**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

MARÍLIA EVELYN RODRIGUES OLIVEIRA

**PROTEÇÃO DE SUPERFÍCIES DE LIGAS DE ALUMÍNIO CONTRA A
CORROSÃO UTILIZANDO BICAMADA DE RECOBRIMENTOS À BASE DE
NANOPARTÍCULAS E POLÍMERO CONDUTOR**

São Carlos - SP

2019

MARÍLIA EVELYN RODRIGUES OLIVEIRA

Exemplar revisado

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

**PROTEÇÃO DE SUPERFÍCIES DE LIGAS DE ALUMÍNIO CONTRA A
CORROSÃO UTILIZANDO BICAMADA DE RECOBRIMENTOS À BASE DE
NANOPARTÍCULAS E POLÍMERO CONDUTOR**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências (Química).

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos - SP

2019

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

Assinatura:

Data:

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

Oliveira, Marília Evelyn Rodrigues

Proteção de superfícies de ligas de alumínio contra a corrosão utilizando bicamada de recobrimentos à base de nanopartículas e polímero condutor / Marília Evelyn Rodrigues Oliveira. — São Carlos, 2019.

124 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

1. Corrosão. 2. PANi. 3. Nanopartículas. 4. DBSA. 5. Liga de alumínio. I. Título.

DEDICATÓRIA

*Ao meu pai Carlos, minha mãe Antonia e meus queridos irmãos Anderson e
Marina pelas orações, incentivo e amor infinito.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por estar comigo em todos os momentos;

Aos meus pais, Carlos Antonio e Antonia Rodrigues, pelo amor incondicional, pelo apoio que sempre me deram em todas minhas decisões. Aos meus irmãos, Anderson e Marina, pelas brincadeiras e carinhos compartilhados. E ao amigo Thiago por toda ajuda;

Ao professor Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior, por todo apoio em minha vida acadêmica;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pela orientação nesse trabalho de doutorado, assim como, pela amizade, incentivo, ensinamentos e compreensão;

Ao técnico do LEQI, Douglas pela amizade, brincadeiras e diversos doces que adoçaram várias tardes no laboratório;

Aos meus amigos de laboratório Rodrigo, Renan, Giovana e Giuliana pela amizade, por sempre estarem perto sendo parças e por serem amigos verdadeiros;

Aos demais colegas de laboratório Murilo, Rafaely, Ana Maria, Marcela, Ana Luiza, Castelo Branco, Carlos, Lucas e Dawany;

À professora Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis, pela ajuda, amizade e compreensão durante o estágio do PAE;

Ao professor Dr. Carlos Cruz, pela amizade, conhecimento e principalmente paciência que teve ao me ensinar diversos assuntos acadêmicos;

Ao amigo Dr. Nilson Oliveira, pela ajuda nas traduções e correções dos artigos, assim como, pela amizade;

À professora Dra. Ana Cláudia Kasseboehmer, pela oportunidade que me ofereceu em ser professora tutora do curso semipresencial de Licenciatura em Ciências da USP;

Aos meus alunos Elaine, Adriano, Juliana, Amanda, Alexandre e Carolina pela bela homenagem na formatura do curso de Licenciatura em Ciências;

Aos demais alunos do curso de Licenciatura em Ciências Raquel, Kelly, Lilian, Juliana, Rene e Renata pela amizade e respeito que sempre tiveram por mim;

Aos colegas de turma Nathália, Danilo, Andrea, Luciano por fazerem com que a disciplina de TQA fosse menos difícil e pela amizade que levaremos para a vida toda;

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) - CNPEM, pelas análises de XPS;

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar, pelas análises de AFM;

Aos professores do IQSC Edson, Ernesto, Hamilton, Carla, Neumann e Salete pelo os ensinamentos nas disciplinas cursadas no doutorado;

Aos técnicos da CAQI/IQSC/USP, Marcelo, Marcio e Aldimar por sempre me receberem muito bem e realizarem minhas análises de DRX, MEV e FTIR;

Ao querido grupo de corrida do CEFER, em especial a professora Gizele, que sempre me ajudou e incentivou a ter uma vida *fitness* e por ter paixão pela corrida, assim como, os grandes amigos Cris, Gislei, Isabel, Naiza, Marcelo, Thayz que fiz ao longo desses quilômetros percorridos;

Aos funcionários da secretaria do IQSC/USP;

À todos que contribuíram na realização desse trabalho ao longo desses anos vividos intensamente em São Carlos.

EPÍGRAFE

*A vida se revela a cada instante
e isso depende de como cada um percebe o passar do tempo.*

Seja perspicaz!

Aja na hora certa, não espere o que não pode chegar... faça acontecer!

Porque a vida não tem bis!

Seja forte, amável e tudo aquilo que deseja ser...

Tudo acaba bem...

Seja breve!

Seja leve!

Ame e seja amado!

Antonia Rodrigues de Souza Oliveira

RESUMO

As superfícies das ligas de alumínio AA6063 e AA7075 foram revestidas por uma única camada contendo nanopartículas (AgCe) e polianilina (PAni), ambas na presença de ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA). Os filmes foram obtidos por deposição *casting*, a fim de aumentar a capacidade de adesão e dispersão do filme sobre a superfície das ligas. A camada de nanopartículas de AgCe aparece como opção para melhorar a morfologia e textura do revestimento de cério, assim como, minimizar processos corrosivos oferecendo maior utilidade para estes materiais. Espera-se que estas propriedades aumentem a capacidade do filme de PAni em proteger as superfícies metálicas contra a corrosão. Neste trabalho, as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no ultravioleta visível, espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e microscopia ótica. Testes de corrosão como potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica também foram realizados. Os testes de corrosão mostraram que os valores para o potencial de circuito aberto das ligas AA6063 e AA7075 são mais positivos para as amostras revestidas, ou seja, mais nobres em comparação com as amostras não revestidas. Para os ensaios eletroquímicos de 3h de imersão em NaCl 3,5% os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) obtidos na polarização potenciodinâmica foi -0,63 V para AA6063/AgCe/PAni e -0,61 V para AA7075/AgCe/PAni e para as ligas sem revestimento os valores foram em -0,78 V para a liga AA6063 e -0,83 V para a AA7075, o que indicou um deslocamento do potencial para valores mais nobres. Para os ensaios de corrosão com tempos de imersão de 6, 30 e 60h realizados apenas para os revestimentos de PAni e n-AgCe / PAni por apresentarem E_{corr} mais positivos e pela adesão relativamente boa, também indicaram melhor desempenho contra corrosão para o revestimento contendo as nanopartículas mesmo após o tempo máximo de imersão em NaCl 3,5%. Assim, a eficiência de proteção do revestimento n-AgCe/PAni para a liga AA6063 foi de 80% e para a liga AA7075 91%, apresentando maior porcentagem em comparação ao revestimento de PAni, confirmando que o revestimento contendo as nanopartículas/PAni promoveu maior proteção contra corrosão em até 60h de imersão em meio salino.

Palavras-chave: Polianilina. Nanopartículas. DBSA. Liga de Alumínio. Corrosão.

ABSTRACT

The surfaces of the AA6063 and AA7075 aluminum alloys were coated with a single layer containing nanoparticles (AgCe) and polyaniline (PAni), both in the presence of dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA). The films were obtained by casting deposition, in order to increase the adhesion and dispersion capacity of the film on the surface of the alloys. The AgCe nanoparticle layer appears as an option to improve the morphology and texture of the cerium coating, as well as, to minimize corrosive processes, offering greater utility for these materials. These properties are expected to increase the ability of PAni film to protect metal surfaces against corrosion. In this work, the samples were characterized by X-ray diffractometry, infrared spectroscopy, visible ultraviolet spectroscopy, X-ray excited photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, dispersive energy spectroscopy and optical microscopy. Corrosion tests such as open circuit potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy were also performed. The corrosion tests showed that the values for the open circuit potential of the AA6063 and AA7075 alloys are more positive for the coated samples, ie nobler compared to the uncoated samples. For the immersion tests of 3h in 3.5% NaCl, the corrosion potential (E_{corr}) obtained in the potentiodynamic polarization was -0.63V for AA6063/AgCe / PAni and -0.61V for AA7075/AgCe /PAni and for the uncoated alloys the values were - 0.78 V for the AA6063 alloy and -0.83 V for the AA7075, indicating a shift of potential to nobler values. For corrosion tests with immersion times of 6, 30 and 60h performed only for the PAni and n-AgCe/PAni coatings, because they presented more positive E_{corr} and relatively good adhesions, they also indicated a better corrosion performance for the coating containing the same nanoparticles after the maximum immersion time in 3.5% NaCl. Thus, the protective efficiency of the n-AgCe/PAni coating for the AA6063 alloy was 80% and 91% for the AA7075 alloy, having a higher percentage compared to the PAni coating, confirming that the coating containing the nanoparticles/PAni promoted greater protection against corrosion in up to 60h immersion in saline medium.

Keywords: Polyaniline. Nanoparticles. DBSA. Aluminum Alloy. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectros de absorção na região UV-Vis da (—) PANi desdopada e das nanopartículas (—) n-AgCe	50
Figura 2 - Espectros de FTIR das nanopartículas (—) n-AgCe e (—) PANi	51
Figura 3 - Difratoogramas de raios-X da (—) PANi e (—) n-AgCe	52
Figura 4 - Espectro de XPS de longa duração (A) (<i>survey</i>) das nanopartículas de AgCe. (B) Espectros de alta resolução dos elementos O 1s, Ag 3d e Ce 3d	53
Figura 5 - Espectro de XPS de longa duração (A) (<i>survey</i>) da PANi. (B) Espectros de alta resolução dos elementos N 1s e S 2p	55
Figura 6 - Imagens de microscopia de força atômica 3D da superfície da (a) PANi, (b) n-AgCe, (c) n-AgCe/PANi	57
Figura 7 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga AA6063 (a) sem recobrimento, (b) PANi, (c) n-AgCe e (d) n-AgCe/PANi	59
Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga AA7075 (a) sem recobrimento, (b) PANi, (c) n-AgCe e (d) n-AgCe/PANi	60
Figura 9 - Imagens ópticas das ligas antes e após o ataque químico com reagente de Keller no ensaio metalográfico	61
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos da (a) PANi, (b) n-Ag/PANi, (c) n-Ce/PANi, (d) n-AgCe/PANi sobre ITO, em meio a H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ , a 20 mV s ⁻¹	63
Figura 11 - Diagramas de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância nos potenciais de ■ -0,1; □ +0,1; ● +0,3; ○ +0,4; ▲ +0,6 e △ +0,8 V para o filme de PANi	65
Figura 12 - Diagramas de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância nos potenciais de ■ -0,1; □ +0,1; ● +0,3; ○ +0,4; ▲ +0,6 e △ +0,8 V para o filme de n-Ag/PANi	66
Figura 13 - Diagramas de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância nos potenciais de ■ -0,1; □ +0,1; ● +0,3; ○ +0,4; ▲ +0,6 e △ +0,8 V para o filme de n-Ce/PANi	66
Figura 14 - Diagramas de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância em diferentes potenciais ■ -0,1; □ +0,1; ● +0,3; ○ +0,4; ▲ +0,6 e △ +0,8 V para o filme de n-AgCe/PANi	67

Figura 15 - Potencial de circuito aberto da liga (A) AA6063 e (B) AA7075. Recobrimentos com (—) n-AgCe, (—) PANi, (—) n-Ag/PAni, (—) n-Ce/PAni, (—) n-AgCe/PAni e (—) sem recobrimento em meio a NaCl 3,5% 68

Figura 16 - Curvas de polarização da liga (A) AA6063 e (B) AA7075. Recobrimentos com (—) n-AgCe, (—) PANi, (—) n-Ag/PAni, (—) n-Ce/PAni, (—) n-AgCe/PAni e (—) sem recobrimento em NaCl 3,5% 71

Figura 17 - Imagens de microscopia óptica dos revestimentos para a liga AA6063 (1) antes e (2) após os testes de polarização potenciodinâmica: (a) sem revestimento, (b) n-AgCe, (c) PANi, (d) n-Ag/PAni, (e) n-Ce/PAni e (f) n-AgCe/PAni 74

Figura 18 - Imagens de microscopia óptica dos revestimentos para a liga (1) AA7075 antes e (2) após os testes de polarização potenciodinâmica: (a) sem revestimento, (b) n-AgCe, (c) PANi, (d) n-Ag/PAni, (e) n-Ce/PAni e (f) n-AgCe/PAni 75

Figura 19 - Diagrama de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância para a liga AA6063 em NaCl 3,5% após 3 horas de imersão. Recobrimentos com □ n-AgCe, ● PANi, ○ n-Ag/PAni, ▲ n-Ce/PAni, △ n-AgCe/PAni e ■ sem recobrimento. — Ajuste 77

Figura 20 - Modelo de circuito equivalente (A) para a modelização dos espectros de EIE dos revestimentos de PANi, n-Ag/PAni, n-Ce/PAni, (B) para o revestimento de n-AgCe e (C) para o revestimento n-AgCe/PAni 77

Figura 21 - Diagrama de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância para a liga AA7075 em NaCl 3,5% após 3 horas. Recobrimentos com □ n-AgCe, ● PANi, ○ n-Ag/PAni, ▲ n-Ce/PAni, △ n-AgCe/PAni e ■ sem recobrimento. — Ajuste 80

Figura 22 - Modelo de circuito equivalente (A) para os revestimentos de PANi e n-AgCe/PAni, (B) para o revestimento de n-AgCe e (C) para o revestimento de n-Ag/PAni e n-Ce/PAni 80

Figura 23 - Imagens de microscopia óptica das ligas AA6063 e AA 7075 dos revestimentos após os ensaios de EIE de 3 horas de exposição ao NaCl 3,5%: (a) n-AgCe, (b) PANi, (c) n-Ag/PAni, (d) n-Ce/PAni e (e) n-AgCe/PAni 82

Figura 24 - Imagens obtidas antes e após o ensaio de aderência para a liga AA6063 recoberta com os filmes (a) PANi, (b) n-Ag/PANi, (c) n-Ce/PANi e (d) n-AgCe/PANi 83

Figura 25 - Imagens obtidas antes e após o ensaio de aderência para a liga AA7075 recoberta com os filmes (a) PANi, (b) n-Ag/PANi, (c) n-Ce/PANi e (d) n-AgCe/PANi 84

Figura 26 - Potencial de circuito aberto da liga (A—) AA6063 sem revestimento e recoberta com (B—) PANi, (C—) n-AgCe/PANi, após (1) 6, (2) 30 e (3) 60 horas em NaCl 3,5% 86

Figura 27 - Curvas de polarização da liga (—) AA6063 sem revestimento e recoberta com (—) PANi e (—) n-AgCe/PANi apresentadas nos gráficos após (1) 6, (2) 30 e (3) 60 horas em NaCl 3,5% 88

Figura 28 - Potencial de circuito aberto da liga (A—) AA7075 sem revestimento e recoberta com (B—) PANi, (C—) n-AgCe/PANi, após (1) 6, (2) 30 e (3) 60 horas em NaCl 3,5% 89

Figura 29 - Curvas de polarização da liga (—) AA7075 sem revestimento e recoberta com (—) PANi e (—) n-AgCe/PANi apresentadas nos gráficos após (1) 6, (2) 30 e (3) 60 horas em NaCl 3,5% 91

Figura 30 - Micrografias ópticas da superfície de AA6063 obtidas após as curvas de polarização anódicas dos ensaios de (1) 6, (2) 30 e (3) 60 horas em NaCl 3,5%: (a) sem revestimento, (b) AA6063/PANi, (c) AA6063/ n-AgCe/PANi 93

Figura 31 - Micrografias ópticas da superfície de AA7075 obtidas após as curvas de polarização anódicas dos ensaios de (1) 6, (2) 30 e (3) 60 horas em NaCl 3,5%: (a) sem revestimento, (b) AA7075/PANi, (c) AA7075/n-AgCe/PANi 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação e aplicações das ligas de alumínio (AA)	21
Tabela 2 - Composição química das ligas de alumínio (AA)	40
Tabela 3 - Principais regiões de absorções do IV para a PAni/DBSA	51
Tabela 4 - Valores de PCA obtidos após 3h de imersão em NaCl 3,5% das amostras com e sem recobrimento das ligas de alumínio AA6063 e AA7075	69
Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização das amostras de ligas de alumínio AA6063 e AA7075	72
Tabela 6 - Valores dos parâmetros de EIE a partir do ajuste de circuitos equivalentes para a liga AA6063 com diferente recobrimentos em NaCl 3,5% após 3 horas	78
Tabela 7 - Valores dos parâmetros de EIE a partir do ajuste de circuitos equivalentes para a liga AA7075 com diferentes recobrimentos em NaCl 3,5% após 3 horas	79
Tabela 8 - Valores de PCA obtidos após 6, 30 e 60h de imersão em NaCl 3,5% das amostras com e sem recobrimento das ligas de alumínio AA6063	86
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos (E_{corr} : potencial de corrosão; j_{corr} : densidade de corrente de corrosão; constante de inclinação de Tafel do ânodo (ba); ΔE_{corr} : diferença do E_{corr} da amostra e o E_{pit} da liga não revestida) obtidos a partir da curva de polarização anódica das amostras para a liga de alumínio AA6063 em NaCl 3,5% com diferentes revestimentos e tempos de imersão	88
Tabela 10 - Valores de PCA obtidos após 6, 30 e 60h de imersão em NaCl 3,5% das amostras com e sem recobrimento das ligas de alumínio AA7075	89
Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos (E_{corr} : potencial de corrosão; i_{corr} : densidade de corrente de corrosão; constante de inclinação de Tafel do ânodo (ba); ΔE_{corr} : diferença do E_{corr} da amostra e o E_{pit} da liga não revestida) obtidos a partir da curva de polarização anódica das amostras para a liga de alumínio AA7075 em NaCl 3,5% com diferentes revestimentos e tempos de imersão	91
Tabela 12 - Porcentagem da eficiência de proteção dos revestimentos	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

AA6063	Liga de alumínio 6063
AA7075	Liga de alumínio 7075
ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos EUA)
PCs	Polímeros condutores
PAni	Polianilina
PPy	Polipirrol
PT	Politiofeno
DBSA	Ácido dodecilbenzosulfônico
PVA	Poli(álcool vinílico)
ODTMS	Octadecil-trimetóxi-silano
PTMS	Propil-trimetóxi-silano
NMP	N-Metil-Pirrolidona
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta visível
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
DRX	Difratometria de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva

XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X
AFM	Microscopia de força atômica
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
VC	Voltametria cíclica
PCA	Potencial de circuito aberto
CP	Curvas de polarização potenciodinâmica
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{pite}	Potencial de pite
j_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
P	Eficiência de proteção

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	17
1.1. Alumínio	20
1.2. Ligas de Alumínio (AA)	20
1.3. Corrosão	22
1.4. Revestimentos contra corrosão	25
1.4.1. PAni / DBSA	28
1.4.2. Revestimentos sustentados em camadas	29
1.5. Objetivos	32
1.6. ESTADO DA ARTE	33
CAPÍTULO 2 – EXPERIMENTAL	37
2.1. Materiais e Métodos	39
2.2. Preparo das amostras	39
2.3. Análise metalográfica	39
2.4. Síntese das Nanopartículas	40
2.5. Síntese química da Polianilina	40
2.6. Deposição dos recobrimentos	41
2.7. Caracterização do polímero e das nanopartículas	41
2.7.1. Espectroscopia na região do ultravioleta visível/UV-Vis	41
2.7.2. Espectroscopia na região do infravermelho/IV	41
2.7.3. Difratometria de raios-X/DRX	42
2.7.4. Microscopia eletrônica de varredura/MEV	42
2.7.5. Espectroscopia de energia dispersiva/EDX	42
2.7.6. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X/XPS	42
2.7.7. Microscopia de força atômica/AFM	43
2.7.8. Microscopia óptica	43
2.8. Ensaios Eletroquímicos	43
2.8.1. Voltametria cíclica/VC	43
2.8.2. Potencial de circuito aberto/PCA	44
2.8.3. Curvas de polarização potenciodinâmica	44
2.8.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica/EIE	44
2.9. Determinação de aderência	44

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1. Caracterização do polímero e das nanopartículas	49
3.2. Ensaio Eletroquímico	62
3.2.1. Voltametria cíclica	62
3.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica	64
3.2.3. Potencial de circuito aberto	67
3.2.4. Curvas de Polarização	70
3.2.5. Microscopia óptica	73
3.2.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica	76
3.2.7. Determinação da aderência	81
3.2.8. Potencial de circuito aberto	85
3.2.9. Curvas de polarização	87
3.2.10. Potencial de circuito aberto	87
3.2.11. Curvas de polarização	90
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES	95
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXOS	115

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Capítulo 1 – Introdução

O processo de corrosão de um metal ou liga metálica é ocasionado pelo resultado de reações químicas entre o meio ambiente e o material metálico, causando a deterioração da sua superfície e de propriedades estruturais. A corrosão abrange processos de oxidação e de redução, que dependendo da condição pode envolver oxigênio, hidrogênio e/ou água, em um meio condutor. Diante do exposto, para que a aparência da superfície do metal ou liga mantenha suas propriedades originais, é necessário proteger a superfície exposta ao meio corrosivo, através de técnicas de modificação da superfície, por exemplo, a anodização ou pela aplicação de um revestimento protetor.

