INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE MOLÉCULAS
AUTO-ORGANIZÁVEIS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA
DE ALUMÍNIO 1050**

MARGARIDA SZURKALO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Dr. Sérgio Luiz de Assis

SÃO PAULO

2009

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho deve-se muito a algumas pessoas, por diferentes razões, e eu gostaria de agradecer especialmente:

Ao meu orientador, Dr. Sergio Luiz de Assis, pela competência com que me orientou, transmitindo ensinamentos com lucidez e confiança, sendo um interlocutor disposto a oferecer estímulos, além de ouvir com interesse todas as questões, dúvidas e problemas que surgiam durante a realização do trabalho. Por ser paciente e generoso e pela coragem de trabalhar com novas idéias e conceitos, correndo os riscos inerentes a essa atitude. Por sua amizade, pela compreensão nos momentos difíceis pelos quais passei e pela alegria de trabalharmos juntos.

À Dra. Isolda Costa, pela colaboração e por participar de todas as etapas desse trabalho, sendo minha importante fonte de apoio intelectual e afetivo, sem as quais certamente esta dissertação não chegaria ao final. A permissão do uso do laboratório foi fundamental no processo e realização deste projeto.

Ao Dr. Everson do Prado Banczek pelas valiosas discussões além da ajuda na confecção dos eletrodos de referência.

À Dra. Solange de Sousa, pela sua amizade, disponibilidade e acolhimento.

À Surtec do Brasil pela cromatização da liga de alumínio usada neste estudo.

Aos amigos, Wagner, Daniel e Talita, pelo apoio e colaboração que sempre demonstraram no decorrer deste trabalho.

Ao Olandir, por ser mais que um técnico do laboratório, e sim um grande amigo com sua disponibilidade e colaboração.

À minha família, especialmente ao meu esposo Fábio e a minha filha Ana Carolina, pelo incentivo contínuo, generosidade e compreensão.

A todos aqueles que de alguma forma e em determinados momentos me ajudaram a percorrer este caminho.

A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda a ciência e arte.

Albert Einstein

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE MOLÉCULAS
AUTO-ORGANIZÁVEIS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA DE
ALUMÍNIO 1050**

Margarida Szurkalo

RESUMO

Tratamentos de superfície são técnicas amplamente utilizadas com a finalidade de aumentar a resistência à corrosão de materiais metálicos. No caso específico do alumínio e ligas de alumínio, o tratamento com cromo hexavalente é um dos processos mais utilizados. Isso, em razão da eficiência e da facilidade de aplicação desse processo. Entretanto, em virtude de restrições ambientais e do elevado custo de tratamento de resíduos gerados neste processo, métodos alternativos para sua substituição vêm sendo avaliados. Neste contexto, o presente estudo investigou o processo de formação e proteção à corrosão fornecida por filmes de moléculas auto-organizáveis de compostos à base de fosfonatos sobre a liga de alumínio 1050. Para definir as condições do tratamento foram utilizadas medidas de condutividade e de ângulo de contato, juntamente com ensaios eletroquímicos. Técnicas eletroquímicas, especificamente: medidas de variação do potencial a circuito aberto (PCA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica foram utilizadas para avaliar a proteção à corrosão. Os diagramas experimentais de impedância foram interpretados utilizando circuitos elétricos equivalentes que simulam modelos do filme de óxido que se forma na superfície da liga. Os resultados fornecidos com a liga tratada com moléculas auto-organizáveis foram comparados com resultados obtidos em iguais condições com amostras da liga sem qualquer tratamento ou cromatizada com Cr(VI) e mostraram que o tratamento com moléculas auto-organizáveis aumenta significativamente a resistência à corrosão da liga e apresenta, em determinadas condições, desempenho próximo ao fornecido pelo processo de cromatização.

INVESTIGATION ON THE OF EFFECT OF SELF ASSEMBLING MOLECULES ON THE CORROSION RESISTANCE OF THE 1050 ALUMINIUM ALLOY

Margarida Szurkalo

ABSTRACT

Surface treatments are widely used to increase the corrosion resistance of metallic materials. Specifically for aluminum and aluminum alloys, treatment with hexavalent chromium is one of the most used, due to its efficiency and ease of application. However, because of environmental restrictions and the high cost involved in the treatments of waste generated in this process, alternative methods for its replacement are necessary. In this context, this study investigated the effect of the surface treatment with self-assembling molecules (SAM) based on phosphonate compounds on the corrosion of the 1050 aluminum alloy. The conditions adopted for the SAM treatment were determined by conductivity and contact angle measurements, besides electrochemical experiments. Electrochemical techniques, specifically: measurement of the open circuit potential (OCP) variation with time, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves were used to evaluate the corrosion resistance of the 1050 aluminum alloy exposed to SAM treatment. The experimental impedance diagrams were interpreted using equivalent electrical circuit models that simulate film that is formed on the alloy surface. The results of the samples treated with SAM were compared with those of samples either without any treatment or treated with chromating conversion coating with Cr(VI) and showed that the first treatment significantly increased the corrosion resistance of the aluminum alloy and approached that of chromating with Cr(VI) process.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	2
3. REVISÃO DA LITERATURA	3
3.1. Alumínio e ligas de alumínio.....	3
3.1.1. Propriedades do alumínio.....	10
3.2. Corrosão de alumínio e ligas de alumínio	11
3.3. Camadas de conversão de cromato.....	13
3.4. Tratamentos alternativos à cromatização.....	16
3.4.1. Tratamento à base de silano	16
3.4.2. Tratamento de fosfatização	19
3.4.3. Tratamento com camadas de conversão de cério.....	19
3.4.3. Tratamento com moléculas auto-organizáveis	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Materiais.....	27
4.2. Métodos.....	27
4.2.1. Tratamento com moléculas auto-organizáveis	27
4.2.2. Metodologia usada para determinar a concentração da solução de SAM	28
4.2.3. Técnicas eletroquímicas.....	28
4.2.4. Medidas de ângulo de contato	29
4.2.5. Caracterização de superfície utilizando microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	30

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Caracterização da superfície da liga de alumínio 1050	31
5.2. Caracterização eletroquímica da liga de alumínio 1050 sem tratamento	32
5.3. Determinação da concentração de SAM	41
5.4. Determinação do tempo de tratamento SAM	43
5.4.1. Determinação do tempo de imersão com ensaio de monitoração do PCA	44
5.4.2. Determinação do tempo de tratamento em SAM usando medições de ângulo de contato	45
5.5. Influência do tempo de tratamento com SAM na resistência à corrosão	46
5.5.1. Comportamento eletroquímico da liga de alumínio 1050 submetida ao tratamento SAM 90 mg/L durante 30 minutos	47
5.5.2 Comparação do comportamento de corrosão da liga tratada em SAM por 30 minutos com amostra sem tratamento	54
5.5.3 Avaliação do desempenho de amostras da liga de alumínio 1050 tratadas em SAM com diferentes tempos de imersão	57
5.6. Caracterização eletroquímica da liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 3 h	64
5.7. Comportamento eletroquímico da liga de alumínio 1050 cromatizada Cr(VI)	70
5.8. Comparação do comportamento eletroquímico da liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM 3h e cromatizada Cr(VI)	78
5.9. Efeito da adição de íons cloreto no comportamento eletroquímico da liga de alumínio 1050	85
6. CONCLUSÕES	92
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 3.1. Produção de alumínio no Brasil e no Mundo em 2003	4
Tabela 3.2.. Classificação e principais aplicações de ligas de alumínio.....	5
Tabela 4.1. Composição química da liga de alumínio (% massa).....	27
Tabela 5.1.1. Composição (%) atômica obtida por EDS para a matriz e precipitado da liga de alumínio 1050	32
Tabela 5.2.1 Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.2.3 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i>	37
Tabela 5.4.2. Valores de ângulo de contato obtidos com amostras da liga de alumínio 1050 submetidas ao tratamento com moléculas auto-organizáveis.....	46
Tabela 5.5.1 Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.5.2 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 30 minutos em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i>	52
Tabela 5.5.2. Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste dos circuitos das Figuras 5.2.3 e 5.5.2 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento e com tratamento SAM 30 minutos, respectivamente após imersão na <i>solução padrão</i>	57
Tabela 5.5.3. Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.5.2 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos após 24 h de imersão na <i>solução padrão</i> para a liga de alumínio 1050 tratada com diferentes tempos de tratamento em SAM.....	62
Tabela 5.6.1 Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.5.9 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 3 h em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i>	67

Tabela 5.7.1 Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito elétrico da Figura 5.7.3 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 cromatizada em função do tempo de imersão na *solução padrão*..... 77

Tabela 5.8.1. Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes dos ajustes dos circuitos das Figuras 5.2.3, 5.5.9 e 5.7.3 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância obtidos após 24h de imersão na *solução padrão* para a liga de alumínio 1050 sem tratamento, tratada em SAM 3h e cromatizada com Cr(VI) 81

Tabela 5.9.1. Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes dos ajustes do circuito da Figura 5.5.2 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância da Figura 5.9.5 90

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1. Principais segmentos consumidores de alumínio no Brasil	3
Figura 3.2. Diagrama de Pourbaix simplificado para o alumínio.....	12
Figura 3.3. Diagrama esquemático para deposição de silano em uma superfície metálica	18
Figura 3.4. Esquema de uma camada de SAM, incluindo os constituintes de uma molécula auto-organizável.....	21
Figura 3.5. Tensão superficial em função da concentração de surfactante	23
Figura 5.1.1. (a) Micrografia da liga 1050 sem qualquer tratamento e espectros de EDS obtidos da (b) matriz e de (c) intermetálicos presentes na liga	31
Figura 5.2.1. Curva de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i> para a liga de alumínio 1050 sem tratamento	33
Figura 5.2.2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i> : (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.	35
Figura 5.2.3. Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos na <i>solução padrão</i> com a liga de alumínio 1050 sem tratamento.....	36
Figura 5.2.4. Diagramas de Bode e Nyquist resultantes de dados experimentais e de ajustes com o circuito da Figura 5.2.3 obtidos com a liga 1050 sem tratamento após: (a) 4h, (b) 6h, (c) 16h e (d) 24 h imersão na <i>solução padrão</i>	38
Figura 5.2.5. Variação dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.2.2 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i>	40
Figura 5.2.6. Curva de polarização anódica obtida para a liga de alumínio 1050 sem tratamento após 24 h de imersão na <i>solução padrão</i> . Taxa de varredura: 1mV/s.....	41

Figura 5.3.1. Curva de variação da condutividade elétrica em função da concentração da solução de SAM	43
Figura 5.4.1. Curva de variação do potencial a circuito aberto obtida para liga de alumínio 1050 sem tratamento em solução 90 mg/L de SAM.....	45
Figura 5.5.1. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 30 minutos em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i> : (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.....	48
Figura 5.5.2. (a) Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos na <i>solução padrão</i> com a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM durante 30 minutos e (b) modelo físico proposto para exemplificar o filme formado na superfície de amostras tratada com SAM	50
Figura 5.5.3. Diagramas de Bode e Nyquist resultantes de dados experimentais e de simulação com o circuito da Figura 5.5.2 que foram obtidos com a liga 1050 com tratamento SAM 30 minutos após (a) 4h, (b) 6h, (c) 16h e (d) 24h imersão na <i>solução padrão</i>	51
Figura 5.5.4. Variação dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.5.2 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento 30 minutos função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i>	53
Figura 5.5.5. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento e com tratamento SAM 30 minutos após 24h de imersão na <i>solução padrão</i> : (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.....	55
Figura 5.5.6. Curvas de polarização obtidas para a liga de alumínio 1050 sem tratamento e tratada durante 30 minutos em SAM após 24 h de imersão na <i>solução padrão</i>	55
Figura 5.5.7. Diagramas de impedância obtidos após 24h de imersão na <i>solução padrão</i> para a liga de alumínio 1050 com diferentes tempos de tratamento em SAM: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.....	59
Figura 5.5.8. Curvas de polarização catódicas da liga de alumínio 1050 com diferentes tempos de tratamento em SAM. Essas curvas foram obtidas após 24h de imersão na <i>solução padrão</i> , com uma taxa de varredura = 1mV/s	60
Figura 5.5.9. Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos na <i>solução padrão</i> com a liga de alumínio 1050 tratada 1h, 3h, 4h e 24h em SAM	61

Figura 5.5.10. Diagramas de Bode e Nyquist, experimentais e resultantes de ajustes com o circuito da Figura 5.5.9, que foram obtidos após 24 h de imersão na <i>solução padrão</i> com a liga 1050 tratada em SAM durante (a) 1h, (b) 3h, (c) 4h e (d) 24h	63
Figura 5.6.1. Curva de variação do potencial a circuito aberto obtidas na <i>solução padrão</i> para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 3h	64
Figura 5.6.2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i> : (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist	66
Figura 5.6.3. Diagramas de Bode e Nyquist resultantes de dados experimentais e de simulação com o circuito da Figura 5.5.9 obtidos com a liga 1050 com tratamento SAM - 3h após (a) 24h, (b) 48h, (c) 72h e (d) 96h de imersão na <i>solução padrão</i>	68
Figura 5.6.4. Variação dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.6.3 e o <i>software Zview</i> aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM – 3h em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i>	70
Figura 5.7.1. Curva de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão para a liga de alumínio 1050 cromatizada.....	71
Figura 5.7.2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 cromatizada em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i> : (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist	73
Figura 5.7.3. Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos na <i>solução padrão</i> com a liga de alumínio 1050 cromatizada	75
Figura 5.7.4. Diagramas de Bode e Nyquist, experimentais e resultantes de ajuste com o circuito da Figura 5.7.3, que foram obtidos com a liga 1050 cromatizada após: (a) 4h, (b) 6h, (c) 16h e (d) 24h de imersão na <i>solução padrão</i>	76
Figura 5.8.1 Curva de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão na <i>solução padrão</i> para a liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM e cromatizada com Cr(VI).	79

Figura 5.8.2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM e cromatizada após 24h de imersão na <i>solução padrão</i> : (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.....	80
Figura 5.8.3. Curvas de polarização obtidas com amostras da liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM e cromatizada após 24h de imersão na <i>solução padrão</i> : (a) catódica e (b) anódica	84
Figura 5.9.1. Curvas de polarização anódicas obtidas com a liga 1050 sem tratamento após 24h de imersão na <i>solução padrão</i> com adição de diferentes concentrações de íons cloreto. Taxa de varredura = 1mV/s.....	85
Figura 5.9.2. Fotos da superfície de amostras da liga de alumínio 1050 sem tratamento que foram polarizadas em <i>solução padrão</i> (a) isenta de íons cloretos e (b) contaminada com 300 ppm de íons cloreto.....	86
Figura 5.9.3. Curvas de polarização anódicas obtidas com a liga 1050 com tratamento SAM após 24 h de imersão na <i>solução padrão</i> com adição de diferentes concentrações de íons cloreto. Taxa de varredura = 1mV/s.....	87
Figura 5.9.4. Curvas de polarização anódicas da liga 1050 sem e com tratamento SAM que foram obtidas após 24h de imersão na <i>solução padrão</i> contendo 300 ppm de íons cloreto. Taxa de varredura = 1mV/s.....	88
Figura 5.9.5. Diagramas de impedância obtidos com a liga 1050 com tratamento SAM- 3h após 24h de imersão na <i>solução padrão</i> , com adição de diferentes concentrações de íons cloreto: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.....	89
Figura 5.9.6. Diagramas de Bode e Nyquist, experimentais e resultantes de ajuste com o circuito da Figura 5.5.9 obtidos para a liga 1050 com tratamento SAM após 24h de imersão na <i>solução padrão</i> (a) isenta de íons cloreto e contaminada com (b) 250 ppm, e (c) 300 ppm de íons cloreto.....	91

1. INTRODUÇÃO

Nos diversos segmentos da indústria moderna o alumínio está entre os materiais metálicos mais consumidos, juntamente com o ferro e o aço. As principais razões para o consumo tão significativo são as excelentes propriedades, destacando-se o baixo peso específico, boa resistência à corrosão, elevada condutibilidade térmica e elétrica, além da possibilidade de reciclagem, que é um importante atributo do alumínio e que reforça a vocação de sua indústria para a sustentabilidade em termos econômicos, sociais e ambientais.

O alumínio é um metal que possui elevada resistência à corrosão em virtude da fina camada de óxido que se forma naturalmente em sua superfície. Entretanto, para o uso industrial este tipo de filme não proporciona longa proteção exigindo a utilização de proteção adicional, a qual normalmente é fornecida por espessamento do filme de óxido, obtido por tratamentos químicos ou eletroquímicos, associada com aplicação de revestimentos orgânicos [Cohen, 1995]. O desempenho de revestimentos orgânicos está relacionado com a aderência entre o revestimento e o substrato, o que na maioria das aplicações é promovida por pré-tratamentos do substrato. No caso específico do alumínio, a cromatização é o pré-tratamento mais utilizado [Campestrini, 2001a e 2001b; Campestrini, 2002a e 2002b], o que produz uma camada de conversão de cromato na superfície do substrato. Essa camada de cromato, produzida por tratamento químico em banhos contendo cromo (VI), tem sido muito utilizada, pois além de apresentar baixo custo, facilidade de aplicação e de controle, também tem grande eficiência na proteção contra a corrosão e promove boa aderência do revestimento orgânico ao substrato [Wang, 2005; Hintze, 2006].

Todavia, apesar do elevado grau de proteção fornecido por camadas de conversão de cromato e da excelente aderência dos revestimentos orgânicos aplicados sobre essas camadas, o processo de cromatização é considerado ambientalmente inapropriado, pois compostos de cromo apresentam elevada toxicidade e são considerados cancerígenos, além do elevado custo de tratamento dos rejeitos industriais gerados nesse processo.

Em razão disso, tem-se exigido a sua substituição por processo que sejam ambientalmente amigáveis, porém, tão eficazes contra a corrosão como as camadas

de conversão de cromato. Várias alternativas vêm sendo avaliadas, e moléculas auto-organizáveis está entre as potenciais opções, pois é um processo relativamente simples, além de não conter compostos agressivos tanto ao meio ambiente como aos seres humanos [Maeger, 1998]. As moléculas auto-organizáveis (SAM) são espécies químicas de baixa solubilidade que adsorvem em substratos formando uma estrutura organizada e com isso alterando as propriedades físico-químicas da superfície. Várias moléculas se enquadram nesta classe, existindo moléculas específicas para um ou mais tipos de substrato, como por exemplo, difosfonildecano para camadas de óxido de alumínio [Maeger,1998] e alcanotóis para ouro [Bain, 1989], prata [Ulman, 1996a] e cobre [Stewart,1986].

2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

O alumínio e suas ligas são frequentemente tratados em soluções de ácido crômico para atenuar a oxidação e melhorar a aderência entre o substrato e revestimento orgânico que eventualmente venha a ser aplicado. Em virtude da elevada toxicidade envolvida no manuseio e destino final de compostos à base de cromo, o desenvolvimento de tratamentos alternativos tem se intensificado. Dentre as alternativas, o tratamento com moléculas auto-organizáveis (SAM), tem se apresentado como um potencial candidato para substituir o processo de cromatização.

Neste contexto, o objetivo principal deste projeto foi estudar o efeito da camada de SAM na resistência à corrosão da liga de alumínio 1050, além de avaliar a viabilidade de se utilizar SAM em substituição ao processo de cromatização para esta liga de alumínio. Como objetivos específicos têm-se:

1. Determinar os parâmetros do tratamento com SAM
2. Caracterizar eletroquimicamente a liga de alumínio 1050, antes e após os processos de cromatização e de tratamento em soluções contendo SAM.
3. Comparar o comportamento de corrosão da liga cromatizada com aquelas submetidas ao tratamento SAM.
5. Caracterizar a superfície de amostras utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Alumínio e ligas de alumínio

O alumínio é um metal durável, com infinita capacidade de reciclagem, usado na produção de ampla variedade de produtos, embalagens para alimentos e medicamentos, materiais para construção civil, peças para veículos, entre outros. É o metal não-ferroso mais abundante na crosta terrestre, o que contribui para a sua utilização em larga escala. A Figura 3.1 mostra a distribuição dos principais segmentos consumidores de alumínio no Brasil em 2004.

O Brasil possui a terceira maior reserva mundial de bauxita, que é o principal minério usado para extrair o alumínio. As principais jazidas estão localizadas em Minas Gerais e no Pará. Na Tabela 3.1 são apresentados valores de produção de bauxita, alumina e alumínio primário obtidos no Brasil em 2003. As informações contidas na Figura 3.1 e na Tabela 3.1 foram obtidas no Relatório de Sustentabilidade do Alumínio que foi divulgado pela ABAL [ABAL, 2009].

Figura 3.1. Principais segmentos consumidores de alumínio no Brasil.

O alumínio obtido a partir do processo de transformação da bauxita em alumina é denominado alumínio primário. O alumínio secundário, por sua vez, resulta do processamento de sucatas originadas de processos industriais ou de produtos com vida útil esgotada, como as latas e peças de motores, além das escórias geradas no

próprio processo produtivo e na produção do alumínio primário. O alumínio secundário mantém todas as características do alumínio primário.

