

No trecho ampliado a Figura 44 mostra o intervalo de 417 segundos da polarização anódica que foi tratada com o processo de Nucleação-Crescimento-Superposição (NCS).

Figura 44: Curva de densidade de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-2024.

A Figura 45 mostra as curvas obtidas do tratamento matemático utilizando-se as equações 3.1 e 3.2. É possível observar que a curva (a) é muito parecida com a curva teórica que apresenta um processo de nucleação instantâneo, a curva (a) indica que o processo de nucleação para o filme de PANi é instantâneo, ou seja, o filme começa a se formar na superfície da liga logo nos primeiros segundos, posteriormente há uma taxa de deposição constante.

Esse fato indica que é um processo de crescimento rápido onde o crescimento de cada núcleo também é controlado por difusão como na liga AA-2014.

Figura 45: Curva de tratamento matemático para NCS referente à liga AA-2024 utilizando as equações (3.1) e (3.2) de *Scharifker e Hills* (a) curva experimental sem tratamento matemático; (b) Nucleação Instantânea; (c) Nucleação Progressiva.

A Figura 46 mostra a curva obtida durante o crescimento do filme de PANi sobre a liga AA-7075, onde é possível observar uma queda súbita de corrente logo no primeiro instante de aplicação do potencial e posteriormente um aumento de corrente, a partir do tempo zero, atingindo um patamar onde o filme começa a ser formado sobre a liga. No trecho ampliado a Figura 46 mostra o intervalo de 410 s da polarização anódica que foi utilizada para o processo de tratamento de NCS.

Liga AA-7075

Figura 46: Curva de densidade de corrente em função do tempo obtida durante a deposição do filme polimérico sobre a liga AA-7075.

A Figura 47 mostra as curvas obtidas do tratamento matemático utilizando-se as equações 3.1 e 3.2. A curva (a) da Figura 47 segue o comportamento observado nas Figura 43 e Figura 45, onde o declínio da curva após o valor 1,0 no eixo das abscissas, na relação $t/t_{\max}$, também é observado. Esse comportamento leva a crer que o processo de nucleação para o filme de PAni depositado sobre a liga AA-7075 é um processo instantâneo, ou seja, é um processo de crescimento rápido onde o crescimento de cada núcleo também é controlado por difusão como nas ligas AA-2014 e AA-2024.

Figura 47: Curva de tratamento matemático para NCS referente à liga AA-7075 utilizando as equações (11) e (12) de *Scharifker e Hills* (a) curva experimental sem tratamento matemático; (b) Nucleação Instantânea; (c) Nucleação Progressiva.

O resultado obtido era esperado, pois nessa liga também há a deposição do filme de PANi logo nos primeiros segundos de aplicação do potencial, embora, a liga AA-7075 possua uma composição um pouco diferente em relação às outras ligas.

As curvas experimentais obtidas nas Figuras 43, 45 e 47 permitem perfeitamente a comparação com as curvas teóricas, indicando que para as três ligas estudadas, o processo de nucleação para a PANi é instantâneo.

Capítulo IV

Conclusões

Com a realização deste trabalho, foi possível concluir que a polianilina pode ser polimerizada eletroquimicamente sobre as ligas de alumínio AA-2014, AA-2024 e AA-7075 a partir de soluções de ácido fosfórico ou sulfâmico e anilina e que a polimerização pode ser realizada a um potencial fixo de 1,5 V vs ECS e também através de voltametria cíclica a uma velocidade baixa.

Também foi possível observar que a composição das ligas influencia no processo de polimerização da PANi, havendo diferenças na morfologia dos filmes formados sobre as diferentes ligas. Esse fato pode ser observado nas microscopias eletrônicas de varredura destes filmes e também através dos diferentes tamanhos de contornos de grãos observados nas imagens obtidas através do ensaio metalográfico.

É importante salientar que o estado de dopagem do polímero influencia na proteção contra a corrosão que este oferece as ligas. Em geral, os filmes no estado desdopado oferecem maior proteção contra a corrosão. Esta maior proteção oferecida pelos polímeros no estado desdopado pode estar relacionada à ausência dos ânions dopantes. Em relação à análise dos espectros na região do ultravioleta-visível, estas indicaram que os filmes poliméricos apresentam as características intrínsecas dos filmes de PANi, ou seja, os deslocamentos das bandas de absorção conforme o estado de dopagem.

