

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais – PGCIMAT

Trabalho desenvolvido sob orientação de:

Prof^a. Dr^a. Denise Schermann Azambuja

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira

Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Roberto Hübler

Faculdade de Física – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Márcia Russman Gallas

Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Edilson Benvenuto

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Naira Maria Balzaretto (Suplente)

Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À profª Drª Denise Schermann Azambuja, pela brilhante orientação, compreensão e dedicação constante.

Às profsª Drsª Jane Zoppas, Iduvirges Lourdes Müller e Anelise Schmidt pelas importantes sugestões apresentadas no exame de qualificação desta tese de doutorado.

Ao Prof. Dr. Edilson Benvenuti e a profª Drª Tânia Costa, pelos preciosos esclarecimentos de síntese inorgânica, além da amizade e carinho demonstrados durante toda a realização deste trabalho.

À profª Drª Guelsa Edith Englert pela relevante atuação e cooperação nas análises de MEV, EDS e AFM.

Ao grupo do laboratório de sólidos e superfícies, em especial a Leliz Arenas e a Débora Gay pela atenção e compreensão que tanto auxiliaram para o desenvolvimento do segundo capítulo desta tese.

Ao Engenheiro Rubens da Varig Rio-Sul e ao Representante da Alcoa do Brasil o Sr. Ricardo que auxiliaram gentilmente na execução deste trabalho.

Em especial a todos os colegas do Laboratório de Eletroquímica pelo constante apoio, amizade e momentos de entretenimento, que cooperaram para o equilíbrio termodinâmico desta tese, além de auxiliar em converter toda a energia interna em trabalho e tornar o desenvolvimento do trabalho mais espontâneo.

A Akane pelo carinho, cooperação e compreensão.

Ao meu pai pelo amor e apoio constante.

Á Grace, ao Arthur, Alan e Rosa pelo amor e apoio incondicional.

À Marisa e Jorge Jung pelo incentivo.

Ao Dr. Roberto Fiori pela forma simples com que faz dos momentos de preocupação: momentos discretos, quantizados e de curta duração perante as demais coisas boas que a vida pode nos oferecer.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Patentes

PI0800519-2 Data de depósito de patente: 29/02/2008

Título da Invenção: Revestimento para Alumínio, Processo de preparação de um revestimento para alumínio, Processo de revestimento de alumínio e alumínio revestido

Autores: Sílvia Margonei Tamborim Takeuchi, Denise Schermann Azambuja, Edilson Valmir Benvenuti, Tânia Maria Haas Costa, Leliz Ticona Arenas

Periódicos

S.M.Tamborim, A .P.Z. Maisonnave, D.S.Azambuja, G.E.Englert, An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behaviour of AA2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate, *surf. and Coat. Tech.* 202(2008) 5991 -6001

S.M.Tamborim, D.S.Azambuja, T.M.H.Costa, L.T.Arenas, E.V.Benvenuti, Preparation and characterization of novel hybrid sol-gel coating on aluminum, *Surf. And Coat. Tech.* – Enviado

Conferências, Simpósios e Congressos

1. TAKEUCHI, SÍLVIA M.T., MAISSONNAVE, ANDRÉ Z., ARENAS, LELIZ T., COSTA, TÂNIA M., BENVENUTTI, E.V., AZAMBUJA, DENISE S., *Protective action towards aluminum corrosion by a novel organic-inorganic sílica based hybrid material* In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (VII SBPMAT) São Paulo, Guarujá, 2008
2. TAKEUCHI, SÍLVIA M.T., MAISSONNAVE, ANDRÉ Z., AZAMBUJA, DENISE S., *Comportamento Eletroquímico do alumínio 2024 T-3 revestido com 3- (trimetoxisilil) propil metacrilato e nitrato de cério* In: Anais XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XVI SIBEE) São Paulo, Àguas de Lindóia, 2007
3. TAKEUCHI, SÍLVIA M.T., AZAMBUJA, DENISE S., *Microestrutura e Comportamento Eletroquímico de filmes de 3- (trimetoxisilil) propil metacrilato sobre a liga de alumínio 2024 T-3 em meio de sulfato* In Anais Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBECIMAT) Paraná, Foz do Iguaçu, 2006

4. TAKEUCHI, SÍLVIA M.T., AZAMBUJA, DENISE S., *3-(trimetoxysilyl)propyl methacrilate's coatings for corrosion protection of aluminum alloy 2024 T-3 with and without cerium additive* In: Anais do 9th Electrochemical Methods on Corrosion Research (EMCR) France, Dourdan 2006
5. TAKEUCHI, SÍLVIA M.T., CORREA, PATRICIA, AZAMBUJA, DENISE S., *Efeito do Pré-Tratamento no Comportamento Eletroquímico de ligas de alumínio 110 A, 2024 T-3 e 3104* In: XII Encontro de Química da Região Sul, Santa Catarina, Florianópolis, 2005
6. TAKEUCHI, SÍLVIA M.T., AZAMBUJA, DENISE S., *Efeito do pH na deposição do filme de 3- (trimetoxisilil) propil metacrilato sob a liga de alumínio 2024 T-3* In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Paraná, Londrina, 2005

SUMÁRIO

LISTA DE TRABALHOS GERADOS.....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIV
RESUMO.....	XX
ABSTRACT.....	XXII
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO I - Revestimentos anti-corrosivos a base de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato dopado ou depositado na forma de multicamadas com nitrato de cério sobre a liga de alumínio 2024-T3	
I-1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
I.1.1 O processo de corrosão das ligas de alumínio AA2024 T-3.....	8
1.1.2 Revestimentos protetores a base de silanos comerciais.....	22
1.1.3 Parâmetros importantes na deposição de silanos.....	25
1.1.4 Efeito inibidor do cério na corrosão da liga de alumínio 2024 T-3.....	29
I.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
1.2.1 Materiais.....	33
1.2.2 Métodos de Pré-tratamento das ligas de alumínio 2024 T-3.....	34
I.2.3 Métodos de tratamento das ligas de alumínio 2024 T-.....	35
1.2.4 Testes Eletroquímicos.....	36
I.2.5 Análise de absorção atômica.....	36
I.2.6 Análises de MEV e EDS.....	36

I.2.7 Análises de AFM.....	36
I.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
I.3.1 Estudo do efeito do pré-tratamento da liga AA2024 T-3 para a deposição do silano TMSPM.....	37
I.3.2 Estudo do efeito do pH para a deposição do silano TMSPM na liga AA2024 T-3.....	44
I.3.3 Comportamento anti-Corrosivo da liga AA2024 T-3 revestida com camadas de 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato e nitrato de cério em soluções 0,1molL ⁻¹ NaCl.....	50
I.3.4 Estudo comparativo entre as camadas depositadas tipo sandwich e camada de silano dopada com cério.....	68
I.3.5 Microscopia de Força atômica da superfície das camadas a base de TMSPM e/ou nitrato de cério.....	71
I.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Elétrons da superfície das camadas a base de TMSPM e/ou nitrato de cério.....	72
I.4 CONCLUSÕES GERAIS.....	77

CAPÍTULO II - Síntese, Análise e caracterização do desempenho anticorrosivo do nitrato de 1,4-bis - (3-trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano sobre alumínio 99,999% e a liga de alumínio 2024 T-3

II.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	80
II.1.1. Método sol-gel e suas aplicações.....	82
II.1.2 Propriedades do sal de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano.....	86

II.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	89
II.2.1 Materiais e métodos.....	89
II.2.1 Síntese.....	90
II.2.2 Processo de pré-tratamento dos substratos, deposição e cura do (HOR ₂ dabco)NO ₃ sobre Alumínio 99,999% e AA2024 T-3.....	92
II.2.3 Testes Eletroquímicos.....	94
II.2.4 Análise termogravimétrica.....	94
II.2.5 Análise de Ressonância magnética nuclear de ¹³ C.....	94
II.2.6 Análises de MEV e EDS.....	95
II.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
II.3.1 Análise de Ressonância magnética nuclear de ¹³ C.....	96
II.3.2 Análise Térmica.....	98
II.3.3 Análise das medidas de EIE em diferentes meios para o alumínio revestido..	99
II.3.4 Curvas de polarização anódica	107
II.3.5 Análise de MEV e EDS	110
II.3.6 Análise das medidas de EIE da liga AA2024 T-3 revestida em NaCl 0,1molL ⁻¹	113
II.3.7 Análise de MEV e EDS do sal de nitrato e sulfato de 1,4-bis-(3-R ₂ silil-R ₁) diazoniabicyclo[2.2.2]octano	115
II.4 CONCLUSÕES GERAIS.....	117
IV BIBLIOGRAFIA.....	118
V PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Esquema de pintura industrial, indicando a aplicação da camada de silano separada ou em conjunto com a tinta [17]..... 6
- Figura 2:** Diagrama de seleção de materiais baseado na resistência em função da densidade. Adaptado de M.F. Ashby, *Materials selection in mechanical design*. Copyright © 1992 [22].....10
- Figura 3:** MEV de uma área típica da superfície da liga de AA2024-T3 mostrando a distribuição das partículas e os tipos: formatos arredondados “*shaped*” e irregulares “*irregularly*” relativos a partículas contendo Al-Cu-Mg e Al-Cu-Fe-Mn, respectivamente [25]..... 11
- Figura 4:** Comparação da mesma área de superfície (a) antes e (b) após corrosão por 24h em solução de NaCl 0,5mol.L⁻¹[25].....12
- Figura 5:** Imagem obtida por AFM de uma partícula de Al-Cu-Mg após ser polarizada do Ecorr (-500mV) até -1000 mV com velocidade de varredura de 150 mV/SCE em meio contendo 0.1 molL⁻¹ NaNO₃ e 10⁻³ molL⁻¹ NaCl [30]..... 13
- Figura 6:**Micrografia ótica da liga AA2024 T-3 [24]..... 14
- Figura 7:** Pites em áreas selecionadas por gravação de vídeo “in-situ” na superfície da liga de alumínio 2024-T3 (a) antes da imersão, (b) após 10, e (c) após 20 minutos de imersão em solução de NaCl 0,5molL⁻¹[25]..... 15
- Figura 8:** Pites severos em áreas selecionadas por gravação de vídeo “in-situ” sobre a superfície da liga de alumínio 2024-T3 após: (a) 24, (b) 25, e (c) 40 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹[25].....16

Figura 9: MEV da área superficial da liga de alumínio 2024 T-3 com AlCuMg (região A) e AlCuFeMn (região B) : (a) antes e (b) após a medida microeletroquímica de polarização anódica [23].....	17
Figura 10: Curva de polarização da área contendo o intermetálico AlCuMg (curva pontilhada – <i>AlCuMg inclusion</i>), AlCuFeMn (curva cheia- <i>AlCuFeMn inclusion</i>) e de uma área sem nenhum intermetálico na superfície da liga de Alumínio 2024 T-3 (curva clara – <i>no inclusions</i>) em 0,1molL ⁻¹ NaCl; diâmetro de área exposta de 20µm [23].	18
Figura 11: Esquema do mecanismo de redistribuição de cobre por dissolução dos intermetálicos Al ₂ CuMg e Al ₂ Cu nas ligas de alumínio 2024 T-3 [34].....	19
Figura 12: Representação esquemática do mecanismo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3 em meio contendo íons cloretos [18].....	21
Figura 13: Estrutura de um (a) mono-silano e um (b) bis-silano [4].....	22
Figura 14: Mecanismo de ligação entre um silano e o substrato de Al entre (a) bis-silano e (b) mono-silano [4].....	23
Figura 15: Modelo para a formação da camada de conversão baseada em cério sobre ligas de alumínio dependendo do efeito do processo de preparação prévia da superfície: (1) sem a redeposição de cobre, (2) com a redeposição de cobre especialmente sobre os IMCs, e (3) com a redeposição de cobre homoganeamente distribuída por toda a superfície [64].....	31
Figura 16: Ciclos Voltamétricos da liga AA2024 T-3 no momento da imersão em solução contendo Na ₂ SO ₄ 0,1M após ter recebido diferentes pré-tratamentos superficiais: (a) Tratamento ácido, (b) Tratamento Alcalino-ácido, (c) Tratamento alcalino e (d) Tratamento a base de água e álcool.....	38
Figura 17: MEV (1500X aumento) e EDS da liga AA2024T-3 após pré-tratamento alcalino.....	39

Figura 18: MEV (1500X aumento) e EDS da liga AA2024T-3 após pré-tratamento ácido.....	40
Figura 19: MEV (1500X aumento) e EDS da liga AA2024T-3 após pré-tratamento alcalino-ácido.....	40
Figura 20: MEV (1500X aumento) e EDS da liga AA2024T-3 após pré-tratamento água e álcool.....	41
Figura 22: EIE da liga AA2024T-3 com camada de silano TMSPM após 15 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} com diferentes tempos de deposição da camada: (∇) 2, (Δ) 10 e (O) 15 minutos em pH:2.....	45
Figura 23: EIE da liga AA2024T-3 com camada de silano TMSPM após 15 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} com diferentes tempos de deposição da camada: (∇) 2, (Δ) 10 e (O) 15 minutos em pH:4.....	46
Figura 24: EIE da liga AA2024T-3 com camada de silano TMSPM após 15 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} com diferentes tempos de deposição da camada: (∇) 2, (Δ) 10 e (O) 15 minutos em pH:7.....	46
Figura 25: EIE da liga AA2024T-3 com camada de silano TMSPM após 15 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} com diferentes tempos de deposição da camada: (∇) 2, (Δ) 10 e (O) 15 minutos em pH:10.....	47
Figura 26: Polarização anódica da liga AA2024T-3 com camada de TMSPM do Ecorr até 0,0V a 0.2mV/s. Camada de TMSPM depositada em diferentes pHs:(-) 10, (-) 7, (-) 4 e (-) 2.....	49
Figura 27: Diagramas de Nyquist (A e B) e de Bode (C e D) da liga de alumínio 2024T-3 após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$	53

Figura 28: Variação da resistência (R_{HF}) e da capacitância (Q_{HF}) da alta frequência para a liga de alumínio 2024 T-3 nua com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$. Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos digramas de EIE (Apendice A).....	53
Figura 29: Evolução das simulações de CE da liga de alumínio 2024 T-3 com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$: Circuito (A) 2h e 1 dia, (B) 5, 10, 15 e 20 dias.....	53
Figura 30: Diagramas de Nyquist (A e B) e de Bode (C e D) da liga de alumínio 2024T-3 com camada de silano TMSPM após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$	55
Figura 31: Variação da resistência (R_{HF}) e da capacitância (Q_{HF}) na alta frequência para a liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano TMSPM com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$. Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos digramas de EIE (Apêndice B).....	56
Figura 32: Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano TMSPM com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$: Circuitos: (A) 2h, 1, 5, 10 15 dias e (B) 20 dias.....	56
Figura 33: Diagramas de Nyquist (A e B) e de Bode (C e D) da liga de alumínio 2024T-3 com camada de conversão de cério após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$	58
Figura 34: Variação da resistência (R_2) e da capacitância (Q_1) na superfície da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de conversão de cério em função do tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$	59
Figura 35: Evolução dos circuitos equivalentes para a liga de alumínio 2024 T3 com camada de conversão de cério imersa em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$ após diferentes tempos de imersão: Circuitos: (A) 1h, 2h e 1 dia e (B) 5, 10, 15 e 20 dias de imersão.....	59

Figura 36: EIE da liga de alumínio 2024T-3 com camada de cério-silano em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1molL ⁻¹	61
Figura 37: Variação da resistência e da capacitância na superfície da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de cério-silano após vários dias de imersão da mesma em solução de NaCl 0,1molL ⁻¹ . Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos digramas de EIE.....	61
Figura 38: Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de cério-silano com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1molL ⁻¹ : Circuitos: (A) 1h, 2h, 1, 5, 10 e 15 dias e (B) 20 dias.....	62
Figura 39: EIE da liga de alumínio 2024T-3 com camada de silano-cério em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1molL ⁻¹	62
Figura 40: Variação da resistência e da capacitância da alta frequência na superfície da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano-cério após vários dias de imersão da mesma em solução de NaCl 0,1molL ⁻¹ . Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos digramas de EIE.....	63
Figura 41: Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano-cério com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1molL ⁻¹ : Circuitos: (A) 1h, (B) 2 h, (C) 1 e 5 dias e (D) 10 dias e (E) 20 dias de imersão.....	63
Figura 42: EIE da liga de alumínio 2024T-3 com camada de silano dopada com cério em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1 molL ⁻¹	64
Figura 43: EIE da liga de alumínio 2024 T-3 com camada depositada tipo <i>sandwich</i> em diferentes tempos de imersão.....	65
Figura 44: Variação da resistência e da capacitância na superfície da liga de alumínio 2024 T-3 com camada depositada tipo <i>sandwich</i> após vários dias de imersão da mesma	

em solução de NaCl 0,1M. Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos digramas de EIE.....66

