Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Aplicação de Poli(anilina-co-3-aminobenzóico) e octadecil-trimetóxi-silano como revestimentos protetores de ligas de alumínio.

Marcela Jordan Sinisterra

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

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos, 2016

EPÍGRAFE

Errei mais de 9000 arremessos na minha carreira.

Perdi quase 300 jogos.

Vinte e seis vezes fui escolhido para fazer o arremesso final e falhei.

Falhei vezes e mais vezes na minha carreira.

E foi por causa disso que me tornei um VENCEDOR!!

-Michael Jordan

Dedico este trabalho a Deus, a minha mãe, pai, irmã e Gungo pelo amor incondicional, pela constante companhia, carinho, compreensão e apoio, e a sociedade de que tanto almeja o progresso contínuo da ciência.

AGRADECIMENTOS.

Agradeço a Deus e à vida por me permitir chegar hoje aqui.

Agradeço ao professor Dr. Artur de Jesus Motheo pela orientação e oportunidade de realizar este trabalho de pesquisa.

À banca, pela oportuna revisão e suas importantes contribuições.

Aos colegas do Grupo de Eletroquímica Interfacial: Castelo, Lucas, Ana Ma, Ana Lu, Marilia, Rafaely, Douglas, Dawany, Carlos, Giu por sua companhia e paciência para entender meu portunhol.

Aos funcionários do IQSC: técnicos do CAQI, oficina do vidro, oficina mecânica, oficina elétrica entre outros.

Aos mais importantes de minha vida, minha família: mãe, pai, irmã, Alex, Miguel, tia Elvia e Gungo, vocês são quem me fazem dar um passo e outro, e outro e nunca parar. Vocês sempre estão em meus pensamentos, em meu coração.

A minhas amigas e companheiras de alegrias, lagrimas e loucuras sem importar a distância e usos horários que nos separam: Cata, Angelita, Alba e Ana.

Aos amigos colombianos que tantos momentos gratos me fez passar: Richard, Mónica, Felipe, don Julio, Martino, Unacho, el maluquito, Loren, Erika, el negro, la profe, la china, Lina, Cristancho, e todos os demais!

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

E por fim a todos que, de alguma forma contribuíram em minha formação e não foram mencionados.

Obrigada!

RESUMO

Tendo em conta os constantes problemas que apresentasse com os processos de corrosão, o presente trabalho de pesquisa tem como foco principal a alteração nas propriedades de superfície das ligas de alumínio empregadas nas aeronaves, AA2024 e AA7075, utilizando mono e bicamadas baseadas de octadecil-trimetóxi-silano (ODTMS) + poli(anilina-co-3-aminobenzoico/PAni3ABA) a fim de encontrar melhores condições para a redução da corrosão puntiformes. Posteriormente, avalia-se as características protetoras dos filmes através de testes de corrosão, como potencial de circuito aberto, curvas de polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica visando a caracterização do comportamento eletroquímico das amostras. Também foram realizadas análises de microscopia óptica para verificar a eficiência de proteção contra a corrosão dos revestimentos propostos antes e após os ensaios de corrosão. Os resultados obtidos demonstram que as camadas utilizadas melhoram a resistência contra a corrosão na seguinte ordem: PAni3ABA > ODTMS + PAni3ABA > ODTMS, sendo a primeira a que apresentou os melhores resultados como maiores deslocamentos do E_{corr} para valores mais positivos, diminuição da i_{corr} e menor número de pontos de corrosão após a realização das curvas de polarização. Além de testes de aderência para os filmes também foram efetuadas caracterizações das ligas por MEV.

Palavras-chave:

Poli(anilina-co-3-aminobenzoico), ligas de alumínio, camadas protetoras, silanos.

ABSTRACT

Taking into account the constant problems that presents with corrosion processes, this research work has focused primarily on the change in surface properties of aluminum alloys used in aircraft, AA2024 and AA7075, with mono and bilayers using as a base octadecyl trimethoxy silane (ODTMS) + poly (aniline-co-3-aminobenzoic / PAni3ABA) to find optimum conditions for reducing corrosion punctiform. Later, it evaluates the protective features of the films through corrosion tests such as open circuit potential, anodic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy in order to characterize the electrochemical behavior of the samples. They were also carried out optical microscopy analysis to verify the efficiency of protection against corrosion of the coatings proposed before and after corrosion testing. The results obtained show that the layers used improve corrosion resistance in the following order: PAni3ABA > ODTMS + PAni3ABA > ODTMS, the first being the one that presented the best results as larger shifts towards more positive values, reduced and fewer corrosion points after performing the polarization curves. In addition to compliance tests for the films were also made characterizations of alloys by SEM.

Keywords:

Polyaniline with 3-aminobenzoic, aluminum alloys, protective layers, silanes.

INDICE

Capítulo I – INTRODUÇÃO	14
1.1. Algumas classificações segundo a morfologia.	15
1.2. Alumínio	19
1.3. Camadas de conversão	20
1.3.1. Fosfatização	20
1.3.2. Cromatização	21
1.3.3. Anodização	22
1.3.4. Silanos	23
1.3.5. Nanocerâmicos	23
1.3.6. Polímeros4	24
1.4. Justificativa e Objetivo	25
1.5. Técnicas de análise	27
1.5.1. Caracterização da superfície das ligas	27
1.5.1.1. Ensaio metalográfico	28
1.5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
1.5.1.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX).	30
1.5.2. Caracterização do copolímero	30
1.5.2.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis)	31
1.5.2.2. Espectroscopia no infravermelho (IR-FT)	31
1.5.2.3. Calorimetria diferencial de varredura	33
1.5.2.4. Fluorescência de raios-X (XRF)	34
1.5.3. Avaliação dos filmes	35
1.5.3.1. Avaliação eletroquímica.	35
1.5.3.1.1. Polarização potenciodinâmica.	35
1.5.3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).	38
1.5.3.1.2.1. Circuitos equivalentes	42
1.5.4. Avaliação mecânica.	46
1.5.4.1. Teste de aderência.	46
Capítulo II – EXPERIMENTAL	48
2.1. Polimento das amostras	48

2.2. Caracterização da superfície das ligas	48
2.2.1. Ensaio metalográfico.	48
2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	49
2.2.3. Análise de energia dispersiva de raios X	49
2.3. Síntese do copolímero	49
2.3.1. Reagentes.	49
2.3.2. Síntese química do copolímero: poli(anilina-co-3-aminobenzóico/PAni3ABA).	50
2.4. Caracterização do copolímero poli(anilina-co-3-aminobenzóico/PAni3ABA)	50
2.4.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis).	51
2.4.2. Espectroscopia no infravermelho (IR-FT).	51
2.4.3. Calorimetria diferencial de varredura.	51
2.4.4. Fluorescência de raios-X (FRX).	52
2.5. Preparação das superfícies das ligas de alumínio	52
2.5.1. Preparação das SAMs.	52
2.5.2. Preparação dos filmes de PAni	52
2.5.3. Preparação das bicamadas SAM/PAni3ABA.	52
2.6. Avaliação dos filmes	53
2.6.1. Avaliação eletroquímica.	53
2.6.1.1. Potencial de circuito aberto (PCA).	53
2.6.1.2. Polarização potenciodinâmica.	53
2.6.1.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).	53
2.7. Avaliação mecânica	54
2.7.1. Teste de aderência.	54
Capítulo III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1. Caracterização da superfície das ligas	55
3.2. Caracterização do copolímero poli(anilina-co-3-aminobenzóico/PAni3ABA)	60
3.2.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).	60
3.2.2. Espectroscopia no infravermelho (IR-FT).	61
3.2.4. Calorimetria diferencial de varredura.	61
3.2.5. Fluorescência de raios-X (XRF).	63

3.3. Avaliação dos filmes	65
3.3.1. Avaliação eletroquímica.	65
- Liga AA2024	65
3.3.1.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica.	65
3.3.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	67
- Liga AA7075	69
3.3.2.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica.	69
3.3.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	73
3.4. Considerações finais	78
3.4.1. Testes de Aderência	80
Capítulo IV – CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura geral do silano.	24
Figura 2 - Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato.	24
Figura 3 - Estrutura da polianilina nos diferentes estados de oxidação.	26
Figura 4 - Diferentes estados de oxidação da polianilina.	26
Figura 5 - Estrutura de uma camada auto-organizadas (SAMs).	28
Figura 6 - Organosilanos empregados como camadas protetoras.	27
Figura 7 - Espectros eletrônicos UV-vis de PANi em diferentes estados de oxidação.	32
Figura 8 - Curva de polarização potenciodinâmica padrão para um material metálico que sofre uma dissolução ativo-passiva, indicando as diferentes regiões que formam a curva de polarização e os parâmetros eletroquímicos de interesse.	37
Figura 9 – Interpretação gráfica da lei de Ohm.	39
Figura 10 - Corrente e voltagem em função do tempo, com destaque para a diferença de fase.	39
Figura 11 - Representação da impedância empregando o diagrama de Nyquist.	41
Figura 12 - Representação da impedância por meio do diagrama de Bode.	41
Figura 13 – Circuito de Randles e seus respectivos diagramas de a) Nyquist e b) Bode característicos durante o processo de corrosão eletroquímica de uma superfície desbloqueada.	44
Figura 14 – Circuito de Randles e seus respectivos diagramas de a) Nyquist e b) Bode característicos durante o processo de corrosão eletroquímica limitada por fenômenos de transferência de massa.	46
Figura 15 - Destacamento na área quadriculada para o corte em grade.	47

Figura 16 - a. Esquema do arranjo experimental utilizado para a realização das sínteses química de PAni. b. Cor final da solução.	51
Figura 17 - Liga AA-2024 antes do ataque com o reagente de Keller, com ampliação de (1) 5x (100 μ m) até (2) 20x (20 μ m).	56
Figura 18 - Liga AA-2024 depois do ataque com o reagente de Keller durante 60 segundos, com ampliação de (1) 5x (100 μ m) até (2) 20x (20 μ m).	56
Figura 19 - Liga AA-7075 antes do ataque com o reagente de Keller, com ampliação de (1) 5x (100 μ m) até (2) 20x (20 μ m).	56
Figura 20 - Liga AA-7075 depois do ataque com o reagente de Keller durante 60 segundos, com ampliação de (1) 5x (100 μ m) até (2) 20x (20 μ m).	57
Figura 21 - Imagens da liga AA 2024 só com polimento e brilho, com ampliação de (1) 200x, (2) 500x, (3) 1000x até (4) 5000x.	57
Figura 22 - Imagens da liga AA 7075 depois de polida e brilhada, com ampliação de (1) 200x, (2) 500x, (3) 1000x até (4) 5000x.	58
Figura 23 - Imagens da liga AA 2024 depois de polida, brilhada e atacada com o reagente de Keller, com ampliação de (1) 200x, (2) 500x, (3) 1000x até (4) 5000x.	58
Figura 24 - Imagens da liga AA 7075 depois de polida, brilhada e atacada com o reagente de Keller, com ampliação de (1) 200x, (2) 500x, (3) 1000x até (4) 5000x.	59
Figura 25 - Espectro da PAni3ABA na região do UV-vis.	62
Figura 26 - Espectro da PAni3ABA na região do IR-FT.	62
Figura 27 - Perfil da calorimetria diferencial de varredura da PAni3ABA.	63
Figura 28 - Espectro XPS para PAni3ABA, sinais C1s.	64
Figura 29 - Espectro XPS para PAni3ABA, sinais N1s.	64
Figura 30 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA2024 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L ⁻¹ , a 25 °C, com	66

velocidade de varredura de 0,5 mV s, a. Sem tratamento (preto); b. Com silano (verde); c. Com silano + PAni3ABA (azul); d. Com PAni3ABA (vermelho).