Da mineração até o uso final, o metal passa por diversas etapas. Depois da mineração, a bauxita é lavada, secas e encaminhada à refinaria, que produz a alumina. Em seguida, faz-se a redução da alumina em alumínio primário. O alumínio primário, obtido em forma de lingotes, placas e tarugos segue para indústrias de transformação, que produzem matérias-primas para indústrias de bens duráveis e de consumo. O segmento de embalagens, com destaque para o setor de bebidas, é o que mais utiliza o metal no Brasil [ABAL, 2009].

Tabela 3.1. Produção de alumínio no Brasil e no Mundo em 2003 [Abal, 2009]

	BRASIL	MUNDO
Bauxita	20.985 (3º produtor mundial)	156.166
Alumina	5.134 (4º produtor mundial)	54.872
Alumínio primário	1.457 (6º produtor mundial)	30.022

Valores em mil toneladas

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, entretanto a utilização em escala industrial é bastante recente. A produção comercial iniciou-se há cerca de 150 anos e atualmente já supera a soma de todos os outros metais não ferrosos. Antes de ser descoberto como metal isolado, o alumínio acompanhou a evolução das civilizações. Sua cronologia mostra que mesmo nas civilizações mais antigas, o metal já dava um tom de modernidade e sofisticação aos mais diferentes artefatos. [ABAL, 2009].

Apesar do curto período de produção comercial a indústria de manufatura do alumínio está presente em seis regiões geográficas do mundo: (1) África, (2) América do Norte, (3) América Latina, (4) Ásia, (5) Europa e (6) Oceania. No total, são 46 países que produziram, em 2006, aproximadamente 34 milhões de toneladas de alumínio primário, conforme dados do *World Metal Statistics*.

O Brasil é o sexto maior produtor mundial de alumínio primário, precedido pela China, Rússia, Canadá, Estados Unidos e Austrália. Em termos de bauxita, que é o minério mais importante para a produção de alumínio, o qual contém de 35 % a 55 % de óxido de alumínio, o Brasil é a terceira maior reserva mundial perdendo apenas para Austrália e Guiné. No Brasil, essas reservas estão localizadas na região amazônica e no sudeste, especificamente na região de Poços de Caldas (MG) e Cataguases (MG). Os Estados Unidos da América e o Canadá são os maiores produtores mundiais, entretanto, nenhum deles possui jazidas de bauxita em seu território, dependendo exclusivamente da importação.

A grande variedade de propriedades mecânicas e físicas, que podem ser obtidas com o alumínio e suas ligas, justifica o fato de haver mais de 300 ligas reconhecidas. Antes de abordar as ligas de alumínio é importante recapitular o sistema de classificação adotado pela *Aluminum Association* (AA) em 1971, e que atualmente é o mais aceito internacionalmente. Esse sistema é subdividido em duas partes, uma para ligas utilizadas em trabalho mecânico (laminação, extrusão, forjamento e outros) e a outra para ligas destinadas exclusivamente à produção de peças fundidas [Infomet, 2009]. Entretanto, a composição das ligas e as suas aplicações gerais são as mesmas, e estão apresentadas de forma simplificada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Classificação e principais aplicações de ligas de alumínio.

SÉRIE	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	PRINCIPAIS APLICAÇÕES
1XXX	Al comercialmente puro	Contatos elétricos, Alclad
2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica
3XXX	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas, painéis
4XXX	Al-Si	Metal de adição para soldas, pistões forjados de motores.
5XXX	Al-Mg	Aplicações náuticas (navios e barcos)
6XXX	Al-Mg-Si	Perfis arquitetônicos, componentes automotivos.
7XXX	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria aeronáutica.
8XXX	Outras ligas (Al-Li, Al-Fe)	Várias

A série 1XXX identifica o alumínio comercialmente puro com diferentes graus de pureza, desde 99,00 % (denominado 1000) até 99,99 % (denominado 1099). Nesse sistema, os dois últimos algarismos referem-se ao grau de pureza da liga. O alumínio comercialmente puro com 99,50 % de alumínio é conhecido como 1050, já o alumínio com 99,70 % de pureza é denominado 1070 [Infomet, 2009].

O alumínio comercialmente puro caracteriza-se pela elevada condutividade térmica e elétrica e pela baixa resistência mecânica, ao contrário das ligas de alumínio das séries 2XXX a 8XXX. Em virtude dessas características, suas principais aplicações restringem-se aos componentes de sistemas térmicos e elétricos, nas quais se exigem alta condutividade sem que haja o mesmo tipo de exigência com relação às propriedades mecânicas. O cobre apresenta maior condutividade térmica e elétrica do que o alumínio, entretanto, tem como desvantagens o maior custo e a maior massa específica, mais do que o triplo da densidade do alumínio: $8,9 \text{ g/cm}^3$ contra $2,7 \text{ g/cm}^3$ [Infomet, 2009].

Outra característica importante do alumínio comercialmente puro é a elevada resistência à corrosão, que é proporcionada por uma fina camada de óxido de alumínio (Al_2O_3), extremamente aderente que se forma na superfície desse metal, fazendo com que ele seja passivo em vários meios. A resistência à corrosão do alumínio é diminuída pela introdução de elementos de liga, principalmente de elementos mais afastados do alumínio na tabela de potencial eletroquímico, como por exemplo, o cobre. Por outro lado, elementos mais próximos do alumínio nesta tabela, como o magnésio, pouco prejudicam a resistência à corrosão do alumínio. Por este motivo, as ligas Al-Mg são aquelas que apresentam a maior resistência à corrosão, inferior somente à do alumínio comercialmente puro e muito superior à das ligas Al-Cu [Infomet, 2009].

Em razão dessa maior resistência à corrosão, outra aplicação importante para o alumínio comercialmente puro é no revestimento de ligas de aplicação aeronáutica, o chamado "*cladding*". Denomina-se Alclad 2024 à liga (Al-Cu) 2024 revestida com alumínio comercialmente puro [Infomet, 2009].

Os elementos mais comumente encontrados como impurezas no alumínio comercialmente puro são: o ferro e o silício. Estes elementos formam fases intermetálicas, como FeAl_3 , $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$, FeSiAl_8 , FeSiAl_5 , e $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$, devido à limitada solubilidade do ferro no alumínio. Estas fases apresentam-se com diferentes

tamanhos, formas e distribuição, mas normalmente só prejudicam as propriedades da matriz quando são grosseiras, alongadas e concentradas nos contornos de grão.

As ligas do sistema Al-Cu, conhecidas como ligas da série 2XXX são as ligas de alumínio mais antigas, e o seu surgimento data do início do século XX, quando Alfred Wilm, na Alemanha, descobriu o fenômeno de endurecimento por precipitação [Infomet, 2009]. Essas ligas até hoje são conhecidas como duralumínio. Entre essas ligas a 2017 é a mais antiga e também a mais conhecida. Ela contém 4 % de cobre, 0,5 % de magnésio e 0,7 % de manganês. A simples introdução desses elementos elevou a resistência à tração de 9,1 kg/mm² apresentada pelo alumínio comercialmente puro, para 18,2 kg/mm². O tratamento térmico de envelhecimento (endurecimento por precipitação) por tempo e temperatura controlados permite aumentar ainda mais a resistência à tração, para cerca de 40 kg/mm² [Infomet, 2009].

O grupo de ligas Al-Cu pode ser subdividido em dois grupos principais: (1) as ligas Al-Cu com teores de magnésio relativamente baixos, inferior a 1 %, como a 2017, 2025 e 2219 e (2) ligas Al-Cu com teor de magnésio superior a 1%, também denominadas Al-Cu-Mg, como por exemplo, a 2024 que contém 1,5 % de magnésio e a 2618 com 1,6 % de Mg.

Ao contrário das ligas Al-Cu, as ligas Al-Mn (série 3XXX) não são endurecíveis por precipitação, ou seja, não se obtém nenhum ganho de dureza mediante tratamento térmico. Assim como as ligas dos sistemas Al-Si (série 4XXX) e Al-Mg (série 5XXX), as ligas Al-Mn somente podem ser endurecidas por encruamento (trabalho mecânico). Entretanto, as ligas não tratáveis termicamente contendo mais de 1 % de manganês, como por exemplo, a 3003, muito utilizada na fabricação de panelas, possuem considerável importância comercial. Outro exemplo de liga do sistema Al-Mn de larga aplicação industrial é a 3004, utilizada na fabricação de latas para acondicionamento de bebidas. O manganês também é usado como elemento de liga minoritário em ligas dos sistemas Al-Cu (série 2XXX) e Al-Mg-Si (série 6XXX) e de um modo geral aumenta a resistência mecânica das ligas trabalhadas, seja através da formação de fases intermetálicas como AlFeMnSi e AlMnSi, ou por meio de endurecimento por solução sólida. Entretanto, em quantidade excessiva as fases intermetálicas podem reduzir a ductilidade. Outro efeito importante do manganês no

alumínio e suas ligas é a redução da susceptibilidade à corrosão sob tensão [Infomet, 2009].

As ligas do sistema Al-Si, (série 4XXX), também consideradas não tratáveis termicamente, são muito mais utilizadas como ligas de fundição, ou seja, para a fabricação de peças fundidas, como por exemplo, pistões de motores de automóveis e aviões. Entretanto, também encontram algumas aplicações como produtos trabalhados, como metais de adição para soldagem (caso da liga 4043), principalmente, embora também possam ser usadas para fabricação de pistões forjados e em algumas aplicações arquitetônicas [Infomet, 2009]. O amplo uso das ligas Al-Si em aplicações em que a qualidade da estrutura resultante da solidificação é importante, por exemplo, fundição e soldagem estão relacionadas com as características que o silício confere às ligas de alumínio. Nestas ligas o silício usado em teores de 12 % a 13 %, aumenta a fluidez do alumínio líquido fazendo com que ele flua melhor nas cavidades do molde de fundição, permitindo a obtenção de produtos com formatos mais complexos. O silício também propicia a redução da contração durante o resfriamento, reduz a porosidade nas peças fundidas, reduz o coeficiente de expansão térmica e melhora a soldabilidade. Porém em teores mais elevados, dificulta a usinagem. Ao ser combinado com o magnésio torna a liga tratável termicamente. Deve estar preferencialmente presente sob a forma de cristais arredondados e dispersos na liga de alumínio, o que pode ser obtido pelo tratamento de "modificação", que consiste na adição de um pequeno teor de sódio às ligas Al-Si, alterando a microestrutura da liga favoravelmente sob o ponto de vista das propriedades mecânicas, uma vez que a microestrutura de placas angulares do silício provoca concentração de tensões, prejudicando as propriedades mecânicas [Infomet, 2009].

As ligas Al-Mg (série 5XXX) constituem um importante grupo de ligas de alumínio não tratáveis termicamente, ou seja, não são endurecíveis por tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, mas sim por solução sólida e encruamento (trabalho mecânico). Além do ganho de resistência mecânica, o magnésio proporciona elevado nível de ductilidade, assim como excelente resistência à corrosão e soldabilidade [Infomet, 2009].

Nas ligas da série 6XXX o magnésio e o silício se combinam para formar o composto intermetálico Mg_2Si , que antes de atingir o equilíbrio no

superenvelhecimento é o responsável pelo endurecimento dessas ligas. A solubilidade da fase Mg_2Si (beta) na matriz rica em alumínio (alfa) aumenta com a elevação da temperatura. O tratamento de solubilização e envelhecimento artificial controlado permite a precipitação da segunda fase (beta) a partir de uma solução sólida supersaturada. Isso favorece a formação de precipitados finos e uniformemente distribuídos, que acarretam um substancial aumento na dureza do material [Infomet, 2009]

Entre as ligas da série 7XXX (Al-Zn) destacam-se os subgrupos Al-Zn-Mg e Al-Zn-Mg-Cu. Assim como as ligas Al-Cu e Al-Mg-Si são ligas endurecíveis por precipitação, ou seja, mediante tratamento térmico controlado em condições específicas, geralmente de solubilização e envelhecimento, apresentam ganhos significativos de dureza. Encontram sua principal aplicação na fabricação de aviões, uma vez que essas ligas da série 7XXX são aquelas que atingem os níveis mais elevados de resistência mecânica entre as ligas de alumínio [Infomet, 2009].

Além das ligas classificadas pela Aluminum Association como ligas das séries 1XXX a 7XXX, existem outras ligas de alumínio, cujo principal elemento de liga é diferente dos elementos de liga mais significativos das ligas dessas séries. Entre estas estão as ligas alumínio-lítio, desenvolvidas nos anos 80 como possíveis alternativas às ligas da série 7XXX (Al-Zn) e que receberam a numeração da série 8XXX, como as ligas 8090 e 8091, por exemplo, além de diversos outros tipos de liga, cujos principais elementos de liga são outros que não o lítio, algumas dessas nem mesmo numeradas oficialmente pela AA.

Considerando-se os tratamentos térmicos das ligas de alumínio, deve-se inicialmente diferenciar as ligas termicamente tratáveis (séries 2XXX, 6XXX, 7XXX e a maioria da série 8XXX), as que podem endurecer por meio de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, daquelas cujo aumento de dureza só pode ser obtido mediante trabalho mecânico e conseqüentemente encruamento (séries 1XXX, 3XXX, 4XXX e 5XXX). A solubilização consiste em aquecer o material a uma temperatura bem elevada, em geral relativamente próxima do ponto de fusão, de tal modo que nesta temperatura, com os coeficientes de difusão dos elementos de liga no alumínio já suficientemente aumentados, seja possível a migração desses átomos, proporcionando a dissolução, completa depois de certo tempo de permanência nesta temperatura, das fases secundárias inicialmente presentes na

liga. Esta etapa do tratamento térmico é fundamental para assegurar que o envelhecimento subsequente, realizado em temperatura bem mais baixa e tempo mais prolongado, ocorram de modo controlado, de tal maneira que os precipitados sejam formados de forma controlada, principalmente no que se refere ao tamanho e conseqüentemente sua coerência com a matriz.

3.1.1 Propriedades do Alumínio

A grande utilização do alumínio pela indústria deve-se a versatilidade de suas propriedades e ao excelente desempenho na maioria das aplicações. As principais características do alumínio que permitem que ele tenha uma grande variedade de aplicações são: leveza, durabilidade e beleza.

O alumínio mostra um excelente desempenho e propriedades superiores na maioria das aplicações, produtos que utilizam o alumínio ganham também competitividade, em função dos inúmeros atributos que este metal incorpora.

- **Condutividade elétrica e térmica** - O alumínio é um excelente meio para transmissão de energia, seja elétrica ou térmica. Um condutor elétrico de alumínio pode conduzir corrente tanto quanto um de cobre, que é duas vezes mais pesado. Em virtude disso, o alumínio é muito utilizado pelo setor de fios e cabos. Trocadores e dissipadores de calor em alumínio são utilizados em larga escala nas indústrias alimentícia, automobilística, química, aeronáutica, petrolífera, etc. Para as embalagens e utensílios domésticos, essa característica confere ao alumínio a condição de melhor condutor térmico, o que na cozinha é extremamente importante.
- **Impermeabilidade e opacidade** – Essa é uma propriedade de fundamental importância que é exigida de embalagens para alimentos e medicamentos. O alumínio não permite a passagem de umidade, oxigênio e luz evitando a deterioração de alimentos, remédios e outros produtos consumíveis.
- **Elevada relação resistência/peso** - Importante para a indústria automotiva e de transportes, confere um desempenho excepcional a qualquer parte de equipamento de transporte que consuma energia para se movimentar.

- **Beleza** - O aspecto externo do alumínio, além de produzir um bom acabamento apenas com sua aplicação pura, confere modernidade a qualquer aplicação por ser um material nobre, limpo e que não se deteriora com o passar do tempo. Por outro lado, o metal permite aplicações de tintas e outros acabamentos, mantendo sempre o aspecto original e permitindo soluções criativas de projeto.
- **Durabilidade** - O alumínio oferece uma excepcional resistência a agentes externos, intempéries, raios ultravioleta, abrasão e riscos, proporcionando elevada durabilidade, inclusive quando usado na orla marítima e em ambientes agressivos.

3.2. Corrosão de alumínio e ligas de alumínio

O alumínio é um metal que possui elevada resistência à corrosão em virtude da fina camada de óxido que se forma naturalmente em sua superfície [Al-kahrafi, 1998]. Óxidos formados ao ar e a temperatura ambiente possuem espessura de 2 a 3 nm, enquanto que óxidos formados a temperaturas de 425 °C podem atingir até cerca de 20 nm de espessura [Shimizu, 1991]. Na faixa de pH de 4 a 9, que corresponde a um intervalo de pH comum a várias atividades, ocorre à formação dessa camada passiva de óxido altamente protetora [Al-kahrafi, 1998], fazendo com que o alumínio seja passivo em uma extensa faixa de potencial. O diagrama de Pourbaix simplificado mostrado na Figura 3.2 ilustra as regiões onde ocorrem a passividade, imunidade e corrosão para o alumínio.

Entretanto, para o uso industrial onde se tem uma atmosfera mais agressiva e muitas vezes associada com esforços mecânicos, o filme de óxido natural existente na superfície do alumínio não proporciona longa proteção podendo sofrer corrosão tanto em meio ácido como em meio alcalino. Em razão disso nessas condições o alumínio é utilizado com revestimentos protetores.

O tipo de corrosão mais comum observado em alumínio e ligas de alumínio é a corrosão por pite. Esse tipo de corrosão localizada é a forma mais destruidora de corrosão. A corrosão por pites consiste na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade. Este tipo de corrosão ocorre especialmente em atmosferas contaminadas com cloreto, e está associado à presença de películas passivas sobre a superfície metálica, as quais são danificadas localmente, deixando

o restante da superfície praticamente imune ao ataque corrosivo. Segundo alguns autores [Smialowska, 1999; Campestrini, 2001], a corrosão por pite se apresenta em estágios e de uma maneira geral três estágios são os mais importantes para o desenvolvimento deste tipo de corrosão, os quais seriam identificados com a quebra do filme passivo, crescimento de pites metaestáveis e, por fim, crescimento de pites estáveis.

Figura 3.2.. Diagrama de Pourbaix simplificado para o alumínio.

Industrialmente, o alumínio é utilizado com recobrimento de camada de revestimento orgânico, cuja finalidade é promover maior resistência contra a corrosão. Por outro lado, nenhuma destas camadas são isentas de defeitos e totalmente impermeáveis. Assim, oxigênio, umidade e contaminantes podem penetrar por estes defeitos e pela porosidade da camada de tinta, e atingir o substrato metálico, criando condições para início da corrosão. Uma vez iniciado o processo de corrosão, pode ocorrer delaminação e perda da aderência da tinta ao substrato [Mendoza, 2000; Bierwagen, 2001].

Em razão disso, ligas de alumínio são submetidas a tratamentos de superfície antes da pintura, particularmente àqueles conhecidos como tratamentos de conversão, que têm a finalidade de retardar a degradação do sistema substrato metálico/revestimento. Estes processos podem atuar apenas como promotores de

adesão entre o substrato e a camada orgânica (tinta), bem como promover inibição do mecanismo de ataque corrosivo do metal [Maege,1998].

3.3. Camadas de conversão de cromato

Camadas de conversão de cromato (CCC) são produzidas por tratamento químico ou eletroquímico com cromo hexavalente em solução ácida. O cromo hexavalente é parcialmente reduzido a cromo trivalente, ocorrendo um aumento de pH e formação de uma mistura composta de cromo hidratado, óxido e hidróxido de cromato e metal base. Essa camada inicialmente se apresenta como uma película gelatinosa e a sua formação ocorre pela reação química entre a superfície do metal, ativadores, catalisadores e cromo tri e hexavalente. O processo é uma reação de oxi-redução, em que o metal é oxidado e o cromo reduzido ao estado trivalente [Palomino, 2004]. A equação química mostrada a seguir exemplifica a reação de oxi-redução que ocorre durante o processo de formação da camada de conversão de cromato.

Um grande número de metais e ligas pode receber tratamento com cromo, destacando-se o alumínio, cádmio, cobre, magnésio, prata e zinco. A aparência do filme pode variar em função da composição da solução, do metal base e dos parâmetros de processo. O filme pode assumir tonalidade de azul brilhante, amarelo, marrom e preto, que podem variar em função da espessura do revestimento. A maioria desses filmes é gelatinosa quando formado, entretanto, após estarem secos, endurecem, tornam-se hidrofóbicos, menos solúveis e mais resistentes à abrasão. A espessura é da ordem de alguns micrometros.

Tratamento com CCC oferece excepcional resistência à corrosão, sendo que a proteção é fornecida pelo efeito inibidor do cromo, associada às propriedades barreira apresentadas pelo filme. Além disso, essas camadas promovem excelente aderência a tintas, o que é uma propriedade importante, considerando a aplicação comercial do alumínio.