Figura 45: Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada tipo sandwich com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹: Circuitos: (A) 2 h, 1 e 5 dias; e (B) 10, 15 e 20 dias..... 66

Figura 46: Potencial de circuito aberto da liga de alumínio 2024 T-3 sem nenhum tratamento (A), com camada de silano dopada com cério (B) e com camada tipo sandwich (C) durante 2h de imersão em solução de NaCl 0,1 molL⁻¹ 69

Figura 47: Polarização Linear da liga de alumínio nua, com camada de silano dopada com cério e com camada tipo sandwich após 1h de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹69

Figura 48: Microscopia de força atômica da liga de alumínio 2024 T-3 nua após pré-tratamento com água e álcool (A), com camada de conversão de cério (B), com camada de silano TMSPM (C) e com camada tipo sandwich.....71

Figura 49: MEV da liga AA2024 T-3 sem imersão em nenhum meio: (A) liga nua, (B) revestida com camada de conversão de nitrato de cério, (C) Revestida com camada de silano TMSPM, (D) revestida com camada de silano TMSPM/nitrato de cério, (E) camada de nitrato de cério/Silano TMSPM, (F) camada depositada tipo *Sandwich*. 72

Figura 50: Espectro de EDS dos pontos brancos sobre a liga AA2024 T-3 submetida aos diferentes tratamentos superficiais antes da imersão em NaCl 0,1molL⁻¹: (A) camada de conversão de nitrato de cério, (B) camada nitrato de cério/silano TMSPM, (C) silano TMSPM/ nitrato de cério e (D) camada depositada tipo *Sandwich*..... 73

Figura 51: Espectro de EDS sobre os pontos escuros da liga AA2024 T-3 submetida aos diferentes tratamentos superficiais antes da imersão em NaCl 0,1molL⁻¹: (A) camada de silano TMSPM, (B) camada de nitrato de cério/ silano TMSPM, (D) camada de silano TMSPM/ nitrato de cério, e (D) camada depositada tipo *Sandwich*.....74

Figura 52: MEV e EDS da superfície da liga AA2024 T-3 após imersão por 30 dias em solução contendo Na_2SO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$	75
Figura 53: MEV e EDS da superfície da liga AA2024 T3 após imersão por 3 dias em solução contendo NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$	76
Figura 54: Esquema da reação de sol-gel. [77]	82
Figura 55: Acidez do silício e basicidade do oxigênio.[79].....	83
Figura 56: Representação das classes de híbridos grupo I (a) e grupo II (b).[79]....	85
Figura 57: Tipos de híbridos do grupo II: pendente (a) e em ponte (b).[79].....	85
Figura 58: Esquema da síntese do cloreto de n- propiltrimetoxisilil- 1 azonia- 4 azabiciclo [2.2.2]Octano [100].....	86
Figura 59: Esquema de síntese do cloreto de 1,4 diazoniabiciclo [2.2.2]octano [104].....	87
Figura 60: Estrutura teórica do precursor orgânico cloreto de 1,4 diazoniabiciclo [2.2.2]octano [101].....	88
Figura 61: Estrutura do sal de bis-organosilano $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$	100
Figura 62: TGA do precursor orgânico cloreto de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicicli [2.2.2]octano.....	100
Figura 63: Diagrama de Nyquist do alumínio com e sem filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após imersão em Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} pH 7 por (A) 1 hora e (B) 24 horas.....	104

Figura 64: Esquema proposto do filme de (HOR ₂ dabco)NO ₃ antes (A) e após imersão em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1molL ⁻¹	105
Figura 65: Diagramas de Nyquist para o alumínio com e sem filme de (HOR ₂ dabco)NO ₃ imerso em Na ₂ SO ₄ 0.3% (v/v) pH 3 após 1 hora (A) e 24 horas (B) de imersão.....	106
Figura 66: Curvas de polarização anódica do eletrodo de alumínio sem (A) e com (B) filme de (HOR ₂ dabco)NO ₃ após 1 hora de imersão em NaCl 0,1molL ⁻¹	107
Figura 67: Curvas de polarização anódica do eletrodo de alumínio sem (A) e com (B) filme de (HOR ₂ dabco)NO ₃ após 1 hora de imersão em Na ₂ SO ₄ 0,1molL ⁻¹ pH 7.....	108
Figura 68: Curvas de polarização anódica do eletrodo de alumínio sem (A) e com (B) filme de (HOR ₂ dabco)NO ₃ após 1 hora de imersão em Na ₂ SO ₄ 0,3 % pH 3.....	108
Figura 69: MEV e EDS da superfície do alumínio com filme de (HOR ₂ dabco)NO ₃	110
Figura 70: MEV E EDS da superfície do alumínio revestida com filme de (HOR ₂ dabco)NO ₃ após 1h de imersão em 0,3% Na ₂ SO ₄ pH:3.....	111
Figura 71: MEV e EDS do alumínio com filme de (HOR ₂ dabco)NO ₃ após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 molL ⁻¹	112
Figura 72: Diagrama de Nyquist da liga AA2024 T3 revestida com uma camada de nitrato de 1,4-bis-(3-R ₂ silil-R ₁)diazoniabicyclo[2.2.2]octano (HOR ₂ dabco)NO ₃ : em apenas uma deposição (■) e depositada na forma de camada sandwich com nitrato de cério(■).....	113
Figura 73: Análise por MEV e EDS do sal de sulfato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano.....	115

Figura 74: Análise por MEV e EDS de um grão do sal de sulfato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano..... 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da ligas de alumínio 2024-T3 (% em massa) [4]...	10
Tabela 2: Comparação do potencial volta medido em solução de NaCl 0,5molL ⁻¹ [26].....	12
Tabela 3: Distribuição das partículas por tipo químico na liga AA2024 T-3 [24]...	14
Tabela 4: Tabela de reagentes utilizados.....	33
Tabela 5: Determinação da concentração de alumínio e cobre por espectrometria absorção atômica nas soluções de pré-tratamento da liga AA2024 T-3.....	42
Tabela 6: Efeito do pH da solução de silano e do tempo de imersão nos valores de PCA e de R _{10mHz} da liga de Alumínio 2024-T3 revestida com silano TMSPM após 5 minutos de imersão em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 molL ⁻¹	48
Tabela 7: Tabela de reagentes utilizados.....	89
Tabela 8: Curvas experimentais e simuladas de acordo com o CE proposto para o alumínio tratado com (HOR ₂ dabco)NO ₃ após 1 e 24h de imersão.....	103
Tabela 9: Valores de Ecorr, Rp, icorr extraídos das Curvas de polarização anódica.....	109
Tabela 10: Concentração em porcentagem em peso % do EDS da Figura 69.....	110
Tabela 11: Concentração em peso % da análise de EDS da Figura 70.....	111
Tabela 12: Concentração em peso % da análise de EDS da Figura 71.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS

AA2024-T3	Liga de Alumínio 2024-T3
AFM	Microscopia Eletrônica de Força Atômica
Bis-Silano Dabco Nitrato	Sulfato de 1,4-bis-(trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo [2.2.2]octano®
BTSPT	Bis-[3-(triethoxisililpropil)]tetrasulfeto
Bis-silano Dabco Sulfato	Sulfato de 1,4-bis-(trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo [2.2.2]octano®
C_{HF}	Capacitância da alta frequência
C_{LF}	Capacitância da baixa frequência
CPE	Elemento Constante de Fase
EC	Circuito Equivalente
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
E_{corr}	Potencial de corrosão
EDS	Espectrometria por dispersão em energia
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_{pite}	Potencial de pite
$E_{pite Al}$	Potencial de pite do Alumínio puro 99,999%
$E_{pite Al-Cu}$	Potencial de pite de uma liga Binária Alumínio-Cobre (4%)
$(HOR_2dabco)NO_3$	nitrato de 1,4-bis-(3-trimethoxisililpropil)diazoniabicyclo [2.2.2]octano
I_{corr}	Corrente de corrosão
IMCs	Intermetálicos
PCA	Potencial de circuito aberto
Q_{HF}	Elemento constante de fase da região da alta frequência
Q_{LF}	Elemento constante de fase da região da baixa frequência
R_{HF}	Resistência da alta frequência
R_{LF}	Resistência da baixa frequência
R_p	Resistência à polarização
R_s	Resistência Ohmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho
R_{10mHz}	Resistência medida em 10mHz
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TMSPM	3-(trimethoxisilil)propil metacrilato
VC	Voltametria Cíclica
Z_w	Impedância de Warburg

RESUMO

Revestimentos de silanos foram depositados sobre a liga de alumínio 2024 –T3 a fim de avaliar a sua utilização como revestimento protetor à corrosão. O capítulo I trata sobre o estudo do comportamento corrosivo de tratamentos baseados na deposição de camadas de 3-(trimetoxisililpropilmetacrilato (TMSPM) e/ou nitrato de cério sobre a liga de alumínio 2024 T-3 (AA2024 T-3). A resistência à corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) durante a imersão em soluções de NaCl e Na₂SO₄ 0,1molL⁻¹. Microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de dispersão em energia (EDS) foram utilizados para avaliar a superfície antes e após os tratamentos. Os resultados eletroquímicos mostraram que o nitrato de cério, quando presente entre duas camadas de TMSPM (camada depositada tipo sandwich), aumenta a resistência à corrosão. Este comportamento foi atribuído a presença de uma camada interna rica em silício e cério e outra mais externa rica em TMSPM, a qual aumenta o efeito barreira da camada.

O capítulo II mostra um material híbrido orgânico-inorgânico carregado baseado em sílica, que foi obtido pelo método sol-gel. Esse híbrido foi usado como precursor para a síntese de um novo revestimento para ser usado sobre alumínio 99,999% e a liga de alumínio 2024-T3. A caracterização do material híbrido sintetizado foi feita por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (¹³C NMR) e análise termogravimétrica (TGA). O comportamento corrosivo desse revestimento híbrido foi avaliado em soluções de NaCl e Na₂SO₄ 0,1molL⁻¹(pH:7), e em Na₂SO₄ 0,3% (pH:3) através de técnicas de polarizações potenciodinâmicas e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Adicionalmente, o revestimento híbrido foi analisado por MEV e EDS. Experimentos de EIE feitos com o alumínio revestido em meio contendo sulfato (pH:7) e soluções contendo cloreto mostraram um aumento da resistência à corrosão comparada com o alumínio nu. Este fato foi interpretado baseado num processo de troca iônica entre o anion NO₃⁻ presente no filme híbrido pelos anions SO₄⁻² ou Cl⁻ presents na solução.

Desta forma, este híbrido sol-gel permite a formação de um revestimento protetor para o alumínio, o qual mostra diferentes propriedades eletroquímicas de

acordo com o contra-íon presente no filme. Para o liga AA2024T3 os testes realizados em meio de cloreto revelaram que este revestimento não apresenta propriedades protetora.

Palavras Chaves: AA2024-T3, alumínio, Silanos, Híbrido sol-gel, corrosão.

ABSTRACT

Silanes coatings were deposited on aluminum alloy AA 2024 –T3, in order to obtain a protective film against corrosion. The chapter I aims at studying the corrosion behavior of treatments based on the deposition of layers of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) and/or cerium nitrate on aluminum alloy 2024 T-3 (AA2024-T3). The corrosion resistance was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) during immersion in 0.1M Na₂SO₄ and NaCl solutions. Atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were also used to perform a surface analysis before and after the treatments. The electrochemical results show that cerium nitrate, when present between two layers of MAOS (sandwich-type deposited layer), improves the corrosion resistance. This can be attributed to the presence of an internal layer rich in silicium and cerium and another external MAOS layer, which further improves the barrier effect of the layer.

The chapter II shows the charged organic-inorganic silica based hybrid material, containing the 1,4 diazoniabicyclo[2.2.2]octane group that was obtained using the sol-gel method. This hybrid was used as precursor for the synthesis of a novel coating on 99.999% aluminum substrate. The characterization of the synthesized hybrid material was carried out using NMR spectroscopy and Thermal Analysis. The corrosion behavior of this hybrid coating deposited on aluminum was evaluated in 0.1molL⁻¹ NaCl, Na₂SO₄ solution at pH 7 and in 0.3% (v/v) Na₂SO₄ solution at pH 3 by using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In addition, the hybrid coating was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). EIS experiments performed with the coated aluminum in sulphate (pH:7) and chloride solutions have shown an improved corrosion resistance compared to the bare metal. This feature was interpreted on the basis of an ion-exchange process between the NO₃⁻ anion contained in the hybrid film by the SO₄⁻² or Cl⁻ anions present in the solution.

Thus, this novel hybrid sol-gel allows the formation of protective coating showing different properties according to the contra-ion present in the film. Tests

performed with the coated aluminum alloy AA 2024-T3 in chloride media have showed that the protective effect of this coating is not adequate.

Key-words: AA2024-T3, aluminium, Silanes, sol-gel Hibrid, corrosion

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de métodos adequados de prevenção e controle da corrosão proporciona não somente a redução de prejuízos financeiros, bem como evitam a ocorrência de danos ao homem e ao meio ambiente.

Nesse sentido, novas tecnologias têm sido propostas visando substituir os tratamentos à base de Cr(VI) que, apesar de fornecerem uma excelente proteção contra a corrosão, são tóxicos e carcinogênicos.

Os tratamentos a base de silanos têm mostrado resultados bastante promissores na proteção à corrosão de metais e ligas, os quais são bastante utilizados nas indústrias de automóvel, aviões, sistemas de geração e distribuição de energia. No geral, os tratamentos à base de silanos têm sido amplamente estudados sobre o alumínio e suas ligas, o magnésio e suas ligas e o aço carbono e galvanizado. Tais tratamentos utilizam um composto de silano ou uma mistura destes, atuando como uma camada barreira na proteção à corrosão passiva. Em certos casos, os silanos podem ser dopados com inibidores de corrosão intensificando o seu desempenho anticorrosivo.

A aplicação de um pré-tratamento alcalino favorece a formação de hidróxidos metálicos sobre a superfície de metais e ligas aumentando a eficiência na deposição das camadas de silanos pelo favorecimento das ligações metaloxano (Me-O-Si) na superfície metálica. Na busca por camadas de silano com melhores propriedades protetoras, parâmetros como pré-tratamento, pH e composição do banho de silano, tempo e temperatura de cura da camada formada têm sido amplamente estudados. Dessa forma, além de suprir as legislações internacionais de meio ambiente, por se tratar de materiais com baixo impacto ambiental e menos tóxicos ao homem, os tratamentos com silanos permitem melhorar a proteção à corrosão e a aderência aos atuais sistemas de pintura.

O trabalho desenvolvido nesta tese compreende a caracterização do comportamento eletroquímico da liga de alumínio 2024-T3 submetida a diferentes tratamentos de deposição de camadas a base de silanos.

No capítulo I foi investigado o comportamento anticorrosivo da liga de alumínio 2024-T3 revestida com camadas a base de um silano comercial, o 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM), dopado ou depositado em multicamadas

com nitrato de cério. O tratamento em multicamadas foi realizado em diferentes seqüências de deposição sobre a liga de alumínio 2024-T3. Os dados experimentais obtidos por EIE em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl foram analisados usando circuitos equivalentes, os quais permitiram avaliar o comportamento eletroquímico de cada camada depositada. Verificou-se a presença de um efeito sinérgico entre o silano TMSPM e o nitrato de cério através de ensaios eletroquímicos.

Visando a utilização de um tratamento anticorrosivo ambientalmente correto foi realizado um estudo a fim de avaliar o comportamento eletroquímico de filmes preparados a partir de um novo sal de bis-organossilano sintetizado no Laboratório de Sólidos e Superfícies IQ/UFRGS, depositados sobre a liga AA2024-T3 e alumínio. O capítulo II apresenta a síntese, a caracterização e o comportamento corrosivo do organossilano sintetizado que contem dois silícios polimerizáveis (bis-silano) e o grupo orgânico dabco diazabicyclo[2.2.2]octano contendo como contra-íon o ânion nitrato (bis-silano dabco-nitrato). Resultados obtidos mostraram que este novo sal de bis-organossilano apresenta eficiente proteção à corrosão para o alumínio. Entretanto, para a liga AA2024-T3, a presença de intermetálicos ricos em cobre diminui a eficiência anticorrosiva.

