UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

HERBERT DUCHATSCH JOHANSEN

**PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO COM
RECOBRIMENTOS À BASE DE CÉRIO E POLÍMERO CONDUTOR**

Orientadores: **Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo**

Prof. Dr. Christopher Michael Ashton Brett

São Carlos

2013

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

HERBERT DUCHATSCH JOHANSEN

Exemplar revisado

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

**PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO COM
RECOBRIMENTOS À BASE DE CÉRIO E POLÍMERO CONDUTOR**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (Brasil), e à Universidade de Coimbra (Portugal), como parte dos requisitos exigidos para a obtenção dos Títulos de Doutor em Ciências: Química (Área de Concentração: Físico-Química) e Doutor em Ciências: Química (Especialidade: Electroquímica).

Orientadores: **Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo**

Prof. Dr. Christopher Michael Ashton Brett

São Carlos

2013

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.

DEDICATÓRIA

*À minha família, em especial aos meus pais,
Herbert e Silvia, pela indispensável presença,
amor e carinho, e por serem a mim exemplos
de vida a ser seguido...*

*Ao meu amor, Mariana, por toda ternura,
carinho e afeto a mim dedicados...*

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por sua interseção, caminhos e desafios que me proporciona nesta vida;
- Aos meus orientadores, Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo e Prof. Dr. Christopher Michael Ashton Brett, pela orientação, apoios e ensinamentos, pela confiança e as oportunidades a mim oferecidas;
- À Universidade de São Paulo (USP), através do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), e à Universidade de Coimbra (UC), através do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia (DQ/FCTUC), pelos apoios institucionais, infraestrutura e suportes acadêmicos oferecidos;
- Às agências de fomento científico brasileiras Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), bem como e à Pró-Reitoria de Pós-Graduação da USP pelas bolsas e financiamentos concedidos para realização deste trabalho e para participação em eventos científicos nacionais e internacionais;
- Ao Dr. Victor Constantin Diculescu e ao Eng.º António Manuel Santos da Fonseca do Instituto Pedro Nunes (IPN), Coimbra, Portugal;
- Aos membros do Grupo de Eletroquímica Interfacial do IQSC/USP e ao Grupo de Electroquímica e Corrosão do DQ/FCTUC pelas colaborações, parcerias, convivência e pelos momentos de alegrias compartilhados;
- À Professora Lilian Maria de Seixas Morato Pinto de Almeida pelos meus primeiros ensinamentos de Química e ao Eng.º Quím.º Celso Thomaz Gasparini pela amizade e incentivos antes mesmo do início de minha formação acadêmica;
- Ao amigo de longa data Ir. Felipe Raphael Paiva SC, à Dr.^a Juliana Ribeiro Steter, Dr.^a Madalina Maria Barsan, Dr. Ricardo Jorge da Cunha Carvalho, Dr. Edilson Moura Pinto e a tantos outros irmãos e irmãs que a vida nos proporciona;
- Aos funcionários do Serviço de Pós-Graduação do IQSC/USP e da FCTUC pelo profissionalismo, dedicação e esmero pelo trabalho que realizam;
- E a todos aqueles que contribuíram e auxiliaram-me no que foi possível na realização deste trabalho.

À todos, os meus sinceros agradecimentos!

EPÍGRAFE

*"Se as coisas são inatingíveis... ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes os caminhos, se não fora
A mágica presença das estrelas!"*

Mario Quintana

RESUMO

JOHANSEN, H. D. **Proteção contra a corrosão de ligas de alumínio com recobrimentos à base de cério e polímero condutor**. 2013. 111 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Universidade de Coimbra, 2013.

As ligas de alumínio vêm sendo amplamente usadas nas indústrias aeronáuticas e automobilísticas por suas propriedades mecânicas superiores às do metal puro. Entretanto, como as propriedades de corrosão dessas ligas variam, sendo piores do que as do alumínio puro, surge a necessidade de estudos de diferentes métodos de proteção contra a corrosão. O uso de coberturas protetoras é uma alternativa para diminuir os processos corrosivos e, desta maneira, aumentar a vida útil desses materiais. Das coberturas de conversão existentes, as mais usadas ainda são à base de cromo, porém o cromo tem se mostrado danoso ao meio ambiente e à saúde humana. Por outro lado, as coberturas de conversão à base de óxidos de cério, ambientalmente mais corretas e menos nocivas, já têm sido usadas com sucesso para este propósito. Ademais, partindo do consenso sobre o bom desempenho da polianilina (PAni) em proteger metais oxidáveis contra a corrosão, inclusive o alumínio e suas ligas, o presente estudo propõe o desenvolvimento de proteção anticorrosiva de ligas de alumínio pela combinação de camadas de conversão à base de óxidos de cério associada com camadas de PAni nas ligas de alumínio das séries AA1xxx e AA6xxx. A combinação de camadas duplex surge como uma alternativa promissora por: (i) possibilitar a formação de pontos de ancoragem sobre a superfície, promovidos pelas camadas de conversão à base de óxidos de cério, para a posterior deposição de PAni; (ii) ampliar o uso das camadas de conversão à base de óxidos de cério isoladamente ou combinadas com PAni e (iii) promover o melhor sinergismo na proteção contra a corrosão das ligas de alumínio e de outros materiais pela associação e maior interação desses sistemas.

Palavras-chave: proteção contra a corrosão, ligas de alumínio, camadas de conversão à base de cério, polímeros condutores, recobrimentos duplex.

ABSTRACT

JOHANSEN, H. D. **Corrosion protection of aluminium alloys by cerium-based and conducting polymer coatings**. 2013. 111 f. Thesis (Doctoral) – São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, University of Coimbra, 2013.

Aluminium alloys have been widely used in automobile and aircraft industries for their superior mechanical properties to the pure metal. However, as the corrosion properties of these alloys vary, being worse than those of pure aluminium, there is a need for studies of different methods of corrosion protection. The use of protective coverings appears as an alternative to reduce the corrosion process and thereby increase the useful life of these materials. Conversion of existing coverage, the most used are still based on chrome, but chrome has proven harmful to the environment and human health. Furthermore, coverage of cerium-based conversion, more environmentally friendly and healthy, have already been successfully used for this purpose. Furthermore, based on the consensus on the proper performance of polyaniline (PAni) to protect oxidizable metals against corrosion, including aluminium and its alloys, this study proposes the development of corrosion protection of aluminium alloys by combining layers of cerium conversion associated with layers of polyaniline on aluminium alloys AA1xxx and AA6xxx series. The combination of double layers arises as a promising alternative, which may: (i) facilitating formation of anchor points on the surface, driven by layers of cerium conversion, for the subsequent deposition of PAni (ii) expand the use of cerium conversion coatings alone or combined with PAni and (iii) promote synergy in protection against corrosion of aluminium alloys and other materials by the association and greater interaction of these systems.

Keywords: corrosion protection, aluminium alloy, cerium-based coatings, conducting polymer, duplex coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da PANi em seus diferentes estados de oxidação.....	28
Figura 2 – Espectros de UV–Vis da PANi no estado (1) desdopado e (2) dopado. Síntese em microescala.....	42
Figura 3 – Espectros de UV–Vis da PANi no estado (1) desdopado e (2) dopado. Síntese em reator.....	42
Figura 4 – Espectro de FTIR da PANi desdopada. Síntese em microescala.....	44
Figura 5 – Espectro de FTIR da PANi desdopada. Síntese em reator.....	44
Figura 6 – Espectro de FTIR da PANi dopada. Síntese em microescala.....	45
Figura 7 – Espectro de FTIR da PANi dopada. Síntese em reator.....	45
Figura 8 – Variação do potencial E vs. SCE em função do tempo durante as diferentes eletrodeposições de óxidos de cério realizadas a -10 mA cm^{-2} : (a) AA1050 e (b) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%.....	47
Figura 9 – Imagens de SEM dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas de alumínio: (a) AA1050 e (b) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 30 s.....	48
Figura 10 – Espectros de EDS dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas de alumínio: (a) AA1050 e (b) AA6063. O teor de cério é de cerca de 1% para ambas as em ligas. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 30 s. Área analisada: $2,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$	49

Figura 11 – Representação esquemática para a formação das camadas à base de óxidos de cério sobre a superfície de uma liga de alumínio. A deposição de óxidos de cério deve ocorrer sobre os sítios onde há aumento local do pH resultante da reação de redução de H_2O_2 . A composição da superfície pode modificar o crescimento e a morfologia das camadas. IM: intermetálicos.....51

Figura 12 – Imagens de microscopia óptica dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas: (1) AA1050 e (2) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 60 s.....51

Figura 13 – Imagens de microscopia óptica dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas: (1) AA1050 e (2) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $100 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 90 s.....53

Figura 14 – Imagens de microscopia óptica dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas: (1) AA1050 e (2) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $100 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30 %, -10 mA cm^{-2} e 90 s.....53

Figura 15 – Imagens de microscopia óptica dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas: (1) AA1050 e (2) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $100 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 120 s.....53

Figura 16 – Composição das superfícies analisada por EDS das ligas de alumínio AA1050 e AA6063 durante os recobrimentos com óxidos de cério obtidos com densidade de corrente de: (—) -10 mA cm^{-2} e (---) -5 mA cm^{-2} . Elementos: (●) Al, (○) O e (■) Ce (os teores de Si e Fe são negligenciáveis). Área analisada: $2,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$55

Figura 17 – Curvas de polarização de amostras de liga de alumínio. Influência da concentração de íons Ce^{3+} : (a) AA1050 e (b) AA6063. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} .59

Figura 18 – Curvas de polarização de amostras de liga de alumínio. Influência da adição de H_2O_2 : (a) AA1050 e (b) AA6063. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1}60

Figura 19 – Imagens de SEM antes curvas de polarização das ligas de alumínio: (a) AA1050 e (b) AA6063. Um revestimento mais uniforme é obtido durante curtos tempos de deposição. Condições: 25 mmol L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 10 mL L ⁻¹ H ₂ O ₂ 30% e -5 mA cm ⁻²	61
Figura 20 – Curvas de polarização de amostras de liga de alumínio. Influência da densidade da corrente: (a) AA1050 e (b) AA6063. Velocidade de varredura = 1 mV s ⁻¹	63
Figura 21 – Curvas de polarização de amostras de liga de alumínio. Influência do tempo de eletrodeposição: (a) AA1050 e (b) AA6063. Velocidade de varredura = 1 mV s ⁻¹	64
Figura 22 – Caracterização da superfície de liga AA1050 para cada tempo de eletrodeposição. Condições: 25 mmol L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 25 mL L ⁻¹ H ₂ O ₂ e -5 mA cm ⁻² ..	65
Figura 23 – Caracterização da superfície de liga AA1050 para cada tempo de eletrodeposição. Condições: 25 mmol L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 25 mL L ⁻¹ H ₂ O ₂ e -10 mA cm ⁻²	66
Figura 24 – Caracterização da superfície de liga AA6063 para cada tempo de eletrodeposição. Condições: 25 mmol L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 25 mL L ⁻¹ H ₂ O ₂ e -5 mA cm ⁻²	67
Figura 25 – Caracterização da superfície de liga AA6063 para cada tempo de eletrodeposição. Condições: 25 mmol L ⁻¹ Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 25 mL L ⁻¹ H ₂ O ₂ e -10 mA cm ⁻²	68
Figura 26 – Espectro de EDS da liga de alumínio AA6063 recoberta com cério.....	71
Figura 27 – Imagens de SEM da liga de alumínio AA6063 (a) sem recobrimentos e (b) recoberta com cério. Ampliações: (1) 500 x e (2) 5000 x.....	71
Figura 28 – Potencial em circuito aberto para as ligas de alumínio AA6063 não revestidas e revestidas com os diferentes recobrimentos em NaCl 3,5% aerado.....	73
Figura 29 – Curvas de polarização para as amostras de liga de alumínio AA6063 com diferentes revestimentos em NaCl 3,5% aerado. Velocidade de varredura = 1 mV s ⁻¹	73

Figura 30 – Voltametria de varredura linear para os AA6063 amostras de liga de alumínio com diferentes revestimentos em NaCl 3,5% aerado. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} 75

Figura 31 – Imagens de microscopia óptica de amostras de liga de alumínio AA1050 (1) antes e (2) após os testes eletroquímicos: (a) sem revestimento, (b) recobertas com óxido de cério, (c) recobertas com PANi e (d) revestimentos duplex.....76

Figura 32 – Imagens de microscopia óptica de amostras de liga de alumínio AA6061 (1) antes e (2) após os testes eletroquímicos: (a) sem revestimento, (b) recobertas com óxido de cério, (c) recobertas com PANi e (d) revestimentos duplex.....77

Figura 33 – Imagens de microscopia óptica de amostras de liga de alumínio AA6063 (1) antes e (2) após os testes eletroquímicos: (a) sem revestimento, (b) recobertas com óxido de cério, (c) recobertas com PANi e (d) revestimentos duplex.....78

Figura 34 – Imagens de microscopia óptica para as amostras de liga de alumínio AA1050 (1) antes e (2) após 240 h de ensaio na câmara de névoa salina: (a) sem revestimentos, (b) recobertas com óxido de cério, (c) recobertas com PANi e (d) revestimentos duplex.....80

Figura 35 – Imagens de microscopia óptica para as amostras de liga de alumínio AA6061 (1) antes e (2) após 240 h de ensaio na câmara de névoa salina: (a) sem revestimentos, (b) recobertas com óxido de cério, (c) recobertas com PANi e (d) revestimentos duplex.....81

Figura 36 – Imagens de microscopia óptica para as amostras de liga de alumínio AA6063 (1) antes e (2) após 240 h de ensaio na câmara de névoa salina: (a) sem revestimentos, (b) recobertas com cério, (c) recobertas com PANi e (d) revestimentos duplex.....82

Figura 37 – Representação esquemática para um revestimento duplex sobre a superfície da liga de alumínio AA6063. O revestimento duplex consiste de uma camada de PANi sobre um revestimento à base de óxidos de cério: (a) liga de alumínio com região intermetálica e óxidos nativos, (b) após a deposição de óxidos de cério, (c) ancoragem inicial da PANi na região intermetálica modificada e (d) camada de PANi após a evaporação do solvente, representando o estágio final do tratamento da cobertura duplex.....84

Figura 38 – Diagramas de Nyquist dos valores de impedância para a liga AA6061 em NaCl 3,5%. Recobrimentos com óxidos de cério **(a)** método químico) e **(b)** método eletroquímico.....88

Figura 39 – Diagrama de Bode dos valores de impedância para a liga AA6061 em NaCl 3,5% para os recobrimentos com óxidos de cério obtidos pelo método químico.....89

Figura 40 – Diagrama de Bode dos valores de impedância para a liga AA6061 em NaCl 3,5% para os recobrimentos com óxidos de cério obtidos pelo método eletroquímico.....90

Figura 41 – Modelo de circuito elétrico equivalente para um metal coberto por filme passivo.....92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação e usos de ligas de alumínio.....	21
Tabela 2 – Análises de EDS das ligas de alumínio revestida com óxido de cério, em porcentagem atômica. Condições: 25 mmol L ⁻¹ de Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 25 mL L ⁻¹ H ₂ O ₂ 30%, -5 mA cm ⁻² e 30 s (Área analisada = 2,16 x 10 ⁻³ cm ²).....	50
Tabela 3 – Teor de cério (at%) durante diferentes tempos de eletrodeposição e densidades de corrente catódica. Condições: 25 mmol L ⁻¹ de Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 25 mL L ⁻¹ H ₂ O ₂ 30%.....	54
Tabela 4 – Parâmetros de corrosão da liga de alumínio AA1050.....	57
Tabela 5 – Parâmetros de corrosão da liga de alumínio AA6063.....	58
Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização das amostras de liga de alumínio AA6063.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA1050	Liga de Alumínio 1050
AA6061	Liga de Alumínio 6061
AA6063	Liga de Alumínio 6063
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
CPE	Elemento de fase constante (<i>Constant Phase Element</i>)
E	Potencial
E_{cor}	Potencial de Corrosão
E_{pit}	Potencial de Pite
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (<i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
I	Corrente
I_{cor}	Corrente de Corrosão
j	Densidade de Corrente
j_{cor}	Densidade de Corrente de Corrosão
NBR	Norma Brasileira
NMP	N-Metil-Pirrolidona
OCP	Potencial em Circuito Aberto (<i>Open circuit potential</i>)
PAni	Polianilina
Ppy	Polipirrol
RMS	Valor Quadrático Médio (<i>Root Mean Square</i>)
SCE	Eletrodo de Calomelanos Saturado (<i>Saturated Calomel Electrode</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

SUMÁRIO

PREFÁCIO.....	18
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Alumínio.....	20
1.2 Ligas de alumínio.....	20
1.3 Corrosão.....	21
1.4 Camadas de conversão à base de óxidos de cério.....	22
1.5 Eletrodeposição de óxido/hidróxido de cério.....	24
1.6 Polímeros condutores e a PANi como inibidores de corrosão.....	26
CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE.....	30
CAPÍTULO 3 – EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Síntese química de polímero condutor.....	35
3.2 Caracterização do polímero.....	35
3.2.1 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível.....	35
3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	36
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	36
3.3 Preparação das superfícies das ligas de alumínio.....	36
3.4 Recobrimentos à base de óxidos de cério.....	37
3.4.1 Método eletroquímico.....	37
3.4.2 Método químico.....	37
3.5 Recobrimento com polímero condutor.....	37
3.6 Recobrimentos duplex.....	38
3.7 Ensaios eletroquímicos.....	38
3.7.1 Potencial em circuito aberto.....	38
3.7.2 Curvas de polarização.....	39
3.7.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	39
3.8 Microscopia óptica.....	39
3.9 Microscopia eletrônica de varredura.....	39
3.10 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.....	39
3.11 Câmara de névoa salina.....	39
3.12 Determinação de aderência.....	40
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 Síntese e caracterização de PANi.....	41

4.2 A formação de recobrimentos à base de óxidos de cério.....	46
4.2.1 Processo de eletrodeposição e análise de superfície.....	46
4.2.2 Efeito da concentração de cério.....	51
4.2.3 Efeito do peróxido de hidrogênio.....	52
4.2.4 Efeito da densidade de corrente e tempo de deposição.....	52
4.2.5 Avaliação da proteção contra a corrosão.....	54
4.3 Recobrimentos duplex.....	69
4.3.1 Potencial em circuito aberto.....	72
4.3.2 Curvas de polarização.....	72
4.4 Câmara de névoa salina.....	75
4.5 Determinação da aderência.....	79
4.6 Modelagem para os recobrimentos duplex.....	83
4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	85
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	93
REFERÊNCIAS.....	95
ANEXO.....	106

PREFÁCIO

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica em um determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia. Quase sempre a corrosão metálica está associada à exposição do metal em um meio no qual existe a presença de água, juntamente com gás oxigênio ou íons de hidrogênio, em um meio condutor.

Os problemas de corrosão metálica surgem devido ao contato de metais com líquidos e soluções. As técnicas eletroquímicas permitem uma avaliação dos parâmetros de corrosão. Além disso, a corrosão metálica geralmente provoca a liberação de íons metálicos para as soluções, os quais podem ser tóxicos e poderem constituir uma fonte de poluição, além de fragilizar e provocar o desgaste dos materiais.

A adoção de uma ou mais formas de proteção contra a corrosão dos metais deve levar em consideração aspectos técnicos e econômicos. Entre os aspectos técnicos, o meio de exposição é um parâmetro de grande importância. Quanto a este parâmetro, o uso de inibidores de corrosão ou o controle de agentes agressivos são impraticáveis nos casos em que se deseja proteger um determinado metal contra a corrosão atmosférica e o mesmo vale para o uso da proteção catódica, restando nestes casos somente a modificação do metal ou a interposição de barreiras como uma alternativa viável para proteção contra a corrosão.