Camadas de conversão de cromato se apresentam como o tratamento mais efetivo contra corrosão para o alumínio e suas ligas [Frankel, 2001; Zhao, 1998], e uma das razões dessa eficiência é atribuída ao mecanismo de auto-proteção (*self-healing*) apresentado pelo cromo (VI). Segundo Zhao et al. [Zhao, 1998], o cromo (VI) possui a habilidade para migrar e reparar defeitos em sítios da liga de alumínio AA2024 onde filme de óxido foi danificado. A função chave dos cromatos é inibir reações catódicas, como a redução do O_2 , as quais, por sua vez, possibilitam processos anódicos, como por exemplo, corrosão por pite, sob condições de potencial de circuito aberto [Kendig, 2003].

A formação de CCC, assim como a nucleação, crescimento, composição química e capacidade de proteção são características influenciadas por fatores como pH, temperatura e composição do banho de cromato [Campestrini, 2002]. A preparação da superfície [Campestrini, 2001a], microestrutura e morfologia da superfície metálica também têm importante influência na formação da CCC.

Campestrini et al. [Campestrini, 2001b] utilizaram ensaios eletroquímicos, microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a influência da microestrutura e morfologia da liga Alclad AA2024-T3 na nucleação, crescimento e propriedades protetoras da CCC. Neste estudo, antes da deposição da CCC, amostras da liga AA2024-T3 “*cladded*” com AA1230 foram imersas em solução ácida. Os autores adotaram dois tipos de tratamento ácido. O primeiro consistiu na imersão da amostra em solução de H_3PO_4 - H_2SO_4 durante 5 minutos a 60 °C, e no segundo, a amostra após ser retirada da solução de ácido sulfúrico-ácido fosfórico, era imersa em uma solução HNO_3 -HF durante 30 segundos a 30 °C. Segundo os autores a etapa adicional de imersão na solução de ácido nítrico-ácido fluorídrico tem um efeito importante na microestrutura, morfologia e comportamento eletroquímico da liga, uma vez que ela remove uma grande quantidade de precipitados (Al-Fe-Si) que atuam como sítios catódicos. A remoção desses sítios mais nobres faz com que o mecanismo de nucleação da camada de cromato se altere de heterogêneo para homogêneo, e segundo os autores a nucleação homogênea leva a formação de revestimento de conversão mais denso e com menos defeitos. Portanto, a etapa extra adotada no pré-tratamento ácido produz uma CCC com melhor resistência à corrosão.

Posteriormente, esses mesmos autores [Campestrini, 2001b] avaliaram a influência desses pré-tratamentos no desempenho da CCC depositada na liga

AA2024-T3 utilizando ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os diagramas de impedância obtidos, em função do tempo de imersão em eletrólitos de média (K_2SO_4) e alta agressividade (NaCl), foram interpretados utilizando diferentes circuitos elétricos equivalentes. Esses circuitos foram baseados em modelos físicos da camada de conversão de cromato concebidos com informações obtidas com microscopia eletrônica de transmissão. Os diagramas de impedância revelaram que nas amostras com pré-tratamento nas duas soluções ácidas e ensaiadas na solução de sulfato, o revestimento (CCC) foi ligeiramente danificado, enquanto que grandes danos ao revestimento foram observados quando essas amostras foram ensaiadas na solução de cloreto. Comparativamente, na amostra que não recebeu o tratamento adicional com solução de ácido nítrico-fluorídrico, os diagramas de impedância mostraram degradação em ambos os eletrólitos.

Um circuito com três constantes de tempo mostrou boa correspondência entre os valores medidos e ajustados, especialmente para amostra com pré-tratamento nas duas soluções ácidas e ensaiadas na solução de sulfato. Na interpretação física do modelo, os autores consideram que a CCC tem uma estrutura duplex composta por uma camada porosa, com espessura menor do que $0,5\ \mu m$, que contém poros extremamente pequenos onde ocorre a deposição de produtos de corrosão de cromato e outra camada, designada barreira, que está localizada na interface da camada porosa e do substrato e é muito mais fina e densa do que a camada porosa. Segundo os autores a morfologia de camadas da CCC foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão.

A principal razão para o uso tão difundido de revestimento com CCC, evidentemente, além da eficácia na proteção à corrosão, é devido ao seu baixo custo, facilidade de aplicação e de controle [Wang, 2005; Clark, 2002; Kolics, 2002; Kendig, 2002]. Por outro lado, um grande problema encontrado na aplicação destes materiais é o seu caráter altamente tóxico e poluente. Os cromatos podem ocasionar lesões graves nas áreas expostas do corpo humano, afetando principalmente a pele e as vias respiratórias. Compostos de cromo (VI), em contato constante com a pele ocasionam dermatites, podendo ocorrer também casos de alergia. Nas vias respiratórias, com a exposição contínua ao cromo (VI), podem ocorrer problemas como, por exemplo, fissura do septo nasal [Cohen, 1995; Kendig, 2003]. Além disso, há também o problema ambiental dos efluentes da cromatização, que geram água

residual contendo cromatos os quais são prejudiciais ao meio ambiente. Esses efluentes devem ser tratados antes de serem lançados nos mananciais receptores. O tratamento adotado consiste na redução do cromo VI para cromo III, para que haja precipitação, o que gera custos adicionais [Cohen, 1995; Kendig, 2003].

A eliminação de toxicidade envolvida na preparação da superfície, aliada à redução de custos do processo de tratamento dos resíduos gerados, têm sido os fatores motivadores para a pesquisa e o desenvolvimento de processos ambientalmente amigáveis, que sejam isentos de cromo e que também sejam eficientes contra a corrosão. Entre esses processos têm-se o uso de moléculas auto-organizáveis com destaque para os alcanos com radicais fosfonatos e carboxílicos, revestimentos obtidos com silano e cério, além do processo de fosfatização, que é bastante utilizado na indústria automobilística.

3.4. Tratamentos alternativos à cromatização

Apesar da eficiente proteção à corrosão fornecida por camadas de conversão de cromato, a agressividade desse processo ao meio ambiente aliada à alta toxicidade e propriedades cancerígenas [Pilbáth, 2006], tem incentivado a pesquisa e a avaliação de materiais e processos alternativos como atenuadores da corrosão de substratos metálicos. Exige-se que esses novos processos e materiais, os quais normalmente são compostos orgânicos e inorgânicos ou, até mesmo, combinações de vários materiais devem ser ambientalmente amigáveis, de fácil aplicação, apresentar baixo custo, além de serem eficientes contra a corrosão.

3.4.1. Tratamento à base de silanos

Historicamente, o primeiro tipo de moléculas auto-organizáveis sobre eletrodos sólidos foi descrito por Maoz e Sagiv [Maoz, 1984] que formaram monocamadas organizadas via processo de silanização. Estes autores demonstram que alquiltriclorosilanos sobre superfícies polares conduziam à formação de monocamadas organizadas quimicamente ligadas à superfície. Desde então, a silanização tem sido largamente usada como um meio de modificação de superfícies

de eletrodos. Em razão disso, tornou-se comum combinar a abordagem de Sagiv com procedimentos de silanização para montagem de monocamadas organizadas em diferentes superfícies ativadas, como SnO_2 e Al_2O_3 .

Processos de inibição à base de organosilanos têm sido considerados promissores na proteção à corrosão de diferentes substratos metálicos, como aço galvanizado, alumínio, ligas de alumínio e cobre, pois apresentam vantagens como preço competitivo, baixo impacto ambiental e compatibilidade com interfaces orgânica e inorgânica [Trabelsi, 2005].

Organosilanos são compostos híbridos que podem ser usados como agentes de acoplamento através de uma interface orgânico-inorgânica [Franquet, 2003]. Dentre as vantagens que estes compostos apresentam sobre outros inibidores de corrosão destaca-se o fato de não serem agressivos ao meio ambiente, proporcionarem proteção mesmo sem pintura e serem capazes de providenciar proteção superior aos sistemas à base de cromato ou fosfato. A maioria dos estudos com estes compostos recaem em operações de pré-tratamento da superfície metálica para o recebimento da pintura, substituindo os tradicionais processos de cromatização e fosfatização, proporcionando proteção à corrosão e excelente adesão da tinta [Ooij, 1993].

O comportamento de substratos metálicos tratados com organosilano tem sido relatado na literatura desde os anos 90, entretanto, segundo Cabral [Cabral, 2005] alguns aspectos como tempo e temperatura de cura e a química das moléculas de silano ainda precisam ser mais bem avaliados.

A formação de filme de silano envolve algumas etapas. Inicialmente, antes de ser utilizadas como pre-tratamento as moléculas são hidrolisadas em soluções aquosas ou alcoólicas. Com a hidrólise, grupos silanol [Si-OH] são gerados e ao serem utilizados ocorre a formação de ligações de hidrogênio com hidroxilas (Me-OH) presentes na superfície do metal. Na realidade o grupo silanol é o responsável pela ancoragem da molécula de silano no substrato metálico. Os grupos Si-OH restantes, que não se aproximaram do substrato metálico podem se ligar entre si. A Figura 3.3 ilustra a formação de um filme de silano durante o tratamento. Após a cura ou secagem as ligações de hidrogênio são convertidas em ligações de siloxano.

As equações químicas (1) e (2) abaixo exemplificam essas reações:

A reação (1) ocorre na interface silano/metalo, levando a uma ligação covalente metalo-siloxano (MeOSi) como mostrado na Figura 3.3. Acredita-se que essas ligações sejam responsáveis pela boa aderência superficial apresentada pelo filme de silano. A reação (2) conduz à formação de uma estrutura reticulada do filme de silano.

Figura 3.3. Diagrama esquemático para deposição de silano em uma superfície metálica [Cabral, 2005]

Segundo Franquet et al. [Franquet, 2003], moléculas de organosilanos podem ser classificadas em três grupos:

- 1- Organosilano Funcional: apresenta estrutura geral $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ em que X pode ser um grupo hidrolisável, por exemplo, metóxi ou etóxi, e Y representa um grupo organofuncional tal como clorina, amina, epóxi ou mercapto.
- 2- Organosilano não Funcional: apresentam estrutura similar ao organosilano funcional exceto pela existência de dois grupos X hidrolisáveis um em cada extremidade da cadeia de carbono.
- 3- Organosilano Bifuncional: apresentam uma estrutura $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Ym}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ em que o grupo Y pode ser um grupo amina ou uma cadeia de átomos de enxofre.

Organosilanos não funcionais são conhecidos como agentes reticuladores, entretanto, devido à ausência do grupo funcional eles não fornecem boa aderência com tinta.

3.4.2. Tratamento de fosfatização

O processo de fosfatização consiste na formação de uma camada cristalina de conversão sobre o substrato metálico. A fosfatização baseia-se em reações eletroquímicas sobre a superfície do metal, formando uma camada insolúvel de fosfato. O processo todo se inicia com a limpeza da superfície metálica, de forma que não existam impurezas que possam interferir e causar queda na qualidade da camada de conversão.

O processo de fosfatização convencional é baseado em soluções de ácido fosfórico de fosfatos primários de ferro, zinco e manganês, as quais podem ser utilizadas separadamente ou em conjunto [Boschetti, 2004].

Com a utilização cada vez maior de metais não-ferrosos, principalmente zinco, alumínio, magnésio, cobre, e suas ligas, foram desenvolvidos processos de fosfatização para promover maior aderência de tinta e resistência à corrosão às superfícies destes metais. No caso do alumínio, há um problema específico para a fosfatização, pois este elemento é um inibidor da fosfatização. Neste caso, o alumínio deve ser previamente complexado com aditivos como fluoreto ou fluorsilicato de sódio para manter os íons Al^{+3} em solução, uma vez que estes constituem um veneno para banhos de fosfato e possivelmente precipitam o fosfato de alumínio.

3.4.3. Tratamento com camadas de conversão de cério

A incorporação de elementos de terras raras, com ênfase para o cério tem sido investigada como inibidor de corrosão [Campestrini, 2004]. Acredita-se que essa inibição envolve a diminuição da reação catódica de redução do oxigênio em razão da precipitação de hidróxido de cério ($Ce(OH)_3$) em pH elevado [Choen, 1995].

Hinton et al. [Hinton, 1992] investigaram o uso sais de cério como inibidor de corrosão para alumínio, utilizando ensaios de perda de massa e encontraram uma redução de 10 a 100 vezes na taxa de corrosão da liga 7075 em solução 0,1 M de NaCl. Segundo esses autores os resultados obtidos são tão bons como os obtidos com cromato. A partir dos trabalhos de Hinton, que foi o pioneiro na investigação do uso de camadas de conversão de cério para proteção de corrosão de alumínio, começaram a aparecer na literatura, vários outros artigos mostrando a potencialidade do uso de cério como inibidor de corrosão e também como um provável candidato a substituir compostos à base de cromo.

As características da microestrutura e o comportamento eletroquímico da liga de alumínio 2024 revestida com camada de conversão à base de cério foram investigados por Palomino et al. [Palomino, 2003; Palomino, 2006] utilizando MEV-EDS e ensaios eletroquímicos. As análises de EDS evidenciaram o papel importante das partículas catódicas de cobre no mecanismo de nucleação e crescimento da camada de conversão de cério, a qual é baseada na precipitação do óxido ou hidróxido de cério, devido ao aumento de pH. Segundo esses autores o ataque prévio com ácido acético reduz o nível de cobre e com isso aumenta a precipitação da camada de conversão. Os ensaios de EIE mostraram aumento de impedância e estabilidade da camada de conversão e as curvas de polarização evidenciaram a natureza da proteção fornecida pela camada de conversão de cério, que consistiu em dificultar a reação de redução do oxigênio.

3.4.4. Tratamento com moléculas auto-organizáveis

O uso de moléculas que se organizam sobre uma superfície metálica, formando uma estrutura auto-organizada está entre as alternativas que têm sido avaliadas como metodologia de proteção a corrosão de materiais metálicos. A formação de monocamadas pela auto-organização de moléculas que adsorvem em uma superfície ativa é um exemplo do fenômeno geral de *self-assembly*.

Monocamadas auto-organizadas normalmente são formadas por moléculas de hidrocarbonetos que atuam como uma barreira, dificuldade que umidade alcance o substrato, e dessa forma aumentando a resistência à corrosão de substratos metálicos. Acredita-se que essas moléculas possam também atuar como promotoras

de adesão entre revestimentos orgânicos e o substrato metálico, função que atualmente é desempenhada por tratamentos à base de cromo.

Segundo a definição [Ulman, 1995; Aramaki, 2004], camada auto-organizável é formada por moléculas que se adsorvem de forma ordenada pela imersão do substrato na solução contendo este tipo de composto. Existem vários tipos de moléculas que se enquadram nesta classe, sendo cada molécula específica para um ou mais tipos de substrato, como por exemplo, decano difosfonato para camadas óxido de alumínio [Ulman, 1995], alcanotióis para ouro [Maege, 1998], prata [Bain, 1998] e cobre [Ulman, 1989], e álcoois e aminas para platina [Troughton, 1988]. Em todos os casos, a camada produzida altera as características superficiais do substrato e, conseqüentemente podem alterar a resistência frente à corrosão do metal em meios agressivos.

Moléculas auto-organizáveis podem ser aplicadas em meios aquosos ou não aquosos e, uma vez aplicadas, permanecem na superfície mesmo após a remoção do substrato do meio. No estágio inicial de aplicação, as moléculas se aderem de forma desordenada ao substrato, e, no estágio seguinte, se ordenam de forma paralela umas as outras, iniciando a formação de uma estrutura organizada, conforme ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4. Esquema de uma camada de SAM, incluindo os constituintes de uma molécula auto-organizável.

As moléculas auto-organizáveis são classificadas como compostos tensoativos também denominados surfactantes [Maniasso, 2001], os quais são capazes de alterar as propriedades e as características de uma superfície metálica. Um tensoativo típico possui uma estrutura R-X sendo que R é uma cadeia de hidrocarboneto normalmente linear, variando de 8 a 18 átomos e X é o grupo cabeça polar [Maniasso, 2001]. Os surfactantes orgânicos, conhecidos pela capacidade de

atuar como inibidores de corrosão [Free, 2004; Free, 2002, Pebere, 1988, Wang, 2004] contêm porções hidrofóbicas e hidrofílicas e em razão disso apresentam um comportamento ativo. A parte hidrofílica da molécula interage com a superfície do metal enquanto que a parte hidrofóbica, a qual normalmente é constituída por hidrocarbonetos de cadeia longa, atuam como barreira dificultando a permeação de umidade e eletrólito ao substrato e com isso melhorando a resistência a corrosão [Wang, 2005].

Nessas camadas organizadas as moléculas interagem por meio de ligações de Van der Waals. A porção hidrofóbica da molécula tende a se dissociar das moléculas de água devido à natureza não polar, enquanto que a porção hidrofílica facilita a solubilidade e favorece interações com as moléculas da água, em virtude da compatibilidade de suas propriedades de polaridade. Consequentemente, moléculas surfactantes se concentram na interface, onde a parte hidrofóbica pode se associar entre si, formando um agregado ou se associar com uma interface adjacente não polar [Free, 2004]. A eficiência da inibição à corrosão varia em função dos grupos funcionais da molécula surfactante e da cadeia carbônica e está associada com a habilidade dessa molécula adsorver na superfície do metal [Free, 2004] reduzindo a tensão superficial e formando ambientes organizados.

Um aumento da ação inibidora desses compostos é observado quando a concentração do surfactante se aproxima da concentração micelar crítica (CMC) [Pebere, 1988]. Entretanto, acima deste valor não se observa um aumento na eficiência da inibição. No contexto de corrosão, a CMC define a concentração limite, abaixo da qual a adsorção de surfactante produz monocamadas enquanto que para valores acima da CMC existe a formação de multicamadas e agregados denominados micelas [Free, 2002]. Segundo a literatura [Maniasso, 2001; Moraes, 2005], a CMC é o mínimo valor de concentração necessário para se formar micelas. Abaixo da CMC, o surfactante está predominantemente na forma de monômeros. Quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC existe um equilíbrio dinâmico entre micelas e monômeros e acima da CMC ocorre a formação de aglomerados de dimensões coloidais.

A formação de micelas é acompanhada por mudanças de propriedades físicas tais como espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial e solubilidade [Maniasso, 2004]. Em virtude da alteração dessas propriedades é possível determinar o valor da concentração micelar crítica.

A relação entre tensão superficial e agregação de moléculas surfactantes em uma superfície metálica é ilustrada na Figura 3.5. O valor de CMC foi determinado como sendo a concentração onde a tensão superficial para de diminuir e assume um valor estável. Segundo Free, [Free, 2002] para concentrações acima da CMC ocorre à formação de multicamada. Todavia, o ganho em termos inibição de corrosão, com a formação da multicamada é muito pequeno, pois isso representa apenas uma cobertura adicional e a presença da monocamada já produz uma inibição apropriada. Segundo esse autor, tal situação é análoga à adição de um segundo revestimento de tinta para proteger uma superfície, a qual já está protegida por um revestimento inicial. Em contraste, na região onde se tem concentrações inferiores a CMC, um aumento de concentração leva a um incremento significativo na proteção à corrosão.

Figura 3.5. Tensão superficial em função da concentração de surfactante [Free, 2002].

A formação de camadas auto-organizáveis à base de difosfonatos pode ser dividida nas etapas de adsorção e organização, e é determinada por interação intermolecular de Van der Waals entre os alcanos [Stewart, 1986]. Existem indícios

de que camadas de SAM possam vir a substituir o processo de cromatização do alumínio [Troughton, 1988; Stewart, 1986]. Em muitos casos são formadas monocamadas, entretanto, dependendo da aplicação, podem ser produzidas camadas múltiplas.

Moléculas auto-organizáveis possuem propriedades únicas, como a formação de camadas bem definidas, ordenadas e estáveis, conferindo um filme protetor com estabilidade apropriada. Embora as moléculas auto-organizáveis sejam classificadas como inibidores de corrosão, os inibidores de corrosão geralmente diminuem a velocidade de uma ou de mais reações do processo de corrosão, por adsorção física, na qual a troca de ânions ou cátions pode ser constante. Esta adsorção, puramente eletrostática é rápida e reversível devido à baixa energia de ativação. No caso específico do processo SAM, a transferência de elétrons entre o substrato e as moléculas adsorvidas ocorre por interação entre o par de elétrons da molécula adsorvida e o subnível vazio do metal. Assim, se observa maior intensidade na interação, tornando a adsorção altamente irreversível, e isto é conhecido como adsorção química. As camadas auto-organizáveis atuam por este tipo de adsorção, funcionando como doadoras de elétrons, e o metal como receptor. Esta atuação é específica apenas para alguns metais, particularmente para metais de transição, os quais possuem orbitais d com baixa energia de valência.