OBJETIVOS

O trabalho desenvolvido nesta tese tem como objetivo geral estudar o comportamento eletroquímico da liga de alumínio 2024-T3 revestida com:

- ❖ camadas a base de um silano comercial, o 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM), dopado ou não com nitrato de cério através da deposição em multicamadas em diferentes seqüências de deposição;
- ❖ camadas a base de um novo sal de bis-organossilano o nitrato de 1,4-bis-(trimetoxisililpropil) diazoniabicyclo [2.2.2]octano®.

Como objetivos específicos, esta tese visa:

- ❖ caracterizar o comportamento eletroquímico da liga AA2024-T3 revestida com as diferentes camadas testadas em meio de sulfato e cloreto;
- ❖ otimizar as condições de deposição da camada à base do novo sal de bis-silano depositado sobre a liga de alumínio 2024-T3, a fim de avaliar o comportamento anticorrosivo.

CAPÍTULO I

Revestimentos anticorrosivos a base de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato dopado ou depositado na forma de multicamadas com nitrato de cério sobre a liga de alumínio 2024-T3

I-1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
I.1.1 O processo de corrosão das ligas de alumínio AA2024 T-3.....	8
I.1.2 Revestimentos protetores à base de silanos comerciais	22
I.1.3 Parâmetros importantes na deposição de silanos.....	25
I.1.4 Efeito inibidor do cério na corrosão da liga de alumínio 2024 T-3.....	23
I.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
1.2.1 Materiais.....	33
1.2.2 Métodos de Pré-tratamento das ligas de alumínio 2024 T-3.....	34
I.2.3 Métodos de tratamento das ligas de alumínio 2024 T-3.....	24
1.2.4 Testes Eletroquímicos.....	24
I.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
I.3.1 Estudo do efeito do pré-tratamento da liga AA2024 T-3 para a deposição do silano TMSPM.....	25

I.3.2 Estudo do efeito do pH para a deposição do silano TMSPM na liga AA2024 T-3.....	30
I.3.3 Comportamento anti-Corrosivo da liga AA2024 T-3 revestida com camadas de 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato e nitrato de cério em soluções 0,1M NaCl	34
I.3.4 Estudo comparativo entre as camadas depositadas tipo sandwich e camada de silano dopada com cério.....	47
I.3.5 Microscopia de Força atômica da superfície das camadas à base de TMSPM e/ou nitrato de cério.....	49
I.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Elétrons da superfície das camadas à base de TMSPM e/ou nitrato de cério.....	78
CONCLUSÕES.....	50

I.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos, tem sido desenvolvida uma intensa pesquisa sobre pré-tratamentos à base de silanos, com o objetivo de compreender o seu desempenho anticorrosivo [1-15]. Tal fato é consequência da necessidade de produzir novos pré-tratamentos protetores contra a corrosão que permitam a substituição dos pré-tratamentos à base de cromatos (banhos de cromatização). Isso porque o atual processo de pintura ainda envolve a aplicação de uma camada de cromato como pré-tratamento sobre o metal contendo uma camada de óxido formada naturalmente. A seguir, é aplicada uma camada de tinta chamada de *primer*, também contendo pigmentos de cromo, sendo por fim aplicada uma segunda camada de tinta (*top coating*), que fornece o acabamento à peça. É praticamente consenso que a camada de cromatização seja constituída por compostos de cromo trivalente e hexavalente e por composto do metal base (cromatos ou óxidos) [16]. Os novos sistemas que têm sido propostos objetivam no futuro substituir completamente as camadas contendo cromo, devido as suas propriedades carcinogênicas e tóxicas, bem como elaborar uma única camada contendo silano e tinta (denominada de *super primer*), o que torna o processo ambientalmente mais correto e diminui a complexidade do processo de revestimento [17]. Esse contexto pode ser mais bem visualizado na Figura 1 abaixo.

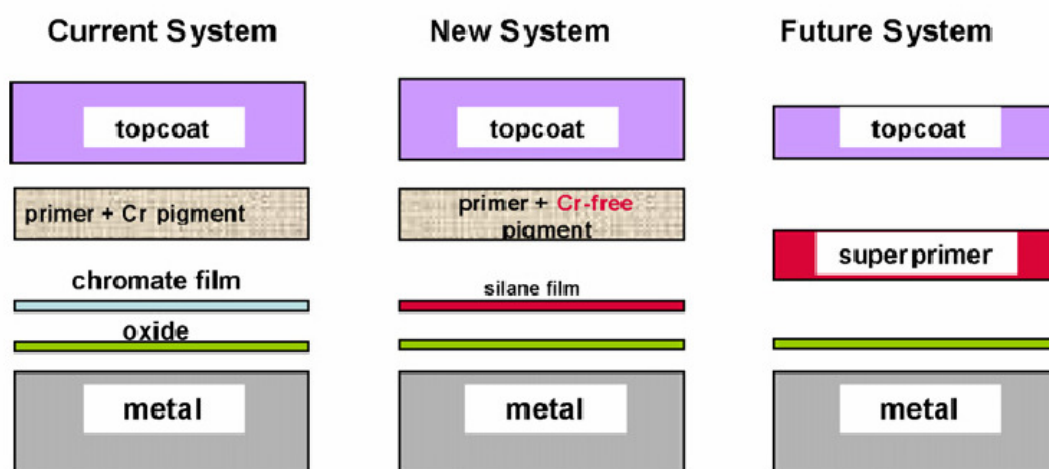


Figura 1: Esquema de pintura industrial com aplicação de camada de silano e tinta [17].

Resultados promissores utilizando silanos têm sido encontrados para o alumínio e suas ligas [1-10], Mg e suas ligas [11,12] e para o aço [13-15]. Procedimentos que têm atraído o interesse de muitas indústrias, uma vez que contribuem também para a aderência dos sistemas de pintura que são aplicados posteriormente.

Os métodos atuais de proteção à corrosão podem ser classificados em ativos e passivos [18]. A proteção à corrosão passiva é demonstrada pela deposição de uma camada barreira que previne o contato do material com o ambiente corrosivo. Num substrato de alumínio tratado com as soluções hidrolisadas de silano, são formadas ligações covalentes de Al-O-Si na interface, o que confere boa aderência ao substrato, e ligações de Si-O-Si no filme, que se reticula. Tal processo trata-se de uma proteção à corrosão passiva, porém um dos principais métodos utilizados consiste em aliar a proteção à corrosão passiva e à corrosão ativa. Poder-se-á utilizar como exemplo a introdução de inibidores de corrosão no filme de silano, conferindo maior proteção ao material quando imerso em um eletrólito agressivo ou exposto em ambientes úmidos [8, 9, 11, 13, 14].

Nesse sentido, os agentes inibidores podem ser introduzidos nas diferentes etapas do sistema de revestimento: pré-tratamento, primeira demão (*primer*) e no topo do revestimento (*top coating*).

O presente capítulo tem por objetivo avaliar o efeito da adição de nitrato de cério ao filme do silano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato, a fim de potencializar o efeito barreira da camada de silano com o efeito inibidor do nitrato de cério sobre a corrosão da liga de alumínio 2024 T-3. Para tanto, foram utilizadas camadas de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato depositadas em diferentes seqüências de deposição com nitrato de cério, com o objetivo de avaliar as melhores condições de deposição. Como critério de seleção para avaliar a camada com melhor desempenho anticorrosivo, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) após diferentes tempos de imersão (1h, 2h, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 dias) em NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$ da liga com os diferentes tratamentos testados. A simulação dos dados experimentais obtidos por EIE foi feita através de circuitos elétricos equivalentes com o intuito de avaliar o comportamento anticorrosivo das diferentes camadas quando imersas em NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$.

I.1.1 - O processo de corrosão das ligas de alumínio 2024-T3

As ligas de alumínio contendo cobre como segundo elemento majoritário são conhecidas como as ligas da série 2XXX (trabalhadas ou forjadas) e 2XX.X (fundidas) na classificação da Aluminum Association. [19]. Essas ligas são conhecidas como duralumínio, sendo que a 2017 é a mais antiga. Trata-se de uma liga que contém 4% de cobre, 0,5% de magnésio e 0,7% de manganês, onde a simples introdução desses elementos eleva a resistência à tração de 9,1 kg/mm² (alumínio comercialmente puro) para 18 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 43 kg/mm² [20].

Como o processo de corrosão da liga de Alumínio 2024 T-3 está intimamente relacionado à sua estrutura, cabe salientar alguns aspectos estruturais da mesma. O grupo de ligas Al-Cu pode ser subdividido em dois subgrupos: as ligas de Al-Cu com teores de magnésio relativamente baixo (como a 2017, 2025 e a 2219), e as ligas Al-Cu com teores de magnésio relativamente alto (também denominadas Al-Cu-Mg), superiores a 1% como a 2024 (1,5% de magnésio) e a 2618 (1,6% de magnésio). A principal diferença entre ambas reside no fato que, no primeiro caso, só contribuem para o endurecimento por precipitação as fases precursoras da fase Al₂Cu, ao passo que nas ligas Al-Cu-Mg é igualmente importante a contribuição da fase S', precursora da fase S (Al₂CuMg) [21].

Se o teor de silício for relativamente alto, também poderá ser encontrada nessas ligas a fase quaternária Q (Al₄Cu₂Mg₈Si₇). As ligas Al-Cu(-Mg) podem apresentar diferentes tipos de elementos de liga, adicionados com diversas finalidades, os quais podem levar à formação de diversas fases diferentes. A liga 2024, por exemplo, possui manganês em teores relativamente altos, o que causa a formação da fase Al₁₂(Fe,Mn)₃Si, presente também em outras ligas que, sob a forma de partículas dispersóides, retardam os processos de recristalização e crescimento de grão. A liga 2011, por exemplo, não apresenta magnésio e manganês em teores elevados, mas contém ferro e silício, havendo a formação da fase Al₇CuFe₂ insolúvel [21].

De um modo geral, as ligas Al-Cu(-Mg) apresentam elevada resistência mecânica após tratamento térmico de endurecimento por precipitação. Entretanto, apesar dessa vantagem, apresentam algumas desvantagens quando comparadas com outros tipos de ligas de alumínio, que vão desde a resistência à corrosão relativamente baixa e a conformabilidade limitada (são pouco adequadas a processos com elevada deformação, como a extrusão, por exemplo) até a soldabilidade igualmente restrita (em geral são soldadas somente por processos de resistência elétrica) [19]. Os valores mais elevados de dureza são obtidos para teores de cobre da ordem de 4 a 6 %, dependendo da influência de outros elementos de liga presentes [21].

Como ligas que apresentam elevados teores de soluto, as ligas Al-Cu(-Mg) apresentam considerável endurecimento quando mantidas por tempos relativamente longos à temperatura ambiente. É o chamado envelhecimento natural, que recebe essa denominação para distingui-lo do envelhecimento artificial obtido através de tratamento térmico em fornos. O tratamento térmico está informado no nome da liga pela designação da letra T, a qual deve ser seguida por um ou mais dígitos que indicam a seqüência dos processos básicos realizados: tratamentos térmicos ou deformações plásticas [16]. No caso, a liga de alumínio 2024-T3 é solubilizada, encruada e envelhecida naturalmente até uma condição substancialmente estável.

A presença do magnésio acelera e intensifica o endurecimento durante o envelhecimento natural, o que é atribuído ao resultado das complexas interações entre lacunas e dois tipos de átomos de solutos diferentes, com a formação de pares de átomos de magnésio e cobre, afetando o movimento das discordâncias. Apesar de também serem conhecidas há muito tempo e produzidas em larga escala, os detalhes do processo de precipitação são menos conhecidos no caso das ligas Al-Cu-Mg. Assim pequenas adições de magnésio já são suficientes para proporcionar um considerável endurecimento às ligas Al-Cu [21]. De acordo com a Figura 2, que mostra o Diagrama de seleção de materiais baseado na resistência em função da densidade, podemos observar que essas ligas de alumínio são possuidoras de uma ampla faixa de índice de desempenho (ID) ultrapassando $300 \text{ MPa}^{2/3} \cdot \text{m}^3/\text{Mg}$ (43.500 Psi) na relação resistência (MPa)/densidade (Mg/m^3), o que justifica sua utilização no setor automobilístico e aeroespacial [22]. A tabela 1 mostra a composição química nominal para a liga de alumínio 2024-T3.

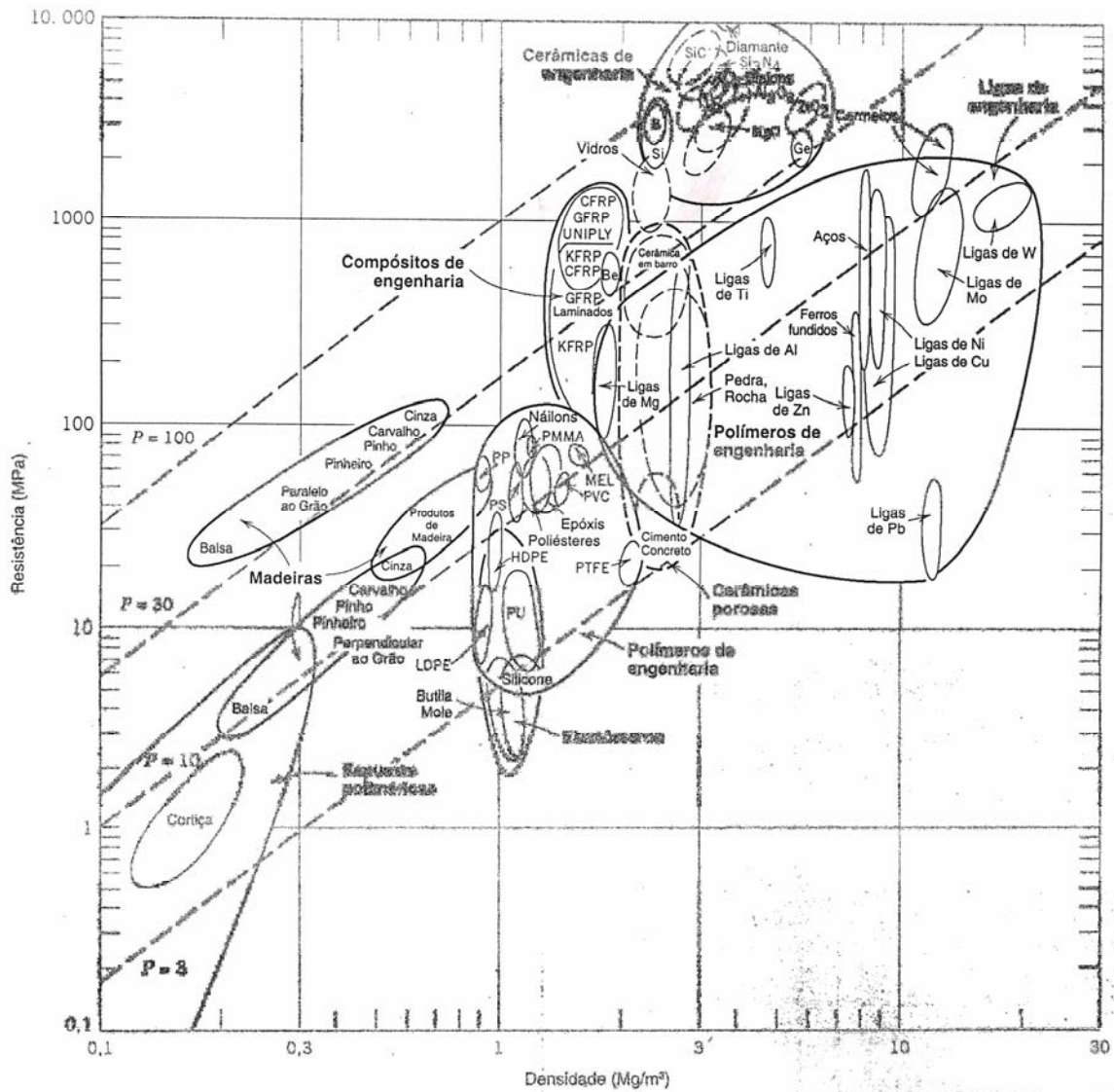


Figura 2: Diagrama de seleção de materiais baseado na resistência em função da densidade. Adaptado de M.F. Ashby, Materials selection in mechanical design. Copyright © 1992 [22].