Um sistema de revestimento utilizado usualmente é a aplicação de *primer* sobre o metal, seguido de um *topcoat*. Os componentes ativos do *primer* podem variar, entretanto, o cromo é um dos componentes mais comuns, pois possui um potencial de equilíbrio positivo em comparação a metais, do tipo ferro e alumínio, anulando reações catódicas, como a redução de oxigênio, levando o metal a sofrer reações anódicas. Porém, o uso do cromo em particular vem sendo substituído por outros tipos de revestimento mais ambientalmente correto, como por exemplo, o uso de polímeros condutores e nanopartículas.

A utilização de um polímero condutor, como a polianilina (PAni), vem demonstrando ser eficiente na proteção contra corrosão em metais e ligas de alumínio. Esse revestimento pode impedir o ataque de espécies agressivas, como por exemplo, íons cloreto, à superfície metálica, mantendo a passivação do metal e protegido da corrosão.

O uso de nanopartículas pode proporcionar a formação de pontos de ancoragem e favorecer uma melhor adesão de tintas na superfície metálica, aumentando assim, o desempenho na proteção contra corrosão de materiais e ligas metálicas. A inibição de processos corrosivos por parte desse tipo de camada de revestimento, contendo nanopartículas de cério, por exemplo, ocorre devido à formação de óxidos e hidróxidos sobre a superfície. Já a combinação de dois tipos de nanopartículas pode promover ainda mais a evolução na textura e morfologia do revestimento. A mistura de nanopartículas de prata e cério pode promover a formação de grãos como pontos de ancoragem, a fim de, melhorar a textura do filme.

Nesse contexto, a combinação de um sistema composto por nanopartículas e filme de PANi para a composição de um revestimento do tipo bicamada aparece como motivação para o desenvolvimento da tese. Sendo assim, o objetivo do trabalho é investigar através de técnicas eletroquímicas, a proteção contra corrosão de revestimentos a base de nanopartículas composta por prata e cério e uma camada posterior de PANi depositados em dois tipos de liga alumínio do tipo AA6063 e AA7075, em meio de NaCl 3,5%.

1.1. Alumínio

O alumínio possui um custo relativamente baixo, excelente resistência à deformação plástica sem sofrer ruptura, alta condutividade elétrica e térmica e baixo ponto de fusão em comparação ao aço. Concomitantemente, o alumínio, sendo extremamente reativo com o oxigênio do ar presente, exibe boa resistência à corrosão quando exposto à atmosfera e a muitos ambientes aquosos, graças à formação de uma camada de óxido resistivo em sua superfície. Embora essa camada de óxido formada na superfície do alumínio proteja em certos ambientes, quando exposta a muitas soluções ácidas e alcalinas e especialmente soluções contendo cloreto, esta camada de óxido é destruída e o metal vem a sofrer diferentes tipos de corrosão, tais como, corrosão intergranular e corrosão por pites ^{1,2}.

Devido a essa propriedade o alumínio torna-se um material muito atraente em diversas aplicações, como embalagens para alimentos, bebidas e produtos farmacêuticos, peças automotivas, marítimas e aeroespaciais.

1.2. Ligas de Alumínio (AA)

As ligas de alumínio têm sido amplamente utilizadas em indústrias automotiva e aeroespacial devido características, tais como, resistência à corrosão e propriedades mecânicas. De acordo com a classificação da norma NBR 6834 da Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT) a composição química das ligas de alumínio são apresentadas na Tabela 1. Das ligas apresentadas, as da série AA6xxx com o magnésio e silício presentes em sua composição na proporção apropriada, formam Mg_2Si que pode representar uma base para o endurecimento por envelhecimento nestas ligas, propiciando melhor dureza, resistência a corrosão, rigidez intrínseca e além dessas vantagens, ainda pode ser adquirida por um baixo

Tabela 1 - Classificação e aplicações das ligas de alumínio ³

Série	Composição química	Principais aplicações
AA1xxx	Al puro	Contatos elétricos
AA2xxx	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica
AA3xxx	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas
AA4xxx	Al-Si	Metal para solda
AA5xxx	Al-Mg	Indústria náutica
AA6xxx	Al-Mg-Si	Automóveis
AA7xxx	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria aeronáutica
AA8xxx	Outras ligas (Al-Li, Al-Fe, etc)	Diversas

custo ⁴. Da mesma maneira as ligas da série AA7xxx são consideradas importantes por serem aplicadas na indústria aeroespacial devido a propriedades mecânica, leveza e baixo custo ⁵.

A composição das ligas de alumínio é um fator decisivo sobre a influência da resistência a corrosão. Dois fatores que podem ser destacados são a própria composição da camada de óxido e a presença da heterogeneidade nos grãos de alumínio, que podem afetar a continuidade superficial da camada de óxido. Quando o primeiro fator é relevante, a adição de cromo, tântalo, zircônio ou nióbio aumenta a resistência à corrosão. Isso deve acontecer porque seus óxidos dificultam o acesso dos ânions através do filme, deslocando o potencial de ruptura para valores mais positivos. Um exemplo para o segundo fator é a precipitação de fases intermetálicas decorrente do processo de fundição e dos tratamentos térmicos ou termomecânicos da liga ⁶.

As fases intermetálicas podem ser classificadas em três categorias ⁷:

- Constituintes: material formado em reações eutéticas durante a solidificação e tem uma interface não coerente com a matriz, podem servir como sítios de nucleação de grão recristalizado;
- Dispersóides: são menores que as fases constituintes, apresentam-se como finas distribuições de precipitados pequenos, geralmente os elementos de liga Mg, Zn, Cu e Cr são

adicionados para endurecimento da liga. Podem impedir ou diminuir a recristalização estática durante o processamento por atuarem como bloqueio a movimentação dos contornos de grão;

- Precipitados: solúveis em altas temperaturas e são finamente dispersos na matriz de alumínio.

A camada de óxido sobre ligas de alumínio é caracterizada por esses componentes intermetálicos, sendo essas partículas na liga AA6063 constituídas por Mg_2Si e $Al-Fe-Si$. Estudos de corrosão mostraram que essas partículas, indicam que os testes eletroquímicos podem variar dependendo se as partículas apresentam características catódicas ou anódicas em relação à matriz de alumínio. As observações mostraram que as partículas anódicas provavelmente se dissolverão preferencialmente, enquanto as partículas catódicas tendem a promover a dissolução da matriz circundante ^{4,8}.

As ligas contendo $Al-Zn-Mg-Cu$, como a AA7075 possuem componentes intermetálicos formados pela interação entre elementos e impurezas presentes. Em maior quantidade são Cu_2Fe e $(Al, Cu)_6(Fe, Cu)$ enquanto que Mg_2Si apresenta-se em menor quantidade. Tais ligas são mais suscetíveis à corrosão por pite, intergranular e por esfoliação ⁹. A corrosão por pite ocorre devido à dissolução localizada da matriz ou dissolução dos componentes intermetálicos devido ao acoplamento galvânico entre os intermetálicos e a matriz. Os intermetálicos responsáveis pela dissolução da matriz catódica são Cu e Fe , enquanto que da matriz anódica é o Mg ¹⁰.

1.3. Corrosão

O processo de corrosão de um metal ou liga metálica é ocasionado pelo resultado de reações químicas entre o meio ambiente e o material metálico, causando a deterioração da sua superfície e de propriedades estruturais. A corrosão abrange processos de oxidação e de redução, que dependendo da condição pode envolver oxigênio, hidrogênio e/ou água, em um meio condutor. A importância do estudo da corrosão está em procurar novas formas para viabilizar economicamente tipos de proteção e manutenção contra a corrosão de materiais metálicos, com a finalidade de manter as características físicas e químicas dos materiais em estudo, proporcionando tratamentos de superfície que possa garantir uma proteção eficaz ¹.

Como mencionado anteriormente, a resistência do alumínio e suas ligas contra a corrosão em meio aquoso pode ser atribuída a um filme de óxido que se forma rapidamente na superfície do material. Porém, essa camada quando exposta a soluções ácidas ou alcalinas, rompe e o metal sofre corrosão. Do mesmo modo, outro fator associado à suscetibilidade das ligas de alumínio à corrosão localizada é a natureza eletroquímica das fases intermetálicas, que está correlacionada com a diferença de potencial entre a matriz e os elementos aliados. As inclusões metálicas, mais nobres que a matriz, age como cátodos e induzem uma dissolução anódica na matriz circundante ¹¹.

Assim, durante os ensaios de corrosão, valores de potencial de oxidação são deslocados o que pode provocar taxas de dissoluções crescentes promovendo reações eletroquímicas na região anódica do alumínio. Em situações mais oxidantes, metais que tendem a exibir uma transição ativa – passiva ocorre à formação de óxidos e hidróxidos que ajudam a reduzir taxas de corrosão, ou seja, essa passividade ajuda a proteger a interface metal/solução, impossibilitando o contato entre o meio e o substrato metálico ⁷. Em suma, o comportamento eletroquímico do substrato metálico é devido à tendência do metal em se passivar ou oxidar. O estado de passivação é identificado pelas baixas densidades de corrente, ou seja, quanto menor a corrente de passivação menor é a taxa de corrosão do filme passivo e por isso a proteção contra corrosão será maior ^{7,12}.

Na presença de íons cloreto o alumínio e suas ligas sofrem desestabilizações na camada passiva e tal processo leva a corrosão localizada do metal, denominada de corrosão por pites. Os íons cloretos podem participar de vários modos no mecanismo de corrosão: a) sobre a superfície metálica coberta, compete com as hidroxilas ou outros ânions pelos sítios ativos onde se adsorve, reage e dissolve o filme até atingir o substrato, nesse local se adsorve e/ou reage com um cátion dificultando a repassivação e, b) sobre as células oclusas, onde os íons irão migrar para o interior, formando íons complexos e favorecendo a dissolução. A seguir, as equações químicas de (1) a (14) que representam tal mecanismo ⁶.

Nas áreas catódicas:

Ou

Nas áreas cobertas:

Ou

Nas áreas anódicas:

sobre o substrato:

dentro da célula oclusa:

Nota-se que o desprendimento de hidrogênio em células oclusas deve favorecer o processo de dissolução, isso por causa da consumação do próton que desloca os equilíbrios de hidrólise e pelo mesmo gás que retira os precipitados ⁶.

Portanto, algumas das possibilidades de melhorar a resistência à corrosão das ligas de alumínio é que processos corrosivos podem ser controlados através de determinados

procedimentos, como a modificação do substrato metálico ou o ambiente corrosivo e pelo uso de inibidores de corrosão, como revestimentos (inorgânicos e/ou orgânicos de conversão) estão entre os métodos de proteção mais utilizados. Dessa maneira, a aplicação de camadas de revestimentos sob a superfície das peças metálicas pode conciliar a baixa densidade e boa resistência mecânica do alumínio.

1.4. Revestimentos contra corrosão

As superfícies de muitos materiais metálicos sujeitos a danos por corrosão podem ter suas propriedades físicas e química melhorada com a aplicação de revestimentos. Esses recobrimentos devem oferecer uma barreira física efetiva, impedindo o acesso de espécies agressivas, por exemplo, íons cloreto, à superfície metálica. Assim, a proteção contra corrosão requer o uso de materiais anticorrosivos (orgânicos-inorgânicos) ou inibidores (anódico ou catódico) que protejam o metal subjacente. Outros fatores que podem influenciar na eficiência da proteção contra corrosão é a espessura e o número de camadas do revestimento que depende da aplicação final do material ¹³.

Contudo, quase todos os inibidores de corrosão são prejudiciais ao ambiente e à saúde devido à sua natureza tóxica e cancerígena. Os recentes sistemas de revestimento usados para proteção contra corrosão, consistem principalmente em *primers* de zinco/cromato e revestimentos de conversão de cromo. Embora esses revestimentos tenham provado que evitam a corrosão, eles continuam sendo estudados pela *Environmental Protection Agency* (EPA). Regulamentos relativos ao chumbo e ao cromo hexavalente são um dos mais abrangentes e restritivos. Essas normas levaram a uma atividade de pesquisa considerável para o desenvolvimento de alternativas ambientalmente aceitáveis para inibidores de corrosão e componentes de revestimentos orgânicos ¹⁴.

O uso de polímeros condutores (PCs) como revestimento para inibir a corrosão inicialmente foi proposta do DeBerry ¹⁵. Os PCs mais estudados e que podem ser sintetizados química e eletroquimicamente para essa mesma aplicação são: polianilina (PAni), polipirrol (Ppy) e politiofeno (PT) ^{16,17,18}, em diversos substratos metálicos como: aço, cobre, ferro, alumínio e outros metais ^{19,20,21,22}.

Como uma das tais alternativas, a PANi está sendo considerada. A PANi possui uma fórmula composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas (benzenóides) e oxidadas (quinóides), respectivamente. Com isso, a PANi pode ser representada em três estados de oxidação pernigranilina ($y = 0$), esmeraldina ($y = 0,5$) e leucoesmeraldina ($y = 1$), esses estados referem-se respectivamente, a PANi no estado completamente oxidado, parcialmente oxidado e completamente reduzido. Base de esmeraldina é a forma não condutora e tem que ser dopada para se tornar condutora, a qual pode ser feito com o uso de ácidos próticos. Como resultado da protonação, há a formação de radicais carbocátions relativamente estáveis, que são responsáveis pela condutividade elétrica. A transição reversível entre esmeraldina–leucoesmeraldina desempenha um papel importante na proteção contra a corrosão de metais por passivação ²³ além do aumento da resistência de polarização ²⁴.

Do mesmo modo, a processabilidade e a estabilidade térmica da polianilina podem ser melhoradas por dopagem com ácidos orgânicos funcionalizados, como ácido dodecilbenzosulfônico (DBSA) ²⁵, p-tolueno-sulfônico ²⁶ e canforsulfônico ²⁷, ou seja, solventes orgânicos apolar ou moderadamente polares. Assim como, a cadeia polimérica pode ser melhor estabilizada utilizando compósitos de PANi com polímeros termoplásticos como, por exemplo, o poli(álcool vinílico) (PVA) ²⁸.

Alguns trabalhos sugeriram que a forma de base de esmeraldina da PANi tem uma proteção efetiva para o aço em soluções de NaCl e NaOH. Os efeitos positivos de proteção dessa forma não condutora da PANi é devido à sua boa aderência em relação ao substrato metálico e à propriedade catalítica da oxidação-redução (redox) ²⁹.

Shabani-Nooshabadi *et al.* ³⁰ pesquisaram que a polimerização eletroquímica da anilina em alumínio ocorre após a passivação de sua superfície através da formação do complexo oxalato de alumínio e resulta na geração de revestimentos de polianilina uniforme e fortemente aderente. Tal revestimento pode ser considerado em um material de grande potencial para proteger a liga de alumínio 3004 contra a corrosão em NaCl aquoso a 3,5%.

Grgur *et al.*³¹ investigaram a proteção contra a corrosão, a partir de compósitos contendo 5% em massa de polianilina sintetizados química e eletroquimicamente depositados em aço e verificaram que a síntese do polímero condutor influencia no desempenho anticorrosivo dos revestimentos compósitos à base de polianilina. As propriedades anticorrosivas são melhoradas pela incorporação de sal de esmeraldina quimicamente sintetizada devido ao seu teor mínimo de oligômeros.

Zhang *et al.*²⁹ estudaram formas de base e sal de esmeraldina dopados com ácido fluorídrico e ácido canforsulfônico para revestir a superfície do aço carbono, e concluíram que o revestimento PANi dopado com ácido canforsulfônico apresentou o melhor desempenho na proteção contra corrosão.

Valdez *et al.*³² investigaram a resistência a corrosão de revestimentos de cério depositados na liga de alumínio 6061-T6, avaliando os efeitos do cloreto de cério, o pH da solução de conversão e da adição de peróxido de hidrogênio. Os autores concluíram que a proteção contra a corrosão do revestimento estava associada às propriedades quelantes do ânion, isto é, o número de complexos que é capaz de formar. Testes de voltametria cíclica mostraram que o H_2O_2 tem um papel importante na produção de íons hidroxila catalisando a precipitação de hidróxidos/óxidos de Ce.

Salazar-Banda *et al.*³³ analisaram revestimentos anticorrosivos à base de óxido de cério em substratos de liga de alumínio 2024. Então, concluíram que esses óxidos produzidos em baixas temperaturas de calcinação originaram revestimentos mais resistentes e uniformes, além de que, o método de preparação de sol-gel aparece como um tratamento alternativo mais eficiente para a proteção contra corrosão de ligas de alumínio ou metais ativos.

Banczek *et al.*³⁴ investigaram os efeitos de um revestimento de conversão de cério e o tratamento de moléculas de auto-montagem utilizando alcanos difosfonatos (SAM). Os autores observaram que o tratamento da liga de alumínio por imersão em solução com SAM proporcionou à liga, proteção contra corrosão por um longo período, assim, a combinação desses dois tratamentos melhorou a resistência à corrosão da liga AA3003.

1.4.1. PANi/DBSA

A polimerização da PANi na presença do ácido dodecilbenzosulfônico, exibe complexos de alto peso molecular, alta condutividade e alta solubilidade em solventes orgânicos. A obtenção da PANi em forma de partículas dispersas em um meio coloidal, por oxidação da anilina em ambiente micelar, na presença do DBSA, pode ser descrita em etapas. A primeira etapa, o iniciador (persulfato de amônio dissociado) reage com o monômero dissolvido no meio aquoso gerando um cátion radical, em um processo reativo de oxi-redução, onde o íon persulfato é reduzido a íon sulfato. Tal cátion radicalar se difunde no meio e interage com a micela formando o complexo anilinium-DBSA. A polimerização segue na micela com a nucleação da partícula polimérica adsorvendo os monômeros emulsificados. A etapa posterior é o crescimento continuado dessas partículas poliméricas supridas com monômeros e cátions radicais até o limite de conversão dessas partículas, mantendo o sistema na forma de dispersão e formação da cadeia polimérica ³⁵.

Muitos trabalhos reportam várias vantagens do uso da PANi em meio a DBSA, na fácil formação e agregação do filme em um substrato metálico, como Fe, Ni, Al, Pt e também na atividade eletroquimicamente melhorada de reação redox da PANi, porque o DBSA é preso na matriz polimérica e pequenos cátions se movem rapidamente através do filme ³⁶.

Haba *et al.* ³⁷ estudaram a estabilidade e a condutividade da dispersão de vários teores de polímero no complexo PANi/DBSA e concluíram que essas misturas exibem níveis de condutividade semelhantes a um determinado conteúdo de PANi, indicando um mecanismo comum na formação da estrutura da matriz polimérica. A estabilidade da dispersão aquosa PANi/DBSA é causada pela presença de moléculas de excesso de DBSA que formam uma forte ligação de hidrogênio. As partículas PANi/DBSA formam aglomerados e depois de secar formaram uma rede condutora muito fina.