Além do tipo de adsorção envolvida, existem outras diferenças entre inibidores de corrosão e as camadas auto-organizáveis, como por exemplo: (a) para inibidores de corrosão a propriedade de resistência à corrosão é definida pela ação do inibidor no meio corrosivo, enquanto que o uso de camadas auto-organizáveis atua nas propriedades da superfície do substrato tornando-o mais resistente, (b) inibidores de corrosão são solúveis no eletrólito e podem ser aplicados apenas para reações específicas, enquanto camadas auto-organizáveis (materiais anfifílicos) podem ser aplicadas através de soluções aquosas ou não aquosas, possuindo baixa solubilidade. Devido à baixa solubilidade dos materiais anfifílicos, o processo de adsorção torna-se menos sensível à concentração do composto no meio estudado [Wang, 2005; Schreiber, 2000, Chen, 1998; Kalman, 2001].

Do ponto de vista energético, as camadas auto-organizáveis podem ser divididas em três partes: (a) a cabeça, a qual promove adsorção química ao substrato, (b) o corpo da molécula, que é constituído de alcano, cujo número de

carbonos varia dependendo do tipo, e (c) a parte funcional da molécula, que pode ser desde um grupo metil (CH_3) até outro composto específico, desenvolvido para dada aplicação. O espaçamento entre os grupos funcionais assegura o ordenamento e a estrutura compacta das camadas automontadas com interações de Van der Waals entre elas.

A primeira tentativa de aplicar moléculas auto-organizáveis para proteção à corrosão foi realizado utilizando alcanotóis em substrato de ferro e cobre [Felhösi, 2002]. Entretanto, a aplicação desse método de proteção à corrosão estendeu-se para os mais variados substratos metálicos. Isso fez com que moléculas de compostos orgânicos, que formam estruturas auto-organizadas e atenuam a corrosão, ou atuam como promotoras de aderência se tornassem um tema amplamente avaliado em literatura especializada.

Na literatura vários artigos discutem-se a eficácia desses compostos na proteção substratos metálicos, destacando-se, alcanotiol [Nozawa, 1997] e ácido fosfônico [Paszternák, 2007] para aço carbono, ácido hidroxâmicos [Alagta, 2008] para aço carbono e cobre [Telegdi, 2005], alcano difosfonato para zinco [Pilbáth, 2006, Pilbáth, 2008] aminopropifosfônico [Wapner, 2007], organosilano [Hintze, 2006; Wang, 2005], alcano difosfonato [Maege, 1998; Reis, 2006 Allara, 1985a e 1985b] para alumínio e liga de alumínio.

Ácido fosfônico é uma importante classe de moléculas orgânicas que tem despertado interesse devido à habilidade que apresenta de formar estrutura auto-organizada em uma grande variedade de superfícies metálicas [Hoque, 2006; Felhösi, 2005]. Entretanto, na literatura existem poucos trabalhos delineando o uso e as propriedades de compostos fosfonados para proteção de substratos de alumínio. Stratman avaliou o uso de alguns compostos para a proteção à corrosão de alumínio, entre eles o ácido fosfônico. Segundo os autores, esse composto adsorve espontaneamente em superfície de alumínio e forma uma camada orientada que foi evidenciada por medidas de FTIR. As moléculas à base de difosfonatos possuem a vantagem de gerar uma forte interação entre o metal, ou seu óxido e a camada de tinta, sendo que quanto mais compacta for a camada, maior será o poder de inibição da reação de redução do oxigênio, e maior a estabilidade frente aos produtos gerados por esta reação [Stewart, 1986]. O uso de camadas auto-organizáveis para o segmento eletroquímico é de grande importância por modificar as características da superfície [Kálman, 2001].

A aplicação de camadas auto-organizáveis para a proteção contra a corrosão tem sido tema de vários estudos [Maege, 1998; Stewart, 1986; Wang, 2005; Schreiber, 2000; Chen 2000; Daí, 2000]. Maege et al. [Maege, 1998,] observaram que compostos fosfonados são efetivos no tratamento de amostras de alumínio, apresentando alta hidrofobicidade, independente do valor de pH da solução. Estes autores concluíram que o uso destas moléculas tem um futuro promissor, pois adsorvem espontaneamente em superfície de alumínio, formando uma camada ordenada e aderente que promove resistência frente à corrosão similar à dos corpos-de-prova cromatizados.

Wang et al. [Wang, 2005] estudaram e compararam a formação de filmes auto-organizáveis a partir de compostos de alquilsilanos com diferentes estruturas químicas e verificaram a capacidade anticorrosiva da superfície da liga de alumínio 2024-T3 modificada com os filmes formados. Neste estudo foi observado que alguns compostos com alquilsilanos tendem a formar filmes mais ordenados e agrupados, enquanto outros tendem a formar filmes com defeitos e menos agrupados. Essas diferenças afetam diretamente as propriedades anticorrosivas dos filmes formados; assim, filmes com menos defeitos e mais ordenados e empacotados apresentam boas características para a proteção contra a corrosão.

Lewington et al. [Lewington, 2002] estudaram a formação de filmes auto-organizáveis de ácidos alquil-fosfônicos sobre superfícies de alumínio e verificaram através de medidas de ângulo de contato, que os ácidos com maiores cadeias, como o ácido decil-fosfônico, formam camadas desordenadas. Por outro lado, a espectroscopia no infravermelho mostrou evidências de reação entre os grupos cabeça do ácido fosfônico com os grupos hidroxil, formando fosfonatos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Neste trabalho utilizou-se a liga de alumínio 1050, na forma de chapa, cuja composição química é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química da liga de alumínio (% massa).

Fe	Cu	Mg	Mn	Si	Sn *	Zn *
0,339	0,009	0,037	0,011	0,177	< 0,183	57,58

Obs. (*) - valores em ppm.

Amostras da liga de alumínio 1050, com dimensões de 20 x 20 x 1 mm utilizadas nos ensaios eletroquímicos foram preparadas por lixamento com papel de carbeto de silício de grana # 600 seguido por lavagem com água deionizada, desengraxe com álcool etílico em banho ultrassônico durante 10 minutos e secagem com ar levemente aquecido.

A cromatização das amostras da liga de alumínio 1050 com cromo (VI) foi realizada pela empresa SurTec

4.2. Métodos

4.2.1. Tratamento com moléculas auto-organizáveis

O tratamento de superfície com moléculas auto-organizáveis consistiu na imersão de amostras da liga de alumínio 1050, após o lixamento e desengraxe, conforme descrito no item anterior, em uma solução de alcano difosfonato a $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. O alcane difosfonato $[\text{PO}(\text{OH})_2-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}(\text{OH})_2]$, $10 < n < 12$ é um produto comercial designado por Gardobond X4661 e será referenciado neste estudo pela sigla **SAM** (*Self Assembling Molecules*).

4.2.2. Metodologia usada para determinar a concentração da solução de SAM

A concentração da solução de SAM utilizada para o tratamento das amostras da liga de alumínio 1050 foi a concentração micelar crítica (CMC). A CMC representa uma faixa de concentração, na qual ocorre alteração do estado do surfactante de molecular solvatado, não agregado, para dispersivo agregado. Esse estado agregado ou micela coloidal é formado por um número de 10 a 100 moléculas e essa formação é influenciada pela natureza do surfactante e da solução aquosa. A formação de micelas é acompanhada por alteração de algumas propriedades físico-químicas do sistema e isso é explorado para determinar o valor da CMC [Branzoi, 2002]. Propriedades como espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica, capacidade de solubilização de solutos são propriedades normalmente utilizadas para se obter a CMC [Moraes, 2004; Rizzatti 2009].

No presente estudo utilizaram-se medidas de condutividade para a determinação da CMC. Para isso, preparou-se uma solução estoque de SAM com concentração igual a 200 mg.L^{-1} e a partir dessa solução, diluições foram executadas e a condutividade da solução foi medida, mantendo-se a temperatura em 30°C . As medidas de condutividade foram realizadas utilizando um condutímetro modelo CDM 210. A temperatura de 30°C foi obtida mantendo-se a solução de SAM imersa em um banho termostático.

4.2.3. Técnicas eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , naturalmente aerada, à temperatura ambiente, com pH ajustado para 4 com solução tampão de biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) e hidróxido de sódio (NaOH). No decorrer desse trabalho, para efeito de simplificação, essa solução será referenciada como *solução padrão*. Essa solução é um eletrólito de baixa agressividade para o alumínio, pois é isenta de cloreto, entretanto. Em alguns ensaios eletroquímicos a agressividade do eletrólito foi aumentada adicionando pequenas quantidades de NaCl , produzindo uma concentração de 150 a 300 mg.L^{-1} de cloreto na solução original.

Após a preparação da superfície, os eletrodos de trabalho foram imersos na solução de ensaio e em tempos pré-determinados, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados. Na sequência a amostra foi polarizada.

Para alguns eletrodos foi realizado levantamento da curvas de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão. Utilizou-se um arranjo experimental de três eletrodos, com uma célula eletroquímica com capacidade de 200 mL, fio de platina como contra eletrodo e eletrodo de referência de sulfato de mercúrio (ESM).

Os diagramas de impedância foram obtidos no potencial a circuito aberto, na faixa de 100 kHz a 10 mHz com uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) e com uma taxa de aquisição de dados de 6 pontos por década, utilizando um analisador de respostas em frequências, Solartron SI-1255, acoplado ao potenciostato EG&G273A.

Curvas de polarização catódicas e anódicas foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV/s, utilizando o potenciostato EG&G273A. O levantamento das curvas de polarização foi realizado do potencial a circuito aberto até 2,5 V, para a polarização anódica e até -2,0 V para a polarização catódica.

4.2.4. Medidas de ângulo de contato

Medições de ângulo de contato foram realizadas em amostras da liga de alumínio 1050 sem e com tratamento SAM utilizando um analisador de ângulo de contato modelo Cahn DCA-300, controlado pelo software WinDCA-300. A precisão de cada medida foi de $\pm 0,5^\circ$ (Palomino, 2008; Palomino, 2009). Esse equipamento utiliza o método de Wilhelmy [Hintze, 2006, Maegerle 1998] em que a amostra é imersa vagarosamente em um reservatório contendo água, enquanto que a força exercida na amostra é continuamente medida por uma balança. O ângulo de contato (θ) fornecido pelo equipamento é calculado utilizando a equação 4.1 abaixo:

$$\cos\theta = F \times g / ST \times P \quad (\text{eq. 4.1}), \text{ sendo que:}$$

F - Força na amostra no instante inicial de imersão,

G - Aceleração da gravidade,

ST - Tensão superficial da água, e

P - Perímetro da amostra

4.2.5. Caracterização da superfície por microscopia eletrônica de varredura MEV

Análises de MEV-EDS foram realizadas em amostras da liga de alumínio 1050 sem tratamento e com acabamento superficial obtido com pasta de diamante de 1 μm utilizando com um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30, equipado com espectrômetro de EDS. A voltagem de aceleração usada para realizar a análise de EDS foi 20 keV fornecendo uma profundidade de penetração de aproximadamente 1 μm . A Análise semi-quantitativa foi realizada usando padrões internos do equipamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da superfície da liga de alumínio 1050

A Figura 5.1 apresenta micrografias da superfície da liga de alumínio 1050 com acabamento superficial obtido com pasta de diamante 1 μm . Na imagem da Figura 5.1(a) é possível observar a existência de precipitados de formas e tamanhos diferentes em toda a extensão da superfície da amostra. Na Figura 5.1.1(b), que foi obtida com um maior aumento, foi selecionado uma região da matriz e o precipitado em destaque para realizar análise de EDS. Os espectros de EDS obtidos para a matriz e para o intermetálico são mostrados respectivamente, nas Figuras 5.1.1(c) e (d).

Figura 5.1.1- (a) Micrografia da liga 1050 sem qualquer tratamento e espectros de EDS obtidos da (b) matriz e de (c) intermetálicos presentes na liga.

O teor aproximado obtido por EDS em (%) atômica, para o precipitado e a matriz estão mostrados na Tabela 5.1.1. Observa-se que o precipitado tem uma concentração de ferro bem superior à apresentada pela matriz. A formação de impurezas desse tipo ocorre devido a baixa solubilidade do ferro no alumínio e é um aspecto importante, pois a elevada concentração de ferro faz com que o precipitado seja a região da liga mais suscetível à corrosão localizada.

Tabela 5.1.1. Composição (%) atômica obtida por EDS para matriz e precipitado da liga de alumínio 1050.

Composição	Composição (%) atômica					
	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
Matriz	1,34	97,75	0	0,31	0,30	0,30
Precipitado	1,55	74,40	0,88	0,54	22,01	0,62

5.2. Caracterização eletroquímica da liga de alumínio 1050 sem tratamento

A caracterização eletroquímica da liga 1050 sem tratamento foi realizada com o objetivo de obter resultados que pudessem ser comparados com resultados fornecidos por eletrodos da liga tratada com SAM ou cromatizadas com Cr (VI). Isso possibilitou avaliar o ganho em relação à proteção fornecida pelo tratamento com SAM.

Nessa etapa do trabalho definiu-se que as amostras usadas nos ensaios eletroquímicos teriam um acabamento superficial obtido com papel de carbetto de silício de grana # 600. Definiu-se também, que os ensaios de espectroscopia impedância eletroquímica seguido por polarização anódica e realizados nessa ordem seriam obtidos após 24 horas de imersão em solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , naturalmente aerada, à temperatura ambiente e com pH ajustado para 4 com solução tampão de biftalato de potássio - $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ e NaOH (*solução padrão*).

No período de 24 horas que o eletrodo permaneceu imerso na *solução padrão* e que antecedeu os ensaios de impedância realizou-se a monitoração e registro da variação do potencial a circuito aberto (PCA) em função do tempo de imersão. A

Figura 5.2.1 mostra uma curva representativa dessa monitoração. Observa-se nos momentos iniciais de imersão potencial igual a -1080 mV, que atinge um valor mínimo de -1090 mV após 5 minutos. Com tempo de imersão crescente tem-se elevação do potencial, alcançando seu valor máximo e igual a -1030 mV após 7 horas de ensaio. Em seguida ocorreu uma ligeira diminuição no valor do potencial, sendo que ao final das 24 horas ele se mostrava estável e com valor de -1060 mV. A diminuição inicial no valor do potencial ocorreu, pois o eletrodo foi imerso na solução imediatamente após o lixamento, portanto o filme protetor de óxido de alumínio, que foi removido durante esse lixamento, ainda não havia se regenerado. Com o tempo de imersão crescente ocorre o crescimento e espessamento desse filme, o qual protege o substrato e em razão disso o potencial a circuito aberto torna-se mais nobre. A ligeira diminuição que acontece após 7 horas de imersão deve-se ao ataque da solução de ensaio.

Figura 5.2.1. Curva de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão na *solução padrão* para a liga de alumínio 1050 sem tratamento.

Na Figura 5.2.2 são apresentados os diagramas de impedância obtidos na *solução padrão* para a liga de alumínio 1050 sem tratamento. Esses diagramas foram obtidos sequencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão.

Os diagramas de Nyquist, Figura 5.2.2(b), aparentemente são formados por apenas um arco capacitivo que diminui com o tempo de imersão, o que poderia sugerir a existência de apenas uma constante de tempo, entretanto, os diagramas de ângulo de fase, Figura 5.2.2(a) revelaram nitidamente a existência de duas constantes de tempo, uma na região de média frequência (MF), e outra na região de baixa frequência (BF). Segundo a literatura [Cabral, 2005; Cabral, 2006] a constante que aparece em MF é atribuída ao filme de óxido de alumínio enquanto que a constante que aparece em BF está relacionada aos processos eletroquímicos que estão ocorrendo na interface do substrato.

Nos diagramas de Bode da Figura 5.2.2(a), o deslocamento do pico de ângulo de fase da região MF para frequências menores poderia até sugerir diminuição da capacidade de proteção, pois esse fenômeno pode estar associado à permeação de eletrólito no filme de óxido. Todavia, o aumento do comportamento capacitivo observado nessa faixa de frequência, leva-nos a concluir que algum outro processo, como por exemplo, crescimento de um filme de óxido menos defeituoso, ou até mesmo fechamento ou preenchimento dos poros do óxido com algum precipitado, pode estar ocorrendo, o que refletiria nesse aumento de impedância.

Ainda com relação à Figura 5.2.2(a), a diminuição do ângulo de fase na região de BF está associada à intensificação dos processos interfaciais. Esses dois fenômenos contribuem em direções opostas para a impedância total do sistema. O aumento do comportamento capacitivo, que ocorre em MF estaria contribuindo para aumentar a impedância, enquanto o fenômeno que aparece em BF faz com que a impedância do sistema diminua. A influência dos fenômenos que ocorrem em BF é mais preponderante para a diminuição da impedância total, pois como observado no diagrama de Nyquist da Figura 5.2.2(b) tem-se uma diminuição da impedância total do sistema com o tempo de imersão crescente. A confirmação dessa hipótese será obtida mais adiante ao se fazer os ajustes dos diagramas experimentais de impedância com circuito elétrico equivalente.

(a)

(b)

Figura 5.2.2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento em função do tempo de imersão na *solução padrão*: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.

O circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 5.2.3 e o *software Zview* foram utilizados para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos com a liga de alumínio 1050 sem tratamento. Esse circuito foi proposto nos anos 60 por Hoar e Wood [Hoar, 1962] para estudar, com ensaios de impedância, o processo

de selagem de filmes porosos de óxido de alumínio obtidos por oxidação anódica em ácido sulfúrico. Posteriormente, Mansfeld e Kendig [Mansfeld, 1988] utilizaram esse mesmo circuito para representar a camada de óxido existente em alumínio anodizado. Recentemente, Cabral e co-autores [Cabral, 2006] usaram esse circuito para estudar as propriedades anti-corrosivas obtidas com tratamento à base de silano e cério sobre a liga AA2024-T3, nas primeiras horas de contato com solução de NaCl.

O software *Zview* ajusta os dados experimentais de impedância ao circuito elétrico e fornece um diagrama simulado e os valores dos parâmetros elétricos do circuito equivalente, bem como os respectivos erros associados a cada elemento.

Figura 5.2.3. Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos na *solução padrão* com a liga de alumínio 1050 sem tratamento.

O circuito elétrico da Figura 5.2.3 contém elementos de resistência e elementos de fase constante. Para obtenção de um melhor ajuste dos dados experimentais, elemento de constante de fase (CPE) foi utilizado em substituição a capacitor puro. Essa aproximação é bastante utilizada [Assis, 2006; Mansfeld 1988; Cabral 2005; Cabral 2006; Palomino 2009] e tem como objetivo compensar a não homogeneidade do sistema. A impedância do CPE é representada pela equação: $Z_{CPE} = [C(j\omega)^\alpha]^{-1}$ sendo que o expoente α pode assumir valores que variam entre -1 e 1 e está associado com a distribuição não uniforme de corrente como resultado da rugosidade e defeito na superfície [Assis, 2006]. Dessa forma, o CPE se comporta como um indutor ou capacitor puro quando o expoente α assume valor igual a -1 ou 1 , respectivamente, e quando o expoente α assume valor igual a zero, o CPE se comporta como um resistor.

O circuito da Figura 5.2.3 contém duas constantes de tempo, uma descrevendo o comportamento do sistema em alta frequência (AF), a qual está associada ao filme

de óxido e outra que aparece em baixa frequência (BF) e que está associada aos processos interfaciais. Os componentes resistivos: R_s , R_{ox} e R_{ct} representam as resistências da solução, da camada de óxido existente na superfície do eletrodo e a resistência de transferência de carga, respectivamente. O elemento de fase constante CPE_{ox} está associado ao comportamento capacitivo apresentado pelo filme de óxido que se forma na superfície de ligas de alumínio, enquanto que CPE_{dl} representa a capacitância da dupla camada elétrica.

Na Tabela 5.2.1 são mostrados os valores dos parâmetros elétricos que foram obtidos por meio de ajuste do circuito da Figura 5.2.3 aos resultados de impedância, enquanto que na Figura 5.2.4 tem-se os diagramas de impedância experimental e resultante de ajustes obtidos para a liga 1050 sem tratamento com diferentes tempos de imersão na *solução padrão*.

Tabela 5.2.1 Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.2.3 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento em função do tempo de imersão na *solução padrão*.

Elemento do circuito elétrico	Período de exposição na <i>solução padrão</i>					
	2h	4h	6h	16h	18h	24h
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	18,46	18,67	18,74	18,71	18,69	18,53
(Erro %)	0,79	0,69	0,65	0,62	0,53	0,50
CPE_{ox} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	19,8	19,4	19,2	19,1	20,2	20,7
(Erro %)	2,58	2,37	2,26	2,44	1,94	1,84
α_{ox}	0,84	0,86	0,88	0,89	0,90	0,90
(Erro %)	0,42	0,38	0,37	0,39	0,31	0,30
R_{ox} ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5,57	5,68	6,02	6,20	6,59	6,76
(Erro %)	7,15	7,02	7,08	8,10	7,22	7,26
CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	31,5	31,1	30,8	30,0	29,6	29,5
(Erro %)	1,72	1,61	1,59	1,91	1,75	1,80
α_{dl}	0,71	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
(Erro %)	1,48	1,52	1,57	1,87	1,72	1,76
R_{ct} ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	205	176	130	107	75	65
(Erro %)	4,16	3,64	3,01	2,94	2,23	2,13
χ^2	1,1E-03	1,0E-03	9,9E-04	1,4E-03	8,2E-04	7,6E-04

Figura 5.2.4. Diagramas de Bode e Nyquist resultantes de dados experimentais e de ajustes com o circuito da Figura 5.2.3 obtidos com a liga 1050 sem tratamento após: (a) 4h, (b) 6h, (c) 16h e (d) 24h imersão na *solução padrão*.