Figura 31 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 com silano após 3(preto) e 8 (vermelho) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. 68

Figura 32 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 com PAni3ABA após de 3 (preto) e 8 (vermelho) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. 70

Figura 33 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 com bicamada silano + PAni3ABA após de 3 (preto) e 8 (vermelho) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. 71

Figura 34 - Imagens obtidas pelo microscópio, com ampliação de 5x e 20x da superfície da liga AA2024 após de 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. 72

Figura 35 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA7075 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L, a 25 °C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s, a. Sem tratamento (verde); b. Com silano (cinza); c. Com silano + PAni3ABA (azul); d. Com PAni3ABA (vermelho). 72

Figura 36 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 com silano após 3(preto), 8 (vermelho) e 12 (azul) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. 74

Figura 37 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 com PAni3ABA após 3(preto), 8(vermelho) e 12 (azul) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. 76

Figura 38 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 com SAM + PAni3ABA após 3(preto), 8 (vermelho) e 12(azul) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹. 77

Figura 39 - Imagens obtidas pelo microscópio, com ampliação de 5x e 20x da superfície da liga AA2024 após de 24 horas de imersão em 79

solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Figura 40 - Deslocamento do potencial de corrosão, em relação à liga sem tratamento, proporcionado pelos tratamentos com as diferentes camadas de proteção. 80

Figura 41 - Diminuição da densidade de corrente de corrosão, em relação à liga sem tratamento, proporcionado pelos tratamentos com as diferentes camadas protetoras. 81

Figura 42 - Imagens das superfícies das duas ligas recobertas com a. PANi3ABA e b. Com a bi- camada, após a realização dos testes de aderência. 81

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Principais elementos de impedância.	42
Tabela 2 - Composição química da liga de alumínio AA2024 (% atômica) utilizada neste estudo.	60
Tabela 3 - Composição química da liga de alumínio AA7075 (% atômica) utilizada neste estudo.	60
Tabela 4 - Medidas XPS para PAni3ABA.	64
Tabela 5 - Potenciais de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga AA2024.	66
Tabela 6 - Potenciais de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga AA7075.	73

Capítulo I

INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno espontâneo que se apresenta praticamente em todos os materiais processados pelo homem. É um processo de oxidação acelerada e continua que desgasta, deteriora e inclusive afeita a integridade física dos objetos e estruturas. A indústria da corrosão, entenda-se por ela como todos os recursos destinados a estudar e a prevenir-lhe, move anualmente milhes de milhões de dólares.

O fenômeno tem implicações industriais muito importantes; a degradação dos materiais provoca interrupções em atividades empresariais, perda de produtos, contaminação ambiental, redução na eficiência dos processos entre outros. O dinheiro atribuído aos danos por corrosão representa do 3 ao 5% do produto interno bruto dos países industrializados [1].

É este motivo pelo qual cada dia desenvolve-se novos recobrimentos, que melhorasse os desenhos das estruturas, criando novos materiais, sintetizando melhores inibidores, otimizando assim os sistemas de controle; todo isto com o objetivo de minimizar o impacto negativo da corrosão.

A corrosão é um fenômeno de natureza eletroquímica, comportando-se como uma pila ou uma bateria. Para formar uma célula eletroquímica, ou célula de corrosão, precisasse de um material que ceda elétrons o qual deve estar em contato com outro que os aceite e de um meio condutor de íons. O material que perde elétrons é conhecido como ânodo, sendo quem experimenta a reação de oxidação, e o material que aceita os elétrons e por tanto se reduza é chamado cátodo; o meio no qual encontrasse o ânodo e o cátodo e que permite o fluxo de íons, se conhece como eletrólito.

A oxidação não necessariamente involucra o oxigênio, a definição química é uma perda de elétrons, pelo que todos os metais apresentam uma tendência a perder elétrons, oxidar-se, o qual é quantificado a traves de seu potencial de oxidação, mas entre mais alto seja o potencial, se fala que o metal é mais nobre, é dizer, se oxida com maior dificuldade; a tabulação da

resistência dos materiais metálicos à corrosão é conhecida como serie galvânica.

As series galvânicas são particulares ao meio corrosivo, por exemplo, há series galvânicas em solução salina, em solução ácida, entre outras, e são de muita utilidade à hora de escolher um material para uma aplicação específica.

Entretanto, sem que seja necessário recorrer a meios agressivos tem-se que a maioria dos materiais em contato com o meio ambiente, como por exemplo, a atmosfera, forma um sistema termodinamicamente instável. Com a única exceção dos metais nobres (ouro, platina, entre outros), todos os demais metais em contato com o ar devem reagir e transformarem-se em óxidos, hidróxidos ou outras formas semelhantes.

Pelo que, apesar da termodinâmica indicar a possibilidade de uma reação, não diz nada a respeito da velocidade com que esta reação ocorre. E é precisamente devido ao fato de que certas velocidades de reação são lentas que se podem utilizar os metais no cotidiano.

Para seu estudo, os processos de corrosão podem ser classificados segundo o meio em que ocorrem (química e eletroquímica) e segundo sua morfologia [2].

1.1. ALGUMAS CLASSIFICAÇÕES SEGUNDO A MORFOLOGIA

- **Corrosão geral ou uniforme.** Corrosão que se processa em toda extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura.

- **Corrosão por placas.** Corrosão que se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda extensão formando placas com escavações.

- **Corrosão alveolar.** Corrosão que se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.

- **Corrosão puntiforme ou pite.** Corrosão que ocorre em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.

- **Corrosão filiforme.** Este tipo de corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com filmes poliméricos, tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento. Ocorre com mais frequência em ambientes

cuja umidade relativa do ar é maior que 85% e, em revestimentos mais permeáveis à penetração de oxigênio e água ou apresentando defeitos, como riscos.

- **Empolamento pelo hidrogênio.** O hidrogênio no estado atômico tem grande capacidade de difusão em materiais metálicos. Dessa forma, se o hidrogênio for gerado na superfície de um material, ele migra para o interior e acumula-se em defeitos existentes, como laminações ou inclusões não metálicas. Esse hidrogênio pode ser resultante da decomposição da água de cristalização, contida em alguns tipos de revestimento de eletrodo, em processos de soldagem. Mas, também pode ser produto de alguns tipos de reações de corrosão, ou ainda, pode ser gerado pela ação de gases ricos em hidrogênio, ou por meio de outros processos.

O hidrogênio acumulado passa da forma atômica a molecular e provoca o aparecimento de altas pressões no interior da falha. Quando o acúmulo de hidrogênio ocorre em falhas próximas à superfície, a deformação pode provocar empolamentos, sendo comum denominar este processo de empolamento pelo hidrogênio.

- **Corrosão por esfoliação.** A corrosão por esfoliação ocorre em diferentes camadas e o produto de corrosão formado entre a estrutura de grãos

alongados, separa as camadas ocasionando um inchamento do material metálico.

- **Corrosão sobtensão.** A corrosão sobtensão ocorre quando um material, submetido a tensões de tração (aplicadas ou residuais), é colocado em contato com um meio corrosivo específico.

Na corrosão sobtensão temos ação de tensões de tração e meio corrosivo agressivo agindo mutuamente, ocasionando um processo destrutivo por trincamento em um curto espaço de tempo, sem que haja deterioração substancial do metal de base.

Por outro lado, o envelhecimento das aeronaves tem despertado um grande interesse na comunidade aeronáutica internacional, devido à falha estrutural ocorrida em uma aeronave com 19 anos de idade, da Aloha Linhas Aéreas, evento que definiu a conscientização da comunidade da aviação e do público, de modo geral com relação à degradação estrutural causada pela corrosão em aeronaves mais antigas [3].

É assim que devido aos efeitos do meio ambiente nos componentes estruturais e não estruturais de uma aeronave, utiliza-se diversos materiais metálicos e não metálicos, para atender requisitos de peso, elasticidade, resistência à fadiga, resistência à corrosão, entre outros, constituindo a aeronave um grande desafio para as leis naturais, que tem como seu objetivo: transportar o homem com segurança.

A corrosão na estrutura das aeronaves é resultante da combinação de certos fatores como a seleção de ligas e têmperas susceptíveis à corrosão, utilização de um sistema de proteção inadequado ou deteriorado, e exposição a vários ambientes corrosivos.

Mais de 30 anos atrás, alumínio e suas ligas têm se destacado nos setores aeronáutico e automotivo, porque o material tem características especiais, como alta dureza, leveza, resistência mecânica e condutividade elétrica e térmica, entre outros, essenciais para a criação da aeronave.

A principal limitação do alumínio é a sua baixa temperatura de fusão (660 °C), o que, limita a temperatura de trabalho destas ligas. Sendo os principais elementos nas ligas de alumínio: Cobre (Cu), Magnésio (Mg), Silício (Si), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) [4], trabalhando-se nesta pesquisa com as ligas que contem cobre e as que contem zinco.

1.2. ALUMÍNIO

O alumínio puro (99,5-99,9%) tem rede cristalina cúbica de faces centradas, é um metal branco brilhante, leve, dúctil e maleável. Possui elevados valores de condutividade térmica e elétrica. Quando polido possui aspecto prata com grande reflexibilidade. O alumínio líquido dissolve bem o hidrogênio (o que é um dos maiores problemas), mas reage com o oxigênio

formando alumina (Al_2O_3) em sua superfície; esse óxido preserva o metal de certos meios agressivos.

O alumínio em estado puro apresenta baixas dureza e resistência mecânica, não servindo para determinadas aplicações, daí a necessidade de combiná-lo com outros metais para aumentar sua utilidade industrial, pois as ligas apresentam características diferentes daquelas apresentadas pelos seus metais constituintes, tais como dureza, ductilidade, condutividade, entre outras; além disso, as suas propriedades dependem fundamentalmente da composição, da microestrutura, do tratamento térmico ou mecânico.

Entre as aplicações mais comuns das ligas de alumínio estão as peças estruturais de aeronaves, as latas de bebidas, as carcaças de ônibus e as peças automotivas. As ligas baseadas no sistema alumínio-cobre são caracterizadas pela elevada resistência mecânica e boa usinabilidade, no entanto não apresentam boa resistência à corrosão. As carcaças de embreagem como também as bases para ferros elétricos estão entre as inúmeras aplicações das ligas desse sistema.

É por esta razão, que os processos conhecidos como as camadas de conversão consistem na “conversão” de um metal em um óxido, hidróxido ou sal do metal, sendo os processos mais comumente encontrados o tratamento de fosfatização sobre o aço e o zinco, a cromatização sobre o aço galvanizado e ligas de alumínio e anodização do alumínio e de suas ligas com o fim de melhorar a resistência do material frente a processos como a corrosão e a promoção da aderência à pintura [4].

1.3. CAMADAS DE CONVERSÃO

Fosfatização. Trata-se da conversão do metal em um fosfato (sal) insolúvel do íon metálico. O fosfato insolúvel deposita-se sobre o metal modificando as suas propriedades superficiais.

O banho de fosfatização a base de zinco consiste principalmente de ácido fosfórico e cátions de metais divalentes. A etapa de controle da taxa para crescimento do filme de fosfato é a reação do íon H^+ e/ou outros agentes oxidantes presentes como aditivos na superfície metálica. A solução é

inerentemente agressiva ao substrato, e o ataque ácido das superfícies metálicas leva ao aumento local do pH e concentração de íons metálicos [5].

As camadas fosfatizadas são de características porosas e não proporcionam proteção contra corrosão do substrato, sendo assim, raramente são utilizadas sozinhas. Necessitam da aplicação de tratamentos suplementares, como a aplicação de óleos protetivos. Após essa aplicação é criada uma unidade integrada metal base/depósito cristalino/recobrimento orgânico. A aderência do filme aplicado é muito maior do que no caso de uma superfície não tratada.

Cromatização. Dentro os tratamentos de preparação da superfície mais efetivos para o alumínio encontram-se a cromatização. Neste processo, uma solução contendo íons cromato é colocada em contato com a superfície da liga de alumínio, sendo formada uma camada de oxi/hidróxido de cromo (III) com propriedades anticorrosivas altamente favoráveis. Esta camada também contém cromo (VI), que favorece um mecanismo de auto-regeneração. Verifica-se que o Cromo (VI) possui a habilidade de migrar e reparar a proteção contra a corrosão em regiões de defeitos da liga de alumínio 2024 [6].

Durante décadas a cromatização hexavalente vem sendo empregada como um dos mais utilizados e eficientes métodos de proteção à corrosão de metais, em especial do alumínio e suas ligas. Entretanto, as diretrizes ambientais têm restringido severamente o uso de cromo hexavalente devido a sua natureza tóxica e carcinogênica, por conseguinte, os processos de proteção à corrosão considerados “ambientalmente amigáveis” têm sido amplamente estudados com o propósito de substituir os tratamentos à base de Cr VI. Entre estes tratamentos são incluídos os processos que utilizam terras

raras (sais de cério e lantânio), silanos, nanocerâmicos, polímeros e cromo trivalente [7].

Anodização. Anodização é um processo eletroquímico de tratamento de superfície que permite preservar todas as qualidades do metal, protegendo-o contra agressividade do meio ambiente, a partir da criação de uma película de óxido sobre sua superfície. Os cátodos são normalmente de chumbo ou de uma liga de alumínio. Os cátodos de chumbo têm a vantagem de se passivarem, visto que recobrem-se durante a anodização sulfúrica com uma fina camada de sulfato de chumbo insolúvel tornando-se quimicamente inertes. A sua passivação prolonga a vida útil dos cátodos de forma significativa.