Misoon e Seok ³⁸ investigaram compósitos de PANi/carvão ativado (CA) preparados por polimerização via emulsão *in situ* utilizando DBSA. O efeito do DBSA na preparação de compósitos de PANi/CA foi investigado nesta pesquisa. Assim, verificaram que a concentração de DBSA no sistema de reação influenciou nas propriedades estruturais,

morfológicas e eletroquímicas dos compósitos afetando o tamanho e a concentração das micelas e que o compósito preparado em solução de $0,045 \text{ mol L}^{-1}$ de DBSA apresentou maior capacitância.

Diniz *et al.* ³⁹ afirmaram que revestimentos orgânicos à base de matrizes de epóxi e poliuretano contendo PANi/DBSA aplicados sobre placas de aço 1020 foram analisados em função do tempo por espectroscopia de impedância eletroquímica, potencial de circuito aberto, microscopia óptica e espectroscopia Raman. Em geral, os resultados indicaram uma diminuição na resistência elétrica, aumento na capacitância e diminuição no potencial de circuito aberto.

Ogurtsov *et al.* ²³ relataram que a inibição da corrosão da liga AA 3003 por meio de PANi pura não dopada (base de esmeraldina) e PANi dopada com os ácidos p-tolueno-sulfônico, canforsulfônico e DBSA foram investigadas. Os resultados indicaram que cada um dos revestimentos PANi podem fornecer proteção contra corrosão da liga AA 3003, tanto em soluções neutras de NaCl quanto em soluções diluídas de HCl.

Arefinia *et al.* ²⁴ investigaram o efeito anticorrosivo do revestimento contendo nanopartículas de polianilina dopada com DBSA incluindo 1% em peso de éster epóxi puro depositados em aço carbono. Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica o gráfico de Nyquist do revestimento exibiu claramente dois estágios diferentes de desempenho anticorrosivo confirmando assim, a proteção contra corrosão do aço por consequência dos ânions dopantes liberados juntamente com os cátions de ferro que proporcionaram uma camada de barreira secundária, passivando o substrato.

1.4.2. Revestimentos sustentados em camadas

Revestimentos alquídicos contendo pigmentos de cromo hexavalente são bem conhecidos para fornecer proteção eficiente contra corrosão ⁴⁰. Esses revestimentos protetores clássicos protegem as diferentes superfícies metálicas com a prevenção de que as espécies corrosivas ataquem o substrato formando uma camada passiva, mas essa estratégia de proteção aumenta a necessidade para a engenharia de diferentes revestimentos protetores inteligentes com propriedades diferentes, tais como autocura, anti-incrustação, autolimpeza,

antifricção, etc. e esses revestimentos deve ter a capacidade de responder de forma eficaz aos diferentes ataques corrosivos ⁴¹. Entretanto, estes são considerados como uma consequência perigosa para o ambiente e a saúde humana.

Em busca por novas formas de pré-tratamento de superfícies metálicas que possa substituir o uso de camadas de conversão de cromo, surge como alternativa, a combinação entre camadas de revestimentos, indicando maior eficiência na proteção contra corrosão. Tal sistema pode ser exemplificado pelo o uso de polímeros condutores intrínsecos, como a polianilina, combinado com compostos de terras raras na forma de nanopartículas, cuja finalidade é de promover melhor aderência a matriz polimérica ⁴².

A seguir, alguns estudos publicados na literatura relatam a combinação de revestimentos inorgânicos e orgânicos como revestimentos sustentados em camadas na proteção contra corrosão de superfícies metálicas.

Pagotto *et al.* ⁴³ prepararam compósitos de PAni/nanotubos-TiO₂ para proteção corrosiva em aço carbono e aço carbono soldado. Os resultados indicaram que o revestimento de PAni/nanotubos-TiO₂ possui uma boa aderência e propriedades anticorrosivas.

Zubillaga *et al.* ⁴⁴ investigaram revestimentos contendo polianilina e nanopartículas de TiO₂ e ZrO₂ eletroquimicamente sintetizados em uma liga de alumínio AA2024T3. Os resultados indicaram que revestimentos contendo polianilina e nanopartículas de TiO₂ mostraram uma densidade de corrente passiva duas ordens de grandeza menor do que para o revestimento contendo nanopartículas de ZrO₂. A proteção oferecida pelos revestimentos contendo TiO₂ foi explicada pelo fato das nanopartículas atuarem como efeito de barreira e assim, dificultar o acesso do meio corrosivo aos poros do filme de alumina anódica inicialmente formada sob a superfície da liga de alumínio 2024T3.

Arnott *et al.* ⁴⁵ relataram que os cátions de Ce, La, Pr, Nd e Ni fornecem uma boa resistência à corrosão localizada, através da formação de camadas de hidróxido de óxido insolúveis. Os autores concluíram que a adição de 1000 ppm de NiCl₃, PrCl₃, NdCl₃ e CeCl₃ na solução de NaCl, ocorre uma diminuição na taxa de corrosão por pite. Devido à sua baixa toxicidade, sais de terras raras não é considerado um perigo para a saúde. Por conseguinte, os

revestimentos contendo Ce e outros elementos de terras-raras têm sido recomendadas como possíveis substitutos para formulações à base de cromato em acabamento metálico de ligas de alumínio³². Assim, nanopartículas de óxido de cério têm sido utilizados em muitas aplicações industriais⁴⁶, agentes de polimento e aditivos semicondutores completos, bem como pigmentos funcionais⁴⁷ e na aplicação potencial de óxido de cério na proteção contra a corrosão de metais⁴⁸.

Johansen *et al.*²² estudaram um tipo de revestimento duplex contendo polianilina e uma camada de conversão de cério, como promotor de aderência, na proteção contra corrosão da liga de alumínio 6063. A conclusão do trabalho para o revestimento duplex foi que o mecanismo geral de proteção contra corrosão teve duas contribuições: (i) o revestimento de cério atuando como uma barreira e (ii) o polímero condutor apresentando proteção anódica associada a um efeito de barreira. Portanto, a presença de um revestimento de conversão de cério melhorou a aderência dos filmes de PANi na superfície do AA6063 e, ao mesmo tempo, obteve um melhor desempenho na proteção contra corrosão.

Mert *et al.*⁵ relataram em seu estudo o comportamento anticorrosivo de um revestimento de cobre e polipirrol (PPy) depositados sob a superfície liga de alumínio 7075 e indicaram em seus resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização anódica que a síntese de PPy como camada superior ao Cu aumenta significativamente a resistência à corrosão do Al, exibindo um efeito de barreira contra o ataque do ambiente corrosivo em meio a NaCl 3,5%.

Silva *et al.*⁴⁹ investigaram o uso de bicamadas de octadecil-trimetóxi-silano (ODTMS)/PANi e propil-trimetóxi-silano (PTMS)/PANi como revestimento contra a corrosão da liga de alumínio 2024. Os resultados indicaram que o revestimento com ODTMS/PANi apresentou o potencial mais positivo, indicando uma melhor proteção contra a corrosão, devido ao efeito de barreira que o revestimento pode proporcionar a liga de alumínio.

Ates *et al.*⁵⁰ relataram em seu trabalho o uso de revestimentos de PANi/Zn e PANi/TiO₂ e PANi/Ag eletropolimerizados em um substrato de alumínio 1050. Os autores concluíram que a maior eficiência de proteção contra a corrosão foi obtida para o filme PANi/Ag e que esse

tipo de revestimento também pode ser usado como materiais de proteção para aplicações de dispositivos de bateria e supercapacitores que prometem tecnologias de geração de energia.

Diante dos resultados apresentados na literatura, as seguintes conclusões podem ser destacadas: (a) a passivação de metais pode ocorrer com a formação de uma camada de óxido formada na superfície metálica, porém, essa camada pode ser mais eficiente na proteção anticorrosiva com uma cobertura de PANi que irá reduzir processos corrosivos na superfície do metal; (b) a camada de PANi depositada sob a superfície metálica leva a um deslocamento de potencial de corrosão para um valor mais positivo em relação ao metal sem revestimento; (c) o uso de um sistema de revestimentos por camadas pode fornecer ao metal uma maior proteção contra a corrosão, onde a primeira camada ajuda a promover o efeito de barreira conferindo a segunda camada de revestimento maior aderência ao substrato metálico.

Embora uma variedade de nanopartículas tenha sido utilizada para proporcionar uma melhor proteção contra a corrosão em ligas de alumínio até à data, relatos na literatura sobre a investigação eletroquímica de revestimentos de nanopartículas de prata e cério junto a PANi/DBSA não foram estudados. Além disso, os óxidos de cério com nanopartículas de Ag proporcionam uma maior estabilização, bem como, uma melhor morfologia e textura do revestimento junto a uma matriz polimérica.

1.5. Objetivos

O objetivo da pesquisa é analisar de forma comparativa a agregação de nanopartículas (AgCe) à estrutura da PANi quimicamente sintetizadas em meio a DBSA, a fim de verificar o desempenho dos materiais assim constituídos por (nanopartículas /PANi) na proteção de superfícies em diferentes ligas de alumínio contra processo de corrosão em meio de NaCl 3,5%.

Para atingir este objetivo, as seguintes metas foram estabelecidas:

- a) Meta 1: Síntese da PANi em meio à DBSA;
- b) Meta 2: Síntese de nanopartículas a partir dos seus precursores Nitrato de Prata (AgNO_3) e Cloreto de Cério [$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] em meio à DBSA;

- c) Meta 3: Caracterização do polímero e das nanopartículas por difração de raios-X, espectroscopia do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta e do visível, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e determinação da resposta eletroquímica do filme polimérico junto as nanopartículas;
- d) Meta 4: Análise, preparação dos corpos de prova e caracterização das ligas de alumínio do tipo 6063 e 7075, utilizando ensaios metalográficos, bem como, a avaliação do comportamento eletroquímico dessas ligas em meio à NaCl 3,5%;
- e) Meta 5: Ensaios eletroquímicos: acompanhamento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica dos revestimentos de nanopartículas/PAni aplicados sobre a superfície da liga AA6063 em meio à NaCl 3,5%;
- f) Meta 6: Ensaios eletroquímicos: acompanhamento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica dos revestimentos de nanopartículas/PAni aplicados sobre a superfície da liga AA7075 em meio à NaCl 3,5%;
- g) Meta 7: Determinação de aderência dos revestimentos depositados nas ligas de alumínio.

1.6. ESTADO DA ARTE

A escolha por ligas de alumínio em indústrias automotiva e aeroespacial têm sido amplamente utilizada devido à sua boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas. A indústria aeroespacial depende fortemente de uma série de ligas de alumínio AA2xxx e AA7xxx, enquanto que a liga AA6xxx (Al-Mg-Si) são de particular interesse nos dias de hoje, por possuírem menor preço e boas características de moldabilidade e soldabilidade²².

Deepa e Padmalatha⁵¹ verificaram em seu estudo o comportamento corrosivo da liga de alumínio 6063 em diferentes concentrações de meio ácido fosfórico e meio de hidróxido de sódio a diferentes temperaturas. O estudo foi realizado pelo método eletroquímico, utilizando a técnica de polarização Tafel e a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que a liga de alumínio sofre corrosão severa em meio de hidróxido de

sódio do que em meio ácido fosfórico. A taxa de corrosão da liga de alumínio aumentou com o aumento da concentração de ácido e com o aumento em temperatura.

Venugopal *et al.*⁵² estudaram a corrosão sob tensão da AA7075 em meio a solução de NaCl 3,5% através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, e os resultados indicaram boa resistência à corrosão da liga de alumínio AA7075 em longo prazo condições de imersão.

O uso de recobrimentos em substratos metálicos reduz a taxa de corrosão e prolonga a vida útil desse material. A importância da utilização de revestimentos a base de nanopartículas e/ou PANi, como proteção contra corrosão em ligas de alumínio, em diversos trabalhos vem sendo bastante investigado, a seguir, serão discutidos outros trabalhos para enfatizar o tema da pesquisa em questão.

Johansen³ em seu trabalho de doutorado estudou a proteção contra corrosão em ligas de alumínio AA1050 e AA6063, utilizando a PANi e camadas de conversão de óxido de cério como revestimento duplex, concluindo que através de testes eletroquímicos o recobrimento em questão apresentou menor densidade de corrente e consequentemente menor taxa de corrosão em comparação com os recobrimentos utilizados isoladamente.

Bisanha⁵³ estudou a proteção contra corrosão de ligas de alumínio do tipo AA7075-T6 e AA8006-F, usando recobrimentos a base de uma bicamada de PANi, apresentou excelente aderência sob a superfície metálica de ambas as ligas de alumínio depositados via *casting*. O autor também investigou, revestimentos formados por uma bicamada de cerato *electroless* como inibidor da reação de redução de oxigênio e PANi. Após testes de corrosão, foi verificado que valores de potencial de corrosão e *ip* foram inferiores em comparação com a amostra contendo apenas PANi, apresentando também menor densidade de corrente de corrosão, potencializando assim, a proteção anticorrosiva do revestimento para as ligas de alumínio.

Kamaraj *et al.*⁵⁴ estudaram a capacidade de proteção contra corrosão da PANi eletrodepositada sob a superfície da liga AA 7075, através de curvas de Tafel e técnicas de impedância em meio de NaCl 1%. Os autores concluíram que o pós-tratamento com cério

para os revestimentos de polianilina nas ligas AA7075-T6, exibiu desempenho de proteção contra corrosão muito alto quando comparado ao revestimento contendo apenas PANi, exibindo assim, uma diminuição da taxa de reação de redução de oxigênio pela formação de revestimento de óxido de cério nos orifícios em meios corrosivos contendo ânions cloreto.

Palomino *et al.*⁵⁵ investigaram o comportamento eletroquímico de amostras revestidas com um bicamada, composta por uma camada de conversão de cério e silano aplicados sob a superfície da liga AA2024-T3. Através dos parâmetros obtidos nas curvas de polarização anódica, tal revestimento apresentou a menor corrente passiva e também o maior potencial de pite, confirmando a melhor resistência à corrosão desta amostra, quando comparado à liga sem revestimento ou na presença apenas de uma monocamada de revestimento.

Kamaraj *et al.*⁵⁶ realizaram um estudo sobre o efeito de filmes de PANi eletropolimerizados em ligas de alumínio AA2024 e AA7075. Revestimento epóxi também, foi aplicado sobre estes filmes de PANi e seu desempenho de proteção contra corrosão foi avaliado através de espectroscopia de impedância eletroquímica em meio de NaCl 3% e teste de névoa salina também foram realizados. Os resultados indicaram na análise impedância que a resistência do revestimento das amostras de liga de alumínio revestidas com PANi juntamente com o revestimento de epóxi foi mais alta em comparação com as amostras de liga de alumínio revestidas apenas com revestimento de epóxi. Os testes de névoa salina mostraram que as amostras de liga de alumínio com revestimento de PANi juntamente com revestimento epóxi revelaram-se isentas de bolhas mesmo após 4 semanas de exposição ao sal, enquanto que as amostras de liga de alumínio com revestimento de epóxi desenvolveram bolhas dentro de uma semana. Portanto, o revestimento de PANi/epóxi apresentou melhor desempenho na proteção contra corrosão.

Gupta *et al.*⁵⁷ analisaram a proteção contra corrosão de revestimentos epóxi incorporando polianilina dopada com lignosulfonato (PANi-LGS) depositada sobre AA2024-T3 em meio de NaCl 0,6 M. De acordo com os resultados, o revestimento apresentou boa aderência a liga de alumínio mesmo após 30 dias de imersão em solução, apresentando assim, maior inibição a corrosão.

Mrad *et al.*⁵⁸ investigaram um estudo comparativo das propriedades físico-químicas do desempenho anticorrosivo do revestimento contendo PANi e PANi/Poli(γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano) (γ -GPTMS). Em seus resultados, os autores afirmaram que a aplicação da rede Poli (γ -GPTMS) por um processo de sol-gel sobre a PANi gerou um revestimento com propriedades distintas. Comparativamente ao revestimento contendo apenas PANi, o PANi/Poli (γ -GPTMS) foi menos poroso, mostrando melhores propriedades mecânicas e hidrofóbicas. Por seu efeito de barreira, o filme Poli (γ -GPTMS) impediu a passagem do eletrólito em direção à superfície metálica o que melhorou o desempenho anticorrosivo do revestimento de PANi/Poli (γ -GPTMS).

Zubillaga *et al.*⁵⁹ estudaram a proteção contra corrosão proporcionada pelo revestimento PANi/TiO₂. A análise por espectroscopia de impedância eletroquímica e o teste de névoa salina revelaram que os filmes contendo TiO₂ fornecem proteção contra corrosão melhorada à liga de alumínio AA3105 em comparação com o filme sem nanopartículas.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

Capítulo 2 – Experimental

Nesta seção serão apresentados os reagentes, materiais e procedimentos utilizados na preparação dos substratos metálicos, na síntese química da polianilina e das nanopartículas usadas como recobrimento, bem como, as condições experimentais das principais técnicas usadas neste trabalho.

2.1. Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento das sínteses, foram utilizados os seguintes reagentes: anilina (Synth), ácido dodecilbenzenosulfônico (Fluka), persulfato de amônio (Synth), hidróxido de amônio (Synth), metanol (Panreac), n-metil-2-pirrolidona (Mallinckrodt), nitrato de prata (Merck), borohidreto de sódio (Fluka), cloreto de cério (Aldrich) e hidróxido de sódio (Qhemis). Todos os reagentes apresentam alta pureza, normalmente entre 98 e 99,9%.

2.2. Preparo das amostras

Foram utilizadas amostras das ligas de alumínio AA6063 e AA7075, cujas composições são apresentadas na Tabela 2. As amostras foram cortadas em discos com dimensões de 3 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura. Antes de cada experimento, as amostras sofreram um processo de acabamento superficial composto inicialmente por lixamentos sucessivos com granulometrias de 320, 400, 600 e 1200. Posteriormente foram efetuados polimentos em tecido utilizando uma dispersão de alumina de 1,0 μm . Em seguida, as amostras foram desengorduradas com etanol e posteriormente com água destilada, ambas, levadas ao banho de ultrassom e logo após, foram secas.

2.3. Análise metalográfica

Os ensaios metalográficos das ligas AA6063 e AA7075 foram realizados pela imersão das amostras polidas em um reagente de ataque. Foi utilizado o reagente de Keller (5 mL HNO_3 , 3 mL HCl , 2 mL HF e 190 mL de água destilada). Após a imersão no reagente de ataque, durante 15 s, as amostras foram lavadas com água e secas. Antes e após o ataque químico, a superfície das amostras foi analisada por microscopia óptica^{4,52}.

Tabela 2 - Composição química das ligas de alumínio

AA6063		AA7075	
Elemento	%Atômica	Elemento	%Atômica
O	8,08	O	4,43
Al	90,71	Mg	1,36
Si	1,07	Al	90,73
Mg	0,13	Cu	0,65
-	-	Zn	2,83

Fonte: Autoria Própria

2.4. Síntese das Nanopartículas

Para a síntese das nanopartículas de prata, foi utilizado uma suspensão contendo borohidreto de sódio (NaBH_4) e ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) com uma razão molar de ($\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3 = 8$), ($\text{DBSA}/\text{AgNO}_3 = 4$) e uma solução de AgNO_3 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$. Nanopartículas de prata foram sintetizadas adicionando a solução de AgNO_3 gota a gota na suspensão de $\text{NaBH}_4/\text{DBSA}$ e deixada sob agitação magnética por 2h. Completada a reação, uma solução coloidal vermelho-amarelada de nanopartículas de prata foi obtida ⁶⁰.

Para a síntese das nanopartículas de cério, foi utilizada uma mistura de 35 mL de uma solução aquosa de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ com 70 mL de uma solução aquosa de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, assim, as nanopartículas de cério foram sintetizadas pelo método de precipitação. O composto resultante da reação foi centrifugado, lavado e seco. O pó obtido foi calcinado a 250°C por 5h ⁶¹.

Para a agregação das nanopartículas de prata e cério, suspensões foram preparadas com água Milli-Q (200 mL) e uma razão de 1:3 (Ag:Ce) em meio à DBSA, com uma razão molar de ($\text{DBSA}/\text{Ag:Ce} = 0,4$) e deixadas sob agitação magnética por 2h ⁶².