Os diagramas da Figura 5.2.4 e os valores dos parâmetros da Tabela 5.2.1, mostram que o circuito elétrico equivalente da Figura 5.2.3 ajustou adequadamente os resultados experimentais e forneceu erro inferior a 8 %.

Na Figura 5.2.5 são apresentados gráficos que mostram a evolução dos parâmetros elétricos obtidos com os ajustes dos diagramas de impedância da liga de alumínio 1050 sem tratamento. O valor de R_s , que representa a resistência da solução de ensaio se manteve praticamente estável durante todo o ensaio. Este comportamento é indicativo de que a geometria da célula de ensaio, ou seja, o posicionamento entre os eletrodos de trabalho e referência foram mantidos durante os ensaios. Isso é um requisito extremamente desejável quando se realizam ensaios eletroquímicos.

Avaliando os valores de resistência, observa-se que enquanto R_{ct} diminuiu com tempo de imersão, R_{ox} mostrou um discreto aumento, perceptível apenas quando se analisam os valores mostrados na Tabela 5.2.1. A diminuição de R_{ct} está associada à intensificação dos processos interfaciais, em virtude da permeação de eletrólito através dos poros do filme de óxido. Nos diagramas de Bode da Figura 5.2.2 esse comportamento é identificado pela diminuição do ângulo de fase na região de BF. O ligeiro aumento de R_{ox} está associado ao crescimento do filme de óxido ocorrido nos tempos iniciais de imersão. Esse crescimento é identificado pela diminuição no valor de CPE_{ox} , que aconteceu até 16 horas de imersão. Acredita-se que o filme formado seja menos defeituoso. Todavia, esse aumento de espessura pouco contribuiu para o aumento de impedância total do sistema, uma vez o valor de R_{ox} é da ordem de dezena de ohms enquanto o valor R_{ct} , que apresentou diminuição, durante todo o tempo de imersão, é da ordem de centena de ohms. Isso apóia a hipótese apresentada anteriormente para justificar a diminuição da impedância da amostra sem tratamento (Figura 5.2.2) apesar do aumento do ângulo de fase em MF.

(a)

(b)

Figura 5.2.5. Variação dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.2.2 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento em função do tempo de imersão na *solução padrão*.

A Figura 5.2.5 mostra que o expoente do elemento de fase constante do filme de óxido (CPE_{ox}) se aproxima do valor unitário indicando que na condição estudada

esse elemento capacitivo funciona como um capacitor quase perfeito. Afirmação que já não pode ser feita para o CPEDl, o qual deve apresentar uma componente resistiva, uma vez que os valores dos expoentes estão distantes do valor unitário.

Na Figura 5.2.6 é apresentada uma curva de polarização anódica típica para a liga de alumínio 1050 sem tratamento que foi obtida após 24 horas de imersão na *solução padrão*. Essa curva mostra potencial de corrosão de cerca de -1080 mV, que é um valor ligeiramente inferior ao potencial a circuito aberto obtido após 24 horas de imersão na *solução padrão* de um eletrodo nas mesmas condições e mostrado na Figura 5.2.1. Do potencial de corrosão até cerca de -0,50 V observa-se um aumento contínuo da densidade de corrente, sendo que nesse último valor de potencial ela alcança aproximadamente $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir desse potencial (-0,50 V), tem-se uma razoável estabilidade da densidade de corrente que alcança ao final da polarização um valor bastante estável de aproximadamente $110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Figura 5.2.6. Curva de polarização anódica obtida para a liga de alumínio 1050 sem tratamento após 24 horas de imersão na *solução padrão*. Taxa de varredura: 1mV/s

5.3. Determinação da concentração de SAM

A concentração da solução de SAM utilizada para o tratamento foi a da concentração micelar crítica (CMC). A justificativa pela escolha da CMC é

fundamentada pelo fato de que em concentrações abaixo da CMC, os monômeros de uma solução surfactante estão em equilíbrio com monômeros adsorvidos na interface. Contudo, com o aumento da concentração a adsorção aumenta, formando monocamada de surfactante, saturando a superfície. Neste ponto, a adição de mais surfactante provoca agregação da parte hidrofóbica das moléculas iniciando a formação de micelas, ou seja, com o aumento da concentração até a CMC aumenta a disponibilidade de moléculas para interação com a superfície, e que atinge um máximo valor na CMC. Acima desta concentração não existe ganho adicional, pois as moléculas adicionadas a mais formarão micelas e desse modo não estarão disponíveis para adsorver na superfície e consequentemente proteger o substrato.

Em termos de propriedades físicas e químicas, pode-se afirmar que acima da CMC não existe um aumento significativo no número de monômeros isolados e, consequentemente, a força de coesão das moléculas da superfície é pouco modificada, não se observando efeitos significativos sobre a tensão superficial da solução. No caso da condutividade elétrica, a partir da CMC, o acréscimo em termos de condução é menor, pois os aglomerados micelares conduzem menos que os respectivos monômeros individuais. A avaliação dessas alterações, as quais são perceptíveis quando se inicia a formação de micelas, possibilita a determinação da CMC. Sendo assim a CMC pode ser determinada pelo estudo de propriedades, como condutividade elétrica e tensão superficial.

A Figura 5.3.1 mostra a variação da condutividade elétrica em função da concentração da solução de SAM. A condutividade é a medida da mobilidade de espécies iônicas em solução e em uma determinada solução ela é dependente da concentração e dos eletrólitos presentes. No caso de eletrólitos fortes, a variação na condutividade é diretamente proporcional à concentração de eletrólito adicionado. Para eletrólitos fracos, como a concentração de íons é dependente do equilíbrio de dissociação, a condutividade dependerá do grau de ionização (α) do eletrólito.

O gráfico da Figura 5.3.1 foi usado para determinar a CMC, que foi a concentração de SAM utilizada no presente trabalho para realizar o tratamento das amostras da liga de alumínio. Observa-se nessa figura que a condutividade elétrica aumenta com o aumento da concentração de SAM. Isso acontece, pois com o aumento da concentração, a quantidade de moléculas em solução que contribuem para a condução aumenta. Entretanto, o aumento de condutividade não foi contínuo. Nota-se que na concentração de 90 mg/L há uma alteração da inclinação da reta. O

valor de concentração deste ponto é definido como CMC e foi o valor de concentração da solução de SAM utilizado no tratamento da liga 1050.

Figura 5.3.1. Curva de variação da condutividade elétrica em função da concentração da solução de SAM.

5.4. Determinação do tempo de tratamento SAM

Em razão de poucos dados na literatura, com relação aos parâmetros usados para tratamento de ligas de alumínio com moléculas auto-organizáveis, especificamente moléculas de alceno difosfonato (SAM), aliada à grande quantidade de variáveis que podem influenciar na eficácia desse tratamento, no presente trabalho foi adotada uma metodologia para definição do tempo de imersão que teve como ponto de partida a avaliação do PCA da amostra da liga de alumínio 1050 imersa em solução SAM, com concentração igual a CMC. O valor da CMC foi definido no item 5.3 e é igual a 90 mg/L.

O tempo de imersão que forneceu o maior valor de PCA foi adotado como tempo de tratamento. Para averiguar se o tempo adotado realmente produzia o melhor resultado, foi comparado, utilizando ensaios de impedância e polarização, os desempenhos de amostras com diferentes tempos de tratamentos, conforme

mostrado mais adiante no item 5.5, além de medições de ângulo de contato usando amostras que foram tratadas com diferentes tempos de imersão.

5.4.1. Determinação do tempo de imersão com ensaio de monitoração do PCA

Na Figura 5.4.1 é apresentado a variação do potencial a circuito aberto (PCA) da liga de alumínio 1050, em solução 90 mg/L de SAM. Essa curva será utilizada para definir o tempo de imersão a ser adotado para o tratamento. O tratamento com SAM consiste, conforme descrito no item 4.2.1, na simples imersão da amostra em solução 90 mg/L de SAM e o tempo de imersão adotado será o tempo que PCA levará para atingir o maior valor de potencial.

Nota-se na Figura 5.4.1, que, imediatamente após a imersão, o potencial é igual a -1095 mV e após cerca de 5 minutos, alcança o menor valor, aproximadamente -1110 mV. Esta pequena diminuição provavelmente ocorreu em razão da ação do eletrólito, uma vez que a amostra foi imersa na solução imediatamente após o lixamento e, portanto, o filme de óxido de alumínio ainda estava em formação na superfície da amostra. A partir desse valor observa-se um aumento contínuo do potencial, que atinge um valor máximo de aproximadamente -980 mV, após 3 horas de imersão. O aumento de potencial deve-se a formação do filme de óxido de alumínio que confere a proteção, além do que os poros desse filme de óxido estão preenchidos com a solução de SAM a qual contém as moléculas auto-organizáveis.

Acredita-se que o aumento de potencial seja devido à ação conjunta da regeneração do filme protetor de óxido de alumínio e da formação de uma camada auto-organizada devido à presença dessas moléculas adsorvidas no filme de óxido.

Após 3 horas de imersão ocorreu uma diminuição do valor do potencial, que após 8 horas de imersão apresentava um valor de -1050 mV. A partir desse tempo de imersão observam-se oscilações no valor do potencial as quais podem ser em razão do ataque do eletrólito ao substrato, seguida pela regeneração do filme de óxido. Esse comportamento pode ser justificado, considerando que a solução SAM é solução ácida, com pH em torno de 3,5.

O valor do potencial se manteve relativamente estável, com pequena tendência de aumento até o final do ensaio. Após 21 horas de ensaio o potencial era igual a -960 mV.

Figura 5.4.1. Curva de variação do potencial a circuito aberto obtida para liga de alumínio 1050 sem tratamento em solução 90 mg/L de SAM.

Com a curva apresentada na Figura 5.4.1 definiu-se que 3 horas é o tempo de imersão que deve produzir melhores resultados e, portanto foi adotado com o tempo de imersão para o tratamento com SAM.

5.4.2. Determinação do tempo de tratamento em SAM com medições de ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas em água deionizada (solvente polar) com amostras sem tratamento e amostras que foram previamente tratadas com diferentes tempos de imersão em solução SAM na concentração de 90 mg/L.

Resultados de ângulo de contato podem ser utilizados para avaliar o contraste entre o comportamento hidrofóbico das moléculas usadas no tratamento SAM e o comportamento hidrofílico do filme óxido de alumínio [Liakos, 2007]. Pequenos valores de ângulo de contato indicam espalhamento do fluido na superfície da amostra, enquanto que elevados valores sinalizam que o contato entre o fluido e filme existente na superfície é desfavorável [Brukman, 2006]. Resultados de ângulo de contato também podem ser utilizados como indicativo da qualidade e da

cobertura proporcionada por revestimento sobre superfície metálica. Maior ângulo de contato indica maior cobertura pelo tratamento SAM [Hintze, 2006].

Os valores de ângulo de contato obtidos e apresentados na Tabela 5.4.2 indicaram que a amostra sem tratamento exibiu um valor médio inferior aos valores obtidos com as amostras tratadas em SAM. Todavia, entre as amostras tratadas, o tratamento com 3 horas de imersão foi o que apresentou maior valor de ângulo, indicando que esse tempo de tratamento produziu um revestimento mais hidrofóbico e, portanto mais protetor.

Em concordância com a monitoração do PCA em SAM, apresentado na Figura 5.4.1, os resultados obtidos com medições de ângulo de contato também indicam que o tratamento com tempo de imersão de 3 horas, produziu um revestimento mais hidrofóbico e provavelmente irá apresentar maior capacidade de proteção.

Tabela 5.4.2. Valores de ângulo de contato obtidos com amostras da liga de alumínio 1050 submetidas ao tratamento com moléculas auto-organizáveis.

Amostra	Tempo de tratamento em SAM				
	Sem tratam.	1 hora	3 horas	4 horas	24 horas
1	56,45	81,08	89,92	64,57	70,01
2	55,73	83,48	80,11	63,85	62,79
3	61,08	83,94	92,31	71,43	58,22
4	64,62	86,60	82,07	79,06	57,20
Valor Médio	59,47	83,78	86,10	69,73	62,06
Desvio padrão	4,17	2,26	5,13	7,10	5,83

5.5. Influência do tempo de tratamento SAM na resistência à corrosão

Após a definição, utilizando medidas de ângulo de contato e acompanhamento do PCA de que 3 horas é o tempo de tratamento em SAM que produz uma melhor proteção à corrosão, decidiu-se realizar tratamentos com diversos tempos de imersão e avaliar o desempenho das amostras tratadas usando ensaios eletroquímicos e ajuste dos resultados de EIE.

Para esse estudo foram escolhidos para imersão em SAM, tempos curtos, como por exemplo, 30 minutos, e outros bem mais prolongados como, por exemplo, 24 horas. Todavia, o estudo ficou mais focado em tempos próximos de 3 horas.

5.5.1. Comportamento eletroquímico da liga de alumínio 1050 submetida ao tratamento SAM 90 mg/L durante 30 minutos

Na Figura 5.5.1 são apresentados os diagramas de impedância obtidos na *solução padrão* para a liga de alumínio 1050 com tratamento em SAM durante 30 minutos. Esses diagramas foram obtidos sequencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão na solução de ensaio.

A análise dos diagramas de ângulo de fase, Figura 5.5.1(a) mostra a presença bem definida de três constantes de tempo. Nota-se nesses diagramas um aumento de impedância até 16 horas de imersão, seguido por queda após 24 horas de ensaio. É importante destacar que esses diagramas foram obtidos no PCA, e que para 4 horas de imersão na solução de ensaio o eletrodo apresentava valor de potencial igual a -1058 mV e, após 24 horas, de -1032 mV, portanto mostrando-se estável no período em que os ensaios foram realizados.

O deslocamento do pico de ângulo de fase na região de AF para frequências menores, associado ao aumento do comportamento capacitivo, que é identificado pelo aumento do ângulo de fase, pode estar ocorrendo em função do processo de organização das moléculas adsorvidas no filme de óxido. Isso provocou um aumento de impedância total do sistema refletindo inclusive no aumento do ângulo de fase em BF. A atribuição do aumento de impedância às moléculas organizáveis torna-se mais evidente quando se compara esses resultados com os resultados mostrados na Figura 5.2.2. Nessa última figura, que mostra diagramas obtidos com amostra sem tratamento, também ocorre o deslocamento do pico do ângulo de fase com aumento do comportamento capacitivo, todavia a ação conjunta desses dois fenômenos não foi suficiente para provocar um aumento da impedância, fato que ocorreu, ao ensaiar amostra com tratamento SAM. Esse comportamento se estendeu até 16 horas de imersão. A partir desse tempo de imersão, observou-se uma diminuição da impedância total do sistema, provavelmente por efeito do

aumento da permeação de eletrólito que alcança o substrato e intensifica os processos de corrosão.

(a)

(b)

Figura 5.5.1. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM durante 30 minutos em função do tempo de imersão na *solução padrão*: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.

Na Figura 5.5.2(a) é mostrado o modelo físico proposto para exemplificar o filme de que se formou na superfície da amostra da liga de alumínio 1050 tratada com moléculas auto-organizáveis enquanto que na Figura 5.5.2(b) tem-se o circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos com a liga 1050 com tratamento SAM durante 30 minutos. Esse circuito foi utilizado por vários outros autores para estudar o desempenho de ligas AA2024-T3 pre-tratadas com silano [Cabral, 2005; Cabral, 2006; Palomino, 2009].

O circuito da Figura 5.5.2 inclui três constantes de tempo, uma descrevendo o comportamento do sistema em AF, a qual está associada com a presença do filme de óxido de alumínio com moléculas auto-organizáveis adsorvidas; outra em MF e a terceira, em BF que está associada aos fenômenos interfaciais, representando o início do processo de corrosão. Baseado na literatura [Cabral, 2005; Cabral 2006, Palomino, 2009] no presente trabalho assumiu-se que a constante de tempo que aparece em MF é decorrência de uma região de transição entre a camada externa de óxido, que contém as moléculas de SAM adsorvidas e o substrato. Essa aproximação foi utilizada por Cabral para estudar a resistência à corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 tratada com silano e por Palomino que também usou a liga AA2024-T3, porém revestidas com camadas de cério e silano. Tanto Palomino, como Cabral adotaram circuitos elétricos equivalentes com três constantes de tempo, e atribuíram o aparecimento da constante MF à presença de uma camada intermediária. Imitando esses autores, no presente estudo também se assumiu que a constante de tempo em MF é devido à presença de uma camada intermediária.

(a)

(b)

Figura 5.5.2. (a) Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos na *solução padrão* com a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM durante 30 minutos e (b) modelo físico proposto para exemplificar o filme formado na superfície de amostras tratada com SAM

Na Figura 5.5.3 são apresentados os diagramas de impedância experimental e resultante de simulação para a liga 1050 com tratamento SAM durante 30 minutos que foram obtidos com diferentes períodos de imersão na *solução padrão*. A Tabela 5.4.1 mostra os valores dos parâmetros elétricos obtidos por meio de ajuste do circuito elétrico equivalente da Figura 5.5.2 aos resultados de impedância.

Para a obtenção de um melhor ajuste, optou-se por fixar o expoente do elemento de fase constante, CPE_{il} o qual está associado a camada intermediária. Adotou-se a seguinte metodologia na realização desse ajuste: inicialmente rodou o que nenhum parâmetro estivesse fixado. Na sequência fixou-se o expoente do CPE_{il} , no valor obtido, e rodou novamente o *software*. Com isso obteve-se um melhor ajuste e menores erros associados aos outros parâmetros.

Figura 5.5.3. Diagramas de Bode e Nyquist resultantes de dados experimentais e de simulação com o circuito da Figura 5.5.2 que foram obtidos com a liga 1050 com tratamento SAM 30 minutos após (a) 4h, (b) 6h, (c) 16 h e (d) 24h imersão na *solução padrão*.

Tabela 5.5.1. Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.5.2 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 30 minutos em função do tempo de imersão na *solução padrão*.

Elemento do circuito elétrico	Tempo de exposição na solução padrão								
	2h	4h	6h	8h	10h	12h	16h	18h	24h
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	16,67	16,72	17,04	17,13	17,22	17,23	17,29	17,15	17,07
(Erro %)	1,08	0,79	0,76	1,23	1,36	0,86	0,34	0,36	0,33
$CPE_{ox/sam}$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	4,22	4,06	4,02	4,04	4,10	4,32	4,50	4,69	4,93
(Erro %)	6,31	5,28	4,31	7,07	7,39	4,69	1,78	1,90	1,71
$\alpha_{ox/sam}$	0,8775	0,8852	0,8899	0,8934	0,8965	0,8959	0,8965	0,8983	0,8992
(Erro %)	0,73	0,65	0,51	0,85	0,88	0,57	0,22	0,23	0,14
$R_{ox/sam}$ ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,76	0,92	1,12	1,25	1,31	1,60	1,76	1,84	2,00
(Erro %)	7,02	7,04	6,41	11,44	12,89	8,76	3,61	4,08	3,99
CPE_{il} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	16,7	17,3	15,3	14,3	14,7	13,2	14,3	14,1	13,8
(Erro %)	2,02	1,84	1,61	2,86	2,73	2,19	0,83	0,93	0,92
α_{il}	0,6831	0,6487	0,6545	0,6509	0,6345	0,6534	0,6364	0,6368	0,6382
(Erro %)	#	#	#	#	#	#	#	#	#
R_{il} ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	29,4	46,7	43,5	43,1	52,5	48,7	67,5	67,2	65,9
(Erro %)	5,04	5,74	4,86	8,28	5,82	6,62	2,86	3,11	3,04
CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	19,9	17,0	17,3	16,9	15,6	17,0	16,0	16,3	16,7
(Erro %)	2,91	3,42	2,44	3,91	3,19	3,23	1,64	1,85	1,79
α_{dl}	0,8746	0,8764	0,8005	0,7726	0,7835	0,7573	0,8048	0,8113	0,8028
(Erro %)	2,18	2,52	2,06	3,47	nd	2,89	1,33	1,45	1,41
R_{ct} ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	191	388	677	880	1060	1060	998	779	717
(Erro %)	3,05	5,10	6,78	14,74	10,28	13,54	5,24	4,51	4,12
χ^2	6,4E-04	6,3E-04	3,8E-04	1,0E-03	1,0E-03	6,0E-04	9,7E-05	1,1E-04	1,0E-04

Legenda: # – O *software Zview* não forneceu valor de erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

Na Figura 5.5.4 são apresentadas curvas que mostram a evolução dos parâmetros elétricos fornecidos com os ajustes dos diagramas de impedância obtidos com amostras da liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 30 minutos.

Figura 5.5.4. Variação dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.5.2 e o *software* Zview aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento 30 minutos função do tempo de imersão na *solução padrão*.