Os cátodos de alumínio têm a desvantagem de serem atacados pelo ácido sulfúrico, à temperatura de 30°C sofrem corrosão e, em pouco tempo fissuram ao nível do líquido da cuba [8].

Os inconvenientes nos anteriores processos mencionados são: metais pesados presentes nos efluentes do processo de fosfatização, lama da fosfatização, necessidade de passivação da camada fosfatizada para uma boa resistência a corrosão, toxicidade do cromo hexavalente e baixa eficiência das camadas de cromatização trivalente. Por isso, novos recobrimentos estão

sendo trabalhados, procurando a utilização de camadas que preservem o material e que não gere um impacto ambiental, tais como:

Silanos. O silício é um composto ambientalmente aceitável. Os silanos são compostos híbridos, que apresentam grupos orgânicos e inorgânicos; os grupos orgânicos têm propriedades de materiais poliméricos, como maior flexibilidade, densidade e compatibilidade funcional com camadas de tintas; os grupos inorgânicos têm propriedades de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico [9].

A necessidade de novas técnicas de ligação em interfaces orgânico-inorgânicas surgiu em 1940 quando as fibras de vidro foram utilizadas pela primeira vez como reforços em resinas orgânicas.

A adição de silanos aumentava a resistência inicial do compósito, bem como mantinha a mesma ao longo do tempo, além disso, um filme de silano pode proteger um metal da corrosão atmosférica por seis meses até um ano. Os silanos também podem ser usados como pré-tratamento superficial de metais antes da pintura (poliuretanos, poliésteres e acrílicos), pois promovem uma excelente ligação entre o filme e o substrato.

A característica mais importante delas é a formação de uma camada densa, automontado com uma rede de silício e oxigênio. Esta camada é geralmente homogênea, tem estabilidade térmica e resiste à absorção de eletrólitos e ataque químico.

Nanocerâmicos. É baseada em uma combinação de nanoestrutura de cerâmica, do tipo óxido metálico, com metais como zircônio e/ou titânio, para produzir uma camada isenta de metais pesados e componentes orgânicos [10].

Os banhos empregados são pelo geral, uma solução aquosa de fluoretos de boro, sílica, titânio ou zircônio. O banho pode conter polímeros orgânicos para uma maior proteção à corrosão. Além disso, uma pequena quantidade de hexaflúor pode ser adicionada para aumentar a dissolução do filme de óxido formado.

Figura 1 – Estrutura geral do silano.

Fonte: FINZEL, W. A.; PARR, L. M., 1979.

Figura 2 - Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato.

Fonte: RAKIEWICZ, Ed., 2008.

A camada de conversão nanocerâmica é aplicada em várias etapas, porém num processo mais simples que o da fosfatização, o desengraxe alcalino, seguido de duas lavagens, onde o segundo é realizado com água deionizada, segue-se com a imersão no banho nanocerâmico, e uma última lavagem com água deionizada. O processo não precisa de etapas de passivação e nem da ativação, necessários no processo de fosfatização.

Podemos destacar dois tipos de tecnologias nanocerâmicas, uma que utiliza produtos à base de oxilanos, formando sobre o substrato uma nanocamada inorgânica que necessita de uma posterior etapa de secagem e outro baseado em oxifluoreto de zircônio, formando uma camada de conversão óxido metálico/oxifluoreto de zircônio, que não necessita de secagem.

Polímeros. Os novos materiais conhecidos como polímeros condutores eletrônicos, vêm sendo empregados na fabricação de revestimentos protetores contra a corrosão de metais, tanto na sua forma dopada quanto desdopada.

A polianilina (PAni), **Figura 3**, tem sido um dos polímeros eletroativos (condutores) mais estudados, por sua estabilidade no meio ambiente, alto grau

de processabilidade e interessantes propriedades redox associadas com heteroátomos na cadeia, essas qualidades têm permitido aplicações potenciais desses polímeros de anilina para uso em dispositivos práticos.

As habilidades dos polímeros de anilina em existirem em um grande número de estados redox intrínsecas fazem deles uma classe única e interessante de materiais poliméricos [13].

Estes estados de oxidação são afetados pelo pH do meio. As cinco formas comuns podem transformar-se umas nas outras facilmente por reações de oxidação-redução ou ácido-base. As alterações no polímero são acompanhadas por mudanças de cor, sendo a leucoesmeraldina amarela, a base de esmeraldina azul, o sal de esmeraldina verde, a base de pernigranilina violeta e o sal de pernigranilina azul [14].

Assim, como ilustrado na **Figura 4**, quando y é igual a 1, o polímero encontra-se completamente reduzido e possui nitrogênios apenas na forma de aminas apresentando caráter isolante e chamada leucoesmeraldina.

Quando y é igual a 0.5, temos a conhecida base de esmeraldina, onde o polímero está constituído por iguais quantidades de grupos reduzidos (aminas) e grupos oxidados (iminas), apresentando um caráter isolante.

Por fim, quando y é igual a 0, a polianilina fica completamente oxidada e todos os átomos de nitrogênio encontrasse na forma de iminas, composto conhecido como pernigranilina que também apresenta caráter isolante.

1.4. JUSTIFICATIVA E OBJETIVO

Depois da argumentação exposta anteriormente, os desenvolvimentos de novos materiais metálicos ou de recobrimentos que sejam resistentes à corrosão são de extrema importância para o aumento da durabilidade e assim diminuir as perdas diretas e indiretas que se tem. Diante disto, foi proposto a utilização de polianilinas modificadas, tal como poli(anilina-co-3-aminobenzoico/PAni3ABA) para proteção contra a corrosão de superfícies metálicas, associadas ou não a tratamentos prévios com silanos

Figura 3 - Estrutura da polianilina nos diferentes estados de oxidação.

Fonte: MACDIARMID, A. G., 2001.

Figura 4 - Diferentes estados de oxidação da polianilina.

Leucoesmeraldina desprotonada

Base de Esmeraldina

Pernigranilina desprotonada

Fonte: SYED, A. A., 1991, p. 815-837.

Vale ressaltar que os filmes de PANi não são estruturalmente muito compatíveis com o metal e por esse motivo que as SAMs (camadas auto-organizadas) surgem como uma possibilidade promissória de pretratamento, principalmente como promotor de adesão, **Figura 5**.

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

Como a primeira etapa consiste da adsorção química da molécula ao substrato, é natural que determinados substratos requeiram de certos grupos específicos para ter uma efetiva adsorção. No caso das superfícies recobertas por camadas de óxidos metálicos, como no caso do alumínio, as SAMs são normalmente obtidas a partir da utilização de ácidos alcano-fosfônicos e de

organosilanos, trabalhando nesta pesquisa com os compostos da família de organosilanos. Os grupos funcionais do agente de acoplamento de silano podem reagir tanto com o hidroxilo da superfície metálica e com o revestimento orgânico, atuando como uma ponte de ligação, **Figura 6**.

Frente às características particulares que polímeros condutores e camadas auto-organizadas apresentam quando são aplicados como revestimentos inibidores de corrosão, a ideia é comparar a proteção de cada um frente à proteção ao trabalhar com filmes duplos. Na última década foram produzidos alguns estudos com resultados promissores sobre a utilização de polímeros condutores sobre SAMs.

Assim, se tem como objetivo em o projeto de pesquisa desenvolver um revestimento anticorrosivo com alta aderência para ligas de alumínio, o qual associado com silanos, permita obter depósitos orgânicos com uma boa adesão das camadas e melhorar a resistência à corrosão do material.

Metas

- Comparação dos resultados obtidos ao aplicar como bicamadas e isoladamente os revestimentos de PANi3ABA e silano nas duas ligas com respeito aos valores de E_{corr} obtidos.

- Realização de estudos de impedância eletroquímica para as duas ligas empregando os diferentes revestimentos.

- Estudo da aderência dos revestimentos.

Para isso, foram empregadas as seguintes técnicas de análise.

1.5. TÉCNICAS DE ANÁLISE

1.5.1. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS LIGAS

Para a caracterização da superfície das ligas, utilizasse o ensaio metalográfico e a microscopia eletrônica de varredura com o fim de observar o tipo contorno e tamanho dos grãos presentes na superfície da liga.

Figura 5 – Estrutura de uma camada auto-organizadas (SAMs).

Fonte: RAMMELT, U., 2003, p. 1260.

Figura 6 – Organosilanos empregados como camadas protetoras.

Fonte: VAN OOIJ, W. J., 2006, p. 18.

1.5.1.1. Ensaio metalográfico. O controle de qualidade de um produto metalúrgico pode ser estrutural e dimensional. O primeiro preocupa-se com o material que forma a peça, sua composição, propriedade, estrutura, aplicação, entre outros. Pode ser: físico, químico, metalográfico e especial, denominado Metalografia. O segundo preocupa-se em controlar as dimensões físicas de um determinado produto, denominado Metrologia.

Os estágios para o análise de um material metálico são a preparação da superfície, ataque da mesma e observação no microscópio. O inconveniente que se tem é que há superfície do metal polido reflete a luz homogeneamente, não permitindo distinguir os microconstituintes da estrutura, por isso é necessário atacar a superfície com reagentes apropriados os quais podem ser

soluções simples ou misturas complexas. A revelação decorre da ação oxidante sobre a superfície metálica [19].

O reagente empregado no ataque das superfícies das ligas de alumínio, é o conhecido agente de Keller, uma mistura de 2 mL de ácido fluorídrico, 3 mL de ácido clorídrico concentrado, 5 mL de ácido nítrico concentrado e 190 mL de água destilada.

1.5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio óptico, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis. Além disso, a profundidade de campo é inversamente proporcional aos aumentos, sendo necessário, então, um polimento perfeito da superfície a ser observada, o que às vezes é incompatível com a observação desejada [20].

O desenvolvimento da microscopia eletrônica teve como principal desafio conseguir ultrapassar a barreira de resolução imposta pela luz visível. Diferente do microscópio ótico que usa a luz para formação de imagens, os microscópios eletrônicos empregam elétrons, sendo a principal vantagem a resolução que apresentam.

Como resultado, tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida.

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade

de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem ótica.

1.5.1.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX). A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são frequentemente determinados por estequiometria.

A análise quantitativa consiste em se obter a concentração a partir de relações de intensidade de raios-X da amostra em estudo e de um padrão apropriado. Quando a composição do padrão é próxima da composição da amostra, os efeitos da matriz sobre a intensidade de raios-X são insignificantes e a análise se reduz à comparação das intensidades observadas. Entretanto, na maioria dos casos utilizam-se padrões de elementos puros porque é possível caracterizá-los com bastante precisão, mas nestes casos a precisão da análise depende essencialmente do modelo de correção [21].

1.5.2. CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO

As várias técnicas espectroscópicas existentes podem ser utilizadas para uma série de finalidades como, por exemplo, identificar substâncias presentes na cena de um crime, que pode ser algo crucial para a identificação do culpado; determinar a concentração de substâncias em alimentos e medicamentos, permitindo avanços no controle de qualidade desses produtos; melhor compreender as propriedades microscópicas responsáveis por características macroscópicas, algo fundamental para o desenvolvimento, produção e utilização de novos materiais; procurar e descobrir elementos e substâncias que constituem a matéria de estrelas e planetas [22].

Para a caracterização da poli(anilina-co-3-ácido aminobenzoico) sintetizado quimicamente, realizou-se análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de infravermelho, calorimetria diferencial de varredura e fluorescência de raios X.

1.5.2.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (uv-vis). A absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm) por parte de moléculas, átomos ou íons está normalmente associada a transições electrónicas. Estas ocorrem quando, por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, um elétron é promovido dum estado electrónico de baixa energia para outro de energia mais elevada.

A quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente depende da concentração, do coeficiente de absorção molar, da espécie absorvente e do percurso óptico da radiação[23]. O estudo da sua variação com a concentração permite: i) a determinação quantitativa de um grande número de substâncias químicas e biológicas; ii) o estudo cinético de reações lentas em solução; iii) a determinação de curvas de titulação. Por outro lado, a compilação de espectros de absorção sob a forma de atlas ou bases de dados é usada para: i) identificação e verificação do grau de pureza de compostos; ii) cálculo da diferença de energia entre estados electrónicos e do momento dipolar da transição. O desenvolvimento da espectroscopia de absorção UV-Vis tem sido constante ao longo dos últimos anos, sendo a técnica revista em número especial da revista *Analytical Chemistry*, de dois em dois anos, desde 1945 [24].