2.5. Síntese química da Polianilina

Para a síntese de PANi em meio aquoso, inicialmente o DBSA (10,8 g) foi adicionado em 300 mL de água e a mistura homogeneizada sob agitação mecânica por 15 min a

temperatura ambiente. Em seguida, a anilina previamente destilada (3 mL) foi adicionada, gota a gota, e mantendo agitação constante por mais 2h. A dispersão anilina-DBSA foi resfriada (0°C) e a solução do agente oxidante, persulfato de amônio (7,5 g) dissolvido em 25 mL de água, foi adicionada gota a gota para iniciar a polimerização, com agitação constante por 5h ⁶³.

Ao final da síntese, adicionou-se 250 mL de metanol para a precipitação do polímero o qual foi filtrado em funil de Büchner, sob vácuo, lavando-se com uma mistura de água e metanol na razão de 1:1 (500 mL) e depois com água em abundância até que o filtrado ficasse incolor e sem acidez com pH em torno de 7. Para a desdopagem, foi misturada à PAni/DBSA uma solução aquosa de hidróxido de amônio (0,1 mol L⁻¹), sob agitação por 16 horas. Em seguida, o polímero foi filtrado, lavado e seco sob vácuo a 60 °C por 24h ⁶⁴.

2.6. Deposição dos recobrimentos

Para a deposição dos filmes de n-AgCe e PAni sob a superfície das ligas de alumínio AA6063 e AA7075, através da técnica *casting*, foi utilizado uma solução de 2% (m/V) dispersa em meio aquoso e 8 % (m/V) dispersa em meio a N-metil-2-pirrolidona (NMP), respectivamente, logo após, as amostras foram secas em estufa a vácuo (60 °C por 24h), ocorrendo assim a formação de uma camada de filme.

2.7. Caracterização do polímero e das nanopartículas

2.7.1. Espectroscopia na região do ultravioleta visível/UV-Vis

As caracterizações por UV-vis foram realizadas com um espectrofotômetro (Shimadzu, Multispec - 1501), utilizando cubetas de quartzo com o polímero quimicamente sintetizado em seu estado desdopado em meio a NMP, para as nanopartículas em meio aquoso.

2.7.2. Espectroscopia na região do infravermelho/IV

Os espectros da região do infravermelho foram obtidos na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP), com o uso de um espectrofotômetro de infravermelho (Shimadzu, IRAffinity), com transformada de Fourier) e

os dados tratados com o auxílio do programa IRsolution. Foi preparado uma pastilha de KBr com as amostras e os espectros obtidos foram na região de 400 a 4.000 cm^{-1} .

2.7.3. *Difratometria de raios-X/DRX*

Os padrões de DRX foram obtidos na CAQI/IQSC/USP, utilizando um aparelho de difração de raios-X Bruker, modelo D8 Advance, operando a 40 kV e 40 mA, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas operando na faixa 2θ de 5 a 80° e taxa de varredura $0,030^\circ$ e tempo de irradiação de 0,4s.

2.7.4. *Microscopia eletrônica de varredura/MEV*

As micrografias de MEV foram obtidas na CAQI/IQSC/USP em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e I_{probe} de 200 pA. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição 0,60 nm/s).

2.7.5. *Espectroscopia de energia dispersiva/EDX*

As análises de EDX foram realizadas na CAQI/IQSC/USP em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm^2 quadrado, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e I_{probe} de 2,5 nA. A área da amostra analisada foi de 320x320 μm .

2.7.6. *Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X/XPS*

A análise de XPS foi realizada utilizando um espectrômetro de modelo K-Alpha, da Thermo Scientific, instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do

CNPEM. As energias de ligação dos átomos individuais foram calibradas em relação à banda do C1s em 284.8 eV, a aquisição dos dados foi feita pelo programa CasaXPS.

2.7.7. Microscopia de força atômica/AFM

As imagens de AFM foram obtidas no Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar, utilizando um equipamento da AFM Brucker, nanoscope V, multimode 8, com resolução de imagem de 512 pixels, frequência de 300 Hz e tamanho de 5 x 5 μm^2 .

2.7.8. Microscopia óptica

Para caracterização dos tratamentos superficiais realizados e para se verificar o grau de ataque da superfície, as ligas de alumínio foram analisadas por microscopia óptica antes e depois dos ensaios de corrosão. As imagens foram obtidas com o uso de um microscópio óptico invertido (LEICA, modelo DFC-208) acoplado a um computador, com a aquisição e tratamento das imagens feita pelo programa Q WinV3.

2.8. Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos das ligas de alumínio com e sem recobrimento foram realizados em uma célula convencional feita de acrílico e de compartimento único com capacidade de aproximadamente 100 mL de solução. Esta célula possui uma entrada superior para a inserção do eletrodo de referência, contra eletrodo e do eletrólito. A abertura lateral é para o eletrodo de trabalho, sendo que área exposta foi de 0,5 cm^2 . Essa área pode ser controlada com o uso de uma placa e de anéis de vedação de tamanho variável. Para o estudo da corrosão, o eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl a 3,5%, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e uma chapa de Platina (Pt) como contra eletrodo. O potenciostato/galvanostato PGSTAT, modelo 128N da Metrohm/Autolab, acoplado a um computador, com a aquisição dos dados feita pelo programa NOVA versão 1.11 foi usado em cada ensaio.

2.8.1. Voltametria cíclica/VC

A resposta eletroquímica pode promover informações a respeito da estabilidade do material frente à mudança de potencial, uma vez que as transferências de cargas no interior do

filme polimérico não são totalmente reversíveis. Os filmes foram preparados pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL) de automontagem. A célula utilizada foi de vidro, com capacidade de aproximadamente 50 mL de solução, com uma tampa de Teflon contendo várias aberturas para a entrada de três eletrodos: trabalho (ITO) com uma área de $1,0 \text{ cm}^2$, referência (ECS) e contra eletrodo (Pt). O sistema foi mantido sob constante agitação mecânica. Assim, a resposta eletroquímica foi realizada no intervalo de potencial de -0,2 a 0,9 V, a 20 mV s^{-1} em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, totalizando 20 ciclos.

2.8.2. Potencial de circuito aberto/PCA

As medidas de PCA em função do tempo foram realizadas para os diferentes recobrimentos obtidos sob as ligas de alumínio. As medidas de PCA foram realizadas durante 3 h e posteriormente, os tempos foram de 6, 30 e 60 h de imersão em meio a NaCl 3,5 %.

2.8.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas em uma lenta varredura linear de potencial para valores mais positivos, a partir de um determinado potencial na região catódica, até um valor pré-estabelecido. Estes testes de corrosão foram realizados em meio a NaCl 3,5 % e velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Nestes ensaios foram obtidos os dados de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pit}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}).

2.8.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica/EIE

Os experimentos de EIE foram realizados no PCA do sistema após 3 h de imersão em NaCl 3,5 % no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude igual a 10 mV. Os espectros foram ajustados e analisados usando a modelagem e circuitos equivalentes com o uso do programa NOVA versão 1.11.

2.9. Determinação de aderência

Os testes de aderência foram avaliados pelo método A – corte em X, um procedimento equivalente ao método de ensaio padrão ASTM D3359-09e2⁶⁵. Para a realização do teste, foi aplicada uma fita adesiva (fita filamentosa Scotch 800 3M) em uma área onde o corte em X foi feito. Em seguida, esta fita foi retirada, puxando de maneira firme e em um único sentido,

em um ângulo perto de 180 graus. A área ensaiada e destacada foi analisada e classificada de acordo com a escala de 0A a 5A, na qual 0 é considerado de baixa aderência e 5 de alta aderência.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 3 – Resultados e discussão

Neste capítulo a nomeação dos revestimentos irá ser apresentada da seguinte maneira: PANi, n-AgCe, n-Ag/PANi, n-Ce-PANi e n-AgCe/PANi, onde n representa nanopartículas.

Na primeira seção irão ser apresentadas e discutidas as caracterizações do polímero e das nanopartículas por UV-Vis, FTIR, DRX, AFM, XPS, MEV e EDX assim como, os ensaios de metalografia para as ligas de alumínio AA6063 e AA7075.

Na segunda seção os resultados apresentados e discutidos serão os ensaios eletroquímicos obtidos através da resposta eletroquímica dos filmes por voltametria cíclica, além do monitoramento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância, que inicialmente foi realizado com o tempo de 3 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% e posteriormente com base nos melhores resultados, testes em tempos maiores como 6, 30 e 60 horas também foram realizados. Em paralelo, imagens de microscopia óptica antes e após os ensaios de corrosão foram verificados e analisados. Adicionalmente, os testes de aderência dos filmes *casting* depositados nas ligas de alumínio foram determinados e classificados de acordo com a escala de 0A a 5A seguindo as normas da ASTM D3359-09e2.

3.1. Caracterização do polímero e das nanopartículas

A Figura 1 apresenta o espectro de UV-Vis da PANi no estado de base de esmeraldina no qual pode-se observar a presença de duas bandas de absorção bem características: a primeira em 331 nm atribuída à transição π - π^* dos anéis benzenóides e a segunda em 639 nm atribuída à transição das excitações de segmentos imina que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os quinóides²⁵.

Já o espectro das nanopartículas de AgCe exibiu as bandas características tanto para a presença do cério e como a Ag. Mostrou também uma banda pronunciada a 222 nm que corresponde à excitação de elétrons π excitados, $\pi \rightarrow \pi^*$, o que corresponde à transição nos anéis benzênicos de DBSA²⁵. A banda de absorção bem definida em 298 nm confirma a

Figura 1 - Espectros de absorção na região UV-Vis da (—) PAni desdopada e das nanopartículas (—) n-AgCe.

formação de nanopartículas de cério opticamente ativa. A banda em 420 nm é atribuída à formação de nanopartículas de prata ^{46,66}.

Na Figura 2 o espectro de FTIR da PAni apresenta bandas características do ânion dodecilbenzenosulfonato como dopante. A banda larga na região de 3448 cm^{-1} deve-se ao estiramento das ligações O-H. As bandas em 1566 e 1483 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das ligações C=C quinóides e benzenóides, respectivamente, e as em 1234 e 1284 cm^{-1} ao estiramento das ligações C-N⁺ e C-N de aminas aromáticas secundárias, respectivamente. A seguir, na Tabela 3 são apresentadas as principais bandas da PAni.

As bandas em 2920 e 2850 cm^{-1} correspondem às vibrações (estiramento) C-H alifáticas do ânion dopante. As absorções em 1110 e 1018 cm^{-1} são devido ao grupo sulfônico e o estiramento S=O do DBSA, respectivamente ²⁴.

Figura 2 - Espectros de infravermelho da (—) PANi e das nanopartículas (—) n-AgCe.

Tabela 3 - Principais regiões de absorções do infravermelho para a PANi/DBSA ³⁵

Atribuições	Nº de onda (cm ⁻¹)
Estiramento O-H	3500 – 3000
Estiramento C-H	3000 – 2800
Estiramento C=C quinóides e benzenóides	1558 – 1487
Estiramento C-N de aminas secundárias	1243 – 1296
Estiramento S=O	1033 – 1004
Deformação CH₃	1357

O espectro referente a n-AgCe indica a banda referente ao estiramento OH ocorre em 3348 cm⁻¹. As bandas do DBSA referentes ao estiramento C-H aparecem em 2922 e 2852 cm⁻¹, já a banda S=O aparece em 1130 e 1076 cm⁻¹ ⁶⁴. As bandas que confirmam a presença de

Figura 3 - Difratomogramas de raios-X da (—) PANi e (—) n-AgCe.

estiramentos de (Ce-O) ocorrem na faixa de $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ e especificamente a banda em 827 cm^{-1} é referente a ligação metal-oxigênio ⁶⁷.

A Figura 3 mostra o difratograma de raios-X da PANi, com baixa cristalinidade, indicando amorficidade, entretanto, é possível observar os picos em $2\theta = 20^\circ$ e 25° (110) atribuídos à periodicidade perpendicular à cadeia do polímero.

No DRX das nanopartículas n-AgCe as fases cristalinas das nanopartículas foram confirmadas, exibindo picos bem definidos e que se encontram em $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 59^\circ, 69^\circ, 76^\circ$ e 79° correspondendo aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420), respectivamente, indexados de acordo com o padrão (JCPDF nº 34-0394) para a nanopartícula de cério ⁴⁶. Já para a nanopartícula de prata, os picos são identificados em $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ$ e 77° correspondendo com os planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, indexados de acordo com o padrão (JCPDF nº 87-0720) ⁶⁸.

Figura 4 - Espectro de XPS de longa duração (A) (*survey*) das nanopartículas de AgCe. (B) Espectros de alta resolução dos elementos O 1s, Ag 3d e Ce 3d.

Os estados químicos dos elementos das nanopartículas foram investigados pela caracterização de XPS e são apresentados na Figura 4. Na Figura 4a mostra o espectro de XPS de longa duração (*survey*) das nanopartículas, onde pode-se observar a presença dos elementos de C, O, S Ag e Ce. Detalhadamente, o espectro individual do elemento O 1s (Figura 4b) apresenta a deconvolução de quatro subpicos nas regiões em 528,9; 531,3; 533,3; 535,7 eV. Em 528,9 eV o pico está atribuído ao oxigênio da rede cristalina, nessa região também pode-se confirmar as ligações interfaciais de óxido de prata ⁶⁹, em 531,2 eV referente as ligações de hidróxido de metal (Ce-OH) e também pode estar associado a ligação O=S devido ao DBSA ^{70,71}, existe também em pequena proporção em 533,3 eV o que é normalmente atribuído ao oxigênio absorvido e ligações do tipo O-C=O ⁷² e por último em 535,7 eV corresponde ao oxigênio das espécies de hidroxilo quimissorvido (OH) ou à água adsorvida (H₂O) na superfície da amostra.

No espectro correspondente a Ag 3d (Figura 4c), as energias de ligação para Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2} aparecem em 367,6 e 373,6 eV, respectivamente, caracterizando Ag⁰ ⁷³. Devido à diferença da energia de ligação entre o Ag 3d doublets é de 6 eV, a formação de nanopartículas de prata metálica foi confirmada. A deconvolução em dois pares de picos de Ag 3d foi utilizado para a determinação do estado químico dos átomos de prata acumulados na superfície. Uma menor assimetria forma picos satélites, com valores de energia menor quando comparado aos picos principais. Os picos identificados em 368,5 eV para Ag 3d_{5/2} e 374,5 eV para Ag 3d_{3/2} correspondem a ligações de AgO ^{72,74,75}.

Para o espectro Ce 3d (Figura 4d) é bastante complexo devido aos diferentes estados de oxidação do cério, bem como efeitos de hibridação de covalência e divisão da órbita de rotação.

Os picos nomeados em "v" (vo e v) representam coletivamente a ionização de Ce 3d_{5/2}, e os picos em "u" (uo e u) a ionização de Ce 3d_{3/2} e seus respectivos picos satélites totalizando 9 subpicos de energia e com uma diferença de energia entre os pares de picos de 18.6 eV. Três dupletos, identificados como v-u (882,0 e 900,6 eV, respectivamente), v"-u"

Figura 5 - Espectro de XPS de longa duração (A) (*survey*) da PANi. (B) Espectros de alta resolução dos elementos N 1s e S 2p.

(888,3 e 906,9 eV) e v''' - u''' (897,6 e 916,2 eV), podem ser atribuídos a Ce (IV), e o par, vo-uo (881,8 e 900,3 eV) e v' (884,5 eV), são atribuídas a Ce (III) ^{71,76}.

A PANi pode atingir seu estado altamente condutor, quer através da protonação dos nitrogênios imina (-N-) no seu estado esmeraldina, quer através da oxidação dos amina (-NH) no seu estado leucoesmeraldina completamente reduzido ⁷⁷. A espectroscopia de fotoelétrons de raios X é uma técnica útil para verificação de heteroátomos e tipos de ligações químicas existentes na superfície do material. Além disso, para a PANi é possível a determinação dos estados de oxidação e protonação na superfície do polímero. No trabalho de Golczak *et al.* ⁷⁸, a técnica foi utilizada para indicar claramente que a proporção de nitrogênios de imina para amina para a PANi está próxima da unidade, o que revela que a PANi está na sua forma de base de esmeraldina. Na Figura 5a apresenta o espectro de XPS de longa duração da PANi, onde a porcentagem para os elementos de oxigênio, nitrogênio, carbono e enxofre foram 6,24; 7,42; 83,84 e 2,49, respectivamente.

O espectro referente ao N 1s (Figura 5b) pode ser deconvoluído em três subpicos de energia. O pico localizado em 399,1 eV está relacionado aos grupos iminas (-N=), 399,5 eV referente aos grupos amina (-NH-) e o pico em 400,8 eV que corresponde a átomos de nitrogênio carregados positivamente (-N⁺). Os resultados deconvoluídos de N 1s mostram que a razão imina (41,35%) / amina (41,53%) é igual a 1, indicando ser uma estrutura de base de esmeraldina ^{78,79}.

O espectro correspondente ao S 2p (Figura 5c), foi ajustado em um duplete, com duas energias de ligação uma em 167,6 e outra em 168,7 eV, sendo atribuído ao grupo sulfônico do DBSA como dopante ⁸⁰.

A partir dos resultados obtidos por FTIR e XPS tanto a estrutura de base de esmeraldina quanto a presença do dopante da PANi dopada com DBSA foram confirmadas, assim como, a formação das nanopartículas de prata e óxido de cério.

Na Figura 6 são apresentadas as imagens topográficas de AFM 2D e 3D, obtidas para os filmes de PANi (a), n-AgCe (b), n-AgCe/PAni (c). Os dados de rugosidade média quadrática superficial (Rq) e rugosidade superficial média (Rm) também foram calculados para melhor análise.

Figura 6 - Imagens de microscopia de força atômica 2D (esquerda) e 3D (direita) da superfície dos filmes da (a) PANi, (b) n-AgCe, (c) n-AgCe/PANI.

Para o filme de PANi verificou-se a presença de partículas distribuídas de forma irregular e aleatória. O crescimento de tal tipo de morfologia pode ser atribuído a uma competição entre o processo de crescimento direcional do polímero e a formação de centros esféricos de nucleação adicionais.

Uma vez gerado um elevado número de centros de nucleação, pode haver formação de energia interfacial entre a mistura reacional e as cadeias poliméricas, o que leva a essa formação de partículas distorcidas e irregulares ⁸¹. Os dados de rugosidade média quadrática superficial e rugosidade superficial média foram iguais a 84,8 e a 69,2 nm, respectivamente.

Para nanopartículas de n-AgCe, a imagem revelou claramente a formação de uma camada uniforme densa, compactada e contínua, com formas nodulares emergindo não uniformemente do substrato ⁸². Os dados de rugosidade Rm e Rq foram de 228 e 282 nm, respectivamente.

Já para o filme de n-AgCe/PANi, observou-se uma maior interação das nanopartículas junto a camada de PANi que cobria a superfície do substrato, proporcionando uma estrutura com menores partículas agregadas, compactadas e densas o que resultou em uma rugosidade superficial menor de 179 nm e a rugosidade média quadrática de 221 nm, quando comparado ao filme contendo apenas as nanopartículas. Esta informação permite sugerir que a superfície porosa do filme pode atuar como efeito de barreira, devido ao fato de as nanopartículas ficarem ligadas à matriz polimérica ^{83,84}.

A seguir, são apresentadas e discutidas a caracterização das ligas de alumínio AA6063 e AA7075 por MEV e EDX das amostras com e sem revestimento, assim como, as imagens de microscopia óptica antes e após os ensaios de metalografia.

Nas Figuras 7 e 8 são apresentadas as imagens de MEV das ligas de alumínio AA6063 e AA7075 sem recobrimento, com o recobrimento das nanopartículas e da PANi. Pela observação das imagens sem recobrimento foi observado a distribuição dos precipitados presentes na superfície após o polimento com alumina.

Figura 7 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga AA6063 (a) sem recobrimento, (b) PANi , (c) n-AgCe e (d) n-AgCe/PANi.

Para a liga AA6063 (Figura 7a), são observados precipitados maiores e distribuídos de forma irregular na superfície do material ^{4,52}. A morfologia desses precipitados pode ser visualizada tanto nas imagens de MEV como nas imagens de microscopia óptica obtidas após o ensaio de metalografia. A composição química desses precipitados pode ser identificada de acordo com a Tabela 2.