Os resultados espectroscópicos na região do infravermelho mostram que os filmes apresentam bandas de vibração das ligações características da PANi e os espectros de UV-Vis e infravermelho confirmam a composição dos filmes.

As curvas obtidas para os tratamentos matemáticos de nucleação apresentam um formato muito semelhante com as curvas teóricas para um processo instantâneo. Com isso pode-se verificar que os filmes de PANi crescem sobre as ligas utilizando-se a técnica de voltametria cíclica, porém, com velocidade baixa.

Os resultados de impedância eletroquímica para a liga AA-2024 confirmam a proteção do filme de PANi contra corrosão através do aumento da resistência à transferência de carga quando a liga está recoberta com o polímero. Para a liga AA-2014 os valores de impedância sugerem que a proteção contra corrosão possa estar relacionada a diminuição na dissolução de um elemento de liga, ou ainda, da não dissolução da camada de óxido sobre a liga.

Em geral, os filmes obtidos a partir de solução de ácido fosfórico e anilina oferecem maior proteção contra a corrosão das ligas estudadas.

4.1 Perspectivas para trabalhos futuros

A partir da realização deste trabalho surge a intenção de estudos mais detalhados sobre a forma de crescimento dos filmes de PANi utilizando-se as técnicas de deposição potencioestática e voltametria cíclica sobre ligas de alumínio. Assim como a correlação deste crescimento com a composição química das ligas.

Estudos podem ser realizados para o crescimento dos filmes a partir de outros meios ácidos, a fim de se aperfeiçoar a proteção à corrosão oferecida por estes filmes. Além da utilização de outros ácidos, podem ser realizados estudos sobre o potencial utilizado para a polimerização eletroquímica, e velocidades diferentes de deposição no caso da voltametria cíclica.

Surge também o interesse no estudo do processo de nucleação da PANi depositada sobre as ligas através de outros meios ácidos.

Capítulo V

Referências

- [1] DAVIS, J. R. **Aluminum and aluminum alloys**. Materials Park, OH: ASM International, 1993. 784 p.
- [2] MENDOZA, A.R.; CORVO, F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1123, 2000.
- [3] CAMPESTRINI, P; WESTING, E. P. M. van.; WIT, J. H. W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part I: Nucleation and growth. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2553, 2001.
- [4] DICKMAN, A. Polishing and buffing. **Metal Finishing Product News**, v. 98, p. 35, 2000.
- [5] RENNÓ, M. G.; BRESCIANI FILHO, E. **Propriedades e usos de metais não-ferrosos**. São Paulo: ABM, 1987. 279 p.
- [6] HATCH, J. E. **Aluminum**: properties and physical metallurgy. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1984. 424 p.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR6834**: alumínio e suas ligas – classificação, Rio de Janeiro, 2000.
- [8] TRETHERWEY, K. R.; CHAMBERLAIN, J. **Corrosion for science e engineering**. Harlow: Longman Group, 1998. 466 p.
- [9] EPSTEIN, A.J.; SMALLFIELD, J.; GUAN, H.; FAHLMAN, M. Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: A potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. **Synthetic Metals**, v. 102, p. 1374, 1999.
- [10] TALLMAN, D.E.; GEOFF, S.; ANTON, D.; WALLACE, G.G. Electroactive conducting polymers for corrosion control Part 1 - General introduction and a review of non-ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p. 73, 2002.
- [11] FLOWER, M.H. **High performance materials in aerospace**. New York: Chapman & Hall, 1995. 382 p.
- [12] GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Almeida Neves, 1970. 372 p.
- [13] WEST, J. M. **Basic corrosion and oxidation**. New York: E. Horwood Halsted Press, 1989. 264 p.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Tratamento de superfície**. São Paulo: Associação Brasileira do Alumínio, 1996. 180p. (Guia técnico do alumínio)
- [15] MACHU, W. **Moderne galvanotechnik**. Weinheim: Chemie GmbH, 1954. 306 p.