Assim, uma das mais importantes características da PAni é a sua variação de cor após da mudança do seu estado de oxidação sendo assim de muito utilidade a caracterização do polímero por UV-vis, **Figura 7**, como no caso do copolímero trabalhado.

1.5.2.2. Espectroscopia de infravermelho (IR-FT). A radiação infravermelha do espectro eletromagnético corresponde à gama de energias por fóton entre 255×10^{-21} e 199×10^{-24} J, o que equivale a frequências entre 384×10^{12} e 300×10^9 Hz.

Figura 7 – Espectros eletrônicos UV-vis de PANi em diferentes estados de oxidação.

Fonte: KANG, E. T., et al, 1998, p. 300.

Estas frequências podem converter-se na unidade mais utilizada em espectroscopia infravermelho, o número de ondas, ν , (geralmente expresso em cm^{-1}), dividindo pela velocidade da luz, c (em $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

É tradicionalmente dividida em três regiões: infravermelho próximo (12800 a 4000 cm^{-1}), infravermelho médio (4000 a 200 cm^{-1}) e infravermelho longínquo (200 a 10 cm^{-1} , em vácuo) [26].

Para compreender o que se passa quando um feixe de radiação infravermelha incide numa molécula, é necessário ter em conta que os átomos não permanecem em posições fixas, mas oscilam nas vizinhanças das suas posições médias. O caso mais simples é o das moléculas diatómicas.

Com uma radiação eletromagnética apropriada, ou seja, de comprimento de onda e energia suficiente relativo ao estado fundamental e ao primeiro nível de energia vibracional da molécula, é possível estimular transições entre os níveis de energia vibracionais.

Quando ocorrem estas interações, o material absorve energia das radiações eletromagnéticas e é realizada uma detecção pela diferença entre a intensidade inicial e final da radiação. Desta forma, podem-se detectar distensões nas ligações químicas, características para os diversos grupos funcionais presentes em uma amostra [27].

1.5.2.3. Calorimetria diferencial de varredura. A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica térmica onde a diferença de temperaturas $T_{\text{amostra}} - T_{\text{referência}}$ é registada em função da temperatura do sistema, à medida que a amostra é aquecida ou arrefecida, a uma velocidade constante.

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor.

No primeiro, a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores. Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura.

No segundo, no forno os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez

que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos, os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. Assim, uma curva de μV versus tempo pode ser computado. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência [28].

1.5.2.4. Fluorescência de raios-x (XRF). Os raios X formam parte do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda que variam da ordem de 10 nm a 0,01 nm (0,124-124 keV), tendo sua origem em dois processos físicos distintos: ou pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia, em tubos de raios X (tubos de raios catódicos), onde parte ou toda a energia cinética dos elétrons é convertida em raios X (radiação de “Bremsstrahlung”), ou pela transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos.

Os raios X produzidos pela desaceleração de um feixe de elétrons formam um espectro contínuo de distribuição de energia, que está diretamente associada com a alta tensão aplicada ao tubo, ao passo que os raios X originados pela transição de elétrons formam um espectro discreto de distribuição de energia e está diretamente associada ao número atômico do elemento (raios X característicos).

O segundo processo, ou seja, os raios X característicos, é que forma a base da técnica analítica de fluorescência de raios X, pois, se pudermos identificar e medir os raios X característicos, identificando o elemento químico que o origina e determinando sua concentração. Dessa forma, a técnica consiste em “provocar” transições eletrônicas para que ocorra a emissão de

raios X característicos; separar os raios X característicos, ou por seu comprimento de onda ou por sua energia, e medi-los [29].

1.5.3. AVALIAÇÃO DOS FILMES

1.5.3.1. Avaliação eletroquímica.

1.5.3.1.1. Polarização potenciodinâmica. As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a sua curva de polarização [30].

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante.

A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização [31]. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, utilizando-se do conceito de densidade de corrente. A curva de polarização potenciodinâmica sob controle potencioestático é uma técnica muito utilizada em estudos de corrosão, uma vez que importantes informações podem ser obtidas, tais como, potencial de corrosão, potencial de passivação, entre outros [31].

Essa curva é obtida em uma lenta varredura linear de potencial para valores mais positivos. A curva experimental obtida utilizando este procedimento denomina-se curva de polarização potenciodinâmica ou quase estacionária. A **Figura 8** ilustra um exemplo de tal curva. Inicialmente na escala de potencial está dividido entre as regiões catódicas e anódicas, identificadas

como região ativa, passiva e transpassiva. Na região catódica, a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico, isto dependendo do pH da solução eletrolítica, da composição química da liga e de outros fatores que influenciam o ataque eletroquímico.

Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal / solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal.

Na ocorrência simultânea dos processos catódico e anódico, estabelecem-se as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) na superfície do metal, conduzindo-se a um potencial de equilíbrio, o potencial de corrosão (E_{cor}), entre a região catódica e anódica, conforme observado na **Figura 8**.

O potencial de corrosão (E_{cor}) pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução, o potencial a partir do qual se inicia o processo de corrosão metálica. No E_{cor} as correntes catódicas (i_c) e anódica (i_a) são iguais em magnitude compondo a corrente de corrosão (i_{cor}).

A partir de E_{cor} , observa-se na **Figura 8** que a medida que se aumenta o potencial, a densidade de corrente também aumenta (esta medida de densidade de corrente é diretamente proporcional a taxa de corrosão) até serem atingidos os valores de potencial crítico de passivação (E_{crit}) e a de densidade crítica de passivação (i_{crit}), na qual a transição ativo-passivo ocorre.

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

Figura 8 – Curva de polarização potenciodinâmica padrão para um material metálico que sofre uma dissolução ativo-passiva, indicando as diferentes regiões que formam a curva de polarização e os parâmetros eletroquímicos de interesse.

Fonte: Gentil, V., 1996, p. 170.

A região passiva, que corresponde à segunda divisão da região anódica, inicia-se no potencial crítico de passivação (E_{crit}) e estende-se até o potencial de pite (E_p), apresentando uma densidade de corrente mínima de passivação (i_{pass}). Após atingir um determinado valor de potencial, o potencial de pite (E_p), este equilíbrio deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido à rutura da película passivadora superficial. Esta região é denominada de transpassiva.

Quanto menores os valores de densidade de corrente crítica de passivação (i_{crit}) e o potencial crítico de passivação (E_{crit}) maior a facilidade do material metálico para se passivar, em um determinado meio.

Quanto menor a densidade de corrente de passivação (i_{pass}), menor será a taxa de corrosão na passividade. A densidade de corrente (i_{cor}) é um parâmetro que permite relacionar, a partir de uma curva de polarização, os

resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio.

1.5.3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

O circuito de resistência elétrica é bem conhecido e definido pela lei de Ohm. Resistência é a propriedade do circuito de resistir ao fluxo da corrente elétrica. Matematicamente pode ser expressa como:

$$R = \frac{V}{i} \quad (1)$$

Onde R é a resistência em ohms, V é a voltagem em volts e i é a corrente em amperes. Mas nesse caso a relação se aplica a circuitos com um elemento, o resistor.

As definições de uma resistência ideal, lei Ohm, é válida para todas as correntes e todos os potenciais elétricos, isto é, a resistência é independente da frequência da corrente, a corrente alternada e o potencial estão sempre em fase.

Nos circuitos elétricos em geral, muitos sistemas exibem comportamentos mais complexos e nesses casos o conceito simples de resistência puramente ôhmica não se aplica. Por isso deve-se ampliar o conceito, usando aquela denominação de impedância, Z, a qual corresponde a medida da tendência que o circuito tem de impedir o fluxo da corrente alternada. A expressão matemática equivalente é:

$$Z = \frac{V_{ac}}{i_{ac}} \quad (2)$$

Onde Z é a impedância em ohm, V_{ac} é a voltagem alternada em volts e i_{ac} é a corrente alternada resultante em ampere.

Essa equação, a pesar de ser muito simples, envolve sofisticados conceitos e suposições.

Ao se aplicar a um sistema uma diferença de potencial ou uma corrente alternada de pequena intensidade, se obtém uma resposta dependente do tempo, não sendo suficiente conhecer as intensidades dessas respostas, mas também como elas estão relacionadas com o tempo, a **Figura 10** mostra a importância dessas relações.

Figura 9 – Interpretação gráfica da lei de Ohm.

Fonte: Barsoukov, E., 2005, p. 430.

Figura 10 – Corrente e tensão em função do tempo, com destaque para a diferença de fase.

Fonte: Barsoukov, E., 2005, p. 431.

A magnitude da impedância do sistema, em ohms, pode ser expressa pela taxa de variação da tensão, em volts, em função da corrente, em amperes. Matematicamente isso é apresentado como $|Z|$.

$$V(t) = Z \cdot i(t) = |Z| \cdot |i| \exp(\omega t - \varphi) \quad (3)$$

$$V(t) = V_0(\cos \omega t) \quad (4)$$

$$i(t) = i_0(\cos \omega t + \varphi) \quad (5)$$

Onde: V_0 – corresponde à amplitude da corrente, ω – é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e φ – a diferença de fase entre a corrente $i(t)$ e o potencial $V(t)$.

A impedância também pode ser expressa em termos das relações de Euler:

$$\exp(j \cdot \varphi) = \cos \varphi + j \cdot \sin \varphi \quad (6)$$

$$V(t) = V \exp(j \cdot \omega t) \quad (7)$$

$$i(t) = i_0 \exp(j \cdot \omega t + j \cdot \varphi) \quad (8)$$

Assim, ela também aparece representada por:

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| \exp(\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad (9)$$

Na forma de função complexa, é representada por vetores cujas componentes correspondem as componentes reais e imaginárias:

$$Z = Z' + j \cdot Z'' \quad (10)$$

A parte real corresponde a valores de resistência ôhmica, $Z'=R$, e a parte imaginaria a valores de reatâncias indutivas e capacitivas, $Z''=X$.

$$Z = R + jX = |Z| \exp(j\varphi) \quad (11)$$

Sendo:

$$R = |Z| \cos\varphi \quad (12)$$

$$X = |Z| \sin\varphi \quad (13)$$

A impedância $|Z|$, vetor distancia, pode ser definida:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (14)$$

Sendo a diferença de fase:

$$\varphi = \arctg \frac{X}{R} \quad (15)$$

Então, graficamente a impedância pode ser representada como a **Figura 11**, conhecida como gráfico de Nyquist [34]. A parte real é representada no eixo X e a parte imaginaria no eixo Y. A impedância é atribuída ao $|Z|$, e φ será sempre o angulo entre este vetor e o eixo X, onde $\varphi = \arctg(Z)$. Uma segunda maneira de representar a impedância é atribuída a Bode, sendo conhecida como diagrama de Bode, **Figura 12**.

Uma das estratégias mais utilizadas na interpretação de resultados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica em estudos de interfaces, baseia-se na comparação entre a região interfacial e um circuito elétrico equivalente [34], a partir da idealização de um modelo físico para a

Figura 11 – Representação da impedância empregando o diagrama de Nyquist.

Fonte: Barsoukov, E., 2005, p. 430.

Figura 12 – Representação da impedância por meio do diagrama de Bode.

Fonte: Barsoukov, E., 2005, p. 430.

interface, com a finalidade de se obter informações sobre o sistema, como a presença de defeitos no revestimento e reatividade da interface, entre outros.

A impedância eletroquímica pode ter um circuito elétrico associado, pelo que os principais elementos utilizados em eletrotécnica são: resistor (R), capacitor (Q) e o indutor (L), os quais têm valores de impedância distintos,

Tabela 1.

A impedância do capacitor, que representa o acúmulo de espécies carregadas, não apresenta componente real. A corrente que atravessa o capacitor está sempre defasada 90° em relação à voltagem. O indutor representa a deposição de camadas de superfície, como camadas de passivação, e assim como o capacitor, está sempre defasado 90° em relação à voltagem, porém na direção contrária.

Tabela 1 - Principais elementos de impedância.

Elemento	Símbolo	Expressão de impedância
Resistência	R	R
Capacitância	C	$1/i\omega C$
Indutância	L	$i\omega L$
Warburg	W	$1/Y_0(i\omega)^{1/2}$
EFC	Q	$1/Y_0(i\omega)^n$

Fonte: AMIRUDIN, A., 1995, p. 15.

O elemento de Warburg é utilizado para o modelo linear de difusão semi-infinita, onde Y_0 é proporcional a capacitância interfacial. O elemento de fase constante (EFC) é um elemento geral que pode representar uma variedade de elementos.