Para a amostra com recobrimento de PANi (Figura 7b), apresentou uma camada de forma porosa e compacta, uma possível causa para o revestimento não possuir uma aparência totalmente lisa e uniforme após o processo de secagem, se deu através da evaporação do solvente. A análise de EDX indicou a composição em massa para os elementos de C = 63,7 %, O = 3,36%, S = 1,82%. O recobrimento com as nanopartículas (Figura 7c) apresentou pequenas partículas agregadas de forma esférica o que de fato caracteriza as nanopartículas. A

Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga AA7075 (a) sem recobrimento, (b) PANi, (c) n-AgCe e (d) n-AgCe/PANI.

análise de EDX indicou a composição em massa para os elementos de Ag = 10,54% e Ce = 38,43 %.

O recobrimento de n-AgCe/PANI (Figura 7d), pode ser observado que a camada de nanopartículas interagiu com a PANi para que houvesse a agregação de camadas planas como uma maior barreira física. A análise de EDX indicou a composição em massa para os elementos de C = 61,71%, S = 3,30%, Ag = 13,43% e Ce = 7,75%.

Para a liga AA7075 a imagem sem recobrimento (Figura 8a), revelou a distribuição dos precipitados presentes na superfície após o polimento, apresentam-se dispersos de maneira uniforme e referem-se aos componentes intermetálicos de $MgZn_2$ de acordo com a estrutura eutética de Al-Cu-Zn-Mg que foi determinado pela análise de EDX ^{4,52}.

Para o revestimento de PANi (Figura 8b), a morfologia da imagem de micrografia eletrônica de varredura também apresentou aglomerados granulares dispersos ao longo da

Figura 9 - Imagens ópticas das ligas antes e após o ataque químico com reagente de Keller no ensaio metalográfico.

superfície da liga de alumínio, ou seja, com menos poros, indicando ser mais homogênea e compacta²⁵. A composição em massa determinada por EDX para os seguintes elementos foi de C = 73,82%, O = 8,15% e S = 4,28%.

O revestimento contendo somente as nanopartículas (Figura 8c) verificou-se que as mesmas estão mais condensadas e a presença de agregados esféricos estão menos distribuídas na superfície do substrato. A análise de EDX indicou a composição em massa para os principais elementos de Ag = 16,37%, Ce = 21,17%. E finalmente, o revestimento de n-AgCe/PAni (Figura 8d), também houve a formação da sobreposição de camadas, sugerindo compatibilidade e agregação entre as camadas. De acordo com a análise de EDX a composição em massa indica para os elementos de C = 66,03%, S = 3,08%, Ag = 10,03% e Ce = 0,41%⁴⁶.

Na Figura 9 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica das superfícies polidas das ligas de alumínio, antes e após a imersão no reagente de Keller.

Após o ataque a liga AA6063 mostrou pouca formação de partículas intermetálicas na superfície da liga (evidenciados pelos pontos escuros nas imagens) mesmo quando comparado antes do ataque. Já a liga AA7075 revelou uma maior quantidade de precipitados causados por partículas intermetálicas que se apresentam de forma alongada e irregular ao longo da superfície do substrato, indicando uma textura ⁵³. Observa-se também a presença de precipitados mais escuros e aparentemente globulares dispersos ao longo da superfície metálica.

3.2. Ensaios Eletroquímicos

3.2.1. Voltametria cíclica

Nessa seção inicialmente irão ser discutidos a resposta eletroquímica dos filmes de PANi, n-Ag/PAni, n-Ce/PAni e n-AgCe/PAni sobre ITO, e em conjunto com as análises de voltametria cíclica, foram realizadas medidas de EIE, em meio a H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos da PANi, n-Ag/PAni, n-Ce/PAni e n-AgCe/PAni sobre ITO, são mostrados a seguir na Figura 10.

O voltamograma da PANi apresenta na sua região anódica, onde se define o processo de oxidação, o pico A com o $E_{\text{ECS}} = 0,33$ V que corresponde a passagem do estado de oxidação leucoesmeraldina a esmeraldina.

O pico correspondente em A' com o $E_{\text{ECS}} = -0,02$ V é relacionado ao primeiro processo de redução da PANi, ou seja, passagem do estado de redução da esmeraldina a leucoesmeraldina. O segundo pico B com o $E_{\text{ECS}} = 0,84$ V corresponde ao segundo processo de oxidação que equivale à interconversão da emeraldina a pernigranilina. O pico B' com o $E_{\text{ECS}} = 0,60$ V é a redução da PANi, ou seja, a passagem do estado de pernigranilina a esmeraldina. E o terceiro par redox com os picos C e C' com os $E_{\text{ECS}} = 0,58$ e 0,44 V,

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos da (a) PANi, (b) n-Ag/PANi, (c) n-Ce/PANi, (d) n-AgCe/PANi sobre ITO, em meio a H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 20 mV s^{-1} .

respectivamente, são atribuídos a processos de oxidação e redução de produtos de degradação do polímero incorporados durante o processo de síntese⁸⁵.

Para os filmes de n-Ag/PANi e n-Ce/PANi os voltamogramas apresentaram os pares redox A/A' e B/B' não tão evidentes, quando comparado ao da PANi. O filme n-Ag/PANi mostra uma corrente maior do que a amostra PANi, devido à incorporação das nanopartículas de Ag ser mais condutora. Já o perfil da voltametria com a presença de cério, os valores de densidade de corrente são menores quando comparado aos da PANi, indicando que a presença da nanopartícula na matriz polimérica influencia no comportamento eletroativo do polímero condutor^{62,86,87}.

E por fim, as curvas voltamétricas de n-AgCe/PANi que ao contrário das curvas correspondentes a n-Ag/PANi e n-Ce/PANi de natureza assimétrica, apresentou um perfil mais

próximo ao da PANi. Os picos redox A e A' possuem potenciais em 0,26 e -0,03 V, B e B' em 0,81 e 0,55 V e C e C' em 0,60 e 0,37 V. O valor de corrente diferenciado para o pico A' é considerado indicativo do crescimento do polímero condutor, de acordo com os autores⁸⁸⁻⁸⁹. Portanto, a existência de um efeito sinérgico entre as nanopartículas de AgCe com a matriz de PANi, indica maior crescimento do polímero na curva, quando comparado aos perfis de n-Ag/PAni e n-Ce/PAni, devido a uma maior área de superfície e porosidade dos componentes⁶².

3.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A seguir nas Figuras 11 a 14 são apresentados os resultados de EIE nos potenciais de -0,1; +0,1; +0,3; +0,4; +0,6; +0,8 V, de acordo com os voltamogramas dos filmes em estudo, sobre ITO, em meio a H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude igual a 10 mV.

Como podem ser observados, os diagramas de EIE dos mesmos potenciais e filmes diferentes mostram um comportamento eletroquímico semelhante. As curvas de Nyquist para o filme de PANi muda significativamente com deslocamento em valores positivo informando a variação nas propriedades eletroquímicas (processos de redução/oxidação) da PANi. Também pode ser verificada nas curvas de Nyquist uma forma semicircular na região de alta frequência e uma linha reta com um declive de cerca de 45° na região de baixa frequência. Este arco na impedância está relacionado com o processo na interface polímero-eletrólito, devido à troca de íons de compensação de carga ocorrida na interface do material.

Além disso, a difusão de Warburg (linha com um declive de 45°) é atribuída à difusão semi-infinita de íons na interface polímero-eletrólito na região de baixa frequência⁹⁰. É importante mencionar que é a PANi é eletronicamente condutora nos potenciais entre +0,3 e +0,5 V e as transições redox que ocorrem para estes potenciais são eletroquimicamente reversíveis.

Por conseguinte, o gráfico tipo Bode log f vs. log Z, concorda com o gráfico de Nyquist, demonstrando uma maior resistência à transferência de carga nos potenciais de -0,1 e 0,8 V, enquanto que o ângulo de fase apresenta o máximo ângulo em frequências baixas.

Figura 11 - Diagramas de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância nos potenciais de ■ -0,1; □ +0,1; ● +0,3; ○ +0,4; ▲ +0,6 e △ +0,8 V para o filme de PANi.

Para os filmes de n-Ag/PAni, n-Ce/PAni e n-AgCe/PAni os gráficos de Nyquist também apresentaram um semicírculo em frequências altas o que indica a reatividade dos filmes, frequências baixas e médias mostraram um processo difusional na superfície do filme. De acordo com o gráfico tipo Bode $\log f$ vs. $\log Z$, os filmes que apresentaram maior transferência de carga foram n-Ce/PAni nos potenciais de +0,6 e +0,8 V e n-AgCe/PAni nos potenciais de -0,1 e +0,8 V. Os gráficos de ângulo de fase também confirmaram que o seu máximo ocorre em frequências menores, indicando boa propriedade anticorrosiva das nanopartículas de Ag, Ce e do polímero.

Em seguida, a partir da Figura 15 serão discutidas as medidas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica com tempo de imersão de 3 horas em meio a NaCl 3,5% realizados com os revestimentos n-AgCe, PANi, n-Ag/PAni, n-Ce/PAni e n-AgCe/PAni, depositados na superfície das ligas de alumínio AA6063 e AA7075.

Figura 12 - Diagramas de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância nos potenciais de $\blacksquare$ -0,1; $\square$ +0,1; $\bullet$ +0,3; $\circ$ +0,4; $\blacktriangle$ +0,6 e $\triangle$ +0,8 V para o filme de n-Ag/PAni.

Figura 13 - Diagramas de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância nos potenciais de $\blacksquare$ -0,1; $\square$ +0,1; $\bullet$ +0,3; $\circ$ +0,4; $\blacktriangle$ +0,6 e $\triangle$ +0,8 V para o filme de n-Ce/PAni.

Figura 14 - Diagramas de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância em diferentes potenciais ■ -0,1; □ +0,1; ● +0,3; ○ +0,4; ▲ +0,6 e △ +0,8 V para o filme de n-AgCe/PAni.

3.2.3. Potencial de circuito aberto

A variação de potencial de circuito aberto da liga AA6063 e AA7075 e das amostras recobertas em meio a NaCl 3,5 % é apresentada na Figura 15 e os valores finais do PCA estão descritos na Tabela 4.

O valor do PCA das amostras sem recobrimento (AA6063) inicia em -0,73 V e estabiliza-se por mais de 7200 s e depois decai, atingindo o valor de -0,78 V até atingir 10800 s de imersão. Isso indica que a liga se torna mais sujeita a corrosão em um tempo maior de exposição em um meio contendo íons cloreto ⁴. Para a amostra recoberta com AA6063/n-AgCe o PCA se mantém constante em -0,74 V após 3600 s de imersão. Para a AA6063/PAni aos 1440 s, o PCA enobrecer em relação a liga sem recobrimento mas, decai

Figura 15 - Potencial de circuito aberto da liga (A) AA6063 e (B) AA7075. Recobrimentos com (—) n-AgCe, (—) PANi, (—) n-Ag/PAni, (—) n-Ce/PAni, (—) n-AgCe/PAni e (—) sem recobrimento em meio a NaCl 3,5%.

Tabela 4 - Valores de PCA obtidos após 3h de imersão em NaCl 3,5% das amostras com e sem revestimento das ligas de alumínio AA6063 e AA7075

Amostras	PCA/V
AA6063	-0,783
AA6063/AgCe	-0,745
AA6063/PAni	-0,786
AA6063/Ag/PAni	-0,713
AA6063/Ce/PAni	-0,649
AA6063/AgCe/PAni	-0,736
AA7075	-0,830
AA7075/AgCe	-0,740
AA7075/PAni	-0,730
AA7075/Ag/PAni	-0,719
AA7075/Ce/PAni	-0,731
AA7075/AgCe/PAni	-0,713

Fonte: Autoria Própria

significativamente. Para as amostras AA6063/n-Ag/PAni e AA6063/n-Ce/PAni após 4000 s os valores do PCA se mantêm estável em -0,71 e -0,64 V, respectivamente. Já para AA6063/n-AgCe/PAni pode ser observado um valor de PCA mais positivo em -0,71 V e, após 1h de imersão, se mantém constante em -0,73 V.

Para a liga de alumínio AA7075 o valor do PCA inicia em -0,78 V e após 6000 s decai para um valor de -0,83 V. tornando a liga mais suscetível à corrosão em um tempo maior de exposição em um meio contendo íons cloreto. A amostra contendo somente as n-AgCe apresenta um valor de PCA estável após 2000 s em -0,74 V, o revestimento de PAni o PCA enobrece em relação a liga sem revestimento com um valor de -0,73 V. Para as amostras contendo as n-Ag/PAni e n-Ce/PAni os valores do PCA após 10800 s foram de -0,72 V e

0,73V, respectivamente. Já para a amostra revestida com o revestimento contendo as nanopartículas n-AgCe/PAni o PCA após 10800 s de imersão foi mais positivo que o potencial da amostra sem revestimento cujo o valor foi de -0,71 V. Esse comportamento evidencia que o revestimento proporciona maior proteção contra corrosão.

3.2.4. Curvas de Polarização

Na Figura 16 são apresentadas as curvas de polarização obtidas para as ligas AA6063 e AA7075 e das amostras recobertas em meio a NaCl 3,5 %.

Pode-se observar na Figura 8(A) que o potencial de corrosão (E_{corr}) para a liga AA6063 é -0,84 V e para a liga AA7075 Figura 8(B) é -0,80 V. Abaixo do E_{corr} , as reações catódicas são favorecidas pela difusão das espécies do meio para a superfície do eletrodo. De acordo com a Tabela 5, os dados obtidos através das curvas de Tafel, como o potencial de corrosão (E_{corr}), j_{corr} : densidade de corrente de corrosão, constantes de Tafel (ba e bc), onde ba denota a inclinação Tafel do ânodo e bc é a inclinação Tafel do cátodo. Pela tabela, verificou-se um aumento na densidade de corrente para a liga AA7075 após atingir o E_{corr} , região de dissolução ativa do substrato.

A variação do E_{corr} para o revestimento de PAni da liga AA6063 desloca os valores do E_{corr} em 0,178 V e de potencial de pite (E_{pit}) em 0,065 V, em relação ao sem revestimento. Ambos os ramos anódicos e catódicos das curvas de polarização apresentam valores mais baixos de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), em comparação a liga sem revestimento. Já para a liga AA7075 a variação dos valores do E_{corr} em 0,176 V e de E_{pit} em 0,252 V também se apresentam deslocados em relação a liga não revestida. Os revestimentos de PAni para ambas as ligas de alumínio diminuem o valor de j_{corr} , expressando uma redução na velocidade das reações catódicas e anódicas o que contribuem para minimização dos processos de corrosão na superfície do metal.

Figura 16 - Curvas de polarização da liga (A) AA6063 e (B) AA7075. Recobrimentos com (—) n-AgCe, (—) PANi, (—) n-Ag/PAni, (—) n-Ce/PAni, (—) n-AgCe/PAni e (—) sem recobrimento em NaCl 3,5%.

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização das amostras de ligas de alumínio AA6063 e AA7075

Amostras	E_{corr}/V	j_{corr}/A cm⁻²	ba mV/dec⁻¹	bc mV/dec⁻¹	E_{pit}/V
AA6063	-0,845	7,59 x 10 ⁻⁶	508	491	-0,726
AA6063/AgCe	-0,785	2,32 x 10 ⁻⁶	65	53	-
AA6063/PAni	-0,669	1,72 x 10 ⁻⁷	9	94	-0,661
AA6063/Ag/PAni	-0,644	4,27 x 10 ⁻⁶	154	21	-0,636
AA6063/Ce/PAni	-0,722	6,64 x 10 ⁻⁶	76	44	-
AA6063/AgCe/PAni	-0,640	2,33 x 10 ⁻⁶	75	25	-
AA7075	-0,804	1,13 x 10 ⁻⁵	1879	187	-0,761
AA7075/AgCe	-0,833	1,25 x 10 ⁻⁶	305	193	-0,678
AA7075/PAni	-0,636	1,39 x 10 ⁻⁶	629	158	-0,509
AA7075/Ag/PAni	-0,677	1,77 x 10 ⁻⁵	670	6	-
AA7075/Ce/PAni	-0,753	4,00 x 10 ⁻⁶	74	36	-
AA7075/AgCe/PAni	-0,610	9,48 x 10 ⁻⁷	57	19	-

Fonte: Autoria Própria

Os valores da variação do E_{corr} para a liga AA6063 com os revestimentos de n-Ag/PAni, n-Ce/PAni e n-AgCe/PAni são deslocados para 0,201, 0,123, 0,208 V, respectivamente, em relação à liga sem revestimento. Para a liga AA7075 a variação dos valores deslocados do E_{corr} dos revestimentos n-Ag/PAni, n-Ce/PAni e n-AgCe/PAni são 0,127, 0,118 e 0,051 V, respectivamente. A presença das nanopartículas de cério influenciou mais na cinética das reações anódicas e catódicas quando comparado as nanopartículas de prata, oferecendo uma menor taxa de reação o que leva a uma melhor resistência a corrosão.

Portanto quando combinadas a j_{corr}, a variação do E_{corr} comparando os valores aos das ligas sem revestimento são mais baixos, o que contribui para inibir a corrosão.

3.2.5. Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica nas Figuras 17 e 18 foram obtidas antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica para as ligas de alumínio AA6063 e AA7075, sendo discutidas simultaneamente. As imagens mostram que antes dos testes, as ligas sem revestimento possuem riscos provenientes do processo de lixamento e após o teste eletroquímico, mostram algumas manchas escuras que são distribuídas de forma irregular, o que caracteriza a formação e espessamento da camada de óxido na superfície, assim como, a formação de pites. Ao mesmo tempo, a superfície recoberta com as nanopartículas de n-AgCe apresenta-se com poucas manchas escuras antes e após o ensaio de polarização. As superfícies recobertas com PANi já possuem pouco pontos escuros e com um aspecto liso e mesmo após o teste eletroquímico, o revestimento permanece aderido na superfície metálica e o ataque a superfície é menor do que para as ligas sem revestimento. Já para os filmes com n-Ag/PAni em ambas as ligas a superfície antes e após ao ensaio apresentam-se com poucas manchas escuras distribuídas de maneira homogênea, com exceção de algumas rachaduras no filme após o ensaio, não distribuídas sobre toda a superfície. O mesmo não acontece com os revestimentos de n-Ce/PAni, que antes e após o ensaio exibem um aspecto rugoso na superfície do substrato. Finalmente, as superfícies de ambas as ligas recobertas com n-AgCe/PAni antes e após o ensaio eletroquímico apresentam-se com aspecto liso e com poucas manchas escuras, evidenciando menor tendência a degradação sob polarização.

A textura e morfologia do filme de óxidos de cério tem uma relação estreita com a presença da nanopartículas de prata, por promoverem uma textura mais lisa o que é benéfico para a minimização do desgaste do filme na superfície do substrato, contribuindo assim, para um revestimento com melhores propriedades anticorrosivas ⁹¹, como pode ser observado nas imagens de MEV para o revestimento de n-AgCe/PAni e também nas imagens de microscopia óptica após as curvas de polarização.

Figura 17 - Imagens de microscopia óptica dos revestimentos para a liga AA6063 (1) antes e (2) após os testes de polarização potenciodinâmica: (a) sem revestimento, (b) n-AgCe, (c) PAni, (d) n-Ag/PAni, (e) n-Ce/PAni e (f) n-AgCe/PAni.

Figura 18 - Imagens de microscopia óptica dos revestimentos para a liga AA7075 (1) antes e (2) após os testes de polarização potenciodinâmica: (a) sem revestimento, (b) n-AgCe, (c) PANi, (d) n-Ag/PANi, (e) n-Ce/PANi e (f) n-AgCe/PANi.

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas e são apresentados nas Figuras 19 e 21.

3.2.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A EIE é uma técnica de estado estacionário com a grandeza mais completa em um sistema eletroquímico, no qual podem ser utilizadas duas abordagens distintas: primeiro o conceito de circuito elétrico equivalente e por segundo modelos matemáticos que envolvem a cinética de reações heterogêneas. Em uma reação de corrosão que envolve apenas um processo de transferência de carga, a EIE do sistema pode ser caracterizada em: resistência ôhmica, capacidade da dupla camada elétrica e a resistência de transferência de carga³.