Partindo deste contexto, a evolução das camadas de conversão à base de cromo sobre alumínio tem sido caracterizada por uma série de inovações, algumas das quais são consideradas formulações de coberturas tecnologicamente modernas. Durante esta evolução, a facilidade e versatilidade no processamento, a manutenção do banho, a demanda para aumentar a resistência à corrosão, além da facilidade da aplicação de sistemas de tintas foram os principais direcionadores para o desenvolvimento de processos inovadores.

As camadas de conversão à base de cromo ainda hoje são facilmente aplicáveis e oferecem boa resistência contra a corrosão, além de conferir capacidade de semisselagem da superfície que facilita a pintura. Contudo, tais camadas são produzidas a partir de reagentes químicos tóxicos e não ambientalmente corretos, tornando-se necessária a substituição dessa tecnologia por uma nova ou alternativa, que combine a facilidade de aplicação e o alto desempenho das camadas de conversão semelhantes àquelas a base de cromo, sem o uso deste metal tóxico. Além disso, com o aumento das restrições para o descarte de dejetos industriais e para a manipulação de substâncias prejudiciais à saúde, não restam muitas alternativas a não ser a de substituir estas camadas por outras inofensivas no mais curto prazo.

Este trabalho teve como objetivo investigar a formação de pontos de ancoragem sobre as superfícies de ligas de alumínio com a aplicação de diferentes recobrimentos à base de óxidos de cério usando métodos químicos e eletroquímicos, a fim de melhorar a fixação de uma posterior camada de polímero condutor e estudar os efeitos protetores contra a corrosão dessas camadas sobre estes materiais.

Para tanto, os aspectos desenvolvidos foram: (i) síntese e caracterização de PANi; (ii) a formação de recobrimentos à base de óxidos de cério; (iii) processo de deposição e análise de superfície; (iv) avaliação da proteção contra a corrosão; (v) ensaios em câmara de névoa salina; (vi) determinação da aderência dos métodos de recobrimentos com PANi; (vii) modelação do processo de formação dos recobrimentos duplex.

A presente Tese apresenta-se subdivida em capítulos, a saber:

Capítulo 1 – Introdução, onde é apresentada a revisão bibliográfica sobre o tema;

Capítulo 2 – Estado da Arte, que se mostram os desafios e o desenvolvimento atual do tema;

Capítulo 3 – Experimental, onde estão descritos os procedimentos realizados;

Capítulo 4 – Resultados e Discussão, onde são apresentadas a caracterização da PANi e os principais resultados e discussões sobre as características dos diferentes recobrimentos estudados e influências destes recobrimentos na proteção contra a corrosão das ligas de alumínio;

Capítulo 5 – Conclusões;

Referências.

Esta investigação científica foi realizada em regime de doutoramento em cotutela entre a Universidade de São Paulo (Brasil) e a Universidade de Coimbra (Portugal). Os ensaios de corrosão e os estudos relativos à formação dos pontos de ancoragem usando métodos químicos de deposição de óxidos de cério e os recobrimentos duplex subsequentes foram realizados principalmente no Brasil. A investigação dos métodos eletroquímicos de deposição de óxidos de cério e os recobrimentos duplex associados aos recobrimentos eletroquímicos foram realizados principalmente em Portugal.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Alumínio

O alumínio é o segundo metal mais importante com relação a usos práticos e sua abundância e propriedades fazem dele um substituto natural do aço. O alumínio é um metal leve, macio e resistente. Possui um aspecto cinza prateado e fosco, devido à fina camada de óxidos que se forma rapidamente quando exposto ao ar. É maleável, dúctil, facilmente trabalhado e devido ao seu baixo ponto de fusão é muito usado na fundição, além de ter uma boa resistência à corrosão e durabilidade devido à camada protetora de óxido. Sua leveza, condutividade elétrica e térmica e resistência à corrosão lhe conferem uma multiplicidade de aplicações.

O alumínio é corroído tanto em meio ácido quanto em meio alcalino em um intervalo de potencial considerável, mas para o intervalo $4 < \text{pH} < 9$, que corresponde ao intervalo comum de atividade, ocorre a formação de uma camada passiva superficial altamente protetora [1]. Apesar de sua aparente estabilidade, a camada de óxido fina se forma naturalmente sobre a sua superfície pela ação do oxigênio do ar, com uma espessura variando de $0,002 \mu\text{m}$ a $0,05 \mu\text{m}$. Essa barreira estabiliza a superfície impedindo que a oxidação continue, mas não proporciona a devida proteção contra os agentes atmosféricos e aos ciclos normais de limpeza e de operação, ocasionando com o passar do tempo o enegrecimento da superfície. Em situações de uso externo, devido à ação do tempo e às condições de conservação, pode ser observada a ocorrência de corrosão por pites. Em contato permanente com a água, este tipo de corrosão é bem mais drástico, sendo que as quantidades de oxigênio dissolvido e de íons cloreto presentes no meio determinam o grau de ataque ao metal.

1.2 Ligas de alumínio

As ligas de alumínio têm desempenho excelente e propriedades físicas e químicas superiores ao alumínio puro na maioria das aplicações. A Tabela 1 apresenta a classificação e usos de ligas de alumínio. A composição química das ligas são expressas em porcentagem, obedecendo a Norma NBR 6834 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Esta norma define a classificação das várias composições químicas das ligas, designando em

Tabela 1 – Classificação e usos de ligas de alumínio

Série	Composição química	Aplicações principais
AA1xxx	Al comercialmente puro	Contatos elétricos
AA2xxx	Al–Cu e Al–Cu–Mg	Indústria aeronáutica
AA3xxx	Al–Mn e Al–Mn–Mg	Latas de bebidas e trocadores de calor
AA4xxx	Al–Si	Metal de adição para soldas
AA5xxx	Al–Mg	Indústria náutica
AA6xxx	Al–Mg–Si	Perfis arquitetônicos e automóveis
AA7xxx	Al–Zn e Al–Zn–Mg	Indústria aeronáutica
AA8xxx	Outras ligas (Al–Li, Al–Fe etc.)	Variadas

função do seu processo e da sua aplicação. Para fins de classificação, elemento de liga é qualquer elemento químico intencionalmente adicionado para este propósito, menos os que são adicionados como refinadores de grão para os quais são especificados limites máximos e mínimos.

Produtos que usam o alumínio ganham também competitividade em função dos inúmeros atributos que este metal incorpora e dentre eles podemos destacar: alta maleabilidade e ductibilidade, alta resistência mecânica, alta condutividade elétrica e térmica, alta refletividade, elevada relação resistência/peso, boa soldabilidade, boa fusibilidade, impermeabilidade e opacidade, leveza, beleza, durabilidade e possibilidade de muitos acabamentos.

1.3 Corrosão

A corrosão consiste na deterioração dos materiais, especialmente os metais, pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos. Através do processo corrosivo, o material metálico passa da forma metálica, energeticamente menos estável à forma combinada, energeticamente mais estável termodinamicamente, resultando em sua deterioração, perda de propriedades, alterações estruturais etc.

As reações de corrosão são termodinamicamente espontâneas. Enquanto na obtenção dos materiais metálicos adiciona-se energia no processo, na corrosão observa-se o retorno espontâneo do metal a forma combinada com a consequente liberação de energia. Este ciclo é denominado de ciclo dos metais.

A importância do estudo da corrosão está fundamentada em viabilizar economicamente as instalações em geral construídas com materiais metálicos, manter a integridade física dos equipamentos e instalações, garantir máxima segurança operacional, evitando-se paradas não programadas e lucros interrompidos e garantir a segurança industrial, evitando-se acidentes e problemas de poluição industrial.

Em termos de quantidade de material danificado pela corrosão, estima-se que em torno de 30% do aço produzido no mundo seja usado para a reposição de peças e equipamentos danificados pela corrosão, por esse motivo, torna-se necessária a aplicação de tratamentos de superfície que proporcione, além de um acabamento uniforme e de bom aspecto visual, uma proteção contra a corrosão mais duradoura.

Para isso, podemos fazer uso de diferentes processos como a anodização, a coloração, a cromatização, polimento químico ou eletroquímico, a conversão de camadas para pintura e até a cromeação.

1.4 Camadas de conversão à base de óxidos de cério

As camadas de conversão à base de óxidos de cério são formadas devido à atividade galvânica existente entre a matriz de alumínio e as partículas intermetálicas presentes na microestrutura da liga. As primeiras investigações realizadas com camadas de conversão à base de óxidos de cério como método de proteção contra a corrosão de ligas de alumínio foram realizadas em meados de 1980 na Divisão de Materiais dos Laboratórios de Pesquisas Aeronáuticas da Austrália [2,3]. Nestes trabalhos iniciais foi verificado que a imersão de ligas de alumínio da série AA7xxx em soluções contendo pequenas quantidades de CeCl_3 provocava a formação de uma camada protetora sobre a superfície que conseguia diminuir a velocidade de corrosão da liga de alumínio em um fator de aproximadamente 10 vezes, quando submersa em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [2]. Alguns anos depois, os mesmos autores verificaram que um aumento na eficiência da formação da camada de óxido protetor poderia ser obtido pela adição de pequenas quantidades de H_2O_2 ao banho de conversão.

A partir de alguns desses trabalhos iniciais [2–4] houve crescente interesse no mundo científico com relação à melhoria das características das camadas de conversão à base de óxidos de cério, uma vez que as mesmas passaram a ser vistas como substitutas em potencial das camadas de conversão à base de cromo. Tratamentos à base de cromo são ainda usados na indústria aeroespacial, tanto civil quanto militar. Entretanto, as características carcinogênicas e poluentes do Cr^{IV} tornaram necessária a sua substituição no mais curto prazo.

Assim, nos anos que se seguiram, resultados de diversas outras pesquisas foram publicados investigando a microestrutura, a composição e o comportamento eletroquímico de ligas de alumínio com elevados teores de cobre, pertencentes às séries AA2xxx e AA7xxx, revestidas com camadas de conversão à base de óxidos de cério. As investigações envolveram o emprego de procedimentos com pré-tratamentos cada vez mais complexos, com o uso de desengraxantes, desoxidantes e selantes comerciais, bem como de soluções de conversão com diferentes composições e também sob diferentes condições de aplicação [5–9].

Desde as primeiras investigações realizadas com camadas de conversão à base de óxidos de cério sobre ligas de alumínio, Hinton *et al.* [2,3] atribuíram um papel preponderante às regiões catódicas presentes nas microestruturas das ligas como os intermetálicos e as partículas dispersoides responsáveis pelo endurecimento. Os autores verificaram que as camadas de conversão aparentavam ser mais espessas sobre os defeitos microestruturais das ligas, principalmente sobre os intermetálicos catódicos, em concordância com o fato de que a precipitação das camadas é ativada catodicamente, pelo aumento local do pH nas proximidades destas partículas [3,4]. Desta maneira, foi inicialmente sugerido que a deposição da camada de conversão de óxidos de cério ocorreria a partir dos intermetálicos catódicos, em que a precipitação da camada de conversão sobre as demais regiões da matriz aconteceria devido ao aumento residual do pH, que ocorreria nas imediações dos intermetálicos presentes nas superfícies das ligas de alumínio [10,11].

Baseado em resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), Hughes *et al.* [5] propuseram um mecanismo para a formação do recobrimento de conversão de cério, na forma de óxido/hidróxidos de cério, sobre a liga de alumínio AA2024, por imersão da amostra durante 10 min em solução de conversão de CeCl_3 , acelerada com a adição de H_2O_2 . A investigação detalhada do crescimento da camada de conversão produzida mostrou que o processo de formação do recobrimento poderia ser dividido em duas etapas: na primeira, durante os seis primeiros minutos de imersão, o depósito seria formado preferencialmente sobre as partículas intermetálicas ricas em cobre, as quais são sítios mais nobres presentes na superfície da liga de alumínio AA2024 e que exibem alta eficiência catódica para redução do H_2O_2 . Entre 6 min e 10 min do tratamento de conversão, aconteceria a segunda etapa da precipitação, a qual ocorreria homogeneamente sobre toda a superfície da liga, tendo como sítios catódicos as partículas dispersoides responsáveis pelo endurecimento por precipitação.

Dabalà *et al.* [7] também obtiveram camadas de conversão à base de óxidos de cério com fissuras mais espessa sobre os intermetálicos, quando da imersão de amostras das ligas de alumínio AA6061 e AA2618 em solução de $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ acidificada com HCl a pH 2,0. Uma possível razão para a falta de homogeneidade da camada de conversão obtida poderia ser atribuída ao acidificante usado pelos autores na solução de conversão, o qual poderia atacar a matriz de alumínio.

A partir da observação detalhada da formação da camada de conversão de óxidos de cério em amostras da liga de alumínio AA2024 submetida a quatro tipos de pré-tratamentos diferentes, Campestrini *et al.* [9] sugeriram três mecanismos diferentes para a precipitação destas camadas de conversão, os quais são extremamente dependentes do tipo de pré-tratamento usado, devido à quantidade de partículas de cobre que os mesmos deixavam sobre a superfície.

1.5 Eletrodeposição de óxido/hidróxido de cério

Da mesma maneira que para as camadas de conversão, estudos envolvendo a eletrodeposição de óxidos de cério sobre diferentes superfícies metálicas têm sido realizados por vários pesquisadores usando diferentes técnicas experimentais [12–23]. E assim, como para a formação das camadas de conversão, a eletrodeposição de óxidos de cério não apresenta um mecanismo simples. Muitos autores relatam a necessidade da redução do oxigênio para a formação de OH^- para a formação de óxido de cério, cuja conversão em solução aquosa de sais de Ce^{3+} é rápida quando H_2O_2 é adicionado. A deposição de óxido de cério ocorre rapidamente em sítios catódicos, com aumento local de pH decorrente da reação de redução de H_2O_2 :

Ferro e Battisti [12] realizaram um estudo detalhado com o par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, racionalizando a força de transferência de elétrons a potenciais positivos em meio ácido. A formação do complexo e a extensão da formação de reação de hidrólise (equilíbrio 5 e 6, em

que x e y podem assumir diferentes valores), em alto potencial redox e sob o aumento da concentração de prótons na solução:

Abaixo, ambas as equações descritas envolvem a semirreação de redução de oxigênio. A reação de redução de oxigênio pode resumir-se em uma reação direta envolvendo 4 elétrons ou envolver a formação de um intermediário com 2 elétrons [13]:

Reação direta

Reação envolvendo intermediário:

Golden e Wang [14] mencionaram em seu trabalho a deposição anódica de nanocristais de óxido de cério e estudos de voltametria cíclica de uma série de ligantes complexantes indicam que uma constante de formação abaixo de $1,0 \times 10^3$ e soluções de pH entre 7 e 10 são necessárias para a formação de óxido de cério e filmes de óxido de cério policristalino por meio da deposição anódica.

Stefanov *et al.* [15] estudaram a deposição eletroquímica do CeO_2 sobre filmes finos de ZrO_2 e Al_2O_3 depositadas sobre aço inoxidável. A eletrodeposição foi conduzida a partir de uma solução de CeCl_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ diluída com etanol absoluto pela aplicação de uma densidade de corrente de $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 40 min a uma temperatura de 25°C . Os eletrodepósitos foram analisados por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e

encontrou-se que o cério se depositava como Ce_2O_3 na presença de oxigênio da eletrólise, porém como cério metálico sem oxigênio. O cério metálico era prontamente transformado em CeO_2 por exposição ao ar. Um tratamento térmico ocasionava a mistura da camada de óxido de ZrO_2 e com o Al_2O_3 gerando um filme misto de óxidos.

Nikolova *et al.* [22] investigaram o recobrimento de aço inoxidável com filmes de Ce_2O_3 – CeO_2 depositados eletroquimicamente. Os autores propuseram que os filmes de óxidos de cério foram importantes na estabilização catódica efetiva do estado passivado do aço e sua resistência contra a corrosão foi aumentada sem mudar as regiões de potencial em que o aço se encontra em um estado passivado.

1.6 Polímeros condutores e a PANi como inibidores de corrosão

Os materiais poliméricos são usualmente conhecidos por sua elevada resistividade elétrica devido às ligações covalentes saturadas ao longo de suas cadeias. Entretanto, há algumas décadas foi observado que compostos com ligações conjugadas permitem um aumento de até 15 ordens de grandeza na condutividade elétrica quando submetidos a processos de dopagem química ou eletroquímica [24]. Ou seja, dependendo do grau de dopagem os polímeros podem apresentar valores de condutividade elétrica díspares, desde os típicos de materiais isolantes até condutores. Esta nova classe de materiais poliméricos com alta condutividade elétrica foi denominada como polímeros condutores. Alguns destes polímeros podem conduzir corrente elétrica através do fluxo de partículas carregadas em seu interior ou ao longo da cadeia, os chamados polímeros condutores iônicos. Outros materiais poliméricos, conhecidos como polímeros condutores eletrônicos, permitem a passagem de corrente elétrica através da movimentação de cargas parcialmente deslocalizadas ao longo da cadeia do polímero [25–27].

Com a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno dopado em 1977 por Chiang *et al.* [25] outros polímeros conjugados foram investigados e apresentaram comportamento semelhante.

Um dos critérios para a escolha de polímeros com propriedades condutoras é a facilidade com que estes podem ser oxidados ou reduzidos, ou seja, polímeros com insaturações conjugadas que apresentem valores baixos de potencial de oxidação. Contudo, esta característica por si só não é suficiente para determinar as propriedades de um bom polímero condutor, devendo ser considerada juntamente com outras, tais como estabilidade térmica e ambiental e processabilidade. Essas propriedades dependem de vários fatores,

dentre os quais podem ser destacados o método de preparação (químico ou eletroquímico) e as condições de preparação (temperatura, concentração, agente oxidante, entre outros).

Dentre dos polímeros condutores mais estudados, a polianilina (PAni) e seus derivados [26,27] se destacam por apresentarem grandes possibilidades de aplicações. Esta versatilidade se deve à grande estabilidade química no estado dopado, solubilidade, processabilidade, facilidade de dopagem e de polimerização. Outro fator extremamente atraente é que a PAni e seus derivados podem ser misturados com outros polímeros [28–32] resultando em misturas com interessantes propriedades elétricas, mecânicas e químicas. A composição química básica da PAni pode ser observada na Figura 1.

As pesquisas com anilina tiveram seu início em 1862 [33] e durante os anos que se sucederam vários artigos sobre oligômeros e produtos da oxidação química e eletroquímica da anilina foram publicados. O estudo mecanístico da síntese da PAni teve seu ponto máximo na década de 1960, quando Mohilner *et al.* [34] propuseram um mecanismo aceitável para o processo usando técnicas eletroquímicas. A partir da década de 1980, os estudos sobre a PAni como polímero condutor apresentaram avanços significativos devido a enormes possibilidades de aplicações práticas advindas de sua estabilidade e processabilidade. Inúmeras aplicações tecnológicas para a PAni e seus derivados têm sido descobertas, dentre as quais se menciona o seu uso como agente protetor contra a corrosão em aços [35–37] e em ligas de alumínio [38–40].

As PAni podem ser sintetizadas por via química ou eletroquímica. Em ambos os casos, a condição mais importante é que o monômero seja convertido de sua forma molecular para a forma de radical, cátion ou ânion e que haja estabilidade da espécie formada [41]. Em meio ácido a formação dos radicais é favorecida e assim se conclui que a constante de dissociação do ácido usado é um fator importante. A síntese química é usualmente realizada na presença de ácido clorídrico ou sulfúrico e um agente oxidante, sendo o mais usual o persulfato de amônio. A razão molar entre o oxidante e o monômero e a velocidade de adição do oxidante à solução contendo o monômero devem ser controladas para evitar a formação de oligômeros solúveis provenientes da degradação oxidativa ou mesmo da superoxidação do polímero [41].