1.5.3.1.2.1. Circuitos equivalentes. Um modelo físico detalhado de todos os processos de um sistema eletrodo-material pode ser muito complicado para justificar seu uso inicial. A alternativa que se emprega é mostrar que uma impedância medida pode ser bem aproximada pela impedância de um circuito equivalente de resistores, capacitores, indutâncias e possivelmente alguns elementos de circuito distribuído. Em tal circuito uma resistência representa um caminho condutor e um dado resistor no circuito deve descrever a condutividade de volume do material ou até mesmo a etapa química associada a uma reação do eletrodo [36].

Analogamente, capacitâncias e indutâncias são usualmente associadas a regiões de polarização de cargas espaciais e a processos específicos de adsorção em um eletrodo. Saliente-se que elementos de circuito ordinário, como resistores e capacitores, são sempre considerados constantes fixadas que envolvem propriedades ideais. Mas todos os resistores reais são de tamanho finito e assim estão distribuídos no espaço, conseqüentemente sempre apresentam fenômeno de indutância capacitância e atraso no tempo de resposta. Existem dois tipos de distribuições de elementos de circuito relacionados, mas de diferentes maneiras, com a extensão espacial finita de qualquer sistema real.

O primeiro está diretamente associado a processos não locais, tais como difusão, que podem ocorrer mesmo em material completamente homogêneo, cujas propriedades físicas, como mobilidades de carga, são as mesmas em todo o espaço. O outro tipo, exemplificado pelo elemento de fase constante (CPE, do inglês *constant-phase element*), surge devido às propriedades microscópicas do material estarem frequentemente distribuídas entre elas mesmas.

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

Tendo em vista essa abordagem na interpretação de resultados obtidos por EIE relacionados a fenômenos de corrosão em superfícies protegidas por revestimentos, uma série de circuitos equivalentes foi desenvolvida no decorrer dos anos [34,35].

Durante o processo de corrosão eletroquímica de uma superfície desbloqueada, observasse as características de uma reação de transferência de carga convencional, obtendo diagramas de Nyquist e de Bode com formas características para descrever o processo estudado mostrando o comportamento apresentado na **Figura 13** respectivamente, sendo descritos a partir do circuito equivalente mostrado na **Figura 13**, conhecido como circuito de Randles.

Figura 13 – Circuito de Randles e seus respectivos diagramas de a) Nyquist e b) Bode característicos durante o processo de corrosão eletroquímica de uma superfície desbloqueada.

Fonte: BONORA, P. L., 1996, p. 1080.

Para o diagrama de Nyquist se obtém a forma de um semicírculo cujas principais relações matemáticas são apresentadas na mesma **Figura 13**. A impedância total para o sistema é dada pelo número complexo ($Z = Z_i + iZ_r$), assim:

$$Z = R_s + \frac{(1/R_{ct})}{(1/R_{ct}^2) + \omega^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega C_{dl}}{(1/R_{ct}^2) + \omega^2 C_{dl}^2} \quad (16)$$

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

Para o diagrama de Bode, trabalha-se em duas regiões distintas e independentes. O perfil da dependência de $\log|Z|$ com a frequência nas regiões em que o sistema apresenta um comportamento puramente resistivo,

observa-se linhas horizontais, correspondentes a valores de ângulo de fase próximos de zero. É possível observar os valores de R_s na região de altas frequências e $(R_s + R_{ct})$ nas regiões de baixas frequências.

Na região de frequências intermediárias, $\log|Z|$ em função da frequência comportasse como uma reta, que descreve o aumento da impedância capacitiva com o a variação de ω , até que os valores da mesma seja maiores que R_{ct} . Nesta região a impedância apresenta comportamento capacitivo, de onde resultam os valores de ângulo de fase próximos de 90° .

Por outra parte, a determinadas condições, a velocidade de uma reação faradáica pode ser limitada por fenômenos de transporte de massa. Nesses casos existe um esgotamento rápido da espécie reativa na superfície do eletrodo e a velocidade de difusão da espécie em solução até o eletrodo é o fator que limita a velocidade de reação. Quando isso ocorre, o perfil de impedância do sistema muda, obtendo os diagramas de Nyquist e Bode os apresentados respectivamente na **Figura 14**, que por sua vez podem ser descritos a partir do circuito equivalente mostrado na **Figura 14**.

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

Sendo R_s é a resistência da solução, C_{dl} é a capacitância da dce, R_{ct} é a resistência associada à reação de transferência de carga, σ é o fator análogo à capacitância relacionado à impedância difusional, ω é a frequência angular do sinal alternado e $i = (-1)^{1/2}$.

Para a corrosão de superfícies protegidas por revestimentos orgânicos, os parâmetros relacionados à capacitância e resistência do filme que protege a superfície devem ser incorporados ao modelo, sendo que essas são determinantes para as características observadas nos diagramas de Nyquist e Bode.

$$Z = R_s + \frac{1}{i\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} + \frac{1}{\sqrt{i\omega\sigma}}}} \quad (17)$$

Figura 14 – Circuito de Randles e seus respectivos diagramas de a) Nyquist e b) Bode característicos durante o processo de corrosão eletroquímica limitada por fenômenos de transferência de massa.

Fonte: BONORA, P. L., 1996, p. 1081.

1.5.4. AVALIAÇÃO MECÂNICA

1.5.4.1. Teste de aderência. Uma grande quantidade de testes pode ser usada para avaliar a aderência de um revestimento eletrodepositado. Atualmente o ensaio mais utilizado é o de tração (Pull-off test).

Este método é baseado na aplicação de uma força trativa crescente perpendicularmente ao plano da interface revestimento/substrato, até que ocorra o desprendimento. Para a aplicação da força trativa é necessário a utilização de adesivo apropriado entre a face revestida do corpo de prova e a face de um corpo extrator. Para que o ensaio tenha validade, a resistência do adesivo deve ser no mínimo igual à aderência entre o revestimento e o substrato 24 que se pretende medir.

Figura 15 - Destacamento na área quadriculada para o corte em grade.

Fonte: FAZENDA, J. M. R., 1993, p. 1180.

Ao final de cada eletrodeposição é realizado o teste da fita filamentosa ou teste de aderência conforme a norma técnica NBR-11003 (ABNT). Esse ensaio é útil para análise de aderência, pois a fita filamentosa tem níveis de adesão padronizados e assim a força aplicada na retirada da mesma satisfaz índices de adesão do revestimento.

Se o revestimento resiste à força aplicada na retirada da fita, considera-se de boa aderência. O resultado do desprendimento do revestimento foi comparado com a **Figura 15**, presente na mesma norma técnica, onde 0 é considerada uma ótima aderência e 4, uma péssima aderência.

Capítulo II

EXPERIMENTAL

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

2.1. POLIMENTO DAS AMOSTRAS

As ligas de alumínio foram manualmente polidas utilizando-se lixas d'água de diferentes granulometrias (100 até 1200) e constantemente lavadas com água até se obter uma superfície com distribuição homogênea livre de buracos, riscos e inclusões.

Posteriormente, foi realizado o espelhamento das amostras em tecido com suspensão de alumina, seguido de lavado e imersão em um banho de ultrassom durante 10 minutos com o fim de limpar qualquer impureza presente na superfície da pesa.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS LIGAS

2.2.1. ENSAIO METALOGRÁFICO

Para se verificar o grau de ataque à superfície por corrosão, as diferentes ligas de alumínio foram analisadas por microscopia óptica antes e após da imersão de cada uma das ligas no reagente de Keller durante 60 segundos. As imagens ópticas foram obtidas utilizando-se um microscópio óptico Leica modelo DM ILM acoplado a um sistema de aquisição de imagens QWinV3.

2.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a superfície dos eletrodos antes e após da imersão no reagente de Keller, a fim de se verificar o grau de ataque à superfície. As imagens foram obtidas utilizando-se um microscópio Zeiss – Leica modelo DSM 960, operando com feixe de elétrons de 15 a 20 kV, com diferentes ampliações (500x, 1000x e 5000x).

2.2.3. ANÁLISE DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

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

2.3. SÍNTESE DO COPOLÍMERO

2.3.1. REAGENTES

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

Os reagentes utilizados na síntese química do copolímero PAni3ABA e em sua caracterização são descritos a seguir:

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

- Ácido clorídrico, HCl (37%);

- Persulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$ (98%);

- N-metil-2-pirrolidona;

Os reagentes utilizados na preparação das SAMs foram os seguintes:

- Etanol (P. A.);

- Octadecil-trimetóxi-silano (90%);

Nos ensaios de corrosão foi utilizada solução de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$:

- Cloreto de sódio, NaCl (P. A.).

2.3.2. SÍNTESE QUÍMICA DO COPOLÍMERO: POLI(ANILINA-CO-3-AMINOBENZOICO/PANI3ABA)

A síntese química foi realizada conforme o procedimento descrito por MacDiarmid para a obtenção da polianilina realizando algumas modificações necessárias.

Prepara-se uma solução de 1 mol L^{-1} de HCl, se tomam 150 mL da solução e se deixa em agitação por 30 minutos mantendo uma temperatura de 0°C com ajuda de um banho gelo e sal.

Seguidamente adiciona-se 20% de ácido 3-aminobenzoico e depois da completa dissolução do ácido, adiciona-se 80% de anilina, previamente destilada, para um volume total de 7 mL com agitação constante durante 30 minutos.

Prepara-se em outro matraz, uma solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio (agente oxidante), depois a solução é colocada em um condensador com torneira, mantida também a 0°C em um banho gelo.

A solução B é lentamente adicionada durante 30 minutos à solução A, sob constante agitação, proporcionada por um agitador mecânico, observando constante variação na cor da solução. Se deixa durante duas horas em agitação, **Figura 16**.

Após o final da síntese, o polímero obtido é filtrado a vácuo em um funil de Buchner e lavado com solução 1 mol L^{-1} de HCl até que o filtrado se tornasse incolor. O precipitado é transferido para uma placa de Petri e seco em uma estufa a 50°C , sob vácuo por 24 horas.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO POLI(ANILINA-CO-3-AMINOBENZOICO/PANI3ABA)

O copolímero obtido, foi caracterizado por espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de fotoelétrons por raios X, calorimetria diferencial de varredura e Fluorescência de raios-X (FRX).

Figura 16 – a. Esquema do arranjo experimental utilizado para a realização das sínteses química de PAni. b. Cor final da solução.

Fonte: Autoria própria.

2.4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Para realização dos estudos espectroscópicos nas regiões do UV-vis-NIR, a amostra do polímero foi dissolvida em NMP. Assim, foi possível observar as diferenças entre os espectros do copolímero (polianilina modifica) e a polianilina.

O espectro de UV-vis-NIR do polímero foi obtido em um espectrofotômetro VARIAN-CARY modelo 2315, utilizou-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e como referência (branco) a solução de NMP sem o polímero.

2.4.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IR-FT)

O polímero foi triturado na presença de KBr, para confecção de pastilhas e o espectro foi obtido em um equipamento da Bomem, modelo MB-102 com FTIR, com o auxílio do programa Spectra Calc., no intervalo de comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.4.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As medidas de calorimetria foram feitas em um reator agitado e colocado em um banho gelo (cambio de transferência de calor constante). A temperatura do reator foi medida empregando uma proveta thermistora.

2.4.4. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

As medidas de fluorescência do copolímero foram feitas em solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} , no equipamento Spex Fluoromax fluorometer usando um comprimento de onda de excitação de 315 nm.

2.5. PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DAS LIGAS DE ALUMÍNIO

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

2.5.1. PREPARAÇÃO DAS SAMS

A solução de SAM foi preparada adicionando-se 0,75% em volume do organosilano (ODTMS) a uma mistura 1:9 água:etanol, a solução foi agitada durante 30 minutos para se garantir a hidrólise do organosilano. As amostras foram então imersas nessa solução por 10 minutos e, posteriormente, secas ao vácuo[38].

2.5.2. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE PANI

Preparou-se uma solução saturada da PANi3ABA, dissolvendo-se 2 g do copolímero (sintetizado quimicamente) em 10 mL de N-metil-pirrolidona (NMP), com auxílio de um banho de ultra-som. A solução foi colocada gota a gota (90 gotas em total) sobre a superfície da liga e seca a 50°C sob vácuo por 12 horas.

2.5.3. PREPARAÇÃO DAS BICAMADAS SAM/PANI3ABA

As bi-camadas foram obtidas imergindo-se as amostras pré-tratadas na solução de SAM e colocando gota a gota a solução saturada de PANi3ABA (90 gotas em total).