Os resultados dos ensaios de EIE foram interpretados através do ajuste dos dados experimentais em circuito elétrico equivalente e os ajustes dos dados encontram-se nas Tabelas 6 e 7. Os parâmetros que compõem o circuito são R_s , R_c , R_{tc} , Q , n , W e L indicando a resistência da solução, resistência de poro, resistência de transferência de carga, elemento de fase constante, fator de frequência, coeficiente de Warburg e indutância, respectivamente.

De acordo com o modelo de circuito equivalente (Figuras 20 e 22), a resistência da solução corresponde à resistência de transferência de elétrons que ocorre na superfície do substrato. O parâmetro R_c está relacionado com a resistência existente nos poros do revestimento e a R_{tc} está associada à interface metal/revestimento, esta resistência é inversamente proporcional à taxa de corrosão do metal.

A difusão de Warburg (W) ocorre em zonas de baixa frequência e representa a transferência de massa (difusão) das espécies eletroativas que se aproximam ou afastam da superfície do eletrodo. A componente de elemento de fase constante um (Q_1) é associado à capacitância do revestimento e a componente de elemento de fase constante dois (Q_2) com a capacitância de dupla camada. O uso de um Q com o expoente (n) dá um melhor encaixe nos espectros do que utilizando um modelo simples⁹².

Pode-se observar no gráfico de Nyquist na Figura 19 que todas as curvas de impedância apresentam um semicírculo na região de alta frequência. Este arco pode indicar a reatividade da PANi, em regiões de baixas frequências e em médias frequências um processo difusional é

Figura 19 - Diagrama de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância para a liga AA6063 em NaCl 3,5% após 3 horas de imersão. Recobrimentos com $\square$ n-AgCe, $\bullet$ PANi, $\circ$ n-Ag/PAni, $\blacktriangle$ n-Ce/PAni, $\triangle$ n-AgCe/PAni e $\blacksquare$ sem recobrimento. — Ajuste.

Figura 20 - Modelo de circuito equivalente (A) para a modelização dos espectros de EIE dos revestimentos de PANi, n-Ag/PAni, n-Ce/PAni, (B) para o revestimento de n-AgCe e (C) para o revestimento n-AgCe/PAni.^{24,90,93}

Tabela 6 - Valores dos parâmetros de EIE a partir do ajuste de circuitos equivalentes para a liga AA6063 com diferentes recobrimentos em NaCl 3,5% após 3 horas

<i>Amostras</i>	R_s (Ω)	R_c (Ω)	R_{tc} (Ω)	W (μS)	Q_1 (μS)	n	Q_2 (μS)	n	L (mH)
PAni	41,1	30,000	36,000	-	$3,59 \times 10^{-6}$	0,82	$1,00 \times 10^{-6}$	0,20	1,00
n-AgCe	40,0	5,200	-	832	$9,0 \times 10^{-6}$	0,96	-	-	-
n-Ag/PAni	41,0	300	4500	-	$76,20 \times 10^{-6}$	0,69	165×10^{-6}	0,90	1,00
n-Ce/PAni	40,0	10,400	13,000	-	$8,47 \times 10^{-6}$	0,70	$1,1 \times 10^5$	0,10	1,00
n-AgCe/PAni	41,0	13,000	90,000	-	$5,70 \times 10^{-6}$	0,90	$58,0 \times 10^{-6}$	0,20	-

Fonte: Autoria Própria

previsto, como ocorre no revestimento de n-AgCe, esse processo descreve a difusão de íons metálicos provenientes da oxidação da superfície do metal até a solução, penetrando nos poros. Além disso, uma vez que os valores de n variam entre 0 e 1, Q pode ser considerado consistente a uma aproximação da capacitância ⁴². E por fim, a influência indutiva representada pelo elemento indutor é devido à ocorrência de reações redox ⁹³.

A evolução da R_{tc} indica um maior valor para o revestimento de n-AgCe/PAni quando comparado ao revestimento de PAni, de acordo com a Tabela 6, indicando taxas de reações mais lentas na superfície do eletrodo de trabalho e que a presença de nanopartículas pode ter estabilizado a superfície da liga de alumínio e consequentemente a taxa de corrosão é reduzida ⁴². O elemento Q_2 é um indicativo da existência de corrosão na superfície metálica, assim, se houver o acúmulo dos produtos de corrosão na interface, a área de delaminação do revestimento tende a diminuir, com a consequente diminuição da capacitância de dupla camada, como foi observado no revestimento de PAni quando comparado aos demais revestimentos.

De acordo com o gráfico tipo Bode (Figura 19) $\log f$ vs. $\log Z$ as curvas de impedância estão em concordância com o gráfico de Nyquist para os revestimentos de PAni e n-AgCe/PAni, demonstrando maior resistência a transferência de carga e o ângulo de fase possuem um máximo em frequências baixas.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros de EIE a partir do ajuste de circuitos equivalentes para a liga AA7075 com diferentes recobrimentos em NaCl 3,5% após 3 horas

<i>Amostras</i>	$R_s (\Omega)$	$R_c (\Omega)$	$R_{tc} (\Omega)$	$Q_1 (\mu S)$	n	$Q_2 (\mu S)$	n	$L (mH)$
PAni	40,0	49,000	1000	$4,54 \times 10^{-6}$	0,86	$9,00 \times 10^{-6}$	0,10	1,00
n-AgCe	40,0	4,700	-	$19,7 \times 10^{-6}$	0,90	-	-	-
n-Ag/PAni	40,0	1,37	21,600	$11,5 \times 10^{-6}$	0,91	274×10^{-6}	0,56	-
n-Ce/PAni	40,0	4130	6800	$10,4 \times 10^{-6}$	0,79	$91,0 \times 10^{-6}$	0,36	-
n-AgCe/PAni	40,0	12,000	3,250	$17,0 \times 10^{-6}$	0,80	$9,00 \times 10^{-6}$	0,99	1,00

Fonte: Autoria Própria

Para a liga AA7075 os espectros de impedância e ângulos de fase são apresentados na Figura 21. Os ajustes dos dados experimentais apresentados como circuito elétrico equivalente encontram-se na Tabela 7. Os modelos de circuito equivalente para a modelização dos espectros de EIE com exceção do revestimento de n-AgCe que é diferenciado dos circuitos já apresentado por não apresentar W como componente do circuito, para os demais revestimentos segue os modelos apresentados na Figura 22.

Assim como nos gráficos Nyquist para a liga AA6063, a presença do semi-círculo na região de alta frequência indicando a reatividade da PAni também pode ser observado para a liga AA7075. Com relação à influência indutiva foi verificado um valor de 1,00 mH para os revestimentos de PAni e n-AgCe/PAni.

A resistência de poro (R_c) do revestimento relaciona-se número de poros e canais perpendiculares à superfície do substrato metálico, canais esses que permitirão ao eletrólito alcançar a interface metal/revestimento. O aumento desse parâmetro, de acordo com a Tabela 6, na mesma ordem de grandeza entre os revestimentos de PAni e n-AgCe/PAni indica a permeabilidade do eletrólito no revestimento, logo, o aumento deste parâmetro está relacionado com uma maior degradação para o revestimento de PAni.

Figura 21 - Diagrama de Nyquist (1 e 2) e Bode (3 e 4) dos valores de impedância para a liga AA7075 em NaCl 3,5% após 3 horas. Recobrimentos com $\square$ n-AgCe, $\bullet$ PANi, $\circ$ n-Ag/PAni, $\blacktriangle$ n-Ce/PAni, $\triangle$ n-AgCe/PAni e $\blacksquare$ sem recobrimento. — Ajuste.

Figura 22 - Modelo de circuito equivalente (A) para os revestimentos de PANi e n-AgCe/PAni, (B) para o revestimento de n-AgCe e (C) para o revestimento de n-Ag/PAni e n-Ce/PAni. ^{93,94,95}

A evolução também ocorre com a R_{tc} , esse aumento deve ser atribuído as reações de oxirredução da PANi, sugerindo assim, um menor índice de corrosão para o revestimento que possuem a camada de nanopartículas/PAni. Os valores do elemento Q2 não apresentam diferenças para os revestimentos de PANi e n-AgCe/PAni, porém o fator de frequência (n) com um valor de 0,99 para o revestimento na presença das nanopartículas indica um comportamento mais capacitivo.

Na Figura 23 são apresentadas as imagens de microscopia óptica dos revestimentos obtidas para ambas às ligas após a os ensaios de EIE. Ao final de cada ensaio, observou-se de acordo com as imagens que os revestimentos tiveram alguns pontos escuros com rugosidade aumentada e rachaduras e mesmo assim, após os ensaios de corrosão, o filme de PANi permaneceu aderido na liga de alumínio.

3.2.7. Determinação da aderência

A aderência do revestimento ao substrato metálico é muito importante para uma melhor eficiência na proteção contra corrosão. A seguir, nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as fotografias da superfície das ligas de alumínio das amostras recobertas com filmes *casting* de PANi e nanopartículas/PAni. Para a verificação da aderência de tintas e vernizes, foram efetuados os ensaios nas amostras das ligas de alumínio revestidas com filmes de PANi e nanopartículas/PAni de acordo com o método de ensaio padrão ASTM D3359-09e2⁶⁵.

Os fatores de aderência obtidos após o ensaio de adesão indicaram que uma camada de nanopartículas pode ajudar a promover uma maior aderência para o revestimento de PANi em ligas de alumínio. A escala foi classificada de 0 a 5, na qual 0 é considerado de baixa aderência e 5 de alta aderência.

Os índices de aderência para a liga AA6063 para o revestimento de PANi = 3A, n-Ag / PANi = 2A, n-Ce/PAni = 3A e n-AgCe/PAni = 4A, e para a liga AA7075 os índices foram: PANi = 3A, n-Ag/PAni = 2A, n-Ce/PAni = 1A e n-AgCe/PAni = 4A. Assim, o revestimento contendo nanopartículas junto à PANi indica um maior potencial de adesão na proteção contra corrosão, o que está em concordância com os demais experimentos realizados para o revestimento utilizando a montagem de n-AgCe/PAni do que somente para o revestimento de PANi.

Figura 23 - Imagens de microscopia óptica das ligas AA6063 e AA7075 dos revestimentos após os ensaios de EIE de 3 horas de exposição ao NaCl 3,5%: (a) n-AgCe , (b) PANi, (c) n-Ag/PANi, (d) n-Ce/PANi e (e) n-AgCe/PANi.

Figura 24 - Imagens obtidas antes e após o ensaio de aderência para a liga AA6063 recoberta com os filmes (a) PANi, (b) n-Ag/PANi, (c) n-Ce/PANi e (d) n-AgCe/PANi.

Figura 25 - Imagens obtidas antes e após o ensaio de aderência para a liga AA7075 recoberta com os filmes (a) PANi, (b) n-Ag/PANi, (c) n-Ce/PANi e (d) n-AgCe/PANi.

3.2.8. Potencial de circuito aberto

Para a liga AA6063 a variação de potencial de circuito aberto das amostras sem revestimento e recobertas é apresentada na Figura 26 e na Tabela 8 os valores finais do PCA.

Com base, nos resultados anteriores verificou-se a necessidade de estudar a estabilização do potencial com o tempo, assim como, curvas de polarização em tempos superiores a 3 horas de imersão para 6, 30 e 60 horas também em solução de ambiente agressivo de íons cloreto somente para os revestimentos de PANi e n-AgCe/PAni, por apresentarem valores de E_{corr} mais positivos e por indicarem aderência relativamente boa para que processos corrosivos na superfície das ligas em estudo sejam inibidos.

Os valores do PCA para a liga de alumínio sem revestimento para os diferentes tempos de 6, 30 h e 60 h foram de -0,730, -0,766 e -0,80 V, respectivamente. Para a amostra revestida com PANi para o tempo de 6 h a estabilização do potencial ocorre a partir de 1915 s até atingir o valor de -0,734 V em 21600 s de imersão. Para o tempo de 30 h a estabilização ocorre a partir de 20000 s até 60000 s de imersão e em seguida o potencial decai até atingir o valor de -0,784 V em 108000 s de imersão. Já para o tempo de imersão de 60 h o potencial estabiliza em 60000 s até 150000 s com o potencial em -0,793 V e decai até -0,804 V com o tempo total de imersão.

O revestimento de n-AgCe/PAni para o tempo de 6 h o potencial final é -0,725 V, para o tempo de 30 h o potencial mantém-se constante ao longo de toda a medida finalizando com um potencial de -0,734 V e para tempo maior de imersão de 60 h a estabilização do potencial vai até 100000 s e após 216000 s o potencial máximo foi de -0,758 V. No que diz respeito à evolução do PCA, é provável que a presença de nanopartículas no revestimento com PANi tenha promovido um enobrecimento do potencial na superfície do metal.

Figura 26 - Potencial de circuito aberto da liga AA6063 (A—) sem revestimento e recoberta com (B—) PAni, (C—) n-AgCe / PAni, após (1) 6, (2) 30 e (3) 60 horas em NaCl 3,5%.

Tabela 8 - Valores de PCA obtidos após 6, 30 e 60h de imersão em NaCl 3,5% das amostras com e sem recobrimento das ligas de alumínio AA6063

Amostras (tempo)	PCA/V
AA6063 (6 h)	-0,730
PAni (6 h)	-0,734
n-AgCe/PAni (6 h)	-0,725
AA6063 (30 h)	-0,766
PAni (30 h)	-0,784
n-AgCe/PAni (30 h)	-0,734
AA6063 (60 h)	-0,800
PAni (60 h)	-0,804
n-AgCe/PAni (60 h)	-0,758

Fonte: Autoria Própria

3.2.9. Curvas de polarização

Na Figura 27, são apresentadas as curvas de polarização catódica e anódica obtidas separadamente e em diferentes tempos, para a liga AA6063. Os parâmetros eletroquímicos obtidos são apresentados na Tabela 9.

Para tempos maiores o E_{corr} para as amostras revestidas com PANi apresentaram os seguintes valores -0,72 V para os tempos de 6 e 30 h e para o tempo de 60 h -0,73 V, para essas curvas o E_{pite} pode ser observado e os valores foram de -0,670, -0,208 e -0,529 V para os tempos de 6, 30 e 60 h, respectivamente, esse potencial pode indicar que o ataque puntiforme ocorreu devido a ruptura do filme e assim a superfície do substrato metálico é submetida a processos corrosivos.

Para o revestimento de n-AgCe/PAni os potenciais foram -0,71 V para os tempos de 6 e 30 h e para 60 h foi de -0,74 V e o E_{pite} não foram evidentes. Os valores de E_{corr} para o revestimento contendo as nanopartículas obtiveram uma pequena variação com um potencial mais nobre em comparação ao revestimento contendo apenas PANi, exceto para o tempo de 60 h, entretanto, o mesmo apresentou uma redução na densidade de corrente de corrosão.

3.2.10. Potencial de circuito aberto

Para a liga AA7075 as curvas de variação de potencial de circuito aberto das amostras sem revestimento e recobertas são apresentadas na Figura 28 e na Tabela 10 os valores finais do PCA.

O valor do PCA para o tempo de 6 h da amostra sem recobrimento se mantém constante até atingir o valor de -0,761 V em 21600 s de imersão. Para a amostra recoberta com PANi o PCA se mantém constante em -0,726 V ao longo do período de 6 h de imersão. Para o recobrimento de n-AgCe/PAni o PCA estabiliza-se a partir de 2000 s e enobrece em relação a liga sem recobrimento observando um valor de PCA mais positivo em -0,631 V e se mantém constante ao longo do tempo de 21600 s de imersão em -0,713 V.

Figura 27 - Curvas de polarização da liga (—) AA6063 sem revestimento e recoberta com (—) PAni e (—) n-AgCe/PAni apresentadas nos gráficos após (1) 6, (2) 30 e 60 horas (3) em NaCl 3,5%.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos (E_{corr} : potencial de corrosão; j_{corr} : densidade de corrente de corrosão; constante de inclinação de Tafel do ânodo (ba); ΔE_{corr} : diferença do E_{corr} da amostra e o E_{pit} da liga não revestida) obtidos a partir da curva de polarização anódica das amostras para a liga de alumínio AA6063 em NaCl 3,5% com diferentes revestimentos e tempos de imersão

Amostras (tempo)	E_{corr}/V	$j_{\text{corr}} \text{ A/cm}^2$	ba mV/dec^{-1}	$\Delta E = E_{\text{corr}} - E_{\text{pit}}/\text{V}$
AA6063 (6 h)	-0,72	$2,94 \times 10^{-6}$	404	-
PAni (6 h)	-0,72	$4,47 \times 10^{-7}$	73	0,01
n-AgCe/PAni (6 h)	-0,71	$2,28 \times 10^{-7}$	3	0,02
AA6063 (30 h)	-0,74	$1,34 \times 10^{-6}$	248	-
PAni (30 h)	-0,72	$1,07 \times 10^{-6}$	157	0,02
n-AgCe/PAni (30 h)	-0,71	$9,87 \times 10^{-6}$	56	0,03
AA6063 (60 h)	-0,76	$2,29 \times 10^{-6}$	310	-
PAni (60 h)	-0,73	$6,19 \times 10^{-7}$	159	0,03
n-AgCe/PAni (60 h)	-0,74	$4,65 \times 10^{-7}$	57	0,02

Fonte: Autoria Própria

Figura 28 - Potencial de circuito aberto da liga (A—) AA7075 sem revestimento e recoberta com (B—) PANi, (C—) n-AgCe/PAni, após (1) 6, (2) 30 e 60 horas (3) em NaCl 3,5%.

Tabela 10 - Valores de PCA obtidos após 6, 30 e 60h de imersão em NaCl 3,5% das amostras com e sem recobrimento das ligas de alumínio AA7075

Amostras (tempo)	PCA/V
AA7075 (6 h)	-0,761
PAni (6 h)	-0,726
n-AgCe/PAni (6 h)	-0,713
AA7075 (30 h)	-0,781
PAni (30 h)	-0,722
n-AgCe/PAni (30 h)	-0,716
AA7075 (60 h)	-0,814
PAni (60 h)	-0,725
n-AgCe/PAni (60 h)	-0,718

Fonte: Autoria Própria

Para os tempos de 30 e 60 h os potenciais de PCA para a liga AA7075 foram -0,781 e -0,814 V, respectivamente, para o revestimento de PANi o valor do PCA foi de -0,726 V após 108000 s e para o tempo máximo de 216000 s o potencial se mantém constante em -0,725 V. O revestimento n-AgCe/PAni apresentou um PCA mais nobre em relação a amostra sem revestimento após 30 e 60 h de imersão em NaCl 3,5% de -0,716 e -0,718 V. Isso indica que a liga sem revestimento se torna mais sujeita a corrosão em um tempo maior de exposição em um meio contendo íons cloreto em comparação as amostras recobertas dando ênfase a proteção da liga de alumínio contra a corrosão.

3.2.11. Curvas de polarização

Na Figura 29 são apresentadas as curvas de polarização, pode-se observar que para os tempos de 6, 30 e 60 h de imersão o potencial de corrosão para a liga AA7075 foi de -0,74, -0,77 e -0,79 V, respectivamente, os parâmetros eletroquímicos obtidos são apresentados na Tabela 11.

A diferença entre E_{corr} e E_{pite} (potencial de pite) pode ser usada para avaliar a resistência à corrosão de pite do Al⁴⁸ ($E_{\text{piteAA7075}} = -0,74$ V), como também foi verificado para a liga AA6063. O revestimento de PANi com o tempo de 6 h de imersão possui E_{pite} em -0,61 V e uma variação de -0,13 V em relação ao sem revestimento. Para o tempo de 30 e 60 h, os valores de ΔE_{pite} foram de -0,62 e -0,70 V, respectivamente. Para o revestimento de n-AgCe/PAni, E_{pite} não foi bem evidenciado e ΔE para os tempos de 6 e 30 h foi de 0,06 V e 60 h em 0,07 V. Esses valores são indicativos de que a presença das nanopartículas junto a PANi, comparado ao revestimento de PANi pode ter um efeito melhorado de resistência a corrosão, indicando que os dois filmes revestidos apresentam comportamento análogo na proteção contra a corrosão.

Figura 29 - Curvas de polarização da liga (—) AA7075 sem revestimento e recoberta com (—) PAni e (—) n-AgCe/PAni apresentadas nos gráficos após (1) 6, (2) 30 e 60 horas (3) em NaCl 3,5%.

Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos (E_{corr} : potencial de corrosão; i_{corr} : densidade de corrente de corrosão; constante de inclinação de Tafel do ânodo (ba); ΔE_{corr} : diferença do E_{corr} da amostra e o E_{pit} da liga não revestida) obtidos a partir da curva de polarização anódica das amostras para a liga de alumínio AA7075 em NaCl 3,5% com diferentes revestimentos e tempos de imersão

Amostras (tempo)	E_{corr}/V	$j_{\text{corr}}/\text{A cm}^{-2}$	ba mV/dec^{-1}	$\Delta E = E_{\text{corr}} - E_{\text{pit}}/\text{V}$
AA7075 (6 h)	-0,74	$1,80 \times 10^{-5}$	18	-
PAni (6 h)	-0,69	$1,00 \times 10^{-6}$	32	0,05
n-AgCe/PAni (6 h)	-0,68	$1,51 \times 10^{-6}$	2	0,06
AA7075 (30 h)	-0,77	$1,48 \times 10^{-6}$	26	-
PAni (30 h)	-0,70	$1,98 \times 10^{-6}$	103	0,07
n-AgCe/PAni (30 h)	-0,71	$8,18 \times 10^{-7}$	6	0,06
AA7075 (60 h)	-0,79	$1,00 \times 10^{-5}$	40	-
PAni (60 h)	-0,73	$1,48 \times 10^{-6}$	70	0,06
n-AgCe/PAni (60 h)	-0,72	$9,15 \times 10^{-7}$	11	0,07

Fonte: Autoria Própria

Tabela 12 - Porcentagem da eficiência de proteção dos revestimentos

Revestimento	P(%) _{AA6063}	P(%) _{AA7075}
PAni	73	85
n-AgCe / PAni	80	91

Fonte: Autoria Própria

A eficiência de proteção (P) é outro dado que pode ser calculado a partir dos dados obtidos na curva de polarização, de acordo com a seguinte fórmula ⁵⁴:

$$\text{Eficiência de proteção (P\%)} = \frac{j_{corr} - j_{corr(r)}}{j_{corr}} \times 100$$

onde j_{corr} e $j_{corr(r)}$ são os valores de densidade de corrente de corrosão na ausência e na presença do revestimento, respectivamente.

De acordo com a Tabela 12, considerando o maior tempo de imersão (60 h), a eficiência de proteção dos revestimentos, foram:

Tais valores de P indicam que o revestimento na presença das nanopartículas para ambas as ligas de alumínio, proporcionam a superfície metálica uma maior eficiência na proteção contra corrosão, o que está de acordo com as imagens de microscopia óptica onde pode ser visualizada uma menor tendência à corrosão, após a polarização.

Nas Figuras 30 e 31, são apresentadas as imagens de microscopia óptica que foram obtidas após os ensaios de polarização potenciodinâmica para a curva anódica das ligas de alumínio AA6063 e AA7075.

As imagens, a seguir, mostram que após os testes as ligas sem revestimento (Figs. 30 e 31 (a)), a formação da nucleação dos precipitados sendo distribuído de forma irregular o que caracteriza a formação e espessamento da camada de óxido na superfície.

Ao mesmo tempo, a superfície recoberta com PAni (Figs. 30 e 31 (b)), os filmes permanecem aderido em ambas as superfícies metálicas, porém, apresentam várias fissuras e

Figura 30 - Micrografias ópticas da superfície de AA6063 obtidas após as curvas de polarização anódicas dos ensaios de (1) 6, (2) 30 e (3) 60 horas em NaCl 3,5%: (a) sem revestimento, (b) AA6063/PAni, (c) AA6063/ n-AgCe/PAni

manchas escuras como destacado nas imagens referentes a produtos de corrosão mas o ataque a superfície ainda é reduzido quando comparado a liga sem revestimento.

Para o revestimento com n-AgCe/PAni (Figs. 30 e 31 (c)), a superfície de ambos os substratos metálicos, após o ensaio eletroquímico apresentam-se com aspecto liso e com poucas manchas escuras, mesmo após o tempo máximo de 60 h de imersão em NaCl 3,5%, diferentemente do revestimento de PAni onde a quebra do filme é observado, tal comportamento revela uma degradação reduzida sob a medida de polarização.

Figura 31 - Micrografias ópticas da superfície de AA7075 obtidas após as curvas de polarização anódicas dos ensaios de (1) 6, (2) 30 e (3) 60 horas em NaCl 3,5%: (a) sem revestimento, (b) AA7075/PAni, (c) AA7075/n-AgCe/PAni

Sendo assim, a morfologia do revestimento contendo as nanopartículas/PAni observada nas imagens ópticas anteriores, confirma que mesmo após um longo período de 60 horas em exposição à solução de NaCl, o revestimento consegue promover uma minimização do desgaste do filme na superfície do substrato, agindo como efeito de barreira, impedindo que o eletrólito entre em contato mais rápido com a superfície metálica da liga, contribuindo assim, para um revestimento com melhores propriedades anticorrosivas, o que nitidamente é diferenciado nas imagens sem revestimento onde processo de corrosão é mais avançado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Capítulo 4 – Conclusões

O método de proteção contra corrosão da superfície de ligas de alumínio utilizado nesse trabalho é investigada através de diferentes recobrimentos, com o intuito, de se utilizar um revestimento não agressivo ao meio ambiente e economicamente viável, assim, a combinação de um sistema composto por nanopartículas de AgCe e o filme de PANi para a composição de um revestimento do tipo bicamada aparece como motivação da pesquisa, pois até o momento não existem trabalhos desse tipo de uso de revestimento com finalidade para proteção contra corrosão. No presente trabalho, a polimerização “in situ” da anilina na presença do dopante DBSA, permitiu obter um material com maior aderência ao substrato metálico, assim como, a síntese de nanopartículas em meio a DBSA para melhor estabilização das mesmas, também foram realizadas com êxito.

Foi possível assim, obter um revestimento a base de nanopartículas de AgCe e PANi, como recobrimentos com finalidade de proteger a superfície das ligas de alumínio AA6063 e AA7075, onde foram verificados através de ensaios eletroquímicos que os valores de potencial de corrosão para os diferentes revestimentos foram deslocados para valores mais positivos em relação a amostra ausente de revestimento.

A deposição de uma solução de PANi sobre a superfície das ligas de alumínio sob uma camada de nanopartículas de AgCe via *casting*, promoveu maior interação das camadas, aumentando assim, a ancoragem do filme de PANi a superfície metálica, que de acordo com a norma de ensaio padrão ASTM D3359-09e2, o revestimento n-AgCe/PAni apresentou índice de melhor aderência a liga de alumínio em relação ao demais revestimentos testados.

Sobre as análises de caracterização do polímero e das nanopartículas, podemos concluir que, no DRX foi evidenciado uma baixa cristalinidade da polianilina, já para as nanopartículas as fases cristalinas de Ag e Ce foram bem definidas. No espectro de IV da PANi apresentou suas bandas características para as aminas aromáticas secundárias. Na espectroscopia do UV-vis a PANi desdopada apresentou duas bandas principais referente aos anéis benzenóides e quinóides, respectivamente. Para as nanopartículas foram evidenciadas todas as bandas características da formação de Ag em 420 nm e Ce em 298 nm. Os resultados

de XPS indicaram que a PANi está em sua forma de base de esmeraldina, onde o espectro de N1s mostra que a proporção de nitrogênio imina e amina é igual a 1.

As reações de polimerização da PANi foram identificadas por VC tanto em regiões anódicas como catódicas, atribuídas aos processos oxidação e redução da PANi e também redução de produtos de degradação do polímero. A assimetria da curva do filme n-AgCe/PAni quando comparado as curvas de n-Ag/PAni e n-Ce/PAni evidenciaram uma coesão significativa com a matriz polimérica.

Os resultados de EIE aliados a VC para os potenciais identificados nos voltamogramas confirmaram os processos de redução da esmeraldina a leucoesmeraldina e oxidação da esmeraldina a pernigranilina da PANi. Onde as propriedades eletroquímicas da polianilina neste estado são relacionadas com a difusão de íons, (difusão de Warburg) que acontece na interação entre o polímero/solução observada no gráfico de Nyquist na impedância eletroquímica, representando a transferência de massa (difusão) das espécies eletroativas na superfície do eletrodo.

De acordo com os valores dos ajustes dos modelos de circuito equivalente dos revestimentos estudados, o que possuía a presença da camada das nanopartículas/PAni apresentou um maior valor do parâmetro de resistência de transferência de carga quando comparado ao revestimento de PANi na liga AA6063 indicando maior eficiência na proteção anticorrosiva. O aumento também pode ser observado para o revestimento de n-AgCe/PAni e um menor valor para o revestimento de PANi indicando que a presença das nanopartículas junto a matriz polimérica evidenciou uma menor existência de corrosão na superfície da liga de alumínio AA7075.

Os resultados dos ensaios eletroquímicos iniciais para o tempo de 3 h de imersão em meio a NaCl 3,5% para os revestimentos de PANi, n-Ag/PAni, n-Ce/PAni e n-AgCe/PAni utilizados para recobrir as ligas de alumínio AA6063 e AA7075 na proteção contra corrosão, indicaram um deslocamento do potencial de circuito aberto para valores mais positivos quando comparados ao substrato sem recobrimento. Na polarização potenciodinâmica o revestimento de n-AgCe/PAni apresentou um potencial mais nobre de -0,63 e -0,61 V quando

comparado aos potenciais de -0,84 e -0,80 V sem recobrimento para as ligas AA6063 e AA7075, respectivamente.

Para os ensaios de corrosão com maiores tempos de imersão de 6, 30 e 60 horas que foram realizados somente para os revestimentos de PANi e n-AgCe/PAni por apresentaram E_{corr} mais positivos e por indicarem aderência relativamente boa. O melhor desempenho contra corrosão, foi para o revestimento contendo as nanopartículas após o tempo máximo de imersão em NaCl 3,5% de 60 h. Na polarização potenciodinâmica o revestimento n-AgCe/PAni para ambas as ligas de alumínio apresentaram menor densidade de corrente quando comparado ao revestimento contendo somente PANi. A eficiência de proteção do revestimento também pode confirmar tais resultados, exibindo valores de 80 e 91% para o revestimento de n-AgCe/PAni para as ligas AA6063 e AA7075, respectivamente, enquanto que para o revestimento de PANi a eficiência de proteção foi menor, o que concorda com as imagens de microscopia óptica, onde os revestimentos de PANi apresentaram rupturas o que fez diminuir sua eficiência na proteção contra corrosão.

Assim, conclui-se que a presença das nanopartículas influencia a cinética das reações anódicas e catódicas, com valores de densidade de corrente reduzidos e consequentemente menor taxa de reação, oferecendo ao revestimento melhor resistência à corrosão. Portanto, o revestimento de n-AgCe/PAni, exibiu dois mecanismos gerais de proteção contra corrosão: (i) o revestimento de AgCe atuando como barreira e (ii) o polímero condutor como proteção anódica relacionada a um efeito de barreira, desempenhando maior eficiência contra a corrosão na superfície das ligas da série 6xxx, por exemplo AA6063 amplamente utilizada em indústria automotiva e para a liga da série 7xxx, por exemplo AA7075 utilizada em indústria aeroespacial, onde foi verificado que a presença de cobre aumenta a propensão à corrosão por pite e que o revestimento n-AgCe/PAni pode proporcionar maior proteção anticorrosiva.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando a contribuição que os dados obtidos através do modelo de circuito equivalente para o tempo de 3 horas de imersão, a obtenção desses parâmetros de EIE para tempos maiores, como 30 e 60 horas de imersão devem ser estudados para que informações como defeitos no revestimento e reatividade da interface do material em um tempo relativamente longo podem interferir na proteção contra corrosão e isso deve contribuir para a continuação desse estudo.

Assim, com base nos resultados evidenciados no trabalho e visando uma obtenção de um revestimento com potencialidade superior ao já investigado, uma continuidade ao trabalho seria estudos adicionais sobre o uso de nanopartículas de TiO_2 sintetizada em meio ao líquido iônico tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólico (BMI.BF_4), assim como, a síntese da polianilina em diferentes meios, a fim de, aumentar a eficiência de uma bicamada formada por nanopartículas e polianilina na proteção contra corrosão metálica.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 5 – Referências bibliográficas

1. XHANARI, K.; FINŠGAR, M. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: a review. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016. In press. Doi: 10.1016/j.arabjc.2016.08.009

2. ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; FIGUEROA, R.; PENA, G. Wear and corrosion performance of two different tempers (T6 and T73) of AA7075 aluminium alloy after nitrogen implantation. **Applied Surface Science**, v.327, p.51-61, 2015. Doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.111

3. JOHANSEN, Herbert Duchatsch. **Proteção contra corrosão de ligas de alumínio com recobrimentos à base de cério e polímero condutor**. 2013. 111 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

4. WU, Y.; LIAO, H. Corrosion behavior of extruded near eutectic Al–Si–Mg and 6063 Alloys. **Journal of Materials Science & Technology**, v.29, n.4, p.380-386, 2013. Doi: 10.1016/j.jmst.2013.02.001

5. MERT, B. D.; SOLMAZ, R.; KARDAŞ, G.; YAZICI, B. Copper/polypyrrole multilayer coating for 7075 aluminum alloy protection. **Progress in Organic Coatings**, v.72, n.4, p.748-754, 2011. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.08.006

6. CODARO, Eduardo Norberto. **Estudo da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica**. 2006. 209 f. (Tese de Livre-Docência). UNESP, Guaratinguetá, 2006.

7. PONTES, Ágata Mayara Paula. **Análise da resistência à corrosão da liga de alumínio aa7075 – t6 após conformação por laminação a frio**. 2017. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.

8. MOL, J. M. C.; VAN DE LANGKRUIS, J.; DE WIT, J. H. W.; VAN DER ZWAAG, S. An integrated study on the effect of pre- and post-extrusion heat treatments and surface treatment on the filiform corrosion properties of an aluminium extrusion alloy. **Corrosion Science**, v.47, n.11, p.2711-2730, 2005. Doi: 10.1016/j.corsci.2004.11.003

9. VALLABHANENI, R.; STANNARD, T. J.; KAIRA, C. S.; CHAWLA, N. 3D X-ray microtomography and mechanical characterization of corrosion-induced damage in 7075 aluminium (Al) alloys. **Corrosion Science**, v.139, p.97-113, 2018. Doi: 10.1016/j.corsci.2018.04.046104

10. ANDREATTA, F.; TERRY, H.; DE WIT, J. H. W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v.49, n.17–18, p.2851-2862, 2004. Doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.046

11. ALLACHI, H.; CHAOUKET, F.; DRAOUI, K. Protection against corrosion in marine environments of AA6060 aluminium alloy by cerium chlorides. **Journal of Alloys and Compounds**, v.491, n.1, p.223-229, 2010. Doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.042

12. PANDEY, V.; SINGH, J. K.; CHATTOPADHYAY, K.; SRINIVAS, N. C. S.; SINGH, V. Influence of ultrasonic shot peening on corrosion behavior of 7075 aluminum alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.723, p.826-840, 2017. Doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.310

13. MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v.258, p.17-37, 2014. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031

14. RIAZ, U.; NWAHOHA, C.; ASHRAF, S. M. Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers. **Progress in Organic Coatings**, v.77, n.4, p.743-756, 2014. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.01.004

15. DEBERRY, D. W. Modification of the Electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. **Journal of The Electrochemical Society**, v.132, n.5, p.1022-1026, 1985. Doi:10.1149/1.2114008

16. SALEM, A. A.; GRGUR, B. N. The influence of the polyaniline initial oxidation states on the corrosion of steel with composite coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.119, p.138-144, 2018. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.02.032

17. GRUBAČ, Z.; RONČEVIĆ, I. Š.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M. Corrosion properties of the Mg alloy coated with polypyrrole films. **Corrosion Science**, v.102, p.310-316, 2016. Doi: 10.1016/j.corsci.2015.10.022

18. AI, L.; LIU, Y.; ZHANG, X. Y.; OUYANG, X. H.; GE, Z. Y. A facile and template-free method for preparation of polythiophene microspheres and their dispersion for waterborne corrosion protection coatings. **Synthetic Metals**, v.191, p.41-46, 2014. Doi: 10.1016/j.synthmet.2014.02.004105

19. GONÇALVES, G. S.; BALDISSERA, A. F.; RODRIGUES JR, L. F.; MARTINI, E. M. A.; FERREIRA, C. A. Alkyd coatings containing polyanilines for corrosion protection of mild steel. **Synthetic Metals**, v.161, n.3–4, p.313-323, 2011. Doi: 10.1016/j.synthmet.2010.11.043

20. TASIĆ, Ž. Z.; PETROVIĆ MIHAJLOVIĆ, M. B.; RADOVANOVIĆ, M. B.; ANTONIJEVIĆ, M. M. Electrochemical investigations of copper corrosion inhibition by azithromycin in 0.9% NaCl. **Journal of Molecular Liquids**, v.265, p.687-692, 2018. Doi: 10.1016/j.molliq.2018.03.116

21. YANG, L.; LIU, G.; MA, L.; ZHANG, E.; ZHOU, X.; THOMPSON, G. Effect of iron content on the corrosion of pure magnesium: Critical factor for iron tolerance limit. **Corrosion Science**, v.139, p.421-429, 2018. Doi: 10.1016/j.corsci.2018.04.024

22. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of aluminium alloy by cerium conversion and conducting polymer duplex coatings. **Corrosion Science**, v.63, p.342-350, 2012. Doi: 10.1016/j.corsci.2012.06.020

23. OGURTSOV, N. A.; PUD, A. A.; KAMARCHIK, P.; SHAPOVAL, G. S. Corrosion inhibition of aluminum alloy in chloride mediums by undoped and doped forms of polyaniline. **Synthetic Metals**, v.143, n.1, p.43-47, 2004. Doi: 10.1016/j.synthmet.2003.10.015

24. AREFINIA, R.; SHOJAEI, A.; SHARIATPANAH, H.; NESHATI, J. Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system. **Progress in Organic Coatings**, v.75, n.4, p.502-508, 2012. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.06.003

25. HAN, D.; CHU, Y.; YANG, L.; LIU, Y.; LV, Z. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA–polyaniline nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.259, n.1–3, p.179-187, 2005. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.02.017

26. SHACKLETTE, L. W.; HAN, C. C.; LULY, M. H. Proceedings of the international conference on science and technology of synthetic metals polyaniline blends in thermoplastics. **Synthetic Metals**, v.57, n.1, p.3532-3537, 1993. Doi: 10.1016/0379-6779(93)90471-8

27. XIA, Y.; WIESINGER, J. M.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine Salt: conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method. **Chemistry of Materials**, v.7, n.3, p.443-445, 1995. Doi:10.1021/cm00051a002106

28. MOHAMOUD, M. A.; BEN AOUN, S. Electrochemical behaviour of stand-alone polyaniline–poly(vinyl alcohol) composite films. **Journal of Taibah University for Science**, v.8, n.4, p.337-342, 2014. Doi: 10.1016/j.jtusci.2014.03.001

29. ZHANG, Y.; SHAO, Y.; LIU, X.; SHI, C.; WANG, Y.; MENG, G.; ZENG, X.; YANG, Y. A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v.111, p.240-247, 2017. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.06.015

30. SHABANI-NOOSHABADI, M.; GHOREISHI, S. M.; BEHPOUR, M. Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance. **Electrochimica Acta**, v.54, n.27, p.6989-6995, 2009. Doi: 10.1016/j.electacta.2009.07.017

31. GRGUR, B. N.; ELKAIS, A. R.; GVOZDENOVIC, M. M.; DRMANIC, S. Ž.; TRIŠOVIĆ, T. L.; JUGOVIĆ, B. Z. Corrosion of mild steel with composite polyaniline coatings using different formulations. **Progress in Organic Coatings**, v.79, p.17-24, 2015. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.10.013

32. VALDEZ, B.; KIYOTA, S.; STOYTCHIEVA, M.; ZLATEV, R.; BASTIDAS, J. M. Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6. **Corrosion Science**, v.87, p.141-149, 2014. Doi: 10.1016/j.corsci.2014.06.023

33. SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B.; MOTHEO, A. J.; MACHADO, S. A. S. Environmentally friendly sol - gel-based anticorrosive coatings on aluminum alloy 2024. **Materials Research**, v.16, p.1315-1324, 2013. Doi: 10.1590/S1516-14392013005000115