Em 1985, David DeBerry [42] observou mudanças no comportamento relacionado à corrosão de aço inoxidável quando este estava coberto com uma camada de PAni. O autor depositou o polímero eletroquimicamente, a partir de solução de ácido perclórico com pH igual a 1 sobre o aço inoxidável e concluiu que a camada depositava sobre o filme de óxido metálico passivo presente na superfície do metal em um ambiente ácido. Isto resultou em uma

Figura 1 – Estrutura química da PANi em seus diferentes estados de oxidação.

forma de proteção anódica devido a PANi apresentar estados de oxidação capazes de manter o filme passivo original na superfície metálica. Desde então, vários grupos de pesquisa repetiram esses experimentos, tendo confirmado qualitativamente que em meio ácido os processos de corrosão por pites são suprimidos em amostras com este tipo de proteção anódica [35–37].

Os resultados apresentados na literatura permitem, de uma forma geral, apontar as seguintes conclusões: (i) a cobertura apropriada de metais com PANi pura a partir de dispersões e subsequente interação da PANi com a superfície metálica leva a um deslocamento significativo do potencial de corrosão para valores mais nobres; (ii) O processo total, o qual pode ser descrito como passivação de metais por PANi, somente acarreta em melhorias práticas significativas se ocorrer o deslocamento do potencial de corrosão; (iii) a formação de uma camada de óxido passiva que previne o metal de ser corroído pode ser feita sem uma etapa eletroquímica, caso a PANi seja depositada nas superfícies metálicas usando dispersões;

(iv) o processo químico que leva à passivação da superfície metálica ainda não é totalmente compreendido, entretanto é razoável supor que o metal é oxidado estequiometricamente com a camada de PANi agindo como catalisador. Depois da formação da camada de óxido metálico a amostra do metal está passivada, mas somente enquanto a camada de óxido estiver presente. Todavia, a cobertura de PANi deve permanecer na superfície do metal, a qual permitirá uma reparação contínua de uma eventual degradação química da interface de óxido metálico pelo uso de camada de PANi regenerada.

No caso das ligas de alumínio, os estudos sobre o uso de filmes de polímeros condutores para a proteção contra a corrosão são bem mais recentes de que os para o ferro e aços. A PANi como revestimento protetor contra a corrosão de alumínio e suas ligas, vem sendo mais estudada nos últimos anos.

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE

As ligas de alumínio são os materiais mais usados para a construção de aeronaves desde a década de 1930 [43]. As indústrias aeronáutica e aeroespacial dependem amplamente das ligas de alumínio das séries AA2xxx (Al–Cu–Mg) e AA7xxx (Al–Zn–Mg). Entretanto, as ligas de alumínio das séries AA6xxx (Al–Mg–Si) têm atraído especial interesse de aplicação nestes setores industriais nos dias de hoje.

Para as ligas de alumínio da série AA6xxx, tanto magnésio e silício são adicionados em proporções apropriadas para formar preferencialmente o intermetálico Mg_2Si . Este é o principal intermetálico constituinte destas ligas e também responsável pelo endurecimento, conferindo a estas ligas de alumínio numerosos benefícios, incluindo força, formabilidade e soldabilidade.

As ligas de alumínio da série AA6xxx podem ser usadas em diversas aplicações depois de tratamentos térmicos apropriados, incluindo os recobrimentos e painéis da fuselagem de aeronaves, do corpo de automóveis e paraquedas, em substituição das ligas de alumínio mais caras, como são as ligas de alumínio das séries AA2xxx e AA7xxx [44]. No entanto, uma vez que as propriedades de corrosão destas ligas de alumínio variam, há uma necessidade de estudos de diferentes métodos de proteção contra a corrosão.

O uso de recobrimentos de proteção reduz a taxa de corrosão e prolonga a vida útil destes materiais. A proteção contra a corrosão normalmente envolve tratamentos químicos ou eletroquímicos que podem incorporar um revestimento de conversão de anodização ou mesmo antes da aplicação de outros recobrimentos [45]. A resistência contra a corrosão de ligas de alumínio tem sido melhorada pelo uso de camadas de conversão à base de cromo hexavalente (Cr^{VI}), o qual ainda é o pré-tratamento de superfície mais conhecido, difundido e usado comercialmente.

As principais razões para o uso generalizado de recobrimentos à base de Cr^{VI} são a sua capacidade de autorregeneração e semisselagem, excelente resistência contra a corrosão e facilidade de aplicação. Contudo, as legislações ambientais em vigor tendem à exclusão total de Cr^{VI} em um futuro próximo, devido a sua natureza tóxica, de maneira que se promova maior necessidade em desenvolver métodos alternativos de proteção contra a corrosão [46]. A investigação acerca de inibidores de corrosão alternativos tem levado ao desenvolvimento de

novos processos de revestimento de conversão [47–56] e patentes demonstram uma variedade de novas formulações de revestimento desenvolvidas [57–60].

Os desenvolvimentos recentes nas estratégias de proteção contra a corrosão se concentraram em recobrimentos de conversão química [61–65], pois são métodos simples para a deposição de camadas resistentes contra a corrosão em superfícies metálicas.

Atualmente, os componentes de liga de alumínio de aeronaves, tanto civil quando militar, ainda hoje são protegidos contra a corrosão por um sistema de revestimento de três camadas constituídas por uma recobrimento de conversão à base de cromo, um *primer* e um recobrimento na parte superior que pode ou não possuir coloração [66–72]. Este sistema oferece uma proteção tanto eletroquímica quanto de barreira (física) para as ligas de alumínio.

Nos últimos anos, tem havido um desenvolvimento considerável no tratamento de superfícies usando sais de elementos terras raras. Elementos de terras raras possuem três vantagens principais para este tipo de aplicação tecnológica: (i) baixa toxicidade, a ingestão ou inalação não são consideradas prejudiciais à saúde, (ii) a abundância relativamente elevada de alguns destes elementos na natureza e (iii) aplicação com sucesso na modificação de superfície de metais e ligas por causa à sua tendência para formar óxidos/hidróxidos sobre as regiões catódicas e que conduzem a um efeito de barreira, bloqueando a superfície contra ao ataque de agentes corrosivos.

Apesar do fato de que certo número de estudos terem sido realizados em ligas de alumínio usando tratamentos à base de elementos terras raras, no sentido de encontrar as condições ótimas para os tratamentos de conversão sobre as ligas de alumínio [10–18,73–81], várias questões ainda permanecem em aberto. É sabido que a deposição destes recobrimentos requer o controle de uma série de parâmetros experimentais, incluindo o pré-tratamento da superfície, a temperatura de deposição, o tempo de imersão e concentração sal precursor, o que influencia não só a cinética de deposição, mas também as características de proteção contra a corrosão da camada depositada.

Sistemas mistos também podem ser usados com a vantagem de produzir um revestimento que combina as características de cada sistema individual. Banczek *et al.* [76] mostraram os efeitos de um revestimento de conversão de óxidos de cério, com monocamadas automontadas (SAM) e de uma combinação destes dois tratamentos sobre a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio AA3003. Os resultados foram comparados aos obtidos por recobrimentos de conversão de cromo. Foi demonstrado que o tratamento SAM oferece melhor proteção contra a corrosão do que a fornecida por um revestimento de conversão de óxidos de cério isoladamente. A combinação de recobrimentos com óxidos de cério e de

tratamentos de conversão com SAM melhorou a proteção contra a corrosão devido a SAM aderir sobre os defeitos existentes sobre o revestimento de conversão de óxidos de cério da liga metálica tratada.

Apesar dos progressos em tratamentos químicos de conversão, pesquisas futuras devem também se concentrar em métodos de recobrimentos usando deposições eletroquímicas.

Os métodos eletroquímicos de deposição oferecem como vantagens definir os parâmetros de maneira direta, bem como podem reduzir o tempo de deposição significativamente [19–22]. Estudos envolvendo eletrodeposição de óxido de cério em diferentes superfícies foram realizados usando diferentes técnicas experimentais [82,83].

A questão central é desenvolver procedimentos para minimizar o uso de materiais, com a diminuição da espessura da camada protetora, sem prejuízo da proteção contra a corrosão das mesmas.

Da mesma maneira que tratamentos por métodos químicos, os recobrimentos de óxido de cério pelo método eletroquímico não segue um mecanismo simples. Zhao *et al.* [83] estudaram o uso de inibidores de corrosão, como CeCl_3 sobre a liga de alumínio LY12 (equivalente chinês da liga AA2024), por um método de passivação catódica eletrolítica. As imagens dos recobrimentos obtidos pelos pesquisadores mostram uma estrutura esférica associada pelos autores à composição, o qual foi relatado ser composta essencialmente por hidróxidos de cério e óxidos de cério hidratados, e que apresentaram boa resistência contra a corrosão pela formação de uma camada passiva sobre a superfície.

Sabe-se que a composição das ligas de alumínio é o fator principal que determina o seu desempenho frente à corrosão. Muitos artigos usam a liga de alumínio AA2024 (uma liga composta por Al–Cu) [82,83]. Por outro lado, os comportamentos eletroquímicos são diferentes do que para outras famílias de ligas de alumínio. Como resultado, os desempenhos dos recobrimentos de proteção eletrodepositados contra a corrosão tendem também a ser diferentes [84].

Dentre os elementos terras raras, o cério apresenta melhor eficiência na proteção contra a corrosão. Uma razão importante para a eficiência superior do cério deve-se à formação dos óxidos de Ce^{IV} , que pode ser formado em ambientes de pH elevados [74].

Aldykewicz *et al.* [85] relataram que a inibição da corrosão por CeCl_3 , adicionada a uma solução de NaCl, está relacionada com o desenvolvimento de uma camada rica em óxido de cério em sítios de cobre do cátodo na superfície da liga de alumínio AA2024.

Mishra *et al.* [86] investigaram o efeito inibidor de LaCl_3 e CeCl_3 adicionado à solução de NaCl contra a corrosão de ligas de alumínio AA2014, concluindo que, para todas as concentrações estudadas, CeCl_3 foi o melhor inibidor da corrosão.

Decroly e Petitjean [87] estudaram o efeito do pré-tratamento dos recobrimentos de conversão de cério aplicados sobre liga de alumínio AA6082 e observaram que a adição de uma pequena quantidade de CuCl_2 como catalisador melhorava a adesão dos recobrimentos de conversão de cério sobre a superfície.

Salazar-Banda *et al.* [75] investigaram a eficiência anticorrosiva de recobrimentos à base de óxidos de cério preparados pelo método de sol-gel e demonstraram que a aplicação direta de recobrimentos cerâmicos à base de óxidos de cério sol-gel em substratos de liga de alumínio AA7075 produz camadas protetoras de alto desempenho contra a corrosão. Os experimentos eletroquímicos e análises da microestrutura demonstraram que as camadas protetoras à base de óxidos de cério são muito eficientes para a passivação da superfície da liga de alumínio, funcionando tanto como barreiras passivas e ativas para proteção contra corrosão.

A outra estratégia bastante comum para a proteção contra a corrosão é a aplicação de recobrimentos com polímeros, os quais cobrem a superfície protegida mecanicamente como uma densa barreira contra agentes corrosivos. Dentre dos diversos filmes poliméricos existentes, os recobrimentos à base de polímeros condutores apresentam vantagens sobre os demais polímeros que apresentam somente uma barreira puramente física, uma vez que os polímeros condutores podem conferir como bônus tanto proteção anódica ou catódica, embora dependa do tipo de polímero, grau de dopagem e das condições do meio.

Desde o trabalho pioneiro DeBerry na proteção contra a corrosão do aço de filmes PANi [42], o desempenho de tais tipos de recobrimentos foi testado em diferentes materiais.

Como mostrado previamente na Figura 1, a PANi é constituída por segmentos oxidados e reduzidos, com diferentes proporções [88–92]. Assim, a PANi pode estar nas formas reduzida e oxidada, leucoesmeraldina e pernigranilina, respectivamente, ou, no caso de um teor igual de ambos os segmentos, obtém-se a forma esmeraldina. Base de esmeraldina é uma forma não condutora e tem que ser dopada para se tornar condutora, a qual pode ser realizada usando 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 [89] além do aumento da resistência de polarização [90]. Além disso, a PANi aumenta a proteção contra a corrosão através de sua

propriedade como efeito barreira, ou seja, apresenta uma resistência à difusão de espécies iônicas corrosivas, principalmente quando em seu estado desdopado.

Atualmente, os principais desafios científicos estão compreendidos em avaliar os sistemas polímeros em situações semelhantes às encontradas na prática. Exemplos recentes usando aços inoxidáveis incluem passivação por recobrimentos PANi em solução ácida e com diferentes contraíons incorporados [91,92]. Inibidores orgânicos à base de PANi e sistemas derivados também têm sido amplamente usados para a proteção de ligas de alumínio [38–40]. Huerta–Vilca *et al.* [38] investigaram a eletrodeposição PANi sobre a liga AA1050 (99,50% Al) e estudou a ativação anódica da superfície da liga em solução de ácido nítrico contendo anilina para obter uma superfície porosa contendo pontos preenchidos com PANi [39].

O aspecto mais interessante no mecanismo de proteção contra a corrosão com PANi é a sua capacidade para reparar defeitos de camadas de óxidos que naturalmente recobrem o material, mantendo a sua integridade e caráter de proteção natural contra a corrosão. A camada de polímero atua também como uma barreira entre as espécies corrosivas e na superfície do metal.

Silva *et al.* [92] relataram o comportamento eletroquímico da liga AA2024 modificado com monocamada automontadas (SAM) e filmes duplos de SAM/PAni. Os autores concluíram que a melhor proteção contra a corrosão é devida à proteção anódica associado ao efeito de barreira. Por outro lado, se a barreira não é aderente ou é parcialmente aderente sobre a superfície, o revestimento não pode suprimir eficientemente a corrosão. Sendo assim, o desenvolvimento de sistemas de proteção que visam melhorar a aderência destes polímeros condutores e ampliar o efeito de inibição de corrosão destes sistemas são importantes.

Filmes duplex usando PANi e cério em ligas de alumínio foram relatados por Kamaraj *et al.* [93], depositando-se o polímero condutor sobre a superfície da liga, seguido por um pós-tratamento em uma solução em sal de cério. Os autores verificaram que a proteção contra a corrosão é melhorada pela presença de óxidos de Ce^{III} e Ce^{IV} sobre a superfície do polímero.

Kartsonakis *et al.* [77] desenvolveram recobrimentos híbridos orgânico–inorgânicos usando multicamadas para a proteção contra a corrosão da liga AA2024. A liga de alumínio foi coberta com duas camadas, sendo a primeira constituída por uma camada de copolímero de polianilina–polipirrol (PANi–Ppy) contendo nanorecipientes de CeO_2 preenchidos com 2–mercaptobenzotiazol. A segunda camada, superior, era constituída de um revestimento sol–gel contendo oxisilanos. Os recobrimentos multicamadas foram testados para sua proteção contra a corrosão através de técnicas eletroquímicas, no entanto nada foi relatado sobre a adesão deste novo sistema.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos usados nesta investigação e as condições experimentais das principais técnicas e procedimentos usados neste estudo.

3.1 Síntese química de polímero condutor

A PAni foi obtida por síntese química usando procedimento semelhante ao descrito por Manohar *et al.* [94], com algumas modificações. Foram realizadas duas sínteses, uma em microescala e outra em reator com 5 L de capacidade, a fim de se verificar as dificuldades de um aumento de escala para a síntese química deste polímero condutor. As concentrações usadas para ambas as sínteses foram de: (i) anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (Mallinckrodt, 99,5%), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (ii) persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth, 98%), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (iii) ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Mallinckrodt, 98%), $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As sínteses foram termostatizadas em $0 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de polimerização e o potencial em circuito aberto (OCP, *open circuit potential*) foram monitorados durante as 2 h de reação. Para o monitoramento da temperatura foi usado um termopar e para o monitoramento do OCP foi usado um eletrodo de platina e um eletrodo de calomelanos saturado (SCE, *saturated calomel electrode*) ligado a um multímetro. O polímero precipitado foi coletado com um sistema de filtração a vácuo, lavado com água e seco em estufa à vácuo a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h. Parte do polímero após a secagem foi mantida em solução de hidróxido de amônio, NH_4OH (Synth, PA), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para desdopagem durante 24 h sob constante agitação, lavado com água e seco em estufa à vácuo a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h.

3.2 Caracterização do polímero

3.2.1 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

As caracterizações foram realizadas por espectroscopias na região do UV–Vis com os polímeros quimicamente sintetizados nos estados desdopado e dopado, usando um espectrofotômetro de UV–Vis (Varian, modelo Cary 5G). As amostras no estado desdopado foram obtidas pela dissolução dos polímeros em N–metil–pirrolidona (NMP), e a amostra no

estado dopado foi obtida adicionando-se à solução de PANi desdopada em NMP uma gota de solução de ácido clorídrico, $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com o uso de um espectrômetro de infravermelho (Bomem, modelo MB-102, com transformada de Fourier) e os dados tratados com o auxílio do programa Spectra Calc. Para tanto, pastilhas de brometo de potássio, KBr (Mallinckrodt, grau espectroscópico), com os polímeros sintetizados nos estados desdopado e dopado foram preparadas e os espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos polímeros foi investigada pela análise de SEM com um microscópio eletrônico de varredura ZEISS-LEICA modelo 440, operado com feixes de elétrons de 20 kV. Para tal procedimento foi necessário realizar previamente o depósito de uma fina camada de ouro por *sputtering* sobre as amostras, de maneira a torná-las mais condutoras e assim melhorar para a análise pela técnica de SEM.

3.3 Preparação das superfícies das ligas de alumínio

As ligas de alumínio AA1050 (0,25% Si, 0,40% Fe, 0,05% Cu, 0,05 Mn, 0,5% Mg, 0,05% Zn, 0,03% Ti e 99,50% Al), AA6061 (0,40–0,8% Si, 0,70% Fe, 0,15–0,40% Cu, 0,15% Mn, 0,8–1,2% Mg, 0,04–0,35% Cr, 0,25% Zn, 0,15% Ti e Al diferença) e AA6063 (0,20–0,6% Si, 0,35% Fe, 0,10% Cu, 0,10% Mn, 0,45–0,9% Mg, 0,10% Cr, 0,10% Zn, 0,10% Ti e Al diferença) foram cortadas em chapas retangulares (2,0 x 2,5 x 0,5 cm) e em discos ($\varnothing = 2,0 \text{ cm}$). Após usinagem, as amostras foram desengraxadas com acetona usando ultrassom. Em seguida, as diferentes ligas, após polimento mecânico com lixas de granulometria de 100 a 1200 mesh, foram imersas em etanol, lavadas com água e secas com ar quente. O aspecto final das superfícies das ligas de alumínio foi o mesmo adotado para aplicações industriais. A intenção de se usar este procedimento foi a de estudar as características dos recobrimentos aplicados comparando-se com as ligas sem recobrimentos.

3.4 Recobrimentos à base de óxidos de cério

3.4.1 Método eletroquímico

Eletrodeposições de óxidos de cério foram realizadas em uma célula eletroquímica de compartimento único, contendo de 1 mmol L⁻¹ a 25 mmol L⁻¹ de nitrato de cério(III), Ce(NO₃)₃·6H₂O (Fluka, 99,99%), com força iônica constante de 150 mmol L⁻¹, adicionando-se KNO₃ (Riedel-de Haën, 99%) como eletrólito de suporte, conforme necessário. Volumes de 10 mL L⁻¹ a 100 mL de L⁻¹ de H₂O₂ 30% (Panreac, 29,0–31,0%) foram adicionados, como acelerador da reação. Os eletrodos de trabalho (ligas de Al) foram colocados em contato elétrico com uma chapa de cobre. A área exposta foi definida na célula eletroquímica por um anel de vedação (*O-ring*) para ser de 1,13 cm² para cada eletrodeposição. O contra eletrodo era uma chapa de Pt e o SCE foi usado como eletrodo de referência. Todos os recobrimentos foram obtidos à temperatura ambiente usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 (Metrohm–Autolab, Holanda). Densidades de corrente catódicas de -5 mA cm⁻² a -10 mA cm⁻² foram aplicadas durante 30 s a 120 s. Em seguida, as amostras foram lavadas com água e secas.