2.6. AVALIAÇÃO DOS FILMES

2.6.1. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA

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

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

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

2.6.1.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os experimentos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT30 com módulo FRA2, equipado com módulo de análise de resposta de frequência, e controlado por um microcomputador, com auxílio do software NOVA – Advanced Electrochemical Software. As medidas de impedância em função do tempo de imersão foram realizadas no potencial de circuito aberto do sistema (cuja variação foi monitorada em função do tempo de imersão) no intervalo de frequência de 10 mHz a 100 kHz com 70 pontos por década, com uma amplitude do sinal de perturbação de 10 mV rms. Se trabalho com tempos de imersão de 1, 3, 8, 12 e 24 horas respectivamente para cada amostra.

As medidas obtidas permitem estudar a estabilidade e a variação do caráter protetor dos filmes poliméricos na superfície das amostras, em função do tempo de imersão em um meio altamente corrosivo, cloreto de sódio, quem favorece a ocorrência de processos de corrosão localizada, conhecida como corrosão por pites.

2.7. AVALIAÇÃO MECÂNICA

2.7.1. TESTE DE ADERÊNCIA

As amostras das diferentes ligas onde o copolímero foi aplicado diretamente o sobre os revestimentos ODTMS foram submetidas ao teste de aderência, segundo a norma técnica NBR 11003.

A superfície da liga livre de imperfeições, limpa e seca é cortada empregando um dispositivo de cortes cruzados em ângulo reto, obtendo-se uma grade de 25 quadrados. Depois, com uma lupa com aumento de sete vezes, observa-se se o substrato foi alcançado, sendo removidos os resíduos provenientes dos cortes com um pincel de cerdas macias. Finalmente, uma fita adesiva (fita filamentosa Scotch 880 da 3M, com adesividade de $32 \pm 4 \text{ g mm}^{-1}$) é aplicada sobre a área quadriculada e removida, puxando-se firmemente, num ângulo próximo a 45° .

A área ensaiada foi examinada quanto ao destacamento, e a aderência foi classificada de acordo com a norma técnica.

Capítulo III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos durante a caracterização da superfície das ligas, seguida da síntese do copolímero PAni3ABA e sua respectiva caracterização. Os resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos serão apresentados e discutidos separadamente para cada liga estudada.

Para cada amostra serão apresentados os resultados das medidas de PCA antes dos testes de corrosão, depois se apresenta as curvas de polarização para cada uma das ligas submetidas aos diferentes tratamentos de superfície e suas imagens obtidas por microscopia óptica antes e após da realização das curvas de polarização. Por último, se tem os resultados da EIE em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹ para cada uma delas.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS LIGAS

Foram estudadas principalmente as ligas a AA2024 e a AA7075 empregadas na criação das aeronaves. Ambas ligas após do processo de polimento com lixas d'água, foram observadas primeiro pelo microscópio óptico e atacadas com o reagente de Keller por um minuto, sendo possível observar a forma de grãos como estão formadas as ligas, **Figuras 17 – 20**, e onde também se observa a presença de ranhuras, provenientes do processo de polimento.

Seguidamente a composição da superfície das duas amostras é verificadas por MEV, **Figuras 21 – 22** para as amostras só com polimento e brilho e **Figuras 23 – 24** depois de polida, brilhada e atacada com o reagente de Keller.

A composição química delas, obtida por EDX é apresentada nas **Tabelas 2 e 3** respectivamente.

Figura 17 - Liga AA-2024 antes do ataque com o reagente de Keller, com ampliação de (1) 5x (100 μm) até (2) 20x (20 μm).

Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Liga AA-2024 depois do ataque com o reagente de Keller durante 60 segundos, com ampliação de (1) 5x (100 μm) até (2) 20x (20 μm).

Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - Liga AA-7075 antes do ataque com o reagente de Keller, com ampliação de (1) 5x (100 μm) até (2) 20x (20 μm).

Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - Liga AA-7075 depois do ataque com o reagente de Keller durante 60 segundos, com ampliação de (1) 5x (100 μm) até (2) 20x (20 μm).

Fonte: Autoria própria.

Figura 21 - Imagens da liga AA 2024 só com polimento e brilho, com ampliação de (1) 200x, (2) 500x, (3) 1000x até (4) 5000x.

Fonte: Autoria própria.

Figura 22 - Imagens da liga AA 7075 depois de polida e brilhada, com ampliação de (1) 200x, (2) 500x, (3) 1000x até (4) 5000x.

Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Imagens da liga AA 2024 depois de polida, brilhada e atacada com o reagente de Keller, com ampliação de (1) 200x, (2) 500x, (3) 1000x até (4) 5000x.

Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Imagens da liga AA 7075 depois de polida, brilhada e atacada com o reagente de Keller, com ampliação de (1) 200x, (2) 500x, (3) 1000x até (4) 5000x.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 - Composição química da liga de alumínio AA2024 (% atômica) utilizada neste estudo.

Elemento	Al	Cu	Mg	O
%	46,87	41,34	10,78	1,01

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 - Composição química da liga de alumínio AA7075 (% atômica) utilizada neste estudo.

Elemento	Al	Zn	Mg	Cu	O
%	54,63	32,94	9,50	2,73	0,20

Fonte: Autoria própria.

Na primeira **Tabela** pode-se observar que o cobre é o principal elemento da liga AA2024, na qual também se pode encontrar uma quantidade significativa de magnésio. Nesta análise verificou-se a presença de aproximadamente 41,34% de cobre e cerca de 10,78% de magnésio. Pode-se observar, também, a presença de oxigênio, proveniente da oxidação da liga.

Na segunda **Tabela**, o zinco é o principal elemento da liga AA7075, na qual também se pode encontrar quantidades menores de magnésio e cobre. Nesta análise verificou-se a presença de aproximadamente 32,94% de zinco, cerca de 9,50% de magnésio e 2,73% de cobre. Pode-se observar também a presença de oxigênio, proveniente da oxidação da liga.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO POLI(ANILINA-CO-3-AMINO BENZOICO/PANI3ABA)

Para a caracterização do polímero obtido utilizou-se às técnicas do ultravioleta-visível (UV-Vis), para obter informações sobre o comportamento eletrônico do filme, e de espectroscopia do infravermelho (FTIR), com a finalidade de confirmar a composição do filme polimérico. Também se utilizou a calorimetria diferencial de varredura e Fluorescência de raios-X (FRX).

3.2.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

O espectro UV-vis da PAni3ABA, **Figura 25**, apresenta diferentes razões na solução 1mol/L de NH₄OH. A primeira absorção (ombro) é ao redor dos 280

nm e é atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$, representando os elétrons de anti-enlace no grupo COO^- .

A banda entre 320 e 338 nm é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, a qual é relacionado à extensa conjugação entre anéis adjacentes na cadeia polimérica.

Esta banda aparece a menor longitude de onda que na PAni porque os copolímeros são menos conjugados e a energia de transição aumenta.

A terceira banda, na zona visível, é atribuída à transição do éxciton da quinona e é atribuída a um salto eletrônico na cadeia intra- e inter-. A $\lambda_{\text{máx}}$ da banda depende da oxidação do copolímero.

O comportamento evidenciado pelo espectro UV-vis sugere que a condutividade diminui enquanto as unidades 3ABA são incorporadas no copolímero, o qual também pode ser observado no espectro do FTIR.

3.2.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IR-FT)

O espectro de infravermelho obtido é apresentado na **Figura 26**. A análise feita, de acordo com a literatura, mostra que o copolímero apresenta bandas similares as reportadas para a PAni, uma banda ao redor de 1566 cm^{-1} atribuída ao estiramento vibracional do anel quinonimina ($\text{C}=\text{N}$); ao redor de 1478 cm^{-1} uma banda que corresponde ao estiramento vibracional do anel aromático ($\text{C}-\text{C}$). Ao redor de 1296 cm^{-1} observa-se uma banda atribuída ao estiramento vibracional da ligação $\text{C}-\text{H}$; em 1243 cm^{-1} , uma banda atribuída ao estiramento vibracional da ligação $\text{C}-\text{N}$.

Uma banda larga e intensa é observada a 1125 cm^{-1} correspondente a flexão aromática no plano ($\text{C}-\text{H}$), enquanto uma banda aos 795 cm^{-1} corresponde a flexão aromática fora do plano ($\text{C}-\text{H}$).

Por fim, aos 1670 cm^{-1} observa-se uma banda atribuída ao estiramento do grupo carboxílico ($\text{C}=\text{O}$) que confirma a incorporação da unidade de ácido aminobenzoico e por tanto à formação do copolímero esperado.

3.2.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

O espectro do perfil da calorimetria diferencial de varredura é apresentado na **Figura 27**, sendo a temperatura constante até a reação quase chegar ao fim, onde se observa que atinge o valor máximo e depois decresce.

Figura 25 - Espectro da PAni3ABA na região do UV-vis.

Fonte: Autoria própria.

Figura 26 - Espectro da PAni3ABA na região do IR-FT.

Fonte: Autoria própria.

Em quanto o reator esfria-se com ajuda do banho gelo, é possível observar no perfil do copolímero, que a maior produção de calor se apresenta ao final da reação, pois a transferência de calor do banho gelo não é suficiente para manter a temperatura o qual incrementa até que a reação termina.

Figura 27 - Perfil da calorimetria diferencial de varredura da PAni3ABA (línea preta) comparada com a PAni (línea vermelha).

Fonte: Autoria própria.

Um comportamento pouco similar se evidencia para a polianilina.

3.2.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF)

O espectro XPS para o copolímero PANI3ABA, **Figura 28** apresenta as sinais para o C1s e a **Figura 29** as sinais do N1s.

O sinal do C1s apresenta quatro picos componentes. O primeiro às 28.462 keV, é devido aos carbonos aromáticos; o sinal aos 28.595 keV é assinado aos carbonos presentes na quinonimina.

O pico aos 28.735 keV é adjudicado às espécies carregadas ($C - N^+$ o $C = N^+$) [39], e por fim, a sinal aos 28.869 keV é devida à presença do grupo carbóximo o carboxilato.

O N1s apresenta dois componentes, um pico aos 2.3012 e 2.3104 keV, **Figura 29**. A primeira sinal é atribuída à amina o grupo imina [40], e a segunda sinal é devida à carga positiva do átomo de nitrogênio. A **Tabela 4** apresenta a área total das sinais da PAni3ABA.

Figura 28 – Espectro XPS para PAni3ABA, sinais C1s.

Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Espectro XPS para PAni3ABA, sinais N1s.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Medidas XPS para PAni3ABA.

	Energia de enlace (keV)	Sinal Integrada
C1s no anel aromático	28.462	50.27005
C1s na unidade de quinonimina	28.595	34.98104
C1s espécies carregadas	28.735	7.08981
C1s grupo carbóxilo	28.869	7.65909
N1s na amina o grupo imina	2.3012	63.33752
N1s espécies carregadas	2.3104	36.66248

Fonte: Autoria própria.

3.3. AVALIAÇÃO DOS FILMES

3.3.1. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA

- Liga AA 2024

A variação do potencial de circuito aberto da liga AA2024, com os diferentes revestimentos, em função do tempo de imersão em solução de NaCl 0,6 mol/L, foi acompanhada durante 3 horas.

Quando a amostra da liga sem tratamento é mantida em solução de NaCl por 3 horas, o potencial de circuito aberto, que inicialmente é de -0,650 V sofre um leve aumento, até um valor constante de -0,630 V aproximadamente, devido a formação de uma camada de óxido passivante sobre a liga. As amostras recobertas com os diferentes revestimentos (silano, copolímero e silano + copolímero) apresentam valores de potencial de circuito aberto maiores que o potencial de equilíbrio da liga sem tratamento, indicando uma maior resistência à corrosão.

- Pré-tratamento com SAM e Copolímero.

3.3.1.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica. Na **Figura 30** se tem as curvas de polarização potenciodinâmica para as superfícies das ligas de alumínio AA2024, com e sem as superfícies tratadas com as diferentes camadas auto-organizadas, em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos dessas curvas são apresentados na **Tabela 5**. Observa-se o potencial de corrosão (E_{corr}) em -0,66 V, e o potencial de pite (E_{pite}), no qual se inicia o processo de corrosão por pite, em -0,608 V, para a amostra sem tratamento, é um valor muito próximo ao E_{corr} , o que mostra que para esta liga o processo de corrosão por pites ocorre quase que simultaneamente com o processo de corrosão uniforme.

Já para a modificação das superfícies com camadas auto-organizadas, silano, **Figura 30**, leva a um deslocamento do E_{corr} , para valores levemente mais positivos, quando comparados com a liga sem tratamento, o que pode ser associado à proteção anódica conferida por esses revestimentos, o qual é verificado por Hintze e colaboradores ao aplicar decil-trietoxi-silano sobre a liga de alumínio AA2024 [41].