34. BANCZEK, E. P.; MORAES, S. R.; ASSIS, S. L.; COSTA, I.; MOTHEO, A. J. Effect of surface treatments based on self-assembling molecules and cerium coatings on the AA3003 alloy corrosion resistance. **Materials and Corrosion**, v.64, n.3, p.199-206, 2013. Doi:10.1002/maco.201106205

35. FONTANA, João Antonio Claro. **Síntese e caracterização de polianilinas em meio aquosoetanólico na presença de DBSA**. 2003. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

36. CHOI, B. Y.; CHUNG, I. J.; CHUN, J. H.; KO, J. M. Electrochemical characteristics of dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline in aqueous solutions. **Synthetic Metals**, v.99, n.3, p.253-256, 1999. Doi: 10.1016/S0379-6779(98)01507-0107

37. HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKIS, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMANN, A. Polyaniline-DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions. **Synthetic Metals**, v.110, n.3, p.189-193, 2000. Doi: 10.1016/S0379-6779(99)00280-5

38. MISOON, O.; SEOK, K. Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization. **Electrochimica Acta**, v.59, p.196-201, 2012. Doi: 10.1016/j.electacta.2011.10.058

39. DINIZ, F. B.; DE ANDRADE, G. F.; MARTINS, C. R.; DE AZEVEDO, W. M. A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v.76, n.5, p.912-916, 2013. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.02.010

40. DE SOUZA, S.; YOSHIKAWA, D. S.; IZALTINO, W. A. S.; ASSIS, S. L.; COSTA, I. Self-assembling molecules as corrosion inhibitors for 1050 aluminum. **Surface and Coatings Technology**, v.204, n.20, p.3238-3242, 2010. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.03.021

41. NAZEER, A. A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v.253, p.11-22, 2018. Doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.027

42. ECCO, L. G.; FEDEL, M.; AHNIYAZ, A.; DEFLORIAN, F. Influence of polyaniline and cerium oxide nanoparticles on the corrosion protection properties of alkyd coating. **Progress in Organic Coatings**, v.77, n.12, Part A, p.2031-2038, 2014. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.002

43. PAGOTTO, J. F.; RECIO, F. J.; MOTHEO, A. J.; HERRASTI, P. Multilayers of PANi/nTiO₂ and PANi on carbon steel and welded carbon steel for corrosion protection. **Surface and Coatings Technology**, v.289, p.23-28, 2016. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.01.046

44. ZUBILLAGA, O.; CANO, F. J.; AZKARATE, I.; MOLCHAN, I. S.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P. Anodic films containing polyaniline and nanoparticles for corrosion protection of AA2024T3 aluminium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v.203, n.10, p.1494-1501, 2009. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.11.023

45. ARNOTT, D. R.; HINTON, B. R. W.; RYAN, N. E. Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride Solution. **Corrosion**, v.45, n.1, p.12-18, 1989. Doi:10.5006/1.3577880108

46. KHAN, S. B.; FAISAL, M.; RAHMAN, M. M.; JAMAL, A. Exploration of CeO₂ nanoparticles as a chemi-sensor and photo-catalyst for environmental applications. **Science of The Total Environment**, v.409, n.15, p.2987-2992, 2011. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.019

47. CASTANO, C. E.; O'KEEFE, M. J.; FAHRENHOLTZ, W. G. Cerium-based oxide coatings. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.19, n.2, p.69-76, 2015. Doi: 10.1016/j.cossms.2014.11.005

48. ŽIVKOVIĆ, L. S.; POPIĆ, J. P.; JEGDIĆ, B. V.; DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z.; BAJAT, J. B.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B. Corrosion study of ceria coatings on AA6060 aluminum alloy obtained by cathodic electrodeposition: Effect of deposition potential. **Surface and Coatings Technology**, v.240, p.327-335, 2014. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.048

49. SILVA, D. P. B.; NEVES, R. S.; MOTHEO, A. J. Electrochemical behaviour of the AA2024 aluminium alloy modified with self-assembled monolayers/polyaniline double films. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.521, n.1, p.179-186, 2010. Doi:10.1080/15421401003720124

50. ATES, M.; TOPKAYA, E. Nanocomposite film formations of polyaniline via TiO₂, Ag, and Zn, and their corrosion protection properties. **Progress in Organic Coatings**, v.82, p.33-40, 2015. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.01.014

51. DEEPA, P.; PADMALATHA, R., Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.S2234-S2244, 2017. Doi: 10.1016/j.arabjc.2013.07.059

52. VENUGOPAL, A.; PANDA, R.; MANWATKAR, S.; SREEKUMAR, K.; KRISHNA, L. R.; SUNDARARAJAN, G. Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.22, n.3, p.700-710, 2012. Doi: 10.1016/S1003-6326(11)61234-X

53. BISANHA, Leandro Duarte. **Proteção contra corrosão das ligas de alumínio AA7075-T6 e AA8006-F utilizando bicamadas do tipo polianilina e camadas de cerato**. 2014. 197 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

54. KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v.64, n.1, p.67-73, 2009. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.07.008

55. E. M. PALOMINO, L.; AOKI, I.; DE, M. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut. **Electrochimica Acta**, v.51, p.5943-5953, 2006. Doi:10.1016/j.electacta.2006.03.036

56. KAMARAJ, K.; KARPAKAM, V.; SYED AZIM, S.; SATHIYANARAYANAN, S. Electropolymerised polyaniline films as effective replacement of carcinogenic chromate treatments for corrosion protection of aluminium alloys. **Synthetic Metals**, v.162, n.5-6, p.536-542, 2012. Doi:10.1016/j.synthmet.2012.01.022

57. GUPTA, G.; BIRBILIS, N.; COOK, A. B.; KHANNA, A. S. Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3. **Corrosion Science**, v.67, p.256-267, 2013. Doi: 10.1016/j.corsci.2012.10.022

58. MRAD, M.; BEN AMOR, Y.; DHOUIBI, L.; MONTEMOR, M. F. Corrosion prevention of AA2024-T3 aluminum alloy with a polyaniline/poly(γ -glycidoxypolytrimethoxysilane) bi-layer coating: Comparative study with polyaniline mono-layer feature. **Surface and Coatings Technology**, v.337, p.1-11, 2018. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.12.053

59. ZUBILLAGA, O.; CANO, F. J.; AZKARATE, I.; MOLCHAN, I. S.; THOMPSON, G. E.; CABRAL, A. M.; MORAIS, P. J. Corrosion performance of anodic films containing polyaniline and TiO₂ nanoparticles on AA3105 aluminium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v.202, n.24, p.5936-5942, 2008. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.169

60. BARKADE, S. S.; NAIK, J. B.; SONAWANE, S. H. Ultrasound assisted miniemulsion synthesis of polyaniline/Ag nanocomposite and its application for ethanol vapor sensing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.378, n.1-3, p.94-98, 2011. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.02.002

61. TRUFFAULT, L.; ANDREZZA, C.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Synthesis of PTSH-modified CeO₂ nanoparticles: effect of the modifier on structure, optical properties, and dispersibility. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.426, p.63-69, 2013. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.03.011109

62. VANITHA, M.; KEERTHI; CAO, P.; BALASUBRAMANIAN, N. Ag nanocrystals anchored CeO₂/graphene nanocomposite for enhanced supercapacitor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.644, p.534-544, 2015. Doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.221

63. JIA, W.; TCHOUDAKOV, R.; SEGAL, E.; JOSEPH, R.; NARKIS, M.; SIEGMANN, A. Electrically conductive composites based on epoxy resin with polyaniline-DBSA fillers. **Synthetic Metals**, v.132, n.3, p.269-278, 2003. Doi: 10.1016/S0379-6779(02)00460-5

64. BARRA, G. M. O.; LEYVA, M. E.; SOARES, B. G.; SENS, M. Solution-cast blends of polyaniline-DBSA with EVA copolymers. **Synthetic Metals**, v.130, n.3, p.239-245, 2002. Doi: 10.1016/S0379-6779(02)00115-7

65. ASTM D3359-09e2, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009. Doi: 10.1520/D3359-09E02

66. SONG, K. C.; LEE, S. M.; PARK, T. S.; LEE, B. S. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.26, n.1, p.153-155, 2009. Doi:10.1007/s11814-009-0024-y

67. SASIKUMAR, Y.; KUMAR, A. M.; GASEM, Z. M.; EBENSO, E. E. Hybrid nanocomposite from aniline and CeO₂ nanoparticles: Surface protective performance on mild steel in acidic environment. **Applied Surface Science**, v.330, p.207-215, 2015. Doi: 10.1016/j.apsusc.2015.01.002

68. LANJE, A.; SHARMA, S.; PODE, R. Synthesis of silver nanoparticles: A safer alternative to conventional antimicrobial and antibacterial agents. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v.2, p.478-483, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/284955704_Synthesis_of_silver_nanoparticles_A_safer_alternative_to_conventional_antimicrobial_and_antibacterial_agents>. Acesso em: 14 jan. 2019.

69. JADHAV, J.; BISWAS, S. Structural and electrical properties of ZnO:Ag core-shell nanoparticles synthesized by a polymer precursor method. **Ceramics International**, v.42, n.15, p.16598-16610, 2016. Doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.081

70. MANE, A. T.; NAVALE, S. T.; PATIL, V. B. Room temperature NO₂ gas sensing properties of DBSA doped PPy-WO₃ hybrid nanocomposite sensor. **Organic Electronics**, v.19, p.15-25, 2015. Doi: 10.1016/j.orgel.2015.01.018110

71. SÁNCHEZ-AMAYA, J. M.; BLANCO, G.; GARCIA-GARCIA, F. J.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J. XPS and AES analyses of cerium conversion coatings generated on AA5083 by thermal activation. **Surface and Coatings Technology**, v.213, p.105-116, 2012. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.027

72. PRIETO, P.; NISTOR, V.; NOUNEH, K.; OYAMA, M.; ABD-LEFDIL, M.; DÍAZ, R. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seedmediated growth. **Applied Surface Science**, v.258, n.22, p.8807-8813, 2012. Doi: 10.1016/j.apsusc.2012.05.095

73. LI, D.; MENG, L.; DANG, S.; JIANG, D.; SHI, W. Hydrogen peroxide sensing using Cu₂O nanocubes decorated by Ag-Au alloy nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v.690, p.1-7, 2017. Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.108

74. JAAFAR, N. F.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S. Visible-light photoactivity of plasmonic silver supported on mesoporous TiO₂ nanoparticles (Ag-MTN) for enhanced degradation of 2-chlorophenol: Limitation of Ag-Ti interaction. **Applied Surface Science**, v.392, p.1068-1077, 2017. Doi: 10.1016/j.apsusc.2016.09.112

75. MAO, P.; LIU, Y.; JIAO, Y.; CHEN, S.; YANG, Y. Enhanced uptake of iodide on Ag@Cu₂O nanoparticles. **Chemosphere**, v.164, p.396-403, 2016. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.08.116

76. ÓVÁRI, L.; KRICK CALDERON, S.; LYKHACH, Y.; LIBUDA, J.; ERDŐHELYI, A.; PAPP, C.; KISS, J.; STEINRÜCK, H. P. Near ambient pressure XPS investigation of the interaction of ethanol with Co/CeO₂(1 1 1). **Journal of Catalysis**, v.307, p.132-139, 2013. Doi: 10.1016/j.jcat.2013.07.015

77. KUO, C.-W.; WEN, T.-C. Dispersible polyaniline nanoparticles in aqueous poly(styrenesulfonic acid) via the interfacial polymerization route. **European Polymer Journal**, v.44, n.11, p.3393-3401, 2008. Doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.07.018

78. GOLCZAK, S.; KANCIURZEWSKA, A.; FAHLMAN, M.; LANGER, K.; LANGER, J. J. Comparative XPS surface study of polyaniline thin films. **Solid State Ionics**, v.179, n.39, p.2234-2239, 2008. Doi: 10.1016/j.ssi.2008.08.004

79. MERLINI, C.; PEGORETTI, A.; ARAUJO, T. M.; RAMOA, S. D. A. S.; SCHREINER, W. H.; BARRA, G. M. D. O. Electrospinning of doped and undoped polyaniline/poly(vinylidene fluoride) blends. **Synthetic Metals**, v.213, p.34-41, 2016. Doi: 10.1016/j.synthmet.2015.12.024111

80. DOPICO-GARCÍA, M. S.; ARES, A.; LASAGABÁSTER-LATORRE, A.; GARCÍA, X.; ARBOLEDA, L.; ABAD, M. J. Extruded polyaniline/EVA blends: enhancing electrical conductivity using gallate compatibilizers. **Synthetic Metals**, v.189, p.193-202, 2014. Doi: 10.1016/j.synthmet.2014.01.009

81. AHMED, F.; KUMAR, S.; ARSHI, N.; ANWAR, M. S.; SU-YEON, L.; KIL, G.-S.; PARK, D.-W.; KOO, B. H.; LEE, C. G. Preparation and characterizations of polyaniline (PANI)/ZnO nanocomposites film using solution casting method. **Thin Solid Films**, v.519, n.23, p.8375-8378, 2011. Doi: 10.1016/j.tsf.2011.03.090

82. ŽIVKOVIĆ, L. S.; BAJAT, J. B.; POPIĆ, J. P.; JEGDIĆ, B. V.; STEVANOVIĆ, S.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B. Protective properties of cataphoretic epoxy coating on aluminium alloy AA6060 modified with electrodeposited Ce-based coatings: Effect of posttreatment. **Progress in Organic Coatings**, v.79, p.43-52, 2015. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.10.014

83. L, C.; S, P. CuO-Pani nanostructure with tunable spectral selectivity for solar selective coating application. **Applied Surface Science**, v.378, p.245-252, 2016. Doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.134

84. GOVINDARAJU, K. M.; PRAKASH, V. C. A. Synthesis of zinc modified poly(anilineco-pyrrole) coatings and its anti-corrosive performance on low nickel stainless steel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.465, p.11-19, 2015. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.011

85. BILAL, S.; GUL, S.; HOLZE, R.; SHAH, A.-U.-H. A. An impressive emulsion polymerization route for the synthesis of highly soluble and conducting polyaniline salts. **Synthetic Metals**, v.206, p.131-144, 2015. Doi: 10.1016/j.synthmet.2015.05.015

86. DHIBAR, S.; DAS, C. K. Electrochemical performances of silver nanoparticles decorated polyaniline/graphene nanocomposite in different electrolytes. **Journal of Alloys and Compounds**, v.653, p.486-497, 2015. Doi: 10.1016/j.jallcom.2015.08.158

87. SARPOUSHI, M. R.; NASIBI, M.; SHISHESAZ, M. R.; GOLOZAR, M. A.; RIAZI, H. Graphite nanosheets/nanoporous carbon black/cerium oxide nanoparticles as an electrode material for electrochemical capacitors. **Synthetic Metals**, v.200, p.117-122, 2015. Doi: 10.1016/j.synthmet.2014.12.031

88. DHAWAN, S.; TRIVEDI, D. D. Electrochemical behaviour of polyaniline in aromatic sulphonic acids. **Polymer International**, v.25, p.55-60, 1991. Doi:10.1002/pi.4990250110

89. MORAES, Sandra Regina de. **Síntese e caracterização da mistura de polianilina em diferentes matrizes poliméricas para proteção contra a corrosão de ligas metálicas**. 2005. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

90. BABAIEE, M.; PAKSHIR, M.; HASHEMI, B. Effects of potentiodynamic electropolymerization parameters on electrochemical properties and morphology of fabricated PANI nanofiber/graphite electrode. **Synthetic Metals**, v.199, p.110-120, 2015. Doi: 10.1016/j.synthmet.2014.11.012

91. JIN, L. H.; LI, C. S.; FENG, J. Q.; WANG, Y.; YU, Z. M.; ZHANG, S. N.; WANG, H.; ZHANG, P. X. Influences of Ag nanoparticles on the microstructure and texture of CeO₂ films prepared by chemical solution deposition. **Ceramics International**, v.41, n.2, Part B, p.3197-3201, 2015. Doi: 10.1016/j.ceramint.2014.10.176

92. GONÇALVES, V.; MENDES, A.; MACHADO, J.; OLIVEIRA, F.; NOGUEIRA, J.; RIBEIRO, H. A. Uso de polímeros condutores na protecção catódica em estruturas de aço. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v.28, p.14-20, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0870-11642009000100002&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 14 jan. 2019.

93. CHEN, W.-C.; WEN, T.-C.; HU, C.-C.; GOPALAN, A. Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v.47, n.8, p.1305-1315, 2002. Doi: 10.1016/S0013-4686(01)00849-0

94. MARTÍ, M.; FABREGAT, G.; AZAMBUJA, D. S.; ALEMÁN, C.; ARMELIN, E. Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer. **Progress in Organic Coatings**, v.73, n.4, p.321-329, 2012. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.10.017

95. KARPAGAM, V.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Studies on corrosion protection of Al2024 T6 alloy by electropolymerized polyaniline coating. **Current Applied Physics**, v.8, n.1, p.93-98, 2008. Doi: 10.1016/j.cap.2007.05.005

ANEXOS

- **Curvas Tafel, referente à Figura 16 das amostras com e sem revestimento, para a liga AA6063.**

Figura 32: Curva Tafel para a AA6063.

Figura 33: Curva Tafel para o revestimento AA6063/AgCe.

Figura 34: Curva Tafel para o revestimento AA6063/PAni.

Figura 35: Curva Tafel para o revestimento AA6063/Ag/PAni.

Figura 36: Curva Tafel para o revestimento AA6063/Ce/PAni.

Figura 37: Curva Tafel para o revestimento AA6063/AgCe/PAni.

- **Curvas Tafel, referente à Figura 16 das amostras com e sem revestimento, para a liga AA7075.**

Figura 38: Curva Tafel para o revestimento AA7075.

Figura 39: Curva Tafel para o revestimento AA7075/AgCe.

Figura 40: Curva Tafel para o revestimento AA7075/PAni.

Figura 41: Curva Tafel para o revestimento AA7075/Ag/PAni.

Figura 42: Curva Tafel para o revestimento AA7075/Ce/PAni.

Figura 43: Curva Tafel para o revestimento AA7075/AgCe/PAni.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA AO TRABALHO

Resumos publicados em anais de congressos

1. OLIVEIRA, M. E. R.; MOTHEO, A. J. Proteção contra corrosão de AA7075 por filmes de polianilina contendo nanopartículas AgCe. In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE, 2017, Natal, RN. XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017.
2. OLIVEIRA, M. E. R.; MOTHEO, A. J. Protection against corrosion of AA6063 alloy by polyaniline coatings and bimetallic nanoparticles. In: XV Brazilian MRS Meeting, 2016, Campinas-SP. XV Brazilian MRS Meeting, 2016.
3. OLIVEIRA, M. E. R.; MOTHEO, A. J. Revestimentos de polianilina e nanopartículas bimetálicas em liga de alumínio 6063 para proteção contra corrosão. In: 67ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2015, São Carlos, SP. 67ª Reunião Anual da SBPC, 2015.
4. OLIVEIRA, M. E. R.; MOTHEO, A. J. Revestimento de nanopartículas bimetálicas e polianilina em liga de alumínio 7075 para proteção anticorrosiva. In: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlândia - MG. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015.

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras

1. XV Brazilian MRS Meeting and SBPMat. Protection against corrosion of AA6063 alloy by polyaniline coatings and bimetallic nanoparticles. 2016. (Congresso).
2. 67ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. Revestimentos de polianilina e nanopartículas bimetálicas em liga de alumínio 6063 para proteção contra corrosão. 2015. (Congresso).

Assessoria e consultoria

OLIVEIRA, M. E. R. Avaliadora do 24º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP - SIICUSP. 2016.

OLIVEIRA, M. E. R. Avaliadora do 25º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP - SIICUSP. 2017.

OLIVEIRA, M. E. R. Avaliadora do 26º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP - SIICUSP. 2018.

Submissão do artigo científico para a revista Progress in Organic Coatings

OLIVEIRA, M.E.R.; OLIVEIRA, N. T. C.; MOTHEO, A. J. Polyaniline coatings containing bimetallic nanoparticles for corrosion protection of AA7075 alloy.