3.4.2 Método químico

Camadas de conversão à base de óxidos de cério foram obtidas pelo método *electroless*, o qual consistiu na deposição espontânea da camada de conversão à base de óxidos de cério sem aplicação de corrente ou potencial externo. Para tal procedimento foi realizado um pré-tratamento alcalino em NaOH 1,25 mol L⁻¹ durante 5 min e lavagem com água antes da deposição. As camadas de conversão à base de óxidos de cério foram obtidas pela imersão das amostras pré-tratadas em um banho de conversão cuja composição foi otimizada para 5 mmol L⁻¹ Ce(NO₃)₃·6H₂O; pH 4,0 (ajustado com HNO₃) e 10 mL L⁻¹ H₂O₂ (30%). A temperatura foi mantida em 25 ± 2 °C e após a deposição espontânea durante 10 min, as amostras foram enxaguadas com água e secas.

3.5 Recobrimento com polímero condutor

Para o revestimento de polímero condutor, uma solução saturada foi obtida com a adição de 7,0 g de PAni desdopada em 100 mL de N-metil-pirrolidona, seguida da irradiação

com ultrassom durante 10 min para completa dissolução do polímero no solvente. As amostras foram pintadas usando um pincel com a solução de PANi e secas a 50 °C por 48 h obtendo-se recobrimentos com menos de 40 µm de espessura. As amostras submetidas a este processo foram chamadas de amostras revestidas com PANi.

3.6 Recobrimentos duplex

Os recobrimentos duplex foram obtidos pela combinação dos dois processos de recobrimentos, isto é, após a preparação dos recobrimentos com óxidos de cério pelo método químico ou método eletroquímico foi aplicada, posteriormente, sobre as camadas de óxidos de cério, uma camada adicional de polímero condutor sobre estes substratos, obtendo-se as camadas duplex.

3.7 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos das amostras das ligas de alumínio foram realizados em uma célula eletroquímica de compartimento único (de configuração idêntica à usada para as deposições via método eletroquímico). Esta célula eletroquímica possui uma entrada superior para a inserção do eletrodo de referência, do contra eletrodo e de eletrólito. A abertura lateral é destinada para o eletrodo de trabalho, sendo que a área exposta pode ser contralada com o uso de uma placa e de anéis de vedação com o diâmetro variável. Nestes estudos eletroquímicos as áreas exposta foram de 1,13 cm² ou 0,785 cm². Em todas as medidas eletroquímicas, para o estudo da corrosão, foi usada solução de NaCl 3,5% naturalmente aerada a 25 ± 2 °C, o SCE como eletrodo de referência e uma chapa de Pt de como contra eletrodo. O potenciostato/galvanostato (EG&G/PAR, 273-A) acoplado ao programa M352 e o potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT30) equipado com módulo de análise de resposta de frequência foram usados nos ensaios eletroquímicos.

3.7.1 Potencial em circuito aberto

As medidas de potencial em circuito aberto em função do tempo foram realizadas para os diferentes recobrimentos obtidos sobre as ligas de alumínio. As medidas de OCP foram realizadas durante 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%.

3.7.2 Curvas de polarização

Todas as amostras deste estudo foram caracterizadas pela técnica de polarização potenciodinâmica. Para tanto, estes ensaios de corrosão foram realizados em meio aquoso de NaCl 3,5% e velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Nestes ensaios foram obtidos os dados de potencial de corrosão (E_{cor}), potencial de pite (E_{pit}) e densidade de corrente de corrosão (j_{cor}) e taxa de corrosão.

3.7.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os experimentos de EIS foram realizados no OCP do sistema após 1 h de imersão no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos por década, sendo que a amplitude de sinal de perturbação igual a 10 mV RMS. Os espectros de EIS foram ajustados e analisados usando a modelagem e circuitos equivalentes com uso do software Zview.

3.8 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 após a realização dos ensaios de corrosão. As imagens foram obtidas com o uso de um microscópio óptico invertido (LEICA, modelo DFC-208) acoplado a um sistema de aquisição e de tratamento de imagem QWinV3.

3.9 Microscopia eletrônica de varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura (ZEISS-LEICA, modelo 440), operado com feixes de elétrons de 20 kV.

3.10 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

As análises das composições superficiais dos recobrimentos obtidos foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), com um espectrômetro de dispersão de raios-X, (OXFORD, modelo 7060) com resolução de 112 eV.

3.11 Câmara de névoa salina

Testes de corrosão acelerada foram realizados com as amostras das liga de alumínio em câmaras de névoa salina (BASS, modelo CTT-LQ) e (Ascott Cyclic Corrosion Test Chamber, modelo CC450/1000/2000xp). As bordas e as laterais dos substratos não expostas foram recobertas (para isolamento) com resina alquídica. As amostras foram expostas durante 240 h à névoa salina obtido pela pulverização de solução de NaCl 5% ($6,5 < \text{pH} < 7,2$) de 40 mL h^{-1} , de acordo com a norma ASTM B117-07a [95]. O cloreto de sódio usado deve possuir teores de níquel e cobre individualmente inferiores a 0,001% e não conter mais do que 0,3% de impurezas totais. Durante os ensaios, a câmara foi mantida a $35 \pm 2^\circ \text{C}$. Periodicamente, as amostras foram retiradas da câmara para a inspeção e avaliação visual da extensão da corrosão, formação de bolhas (empolamento) e ao grau de corrosão atingido. A eficiência de inibição da corrosão foi avaliada visualmente por comparação do tamanho da área de corrosão antes e depois os ensaios. Para tanto, os corpos de prova devem ser limpos após o ensaio, removendo-os da câmara de ensaio cuidadosamente, lavando-os em seguida em água corrente à temperatura inferior a 40°C , a fim de eliminar os depósitos de sal da superfície. Por último, deve se secar imediatamente e avaliar quanto à extensão da corrosão e de outras falhas, conforme estabelecido pelas especificações apropriadas. A área a ser avaliada deve seguir as especificações conforme predisposto na norma técnica.

3.12 Determinação de aderência

A aderência dos recobrimentos de PANi e duplex foram avaliados pela norma técnica ABNT NBR 11003 [96], como método para a determinação da aderência de tintas e vernizes, e equivalente à norma ASTM D3359-09e2 [97]. Para a determinação da aderência, uma área plana e livre de imperfeições, limpa e seca foi cortada em ângulo reto. Com o auxílio de uma lupa foi verificado se o substrato das ligas foi alcançado. Os resíduos provenientes dos cortes foram removidos com um pincel de cerdas macias. Uma fita adesiva filamentosa (3M, Scotch 880) foi aplicada sobre uma área escolhida e removida puxando-a firmemente em um ângulo próximo de 180° . A área ensaiada quanto ao destacamento, logo após a remoção da fita, foi classificada de acordo com a seguinte escala: 0 (para nenhuma área destacada), 1 (0–5%), 2 (5–15%), 3 (15–35%) e 4 (35–65%) e 5 ($> 65\%$ para a área destacada). No caso de situações intermediárias, com não uniformidade de área destacada, a menos aderente (a de grau mais elevado), foi sempre considerada.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados das sínteses e caracterização de PANi e de medidas eletroquímicas, correlacionando-se as variáveis aos comportamentos frente à corrosão de cada sistema protetor investigado. Além disso, testes de corrosão acelerados em câmara de névoa salina e testes de aderência complementam os resultados desta investigação.

4.1 Síntese e caracterização de PANi

Dentre os polímeros condutores mais estudados, a PANi se destaca por apresentar grande possibilidade de aplicações. Esta versatilidade se deve à grande estabilidade química no estado dopado, solubilidade, facilidade de dopagem e de polimerização. Contudo, estas características não são suficientes para determinar as propriedades de um bom polímero condutor, devendo ser considerada conjuntamente sua estabilidade térmica e ambiental e processabilidade. Essas propriedades dependem de vários fatores, dentre os quais podem ser destacados o método de preparação e as condições de temperatura, concentração, agente oxidante, entre outros. Neste estudo, as PANi foram preparadas por via química conforme procedimento descrito anteriormente.

A fim de se investigar as dificuldades de processamento em um aumento de escala para a síntese deste polímero condutor, foram realizadas polimerizações em microescala e outra em reator químico de 5 L de capacidade. As sínteses químicas em microescala e em reator geraram polímeros condutores com características semelhantes, tendo como maior limitação o controle de temperatura da reação, quando da síntese em maior quantidade.

As caracterizações foram realizadas por espectroscopia na região do UV-Vis com os polímeros nos estados desdopado e dopado. A Figura 2 e a Figura 3 apresentam os espectros de UV-Vis para as PANi sintetizadas pelos diferentes métodos (microescala e reator) em seus estados desdopado e dopado.

Nos espectros de absorção das PANi desdopadas podem ser observadas duas bandas de absorção características: (i) as transições $\pi-\pi^*$ dos anéis benzênicos, representadas por uma banda em torno de 330 nm e (ii) uma banda em torno de 650 nm, atribuída a transferência de carga entre os anéis quinoides e benzenoides.

Figura 2 – Espectros de UV-Vis da PANi no estado (1) desdopado e (2) dopado. Síntese em microescala.

Figura 3 – Espectros de UV-Vis da PANi no estado (1) desdopado e (2) dopado. Síntese em reator.

As soluções de PANi desdopadas em NMP apresentam coloração azul; porém, quando a PANi está dopada uma coloração verde pode ser visualizada na solução pela formação do sal esmeraldina. Para a PANi dopada, observou-se três bandas de absorção. A primeira em torno de 340 nm é a transição $\pi-\pi^*$ correspondente aos anéis benzênicos. A segunda em torno de 425 nm e a terceira correspondente a uma larga banda por volta de 800 nm a 880 nm. Essas duas últimas bandas estão relacionadas ao aumento da condutividade devido ao processo de dopagem e estão associadas aos transportadores de cargas na cadeia polimérica, devido às transições da banda excitônica para as bandas bipolarônicas.

Os espectros na região do infravermelho também foram obtidos com os polímeros sintetizados nos estados desdopado e dopado na região de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Este tipo de espectroscopia vibracional é bastante útil por fornecer informações sobre a estrutura química do material analisado, estando baseada nas transições de níveis de energia que resultam nas vibrações das ligações químicas das moléculas. Com radiação infravermelha apropriada, de comprimento de onda e energia relativos ao estado fundamental e ao estado excitado é possível estimular transições entre os níveis de energia vibracionais. Quando ocorrem estas interações o material absorve energia das radiações eletromagnéticas e é realizada a detecção pela diferença entre a intensidade inicial e final da radiação. Desta forma, podem-se detectar os diversos tipos de ligações químicas que estão presentes nas amostras dos polímeros.

A Figura 4 e Figura 5 apresentam os espectros de FTIR das PANi desdopadas e a Figura 6 e Figura 7 apresentam os espectros de FTIR das PANi dopadas em ambas as rotas de síntese realizadas. As absorções próximas a 1470 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos estiramentos das ligações N–C aromáticas e N=C quinoidais. Já a absorção em quase 800 cm^{-1} é indicativo de substituição nas posições 1 e 4 do anel aromático.

Demais atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho são associadas as seguintes números de onda: (a) $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$: N–H associado, estiramento axial; (b) $3000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ C–H, estiramento axial; (c) $1650\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ N–H e C=N, esturamento angular; (d) $1350\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$ C–N, estiramento axial para aminas aromáticas e (e) $1210\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ C–H, estiramentos axial simétrico, assimétrico, angular no plano e fora do plano das ligações em anéis aromáticos.

Pela observação e análise dos espectros foi verificado que apesar de as sínteses de PANi terem sido realizadas por diferentes procedimentos, os espectros de infravermelho são bastante semelhantes, mostrando que a natureza química, através das bandas de absorção observadas nos espectros permanecem próximas. Deste modo, as estruturas químicas devem ser correspondentes em ambos os procedimentos de síntese realizados.

Figura 4 – Espectro de FTIR da PANi dedopada. Síntese em microescala.

Figura 5 – Espectro de FTIR da PANi dedopada. Síntese em reator.

Figura 6 – Espectro de FTIR da PANi dopada. Síntese em microescala.

Figura 7 – Espectro de FTIR da PANi dopada. Síntese em reator.

4.2 A formação de recobrimentos à base de óxidos de cério

O propósito deste estudo foi o de avaliar a deposição eletroquímica de um revestimento à base de óxidos de cério para proteção contra corrosão das ligas de alumínio AA1050 (liga de Al comercial, 99,50% Al) e AA6063 (liga de Al–Mg–Si, >97% Al). Assim, diferentes condições de eletrodeposição foram investigadas (Capítulo 3 – Experimental).

4.2.1 Processo de eletrodeposição e análise de superfície

Na Figura 8 é mostrada a variação do potencial com o tempo durante as eletrodeposições de cério realizada em -10 mA cm^{-2} , que foi a máxima densidade de corrente usada neste estudo, para os tempos de deposição entre 30 s a 120 s.

Os perfis de potencial com o tempo são similares para todas as eletrodeposições realizadas. Após a mudança inicial para valores mais positivos, a variação de potencial no sentido negativo pode ser atribuída ao esgotamento da espécie reagente perto do eletrodo, uma vez que a concentração do íon cério torna-se pequena quando a densidade de corrente de eletrodeposição é elevada (-10 mA cm^{-2}). A taxa de eletrodeposição acaba sendo controlada pela difusão dos reagentes para a superfície do eletrodo. Este perfil de polarização é típico para processos de transferência de controlada por transporte de massa.

Ao contrário dos estudos realizados por Brunelli *et al.* [82] que usaram a liga de alumínio AA2024 e por Zhao *et al.* [83] que usaram a liga de alumínio LY12 (equivalente chinês da liga de alumínio AA2024), todos os experimentos de eletrodeposição foram realizados em soluções com força iônica constante, adicionando-se KNO_3 como eletrólito de suporte, quando necessário para manter a condutividade da solução [84,98,99].

Imagens de SEM foram obtidas para examinar a morfologia de revestimento. Para tanto, as imagens de revestimento de óxidos de cério das ligas de alumínio AA1050 e AA6063 realizados a -5 mA cm^{-2} são mostrados na Figura 9.

Conforme apresentado na Figura 9, as ligas de alumínio revestidas durante 30 s de eletrodeposição apresentam uma estrutura de pequenas ilhas dispersas sobre as superfícies e com a presença de pequenas rachaduras, que podem ser atribuídas ao processo de secagem após a realização da eletrodeposição. Estas rachaduras podem ser formadas devido à tensão causada pela formação de óxidos e hidróxidos de cério sobre as superfícies das liga de alumínio devido ao estresse interno destes recobrimentos que acabam por criar estas rachaduras.

Figura 8 – Variação do potencial E vs. SCE em função do tempo durante as diferentes eletrodeposições de cério realizadas a -10 mA cm^{-2} : (a) AA1050 e (b) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%.

Figura 9 – Imagens de SEM dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas de alumínio: (a) AA1050 e (b) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 30 s.

Analisando as imagens de SEM (Figura 9) é possível verificar que os recobrimentos de óxidos de cério não cobrem as superfícies das ligas de alumínio completamente, satisfazendo-se a condição inicial esperada de se criar pontos de ancoragem.

As amostras das ligas de alumínio AA1050 e AA6063 recobertas apresentam ilhas de óxidos de cério dispersas sobre toda a superfície. Estas ilhas de óxidos de cério foram observadas em várias ligas de alumínio e descritas em estudos realizados por diferentes métodos [15,20] e caracterizam-se como os estados iniciais de formação dos revestimento à base de óxidos de cério.

Foi verificado que as composições e microestruturas das ligas de alumínio estudadas podem afetar as características e o crescimento destes recobrimentos. Após 30 s, apenas uma pequena parte da superfície está recoberta.

A composição da superfície pode alterar o crescimento e a morfologia em cada eletrodeposição. No caso da liga de alumínio AA1050, o revestimento tende a ter uma distribuição mais regular sobre toda a superfície. Por outro lado, para a liga de alumínio AA6063, a eletrodeposição tende a ocorrer preferencialmente nas regiões constituintes intermetálicas [78–81].

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi usada para determinar a composição média da superfície em uma área de $2,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. A Figura 10 apresenta os espectros de EDS dos revestimentos obtidos. Esta análise semiquantitativa mostra que o conteúdo de cério é cerca de 1% (porcentagem atômica) após 30 s de eletrodeposição, como visto na Tabela 2.

Figura 10 – Espectros de EDS dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas de alumínio: (a) AA1050 e (b) AA6063. O teor de cério é de cerca de 1% para ambas as em ligas. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 30 s. Área analisada: $2,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

Tabela 2 – Análises de EDS das ligas de alumínio revestida com óxido de cério, em porcentagem atômica. Condições: 25 mmol L⁻¹ de Ce(NO₃)₃·6H₂O, 25 mL L⁻¹ H₂O₂ 30%, -5 mA cm⁻² e 30 s (Área analisada = 2,16 x 10⁻³ cm²)

Liga de Al	O	Al	Si	Fe	Ce
AA1050	24,8	59,9	–	–	1,3
AA6063	27,8	70,4	0,7	0,2	0,9

Conforme apresentado na Figura 10, a intensidade de sinal devido ao alumínio e demais elementos presentes nas amostras da liga diminuem quando comparados aos substratos sem tratamento. Compostos de cério começam a recobrir parcialmente a superfície com o avanço da eletrodeposição diminuindo a intensidade de sinal dos elementos presentes em menor quantidade.

Os principais elementos de liga presentes nas ligas de alumínio das séries AA6xxx são magnésio e silício. O magnésio proporciona reforço, melhora as características usinagem e de endurecimento do alumínio. O silício reduz o ponto de fusão e melhora as características de fundição do alumínio além de melhorar a resistência mecânica. As ligas de alumínio da série AA6xxx possuem quantidades de Mg e Si necessárias para formar Mg₂Si, que é o intermetálico responsável pelo endurecimento. De acordo com a composição da liga, diferentes precipitados podem também ser formados, o que vai afetar as propriedades mecânicas finais e o comportamento eletroquímico.

Levando-se em consideração as observações anteriores, uma representação esquemática para a formação de óxido de cério sobre a superfície é mostrado na Figura 11. O recobrimento à base de óxidos de cério é formado rapidamente em sítios onde há aumento local do pH, resultante da reação de redução de H₂O₂ e de O₂ dissolvido. A morfologia do revestimento é influenciada pelo tempo de deposição, densidade de corrente aplicada, pela concentração de cério e de peróxido de hidrogênio presentes no banho de eletrodeposição. A composição da superfície pode modificar tanto o crescimento quando a morfologia das camadas à base de cério.

Figura 11 – Representação esquemática para a formação das camadas à base de óxidos de cério sobre a superfície de uma liga de alumínio. A deposição de óxidos de cério deve ocorrer sobre os sítios onde há aumento local do pH resultante da reação de redução de H_2O_2 . A composição da superfície pode modificar o crescimento e a morfologia das camadas. IM: intermetálicos.

4.2.2 Efeito da concentração de cério

A Figura 12 mostra imagens de microscopia óptica das deposições eletroquímicas realizado nas ligas de alumínio AA1050 e AA6063 durante 60 s com a maior quantidade de sal de cério ($25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3$) e $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30% e que levou à formação de um revestimento com a estrutura mais homogênea vista a olho nu.

Figura 12 – Imagens de microscopia óptica dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas: (1) AA1050 e (2) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 60 s.

Além disso, os aglomerados que cresceram sobre os intermetálicos são mais largos sobre a liga de alumínio AA6063 e tem cor alaranjada mais intensa do que aquelas depositadas sobre a matriz de alumínio. De acordo com os resultados, recobrimentos menos uniformes tanto em tamanho e na composição são obtidos com a diminuição da concentração de cério. O revestimento realizado em solução com menor concentração de cério mostrou uma estrutura menos homogênea e com pior aderência, o que indica que a concentração de íons de cério deve ser mantida em 25 mmol L^{-1} .