Tabela 1: Composição química da ligas de alumínio 2024-T3 (% em massa) [16].

Composição Química	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Outros
Porcentagem em massa (%)	Restante	3,8	1,2	0,5	0,5	0,1	0,1	0,25	0,15	0,15
		—	—			—				
		4,9	1,8			0,4				

Sabe-se que a liga de alumínio 2024-T3, ao ter suas propriedades mecânicas melhoradas com um teor de cobre de 4 a 6%, tem um decréscimo de sua resistência à corrosão devido à presença de intermetálicos que atuam como sítios catódicos na superfície metálica. Suter e Alkire [23] reportam potencial de pite para a solução sólida Al-Cu superior ao do Al com 99,999% de pureza. Porém, os elementos de liga também precipitam sob a forma de intermetálicos (IMCs), com tamanhos médios de 5 μm [24, 25], podendo atingir entre 20 μm [26] e 30 μm [24], os quais são formados durante a solidificação da liga, a partir de seu estado fundido [27, 28] (Figura 3). Os precipitados possuem atividade diferente da matriz e formam células de ação local que provocam corrosão localizada [25,28]. Liao e col. [25] analisaram por EDS a composição química das partículas intermetálicas presentes na liga de acordo com o formato das mesmas. Às partículas de formato irregular de composição química Al-Cu-Fe-Mn, foi atribuído um comportamento catódico, ao passo que, às partículas de formato arredondado de composição química Al-Cu-Mg, foi atribuído um comportamento anódico (Figura 3).

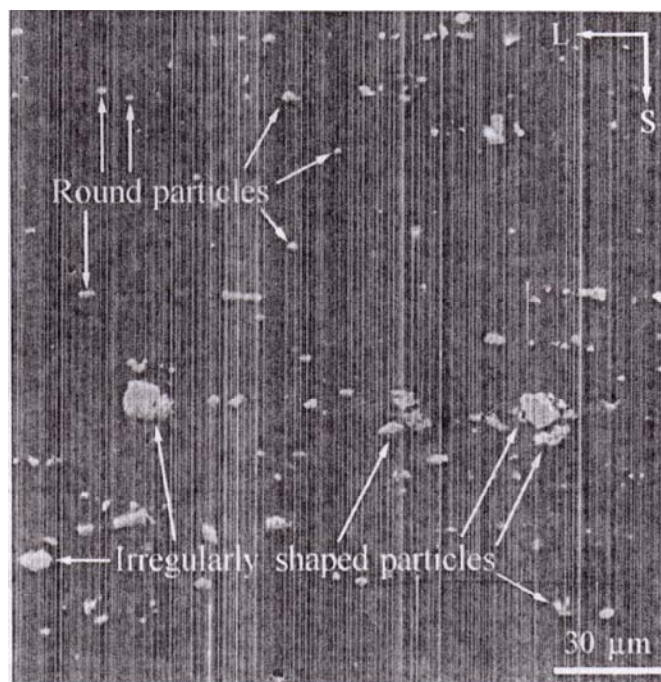


Figura 3: MEV de uma área típica da superfície da liga de AA2024-T3 mostrando a distribuição das partículas e os tipos: formatos arredondados “*shaped*” e irregulares “*irregularly*” relativos a partículas contendo Al-Cu-Mg e Al-Cu-Fe-Mn, respectivamente [25].

Schmutz e col. [26], através da técnica de microscopia de força atômica *in-situ*, mostraram que os intermetálicos de Al-Cu-Mg estão protegidos por uma camada superficial mais nobre que a fase matriz, a qual retarda o processo de corrosão.

Todavia, com o aumento do tempo de imersão em solução de NaCl, este torna-se ativo em relação à fase matriz. As partículas de Al-Cu-Fe-Mn mostraram uma dissolução não uniforme apesar do potencial Volta mais nobre. Na Tabela 2, é possível comparar os potenciais Volta dos intermetálicos Al₂CuMg, o Al₂Cu(Fe,Mn) e a fase matriz de alumínio [26].

Tabela 2: Comparação do potencial volta medido em solução de NaCl 0,5molL⁻¹[26].

	E_{corr} (mV vs. SCE)
Fase matriz de Al	-880 até -610
Al₂CuMg	-920
Al₂Cu(Fe, Mn)	-675

A comparação do tamanho dos pites formados (Fig.4-a) em relação ao tamanho das partículas intermetálicas originais (Fig.4-b) mostra que tais partículas têm um comportamento catódico em relação à fase matriz de alumínio. Assim, essa observação sugere que aproximadamente todas as partículas (IMCs) inclusas na liga comportam-se catodicamente, independente da característica anódica ou catódica em relação à fase matriz, promovendo desta forma a dissolução da mesma [25]. Na figura 5 é possível observar nitidamente o efeito da dissolução da fase matriz ao redor do IMC Al₂CuMg [30].

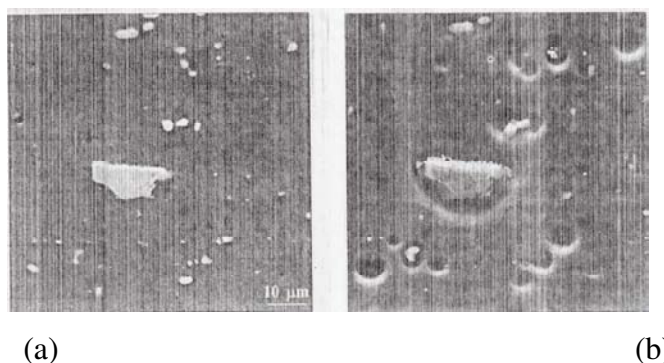


Figura 4: Comparação da mesma área de superfície (a) antes e (b) após corrosão por 24h em solução de NaCl 0,5mol.L⁻¹[25].

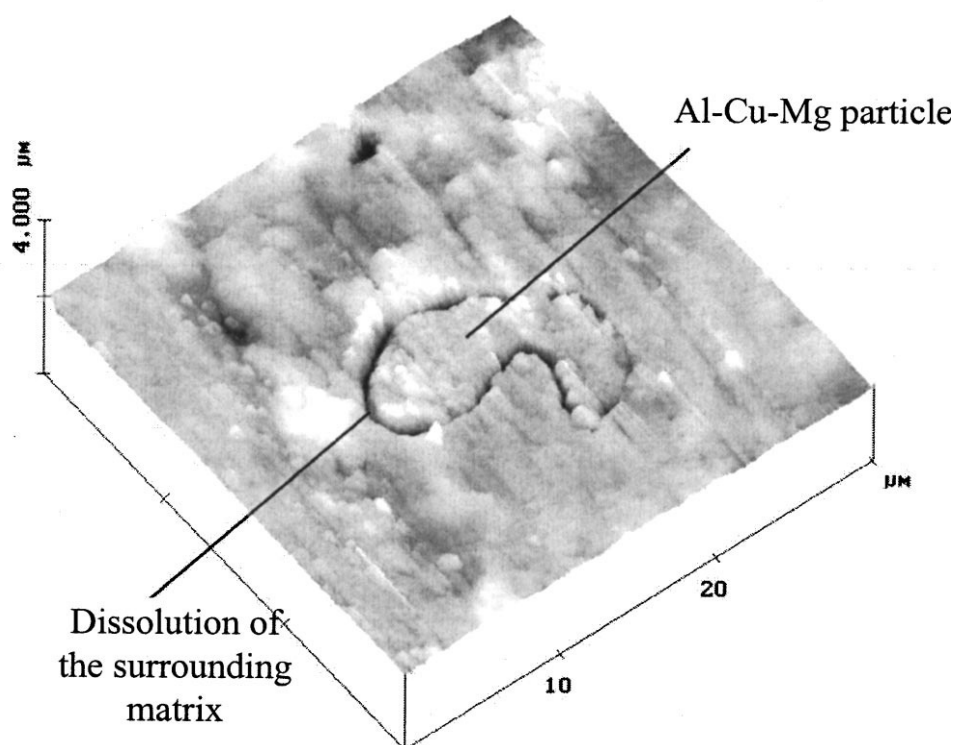


Figura 5: Imagem obtida por AFM de uma partícula de Al-Cu-Mg após ser polarizada do Ecorr (-500mV) até -1000 mV com velocidade de varredura de 150 mV/SCE em meio contendo $0.1 \text{ molL}^{-1} \text{ NaNO}_3$ e $10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$ [30].

Estudos sobre a distribuição das partículas por tipo químico na liga reportam que a distribuição da geometria das partículas em cada face da micrografia ótica mostrada na Figura 6 segue uma distribuição homogênea [24]. Já o estudo da distribuição das partículas por tipo químico (Tabela 3), por sua vez, mostra que o intermetálico Al_2CuMg (fase S) compreende a 61,5% da liga. [24]. Estudos eletroquímicos afirmam que este intermetálico é ativo em relação à fase matriz de alumínio atuando como um sítio catódico na superfície metálica e, portanto, favorecendo a corrosão galvânica. Além do mais, em suas proximidades, a película passiva sobre a matriz é mais frágil, e pode haver também a formação de zonas empobrecidas em Cu na matriz [29]. Tais fatores tornam esses sítios ideais para o início da corrosão por pite, sobretudo em meios contendo cloretos.

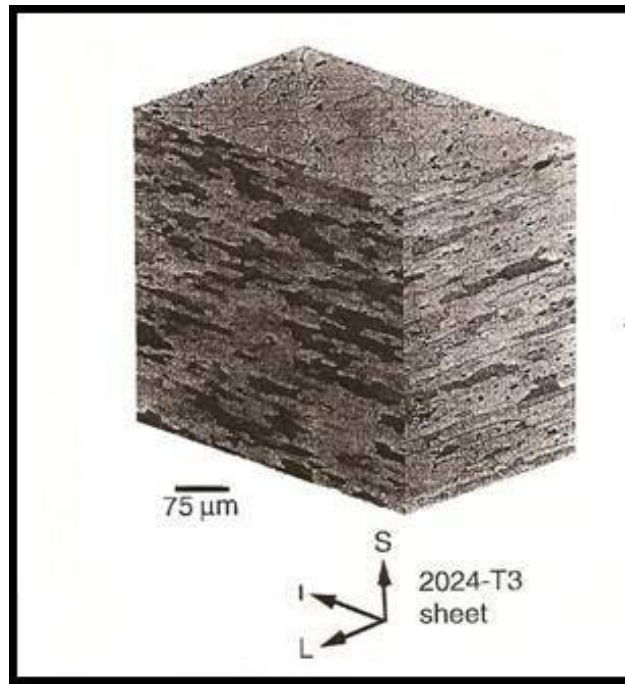


Figura 6:Micrografia ótica da liga AA2024 T-3 [24]

Tabela 3: Distribuição das partículas por tipo químico na liga AA2024 T-3 [24]

Tipo de Partícula	Numero percentual	Área Percentual
Al_2CuMg	61,3	2,69
$Al_6(Cu, Fe, Mg)$	12,3	0,85
Al_7Cu_2Fe	5,2	0,17
$(Al, Cu)_6Mn$	4,3	0,11
Indeterminados	16,9	0,37

A intensidade do ataque localizado e sua gravidade dependem da forma como os IMCs estão distribuídos na matriz, ocorrendo a formação de pites rasos, quando os mesmos se encontram isolados (“individual particles”), ou então de pites profundos, quando ocorre agrupamento de partículas (“particle clusters”) [30]. Os dois tipos de distribuição são encontrados na liga de Al 2024 [25, 31]. As Figuras 7 e 8 ilustram tal afirmação.

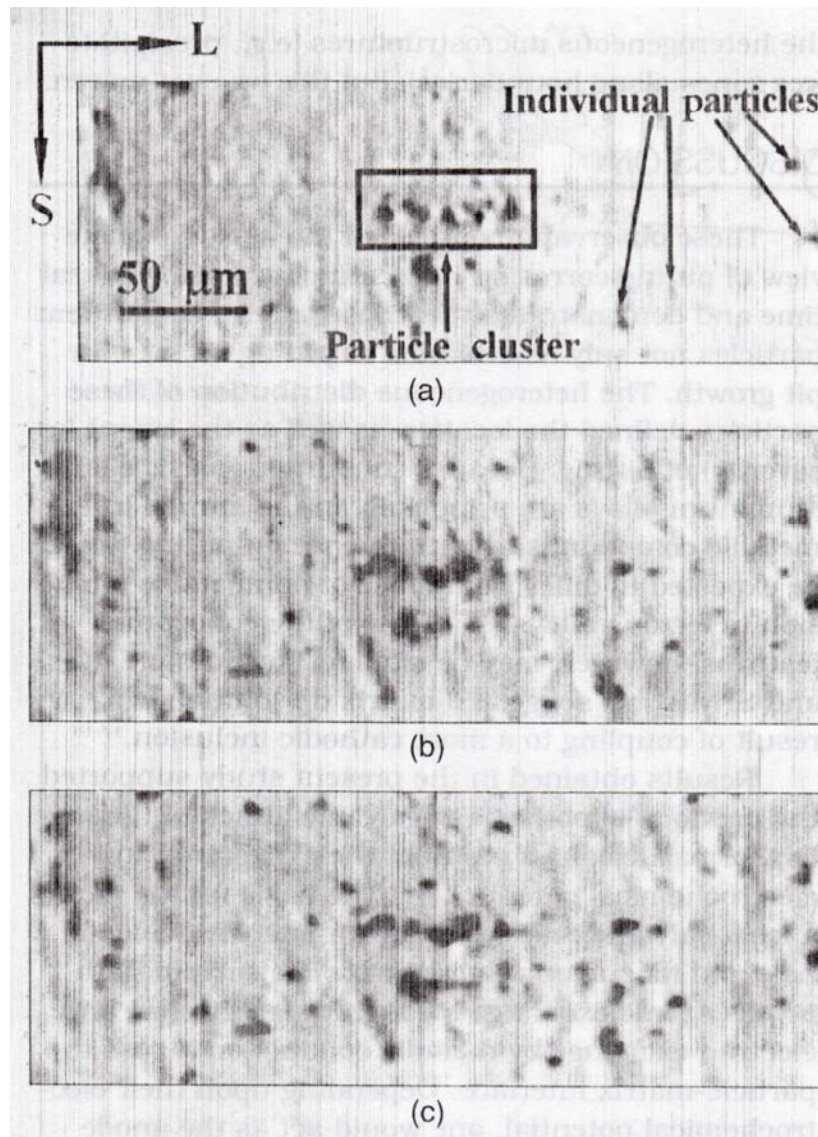


Figura 7: Pites em áreas selecionadas por gravação de vídeo “in-situ” na superfície da liga de alumínio 2024-T3 (a) antes da imersão, (b) após 10, e (c) após 20 minutos de imersão em solução de $\text{NaCl } 0,5\text{molL}^{-1}$ [25].

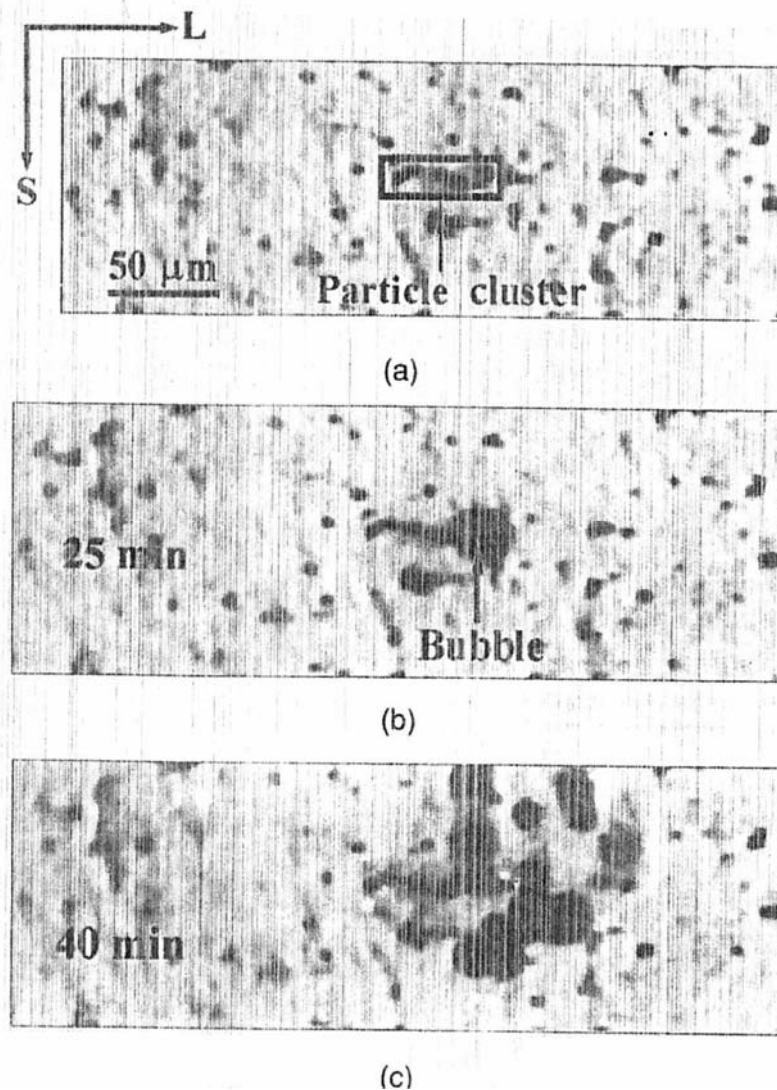


Figura 8: Pites severos em áreas selecionadas por gravação de vídeo “in-situ” sobre a superfície da liga de alumínio 2024-T3 após: (a) 24, (b) 25, e (c) 40 minutos de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$ [25].