Similar aos parâmetros elétricos obtidos com a amostra sem tratamento, Figura 5.2.5, observa-se pouca variação no R_s , para a amostra com tratamento SAM 30 minutos, indicando que durante a aquisição dos dados foi mantido a geometria da célula eletroquímica.

O valores de CPE_{il} e CPE_{dl} diminuíram até aproximadamente 20 horas de imersão e a partir desse tempo apresentaram pouca variação. A diminuição dos valores de CPE é indicativo que pode ter ocorrido aumento da espessura do filme de óxido e dessa forma justifica a elevação nos valores de resistência R_{il} e R_{ct} . Os valores de CPE_{dl} da ordem de dezenas de $\mu F \cdot \text{cm}^{-2}$ são compatíveis com os valores de capacitância da dupla camada. A diminuição da taxa de aumento de R_{ct} após 16 horas de imersão está em perfeita concordância com o diagrama de Nyquist [Figura 5.5.1(b)] justificando que o modelo adotado para o filme está apropriado.

5.5.2 Comparação do comportamento de corrosão da liga tratada em SAM por 30 minutos com amostra sem tratamento

Nas Figuras 5.5.5 e 5.5.6 são mostrados, respectivamente, os diagramas de impedância e curvas de polarização anódicas que foram obtidas após 24 horas de imersão em *solução padrão* com amostras da liga de alumínio 1050 sem qualquer tratamento e com tratamento SAM realizado durante 30 minutos.

Os diagramas de Bode ângulo de fase mostram que com o tratamento SAM ocorreu um deslocamento do pico de ângulo de fase em AF para frequência mais elevada, o que sinaliza aumento da capacidade protetora.

Os diagramas de Nyquist e de Bode Módulo de Z revelaram que o tratamento com SAM provocou um aumento significativo na impedância da liga de alumínio. Notam-se maiores valores de impedância para a amostra tratada em toda a faixa frequência, sendo que no limite de BF a amostra tratada apresenta impedância cerca de 4 vezes maior do que o valor obtido para a amostra sem tratamento.

(a)

(b)

Figura 5.5.5. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento e com tratamento SAM 30 minutos após 24 h de imersão na *solução padrão*: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.

Figura 5.5.6. Curvas de polarização obtidas para a liga de alumínio 1050 sem tratamento e tratada durante 30 minutos em SAM após 24 h de imersão na *solução padrão*.

Observa-se nas curvas de polarização da Figura 5.5.6 que o potencial de corrosão da amostra tratada é mais nobre do que o potencial obtido com a amostra sem tratamento. O tratamento com SAM provocou polarização da curva, apresentando em toda a faixa de potencial, menores valores de densidade de corrente para a amostra tratada em comparação à amostra sem tratamento.

As curvas de polarização da Figura 5.5.6 apresentam o mesmo formato indicando que o efeito do tratamento da liga de alumínio foi basicamente na redução da corrente anódica pela cobertura do substrato pelas moléculas adsorvidas, sem alterar o mecanismo de ataque do substrato, o que apóia os resultados de impedância já mostrados. De fato, os diagramas de Bode (Figura 5.5.5) indicam o retardamento dos processos interfaciais nas amostras tratadas com SAM em comparação às amostras sem tratamento.

Na Tabela 5.5.2 são mostrados os valores dos parâmetros elétricos que foram obtidos com ajustes dos diagramas experimentais de impedância de amostra sem e com tratamento SAM 30 minutos aos circuitos elétricos equivalentes das Figuras 5.2.3 e 5.5.2, respectivamente. Esses resultados mostram que o tratamento com SAM promoveu o aparecimento de uma camada intermediária que apresenta elevada resistência, cerca de dezenas de Ohms. Essa camada é responsável pelo aumento da resistência à corrosão obtida com o tratamento com moléculas auto-organizáveis. O modelo de filme de óxido com camada intermediária tem sido utilizado por vários autores ao avaliar o desempenho de tratamento a base de silano [Cabral, 2005, Montemor, 2004] em ligas AA2024-T3.

Ainda com relação aos valores da Tabela 5.5.2 nota-se que na amostra tratada com SAM o valor de R_{ct} é cerca de 10 vezes maior do que o valor obtido para amostra sem tratamento, o que justifica a maior proteção à corrosão obtida pela amostra tratada com SAM.

Tabela 5.5.2. Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste dos circuitos das Figuras 5.2.3 e 5.5.2 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento e com tratamento SAM 30 minutos, respectivamente após imersão na *solução padrão*.

Elemento do circuito elétrico	CEE – Fig. 5.2.3	CEE – Fig. 5.5.2
	Sem tratamento	SAM – 30 minutos
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	18,53	17,07
(Erro %)	0,50	0,33
$CPE_{ox/ox+sam}$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	20,7	4,93
(Erro %)	1,84	1,71
$\alpha_{ox/ox+sam}$	0,90	0,90
(Erro %)	0,30	0,14
$R_{ox/ox+sam}$ ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	6,76	2,00
(Erro %)	7,26	3,99
CPE_{il} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	-	13,8
(Erro %)	-	0,92
α_{il}	-	0,64
(Erro %)	-	fixado
R_{il} ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	-	65,9
(Erro %)	-	3,04
CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	29,5	16,7
(Erro %)	1,80	1,79
α_{dl}	0,70	0,8028
(Erro %)	1,76	1,41
R_{ct} ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	65	717
(Erro %)	2,13	4,12
χ^2	7,6E-04	1,0E-04

5.5.3. Avaliação do desempenho de amostras da liga de alumínio 1050 tratadas em SAM com diferentes tempos de imersão

Nas Figuras 5.5.7 e 5.5.8 são apresentados, respectivamente, diagramas de impedância e curvas de polarização anódicas obtidas para amostras da liga de alumínio 1050 tratadas com diferentes tempos de imersão em solução 90 mg/L de SAM. As curvas de polarização e os diagramas de impedância foram obtidos após 24 horas de imersão na *solução padrão*.

Observa-se pelos diagramas de módulo de impedância e ângulo de fase, Figura 5.5.7(a), que a amostra tratada com 3 horas de imersão em SAM apresenta maiores valores de impedância e maiores ângulos de fase no limite BF, o que caracteriza a existência de um filme mais protetor formado com esse tempo de tratamento. Outro aspecto importante da Figura 5.5.7(a) é que, para a amostra tratada por 3 horas, o pico de ângulo de fase na região de MF ocorre em frequências mais altas. Segundo a literatura [Palomino, 2003] esse comportamento está associado à existência de um filme mais protetor. Analisando os diagramas de Nyquist, Figura 5.5.7(b), torna-se mais evidente que a amostra que foi tratada com 3 horas de imersão em SAM, apresenta maior valor de impedância e consequentemente maior resistência à corrosão.

A comparação das curvas de polarização, Figura 5.5.8, para os diferentes tratamentos também permite afirmar que o tempo de tratamento de 3 horas produziu uma camada mais protetora do que os outros tempos de tratamento. Mesmo para tempos maiores, como é o caso da curva obtida com 24 horas de imersão em SAM, tem-se a indicação de um filme mais protetor obtido com tratamento realizado com 3 horas de imersão.

(b)

Figura 5.5.7. Diagramas de impedância obtidos após 24 horas de imersão na *solução padrão* para a liga de alumínio 1050 com diferentes tempos de tratamento em SAM: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.

Avaliando as curvas de polarização obtidas com diferentes tempos de tratamento e mostradas na Figura 5.5.8 nota-se que elas apresentam o mesmo formato, sinalizando que o mecanismo de proteção do filme que se formou é o mesmo para todas as amostras, independente da duração dos tratamentos. Esse comportamento, de certa forma já era previsível, uma vez que a composição da camada protetora formada sobre a superfície da liga deve ser praticamente a mesma, diferindo apenas no grau de organização das moléculas.

Nessas curvas têm-se maiores valores de potencial de corrosão para as amostras tratadas com tempos de imersão de 24 horas e 3 horas, os quais são iguais a, -760 mV e -820 mV respectivamente, enquanto que para as demais curvas, o potencial de corrosão foi cerca de -1000 mV. Esses resultados provavelmente estão associados à existência de um filme mais espesso ou mais organizados na superfície das amostras que foram tratadas com tempos de imersão de 3 horas e 24 horas. Todavia, com os resultados de polarização, observa-se melhor desempenho do tratamento realizado com 3 horas de imersão, mostrando do potencial de corrosão até cerca de 400 mV, valores de densidade de corrente inferiores para amostra com esse tempo de tratamento. Exemplificando: para sobretensão de

0,0 mV, tem-se valor de densidade de corrente aproximadamente uma ordem de grandeza menor para amostra que foi tratada por 3 horas, comparado com as amostras que foram tratadas durante 1 hora ou 24 horas em SAM.

A amostra com 4 horas de tratamento, aparentemente dava sinais de que apresentaria desempenho similar ao da amostra tratada por 3 horas, entretanto a partir de 1000 mV notou-se um aumento na densidade de corrente, que ao final da polarização assume valor igual ao das amostras tratadas com 1 hora, 4 horas e 24 horas. O pior desempenho mostrado com o tratamento de 24 horas pode estar associado ao caráter ácido da solução SAM associado ao elevado tempo de imersão.

Ao final da polarização tem-se menor valor de densidade de corrente para a amostra com 3 horas de tratamento, o que está em conformidade com os resultados de impedância, apresentados na Figura 5.5.7.

Figura 5.5.8. Curvas de polarização catódica da liga de alumínio 1050 com diferentes tempos de tratamento em SAM. Essas curvas foram obtidas após 24 horas de imersão na *solução padrão*, com uma taxa de varredura = 1mV/s.

O circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 5.5.9 e o *software Zview* foram utilizados para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos com a liga de alumínio 1050 tratada em SAM durante 1h, 3h, 4h e 24h. Esse circuito foi usado por outros autores para estudar a estrutura de alumínio puro (Al 99,50) [Baltat-Bazia, 1992] e da liga de alumínio 1050 [Celati, 1995] anodizados em banhos ácidos de fósforo e cromo.

O circuito da Figura 5.5.9 é uma evolução do circuito apresentado na Figura 5.5.2, e assim como esse último, ele também contém três constantes de tempos. Ao utilizá-lo para fazer os ajustes, o componente resistivo, R_{ct} presente no circuito da Figura 5.5.2, apresentava um valor extremamente elevado, o que não permitia um ajuste adequado. Em razão disso, esse componente, o qual está associado à resistência de transferência de carga, foi eliminado do circuito. O valor elevado de R_{ct} está em concordância com a grande capacidade protetora fornecida pelo tratamento.

O *software* utilizado ajusta os valores experimentais de impedância ao circuito elétrico e fornece o diagrama simulado e os valores dos parâmetros elétricos do circuito equivalente, bem como os respectivos erros associados a cada elemento.

Figura 5.5.9. Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos na *solução padrão* com a liga de alumínio 1050 tratada 1h, 3h, 4h e 24h em SAM.

A Tabela 5.5.3 e a Figura 5.5.10 mostram, respectivamente, os valores dos parâmetros elétricos e os diagramas experimentais e ajustados que foram obtidos com as amostras da liga de alumínio 1050 com diferentes tempos de tratamento.

Tabela 5.5.3. Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.5.2 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos após 24 horas de imersão na *solução padrão* para a liga de alumínio 1050 tratada com diferentes tempos de tratamento em SAM.

Elemento do circuito elétrico	Tempo de tratamento em SAM			
	1h	3h	4h	24h
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	17,23	18,01	16,44	15,94
(Erro %)	0,78	0,87	0,88	0,49
$CPE_{ox/sam}$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	2,25	1,30	3,29	2,50
(Erro %)	4,88	3,61	3,90	2,74
$\alpha_{ox/sam}$	0,90	0,89	0,85	0,92
(Erro %)	0,54	0,43	0,53	0,32
$R_{ox/sam}$ ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1,06	2,08	2,87	1,55
(Erro %)	10,38	5,79	8,37	6,06
CPE_{il} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	24,05	16,89	21,23	24,19
(Erro %)	1,48	1,06	2,48	0,92
α_{il}	0,5	0,5	0,5	0,5
(Erro %)	Fixado	Fixado	Fixado	Fixado
R_{il} ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	34,03	69,15	31,55	49,73
(Erro %)	8,16	6,90	7,29	6,94
CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	28,58	37,85	34,36	37,01
(Erro %)	2,48	3,56	2,80	2,59
α_{dl}	0,76	0,87	0,77	0,85
(Erro %)	1,01	1,32	1,26	0,95
χ^2	2,5E-04	4,3E-04	5,5E-04	2,03E-04

Observa-se na Tabela 5.5.3 maior valor de R_{il} para amostra tratada por 3 h em comparação com os valores obtidos com os outros tratamentos. Provavelmente isso está associado à formação de um filme mais espesso e mais protetor à permeação de espécies agressivas. O menor valor de CPE_{il} , é uma evidência de que o filme existente na amostra com tratamento 3h é mais espesso do que o existente nas outras amostras.

Figura 5.5.10. Diagramas de Bode e Nyquist, experimentais e resultantes de ajustes com o circuito da Figura 5.5.9, que foram obtidos após 24 h de imersão na *solução padrão* com a liga 1050 tratada em SAM durante (a) 1h, (b) 3h, (c) 4 h e (d) 24h.

5.6. Caracterização eletroquímica da liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 3 horas

Na Figura 5.6.1 é apresentada uma curva representativa da variação do potencial a circuito aberto (PCA) em função do tempo de imersão na *solução padrão*, para amostras da liga com tratamento SAM durante 3 horas.

Imediatamente após a imersão obteve-se potencial de -985 mV. Entretanto, observou-se uma diminuição nesse valor que alcança após 10 minutos -1010 mV. Esse foi o menor valor de potencial obtido durante toda a monitoração do PCA. Após 10 minutos de imersão observou-se um aumento contínuo no valor PCA até o final do ensaio. É proposto que esse aumento está associado ao crescimento do filme o qual contém adsorvido as moléculas auto-organizáveis. As quedas súbitas nos valores do potencial observadas com 5 horas e 8 horas de imersão podem ser associadas com a deterioração desse filme, entretanto ocorreu a regeneração e com isso o potencial voltou a aumentar.

Figura 5.6.1. Curva de variação do potencial a circuito aberto obtidas na *solução padrão* para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 3 horas.

Na Figura 5.6.2 são apresentados, os diagramas de impedância da liga de alumínio 1050 que foi submetida ao tratamento SAM. Esses diagramas foram obtidos sequencialmente para uma mesma amostra, a qual permaneceu imersa na solução padrão por 24 horas e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão nessa solução.

A análise dos diagramas de ângulo de fase, Figura 5.6.2(a) mostra a presença de três constantes de tempo. A região AF desse diagrama, a qual está relacionada à camada de SAM adsorvida na superfície, apresenta um aumento do comportamento capacitivo no decorrer do ensaio, observando-se um deslocamento para frequências mais baixas do pico do ângulo de fases. Segundo Palomino [Palomino, 2003], em superfícies revestidas, o deslocamento do ângulo de fases para frequências mais baixas geralmente é associado à entrada de água no revestimento, o que pode indicar sua deterioração. Entretanto, o aumento no comportamento capacitivo nos leva a supor que algum processo de selagem da camada está ocorrendo, provocando um aumento no seu poder protetor, refletindo em um aumento de impedância com o tempo de imersão. A constante de tempo que aparece em média frequência pode ser associada à presença de uma camada intermediária entre o filme de SAM adsorvido no óxido e o substrato metálico, enquanto que a constante de tempo aparece em baixa frequência está associada aos processos de corrosão do substrato. Vários outros autores [Cabral, 2005, Cabral, 2006, Palomino, 2007], trabalhando com a liga 2024 pré-tratada com silano também utilizaram modelos de filme de óxido com três constantes de tempo para interpretar diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão.

Os diagramas de Nyquist, Figura 5.6.2(b), mostram uma elevada estabilidade do revestimento com valores de impedância que pouco se alteraram durante as 24 horas que permaneceram imersas na solução de ensaio. Diagramas de impedância obtidos com até 100 horas de imersão também apresentaram esse comportamento.

O circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 5.5.9, e o *software Zview* foram utilizados para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos com a liga de alumínio 1050 tratada em SAM durante 3 horas. Os valores dos parâmetros elétricos fornecidos com esse ajuste estão apresentados na Tabela 5.6.1 enquanto que a Figura 5.6.3 mostra os diagramas experimentais e ajustados.

(a)

(b)

Figura 5.6.2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM em função do tempo de imersão na *solução padrão*: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.

Tabela 5.6.1 Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.5.9 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 3 horas em função do tempo de imersão na *solução padrão*.

circuito elétrico	Tempo de imersão em <i>solução padrão</i> - horas											
	4	8	10	12	14	16	20	22	24	48	72	96
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	17,53	17,53	17,64	17,72	17,81	17,89	17,89	17,95	18,01	18,13	18,46	17,77
(Erro %)	1,14	1,14	1,11	1,06	1,03	0,99	0,94	0,90	0,87	0,75	0,62	0,63
$CPE_{ox/sam}$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	1,92	1,77	1,64	1,55	1,48	1,41	1,37	1,33	1,30	1,22	1,27	1,35
(Erro %)	4,11	4,06	4,07	3,99	3,97	3,94	3,82	3,71	3,61	3,08	2,60	2,57
$\alpha_{ox/sam}$	0,85	0,86	0,86	0,87	0,88	0,88	0,88	0,89	0,89	0,90	0,91	0,92
(Erro %)	0,52	0,51	0,50	0,49	0,48	0,48	0,46	0,44	0,43	0,36	0,31	0,30
$R_{ox/sam}$ ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2,23	2,36	2,35	2,29	2,23	2,16	2,08	2,09	2,08	2,30	2,68	3,27
(Erro %)	6,24	6,22	6,28	6,20	6,19	6,20	6,03	5,91	5,79	5,13	4,77	5,37
CPE_{il} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	19,98	19,05	18,43	17,95	17,66	17,33	17,27	17,05	16,89	16,20	15,66	14,78
(Erro %)	1,47	1,47	1,43	1,34	1,28	1,23	1,14	1,10	1,06	0,98	0,98	1,24
α_d	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
(Erro %)	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
R_{il} ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	55,09	58,75	61,09	62,82	64,68	65,83	65,68	68,74	69,15	74,60	73,27	67,62
(Erro %)	8,53	8,48	8,26	7,93	7,73	7,45	7,19	7,12	6,90	6,52	5,92	6,48
CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	38,55	38,42	38,23	38,04	38,09	37,96	37,81	38,10	37,85	38,01	37,27	33,12
(Erro %)	3,79	3,93	3,94	3,86	3,84	3,75	3,62	3,66	3,56	3,51	3,26	3,48
α_{dl}	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,87	0,88	0,87	0,87	0,86	0,82
(Erro %)	1,43	1,48	1,48	1,44	1,43	1,41	1,35	1,35	1,32	1,28	1,19	1,30
χ^2	6,1E-04	6,3E-04	6,2E-04	5,8E-04	5,6E-04	5,3E-04	4,8E-04	4,6E-04	4,3E-04	3,6E-04	3,1E-04	3,5E-04

Legenda: # – O *software Zview* não forneceu valor de erro, pois foi adotado um valor fixo para o elemento de circuito correspondente.

Figura 5.6.3. Diagramas de Bode e Nyquist resultantes de dados experimentais e de simulação com o circuito da Figura 5.5.9 obtidos com a liga 1050 com tratamento SAM- 3h após (a) 24h, (b) 48h, (c) 72h e (d) 96h de imersão na *solução padrão*.

As curvas apresentadas na Figura 5.6.4 mostram a evolução dos parâmetros elétricos obtidos com os ajustes dos diagramas de impedância das amostras da liga de alumínio 1050 com tratamento SAM durante 3 horas. Os elementos de fase constante, $CPE_{ox/sam}$ e CPE_{il} , apresentam uma discreta diminuição com tempo de imersão crescente. Esse comportamento está relacionado ao espessamento do filme a que o CPE está associado. O pequeno aumento nos valores das resistências de $R_{ox/sam}$ e R_{il} está relacionado com o comportamento desses elementos de fase constante. Assim como nos outros ajustes apresentados houve pouca variação do R_s , o que é indicativo de que a geometria da célula de ensaio foi mantida durante os ensaios, e é uma condição extremamente desejável quando se realiza ensaios eletroquímicos.

Os expoentes dos elementos de fase constante, com exceção do expoente do CPE da camada intermediária, se aproximam do valor unitário indicando que na condição estudada esses elementos capacitivos funcionam como um capacitor quase perfeito. Para a camada intermediária, adotou-se um valor fixo e igual a 0,5 para o expoente do CPE_{il} , isso foi feito supondo a ocorrência de processo de difusão nessa camada. Esse tipo de aproximação foi utilizado por Campestrini [Campestrini, 2001b] ao estudar fatores que influenciam o desempenho da cromatização da liga Alclad AA2024-T3.