4.2.3 Efeito do peróxido de hidrogênio

Usando a solução com a maior quantidade de H_2O_2 (100 mL L^{-1}), recobrimentos com uma cor de alaranjado mais intenso são obtidos. Além disso, uma microestrutura diferente daquela observada com a maior concentração de cério é vista na Figura 13. O revestimento apresenta estrutura de ilhas com muitas rachaduras. O peróxido de hidrogênio reduz o tempo de deposição pela oxidação de íons de Ce^{III} para Ce^{IV} na solução; contudo, aumento-se a concentração de OH^- pela redução H_2O_2 , tornando a oxidação da superfície de liga de alumínio mais rápida, como se vê na representação esquemática mostrada anteriormente na Figura 11.

4.2.4 Efeito da densidade de corrente e tempo de deposição

A influência do aumento da densidade de corrente e do tempo de deposição sobre a morfologia dos recobrimentos de eletrodepósitos de óxido de cério pode ser observado nas imagens de microscopia óptica nas Figuras 14 e Figuras 15, respectivamente.

A composição do revestimento parece ser mais homogênea em altas densidades de corrente e em longos tempos de deposição. No entanto, o tamanho dos aglomerados aumenta e um grande número de rachaduras nestas estruturas é visível após a ampliação. Isto pode ser devido o estresse interno causado pela elevada taxa de deposição, que aumenta com a aplicação da corrente, e também pelo aumento de espessura de revestimento depois de um maior tempo de deposição. O estresse interno criado ocasiona fratura do revestimento durante o processo de secagem.

Aumentando-se a densidade de corrente e o tempo pode-se promover um alargamento do tamanho das ilhas de óxidos de cério e do conteúdo de cério nestes recobrimentos, conforme apresentado na Tabela 3. Contudo, haverá uma perda de aderência.

Figura 13 – Imagens de microscopia óptica dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas: (1) AA1050 e (2) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $100 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 90 s.

Figura 14 – Imagens de microscopia óptica dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas: (1) AA1050 e (2) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $100 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30 %, -10 mA cm^{-2} e 90 s.

Figura 15 – Imagens de microscopia óptica dos recobrimentos de óxidos de cério sobre as ligas: (1) AA1050 e (2) AA6063. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $100 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30%, -5 mA cm^{-2} e 120 s.

Tabela 3 – Teor de cério (at%) durante diferentes tempos de eletrodeposição e densidades de corrente catódica. Condições: 25 mmol L⁻¹ de Ce(NO₃)₃·6H₂O, 25 mL L⁻¹ H₂O₂ 30%

Liga de Al	Densidade de corrente / mA cm ⁻²	Tempo / s			
		30	60	90	120
AA1050	-5	1,3	3,9	5,4	7,9
	-10	2,3	9,7	14,6	22,2
AA6063	-5	0,9	1,9	2,7	7,0
	-10	1,8	3,2	6,3	10,5

As rachaduras aumentam tanto em número e quanto em espessura quando se aumenta o tempo de deposição e a densidade de corrente aplicada. Assim sendo, este não é o melhor procedimento para proteção contra corrosão, pois quanto mais uniforme e aderente for o revestimento de óxidos de cério, maior é sua capacidade de inibição da corrosão.

Figura 16 mostra a composição da superfície analisada por EDS dos recobrimentos de óxidos de cério das amostras das ligas AA1050 e AA6063 em função do tempo, obtidos com duas diferentes densidades de corrente: -10 mA cm⁻² e -5 mA cm⁻².

O conteúdo de oxigênio aumenta após 90 s de eletrodeposição, quando a densidade de corrente aplicada foi -5 mA cm⁻². O conteúdo de Fe e de Si são constantes ou mesmo negligenciáveis na composição da superfície, contudo a intensidade de sinal do Al diminui.

É importante observar que o conteúdo de Ce mostra um comportamento linear, quando a densidade de corrente é -10 mA cm⁻², diferente do perfil sigmoide obtido com -5 mA cm⁻².

Uma possível razão é que, em valores mais baixos de corrente ocorre um processo constituído em duas etapas: (i) inicialmente (até 60 s), ilhas de óxidos de cério são criadas sobre a superfície e (ii) depois de 60 s, as ilhas começam a se espalhar. Em altos valores de densidade de corrente (-10 mA cm⁻²), todos os íons de cério na vizinhança da superfície são imediatamente eletrodepositados, de forma que a superfície inteira da liga de alumínio é revestida instantaneamente.

4.2.5 Avaliação da proteção contra a corrosão

Foram realizados ensaios de corrosão eletroquímica com amostras revestidas pelos diferentes processos de eletrodeposição de óxidos de cério para avaliar a sua eficiência de

Figura 16 – Composição da superfície analisada por EDS das ligas de alumínio AA1050 e AA6063 após recobrimento com óxidos de cério obtidos com densidades de corrente de: (—) -10 mA cm^{-2} e (---) -5 mA cm^{-2} e diferentes tempos de deposição. Elementos: (●) Al, (○) O e (■) Ce (os teores de Si e Fe são negligenciáveis). Área analisada: $2,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

proteção contra a corrosão. Foram medidos os valores de OCP e obtidas as curvas de polarização após 1 h de imersão para ligas revestidas e sem recobrimento em solução aerada de NaCl 3,5%. A partir das curvas de polarização, são obtidos os valores de E_{cor} , j_{cor} e E_{pit} . Todos os parâmetros de corrosão são mostrados na Tabela 4 para a liga AA1050 e na Tabela 5 para a liga AA6063. Os resultados mostram melhora a proteção de corrosão devido à inibição de reações catódica e anódicas de todas as ligas com revestimento de óxidos de cério.

De acordo com os dados da Tabela 4 e Tabela 5, o OCP aumenta com o aumento da concentração de H_2O_2 . A principal razão para este aumento pode ser devido a uma maior quantidade de produtos de cério oxidado na composição do revestimento superficial. Um aumento na concentração de H_2O_2 leva a um aumento na oxidação de Ce^{III} para Ce^{IV} [105], o que faz com que o valor OCP seja mais positivo. Isto é confirmado pela cor dos recobrimentos de conversão que se tornam mais alaranjados para os recobrimentos produzidos com a maior quantidade de H_2O_2 , evidenciando uma maior quantidade de espécies oxidadas de cério. Outro fator interessante é o efeito da adição de H_2O_2 que pode, também, estar relacionado com a cinética da formação de revestimento e a composição de revestimento de conversão. Uma baixa concentração de H_2O_2 provavelmente causa uma diminuição da taxa de formação de revestimento porque H_2O_2 é importante por fornecer íons OH^- pela reação de redução [63,64], necessários para a precipitação de hidróxidos de cério na superfície. Por esta razão, as densidades de corrente de corrosão (j_{cor}) das amostras obtidas com 10 mL L^{-1} de peróxido de hidrogênio são inferiores às j_{cor} dos recobrimentos de óxidos de cério obtidas com 25 mL L^{-1} . Contudo, as amostras revestidas na solução mais concentrada (100 mL L^{-1}) apresentaram propriedades de proteção contra a corrosão mais pobres, pois a camada contém uma maior quantidade de compostos de Ce^{IV} que são menos protetoras [11,65]. Outra razão importante pode estar relacionada com o filme passivo de hidróxidos que poderá ser formado na superfície de ligas de alumínio, quando a concentração de H_2O_2 é muito elevada.

Na Figura 17 são mostradas as curvas de polarização para as diferentes concentrações de íons Ce^{3+} e na Figura 18 quando os testes foram realizados em amostras que foram tratadas em soluções com diferentes concentrações de H_2O_2 . Em ambos os casos foram mantidos todos os outros demais parâmetros sob as mesmas condições: 25 mmol L^{-1} $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, -5 mA cm^{-2} e 60 s. Na Figura 18, as curvas de polarização realizadas com os recobrimentos feitos com 10 mL L^{-1} H_2O_2 apresentam baixos valores de densidade de correntes anódicas, ao contrário das outras condições. No entanto, se o tempo de eletrodeposição for acima de 60 s, o teor de cério torna-se muito elevado e não se consegue melhorar a resistência contra a corrosão.

Tabela 4 – Parâmetros de corrosão da liga de alumínio AA1050.

AA1050		OCP / mV(SCE)	E_{cor} / mV(SCE)	j_{cor} / A cm ⁻²	E_{pit} / mV(SCE)
Sem recobrimento		-795	-952	$2,2 \times 10^{-6}$	-714
Ce(NO₃)₃ / mmol L⁻¹	1	-737	-731	$8,4 \times 10^{-8}$	-585
	5	-740	-721	$3,0 \times 10^{-7}$	-606
	25	-752	-679	$2,9 \times 10^{-7}$	-546
H₂O₂ / mL L⁻¹	10	-733	-659	$3,1 \times 10^{-7}$	-480
	25	-752	-679	$2,9 \times 10^{-7}$	-546
	100	-711	-664	$1,9 \times 10^{-7}$	-574
Densidade de corrente / mA cm⁻²	-5	-752	-679	$2,9 \times 10^{-7}$	-546
	-7,5	-742	-695	$4,8 \times 10^{-8}$	-453
	-10	-718	-706	$2,4 \times 10^{-7}$	-574
Tempo / s	60	-752	-679	$2,9 \times 10^{-7}$	-546
	90	-692	-682	$4,6 \times 10^{-7}$	-535
	120	-683	-672	$1,4 \times 10^{-7}$	-486

Tabela 5 – Parâmetros de corrosão da liga de alumínio AA6063.

AA6063		OCP / mV(SCE)	E_{cor} / mV(SCE)	j_{cor} / A cm ⁻²	E_{pit} / mV(SCE)
Sem recobrimento		-740	-725	$1,1 \times 10^{-6}$	-690
Ce(NO ₃) ₃ / mmol L ⁻¹	1	-673	-791	$5,1 \times 10^{-8}$	-699
	5	-730	-896	$1,8 \times 10^{-6}$	-655
	25	-739	-718	$6,5 \times 10^{-8}$	-628
H ₂ O ₂ / mL L ⁻¹	10	-771	-696	$1,4 \times 10^{-7}$	-266
	25	-739	-718	$6,5 \times 10^{-8}$	-628
	100	-717	-728	$8,0 \times 10^{-9}$	-594
Densidade de corrente / mA cm ⁻²	-5	-739	-718	$6,5 \times 10^{-8}$	-628
	-7,5	-776	-866	$3,1 \times 10^{-7}$	-650
	-10	-752	-733	$1,4 \times 10^{-7}$	-677
Tempo / s	60	-739	-718	$6,5 \times 10^{-8}$	-628
	90	-742	-728	$5,3 \times 10^{-8}$	-650
	120	-730	-677	$1,7 \times 10^{-8}$	-590

Figura 17 – Curvas de polarização de amostras de liga de alumínio. Influência da concentração de íons Ce^{3+} : (a) AA1050 e (b) AA6063. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} .

Figura 18 – Curvas de polarização de amostras de liga de alumínio. Influência da adição de H_2O_2 : (a) AA1050 e (b) AA6063. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} .

As curvas de polarização são deslocadas para densidades de corrente inferiores, indicando uma redução das duas taxas de processo anódica e catódica. Quando os óxidos de cério são formados sobre a superfície da liga de alumínio, é criada uma barreira à transferência de carga, tornando as reações da superfície mais lentas. A taxa de corrosão diminui, correlacionada com os menores valores de densidade de corrente. Em geral, os óxidos e hidróxidos dos elementos terras raras são caracterizados por alta resistividade elétrica [78–83] e a presença de óxidos de cério promove a diminuição na taxa de corrosão em ligas de alumínio. Aumentando a concentração de cério, diminui a densidade de corrente de corrosão das amostras tratadas com solução de 25 mmol L^{-1} de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Este comportamento é devido às características morfológicas das superfícies de liga de alumínio tratadas e pode estar relacionada com a maior homogeneidade do revestimento protetor das amostras com a maior quantidade de cério.

Como pode ser visto na Figura 19, a 120 s o revestimento exibe uma grande quantidade de fendas, e se o tempo de eletrodeposição é de 60 s, o revestimento é mais uniforme e cobre toda a superfície da liga de alumínio mostrando uma melhor adesão e resistência contra a corrosão. Além disso, os valores de E_{pit} são deslocados de forma mais positiva em 60 s, o que evidencia melhor proteção contra a corrosão localizada do que o revestido durante 120 s.

Figura 19 – Imagens de SEM antes curvas de polarização das ligas de alumínio: (a) AA1050 e (b) AA6063. Um revestimento mais uniforme é obtido durante curtos tempos de deposição. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $10 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 30% e -5 mA cm^{-2} .

A Figura 20 apresenta o efeito da densidade de corrente sobre o comportamento de corrosão das amostras tratadas. Com o aumento da densidade de corrente catódica da deposição de óxido de cério de -5 para -10 mA cm^{-2} (condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e 60 s) os valores de densidade de corrente de corrosão tornam-se mais elevados e aumentam a correntes no ramo das curvas de polarização anódica. Conforme as imagens de SEM, a deposição eletroquímica feita com correntes catódicas superiores a -5 mA cm^{-2} levam à formação de recobrimentos caracterizados pela presença de um grande número de fissuras e não uniformes e, conseqüentemente, menos eficientes na proteção contra a corrosão.

A influência do tempo de eletrodeposição sobre o comportamento de corrosão é vista na Figura 21. Aumentando o tempo de 30 s para 60 s aumenta-se a proteção contra a corrosão, ao passo que um novo aumento superior a 90 s diminui o desempenho de na proteção contra a corrosão, como pode ser visto a partir dos valores de E_{cor} e j_{cor} .

De acordo com o estudo sistemático feito neste trabalho, e conforme as imagens de SEM e espectros de EDS obtidos para as amostras revestidas com liga de alumínio, como pode ser visto na Figura 22 e Figura 23 para a AA1050 e a Figura 24 e Figura 25 para a liga de alumínio AA6063, realizados com diferentes densidades de corrente catódica e os tempos de deposição, o teor de cério é gradativamente alterado como mostrado na Tabela 3.

A partir dos estudos efetuados por análise morfológica das amostras tratadas (SEM e EDS), após 30 s apenas os intermetálicos são cobertas pelo revestimento de óxidos de cério, enquanto que na matriz de liga de alumínio a quantidade de compostos de cério é negligenciável (Figura 16). Acima de 60 s , um grande número de fendas começa a aparecer, o que faz com que ambos os revestimentos menos uniformes e menos de proteção, vistos a 120 s .

Foi comprovado que os revestimentos à base de óxidos de cério obtidos por eletrodeposição mostraram ser um método rápido para melhorar a proteção contra a corrosão de diferentes tipos de ligas de alumínio. Os valores de j_{cor} são reduzidos e os valores de E_{cor} e E_{pit} são deslocados para valores mais positivos, suportando o fato de a eletrodeposição de camadas à base de óxidos de cério ser um método de inibição da corrosão eficaz. Uma vez que a corrosão por pites é o principal mecanismo de ataque corrosivo às ligas de alumínio, o E_{pit} deve ser considerado. A melhor proteção contra a corrosão foi obtida usando uma concentração de íons cério de 25 mmol L^{-1} , mais 10 mL L^{-1} de H_2O_2 30% e com uma densidade de corrente catódica de -5 mA cm^{-2} , durante 60 s , que corresponde às medidas em que o E_{pit} foi substancialmente deslocado.

Figura 20 – Curvas de polarização de amostras de liga de alumínio. Influência da densidade da corrente: (a) AA1050 e (b) AA6063. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} .

Figura 21 – Curvas de polarização de amostras de liga de alumínio. Influência do tempo de eletrodeposição: (a) AA1050 e (b) AA6063. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} .

Figura 22 – Caracterização da superfície de liga AA1050 para cada tempo de eletrodeposição. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e -5 mA cm^{-2} .

Figura 23 – Caracterização da superfície de liga AA1050 para cada tempo de eletrodeposição. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e -10 mA cm^{-2} .

Figura 24 – Caracterização da superfície de liga AA6063 para cada tempo de eletrodeposição. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e -5 mA cm^{-2} .

Figura 25 – Caracterização da superfície de liga AA6063 para cada tempo de eletrodeposição. Condições: $25 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mL L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e -10 mA cm^{-2} .

Para avaliar a eficiência de proteção de corrosão promovida por eletrodeposição de óxidos de cério, os valores de j_{cor} , E_{cor} e E_{pit} foram comparados com aqueles obtidos nas amostras das ligas de alumínio AA1050 e AA6063 sem revestimento. Da análise das curvas de polarização apresentada na Tabela 4 e Tabela 5, os valores das densidades de corrente de corrosão nas ligas sem revestimento foram de $2,2 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ para AA1050 e $1,1 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ para AA6063. Para amostras recobertas com óxido de cério usando os melhores parâmetros de proteção contra a corrosão, as densidades de corrente de corrosão obtidas foram de $0,31 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ para a liga de alumínio AA1050 e $0,14 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ para a liga de alumínio AA6063. O grau de inibição de corrosão promovida por eletrodeposição de óxidos de cério é, portanto, de 86% para a liga AA1050 e 87% para a liga AA6063. Além disso, os valores de E_{cor} e E_{pit} são deslocados em +293 mV(SCE) e +234 mV(SCE) para a liga AA1050, respectivamente, e +29 mV(SCE) e +424 mV(SCE) para a liga AA6063.

Os resultados sugerem que a eletrodeposição de óxido de cério oferece um alto benefício para a proteção contra corrosão destas duas ligas de alumínio, diminuindo significativamente a densidade de corrente de corrosão e alterando os potenciais de corrosão e de pite na direção positiva, quando comparados aos substratos não modificados.

4.3 Recobrimentos duplex

Para a obtenção das camadas duplex foi realizada inicialmente a deposição de camadas de conversão à base de óxidos de cério usando-se o método químico, sem aplicação de corrente ou potencial externo. A justificativa para a realização dos recobrimentos duplex a partir dos recobrimentos com óxidos de cério obtidos pelo método químico deve-se aos melhores resultados de corrosão obtidos pelo método químico frente ao método eletroquímico, além disso a concentração de íons Ce^{3+} usada foi 5 vezes menor, demandando assim quantidades de reagentes menores, apesar de maiores tempos de deposição. As condições adotadas foram as condições otimizadas, obtidas a partir de diversos estudos e ensaios para obter as melhores condições no banho para a deposição de recobrimentos de conversão de cério, semelhantes ao método eletroquímico, em liga de alumínio AA6063. Estas variáveis são também objeto de diversos estudos na literatura [105–110], que confirmam a forte influência dos parâmetros de banho sobre as características dos recobrimentos de conversão de cério em ligas de alumínio e seus efeitos sobre a proteção contra a corrosão, como discutido categoricamente para o método eletroquímico.

A Figura 26 mostra um espectro de EDS de superfície de liga de alumínio recoberta com cério pelo método químico em que há um pico correspondente ao Al com intensidade próxima de 13.000. A análise indica que a composição de cério é de 7,93% (em massa) e é distribuída uniformemente sobre toda a superfície da liga de alumínio AA6063. Reduzindo-se a área de superfície em análise, ocorre apenas uma diminuição da intensidade dos picos. Especificamente, o pico correspondente ao alumínio diminui cerca de 35% de intensidade. Esta observação corresponde o último estágio do modelo proposto por Campestrini *et al.* [9] quando toda a superfície é coberta com uma camada de cério, que bloqueia o sinal das partículas intermetálicas rodeados pelo alumínio.

A deposição pode ser dividida em duas fases, conforme descrito por Hughes *et al.* [61]: (i) período de indução, que é a ativação do substrato seguido pelo crescimento de óxido de alumínio na matriz e (ii) período de deposição, que envolve essencialmente a deposição de hidróxidos de cério na matriz de alumínio e ativação continuada em torno dos locais anteriormente ativos [108–110].