Muller e Galvele [32, 33] ao estudarem o efeito de solutos sobre o potencial de pite das ligas de alumínio-cobre em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$, concluíram que o potencial de pite aumenta cerca de 200mV pela adição de cobre ao alumínio ($E_{\text{pite Al}} = -0.760\text{V}$, $E_{\text{pite Al-Cu}} = -0.520\text{V}$), enquanto a adição de Magnésio não afeta o potencial de pite quando o mesmo encontra-se bem polido.

Suter e Alkire [23] estudaram a iniciação de pites nos intermetálicos presentes na liga de alumínio 2024-T3 com o auxílio de uma microcélula de 20 μm de capilaridade. As curvas de polarização realizadas indicam que a iniciação dos pites ocorre cerca de 350mV mais cedo sobre a região contendo o intermetálico AlCuMg. A

cada cinco experimentos realizados, o E_{pite} do intermetálico AlCuMg variou de -700 a -150 mV (ECS), à medida que o E_{pite} do intermetálico AlCuMgFeMn variou de -200 a +950mV (ECS). Contudo, a curva de polarização para uma área sem essas inclusões mostrou E_{pite} a cerca de +600mV. Na Figura 9, temos a área superficial da liga contendo as duas inclusões de AlCuMg (região A) e AlCuFeMn (região B), e na Figura 10 a respectiva curva de polarização, o que confirma nesse sentido o papel fundamental dos intermetálicos no processo de iniciação e propagação de pites na superfície da liga.

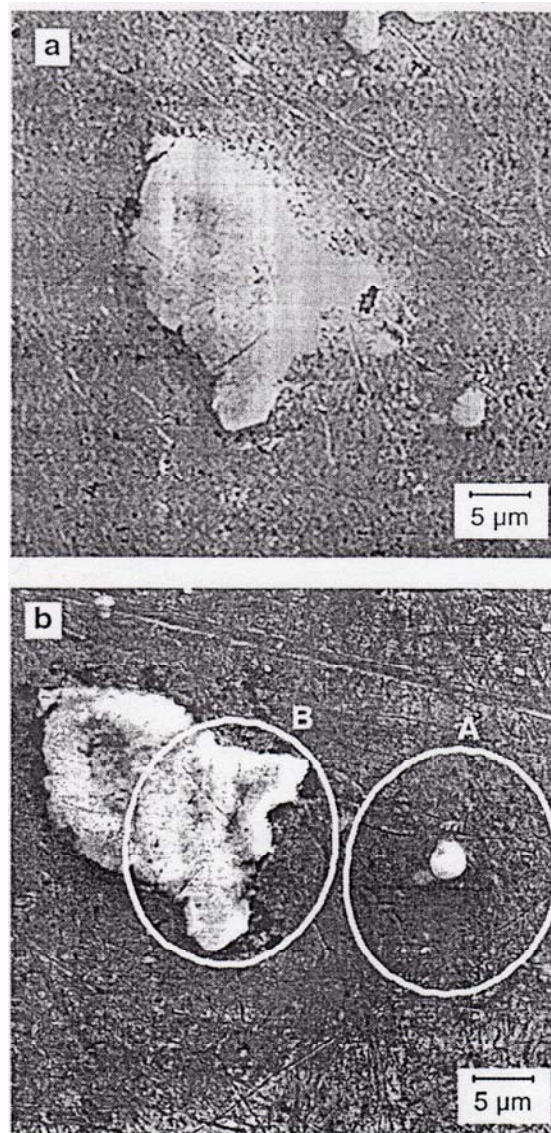


Figura 9: MEV da área superficial da liga de alumínio 2024 T-3 com AlCuMg (região A) e AlCuFeMn (região B) : (a) antes e (b) após a medida microeletroquímica de polarização anódica [23].

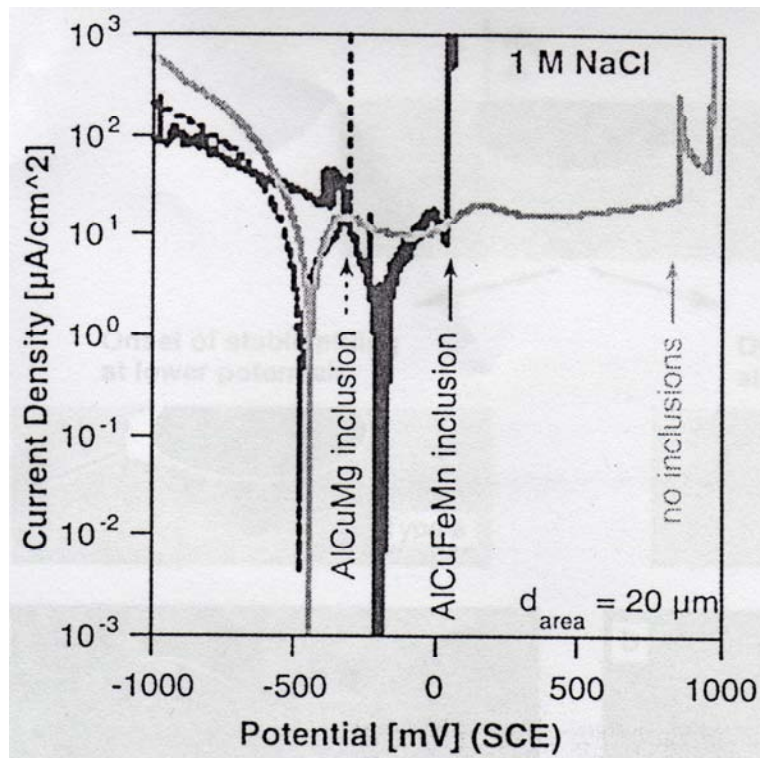
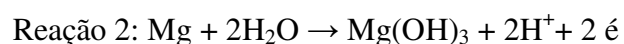
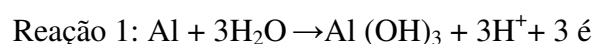


Figura 10: Curva de polarização da área contendo o intermetálico AlCuMg (curva pontilhada – *AlCuMg inclusion*), AlCuFeMn (curva cheia- *AlCuFeMn inclusion*) e de uma área sem nenhum intermetálico na superfície da liga de Alumínio 2024 T-3 (curva clara – *no inclusions*) em $0,1\text{molL}^{-1}\text{NaCl}$; diâmetro de área exposta de $20\mu\text{m}$ [23].

O processo de corrosão galvânica exibe severo processo de dissolução e pode ser explicado através do esquema de redistribuição de cobre por dissolução dos intermetálicos Al_2CuMg e Al_2Cu , conforme mostrado na Figura 11 [34]. De acordo com esse mecanismo elaborado por Buchheit e col.[34], a presença de clusters metálicos de cobre (Cu^0 e Cu^{+2}) encontrados no produto de corrosão pode ser resultado de uma polarização anódica ocasionada pelo intermetálico Al_2CuMg nas redondezas da fase matriz de alumínio. Essa polarização anódica resulta nas reações de oxidação de alumínio e magnésio do intermetálico, conforme mostrado abaixo:



Em razão de ter sua energia superficial cada vez mais reduzida, tal estrutura promove o descolamento de alguns “clusters” ricos em cobre, os quais podem se movimentar através do produto de corrosão hidratado de duas formas:

- Sendo “capturado” no gel do produto de corrosão hidratado e transportando-se devido ao processo mecânico de crescimento do filme;
- Devido à ação mecânica através do movimento da solução.

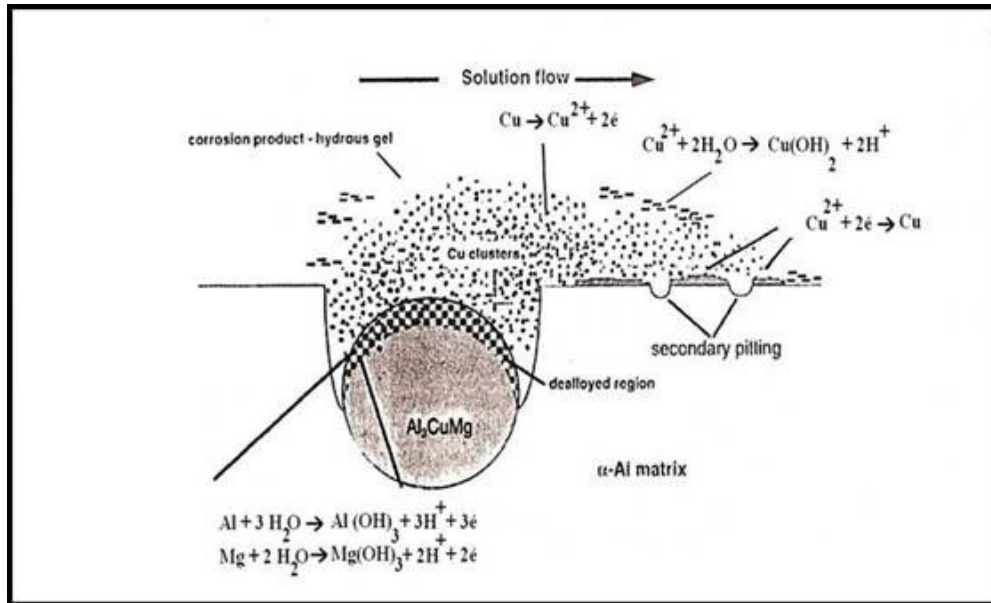
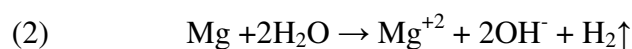
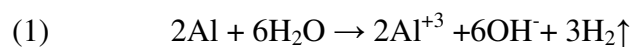
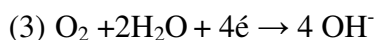


Figura 11: Esquema do mecanismo de redistribuição de cobre por dissolução dos intermetálicos Al_2CuMg e Al_2Cu nas ligas de alumínio 2024 T-3 [34].

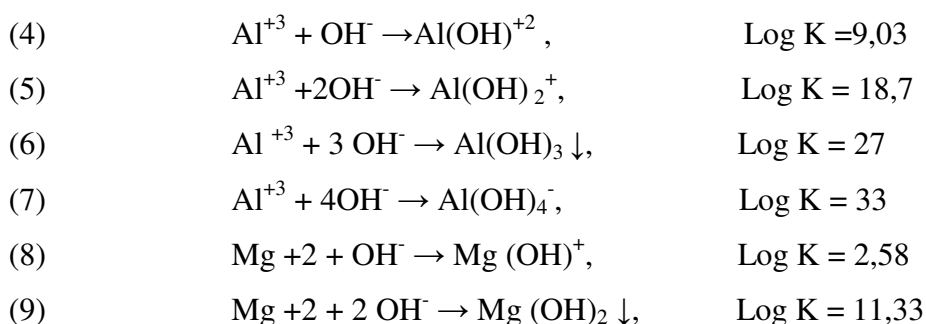
Yasakau e col. [18] realizaram um estudo mais detalhado acerca dos processos corrosivos que ocorrem na liga em solução aquosa contendo íons cloreto. Os autores do referido trabalho comprovaram a importância da fase S no processo da corrosão localizada na liga, mostrando que a mesma não atua somente como cátodo ou como ânodo, mas através de um comportamento complexo que une atividade anódica e catódica dentro da mesma partícula intermetálica. O esquema abaixo (Figura 12) mostra uma ilustração das etapas do processo de corrosão que iniciam de (a) para (b) uma dissolução seletiva na fase S do alumínio e do cobre de acordo com as reações (1) e (2) abaixo:



De acordo com o esquema b, formam bolhas de hidrogênio na superfície dos intermetálicos (fase S). No esquema (c), temos sobre a região do intermetálico uma superfície mais porosa e enriquecida pelo cobre remanescente, na qual se dá a reação catódica, mostrada abaixo como reação (3):

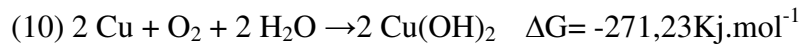


O pH é maior sobre o cobre remanescente nos intermetálicos catódicos onde são gerados OH⁻ da reação catódica (reação 3). Tal fato leva a formação de um gradiente de concentração de íons OH⁻ máximo sobre os sítios catódicos e que vai diminuindo até o seio da solução. Dessa forma, o alumínio e o magnésio reagem com os grupamentos hidroxilas, formando sedimentos de hidróxidos insolúveis ou complexos de hidróxidos solúveis, conforme reações mostradas abaixo (reações 4 a 9):



Assim sobre, os intermetálicos catódicos, onde o pH é maior, formam-se as espécies Al(OH)₄⁻, as quais difundem para o seio da solução e, ao chegarem a zonas onde o pH é menor (pH=8) esses ânions complexos são transformados em hidróxido insolúvel Al(OH)₃ ↓. Logo, o hidróxido insolúvel de alumínio deposita-se ao redor dos intermetálicos catódicos. Os cátions magnésio podem também formar hidróxidos sedimentados, entretanto a maior parte do magnésio está na solução devido à alta solubilidade desse hidróxido em meios aquosos.

O esquema como mostrado em (e) apresenta a estrutura porosa rica em cobre remanescente do intermetálico. Quando partículas de cobre são desconectadas da estrutura porosa devido à quebra da estrutura, a partícula perde o contato elétrico com a liga e sofre oxidação química pelo oxigênio dissolvido em solução. Ver reação (10) mostrada abaixo:



Os íons complexos $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ também se formam dependendo da concentração de íons OH^- , todavia o contato desses complexos sobre a liga com a matriz de alumínio faz com que o cobre seja reduzido conforme mostra a ilustração na Figura 5 (e). Sendo assim o processo corrosivo torna-se autocatalítico.