-
- [16] ULMAN, A. **Thin Films Organic thin films and surfaces**. New York: Academic Press, 1995. v. 20.
- [17] ULMAN, A. Self-assembled monolayers of rigid thiols. **Reviews in Molecular Biotechnology**, v. 74, p. 175, 2000.
- [18] NALWA, H.S (Ed.). **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. New York: John Willey, 1997. v. 2, p. 415.
- [19] PANTOJA, M.F. **Síntese Eletroquímica e Caracterização de polímeros provenientes de misturas de Anilina e o-Metoxi-Anilina**. 1998. 78 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- [20] MOTHEO, A.J.; SANTOS JUNIOR, 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, p. 6977, 1998.
- [21] KANATZIDIS, M.G. Conductive polymers. **Americal Chemical Society**, v. 68, p. 36, 1990.
- [22] RACICOT, R; BROWN, R; YANG, SC. Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1263, 1997.
- [23] MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388 1996.
- [24] TALLMAN, D.E.; GEOFF, S.; ANTON D.; WALLACE. G.G. Electroactive conducting polymers for corrosion control - Part 2. Ferrous metals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p. 85, 2002.
- [25] TALLMAN, D.E.; PAE, Y.; BIERWAGEN G.P. Conducting polymers and corrosion: Part 2 - Polyaniline on aluminum alloys. **Corrosion**, v. 56 p. 401, 2000.
- [26] BOUAYED, M.; RABAA, H.; SRHIRI, A.; SAILLARD, J.Y.; BEN BACHIR, A.; LE BEUZE, A. Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic médium. **Corrosion Science**, v. 41, p. 501, 1999.
- [27] KRALJIĆ, M.; MANDIĆ, Z.; DUIĆ, Lj. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. **Corrosion Science**, v. 45, p. 181, 2003.
- [28] TALO, A.; PASSINIEMI, P.; FORSEN, O.; YLASAARI, S. Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1333, 1997.
- [29] HUERTA, V.D.; MORAES, S.R.; MOTHEO, A.J.; Electrosynthesized polyaniline for the corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 52, 2003.
- [30] BRETT, A.M.O. **Eletroquímica**. Coimbra: Livraria Almadena, 1996. 471p.

-
- [31] WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. 162p.
- [32] KAISCHEW, R.; MUTAFTCHIEW, B. Über die elektrolytische keimbildung des quecksilbers. **Electrochimica Acta**, v. 10, p. 643, 1965.
- [33] HILLS, G. J.; SCHIFFRIM, D. J.; THOMPSON, J. Electrochemical nucleation from molten salts – I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates. **Electrochimica Acta**, v. 19, p. 657, 1974.
- [34] GUNAWARDENA, G.; HILLS, G.; MONTENEGRO, I.; SCHARIFKER, B. Electrochemical nucleation: Part I. General considerations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 138, p. 225, 1982.
- [35] SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochimica Acta**, v. 28, p. 879, 1983.
- [36] SAMUI, A. B.; PATANKAR, A. S.; RANGARAJAN, J.; DEB, P.C. Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 1, 2003.
- [37] SAYED, S.; ABDEL, R.; HAMDY, H.; HASSAN, MOHAMMED, A. AMIM. Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys in sulphate solutions containing halide ions investigated by an impedance technique. **Applied Surface Science**, v.187, p. 279, 2002.
- [38] RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1979. 339 p.
- [39] CAMPBELL, D.; PETHRICK, R.A.; WHITE, J. R. **Polymer characterization: physical techniques**. 2.ed. Cheltenham, Glos., United Kingdom: Stanley Thornes, 2000. 481p.
- [40] KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 277, 1998.
- [41] DHAWAN, S. K.; TRIVEDI, D. C. Electrochemical-behavior of polyaniline in aromatic sulfonic-acids. **Polymer International**, v. 25, p. 55, 1991.
- [42] DHAWAN, S. K.; TRIVEDI, D.C. Synthesis and properties of polyaniline obtained using sulfamic acid. **Journal of Applied electrochemistry**, v. 22, p. 563, 1992.
- [43] ERDEM, E. Synthesis and properties of oxalic acid-doped polyaniline. **Polymer International**, v. 39, p. 159, 1996.
- [44] CHEN, Y.; KANG, E. T.; NEOH, K. G. Electroless polymerization of aniline on platinum and palladium surfaces. **Applied Surface Science**, v.185, p. 267, 2002.