Nestes experimentos, verificou-se que a formação do revestimento de conversão de cério deve ser precedida por tratamento de superfície em meio alcalino para que os componentes intermetálicos presentes nas ligas de alumínio possam ficar expostos na superfície. A importância dessas partículas intermetálicas surge devido ao fato de que o mecanismo de geração de íons OH^- depende da formação de pares galvânicos entre a matriz de Al e estes constituintes intermetálicos, fornecendo elétrons e energia capaz para decompor H_2O_2 e oxigênio dissolvido presentes no banho de conversão [89]. Se estas partículas intermetálicas estão ausentes ou em quantidade insuficiente, a formação do revestimento de óxido de cério pelo método químico não será favorecida. No entanto, recobrimentos de conversão de cério são formados sobre a liga de alumínio de AA6063 para as composições investigadas, mas não de maneira espessa sobre a superfície como observado em outros métodos [75] ou usando outros sais de cério [11,76]. Desta maneira, a quantidade do óxidos de cério, a dispersão desses óxidos sobre a superfície da liga de alumínio e a formação de pontos de ancoragem para posterior deposição de PANi (com quase 0,44 μm de espessura) são favorecidas. A estimativa da espessura do recobrimento de PANi foi realizada usando-se um paquímetro, medindo a espessura da amostra antes e após o recobrimento com PANi.

A Figura 27 apresenta as imagens de SEM das ligas de alumínio AA6063 sem recobrimento e recobertas com cério pelo método químico. Pela observação das imagens, verifica-se que as superfícies após o tratamento com cério tornam-se aparentemente mais áspera e com rugosidade aumentada.

Figura 26 – Espectro de EDS da liga de alumínio AA6063 recoberta com cério.

Figura 27 – Imagens de SEM da liga de alumínio AA6063 (a) sem recobrimentos e (b) recoberta com cério. Ampliações: (1) 500 x e (2) 5000 x.

A observação dos recobrimentos a olho nu mostrou uma coloração amarelada, em toda a superfície. Estes tratamentos superficiais conferem às amostras das ligas de alumínio as condições fundamentais para a melhoria da aderência dos filmes de polímero condutor que serão posteriormente depositados nas superfícies destes materiais.

4.3.1 Potencial em circuito aberto

A dependência do potencial com tempo das ligas de alumínio AA6063 imersas em solução aerada de NaCl 3,5% foram obtidas sempre antes dos ensaios de polarização e são mostrados a Figura 28.

Em ambiente agressivo de íons cloreto, os processos de corrosão geralmente levam à formação de uma camada de óxido protetor sobre a superfície, sendo que cada recobrimento terá comportamento eletroquímico característico. O valor de OCP das amostras recobertas são mais positivos do que para as amostras das liga de alumínio AA6063 sem recobrimentos após 1 h de imersão. Este comportamento não significa maior proteção contra a corrosão, contudo indicam que o filme de PANi sobre os depósito de cério possui aderência suficientemente boa para inibir processos corrosivos superficiais e consegue deslocar o OCP para valores mais positivos [107].

4.3.2 Curvas de polarização

Curvas de polarização das ligas de alumínio AA6063 com seus respectivos recobrimentos em solução aerada de NaCl 3,5% são mostradas na Figura 29.

Em potenciais negativos perto do potencial de corrosão, a taxa de reação catódica é reduzida quando o revestimento de conversão de cério está presente, em comparação com a liga de alumínio sem revestimento. Das curvas da Figura 29, o programa EG&G/PAR M352 ParCalc foi usado para obter os parâmetros de corrosão, conforme mostrado na Tabela 6.

De acordo com a Tabela 6, o revestimento duplex desloca os valores do potencial de corrosão (E_{cor}) e de potencial de pite (E_{pit}) em +183 mV(SCE) e +417 mV(SCE), respectivamente, em relação à liga AA6063 sem revestimento. Ambos os ramos anódicos e catódico das curvas de polarização, mostram valores mais baixos de densidade de corrente, em comparação com a liga não tratada.

Figura 28 – Potencial em circuito aberto para as ligas de alumínio AA6063 não revestidas e revestidas com os diferentes revestimentos em NaCl 3,5% aerado.

Figura 29 – Curvas de polarização para as amostras de liga de alumínio AA6063 com diferentes revestimentos em NaCl 3,5% aerado. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} .

Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização das amostras de liga de alumínio AA6063

	OCP / mV(SCE)	E_{cor} / mV(SCE)	j_{cor} / Acm ⁻²	E_{pit} / mV(SCE)
Sem recobrimento	-740	-725	$1,1 \times 10^{-6}$	-690
Recoberta com cério	-748	-918	$1,0 \times 10^{-6}$	-662
Recoberta com PAni	-738	-351	$1,5 \times 10^{-6}$	-280
Camada duplex	-718	-542	$5,9 \times 10^{-8}$	-273

Quando os óxidos hidratados de cério são formados sobre a superfície da liga de alumínio, além de óxido de alumínio uma barreira para o fluxo de elétrons pode ser criada. Isso pode reduzir a taxa de reação de redução do oxigênio e também inibir a corrosão. Além disso, no caso de amostras recobertas com camadas duplex, as densidades de correntes são ainda mais baixas. Uma das razões para as superfícies das amostras recobertas apenas com PAni apresentarem pouca eficiência na proteção contra a corrosão é devido à baixa aderência do filme de PAni sobre a superfície do metal.

A Figura 30 mostra o valor de potencial a partir de curvas de polarização onde os valores E_{pit} foram obtidos, normalizando, a este valor, a densidade de corrente para zero. Observa-se que a tendência de ocorrer corrosão localizada também é diminuída por recobrimentos duplex, visto que o valor do potencial de corrosão torna-se mais positivo. No entanto, esta observação não pode ser extrapolada para os recobrimentos realizados somente com a PAni. Além disso, embora E_{cor} seja deslocado para valores mais positivos, a diminuição da densidade de corrente de corrosão não é significativa. Possivelmente, a baixa aderência de PAni aplicada diretamente sobre o substrato da liga de alumínio permite que solução penetre através do revestimento, aumentando a taxa de corrosão sob o revestimento de PAni. O fato de que há a formação de bolhas e a deformação do revestimento de polímero condutor dão suporte a esta hipótese.

As imagens de microscopia óptica mostradas na Figura 31, Figura 32 e Figura 33 foram obtidas antes e após os testes de polarização potenciodinâmica para as ligas de alumínio AA1050, AA6061 e AA6063. Elas mostram que após os testes eletroquímicos de corrosão a superfície sem recobrimento apresenta manchas escuras distribuídas homogeneamente. Ao mesmo tempo, a superfície recoberta com óxidos de cério apresenta-se com pequenas manchas de forma irregular dispersas e distribuídas, atribuídas às imperfeições

Figura 30 – Voltametria de varredura linear para os AA6063 amostras de liga de alumínio com diferentes revestimentos em NaCl 3,5% aerado. Velocidade de varredura = 1 mV s^{-1} .

da superfície. Por outro lado, as superfícies recobertas com PANi já tinham muitos pequenos pontos escuros antes mesmo que os testes fossem feitos, que explica esse aumento de tamanho durante os experimentos eletroquímicos. Este comportamento pode estar relacionado com a baixa aderência do revestimento PANi na superfície. Finalmente, a superfície de camada duplex apresentou um aspecto liso, antes e após os testes com exceção de algumas rachaduras na camada PANi, não distribuídos sobre toda a superfície. Estas observações estão de acordo com os resultados eletroquímicos, reforçando a superioridade dos revestimentos duplex como sistemas de proteção à corrosão com uma menor tendência à degradação sob polarização.

4.4 Câmara de névoa salina

A exposição das amostras em câmara de névoa salina durante 240 h altera drasticamente a aparência dos revestimentos sobre as superfícies da liga de alumínio AA1050, AA6061 e AA6063 recobertas e não recobertas com óxidos de cério e com PANi,

Figura 31 – Imagens de microscopia óptica de amostras de liga de alumínio AA1050 (1) antes e (2) após os testes eletroquímicos: (a) sem recobrimento, (b) recobertas com óxido de cério, (c) recobertas com PANi e (d) recobrimentos duplex.

Figura 32 – Imagens de microscopia óptica de amostras de liga de alumínio AA6061 (1) antes e (2) após os testes eletroquímicos: (a) sem revestimento, (b) revestidas com óxido de cério, (c) revestidas com PANi e (d) revestimentos duplex.

Figura 33 – Imagens de microscopia óptica de amostras de liga de alumínio AA6063 (1) antes e (2) após os testes eletroquímicos: (a) sem revestimento, (b) revestidas com óxido de cério, (c) revestidas com PANi e (d) revestimentos duplex.

como visto na Figura 36, Figura 37 e Figura 38. O grau de corrosão foi avaliado com base no avanço da área corroída. Ao final do ensaio, ainda restavam revestimento sobre a superfície. Contudo, as superfícies foram significativamente alteradas com o aparecimento de trincas na camada externa dos recobrimentos duplex ou corrosão localizada sem produtos de corrosão (recobertas com cério ou PANi) e com produtos de corrosão (ligas sem recobrimento).

As rachaduras nas amostras recobertas com camadas duplex mostram que o filme PANi permanece na superfície após o ensaio de névoa salina, uma vez que o revestimento de óxidos de cério promove melhor a ancoragem do revestimento PANi.

Pelos ensaios de corrosão acelerados pode ser constatado que: (i) a formação de camadas duplex promove maior estabilidade da PANi quando exposta à névoa salina e a ancoragem é favorecida apenas nas ligas AA6061 e AA6063. No caso da liga AA1050 a camada de PANi não se aderiu convenientemente; (ii) as camadas à base de cério são resistentes à deterioração quando exposta a névoa salina; (iii) as ligas recobertas com camadas duplex atingem graus de corrosão mais lentamente, quando comparadas às ligas recobertas apenas com as camadas de óxidos de cério. A exposição à névoa salina altera drasticamente o aspecto das camadas sobre a superfície das ligas de alumínio; porém, ao final do ensaio ainda resta sobre a superfície camadas de revestimento, a qual permanece aderida ao substrato metálico.

É importante enfatizar que o objetivo destes testes é reproduzir o comportamento de corrosão em curto espaço de tempo. É sempre usual o questionamento da correlação do tempo de surgimento da corrosão nos testes com a durabilidade durante seu uso na prática. Esta comparação não deve ser usada porque os ensaios acelerados usuais de corrosão são efetuados em condições muito mais agressivas, e que não representam as condições encontradas na prática.

4.5 Determinação da aderência

Uma das propriedades mais importantes dos recobrimentos é a sua aderência ao substrato. Se o revestimento tem adesão insatisfatória ao substrato, seu desempenho será comprometido. Assim, uma das principais características de resistência à corrosão vinculam-se à adesão do revestimento à superfície a ser protegida [108].

Testes de aderência para as amostras revestidas com filmes PANi foram realizadas de acordo com a norma ABNT NBR 11003 [96], para a determinação da aderência de tintas e vernizes, em que 0 é considerado uma grande adesão e 5 uma baixa adesão. Os fatores de

Figura 34 – Imagens de microscopia óptica para as amostras de liga de alumínio AA1050 (1) antes e (2) após 240 h de ensaio na câmara de névoa salina: (a) sem recobrimentos, (b) recobertas com cério, (c) recobertas com PANi e (d) recobrimentos duplex.

Figura 35 – Imagens de microscopia óptica para as amostras de liga de alumínio AA6061 (1) antes e (2) após 240 h de ensaio na câmara de névoa salina: (a) sem recobrimentos, (b) recobertas com cério, (c) recobertas com PANi e (d) recobrimentos duplex.

Figura 36 – Imagens de microscopia óptica para as amostras de liga de alumínio AA6063 (1) antes e (2) após 240 h de ensaio na câmara de névoa salina: (a) sem recobrimentos, (b) recobertas com cério, (c) recobertas com PANi e (d) recobrimentos duplex.

aderência foram 1 para o revestimento duplex e 3 para o PANi. Esta tendência está de acordo com os outros tipos de experimentos, com o revestimento duplex apresentando mais aderência do que o revestimento de PANi somente.

Os resultados dos testes de corrosão acelerada e a determinação da aderência mostraram que a liga de alumínio AA6063 com o revestimento de PANi são úteis apenas para proteção contra corrosão. No entanto, o revestimento duplex tem um grande potencial de proteção contra corrosão, uma vez que mostraram um melhor desempenho nos testes que foram realizados.

As camadas duplex para proteção contra a corrosão das ligas de alumínio estudadas são confirmadas pelos testes acelerados de corrosão por névoa salina, mostrando um efeito protetor pela associação das duas camadas.

De um modo geral, os resultados dos ensaios de corrosão acelerados para as ligas recobertas com camadas de conversão à base de cério realizados neste trabalho demonstraram comparativamente que essas camadas têm potencialidade de aplicação como revestimento protetor contra a corrosão, considerando os resultados e o tempo de exposição à névoa salina estudados.

As camadas constituídas de óxidos de cério são formadas sobre as ligas de alumínio AA6061 e AA6063, nas composições investigadas. E, conforme esperado, não de maneira espessas sobre a superfície, diferentemente de outros método como o sol-gel, ou usando outros sais de cério, como o CeCl_3 . Desta maneira, o método usado corresponde à premissa de economia da quantidade de cério, da dispersão do depósito sobre a superfície e da formação de pontos de ancoragem para o depósito de PANi. O processo completo de deposição gera uma superfície rugosa, o que também propicia uma melhora na aderência de polímero condutor, quando em comparação ao metal sem recobrimento.

4.6 Modelagem para os recobrimentos duplex

Foi verificado que os compostos de elementos das terras raras podem ser introduzidos nos sistemas de proteção contra a corrosão de liga de alumínio usando diferentes estratégias de deposição. Embora muitos trabalhos tenham sido dedicados à investigação da inibição de corrosão com inibidores à base de elementos terra rara, ainda existem muitas contradições e ambiguidades sobre o mecanismo de inibição.

Uma representação esquemática para um possível arranjo em um revestimento duplex é mostrado na Figura 37, que representa a fase de tratamento final para a cobertura duplex.

Figura 37 – Representação esquemática para um revestimento duplex sobre a superfície da liga de alumínio AA6063. O revestimento duplex consiste de uma camada de PANi sobre um revestimento à base de óxidos de cério: (a) liga de alumínio com região intermetálica e óxidos nativos, (b) após a deposição de cério, (c) ancoragem inicial da PANi na região intermetálica modificada e (d) camada de PANi após a evaporação do solvente, representando o estágio final do tratamento da cobertura duplex.

O modelo proposto representa as várias etapas de tratamento superficial oferecidos pelas camadas individuais e duplex de óxido de cério e PANi. Para a formação das camadas de conversão à base de óxidos de cério, é apresentado modelo semelhante ao de Campestrini *et al.* [9], com a diferença de que na Figura 39 há menção ao óxido nativo sobre a superfície da liga de alumínio a ser recoberta.

A introdução de compostos de cério sobre as superfícies das ligas de alumínio pode ampliar a estabilidade do polímero condutor sobre estes materiais, bem como aumentar as propriedades de inibição da corrosão e de efeito barreira da camada superior de polímero.

A partir dos resultados foi verificado que para a deposição das camadas de conversão à base de óxidos de cério pelo método químico deve ser realizado previamente um tratamento da superfície em meio alcalino, para que aflorem à superfície os constituintes intermetálicos presentes nestas ligas. A importância desses intermetálicos advém do fato de que os mesmos são parte integrante do mecanismo de geração de íons OH^- , pela decomposição de H_2O_2 do banho de conversão. Para a liga AA1050, devido à ausência destas partículas, a deposição é pouco favorecida. Entretanto, as camadas de conversão à base de óxidos de cério são formadas sobre as ligas de alumínio AA6061 e AA6063 nas composições investigadas, não de maneira espessa sobre a superfície, diferentemente de outros métodos ou usando outros sais de cério. Desta maneira, a economia da quantidade de cério, a dispersão do depósito sobre a superfície e a formação de pontos de ancoragem para o posterior depósito de PANi são favorecidas. O processo de revestimento de conversão de óxidos de cério origina uma superfície rugosa, que proporciona, além de melhoria da aderência de PANi sobre o substrato (recobrimentos duplex), melhor proteção contra a corrosão em relação às ligas de alumínio sem recobrimento.

Os recobrimentos duplex mostram-se como uma opção para a substituição dos nocivos tratamentos de proteção superficial à base de cromo. As camadas à base de óxidos de cério podem ser depositadas sobre a superfície tanto pelos métodos eletroquímicos e pelos métodos químicos (com exceção para a liga de alumínio AA1050, por não possuir suficiente quantidade de intermetálicos) e a adesão da camada de PANi acaba por ser substancialmente favorecida sobre o substrato metálico.

4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A EIS pode ser considerada uma técnica chave na caracterização cinética e mecanística dos sistemas eletroquímicos. A impedância constitui uma grandeza mais completa em um sistema eletroquímico já que, se for medida ao longo de uma gama de frequências, contém toda a informação que se pode ser obtida sobre o sistema através de meios puramente elétricos. Por ser uma técnica de estado estacionário, possibilita estudar processos cujas constantes de tempo variam ao longo de várias ordens de grandeza. Permite ainda que cada medida seja resultado de uma média de valores, obtendo-se elevados níveis de

precisão, enquanto que a larga banda de frequências de trabalho dos atuais instrumentos de medida torna possível o estudo de uma vasta gama de processos interfaciais. Dessa forma, torna-se especialmente adequada para o estudo de sistemas cujo comportamento depende de vários processos ocorrendo a diferentes velocidades, como é o caso dos sistemas estudados em corrosão.

Na análise dos resultados de EIS podem ser usadas duas abordagens distintas: na primeira, usa-se o conceito de circuito elétrico equivalente, enquanto na segunda se desenvolvem modelos matemáticos de elevada complexidade com base na cinética das reações heterogêneas envolvidas. Partindo-se do pressuposto de que uma célula eletroquímica pode ser representada por um modelo elétrico, uma interface eletrodo/eletrólito na qual ocorra uma determinada reação eletroquímica será análoga a um circuito elétrico formado por um conjunto de resistências, capacitores e indutores. Isso faz da EIS uma poderosa técnica, pois é possível a caracterização de um sistema eletroquímico através do seu circuito elétrico equivalente.

No caso mais simples de uma reação de corrosão, envolvendo apenas um processo de transferência de carga, a impedância do sistema poderá ser caracterizada por três elementos, todos eles com equivalência a um componente elétrico: resistência ôhmica, capacidade da dupla camada elétrica e a resistência de transferência de carga. A resistência ôhmica pode ser definida como a soma da resistência do eletrólito, da resistência dos fios elétricos e da resistência interna dos eletrodos. Em geral, os dois últimos são desprezíveis frente ao primeiro, pelo que a resistência ôhmica é normalmente identificada como resistência da solução. A resistência à transferência de carga traduz a componente reacional do sistema e pode ser definida como a resistência à adição ou remoção de elétrons. A passagem de corrente se faz através da condução iônica na solução e, no eletrodo, dependendo da frequência através da dupla camada elétrica. A dupla camada elétrica, formada devido à separação de cargas nos dois lados da interface metal-eletrólito, comporta-se como um capacitor de placas planas e paralelas, permitindo através de sucessivas cargas e descargas, a passagem de corrente de forma descontínua. A capacidade da dupla camada elétrica depende da espessura, da concentração iônica e da constante dielétrica do meio.

A maioria dos trabalhos publicados envolvendo a EIS à corrosão do alumínio referem-se aos estudos em alumínio anodizado. Cada um dos modelos apresentados pretende ajustar-se aos dados experimentais recolhidos pelo seu autor e, simultaneamente, relacionar-se com a estrutura física do sistema. O modelo mais simples para o alumínio não anodizado corresponde a uma superfície coberta com uma película de óxidos, observando-se apenas a

contribuição da resistência da solução e de uma rede resistor-capacitor em paralelo. A ocorrência de corrosão por pites leva ao aumento da complexidade dos circuitos equivalentes, que passam a incluir uma contribuição referente aos processos localizados nas áreas afetadas.