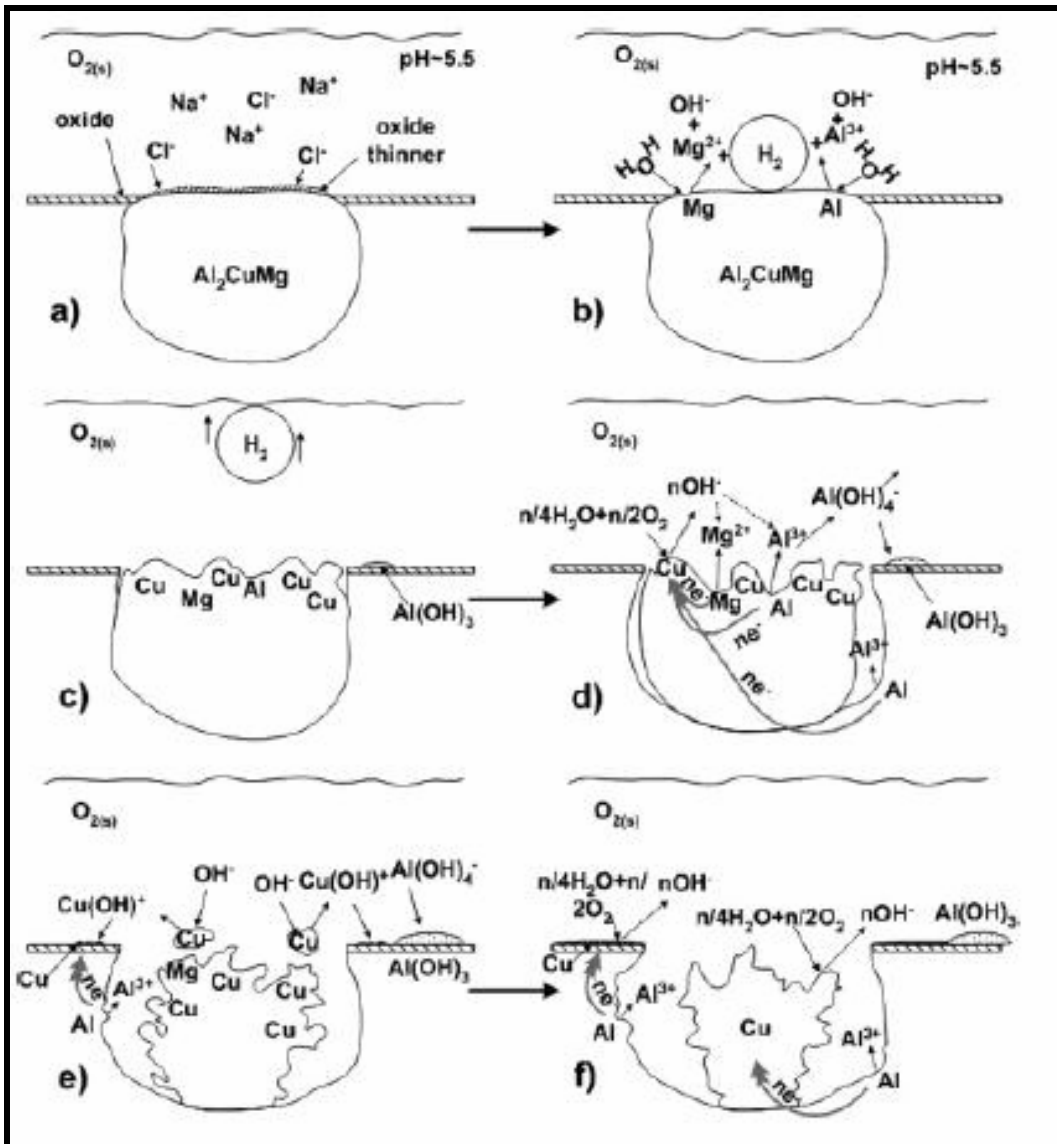


Figura 12: Representação esquemática do mecanismo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3 em meio contendo íons cloretos [18].

I.1.2 Revestimentos Protetores à base de Silanos comerciais

Os silanos organofuncionais são compostos híbridos que podem ser usados como agentes de acoplamento numa interface organo-inorgânica [4]. Dois grupos de organosilanos podem ser diferenciados: os mono-trialcoxisilanos e os bis-trialcoxisilanos. Os mono-silanos contêm somente um átomo de Si por molécula, ligado a 3 grupos OR, ao passo que os bis-silanos têm dois átomos de Si por molécula e 6 grupos OR no total. O grupo OR é hidrolisável; em virtude de que os mono-silanos possuem no máximo 3 ligações SiOH (Figura 13 - a), enquanto os bis-silanos podem possuir até 6 ligações SiOH por molécula (Figura 13 - b) após a hidrólise [4]. Os silanos podem também ser classificados com base nos seus grupos funcionais: amino, vinil, metóxi, entre outros. Tais grupos encontram-se inseridos na cadeia orgânica e permitem classificar os silanos como não funcionais e funcionais [3].

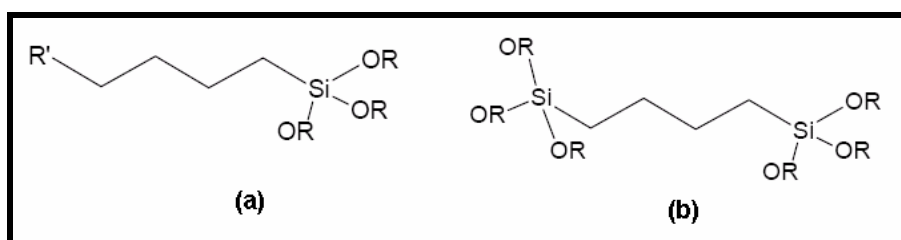


Figura 13: Estrutura de um (a) mono-silano e um (b) bis-silano [4].

Em termos de proteção contra corrosão de metais, tem sido testada uma grande variedade de silanos, sobre diferentes metais, como pré-tratamentos, com e sem um revestimento protetor posterior (pintura). Num substrato de alumínio tratado com as soluções hidrolisadas de silano, são formadas ligações covalentes de Al-O-Si na interface, o que confere boa aderência ao substrato, e ligações de Si-O-Si no filme, que se reticula. Já que o número de grupos SiOH das moléculas de bis-silanos é o dobro daquele que existe nas moléculas de mono-silanos, os bis-silanos são capazes de reagir com o Al do substrato formando uma interface de alta densidade de ligações Al-O-Si e simultaneamente construir um filme de polissilano com ligações cruzadas (uma rede de Si-O-Si), na superfície do metal, de uma espessura apreciável. Utilizando mono-silanos,

é mais difícil obter esse tipo de filme. Uma comparação das possíveis regiões interfaciais formadas nesses sistemas é mostrada na Figura 13. Observa-se que a região interfacial filme bis-silano/Alumínio (Fig. 14 - A) apresenta uma maior densidade de ligações Si-O-Si e Al-O-Si quando comparada a região interfacial filme mono-silano/Alumínio (Fig. 14 -B). Uma vez que é consenso que ambas as ligações contribuem para uma maior adesão dos silanos ao metal, espera-se que os bis-silanos tenham uma aderência maior ao substrato de Al que os mono-silanos, formando filmes mais compactos e com menos defeitos.

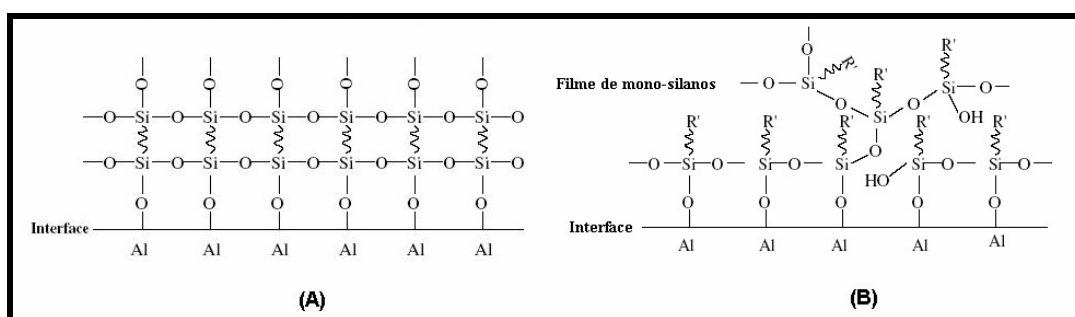


Figura 14: Mecanismo de ligação entre um silano e o substrato de Al entre (a) bis-silano e (b) mono-silano [4].

A aplicação de silanos na proteção contra corrosão do alumínio e suas ligas e do aço foi primeiramente estudada em detalhes pelo grupo de Van Ooij, na Universidade de Cincinnati, em Ohio (EUA), local em que muitos dos métodos de aplicação de silanos contra a corrosão estão protegidos por patentes [35–44]. Os trabalhos comprovam que silanos podem proteger metais, especialmente alumínio e aços de todas as formas de corrosão, tais como corrosão atmosférica, uniforme, galvânica, picadas, intersticial, etc. [35-44].

Subramanian e Van Ooij estudaram as propriedades relacionadas à proteção contra corrosão que os filmes de mono-silanos e bis-silanos proporcionam quando depositados sobre aço e alumínio. Os referidos estudos mostraram que os bis-silanos, tais como o bis[3-(trietoxisililpropil)etano e o bis-[3-(trietoxisililpropil)]tetrasulfeto, aumentam a resistência à corrosão quando comparados com mono-silanos [4, 45, 46].

Estudos recentes realizados a respeito de aços galvanizados com mono-silanos e bis-silanos mostraram que os bis-silanos também levam a uma considerável redução da velocidade de corrosão dos aços em meio de NaCl [4, 13, 15, 47].

Van Ooij e col [48] reportaram a utilização de misturas de bis-trietoxisililpropil tetrasulfeto (BTESPT) com bis-aminopropil silano, a fim de obter maior proteção anticorrosiva. Foi reportado que a utilização da mistura de bis-amino silano e de BTESPT (3:1) apresenta um desempenho superior ao verificado quando utilizados isoladamente. Nessa perspectiva, os autores postulam a formulação de um sistema universal de mistura de silanos, visando um melhoramento da resistência à corrosão de vários metais.

I.1.3 Parâmetros importantes na deposição de silanos

Nos trabalhos desenvolvidos, a grande maioria dos banhos onde se dá a deposição de silano é formulada em frações volumétricas de álcool etílico ou metílico entre (90-93% v/v), água (5-6.6% v/v) e silano (4-6%) [1-15].

Os tempos de deposição observados variam de alguns segundos até 2 horas e, na grande maioria dos casos observados, tal deposição é realizada à temperatura ambiente.

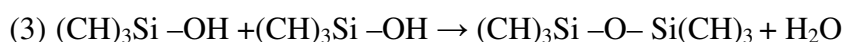
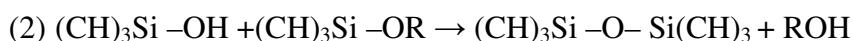
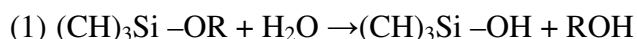
Dos artigos pesquisados, somente em um caso foi utilizada uma temperatura de 80° durante a deposição do silano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM) sobre um substrato de alumínio e com uma formulação do banho bastante diluída de 5 ml de TMSPM num volume de 1 litro de água [5].

Os pHs utilizados durante as deposições são 6,5 [9], ou, 4, 7 e 10 [12, 52]. De um modo geral, é utilizado o pH originado da mistura dos componentes do banho, o qual não é informado nos artigos. O processo de cura geralmente é realizado numa faixa entre 80 e 120°C, podendo variar de alguns segundos até 24 horas. Dentre os parâmetros citados, o estudo do pH tem merecido pouca atenção apesar de sua grande importância visto que é capaz de catalisar o processo de deposição (formação da ligação metaloxano) ou o processo de condensação (formação da ligação siloxano).

Os silanos do tipo Bis-silano mais utilizados atualmente são Bis-Trietoxisililpropil tetrasulfeto (BTESPT) [4, 7, 13, 14, 15, 48] e o Bis- 1,2-(trietoxisilil)etano silano (BTSE) [51, 52]. Os silanos do tipo mono-silano mais utilizados atualmente são: 3-Mercapto-propil-trimetoxi-silano (PropS-SH) [12, 51], n-Octedil-trimetoxi silano (OctadecS) [51, 53, 54], Feniltrimetoxi silano (PhS) [51], 3-trimetoxisilil propil metacrilato (MAOS) [5, 49, 57], Viniltrietoxisilano (VTES) [55, 56], Viniltrimetoxisilano (VTMS) [2, 55], 3- Glicidoxipropil – trimetoxisilano (GPMS) [2], Viniltriacetoxisilano (VTAS) [56], Gama –aminopropil silano (GAMA-APS) [30], Metiltrimetoxisilano (MTMOS) [57], Dimetoxietoxisilano (DMDEOS) [57], n-Propiltrimetoxisilano (PTMOS) [57], n-Butiltrimetoxisilano (MTMOS) [57], i-Butiltrimetoxisilano (IBTMOS) [57], n-Hexiltrimetoxisilano (HTMOS) [57].

Os parâmetros principais a se considerar podem ser subdivididos em:

I - Preparação do banho: Na preparação do banho, onde acontece o processo de “silanização” via processo sol-gel, a formação do sol se dá através de sucessivas etapas de hidrólise e condensação de uma solução contendo o alcóxissilano. As reações químicas durante o processo sol-gel podem ser formalmente descritas por três equações [58]:



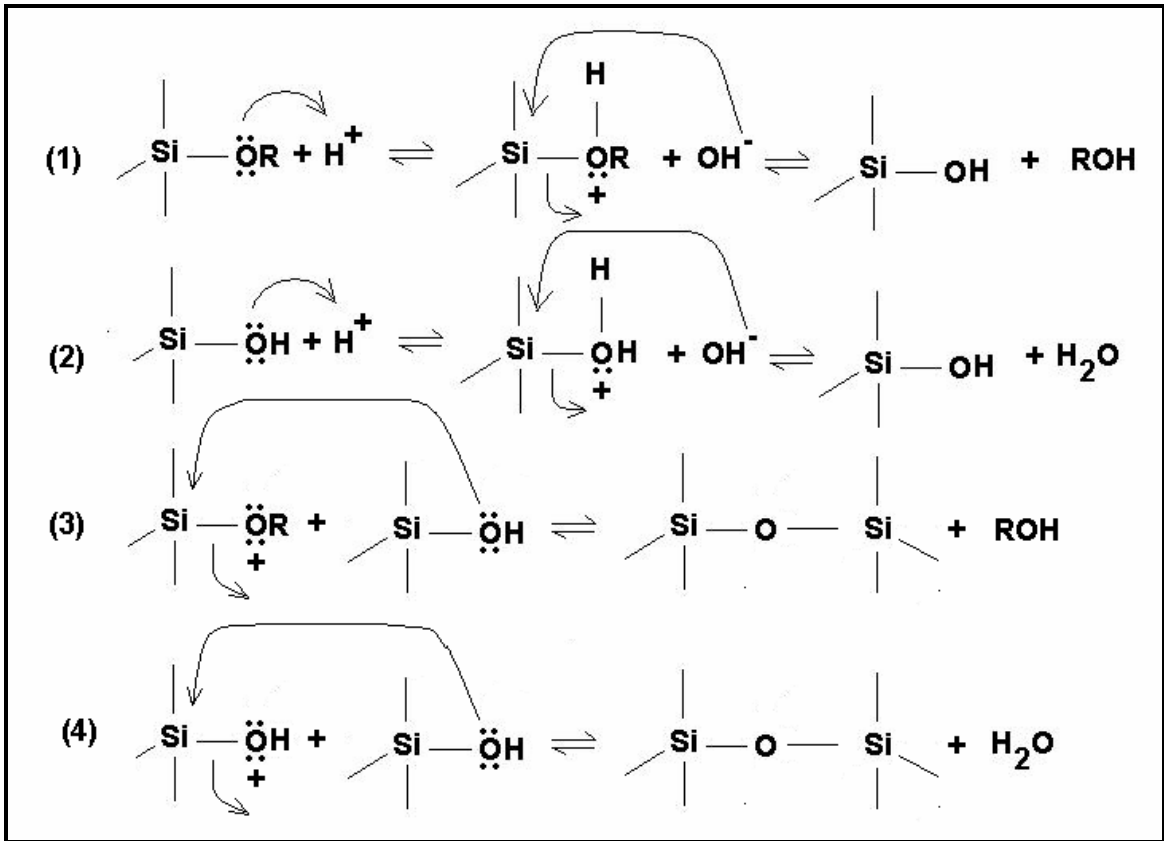
A reação (1) trata de uma reação de hidrólise que gera grupamentos silanol a partir de grupos alcóxidos; já as reações (2) e (3) consistem em reações de condensação via produção de álcool (2) ou água (3), respectivamente. Tais reações químicas ocorrem simultaneamente durante todo o processo de formação do sol, do gel e mesmo depois da formação do gel no envelhecimento da sílica. O processo de formação do sol encerra quando as partículas atingem um tamanho macroscópico.

As reações de hidrólise e condensação dos alcóxissilanos somente ocorrem na presença de um catalisador ácido ou básico, sendo que a escolha do catalisador é um dos principais fatores que influenciam primeiramente a estrutura do sol e por consequência, a estrutura do gel ou do precipitado formado.

Para a química da sílica, o termo ácido ou básico refere-se ao pH do ponto de carga zero (PZC) que é o pH onde todas as partículas de um óxido inorgânico são eletricamente neutras. O ponto de carga zero para uma solução contendo espécies Si-OH está entre 3 e 5.

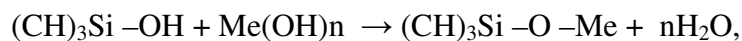
Abaixo desse valor de pH (ou seja em condições ácidas), as espécies de silício possuem carga positiva e acima deste valor (ou seja, em condições básicas) as espécies de silício possuem carga negativa [58].