Figura 30 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA2024 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L, a 25 °C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s, a. Sem tratamento (preto); b. Com silano (verde); c. Com silano + PAni3ABA (azul); d. Com PAni3ABA (vermelho).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Potenciais de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga AA2024.

Amostra	E_{corr}/V	I_{corr}/Acm^{-2}	E_{pite}/V
Sem tratamento	-0,66	$3,35 \times 10^{-6}$	-0,56
Silano	-0,61	$1,68 \times 10^{-6}$	-0,54
Silano + Copolímero	-0,60	$6,44 \times 10^{-6}$	-0,54
Copolímero	-0,57	$2,92 \times 10^{-6}$	-0,51

Fonte: Autoria própria.

O potencial de pite é mantido aproximadamente na mesma região que para a superfície sem tratamento, o que pode estar relacionado com a ocorrência de falhas no revestimento em regiões ricas em cobre [41].

Para a liga revestida somente com PAni3ABA, o potencial de corrosão é deslocado cerca de 90 mV para valores mais positivos em relação à liga sem qualquer tratamento. O E_{pite} também é levemente deslocado para valores mais positivos (50 mV), pois a proteção anódica obtido do revestimento de PAni3ABA pode se confirmada pelo valor da densidade de corrente de corrosão, o qual diminui em relação a superfície da liga sem tratamento.

Quando se trabalha com o recobrimento duplo PAni3ABA e silano sobre a superfície da amostra, observa-se um menor deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais positivos em relação à liga com o copolímero, o qual é possível de explicar tendo em conta que estruturalmente a PAni3ABA não é muito compatível com a SAM quem apresenta uma cadeia longa apolar o que diminui a adesão das duas camadas protetoras e assim leva a uma menor proteção.

O potencial de pite também é bastante deslocado para valores mais positivos no caso da utilização do copolímero, demonstrando o forte caráter de proteção anódica proporcionado pelo revestimento, o que não acontece com a bicamada.

Um fato a ser destacado consiste na PAni sintetizada segundo Da Silva [42] quando utilizada isoladamente ou em bicamada com o silano, quando comparada com o copolímero do presente estudo. Assim, esse copolímero oferece uma proteção superior a PAni, porém a bicamada PAni-silano tem um efeito muito superior aquele apresentado pela bicamada copolímero-silano.

3.3.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. As medidas de impedância eletroquímica, são apresentadas na **Figura 31** com os diagramas de a. Nyquist e b. Bode referentes à superfície da liga AA2024 com tratamento com silano após de 3 e 8 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Pode-se observar um processo capacitivo semelhante (semicírculo praticamente igual) até os 0,1 Hz, onde o semicírculo não é completado e verificasse processos de difusão de espécies nos poros do filme, sendo que naquele referente a 8 horas é menor controlado.

Dois parâmetros são obtidos da análise do semi-círculo: a medida do diâmetro e a frequência de relaxação característica obtida no valor máximo do semi-círculo. Em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. Duas regiões podem ser identificadas no plano de impedância complexa: uma região linear com ângulo de fase $\pi/4$, correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg, Z_w , e uma segunda região linear ainda em baixas frequências com um ângulo de fase de $\pi/2$, associada com uma resposta

Figura 31 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 com silano após 3(preto) e 8(vermelho) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

puramente capacitiva. Considerando uma reação de eletrodo onde a etapa mais lenta está relacionada ao transporte iônico em direção à interface, é

razoável considerar que a cinética da reação é limitada por difusão.

Assim, o processo de difusão é progressivamente limitado pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo [43].

Nas **Figuras 32 e 33**, apresentasse os diagramas de a. Nyquist e b. Bode para as superfícies recobertas com PAni3ABA e com a bicamada para 3 e 8 horas também; com o passar do tempo, observou-se que repetiu-se o que foi visto no caso anterior com o silano como já era esperado, mostrando assim as características eletroquímicas de superfícies revestidas por filmes orgânicos sob controle difusional [41].

Mas outros tempos de ensaio, mostraram efeitos confusos, provavelmente devido a diferentes espessuras.

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

Na **Figura 34** apresentasse Imagens obtidas pelo microscópio da superfície do substrato apos de 24 horas de imersão.

- *Liga AA7075*

3.3.2.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica. Na **Figura 35** se tem as curvas de polarização potenciodinâmica para as superfícies das ligas de alumínio AA7075, com e sem as superfícies tratadas com as diferentes camadas auto-organizadas, em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹. Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos dessas curvas são apresentados na **Tabela 6**.

Observa-se o potencial de corrosão (E_{corr}) em -0,737 V, e o potencial de pite (E_{pite}), no qual se inicia o processo de corrosão por pite, em -0,608 V, para a amostra sem tratamento demonstra que esta liga é mais susceptível à corrosão que a liga AA2024, o que se deve à presença de diferentes elementos na liga, Zn e Mg, além do Cu presente também na AA2024, mas o intervalo entre os valores E_{corr} e E_{pite} é razoável no início do processo de corrosão e a corrosão por pites.

Figura 32 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 com PANi3ABA após de 3 (preto) e 8(vermelho) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Já para a modificação das superfícies com camadas auto-organizadas, silano, **Figura 35**, leva a um deslocamento do E_{corr} , para valores levemente mais positivos, quando comparados com a liga sem tratamento, o qual é confirmado pela diminuição nos valores de densidade de corrente de corrosão.

Figura 33 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA2024 com bicamada Silano + PAni3ABA após 3 (preto) e 8(vermelho) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Imagens obtidas pelo microscópio, com ampliação de 5x e 20x da superfície da liga AA2024 após de 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Figura 35 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga AA7075 em contato com solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, a 25 °C, com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹, a. Sem tratamento (preto); b. Com silano (verde); c. Com silano + PAni3ABA (azul); d. Com PAni3ABA (vermelho).

Fonte: Autoria própria.

O potencial de pite também é deslocado para valores mais positivos, o que é devido a que se tem uma boa proteção contra a corrosão oferecida pelos recobrimentos de silanos, tendo em conta que as SAMs formadas por cadeias longas mantêm as propriedades estruturais e de barreira por um tempo maior comparadas as SAMs formadas por moléculas mais curtas [44].

Tabela 6 - Potenciais de corrosão obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga AA7075.

Amostra	E_{corr}/V	I_{corr}/Acm^{-2}	E_{pite}/V
Sem tratamento	-0,737	$3,22 \times 10^{-7}$	-0,653
Silano	-0,710	$3,45 \times 10^{-6}$	-0,648
Silano + Copolímero	-0,680	$1,64 \times 10^{-5}$	-0,657
Copolímero	-0,626	$1,88 \times 10^{-6}$	-0,641

Fonte: Autoria própria.

Assim, se corrobora o proposto na literatura que trabalhar com silanos na proteção contra a corrosão da liga AA7075 é mais efetivo comparado com a liga AA2024 [42], pois nas regiões mais ricas em cobre se apresenta um maior número de defeitos que nas regiões com zinco.

Para a liga revestida somente com PAni3ABA, o potencial de corrosão é deslocado para valores mais positivos em relação aos tratamentos anteriores. O E_{pite} também é levemente deslocado para valores mais positivos, pois a proteção anódica obtido do revestimento de PAni3ABA pode se confirmada pelo valor da densidade de corrente de corrosão é também por uma diminuição na taxa de corrosão.

Mas, quando se trabalha com o recobrimento PAni3ABA e o silano sobre a superfície da amostra, observa-se um menor deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais positivos em relação à liga com o copolímero, o qual é possível de explicar tendo em conta que estruturalmente a PAni3ABA não é muito compatível com a SAM quem apresenta uma cadeia longa apolar o que diminui a adesão das duas camadas protetoras é assim leva a uma menor proteção.

3.3.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Às medidas de impedância eletroquímica, apresentadas na **Figura 36** traz os diagramas de a. Nyquist e b. Bode para a amostra da liga AA7075 revestida com silano durante 3, 8 e 12 horas de imersão em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$.

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

Figura 36 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 com silano após de 3(preto), 8 (vermelho) e 12 (azul) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

As características do processo de transporte de massa são alteradas com a aplicação previa da camada de silano, observando-se que com o passo do tempo, e menos pronunciada a inclinação da reta obtida em baixas

frequências, e também se da uma diminuição notável no tamanho do arco capacitivo, facilitando o processo de transporte de espécies corrosivas em direção à superfície da liga, diminuindo assim as características protetoras do filme contra a corrosão.

Além disso, na **Figura 37** traz os diagramas de a. Nyquist e b. Bode para a amostra da liga AA7075 revestida com copolímero durante 3, 8 e 12 horas de imersão em solução aquosa de NaCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, mas observa-se que em pequenos tempos de imersão tem-se altos valores de impedância e apresenta apenas um arco capacitivo, o que é coerente com a interpretação clássica da literatura, em que o substrato não apresenta corrosão.

A camada de silano (com condutividade muito baixa) isola o substrato (liga) do contato com o eletrólito resultando em uma alta impedância com acentuado caráter capacitiva. Com o passar do tempo, o eletrólito começa a penetrar mais e mais, levando a uma redução no caráter capacitivo e por tanto resistivo, sendo isto evidenciado pela redução do arco capacitivo.

Depois de 12 horas de imersão verificasse um segundo arco devido ao contato do eletrólito com o substrato através dos poros passantes da camada de silano. Assim, iniciasse o processo de corrosão do substrato juntamente com o deslocamento do filme protetor da superfície do substrato e conseqüentemente um aumento da área eletroquimicamente ativa. Associado a este aumento de área sob o silano, o efeito de transporte de massa, conhecido como difusão, passa a ser determinante, o qual é evidenciado na **Figura 37**.

Finalmente, na **Figura 38** se apresenta o gráfico dos perfis da superfície da liga AA7075 recoberta com a bicamada, onde pode ser observado que na região de altas frequências se apresenta um processo capacitivo o qual com o passo do tempo vai diminuindo, mas este processo esta ligado à resistência, pelo que a maior capacitância, maior a resistência do sistema e maior a proteção da camada frente à corrosão. Assim, é de esperar o comportamento que a sido apresentado.

Figura 37 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 com PANi3ABA após de 3(preto), 8 (vermelho) e 12 (azul) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Figura 38 - Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para a liga AA7075 com SAM + PAni3ABA após de 3(preto), 8(vermelho) e 12 (azul) horas de imersão em solução aquosa de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Na região de baixas frequências, se observa um efeito indutivo o qual pode ser devido à formação de micropares galvânicos pela presença do zinco. Além disso, a bicamada pode ser influenciada também pelo zinco, pois pela pouca adesão da bicamada, é natural os poros na superfície do substrato.

Imagens das amostras depois de 24 horas de imersão, após a remoção dos revestimentos são apresentadas na **Figura 39**, observa-se certa integralidade da superfície.

As amostras revestidas com silano e com o copolímero, assim como foi apresentado para a liga AA2024, mostram perfis que podem ser associados ao circuito proposto por Walter [41], o qual é utilizado na modelagem de corrosão de superfícies protegidas por filmes orgânicos sob controle difusional. Já se observa a presença de do processo capacitivo em altas frequências, associado à capacitância do filme.

3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O COMPORTAMENTO DAS LIGAS FRENTE AO PROCESSO DE CORROSÃO COM OS FILMES TRABALHADOS.

As ligas são uma mistura de compostos em diferente quantidade, aspecto muito importante a ser considerado no estudo da proteção contra a corrosão, pois a influência dos elementos presentes nela são os que alteram as características eletroquímicas das superfícies levando a resultados distintos quando submetidas a diferentes tratamentos superficiais.

No caso da liga AA2024, se apresenta uma porcentagem considerável de cobre, o que leva a que se apresentem sítios catódicos de cobre, que surgem devido aos processos iniciais de corrosão. Esses sítios constituem regiões catódicas, que fazem parte de pares galvânicos aumentando a eficiência dos processos de redução envolvidos na corrosão.

Para a liga AA7075, o zinco é o segundo componente em conteúdo na liga, mas o cobre, sendo que está em menor porcentagem que na liga AA2024, é o componente determinante na sensibilidade em relação à corrosão, pelos motivos supracitados.

Figura 39 - Imagens obtidas pelo microscópio, com ampliação de 5x e 20x da superfície da liga AA2024 após de 24 horas de imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Ao comparar os resultados obtidos nas ligas com a aplicação do silano e do copolímero, a primeira diferença observada está no deslocamento do potencial de corrosão.