Os dois métodos mais usados para a apresentação gráfica dos dados de EIS são os diagramas de Nyquist e o de Bode. O diagrama de Nyquist apresenta as componentes de impedância real (Z') contra a impedância imaginária ($-Z''$). Uma das vantagens do uso do diagrama de Nyquist é que a forma do gráfico torna fácil a visualização dos efeitos de resistência da solução e enfatiza os componentes do circuito que estão em série. Uma desvantagem é que a frequência não aparece explicitamente. Uma vantagem no uso do diagrama de Bode é que nela os pontos que compõem as curvas são dispostos de forma igualmente distribuída, enquanto no diagrama de Nyquist a maioria dos pontos se localiza em uma extremidade do diagrama.

As medidas de EIS permitem a verificação da estabilidade dos revestimentos, assim como variação de seu caráter protetor em um meio altamente corrosivo que favorece a ocorrência de corrosão por pites. Os resultados de EIS para as ligas de alumínio AA6061 com os diferentes tipos de recobrimentos estudados estão representados nas Figuras 38 a 40.

Uma análise global dos espectros obtidos indica a presença de diferentes tipos de recobrimentos sobre a superfície, recobrimentos de óxidos, recobrimentos poliméricos ou recobrimentos duplex. Além disso, os espectros indicam comportamentos eletroquímicos relativos à natureza de cada um deles.

Para os recobrimentos duplex, nos diagramas da Figura 38 observa-se semicírculos achatados e nos diagramas das Figuras 39 e 40 verifica-se a diminuição do processo capacitivo observado em altas frequências.

Considerando o modelo de recobrimento proposto na Figura 37, o ajuste para a obtenção dos dados EIS é complexo e ainda necessita ser melhorado. Esta etapa de investigação continua em desenvolvimento e até este momento não se obteve dados conclusivos. Assim, um modelo de circuito elétrico equivalente deve ser elaborado a fim de validar o modelo apresentado na Figura 37, evidenciando a necessidade e importância da continuação deste estudo em trabalhos futuros.

A escolha de circuito elétrico equivalente envolve a revisão de vários modelos propostos na literatura [109–113], considerando que nenhum deles, por si só, pode-se considerar completo. Nenhum modelo de circuito elétrico equivalente inclui todos os processos presentes em um filme passivo e nas interfaces que o limitam. Desta maneira, após um estudo dos vários processos envolvidos, e considerando os modelos existentes, deve-se

Figura 38 – Diagramas de Nyquist dos valores de impedância para a liga AA6061 em NaCl 3,5%. Recobrimentos com óxidos de cério (a) método químico) e (b) método eletroquímico.

Figura 39 – Diagrama de Bode dos valores de impedância para a liga AA6061 em NaCl 3,5% para os recobrimentos com óxidos de cério obtidos pelo método químico.

Figura 40 – Diagrama de Bode dos valores de impedância para a liga AA6061 em NaCl 3,5% para os recobrimentos com óxidos de cério obtidos pelo método eletroquímico.

chegar a uma proposta de modelo de circuito elétrico equivalente mais completo e que deve abranger os vários fenômenos presentes na interface metal–recobrimentos e a interface recobrimento–solução. Para que esse novo modelo possa também ser válido na representação de sistemas que sofrem corrosão por pites, deve-se incluir neste novo circuito elétrico equivalente a representação dos processos que ocorrem durante a propagação da corrosão por pites. Para tal situação, neste modelo, relativo a um filme passivo (óxidos de cério, PANi ou recobrimento duplex) em que a área ocupada pelos pites corresponderá a uma fração da área total, a contribuição da área passiva deve ser traduzida por uma rede resistor–capacitor referente aos processos interfaciais (reação de transferência de carga e condução através da dupla camada elétrica) e em série com outra rede resistor–capacitor correspondente aos filme de óxidos, de PANi, etc.. Por outro lado, a área de pites deve ser representada por uma rede resistor–capacitor referente ao processo interfacial e uma resistência correspondente à queda ôhmica ao longo do próprio pite.

Segundo Ferreira *et al.* [113] uma vez que o processo de corrosão se inicia, as áreas corroídas podem ser cobertas por uma nova película de óxido, aumentando a área superficial real ocupada pelo filme e, assim, os valores medidos de capacitância. Em um segundo momento, o aumento da capacitância pode estar relacionado com a crescente hidratação da camada de óxido fazendo com que o desempenho à corrosão dos materiais seja diminuído. A migração de íons alumínio reage com a água na interface óxido–solução para formar um óxido de alumínio hidratado.

Usando-se a abordagem de se associar circuitos elétricos equivalentes aos resultados de EIS, para a superfície não recoberta e recoberta com óxidos de cério pode ser relacionada ao circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 41. Neste caso, o R_{Ω} representa a resistência da solução, o CPE representa o elemento de fase constante associado à capacitância da dupla camada elétrica e R_{ct} a resistência de transferência de carga associada à reação de transferência de carga devido à corrosão. O CPE é um elemento geral usado quando as superfícies não são uniformes, e que pode representar uma variedade de elementos, sendo bastante útil quando se têm semicírculos achatados nos diagramas de Nyquist. Nos espectros de impedância verificam-se semicírculos achatados muito próximos, o que sugere o uso de CPE na modelação. Para as ligas recobertas com PANi e recobrimentos duplex, um circuito elétrico equivalente deve ser modelado considerando superfícies protegidas por filmes orgânicos. Nos recobrimentos duplex, pode-se observar uma maior integralidade da superfície, confirmando as melhores propriedades protetoras contra a corrosão, que são relacionadas à combinação dos recobrimentos.

Figura 41 – Modelo de circuito elétrico equivalente para um metal coberto por filme passivo.

Comparando os resultados dos experimentos de EIS (Figuras 39 e 40) para todos os recobrimentos estudados, verifica-se que o uso da PANi condiciona a melhores resultados quando comparados aos recobrimentos somente com óxidos de cério. Além disso, os recobrimentos duplex levam à melhor estabilidade da PANi sobre a superfície da liga de alumínio, devido ao efeito sinérgico entre os recobrimentos de óxidos de cério e PANi, o que proporciona ainda melhor proteção contra a corrosão, conforme observado pelos valores do módulo de impedância nos espectros de impedância. Assim, os dados de EIS estão conforme ao esperado e em concordância com os demais estudos realizados neste trabalho.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As vantagens e desvantagens de cada método de proteção das ligas de alumínio investigadas residem no tipo de superfície a ser protegida, tendo sempre a preocupação de que o recobrimento não seja agressivo ao meio ambiente. Já no aspecto econômico, procurou-se desenvolver procedimentos para minimizar o uso de materiais, diminuindo a espessura da camada protetora sem diminuir a eficiência da proteção contra a corrosão.

Para os recobrimentos à base de óxidos de cério obtidos pelo método químico, é importante concluir que a deposição química deve ser sempre precedida por um tratamento de superfície em meio alcalino, de modo que os componentes intermetálicos catódicos possam emergir até à superfície das ligas de alumínio, que são parte integrante no mecanismo de geração de íons OH^- , pela decomposição de H_2O_2 , proporcionando-se assim maior número de sítios ativos propícios para a ocorrência de reações redox, e consequente aumento local de pH, favorecendo a deposição dos recobrimentos com cério.

Para a liga de alumínio comercialmente puro, devido à inexistência ou quase ausência desses intermetálicos, a deposição pelo método químico é muito pouco favorecida e os recobrimentos com as camadas de conversão à base de óxidos de cério obtidos pelo método químico são pouco eficientes tanto na proteção contra a corrosão quanto em propiciar maior ancoragem de uma camada de polímero condutor no caso de uma associação de recobrimentos. O método químico para as ligas sem intermetálicos é difícil de ser realizado devido à ausência de pares galvânicos na superfície. O método eletroquímico de recobrimento com cério funciona bem para ambas as ligas de alumínio; contudo, deve ser o preferido no caso de ligas com ausência de intermetálicos catódicos, como é o caso da liga de alumínio comercialmente puro.

Para os métodos químico e eletroquímico, uma vez que a deposição de óxidos de cério é iniciada, os depósitos crescerão bidimensionalmente até que a sua junção e coalescência, o que resultará no recobrimento completo da superfície. A superfície resultante é rugosa e eletroquimicamente ativa, oferecendo todas as condições para melhor ancoragem e reatividade necessária para a formação de recobrimentos de PANi bem mais aderentes do que aqueles que são obtidos sobre as ligas de alumínio sem qualquer tratamento.

Dentre os recobrimentos estudados, as camadas duplex são as mais eficientes na proteção anticorrosiva, quando comparadas aos recobrimentos de óxidos de cério ou de PANi individualmente e às ligas de alumínio não modificadas.

Os recobrimentos protetores de óxidos de cério, de PANi e duplex estudados modificaram os valores dos potenciais de corrosão, potencial de pite, indicando proteção contra corrosão. Dentre os recobrimentos analisados, os recobrimentos duplex são significativamente mais efetivos na proteção contra a corrosão das ligas de alumínio que os recobrimentos de óxidos de cério ou de PANi individualmente, visto que os recobrimentos duplex resultaram sempre em maiores deslocamentos dos potenciais de corrosão, potencial de pite e maiores valores de impedância total para todo o intervalo de frequência estudado, estando os dados de EIS de acordo com o esperado. Além disso, os recobrimentos duplex diminuem os valores da densidade de corrente de corrosão, indicando que a taxa de corrosão também diminui. Ensaio acelerados de corrosão, bem como os testes em câmara de névoa salina, testes de imersão e testes de aderência estão de acordo com os resultados eletroquímicos.

Para os recobrimentos duplex, o mecanismo de proteção contra a corrosão tem duas contribuições: (i) o revestimento de óxidos de cério atuando como uma barreira e promotor de aderência e (ii) o polímero condutor apresentando proteção anódica associada também ao efeito barreira. Além disso, ensaios acelerados de corrosão comprovam a maior eficiência dos recobrimentos duplex como sendo a melhor estratégia para proteção contra a corrosão de ligas de alumínio.

Considerando o modelo proposto aos recobrimentos duplex, estudos para obtenção dos parâmetros de EIS ainda necessitam ser melhorados, considerando a contribuição de cada etapa de recobrimento na proteção contra a corrosão. Um modelo de circuito elétrico equivalente deve ser elaborado a fim de corroborar o modelo de recobrimento duplex já apresentado, comparando a região interfacial a um circuito elétrico equivalente, proposto a partir da idealização do modelo de recobrimento para a interface e com a finalidade de se obter informações sobre o sistema, a presença de defeitos no revestimento e reatividade da interface, o que demonstra a importância da continuação deste estudo em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- [1] FONTANA, Álvaro. **Utilização de polianilina como revestimento protetor contra corrosão das ligas de alumínio 2014 F, 2024 T3 e 7075 O**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Físico–Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [2] HINTON, B. R. W.; ARNOTT, D. R.; RYAN, N. E. Inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations. **Metals Forum**, v. 7, n. 4, p. 211–217, 1984.
- [3] HINTON, B. R. W.; ARNOTT, D. R.; RYAN, N. E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium. **Metals Forum**, v. 9, n. 3, p. 162–173, 1986.
- [4] ARNOTT, D. R.; RYAN, N. E.; HINTON, B. R. W.; SEXTON, B. A.; HUGHES, A. E. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy. **Applications of Surface Science**, v. 22–23, n. 1, p. 236–251, 1985.
- [5] HUGHES, A. E.; TAYLOR, R. J.; HINTON, B. R. W.; WILSON, L. XPS and SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 23, n. 7–8, p. 540–550, 1995.
- [6] XINGWEN, Y.; CHUNAN, C.; ZHIMING, Y.; DERUI, Z.; ZHONGDA, Y. Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12. **Corrosion Science**, v. 43, n. 7, p. 1283–1294, 2001.
- [7] DABALÀ, M.; ARMELAO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I. Cerium–based conversion layers on aluminum alloys. **Applied Surface Science**, v. 172, n. 3–4, p. 312–322, 2001.
- [8] FAHRENHOLTZ, W. G.; O’KEEFE, M. J.; ZHOU, H.; GRANT, J. T. Characterization of cerium–based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, p. 208–213, 2002.
- [9] CAMPESTRINI, P.; TERRY, H.; HOVESTAD, A.; WIT, J. H. W. Formation of a cerium–based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, p. 365–381, 2004.
- [10] SILLOS, R. M. **Manual Técnico SurTec: tratamentos de superfícies**. São Bernardo do Campo: SurTec do Brasil, 2012. 302 p.

- [11] PALOMINO, L. E. M.; CASTRO, J. F.; AOKI, I. V.; MELO, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 651–659, 2003.
- [12] FERRO, S.; BATTISTI, A. Electrochemistry of the aqueous ceric/cerous redox couple at conductive diamond and gold electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 10, p. 1915–1920, 2002.
- [13] YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ reduction. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1527–1537, 1984.
- [14] GOLDEN, T. D.; WANG, A. Q. Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films – II. Mechanism studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 9, p. C621–C624, 2003.
- [15] STEFANOV, P.; ATANASOVA, G.; STOYCHEV, D.; MARINOVA, T. S. Electrochemical deposition of CeO₂ on ZrO₂ and Al₂O₃ thin films formed on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 180–181, p. 446–449, 2004.
- [16] LI, F. B.; NEWMAN, R. C.; THOMPSON, G. E. In situ atomic force microscopy studies of electrodeposition mechanism of cerium oxide films: nucleation and growth out of a gel mass precursor. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 16, p. 2455–2464, 1997.
- [17] LI, F. B.; THOMPSON, G. E.; NEWMAN, R. C. Force modulation atomic force microscopy: background, development and application to electrodeposited cerium oxide films. **Applied Surface Science**, v. 126, n. 1–2, p. 21–33, 1998.
- [18] JOHNSON, B. Y.; EDINGTON, J.; WILLIAMS, A.; O'KEEFE, M. J. Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods. **Materials Characterization**, v. 54, n. 1, p. 41–48, 2005.
- [19] WANG, D.; TANG, X.; QIU, Y.; GAN, F.; ZHENG, CHEN, G. Z. A study of the film formation kinetics on zinc in different acidic corrosion inhibitor solutions by quartz crystal microbalance. **Corrosion Science**, v. 47, n. 9, p. 2157–2172, 2005.
- [20] CREUS, J.; BREZAULT, F.; REBERE, C.; GADOULEAU, M. Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14–15, p. 4636–4645, 2006.

- [21] BALASUBRAMANIAN, M.; MELENDRES, C. A.; MANSOUR, A. N. An X-ray absorption study of the local structure of cerium in electrochemically deposited thin films. **Thin Solid Films**, v. 347, n. 1–2, p. 178–183, 1999.
- [22] NIKOLOVA, D.; STOYANOVA, E.; STOYCHEV, D.; STEFANOV, P.; MARINOVA, T. Anodic behaviour of stainless steel covered with an electrochemically deposited Ce_2O_3 – CeO_2 film. **Surface and Coating Technology**, v. 201, n. 3–4, p. 1559–1567, 2006.
- [23] JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Corrosion inhibition of aluminium alloy by chemical conversion and electrodeposition of cerium. In: BRAZILIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY, 11., 2012, Florianópolis, SC, Brasil. **Proceedings of XI Brazilian Materials Research Society**. Rio de Janeiro, RJ: Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais, 2012. Ref. PS–E58
- [24] MELO, C. P. Polímeros condutores. **Ciência Hoje**, v. 6, p. 39–47, 1987.
- [25] CHIANG, C. K.; FINCHER–JUNIOR, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.
- [26] WATANABE, A.; MORI, K.; IWASAKI, Y.; NAKAMURA, Y.; NIZUMA, S. Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. **Macromolecules**, v. 20, n. 8, p. 1793–1796, 1987.
- [27] OKABAYASHI, K.; GOTO, F.; ABE, K.; YOSHIDA, T. Electrochemical studies of polyaniline and its applications. **Synthetic Metals**, v. 18, p. 365–370, . 1987.
- [28] YANG, C. Y.; CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Morphology of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(methyl methacrylate). **Synthetic. Metals**, v. 53, n. 3, p. 293–301, 1993.
- [29] ANDREATTA, A.; HEAGER, A. J.; SMITH, P. Electrically conductive polyblendfibres of polyaniline and poly-(p-phenylene terephthalamide). **Polymers Communications**, v. 31, p. 275–278, 1990.
- [30] HSU, C. H. Novel preparation and properties of conductive polyaniline/nafiction film. **Synthetic Metals**, v. 41, n. 1–2, p. 671–674, 1991.
- [31] BANERJEE, P.; MANDAL, B. M. Conducting polyaniline nanoparticle blends with extremely low percolation thresholds. **Macromolecules**, v. 28, n. 11, p. 3940–3943, 1995.

- [32] MALMONGE, Luiz Francisco. **Preparação e caracterização de blendas de poli (fluoreto de vinilideno) com polianilinas**. 1996. 80 f. Tese (Doutorado em Físico–Química) –Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- [33] LETHEBY, H. J. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal of the Chemical Society**, v. 15, p. 161–163, 1862.
- [34] MOHILNER, D. M.; ADAMS, R. N.; ARGERSINGER, W. J. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 84, p. 3618–3622, 1962.
- [35] WEI, Y.; WANG, S. J.; YEH, J. M. Polyaniline as corrosion protection on cold rolled steel. **Polymer**, v. 36, n. 23, p. 4535–4537, 1995.
- [36] SANTOS–JUNIOR, J. R.; MATTOSO, L. H. C.; MOTHEO, A. J. Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 3–4, p. 309–313, 1998.
- [37] SATHIYANARAYANAN, S.; BALAKRISHNAN, K.; DHAWAN, S. K.; TRIVEDI, D. C. Prevention of corrosion of iron in acidic media using poly (o–methoxy–aniline). **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 831–837, 1994.
- [38] HUERTA–VILCA, D.; SIEFERT, B.; MORAES, S. R.; PANTOJA, M. F.; MOTHEO, A. J. PANi as prospective replacement of chromium conversion coating in the protection of steels and aluminum alloys. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 415, n. 1, p. 229–238, 2004.
- [39] HUERTA–VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Electrosynthesized polyaniline for the corrosion protection of aluminum alloy 2024–T3. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 1, p. 52–58, 2003.
- [40] HUERTA–VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Role of a chelating agent in the formation of polyaniline films on aluminum. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 3, p. 819–823, 2003.
- [41] TRIVEDI, D. C. Polyanilines. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. New York: John Wiley & Sons, 1997. v. 2, p. 505–572.

- [42] 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.
- [43] TAN, E.; ÖGEL, B. Influence of heat treatment on the mechanical properties of AA6066 alloy. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 31, n. 1, p. 53–60, 2007.
- [44] TROEGER, L. P.; STARKE–JUNIOR, E. A. Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 277, n. 1–2, p. 102–113, 2000.
- [45] GORMAN, J. D.; HUGHES, A. E.; JAMIESON, D.; PATERSON, P. J. K. Oxide formation on aluminium alloys in boiling deionised water and NaCl, CeCl₃ and CrCl₃ solutions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 6, p. 1103–1124, 2003.
- [46] STOFFER, J. O.; O'KEEFE, T. J.; XUAN, L.; MORRIS, E.; YU, P.; SITARAM, S. P. **Electrodeposition of cerium–based coatings for corrosion protection of aluminum alloys**. USP 5.932.083, 03 ago. 1999.
- [47] HORN, K.; KRAUSE, S.; WEINBERG, G.; BANGE, K. Study of protective coatings containing zirconium using electron spectroscopy for chemical analysis. **Thin Solid Films**, v. 150, n. 1, p. 41–50, 1987.
- [48] KONNO, H. Electrochemical formation of Zr–Cr composite oxide film on stainless steels to improve oxidation resistance at elevated temperatures. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 134, n. 4, p. 1034–1035, 1987.
- [49] BUBERT, H.; PUDERBACH, H.; PULM, H.; ROLAND, W. A. Investigations on zirconium–containing conversion layers on aluminium. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 333, p. 304–307, 1989.
- [50] 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.
- [51] GOEMINNE, G.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. Characterisation of conversion layers on aluminium by means of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 4, p. 479–486, 1995.