Se a catálise for realizada em meio ácido, as reações de hidrólise (reações 1 e 2) são mais rápidas do que as reações de condensação (reações 3 e 4) e os mecanismos ocorrem de acordo com o *esquema 1* abaixo [58]:



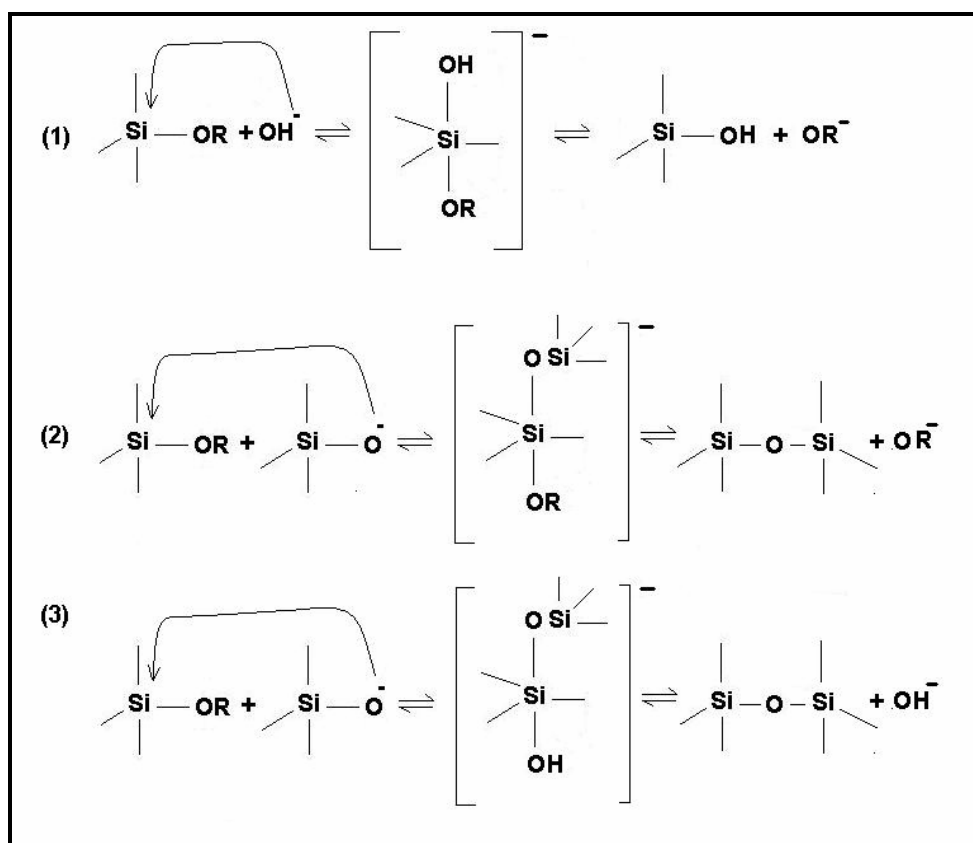
Esquema 1

Sob condições ácidas, o átomo de oxigênio de um grupo Si-OR ou Si-OH é protonado em uma etapa inicial rápida. Um bom grupo de saída é criado por protonação. Além disso, a densidade eletrônica no átomo de silício é reduzida, o que o torna mais suscetível ao ataque nucleofílico pela molécula de água nas reações de hidrólise ou pelo grupo silanol nas reações de condensação. Visto que no processo de deposição desses filmes espera-se que todo ou quase todo o silano esteja hidrolizado, formam-se ligações metaloxanos entre os grupamentos silanóis e a superfície de hidróxido do metal, segundo relação abaixo [58]:



onde Me refere-se aos metais presentes na liga.

Se a catálise for realizada em meio básico, as reações de condensação (reações 2 e 3) serão mais rápidas do que as reações de hidrólise (reação 1) e os mecanismos ocorrerão conforme esquema 2 abaixo:



Esquema 2

Em condições básicas, as reações de hidrólise e condensação ocorrem segundo um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$. Na hidrólise, o grupo OH^- substitui o grupamento OR^- e na condensação, o nucleófilo silanolato substitui o grupo OH^- ou o grupamento OR^- . Cabe salientar que todos os mecanismos são em princípio reversíveis: significa que as ligações Si-O-Si podem ser clivadas pelo OH^- , e os grupos silanols podem reagir com o álcool para formar grupos alcóxido (R-O-Si). Assim o grau dessas reações vai depender bastante das condições de reação [58].

1.1.4 Efeito inibidor do cério na corrosão da liga de alumínio 2024 T-3

Os primeiros trabalhos considerando camadas de conversão de cério sobre alumínio foram feitos em banhos contendo CeCl_3 na temperatura ambiente e por longos períodos de imersão (cerca de 1 a 3 dias) [59]. A seguir, como forma de diminuir o tempo de deposição, Mansfeld e Wang [60-61] propuseram fazer a deposição das camadas em banho no ponto de ebulição. No entanto, o simples método de adicionar H_2O_2 no banho contendo CeCl_3 à temperatura ambiente desenvolvido e patenteado por Hinton e Wilson [62] forma óxido e hidróxido de cério sobre os intermetálicos ricos em cobre na superfície da liga em períodos bastante curtos (aproximadamente 10 minutos).

De acordo com Dabalá e col. [63], camadas de conversão à base de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ depositadas no ponto de ebulição da água, apesar de terem um maior tempo de deposição, produzem camadas tão eficientes na resistência à corrosão da liga AA 2024-T3 quanto às camadas de cromatização. Já as camadas à base de CeCl_3 e com a adição de H_2O_2 , ainda que apresentem um menor tempo de deposição, o que industrialmente é mais favorável, produzem camadas com resistência inferior às mencionadas anteriormente devido a sua morfologia craqueada resultante do processo de cura e/ou secagem. Nesse sentido, cabe salientar a investigação de tais camadas com baixo impacto ambiental, utilizando metodologias mais apropriadas para os processos do setor industrial.

É consenso na literatura que o processo de nucleação da camada de conversão de cério está intimamente ligado à quantidade e distribuição dos intermetálicos ricos em cobre presentes na superfície da liga. Tal explicação é baseada no fato de que a força motriz para a ocorrência das reações de deposição de cério consiste na diferença de potencial existente entre as partículas ricas em cobre e a fase matriz de alumínio, com esta última atuando como sítio anódico. O aumento do pH local nos sítios catódicos auxilia no processo, em geral, pela dissolução do óxido de alumínio ao redor dos sítios catódicos expondo a fase matriz de alumínio à solução eletrolítica, formando células eletroquímicas de maior diferença de potencial, o que acelera as reações de deposição de cério. Outra possibilidade reside no fato das partículas de cobre favorecerem a

deposição do filme de cério diminuindo a barreira de energia de ativação para a precipitação do óxido de cério, por atuarem como sítios de nucleação. O modelo proposto por Campestrini e col.[64] para a formação da camada de conversão baseada em cério sobre a liga de alumínio ilustra na Figura 15 três diferentes situações que podem ocorrer. Nesse modelo em (1) temos um exemplo do crescimento da camada de cério sobre uma superfície onde o pré-tratamento não gera um afinamento do óxido de alumínio e não propicia um processo de redistribuição de cobre. Nessa situação nos primeiros segundos da imersão, não ocorre precipitação da camada de cério, mas a dissolução e redeposição de cobre devido ao efeito do ânion cloreto presente no banho de conversão. Em tal etapa, as partículas de cobre são formadas preferencialmente sobre os IMCs (1- b), nos quais então posteriormente ocorre a deposição do filme de óxido de cério. (1 – c).

Esse processo leva também à dissolução local da fase matrix de alumínio nas periferias dos IMCs, e a deposição do filme de cério resulta na formação de pites (1- b e 1 – c). Assim, a natureza catódica dos IMCs têm um importante papel durante os estágios recentes da deposição da camada de conversão, aumentando ainda mais a precipitação de óxido de cério sobre si e também sobre a fase matrix de alumínio. Isso porque algumas partículas de cobre redistribuem-se sobre a fase matrix (1 – c) o que torna o revestimento melhor distribuído sobre toda a superfície (1- d).

O modelo proposto em (2) exemplifica um tratamento prévio que possibilita um afinamento da camada de óxido junto com a dissolução seletiva dos IMCs e subsequente deposição das partículas de cobre sobre a superfície do alumínio e preferencialmente sobre os IMCs já nos primeiros segundos de imersão da liga no banho de cério (2- a).

O crescimento do filme continua via coalescência das partículas (2 – b e 2 – c) ocorrendo a formação de uma estrutura craqueada (2- d).

Já o modelo proposto em (3) exemplifica um processo de deposição sobre a liga pré-tratada com um procedimento que permite, além do afinamento da camada de óxido de alumínio, a formação de uma maior quantidade de cobre depositado homogeneamente por toda a superfície e não somente sobre os IMCs (3 – a). Portanto, nos primeiros 5 segundos do processo de deposição de cério, um fino e compacto filme recobre a maior parte da superfície (3 – b). Após o crescimento da fina camada de cério, que contém numerosas regiões craqueadas (3 – c), acontece o descolamento da camada

em algumas áreas (3 – d) resultante da pobre adesão da camada devido à presença das partículas de cobre na interface com o substrato metálico.

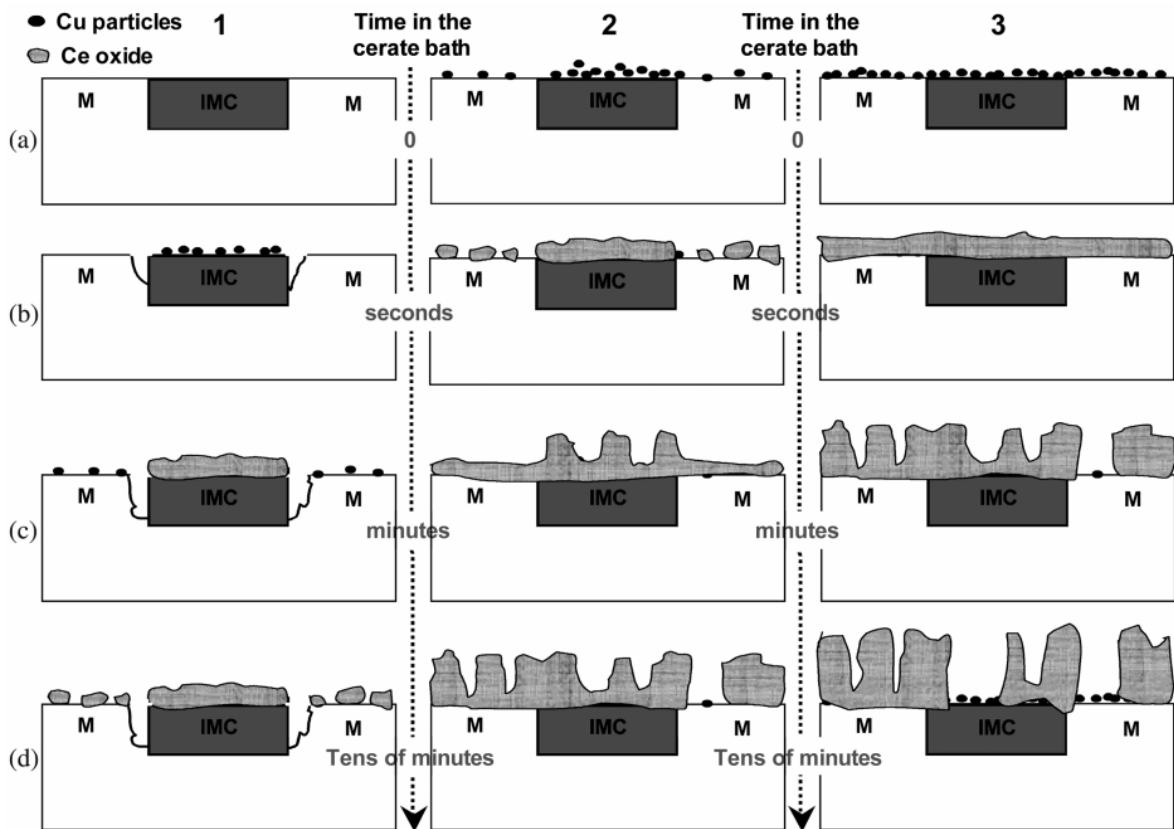


Figura 15: Modelo para a formação da camada de conversão baseada em cério sobre ligas de alumínio dependendo do efeito do processo de preparação prévia da superfície: (1) sem a redeposição de cobre, (2) com a redeposição de cobre especialmente sobre os IMCs, e (3) com a redeposição de cobre homogeneamente distribuída por toda a superfície [64].

Melo e col. [65] confirmaram que o cobre da superfície da liga é altamente suscetível ao pré-tratamento com ácido acético, sendo preferencialmente dissolvido da superfície da liga durante sua imersão em soluções contendo ácido acético. O aumento do tempo de imersão em ácido acético mostrou um aumento da dissolução seletiva de cobre da superfície da liga, a qual submetida ao pré-tratamento em ácido acético, apresentou a maior concentração de cério depositado na superfície. Tal comportamento é previsível, uma vez que a área superficial do cátodo (intermetálicos ricos em cobre) é muito menor que do que a área superficial do anodo (fase matriz de alumínio), o que gera uma maior diferença de potencial entre as fases. Dessa forma há uma maior força

propulsora para o processo de nucleação. O processo de nucleação ocorre através de um mecanismo denominado “crescimento de ilhas” onde, a partir dos intermetálicos ricos em cobre, temos a propagação do crescimento da camada em direção à fase matriz de alumínio.

A formação de óxido e/ou hidróxido de cério sobre a superfície da liga ocasiona um aumento da resistência à corrosão, visto que são bastante insolúveis em meio aquoso e permanecem aderidos na superfície da liga selando possíveis pontos de corrosão localizada [63-65].

Compondo os atualmente denominados “revestimentos inibidores de corrosão inteligentes” (“*Smart Corrosion Inhibiting Coatings*”), encontram-se os que contêm determinada quantidade de inibidor de corrosão nano ou micro estruturados (por exemplo, sais de Ce^{+3}) adicionados ao revestimento. A denominação “*Smart*”, ou seja, inteligente deve-se ao fato de que a força motriz para a atuação do inibidor deve-se a um sinal controlado mecânica ou eletricamente oriundo do processo de corrosão. Um revestimento inibidor de corrosão ideal é aquele que gera ou libera determinada quantidade do inibidor de corrosão contido no filme de revestimento somente quando se inicia o processo de corrosão.

Kending e col. [66] estudaram a adição de Ce^{+3} a filmes de polianilina (PANI) sobre a liga de AA2024-T3. Os autores relacionaram o efeito inibidor do cério ao início do processo de corrosão da liga, confirmando seu funcionamento como um inibidor de corrosão “inteligente”.

I.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

I.2.1 Materiais

Para a execução desta tese foram utilizados os seguintes reagentes listados na Tabela 4:

Tabela 4: Tabela de reagentes utilizados

Reagente	Fórmula	Massa Molar g.mol ⁻¹	Teor (%)	Procedência
Ácido Clorídrico	HCl	36,46	36,5 - 38	Synth
Ácido acético	CH ₃ COOH	60,05	99,7	Reagen
Cloreto de Sódio	NaCl	58,44	99,0	Vetec
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	97,0	Nuclear
Metanol	CH ₄ OH	32,04		Across Organics
Nitrato de cério hexahidratado	Ce(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	434.22	99,5	Acros Organics
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	142.04	99,0	Vetec
3-Trimetoxisililpropil metacrilato	H ₂ C=C(CH ₃)CO ₂ (CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	248.35	98,0	Aldrich

I.2.2 Métodos de Pré-tratamento das ligas de alumínio 2024 T-3

Chapas de AA2024-T3 (1cm^2 de área exposta) foram desengraxadas com álcool etílico P.A. e lavadas várias vezes com água destilada, a superfície foi polida com lixas de granulometria de 280 a 2000, seguido pelo processo de desengraxe com álcool etílico e lavagem com água destilada utilizando um banho de ultrassom.

Após as amostras foram submetidas a quatro tipos diferentes de pré-tratamentos:

- I) Pré-tratamento Ácido: imersão por 3 minutos em $\text{HCl } 0,01 \text{ molL}^{-1}$, seguido de lavagem em água destilada e secagem sob ar quente.
- II) Pré-tratamento Alcalino: imersão por 3 minutos em $\text{NaOH } 0,01\text{molL}^{-1}$, seguido de lavagem em água destilada e secagem sob ar quente.
- III) Pré-tratamento Alcalino-Ácido: imersão por 3 minutos em $\text{NaOH } 0,01\text{molL}^{-1}$, seguido de lavagem em água destilada e imersão por 3 minutos em $\text{HCl } 0,01\text{molL}^{-1}$. Após as amostras foram lavadas com água destilada e secas sob ar quente.
- IV) Pré-tratamento à base de água e álcool: imersão em álcool etílico P.A. por 3 minutos, seguido de lavagem em água destilada e secagem sob ar quente.