-
- [45] SAZOU, D.; GEORGOLIOS, C. Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 429, p. 81, 1997.
- [46] LIAO, C.; GU, M. Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline. **Thin Solid Films**, v. 408, p. 37, 2002.
- [47] SAWYER, D.T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS, J.L. **Electrochemistry for chemistry**. 2. ed. New York: Jonh Wiley, 1995. 550 p.
- [48] BRETT, M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University, 1993. 471 p.
- [49] CONROY, K.G.; BRESLIN, C. B. The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 721, 2003.
- [50] MABBOTT, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, p. 697, 1983.
- [51] KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, p. 702, 1983.
- [52] AMBAT, R.; DWARAKADASA E.S. Studies on the influence of chloride-ion and pH on the electrochemical-behaviour of aluminum alloy-8090 and alloy-2014. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, p. 911, 1994.
- [53] ZHANG, W.; FRANKEL, G. S. Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1193, 2003.
- [54] GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKY, G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v. 41, p. 421, 1999.
- [55] ZHU, D.; VAN WINJ, O. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part1: corrosion of AA 2024-T3. **Corrosion Science** v. 45, p. 2163, 2003.
- [56] COGAN, S. F.; GILBERT, M. D.; HOLLECK, G.L.; EHRLICH, J.; JILSON, H. Galvanic coupling of doped polyaniline and aluminium alloy 2024-T3. **Journal of the Electrochemical Society**, v.147, p. 2143, 2000.
- [57] ANDREATTA, F.; TERRY, H.; WIT, J. H. W. Corrosion behaviour of different temper of AA 7075 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2851, 2004.
- [58] YUE, T.M.; YAN, L.J.; CHAN, C.P.; DONG, C.F.; MAN, H.C.; PANG, G.K.H. Excimer laser surface treatment of aluminum alloy AA 7075 to improve corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v.179, p.158, 2004.

-
- [59] BÖHNI, H.; SUTER, T.; ASSI, F. Micro-electrochemical techniques for localized processes on metal surfaces in nanometer range. **Surface and Coatings Technology**, v. 30, p. 80, 2000.
- [60] AMERICAN SOCIETY FOR METALS. ASM handbook: metallography and microstructures. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004. 1184p.
- [61] KILEN, P. J.; MENTON, V.; DING, Y. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v.174, p. 3690, 1999.
- [62] TALLMAN, D. E.; PAE, Y.; BIERWAGEN, G. P. Conducting polymers and corrosion: Part 2 – polyaniline on aluminum alloys. **Corrosion**, v. 56, p. 401, 2000.
- [63] RAM, S. R.; PALANIAPPAN, S. A Process for the preparation of polyaniline salt doped with acid and surfactant groups using benzoyl peroxide. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 3069, 2004.
- [64] HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKIS, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMANN, A. A. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion. **Synthetic Metals**, v.106, p. 59, 1999.
- [65] GASPARAC, R.; MARTIN, C. R. Investigations of the Mechanism of Corrosion Inhibition by Polyaniline. **Journal of the Electrochemical Society**, v.148, p. 138, 2001.
- [66] YU, L.; LEE, J. I.; SHINK, W.; PARK, C. E. Preparations of aqueous polyaniline dispersions by micellar-aided polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p.1550, 2003.
- [67] MATTOSO, L. H. C. **Síntese, Caracterização e processamento de Polianilina e seus Derivados**. 1993. 182 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.
- [68] SHAH, K.; IROH, J. Electrochemical synthesis and corrosion behavior of poly (N-ethyl aniline) coatings on Al-2024 alloy. **Synthetic Metals**, v.132, p. 35, 2002.
- [69] KEDDAM, M.; MATTOS, O. R.; TAKENOUTI, H. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 128, p. 257, 1981.