Para as duas ligas estudadas, a presença dos revestimentos resulta em um deslocamento anódico do E_{corr} , pois o silano e o copolímero atua como uma barreira, dificultando que as espécies agressivas presentes em solução atinjam a superfície da liga, o qual pode ser observado na **Figura 40**.

Para a liga AA2024, os deslocamentos são menores que os observados para a liga AA7075, o que se deve, possivelmente, pelo maior teor de cobre. Hintze e Calle [38], demonstrou em seu estudo que nas regiões ricas em cobre, ocorre à formação de um maior número de defeitos nas camadas de SAMs, por exemplo, sendo mais fácil para às espécies agressivas atingir a superfície da liga, levando aos processos de corrosão.

A gente deve ter em conta que a comparação dos valores de densidade de corrente de corrosão com respeito as condições experimentais é de certo modo arbitrária já que o deslocamento do E_{corr} acelera o processo de corrosão. Assim, a densidade de corrente de corrosão no novo potencial pode ser maior do que aquela registrada na ausência do revestimento protetor, pelo que é recomendável trabalhar com cuidado durante os análises.

Figura 40 – Deslocamento do potencial de corrosão, em relação à liga sem tratamento, proporcionado pelos tratamentos com as diferentes camadas de proteção.

Fonte: Autoria própria.

Também se realiza a comparação entre as densidades de corrente de corrosão para as ligas revestidas com as diferentes SAMs, **Figura 41**, sendo possível observar que a utilização das camadas protetoras diminui consideravelmente a densidade de corrente de corrosão e assim, a taxa de corrosão, a qual é diretamente proporcional à i_{corr} .

Ainda tendo pouca adesão a bicamada, também leva a um maior deslocamento do potencial de corrosão, posso que conseguindo uma SAMs estruturalmente compatível ao copolímero, os resultados deverão ser muito ótimos, pois esta pode atuar como barreira em regiões onde o revestimento polimérico apresenta defeitos, melhorando a adesão do mesmo à superfície das ligas. Por fim, temos que os revestimentos utilizados na pesquisa si aumentam a resistência à corrosão das duas ligas estudadas.

3.4.1. TESTES DE ADERÊNCIA

Os testes de aderência foram realizados para as amostras revestidas somente com PAni3ABA e também para amostras revestidas com as bicamadas SAM+PAni3ABA, segundo a norma técnica NBR 11003.

Na **Figura 42** se observa as amostras após a realização dos testes de aderência. De acordo com a norma NBR11003, todas as amostras apresentaram grau de destacamento igual a 4, na qual se apresenta na maior parte da área quadriculada um deslocamento.

Figura 41 - Diminuição da densidade de corrente de corrosão, em relação à liga sem tratamento, proporcionado pelos tratamentos com as diferentes camadas protetoras.

Fonte: Autoria própria.

Figura 42 – Imagens das superfícies das duas ligas recobertas com a. PAni3ABA e b. Com a bi- camada, após a realização dos testes de aderência.

Fonte: Autoria própria.

Se evidencia a pouca adesão da bicamada com a superfície da amostra, principalmente para a liga AA7075.

Capítulo IV

CONCLUSÕES

- No estudo realizado, fica evidenciado que o copolímero obtido proporciona um comportamento protetor igual ou melhor que a PANi, pois leva a deslocamentos mais positivos do E_{corr} para as ligas trabalhadas. Comparando as duas ligas, se evidencia que para a liga AA2024 os deslocamentos de potenciais foram menores. Sabendo que essa liga tem um conteúdo de cobre superior a outra, é possível deduzir que haja a formação de camadas com maior número de defeitos, fato que se encontra constatado na literatura. Foi possível deduzir também que a síntese conduziu a formação do copolímero em uma forma bastante solúvel em água.
- A aplicação das bicamadas não apresentou os resultados esperados. Ainda que o copolímero tenha maior conteúdo de monômeros de anilina, cerca de 80%, a pouca quantidade de ácido afeita consideravelmente a compatibilidade da SAM com a PANi3ABA, resultando em uma notável diminuição na adesão da bicamada na superfície das ligas, o que diminui o comportamento protetor frente a o processo de corrosão. No entanto, se obtém certa proteção resultante da barreira adicional para a difusão de espécies agressivas à superfície das ligas.
- Comparando os resultados obtidos ao aplicar isoladamente os revestimentos de PANi3ABA e silano nas duas ligas, o E_{corr} foi deslocado para valores mais anódicos sendo que para o primeiro este efeito foi mais pronunciado, pois o copolímero semelhante a PANi tem grande capacidade de dispersar cargas provenientes da solução além do efeito barreira proporcionado. Sendo assim a reação é deslocada da interface metal/solução para a interface polímero/solução.
- Após o ensaio, que resulta na remoção do silano, observasse uma diminuição no numero de pontos de corrosão na superfície da liga, e também nas superfícies das ligas onde foram aplicados filmes poliméricos quando comparadas às ligas sem tratamento.
- Os diagramas de Nyquist e Bode obtidos para as duas ligas

empregando as diferentes camadas protetoras, mostram bons processos capacitivos que implicam boas resistências o qual demonstra que os filmes estudados protegem ao substrato frente a processos corrosivos o qual vai diminuindo com o passo do tempo como é esperado.

- Finalmente, é possível concluir que todos os tratamentos de superfície utilizados resultaram em melhoras na resistência contra a corrosão das duas ligas estudadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. UHLIG, H. H. **Uhlig's Corrosion Handbook**. Londres: John Wiley & Sons, 2000.
2. DE ARAÚJO PONTE, H. **Eletroquímica aplicada e corrosão**. Fundamentos da corrosão. Curitiba, 2003.
3. CHAGAS, M. M. Técnicas de controle e prevenção de corrosão em aeronaves. EMBRAER. 22º CONBRASCORR, 2002.
4. DAVIS, J. R. **Aluminum and aluminum alloys**. Materials Park, OH: ASM International, 1993. 784 p.
5. VIEIRA, M. A. **Avaliação de processo de fosfatização**. 2009. Tese (Trabalho de diplomação) – Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
6. ZHAO, J.; FRANKEL, G.S.; MCCREERY, R.L., Corrosion Protection of Untreated AA2024-T3 in Chloride Solution by Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy. **Journal Electrochemical Society**, v. 145, p. 2258, 1998.
7. OSBORNE, J. H. **Progress in Organic Coatings**. Germany: WILEY-VCH. v. 41, p. 280, 2001.
8. MENEGHESS, A. A. Noções básicas sobre processo de Anodização do Alumínio e suas Ligas - Parte 1. **C & P**, p. 36-38, 2006.
9. CORREA, Paulo. **Comportamento Corrosivo da Liga de Magnésio AZ91 revestida com filmes de metiltrietóxisilano e íons cério**. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de química, Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS, 2008.
10. DROUNIOU, P. Nanoceramic-based conversion coating: ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. **Organic Finishing**, 2005.
11. FINZEL, W.A.; PARR, L.M. Water-Borne Silicone Alkyds and Acrylics. **Journal of Water-Borne Coatings**, v. 2, n. 2, 1979.

12. RAKIEWICZ, Ed. Environmentally-Friendly Conversion Coating Based on Zirconium Oxide. 2008.
13. NALWA, H. S. Handbook of organic conductive molecules and polymers. New York: John Wiley, p. 3, 1997.
14. MIN, G. Conducting polymers and their applications in the film industry— polyaniline/polyimide blended films. **Synth. Met**, v. 102, p. 1163–1166, 1999.
15. MACDIARMID, A. G. Nobel Prize 2000 Lecture – Synthetic Metals. **Curr. Appl. Phys**, v. 1, 2001.
16. SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Polyaniline – novel polymeric material. *Talanta* 38, p. 815-837, 1991.
17. RAMMELT, U.; NGUYEN, P. T.; PLIETH, W. Corrosion protection by ultrathin films of conducting polymers. **Electrochimical Acta**, v. 48, p. 1260, 2003.
18. VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; PALANIVEL, V.; LAMAR, J. A.; STACY, M. Overview: The Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. **Silicon Chemistry**, V. 3, n. 1, p. 11-30, 2006.
19. BAPTÍSTA A. L. B.; SOARES A. R; NASCIMENTO I. A. O ensaio metalográfico no controle de qualidade. Volta redonda, Rio de Janeiro. UFF/EEIMVR, 2008.
20. Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. Microcopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semic-condutores. Centro de Microscopia Eletrônica e Micrianálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS. Porto Alegre, p. 9-20, 2007.
21. HOBBS, H. H.; BROWN, M. S.; GOLDSTEIN, J. L. Molecular genetics of the LDL receptor gene in familial hypercholesterolemia. **Hum Mutat**, v. 1, n. 6, p. 445-66, 1992.
22. STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2004.
23. SKOOG, D. A.; WEST, D. W.; HOLLER, F. J. Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th ed., Saunders College Publishing: New York, 1992.

24. HARGIS, L. G.; HOWELL, J. **Anal. Chem.** 64, 1992, 66R.
25. KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 2, p. 277-324, 1998.
26. SHEPPARD, N.; WILLIS, H. A.; RIGG, I. C. **Pure & Appl. Chem.**, 57 119851, 105.
27. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principios de análise instrumental. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 451-479 p.
28. YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. Física II: Termodinâmica e Ondas. 10ª ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley. 2003.
29. PARREIRA, P. S. METODOLOGIA DE EDXRF E APLICAÇÕES COM UM SISTEMA PORTÁTIL. Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Física, C.P 6001, CEP 86051-990, Londrina, Brasil. Volume 10, Número 01 Junho de 2006 - 1ª Edição Londrina – Paraná. LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v. 10, n. 01, junho 2006.
30. STANSBURY, E. E. Metallography and microstructures. Potentiostatic etching. IN: METALS Handbook, 9. ed., 1985. 143-7 p.
31. WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Edusp, 2003.
32. GENTIL, V., Corrosão. 3. Ed. Rio de Janeiro. LTC, 1996, 163-181 p.
33. BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications – Second Edition, New York: John Wiley, 2005.
34. BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, I. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1073-1082, 1996.
35. AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, n. p. 1-28, 1995.

36. ARMSTRONG, D.; BELL, M. F.; METCALFE, A. A. The AC impedance of complex electrochemical reactions. *Electrochemistry*, v. 6, n. 1, p. 98-127, 1978.
37. FAZENDA, J. M. R., Ensaios para determinação da composição e caracterização de tintas. In *Tintas e vernizes*, GINECCO, C., São Paulo: ABRAFATI, v. 2, p. 1162-1197, 1993.
38. HINTZE, P. E.; CALLE, L. M. Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminum 2024-T3. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. p. 1761-1766, 2006.
39. PREVOST, V.; PETIT, A.; PLA, F. *Synt Met* 1999, 104, 79–87.
40. CHAN, H. S. O.; HO, P. K. H.; NG, S. C.; TAN, B. T. G.; Chan, Jing K. L. J. *Am Chem Soc*, v. 117, p. 8517– 8523, 1995.
41. WALTER, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 681-703, 1986.
41. NEVES, R. S.; DE ROBERTIS, E.; MOTHEO, A. J. Capacitance dispersion in electrochemical impedance spectroscopy measurements of iodide adsorption on Au(1 1 1). **Applied Surface Science**, v. 253, n. p. 1379-1386, 2006.
42. BARBOSA DA SILVA, D. P. DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURAS DO TIPO BI-CAMADA BASEADAS EM CAMADAS AUTO- ORGANIZADAS E POLIANILINA PARA A PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO. Universidad de Sao Paulo, USP, Instituto de Química de Sao Carlos, Sao Carlos, Brasil, 2010.
43. CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.
44. JENNINGS, G. K.; MUNRO, J. C.; YONG, T.-H.; LAIBINIS, P. E. Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols. **Langmuir**, v. 14, p. 6130-6139, 1998.
45. 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 RA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Águas de Lindóia, SP, Brasil, 2010.

46. O'CONNOR, D.J.; SEXTON, B.A.; SMART, R.St.C. Surface analysis methods in materials science. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

47. CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction. 2.ed. New York: Addison-Wesley, 1980.

48. CANEVALORO J. R. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber. 2006.

49. BHADRA, S.; SINGHA, N.K.; KHASTGIR, D. (2007). Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. Journal of Ampliem PolymerScience, v. 104, n. 3, p. 1900–1904.

50. LISBÃO, A. S. (2004). Estrutura e propriedades dos polímeros. São Carlos: EdUFSCar.

51. JÜTTNER, K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1501- 1508, 1990.

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

53. MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy emphasizing solid materials. New York: John Willey, 1987. 346 p.