(a)

(b)

Figura 5.6.4. Variação dos parâmetros elétricos resultantes do ajuste do circuito da Figura 5.6.3 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância que foram obtidos para a liga de alumínio 1050 com tratamento SAM 3 horas em função do tempo de imersão na *solução padrão*.

5.7. Comportamento eletroquímico da liga de alumínio 1050 cromatizada Cr (VI)

A Figura 5.7.1 apresenta uma curva típica da variação do potencial a circuito aberto para a liga de alumínio 1050 cromatizada com Cr (VI) em *solução padrão*. Essa curva apresenta um potencial inicial igual a -460 mV, que atinge -580 mV após cerca de 3 horas de imersão no eletrólito. Nesse tempo de imersão tem-se um ligeiro aumento de potencial alcançando valores da ordem de -540 mV. A partir desse valor nota-se uma queda contínua e praticamente constante do potencial, que alcança -890 mV após 24 horas de ensaio. Entretanto, com 6 horas e 7 horas de imersão têm-se discretos aumentos no valor do potencial. Esses aumentos de potencial podem ser atribuídos ao fenômeno de “*self-healing*”, apresentado por alumínio cromatizado. Segundo a literatura [Campestrini, 2001b] a exposição de alumínio tratado com conversão de cromato a atmosferas aquosas provoca a lixiviação de íons Cr (VI), e esses íons migram para regiões danificadas da camada, os quais são locais suscetíveis à corrosão, e assim regeneram a capacidade de proteção.

Segundo Campestrini, os íons Cr (VI) são adsorvidos nessas regiões pelos produtos de corrosão, podendo ocorrer as reações químicas (1), (2), e (3) mostradas abaixo:

Devido a essas reações o pH no local aumenta rapidamente e provoca a precipitação de íons Cr^{3+} e Al^{3+} na forma de hidróxidos ou óxidos hidratados o que leva à repassivação do pite.

Figura 5.7.1. Curva de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão para a liga de alumínio 1050 cromatizada.

Na Figura 5.7.2 são apresentados os diagramas de impedância da liga de alumínio cromatizada com Cr (VI) obtidos na *solução padrão*. Esses diagramas foram obtidos sequencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão na solução de ensaio.

Os diagramas de Bode evidenciam a existência de duas constantes de tempo, a primeira localizada na região de média para alta frequência e a segunda na faixa de baixa para média frequência. Esses resultados estão de acordo com resultados obtidos por Campestrini et al. [Campestrini, 2001b]. Todavia, segundo esses autores, os ajustes dos diagramas com circuito equivalente revelaram que esse sistema é mais complexo e contém pelo menos três constantes de tempo. Na interpretação física do circuito equivalente, Campestrini considerou que o filme de cromato é constituído por duas camadas, sendo uma porosa, posicionada na parte externa e que contém pequenos poros e fissuras, e outra camada, denominada barreira, menos espessa e mais densa e que está localizada na interface entre a camada porosa e o substrato de alumínio. Observando mais atentamente o diagrama de Bode, Figura 5.7.2(a), nota-se um extenso platô na região de média (0,1 KHz) até baixa frequência, o que poderia ser interpretado como sobreposição de mais de uma constante, totalizando assim três constantes de tempo.

Avaliando qualitativamente os diagramas da Figura 5.7.2 observa-se que com tempo de imersão crescente ocorre diminuição do ângulo de fase na região baixa frequência. Isso provavelmente ocorreu em razão da hidratação da camada de revestimento o que provocou uma ligeira diminuição das características protetoras desse revestimento. Os diagramas de Nyquist mostram claramente essa diminuição de resistência em função do tempo de imersão.

(a)

(b)

Figura 5.7.2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 cromatizada em função do tempo de imersão na *solução padrão*: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.

O circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 5.7.3 e o *software Zview* foram utilizados para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos com a liga de alumínio 1050 cromatizada com Cr (VI). O *software* utilizado ajusta os valores experimentais de impedância ao circuito elétrico e fornece o diagrama simulado e os valores dos parâmetros elétricos do circuito elétrico equivalente, bem como os respectivos erros associados a cada elemento.

Esse circuito é baseado em um modelo físico que foi usado por Campestrini et al. [Campestrini, 2001b] para estudar o comportamento de corrosão da liga Alclad 2024 cromatizada. Esses autores interpretaram o filme de cromato como sendo formado por uma camada barreira e outra porosa. A camada mais externa é porosa e está parcialmente preenchida com produtos de corrosão, enquanto que a camada barreira, que está localizada na interface, entre a porosa e o substrato, cobre todo o substrato e é mais fina e densa do que a camada porosa. A morfologia do filme foi investigada por esses autores utilizando microscopia eletrônica de transmissão.

Baseado nesse modelo de filme é possível explicar o significado físico de cada elemento do circuito elétrico equivalente da Figura 5.7.3:

- R_s - é a resistência do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e contra-eletrodo;
- R_{po} - é a resistência da camada porosa determinada pela presença dos poros os quais servem como condutores elétricos;
- C_{po} - representa a capacitância da camada porosa.
- R_b - está associada à resistência proporcionada pela camada barreira. Essa camada apresenta uma elevada resistência;
- C_b - é a resposta capacitiva da impedância apresentada pela camada barreira. Um capacitor puro se mostrou mais apropriado do que um elemento de fase constante para representar a resposta capacitiva dessa camada;
- CPE_{dl} - é a capacitância da dupla camada elétrica, a qual se comporta como um capacitor não ideal, sendo desse modo representada por um elemento de fase constante.

Figura 5.7.3. Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os diagramas experimentais de impedância obtidos na *solução padrão* com a liga de alumínio 1050 cromatizada.

Na Figura 5.7.4 são apresentados os diagramas de impedância experimental e resultantes de simulação obtidos para a liga 1050 cromatizada com Cr (VI) após diferentes períodos de imersão na *solução padrão*. A Tabela 5.7.1 mostra os valores dos parâmetros elétricos obtidos por meio de ajuste do circuito elétrico equivalente da Figura 5.7.3 aos resultados de impedância.

Os valores de resistência da camada porosa (R_{po}) são extremamente pequenos, comparados com os valores da camada barreira (R_b), indicando que a elevada proteção à corrosão fornecida por esse tratamento é fornecida preferencialmente pela camada barreira. Observa-se que com tempo de imersão crescente tem-se aumento da capacitância associada às duas camadas, o que dessa forma poderia justificar a diminuição nos valores de resistência, uma vez o aumento de capacitância sinaliza diminuição da espessura da camada de óxido.

Figura 5.7.4. Diagramas de Bode e Nyquist, experimentais e resultantes de ajuste com o circuito da Figura 5.7.3, que foram obtidos com a liga 1050 cromatizada após: (a) 4h, (b) 6h, (c) 16 h e (d) 24h de imersão na *solução padrão*.

Tabela 5.7.1 Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros resultantes do ajuste do circuito elétrico da Figura 5.7.3 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 cromatizada em função do tempo de imersão na *solução padrão*.

Elemento do circuito elétrico	Tempo de imersão (horas)						
	4h	6h	8h	10h	12h	16h	24h
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	16,44	16,58	16,74	16,77	16,57	16,38	15,86
(Erro %)	1,48	1,37	1,20	1,15	1,56	1,50	2,11
C_{po} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	2,50	2,70	3,14	3,63	4,00	4,43	5,28
(Erro %)	5,84	5,72	5,64	5,99	8,77	9,25	11,84
R_{po} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	148,30	136,60	112,40	95,83	99,87	75,82	69,24
(Erro %)	7,50	7,39	7,39	7,87	10,81	11,42	13,34
Cb_l ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	3,86	3,87	3,89	3,81	3,50	3,42	3,34
(Erro %)	2,69	2,58	2,39	2,15	2,12	1,90	1,62
R_b ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	13,88	12,66	8,05	4,71	3,27	3,07	2,53
(Erro %)	7,50	6,56	4,48	3,32	3,07	2,72	2,35
CPE_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	8,53	8,88	9,54	10,82	13,78	15,40	18,18
(Erro %)	4,95	4,87	4,66	4,46	5,82	5,73	6,41
α_{dc}	0,7765	0,7794	0,78121	0,7767	0,7584	0,7526	0,7369
(Erro %)	0,78	0,77	0,74	0,75	0,94	0,95	1,03
χ^2	2,1E-03	1,9E-03	1,6E-03	1,5E-03	2,6E-03	2,4E-03	2,4E-03

5.8. Comparação do comportamento eletroquímico da liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM 3 horas e cromatizada Cr (VI)

Na Figura 5.8.1 são apresentadas curvas representativas da variação do potencial a circuito aberto (PCA), em função do tempo de imersão na *solução padrão*, para amostras da liga de alumínio 1050 cromatizada, com tratamento SAM - 3 horas e sem tratamento.

Nos momentos iniciais de imersão a amostra cromatizada apresenta PCA de -460 mV, enquanto que as amostras sem e com tratamento SAM, os valores de PCA foram de -1080 mV e -998 mV, respectivamente.

O potencial mais nobre apresentado pela liga cromatizada está em conformidade com a elevada capacidade de proteção conferida por esse revestimento. Porém, observa-se com tempo de imersão crescente uma diminuição do potencial, provavelmente associada à hidratação do filme protetor. Para a amostra sem tratamento tem-se um aumento inicial no valor do potencial que eventualmente pode ter sido ocasionado pela regeneração do filme do óxido, o qual foi parcialmente removido durante o lixamento da superfície.

A amostra submetida ao tratamento SAM mostra uma boa estabilidade do filme de SAM que está adsorvido na superfície, observando-se um pequeno aumento do potencial durante todo o ensaio. Ao final das 24 horas de imersão os valores de potencial a circuito aberto das amostras cromatizadas, com tratamento SAM 3 horas e sem tratamento são, respectivamente, -900 mV, - 910 mV e -1060 mV.

Figura 5.8.1 Curva de variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão na *solução padrão* para a liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM e cromatizada com Cr(VI).

Na Figura 5.8.2 são apresentados diagramas de impedância para a liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM 3 horas e cromatizada com Cr(VI) que foram obtidas após 24 horas de imersão na *solução padrão*.

Figura 5.8.2. Diagramas de impedância obtidos para a liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM e cromatizada após 24 horas de imersão na *solução padrão*: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.

Com os diagramas da Figura 5.8.2 é possível verificar que a camada de conversão de cromato e o tratamento SAM aumentaram significativamente a impedância. Entretanto, comparando as Figuras. 5.6.2 e 5.7.2, que mostram diagramas de impedância obtidos em função do tempo de imersão na *solução padrão*, para amostras com tratamento SAM 3 horas e cromatizada, respectivamente, observa-se que o tratamento SAM apresentou resultados mais estáveis fornecendo valores de impedância que pouco variaram com o tempo de imersão, situação essa que não aconteceu com a revestimento de cromato. Mesmo para tempos maiores de imersão, cerca de 100 horas, observou-se esse mesmo comportamento para o revestimento obtido com tratamento SAM.

Para efeito de comparação, na Tabela 5.8.1 são mostrados novamente os valores dos parâmetros elétricos obtidos com ajustes dos diagramas experimentais de impedância obtidos com amostras sem tratamento, com tratamento SAM 3 horas e cromatizada.

Tabela 5.8.1. Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes dos ajustes dos circuitos das Figuras 5.2.3, 5.5.9 e 5.7.3 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância obtidos após 24 horas de imersão na *solução padrão* para a liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM 3 horas e cromatizada com Cr(VI).

Elemento do circuito elétrico	Sem Tratamento	Tratamento SAM	Cromatizada
	Fig. 5.2.3	Fig. 5.5.9	Fig. 5.7.3
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	18,53	18,01	15,86
(Erro %)	0,50	0,87	2,11
$CPE_{ox/sam}/C_{po}$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	20,7	1,30	5,28
(Erro %)	1,84	3,61	11,84
$\alpha_{ox/sam}$	0,90	0,89	-
(Erro %)	0,30	0,43	-
$R_{ox/sam}/R_{po}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	6760	2080	69,24
(Erro %)	7,26	5,79	13,34
CPE_{il}/C_b ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	-	16,89	3,34
(Erro %)	-	1,06	1,62
α_{il}	-	0,5	-
(Erro %)	-	Fixado	-
R_{il}/R_b ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	-	69,15	2,53E3
(Erro %)	-	6,90	2,35
CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	29,5	37,85	18,18
(Erro %)	1,80	3,56	6,41
α_{dl}	0,70	0,87	0,77
(Erro %)	1,76	1,32	1,03
R_{ct} ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	65	-	-
(Erro %)	2,13	-	-
χ^2	7,6E-04	4,3E-04	2,38E-03

O valor de impedância no limite de BF pode ser correlacionado com a resistência à corrosão do sistema, sendo assim, pode se afirmar que maior valor de impedância é indicação de sistemas mais protetores e, portanto mais resistentes à corrosão. Analisando os diagramas de módulo Z, Figura 5.8.2(a), tem-se que a amostra com tratamento SAM apresentou maiores valores de impedância comparativamente com a amostra sem tratamento. Esse efeito pode ter sido resultado da diminuição da taxa da reação anódica na presença do filme de SAM, e também do aumento do efeito barreira do filme de óxido em virtude da adsorção das moléculas de SAM. A ação isolada ou conjunta desses dois fatores provocou um

aumento da proteção do filme de óxido. No limite de BF têm-se valores de impedância cerca de cinco vezes maiores para a amostra com tratamento SAM comparativamente com a amostra sem tratamento. Fazendo o mesmo tipo de análise para a amostra cromatizada observa-se maior capacidade de proteção fornecida por esse tratamento, comparado com as outras duas amostras.

Nos diagramas de Nyquist, Figura 5.8.2(b), é possível verificar o aumento significativo na impedância da amostra tratada comparativamente com a amostra sem tratamento.

As Figuras 5.8.3(a) e (b) mostram curvas de polarização anódica e catódica obtidas após 24 horas de imersão na *solução padrão* para amostras da liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM e cromatizada. Observam-se nas curvas anódicas que a presença das camadas de conversão e de moléculas auto-organizáveis provocou um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres. É importante enfatizar que os valores de potencial de corrosão para com as amostras com tratamento foram praticamente iguais, cerca -920 mV, contra -1100 mV obtido para a amostra sem tratamento.

As curvas de polarização anódica das amostras sem tratamento e tratada com SAM mostram o mesmo formato, indicando que o efeito do tratamento da liga de alumínio foi basicamente na redução da corrente anódica pela cobertura do substrato pelas moléculas adsorvidas, sem alterar o mecanismo de ataque do substrato, o que corrobora os resultados de espectroscopia de impedância. De fato, os diagramas de Bode indicam o retardamento dos processos interfaciais nas amostras tratadas com SAM em comparação às amostras sem tratamento. A curva de polarização da amostra cromatizada apresenta formato bem diferente das demais, com a indicação da presença de uma camada superficial bem mais resistente e protetora do que a camada sobre os demais tipos de amostras. O aumento de corrente que ocorre em potenciais de cerca de 100 mV poderia até sugerir a quebra desta camada, mas este aumento é seguido por diminuição da corrente e por posterior estabilização. A estabilização da corrente pode ter sido em virtude da liberação de íons de cromo nos poros da camada de cromato e que atuam como inibidores de corrosão, resultando no estabelecimento de uma nova região de passividade, com valores de densidade de corrente da ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esse comportamento é uma característica de revestimento de conversão de cromato,

conhecido com “*self-healing*” que tem sido proposto para justificar a elevada resistência à corrosão desse revestimento. [Campestrini, 2001b]

Para as amostras cromatizadas, em toda a faixa de polarização adotada, a densidade de corrente foi menor do que para os demais tipos de amostras ensaiadas. No potencial de polarização de 2,5 V, os valores de densidade de corrente medidos foram $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $109 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para as amostras cromatizada, tratada com SAM e sem tratamento, respectivamente. Estes resultados mostram que mesmo a elevadas sobretensões a camada de SAM continua a oferecer proteção ao substrato, apesar de esta ser inferior à promovida pela camada de cromato.

As curvas de polarização catódica, apresentadas na Figura 5.8.3(b), mostram que o processo catódico predominante é a reação de redução de oxigênio, podendo-se observar a existência de densidade de corrente limite para as três curvas. Verifica-se que, próximo ao potencial de corrosão, as amostras com camada de conversão e tratamento SAM estão mais polarizadas, comparativamente com a amostra sem tratamento, fornecendo menores valores de densidade de corrente para um mesmo valor de potencial.

Essa polarização é mais acentuada nessa região e está associada com a difusão de oxigênio, indicando que o bloqueio dessa reação deve ser o responsável pelo melhor comportamento de corrosão dessas amostras. A eficiência desse bloqueio está relacionada com a propriedade de barreira dessas camadas.

(a)

(b)

Figura 5.8.3. Curvas de polarização obtidas com amostras da liga de alumínio 1050 sem tratamento, com tratamento SAM e cromatizada após 24 horas de imersão na solução padrão: (a) catódica e (b) anódica.

5.9. Efeito da adição de íons cloreto no comportamento eletroquímico da liga de alumínio 1050

Com o intuito de avaliar o desempenho do tratamento SAM em eletrólitos mais agressivos, realizou-se um estudo em que amostras sem e com tratamento SAM 3 horas foram polarizadas anodicamente em soluções que continham diferentes concentrações de íons cloreto. O objetivo desse ensaio foi determinar a mínima concentração de cloreto, a partir da qual iniciava o aparecimento de potencial de pite.

As curvas de polarização obtidas após 24 horas de imersão na *solução padrão*, porém contaminada com íons cloreto para amostras sem e com tratamento SAM 3 horas estão apresentadas nas Figuras 5.9.1 e 5.9.3, respectivamente.

Figura 5.9.1. Curvas de polarização anódicas obtidas com a liga 1050 sem tratamento após 24 horas de imersão na *solução padrão* com adição de diferentes concentrações de íons cloreto. Taxa de varredura = 1mV/s.

Nota-se na Figura 5.9.1, que independentemente da concentração de íons cloreto, todas as curvas apresentaram praticamente o mesmo valor de potencial de corrosão, cerca de -1060 mV, e que do potencial de corrosão até cerca -400 mV mostraram comportamentos similares, sinalizando que nessa região de potencial, a

concentração de íons cloreto não influenciou no comportamento de corrosão da liga de alumínio 1050 sem tratamento.

Entretanto, com o aumento do potencial observa-se a influência dos íons cloreto, iniciando o aparecimento de potencial de pite, cujo valor foi inversamente proporcional à concentração de íons cloreto, ou seja, quanto maior a concentração de cloreto, menor o valor do potencial de pites. Obtiveram-se valores de potencial de pites iguais a 330 mV, 890 mV e 1700 mV, respectivamente, para ensaios realizados na solução contendo 300 ppm, 250 ppm e 200 ppm de íons cloreto. Vale ressaltar, que, após a polarização, os eletrodos foram examinados no microscópio óptico, conforme mostrado na Figura 5.9.2, e constatou-se a existência de pites na amostra que apresentaram potencial de pite.

Figura 5.9.2. Fotos da superfície de amostras da liga de alumínio 1050 sem tratamento que foram polarizadas em *solução padrão* (a) isenta de íons cloretos e (b) contaminada com 300 ppm de íons cloreto.

Para as condições de ensaio utilizadas, a concentração limite para o aparecimento do potencial de pites em amostras sem tratamento foi de 200 ppm de íons cloreto.

Nas curvas de polarização obtidas com amostras com tratamento SAM 3 horas, Figura 5.9.3, o valor do potencial de corrosão fornecido na solução com 300 ppm de íons cloreto é ligeiramente menor do que os valores encontrados nas outras duas soluções. Obteve-se um potencial de corrosão igual a -910 mV na solução isenta de cloreto e de -990 mV e -930 mV para os ensaios realizados na solução contendo 300 ppm de cloreto e 250 ppm de cloreto, respectivamente.

O potencial de pite para a amostra com tratamento SAM 3 horas começou a aparecer com 300 ppm de cloreto, todavia, com 250 ppm de cloreto, já se observou, a partir de 100 mV, um aumento densidade de corrente, em relação à amostra ensaiada em solução isenta de cloreto, sinalizando o efeito da ação agressiva dos íons cloreto.

Figura 5.9.3. Curvas de polarização anódicas obtidas com a liga 1050 com tratamento SAM – 3 horas após 24 horas de imersão na *solução padrão* com adição de diferentes concentrações de íons cloreto. Taxa de varredura = 1mV/s.

O tratamento SAM 3 horas forneceu uma boa proteção ao substrato, em relação à amostra sem tratamento. Observa-se na Figura 5.9.4, a qual mostra curvas de polarização de amostras sem e com tratamento, obtidas em solução contendo 300 ppm de íons cloreto, que o potencial de pite foi igual a 300 mV e 1100 mV para as amostras sem e com tratamento, respectivamente. Esse comportamento indica maior resistência do filme de óxido existente na amostra tratada.

Figura 5.9.4. Curvas de polarização anódicas da liga 1050 sem e com tratamento SAM – 3 horas que foram obtidas após 24 horas de imersão na *solução padrão* contendo 300 ppm de íons cloreto. Taxa de varredura = 1mV/s.