- [52] SCHRAM, T.; GOEMINNE, G.; TERRY, H.; VAN HOOLST, W.; VAN ESPEN, P. Study of the composition of zirconium-based chromium free conversion layers on aluminum. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 73, p. 91–95, 1995.
- [53] MONTICELLI, C.; ZUCCHI, F.; BRUNORO, G.; TRABANELLI, G. Corrosion and corrosion inhibition of alumina particulate/aluminium alloys metal matrix composites in neutral chloride solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 3, p. 325–334, 1997.
- [54] FEDRIZZI, L.; DEFLORIAN, F.; BONORA, P. L. Corrosion behaviour of fluoritanate pretreated and painted aluminium sheets. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 6, p. 969–978, 1997.
- [55] FEDRIZZI, L.; BIANCHI, A.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; BONORA, P. Effect of chemical cleaning on the corrosion behaviour of painted aluminium alloys. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 13–14, p. 2159–2168, 2002.
- [56] SUBRAMANIAN, V., VAN OOIJ, W. J. Silane based metal pretreatments as alternatives to chromating. **Surface Engineering**, v. 15, n. 2, p. 168–172, 1999.
- [57] SANDER, L. S.; MUSINGO, E. M.; NEILL, W. J. **Composition and method for non-chromate coating of aluminum**. USP 4.921.552, 01 mai. 1990.
- [58] DAS, N. **Coating composition and method for the treatment of formed metal surfaces**. USP 5.139.586, 18 ago. 1992.
- [59] MILLER, R. N. **Non-toxic corrosion resistant conversion process coating for aluminum and aluminum alloys**. USP 5.356.492, 18 out. 1994.
- [60] TOMLINSON, C. E. **Conversion coatings for metal surfaces**. USP 5.380.374, 10 jan. 1995.
- [61] HUGHES, A. E.; GORMAN, J. D.; MILLER, P. R.; SEXTON, B. A.; PATERSON, P. J. K.; TAYLOR, R. J. Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 4, p. 290–303, 2004.
- [62] XINGWEN, Y.; CHUNAN, C.; ZHIMING, Y.; DERUI Z.; ZHONGDA, Y. Corrosion behavior of rare earth metal (REM) conversion coatings on aluminum alloy LY12. **Materials Science and Engineering: A**, v. 284, n. 1–2, p. 56–63, 2000.

- [63] CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E. P. M.; WIT, J. H. W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alcad 2024 aluminium alloy. Part II: EIS investigation. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 17, p. 2631–2647, 2001.
- [64] REIS, F. M.; MELO, H. G.; COSTA, I. EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8, p. 1780–1788, 2006.
- [65] PALOMINO, L. E. M.; AOKI, I. V.; MELO, H. G. Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024–T3 covered with Cu-rich smut. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 26, p. 5943–5953, 2006.
- [66] 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.
- [67] GOODING, J. J.; HIBBERT, D. B. The application of alkanethiol self-assembled monolayers to enzyme electrodes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 525–533, 1999.
- [68] KALMAN, E. Trends in corrosion research. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24–25, p. 3607–3609, 2001.
- [69] YOU, S.; JONES, P.; PADWAL, A.; YU, P.; O'KEEFE, M.; FAHRENHOLTZ, W.; O'KEEFE, T. Response of nanocrystalline cerium-based conversion coatings on Al 2024–T3 to chloride environments. **Materials Letters**, v. 61, n. 17, p. 3778–3782, 2007.
- [70] RIVERA, B. F.; JOHNSON, B. Y.; O'KEEFE, M. J.; FAHRENHOLTZ, W. G. Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075–T6. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, n. 3, p. 349–356, 2004.
- [71] DABALÀ, M.; ARMELAO, L.; BUCHBERGER, A.; CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. **Applied Surface Science**, v. 172, n. 3–4, p. 312–322, 2001.
- [72] JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum alloys: the influence of bath parameters. In: BRAZILIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY MEETING, 9., 2010, Ouro Preto, MG. IX Brazilian MRS Meeting Proceedings. Rio de Janeiro, RJ: SBPMat, 2010. ref. H509

[73] JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Tecnologia alternativa para proteção contra corrosão de ligas de alumínio. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 6, p. 83–88, 2010.

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

[75] SALAZAR–BANDA, G. R.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J.; MACHADO, S. A. S. Anticorrosive cerium–based coatings prepared by the sol–gel method. **Journal of Sol–Gel Science and Technology**, v. 52, p. 415–423, 2009.

[76] 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. 62, n. 3, p. 199–206, 2013.

[77] KARTSONAKIS, I. A.; KOUMOULOS, E. P.; BALASKAS, A. C.; PAPPAS, G. S.; CHARITIDIS, C. A.; KORDAS, G. C. Hybrid organic–inorganic multilayer coatings including nanocontainers for corrosion protection of metal alloys. **Corrosion Science**, v. 57, p. 56–66, 2012.

[78] 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.

[79] JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J.; BRETT, C. M. A. Corrosion inhibition of aluminium alloys by electrochemically deposited cerium–based coatings. In: THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS, 2011, Stockholm. **Proceedings...** Stockholm: European Federation of Corrosion, 2011. p. 2597.

[80] JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of AA1050 aluminium alloy by electrochemically deposited cerium–based coating. In: EUROPEAN CONFERENCE ON ALUMINIUM ALLOYS, 2011, Bremen. **Proceedings...** Bremen: Deutsche Gesellschaft für Materialkunde eV, 2011. p. 220.

[81] JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Comportamento electroquímico da liga de alumínio AA6063 com revestimento duplex. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE IBEROAMERICANA DE ELETROQUÍMICA, 20., 2012, Fortaleza. **Anais...** São Carlos: Universidade de São Paulo, Universidade Federal de São Carlos, Universidade Federal do Ceará, 2012. p. CO–04.

- [82] BRUNELLI, K.; BISAGLIA, F.; KOVAC, J.; MAGRINI, M.; DABALÀ, M. Effects of cathodic electrodeposition parameters of cerium. **Materials and Corrosion**, v. 60, n. 7, p. 514–520, 2009.
- [83] ZHAO, D.; SUN, J.; ZHANG, L.; TAN, Y.; LI, J. Corrosion behavior of rare earth cerium based conversion coating on aluminum alloy. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 1 p. 371–374, 2010.
- [84] MORAIS, N. L. P. A.; BRETT, C. M. A. Influence of power ultrasound on the corrosion of aluminium and high speed steel. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 6, p. 653–660, 2002.
- [85] ALDYKEWICZ, A. J.; ISAACS, H. S.; DAVENPORT, A. J. Investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum–copper alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 10, p. 3342–3350, 1995.
- [86] MISHRA, A. K.; BALASUBRAMANIAM, R. Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides. **Corrosion Science**, v. 49, n. 3, p. 1027–1044, 2007.
- [87] DECROLY, A.; PETITJEAN, J. P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 194, n. 1, p. 1–9, 2005.
- [88] AHMAD, N.; MACDIARMID, A. G. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 78, n. 2, p. 103–110, 1996.
- [89] RACICOT, R.; BROWN, R.; YANG, S. C. Corrosion protection of aluminum alloys by double–strand polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1–3, p. 1263–1264, 1997.
- [90] ROHWERDER, M. Conducting polymers for corrosion protection: A review. **International Journal of Materials Research**, v. 100, n. 10, p. 1331–1342, 2009.
- [91] FANG, J.; XU, K.; ZHU, L.; ZHOU, Z.; TANG, H. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. **Corrosion Science**, v. 49, n. 11, p. 4232–4242, 2007.
- [92] 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, p. 179–186, 2010.

- [93] KAMARAJ, K.; KARPAKAM, V.; SATHIYANARAYANAN, S.; XENKATACHARI, G. Electrosynthesis of polyaniline film on AA 7075 alloy and its corrosion protection ability. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 3, p. C102–C109, 2010.
- [94] MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: Pernigranile, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. **Synthetic Metals**, v. 41, n. 1–2, p. 711–714, 1991.
- [95] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**. Philadelphia, 2007. v. 03.02, p. 1–10.
- [96] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11003**: Tintas – Determinação da aderência. Rio de Janeiro, 2009. 9 p.
- [97] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test**. Philadelphia, 2009. v. 06.01, p. 1–8.
- [98] BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA–BRETT, A. M. **Electrochemistry**: principles, methods and applications. Oxford: Oxford University Press, 1993. 456 p.
- [99] AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; AGOSTINHO–NETO, A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 813–817, 2004.
- [100] SCHOLLES, F. H.; SOSTE, C.; HUGHES, A. E.; HARDIN, S. G.; CURTIS, P. R. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium–based conversion coatings. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1770–1780, 2006.
- [101] CAMPESTRINI, P.; TERRYN, H.; HOVESTAD, A.; WIT, J. H. W. Formation of a cerium–based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, p. 365–381, 2004.
- [102] HINTON, B. R. W.; WILSON, L. The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride. **Corrosion Science**, v. 29, n. 8, p. 967–975, 977–985, 1989.
- [103] HUGHES, A. E.; GORMAN, J. D.; MILLER, P. R.; SEXTON, B. A.; PATERSON, P. J. K.; TAYLOR, R. J. Development of cerium–based conversion coatings on 2024–T3 Al alloy after rare–earth desmutting. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 4, p. 290–303, 2004.

[104] HAMDY, A. S.; BECCARIA, A. M. Effect of surface preparation prior to cerium pre-treatment on the corrosion protection performance of aluminum composites. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 5, p. 473–478, 2005.

[105] BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys. **Applied Surface Science**, v. 189, n. 1–2, p. 162–173, 2002.

[106] YASAKAU, K. A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; KARAVAI, O. V.; FERREIRA, M. G. S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 3, p. 352–361, 2008.

[107] HUERTA-VILCA, D.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Aspects of polyaniline electrodeposition on aluminium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. 6, p. 416–420, 2005.

[108] MOTHEO, A. J.; BISANHA, L. D. Adhesion of Polyaniline on Metallic Surfaces In: MOTHEO, A. J. (Ed.). **Aspects on fundamentals and applications of conducting polymers**. Rijeka: InTech, 2012. p. 19–40.

[109] BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 4, p. B140–B151, 2005.

[110] BIRBILIS, N.; CAVANAUGH, M. K.; BUCHHEIT, R. G. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ particles in aluminum alloy 7075–T651. **Corrosion Science**, v. 48, n. 12, p. 4202–4215, 2006.

[111] WLOKA, J.; VIRTANEN, S. Microstructural effects on the corrosion behavior of high strength Al–Zn–Mg–Cu alloys in an averaged condition. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 8, p. C411–C423, 2007.

[112] ROMEIRO, A.; GOUVEIA-CARIDADE, C.; BRETT, C. M. A. Evaluation of the corrosion protection behaviour of poly(neutral red) films on passivated copper. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 3970–3977, 2011.

[113] FERREIRA, S. C.; ROCHA, L. A.; ARIZA, E.; SEQUEIRA, P. D.; WATANABE, Y.; FERNANDES, J. C. S. Corrosion behaviour of $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ti}$ and $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Zr}$ functionally graded materials produced by centrifugal solid-particle method: Influence of the intermetallics volume fraction. **Corrosion Science**, v. 53, n. 6, p. 2058–2065, 2011.

ANEXO

PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA AO TRABALHO

Artigos completos publicados em periódicos

1. 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.
2. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Tecnologia alternativa para proteção contra corrosão de ligas de alumínio. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 6, p. 83–88, 2010.

Capítulos de livros publicados

1. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Proteção anticorrosiva de ligas de alumínio por camadas de conversão de cério associadas com polímeros condutores. In: ESTESO, M. A.; FERREIRA, C. T.; SANTOS, C. I. A. V.; BARROS, M. C. F.; COSTA, D. O.; SANTOS, A. C. G. (Org.). **Avances de la Electroquímica en Iberoamérica, Portugal y España**. Alcalá de Henares, Madrid: Servicio de Publicaciones, Universidad de Alcalá de Henares, 2011, v. 1, p. 153–160.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J.; BRETT, C. M. A. Corrosion inhibition of aluminium alloys by electrochemically deposited cerium–based coatings. In: EUROCORR 2011 – The European Corrosion Congress, 2011, Stockholm, Suécia. **EUROCORR 2011 – The European Corrosion Congress**, Stockholm: EFC – European Federation of Corrosion, 2011.
2. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Corrosion Protection of AA1050 Aluminium Alloy by Electrochemically Deposited Cerium–Based Coating. In: Aluminium Science and Technology – Euro ECAA 2011 – European Conference on Aluminium Alloys,

2011, Bremen, Alemanha. **Aluminium Science and Technology**, Bremen: DGM – Deutsche Gesellschaft für Materialkunde eV, 2011.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Comportamento electroquímico da liga de alumínio AA6063 com revestimento duplex. In: XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2012, Fortaleza, CE, Brasil. **Anais do XX Congresso da SIBAE**, Fortaleza, CE, Brasil, 2012.

2. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Tecnologia alternativa para proteção contra corrosão de ligas de alumínio. In: VI Forum Ambiental da Alta Paulista, 2010, Tupã, SP. **VI Forum Ambiental da Alta Paulista**, Tupã, SP, 2010.

Resumos publicados em anais de congressos

1. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Recobrimentos à base de cério para aumento da aderência e resistência contra a corrosão de revestimentos de polianilina na liga de alumínio AA6061. In: XIX SIBEE, 2013, Campos do Jordão, SP, Brasil. **Anais do XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2013.

2. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Corrosion inhibition of aluminium alloy by chemical conversion and electrodeposition of cerium. In: XI Brazilian MRS, 2012, Florianópolis, SC, Brasil. **Proceedings of XI Brazilian Materials Research Society**, Rio de Janeiro, RJ: SBPMat, 2012.

3. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J.; BRETT, C. M. A. Corrosion inhibition of aluminium alloys by electrochemically deposited cerium-based coatings. In: EUROCORR 2011 – The European Corrosion Congress, 2011, Stockholm, Suécia. **EUROCORR 2011 – The European Corrosion Congress**, Stockholm: EFC – European Federation of Corrosion, 2011.

4. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Corrosion Protection of AA1050 Aluminium Alloy by Electrochemically Deposited Cerium–Based Coating. In: Aluminium Science and Technology – Euro ECAA 2011 – European Conference on Aluminium Alloys, 2011, Bremen, Alemanha. **Aluminium Science and Technology**, Bremen: DGM – Deutsche Gesellschaft für Materialkunde eV, 2011.

5. JOHANSEN, H. D.; BÜRGER, B. L.; MOTHEO, A. J. Avaliação do efeito anticorrosivo de camadas de conversão de cério associado a polímeros condutores em ensaios acelerados de corrosão. In: 33.^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP. **Anais da 33.^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010.

6. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Proteção anticorrosiva de ligas de alumínio por camadas de conversão de cério associadas com polímeros condutores. In: XIX Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 2010, Alcalá de Henares, Madrid. XIX Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, 2010.

7. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum alloys: the influence of bath parameters. In: IX Brazilian Materials Research Society Meeting, 2010, Ouro Preto, MG. **IX Brazilian MRS Meeting Proceedings**, Rio de Janeiro, RJ: SBPMat, 2010.

8. JOHANSEN, H. D.; BÜRGER, B. L.; MOTHEO, A. J. Morfologia de eletrodepósitos de cério para proteção contra corrosão do alumínio: influência do tempo de deposição. In: XIII SICEM – Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010, São Carlos, SP. **XIII SICEM**, São Carlos, SP, 2010.

9. BÜRGER, B. L.; JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J.. Eletrodeposição galvanostática de cério sobre aço inox 316: efeito do tempo de deposição. In: 18.º SIICUSP – Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2010, São Paulo, SP. **18.º SIICUSP**, 2010.

10. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA6063–T6 por recobrimento de conversão de cério. In: 17.º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009, Araraquara, SP. **Anais do 17.º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti**, Araraquara, SP: Instituto de Química – UNESP, 2009. p. 106–106.

11. JOHANSEN, H. D.; PAGOTTO, J. F.; MOTHEO, A. J. Síntese química de polímeros condutores: relato de um aumento de escala na síntese de polianilinas. In: 17.º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009, Araraquara, SP. **Anais do 17.º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti**, Araraquara, SP: Instituto de Química – UNESP, 2009. p. 107–107.

12. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of aluminum AA6063 by cerium conversion coatings. In: International Symposium in Honor of Prof. Ernesto Rafael González for this Contribution to the Development of Electrochemistry in Latin America, 2009, São Carlos. **Proceeding of International Symposium in Honor of Prof. Ernesto Rafael González for this Contribution to the Development of Electrochemistry in Latin America**, São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, 2009.

Apresentações de Trabalho

1. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Recobrimentos à base de cério para aumento da aderência e resistência contra a corrosão de revestimentos de polianilina na liga de alumínio AA6061. **XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2013.

2. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Comportamento electroquímico da liga de alumínio AA6063 com revestimento duplex. **XX Congresso da SIBAE**, Fortaleza, CE, Brasil, 2012..

3. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Corrosion inhibition of aluminium alloy by chemical conversion and electrodeposition of cerium. **XI Brazilian Materials Research Society**, Florianópolis, SC, Brasil, 2012.

4. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J.; BRETT, C. M. A.. Corrosion inhibition of aluminium alloys by electrochemically deposited cerium-based coatings. **EUROCORR 2011 – The European Corrosion Congress**, Stockholm, Suécia, 2011.
5. JOHANSEN, H. D.; BRETT, C. M. A.; MOTHEO, A. J. Corrosion Protection of AA1050 Aluminium Alloy by Electrochemically Deposited Cerium-Based Coating. **Aluminium Science and Technology – Euro ECAA 2011 – European Conference on Aluminium Alloys**, Bremen, Alemanha, 2011.
6. JOHANSEN, H. D.; BÜRGER, B. L.; MOTHEO, A. J. Avaliação do efeito anticorrosivo de camadas de conversão de cério associado a polímeros condutores em ensaios acelerados de corrosão. **33.^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, SP, Brasil, 2010.
7. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Proteção anticorrosiva de ligas de alumínio por camadas de conversão de cério associadas com polímeros condutores. **XIX Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica y XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química**, Alcalá de Henares, Madrid, Espanha, 2010.
8. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Tecnologia alternativa para proteção contra corrosão de ligas de alumínio. **VI Forum Ambiental da Alta Paulista**, Tupã, SP, Brasil, 2010..
9. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum alloys: the influence of bath parameters. **IX Brazilian Materials Research Society Meeting**, Ouro Preto, MG, Brasil, 2010.
10. JOHANSEN, H. D.; BÜRGER, B. L.; MOTHEO, A. J. Morfologia de eletrodepósitos de cério para proteção contra corrosão do alumínio: influência do tempo de deposição. **XIII SICEM – Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais**, São Carlos, SP, Brasil, 2010.
11. EIRAS, L. H.; JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Síntese em batelada e caracterização de polianilina. **18.º SIICUSP – Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo**, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

12. BÜRGER, B. L.; JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Eletrodeposição galvanostática de cério sobre aço inox 316: efeito do tempo de deposição. **18.º SIICUSP – Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo**, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

13. JOHANSEN, H. D.; MOTHEO, A. J. Proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA6063–T6 por recobrimento de conversão de cério. **International Symposium in Honor of Prof. Ernesto Rafael González for this Contribution to the Development of Electrochemistry in Latin America**, São Carlos, SP, Brasil, 2009.

14. JOHANSEN, H. D.; PAGOTTO, J. F.; MOTHEO, A. J. Síntese química de polímeros condutores: relato de um aumento de escala na síntese de polianilinas. **17.º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti**, Araraquara, SP, Brasil, 2009.