Na Figura 5.9.5 são apresentados diagramas de impedância de amostras com tratamento SAM – 3 horas após de imersão 24 horas de imersão na *solução padrão* contaminadas com diferentes concentrações de íons cloreto.

Com o aumento da concentração de cloreto, os digramas de Bode ângulo de fase mostram deslocamento do ângulo de fase em alta frequência para frequências mais baixas além da diminuição do comportamento capacitivo nessa faixa de frequência. Segundo a literatura [Palomino, 2003], em sistemas revestidos, esse comportamento está associado à entrada de solução na camada de revestimento, o que pode indicar o início de deterioração da mesma. No limite de BF, o módulo da impedância da amostra ensaiada em solução isenta de íons cloreto é cerca de duas vezes maior do o valor obtido na solução com 300 ppm de cloreto. A diminuição do ângulo de fase na região de baixa frequência está associada à intensificação dos processos interfaciais que ocorrem em virtude da perda da capacidade de proteção do filme de óxido.

(a)

(b)

Figura 5.9.5. Diagramas de impedância obtidos com a liga 1050 com tratamento SAM - 3 horas após 24 horas de imersão na *solução padrão*, com adição de diferentes concentrações de íons cloreto: (a) Bode módulo de Z e ângulo de fase e (b) Nyquist.

Os diagramas de Nyquist, Figura 5.9.5(b), mostraram diminuição de impedância e do comportamento capacitivo com o aumento da concentração de íons cloreto, entretanto os diagramas de Bode ângulo de fase, Figura 5.9.5(a) não apresentaram

alterações significativas em sua forma. Em razão disso podemos supor que não ocorreu nenhuma alteração no mecanismo de corrosão.

Os diagramas de impedância da Figura 5.9.5 foram ajustados utilizando o circuito elétrico da Figura 5.5.2 e o software *Zview*. A Tabela 5.9.1 e Figura 5.9.6 mostram respectivamente os valores dos parâmetros elétricos e os diagramas experimentais e ajustados que foram obtidos.

Tabela 5.9.1. Valores dos parâmetros elétricos e respectivos erros, resultantes dos ajustes do circuito da Figura 5.5.9 e o *software Zview* aos diagramas experimentais de impedância da Figura 5.9.5.

Elemento do circuito elétrico	24 horas de imersão na <i>solução padrão</i>		
	Sem cloreto	250 ppm de cloreto	300 ppm de cloreto
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	18,01	16,05	16,29
(Erro %)	0,87	0,60	0,88
$CPE_{ox/sam}$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	1,30	3,27	1,94
(Erro %)	3,61	2,33	3,23
$\alpha_{ox/sam}$	0,89	0,87	0,88
(Erro %)	0,43	0,28	0,37
$R_{ox/sam}$ ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2,08	3,21	3,63
(Erro %)	5,79	5,51	7,12
CPE_{il} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	16,89	22,46	22,21
(Erro %)	1,06	1,62	4,36
α_{il}	0,5	0,5	0,5
(Erro %)	Fixado	Fixado	Fixado
R_{il} ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	69,15	54,83	21,37
(Erro %)	6,90	10,41	9,57
CPE_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	37,85	33,86	27,85
(Erro %)	3,56	3,60	2,54
α_{dl}	0,87	0,86	0,71
(Erro %)	1,32	1,30	1,23
χ^2	4,28E-04	3,28E-04	5,73E-04

Os valores da Tabela 5.9.1 mostram que os íons cloreto atuaram preferencialmente na camada intermediária fazendo com que a resistência dessa

camada diminuísse cerca de 3 vezes ao se adicionar 300 ppm de íons cloreto na solução de ensaio

Figura 5.9.6. Diagramas de Bode e Nyquist, experimentais e resultantes de ajuste com o circuito da Figura 5.5.9 obtidos para a liga 1050 com tratamento SAM após 24 horas de imersão na *solução padrão* (a) isenta de íons cloreto e contaminada com (b) 250 ppm, e (c) 300 ppm de íons cloreto.

6. CONCLUSÕES

- A metodologia utilizada para determinar as condições do tratamento foi apropriada, pois permitiu identificar os parâmetros (concentração e tempo de imersão) do tratamento SAM que produziram o revestimento com melhor resistência à corrosão.
- O tempo de tratamento de SAM com 3 horas de imersão produziu um revestimento mais protetor comparativamente com os outros tempos usados. Portanto, conclui-se que com esse tempo de tratamento tem-se um maior nível de organização das moléculas na superfície da liga de alumínio.
- O uso de eletrólito de baixa agressividade nos ensaios eletroquímicos permitiu identificar a contribuição que as moléculas auto-organizáveis têm na resistência a corrosão da liga de alumínio estudada. A adição progressiva e controlada de íons cloreto possibilitou identificar a concentração apropriada para avaliar a resistência à corrosão da liga com tratamento SAM.
- Os resultados eletroquímicos mostraram que o tratamento SAM 3 horas aumentou as características protetoras do filme de óxido formado sobre a liga de alumínio 1050 e essa proteção persistiu mesmo para elevados valores de polarização anódica.
- As curvas de polarização catódica indicaram que o revestimento de cromato e o tratamento SAM 3 horas aumentaram as propriedades de barreira do filme de óxido, polarizando a reação de redução de oxigênio. A eficiência da barreira está relacionada com o grau de organização da camada de moléculas auto-organizáveis.
- O tratamento SAM 3 horas apresentou boa capacidade de proteção e estabilidade mesmo após cerca de 100 horas de imersão no eletrólito, mostrando que a camada adsorvida é estável conferindo proteção por períodos prolongados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o desempenho do tratamento SAM em amostras de ligas de alumínio que foram submetidos a processos prévios para crescimento do filme de óxido.
- Estudar a influência do acabamento superficial no desempenho do tratamento com moléculas auto-organizáveis.
- Aplicar revestimento orgânico sobre a liga de alumínio 1050 tratada com moléculas auto-organizadas e realizar a caracterização da resistência à corrosão usando ensaios eletroquímicos, ensaios acelerados e ensaios de intemperismo natural.
- Avaliar a influência do tratamento SAM na adesão de revestimento orgânico
- Estimar a espessura do filme SAM adsorvido.

8. REFERÊNCIAS

- ABAL, Associação Brasileira do Alumínio. Guia técnico do alumínio: extrusão. 2. ed. São Paulo: Abal, v.1, 232, p.332. 2001.
- ABAL, Relatório de Sustentabilidade do Alumínio - www.abal.org.br, acesso em 13/09/2009.
- Alagta A. Felhösi I., Bertoti I., Kálmán E., Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel, *Corrosion Science*, 50, 1644-1649, 2008.
- Al-Kharafi F.M., Badawy W.A., Inhibition of corrosion of Al 6061, aluminum, and an aluminum-copper Alloy in chloride-free aqueous media: Part 2 Behavior in basic solutions, *Corrosion*, 54, 5, p.377, 1998.
- Allara D.L., Nuzzo R.G., Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, Dynamics, and Physical properties of n-Alkanoic acids adsorbed from solution on a oxidized aluminum surface, *Langmuir*, 1, 45-82, 1985a.
- Allara D.L., Nuzzo R.G., Spontaneously organized molecular assemblies. 2. Quantitative infrared spectroscopic determination of equilibrium structures of solution-adsorbed n-Alkanoic acids on oxidized aluminum surface, *Langmuir*, 1, p.52, 1985b.
- Aramaki K., Shimura T., Preparation of a one-dimensional polymer film on passivated iron by modification of a carboxylate ion self-assembled monolayer with octyltriethoxysilane for preventing passive film breakdown, *Corrosion Science*, 46, 10, p.2533, 2004.
- Assis S.L., Wolynech S., Costa I., Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*, 51, p.1815, 2006.
- Bain C.D., Troughton E.B., Eval. Y-T., Whitesides G.M., Nuzzo, R.G., Formation of monolayer films by spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *Journal of the Chemical Society*, 11, 1, p.321, 1989.
- Baltat-Bazia A., Celati N., Keddah M., Takenouti H., Wiart R., Electrochemical impedance spectroscopy and microscopies applied to the structure of anodic layers on pure aluminum, *Materials Science Forum*, 111-112, p.359, 1992.
- Bierwagen G.P., Tallman D.E., Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties, *Progress Organic Coating*, 41(4), p. 201, 2001.
- Boschetti A., Estudo do comportamento eletroquímico de uma liga de alumínio automotiva exposta às soluções aquosas contendo íons zinco e citrato como inibidores de corrosão e a adição destes íons no processo convencional de fosfatização. Dissertação (Mestrado), 2004. Disponível em:

<http://www.bd.bibl.ita.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=583> Acesso em: 19 dez. 2008.

- Branzoi V., Golgovici F., Branzoi F., Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors, *Materials Chemistry and Physics*, 78, p. 122, 2002.
- Brukman M.J., Marco G.O., Dunbar T.D., Boardman L.D., Carpick W., Nanotribological properties of alkanephosphonic acid self-assembled monolayers on aluminum oxide: Effects of fluorination and substrate crystallinity, *Langmuir*, 22, p.3988, 2006
- Cabral A., Duarte R.G., Montemor M.F., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphidepre-treated AA2024-T3, *Corrosion Science*, 47, p.869, 2005.
- Cabral A.M., Trabelsi W., Serra R., Montemor M.F., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, *Corrosion Science*, 48, p.3740, 2006.
- Campestrini P., S. Böhm S., Schram T., Terryn H., de Wit J.H.W., Study of the formation of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy using spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films* 410, p.76, 2002a.
- Campestrini P., Terryn H., Hovestad A., de Wit J.H.W., Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with microstructure, *Surface and coatings technology* 176, p.365, 2004.
- Campestrini P., van Westing E.P.M., de Wit J.H.W., Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part I: Nucleation and growth, *Electrochimica Acta*, 46, p. 2553, 2001a.
- Campestrini P., van Westing E.P.M., de Wit J.H.W., Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part II: EIS investigation, *Electrochimica Acta*, 46, p. 2631, 2001b
- Campestrini P., van Westing E.P.M., Hovestad A., de Wit J.H.W., Investigation of the chromate conversion coating on Alclad 2024 aluminium alloy: effect of the pH of the chromate bath, *Electrochimica Acta* 47, p. 1097, 2002b.
- Celati N., Catherine-Sainte M.C., Keddou M., Takenouti H., Electrochemical impedance spectroscopy characterization of protection by anodized layers on aluminum alloys, *Materials Science Forum*, v. 192-194, p.335, 1995.
- Chen P.J., Wallace R.M., Henck S.A., Thermal properties of perfluorinated n-alkanoic acids self-assembled on native aluminum oxide surfaces, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 16 (2), p. 700, 1998.

- Clark W.J., Ramsey J.D., McCreery R.L., Frankel G.S., Inhibition of corrosion related reduction processes via chromium monolayer formation Journal of the Electrochemical Society, 149(5), pp. B179-B185, 2002.
- Cohen S.M., Review: Replacements for chromium pretreatments on aluminum, Corrosion, 51, 1, p.71, 1995.
- Cohen S.M., Review: Replacements for chromium pretreatments on aluminum, Corrosion, 51, 1, p.71, 1995
- Dai J., Sullivan D.M., Bruening M.L., Ultrathin, layered polyamide and polyimide coatings on aluminium Industrial and Engineering. Chemistry Research, 39(10), pp. 3528, 2000.
- Eising, R. Morés S. Belletini I.C., Fellipe A.C., Dal-Bó A. G., Zanette D., Formação de Micelas entre o sal biliar colato de sódio e o surfactante aniônico dodecanoato de sódio, Química Nova, 31, 8, p. 2065, 2008.
- Felhösi I., Kálmán E., Corrosion protection of iron by α,ω -diphosphonic acid layers, Corrosion Science, 47, 695-708, 2005.
- Felhösi I., Telegdi J., Pálinkás G., Kálmán E., Kinetics of self-assembled layer formation on iron, Electrochimica Acta, 47, p. 2335, 2002.
- Frankel G.S., McCreery R.L., Inhibition of Al alloy by chromates, Electrochemical Society Interface, 10(1-4), pp. 34-38, 2001.
- Free M.L., Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, Corrosion Science, 44, 2865, 2002.
- Free M.L., Wang W., Ryu D.Y., Prediction of corrosion inhibition using surfactants, Corrosion, 60, 9, p. 837, 2004.
- Gentil V., Corrosão, Corrosão, L.T.C. Editora, 1996.
- Hea X., Shia X., Self-repairing coating for corrosion protection of aluminum alloys, Progress in Organic Coatings, 65, p. 37, 2009.
- Hintze P.E., Calle L.M., Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminium 2024-T3, Electrochimica Acta, 51, p. 176, 2006.
- Hoar T.P., Wood G.C., The sealing of porous anodic oxide films on aluminium, Electrochimica Acta, v.7, 3, p. 333, 1962.
- Hoque E., DeRose J.A., Hoffmann P., Mathieu H.J., Bhushan B., Cichomski M., Phosphonate self-assembled monolayers on aluminum surfaces, The Journal of Chemical Physics, 124, 174710-6, 2006.
- Infomet, Informações técnicas, www.infomet.com.br/metais-e-ligas-assuntos.php, acesso em 13/09/2009

- Kálman E., Trends in corrosion research, *Electrochimica Acta*, 46, 24/25, p. 3607, 2001.
- Kendig M.W., Buchheit R.G., Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, corrosion, 59, 5, p.379, 2003.
- Kendig M.W., Jeanjaquet S., Cr(VI) and Ce(III) Inhibition of Oxygen Reduction on copper *Journal of the Electrochemical Society*, 149(2), pp. B47-B51, 2002.
- Kolics A., Besing A.S, Wieckowski A., Interaction of chromate ions with surface intermetallics on aluminum alloy 2024-T3 in NaCl solutions *Journal of the Electrochemical Society*, 148(8), pp. B322-B331, 2001.
- Lewington T.A., Alexander M.R., Thompson G.E., McAlpine E., Characterisation of alkyl phosphonic acid monolayers self assembled on hydrated surface of aluminium, *Surface Engineering*, 18(3), p.228, 2002.
- Liakos I.L., Newman R.C., McAlpine E., Alexander M.R., Study of the resistance of SAM's on aluminium to acidic and basic solutions using dynamic contact angle measurement, *Langmuir*, p.995, 2007.
- Maege I., Jaehne E., Henke A., Adler H-J.P., Bram C., Jung C., Stratmann M., Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces, *Progress in Organic Coatings*, 34, p.1, 1998.
- Maniasso N.; Ambientes micelares em química analítica, *Química Nova*, 24, 1, p.87, 2001.
- Mansfeld F., Kendig M.W., Evaluation of anodized aluminum surface with electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, v.135, p.828, 1988.
- Maoz R., Sagiv J., On the formation and structure of self-assembling monolayers I. A comparative ATR-wettability study of Langmuir-Blodgett and adsorbed films on flat substrates and glass microbeads; *Journal of Colloid and Interface Science*, 100, p.465, 1984
- Mendoza A.R., Corvo F., Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals, *Corrosion Science*, 42, 7, p. 1123, 2000.
- Moraes S.L., Rezende M.O.O., Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia, *Química Nova*, 27, 5, p.701, 2004.
- Naderi-Zand B., Mahdavian M., Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane, pretreated aluminum, *Surface & Coatings Technology*, 203, p. 1677, 2009.

- Nozawa K., Nishihara H., Aramaki K., Chemical modification of alkanethiol monolayers for protecting iron against corrosion, *Corrosion Science*, 39, 9, p.1625, 1997.
- Ooij W.J., Sabata A., Modification of the interface between paints and stainless steels by means of an interphase of crosslinked organofunctional silanes, *Materials Research Society*, 304, p.155,1993.
- Palominio L.M., Suegama P.H., Aoki I.V., Montemor M.F., De Melo H.G., Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer alloy 2024-T3, *Corrosion Science*, 51, p. 238, 2009.
- Palomino L.M., de Castro J.F., Aoki, I.V., de Melo H.G., Microestrutural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys, *Journal Brazilian Chemical Society*, 14, 4, p.651, 2003.
- Palomino L.M., de Castro J.W., Aoki, I.V. De Melo H.G., Caracterização microestutural e estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica da resistência à corrosão de ligas de alumínio utilizada na indústria aeronáutica revestida com camada de conversão de ambientalmente amigável, 7ª Coteq, 2003.
- Palomino L.M., Suegama P.H., Aoki, I.V., Montemor M.F., De Melo H.G., Electrochemical study of non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3, *Corrosion Science*, 50, p. 1258, 2008.
- Palomino L.M., Suegama P.H., Aoki, I.V., Montemor M.F., De Melo H.G., Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3, *Corrosion Science*, 51, p. 1238, 2009.
- Paszternák A., Stichleutner S., Felhősi, I., Keresztes Z., Nagy F., Kuzmann E., Vértés, A., Homonnay Z., Pető G., Kálmán, E., Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers, *Electrochimica Acta*, 53, 337-345, 2007.
- Pebere N., Duprat M., Dabosi, F., Lattes A., De Savignac A., Corrosion inhibition study of a carbon steel in acidic media containing hydrogen sulphide and organic surfactants, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, p. 225, 1988.
- Pilbáth A., Bertóti I., Sajó I., Nyikos L., Kálmán E. Diphosphonate thin films on zinc: Preparation, structure characterization and corrosion protection effects, *Applied Surface*, 255, 1841-1849, 2008.
- Pilbáth A., Fellhosi I., Tolnai G., Kalman E., Application, of self assembly for replacing chromate in protection of zinc, *Journal of Solid State Electrochemical*, 10, 721-729, 2006.
- Reis F.M., De Melo H.G., Costa I. EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer, *Electrochimica Acta*, 51, 1780-1788, 2006.

- Rizzati I.M., Zanette D.R., Mello L.C., Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de química, *Química Nova*, 32, 2, p.518, 2009.
- Rosero-Navarro N.C., Pellice S.A, Castro Y., Aparicio M., Durán A., Improve corrosion resistance of AA2024 alloy through hydride organic-inorganic sol-gel coatings produced from sols with controlled polymerization, *Surface and Coatings Technology*, 203, p.1897, 2009.
- Schreiber F., Structure and growth of self-assembling monolayers, *Progress in Surface Science*, 65, p.151, 2000.
- Shimizu K., Furneaux R.C.,Thompson G.E., Wood G.C., Gotoh A., Kobayashi K., On the nature of 'easy paths' for the diffusion of oxygen in thermal oxide films on aluminum, *Oxidation of Metals*, 35, 5/6, p.427,1991.
- Smialowska S.Z., Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*, 41, 9, p. 1743, 1999.
- Stewart K.R., Whitesides G.M., Godfried H.P., Silveira I.F. Improved adhesion of thin conformal organic films to metal surface, *Reviews of Scientific Instruments*, 57, 7, p.1381, 1986.
- Szocs E., Vastag Gy, Shaban A., Kálmán E. Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science* 47, p.893, 2005.
- Telegdi J., Rigó T., Kálmán E., Molecular layers of hydroxamic acids in Cooper corrosion inhibition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 582, p. 191, 2005.
- Trabelsi W., Cecilio P., Ferreira M.G.S., Montemor M.F., Electrochemical assessment for the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for pre-treatment of galvased steel substrates, *Progress in Organic Coatings*, 54, p.276, 2005.
- Troughton E.B., Bain C.D., Whitesides G.M., Nuzzo R.G., Allara D.L., Porter M.D., Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: Structure, properties, and reactivity of constituent functional groups, *Langmuir*, 4, p. 365, 1988.
- Ulman A., Formation and structure of self assembled monolayers, *Chemical Reviews*, 96, 4, p.1533, 1996a.
- Ulman A., *Journal of Material Education*, 11, p.205, 1989.
- Ulman A., *Organic thin films and surfaces: directions for the nineties (Thin Films)*, Academic Press: New York, 1995.
- Ulman A., Wetting studies of molecularly engineered surfaces, *Thin Solid Films*, 273, p. 48, 1996b.

- Van den Brand J., Gils S.V., Beentjes P.C.J, Terryn H., Sivel, V., de Wit J.H.W, Improving the adhesion between epoxy coatings and aluminium substrates, *Progress in Organic Coatings*, 51, p.339, 2004.
- Wang D., Ni Y., Huo Q., Talman D. E., Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminium 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study; *Thin Solid Films*, 471, p.177, 2005.
- Wang W., Free M.L., Prediction and measurement of corrosion inhibition of mild steel using nonionic surfactants in chloride media, *Corrosion Science*, 46, p.2601, 2004.
- Wapner K., Stratmann M., Grundmeier G., Structure and stability of adhesion promoting aminopropyl phosphonate layers at polymer/aluminium oxide interface, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 28, p.59, 2007.
- Zhao J., Frankel G., McCreery R.L., Corrosion protection of untreated AA2024-T3 in chloride solution by a chromate conversion coating monitored with Raman, *Journal of the Electrochemical Society*, 145(7), p.2258, 1998.