I.2.3 Métodos de Tratamento das ligas de alumínio 2024 T-3

As amostras após o pré-tratamento foram imersas em solução diluída de TMSPM contendo o silano 3- Trimetoxisilil propil metacrilato 4% (v/v), metanol 90% (v/v) e água destilada 6% (v/v) ou em solução de nitrato de cério 0.01 molL^{-1} de acordo com os seguintes tratamentos:

- A- Revestimento de Silano: obtido por imersão na solução diluída de TMSPM durante 15 minutos e cura a 85°C por 1 hora.
- B- Camada de conversão de nitrato de cério (consiste em duas etapas): imersão em $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.01 molL^{-1} durante 15 minutos e cura a 85°C por 1 hora. Após esse tratamento, as amostras foram re-imersas na solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0.01 molL^{-1} durante 15 minutos e curadas a 85°C por 1 hora.
- C- Camada depositada tipo Sandwich (Realizada em 4 etapas): procedimento conforme descrito em A, seguido pelo procedimento descrito em B e após novamente o procedimento descrito em A.
- D- Camada de Silano dopada com cério (consiste de uma etapa): imersão em solução diluída de TMSPM contendo $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 mol L^{-1} durante 15 minutos e após cura a 85°C durante 1 hora.
- E- Camada de silano/cério: consiste no processo A seguido de B.
- F- Camada de Cério/Silano: consiste do processo B seguido de A.

I.2.4 Testes Eletroquímicos

Todos os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, servindo de referência o eletrodo de calomelano saturado, o eletrodo de trabalho chapas da liga de alumínio 2024 T-3 com 1 cm² de área exposta e o eletrodo auxiliar uma fita de platina. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um equipamento AUTOLAB PGSTAT 30. As medidas de EIE foram feitas sob controle potencioestático em uma faixa de frequência de 100KHz até 10 mHz e com uma amplitude de voltagem senoidal de 10mV. Todas as medidas de EIE foram feitas no potencial de circuito aberto do sistema. Curvas de polarização anódica foram realizadas com velocidade de varredura de 2 mV/s em diferentes intervalos de potencial, descritos no texto. Ciclos voltamétricos (CV) foram realizados desde -1V até 1,2V a 20 mV/s.

I.2.5 Análise de absorção atômica

As análises de absorção atômica para detectar a quantidade de cobre e alumínio foram feitas em um aparelho espectrômetro de absorção atômica (AAS) – Varian – modelo 550 usando uma chama de ar/acetileno como fonte de energia e lâmpada de cátodo oco. O preparo das amostras consistiram em 25ml de amostra diluídos com 25 ml de água bidestilada e 3 ml de HNO₃ concentrado. Após foi digerido até um volume menor que 25 ml e aferido em balão de 25 ml com água bidestilada.

I.2.6 Análises de MEV e EDS

As análises de MEV e EDS foram realizadas em equipamento Jeol modelo JSM 5800 a 20kV.

I.2.7 Análises de AFM

As análises de microscopia de força atômica foram feitas em um equipamento SHIMADZU, modelo SPM9500 em modo contato.

I.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

I.3.1 Estudo do efeito do Pré-tratamento da liga AA2024 T-3 para a deposição do silano TMSPM

A avaliação dos diferentes pré-tratamentos foi feita através de CV, EIE, MEV, EDS e complementada por análise de absorção atômica. A Figura 16 mostra os ciclos voltamétricos realizados de - 1,0 até 1,2 V com uma velocidade de varredura de 20mV/s em solução de Na_2SO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$ da liga AA2024T-3 submetida aos diferentes pré-tratamentos superficiais. Observa-se que as curvas possuem diferentes perfis voltamétricos, e que o tratamento a base de água-álcool mostrou menor taxa de dissolução indicando que a superfície do eletrodo está recoberta por um filme de óxido, conforme mostra a Fig 20.

Nessa ordem trabalhos anteriores [5, 7] relatam que uma superfície melhor recoberta por uma camada de óxido e/ou hidróxido de alumínio é mais eficiente para a deposição posterior de silano, ao passo que os demais pré-tratamentos mostram a presença de picos de dissolução ativa na superfície do eletrodo e com maiores densidades de corrente.

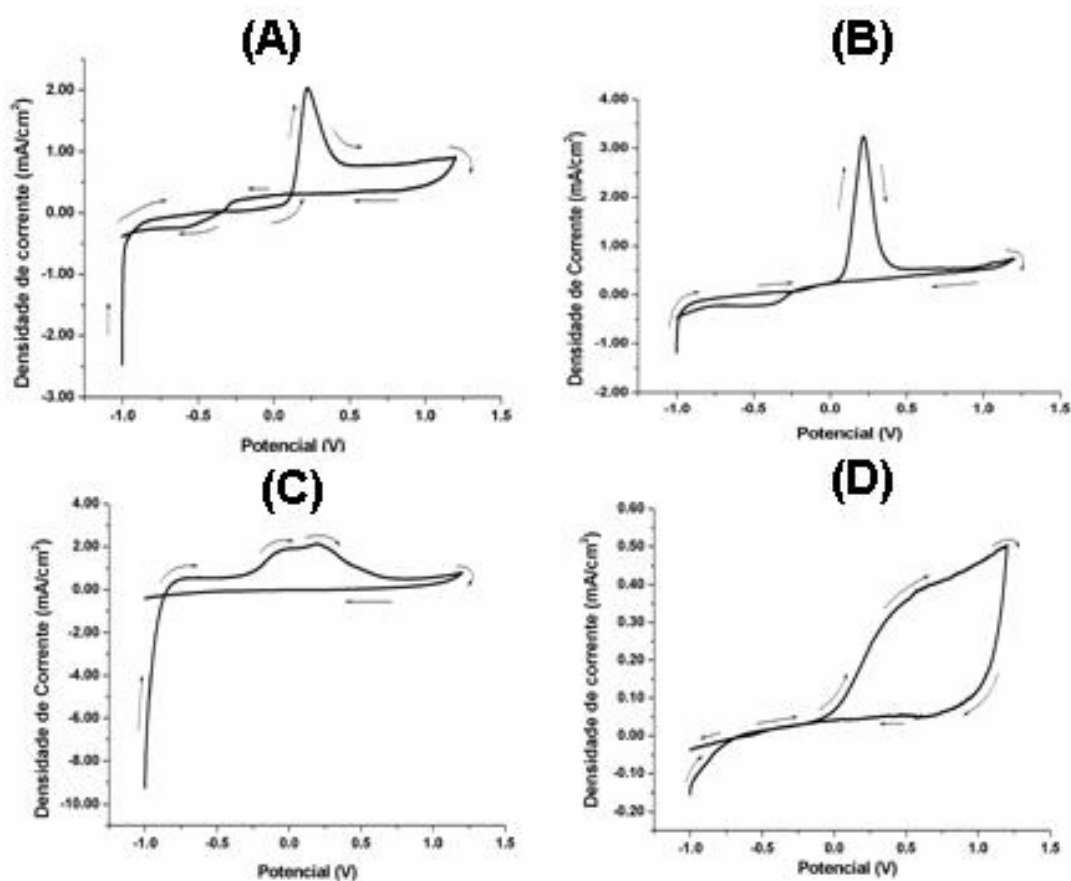


Figura 16: Ciclos Voltamétricos da liga AA2024 T-3 no momento da imersão em solução contendo Na_2SO_4 0,1M após ter recebido diferentes pré-tratamentos superficiais: (a) Tratamento ácido, (b) Tratamento Alcalino-ácido, (c) Tratamento alcalino e (d) Tratamento à base de água e álcool.

As análises de MEV e EDS mostram que os pré-tratamentos alcalino (Fig.17), ácido (Fig. 18), e alcalino-ácido (Fig.19) apresentam picos intensos relativos aos componentes da liga e ranhuras do processo de polimento assim como o pré-tratamento à base de água e álcool (Fig.20). Entretanto, a liga com pré-tratamento à base de água e álcool (Fig. 20) parece apresentar ranhuras menos pronunciadas. Outra observação que, cabe salientar é que independente do pré-tratamento, todos os pontos esbranquiçados dos MEVs mostraram pela análise de EDS maior porcentagem atômica de cobre, e o tratamento ácido foi o que apresentou menor quantidade desses pontos brancos com altos índices de cobre.

Tal evidência concorda com trabalhos anteriores, os quais salientam que os tratamentos ácidos promovem uma dissolução seletiva de cobre e conseqüentemente

uma diminuição da fase S (Al_2CuMg) e enriquecimento de alumínio na superfície [10, 65].

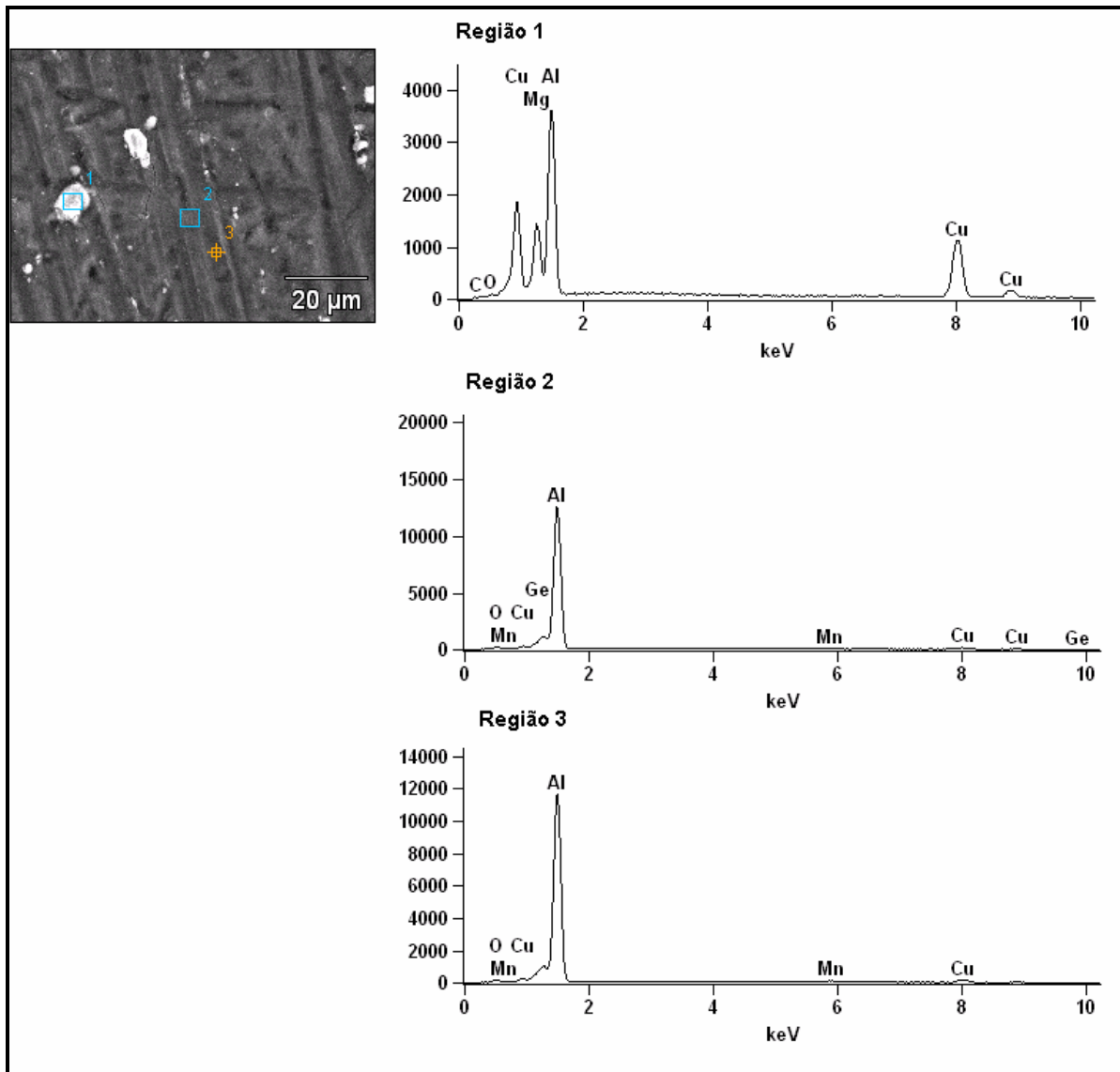


Figura 17: MEV (1500X aumento) e EDS da liga AA2024T-3 após pré-tratamento alcalino.

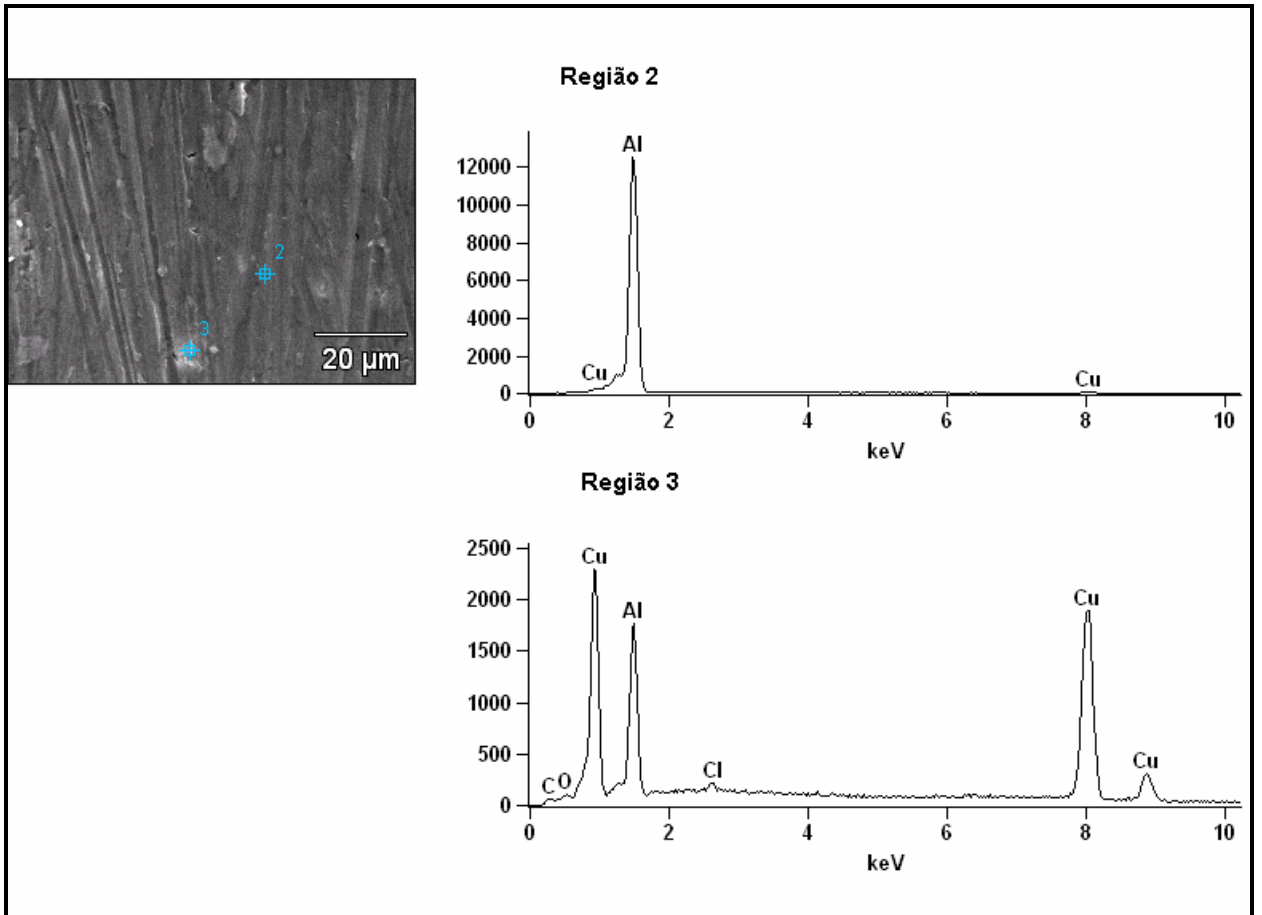


Figura 18: MEV (1500X aumento) e EDS da liga AA2024T-3 após pré-tratamento ácido

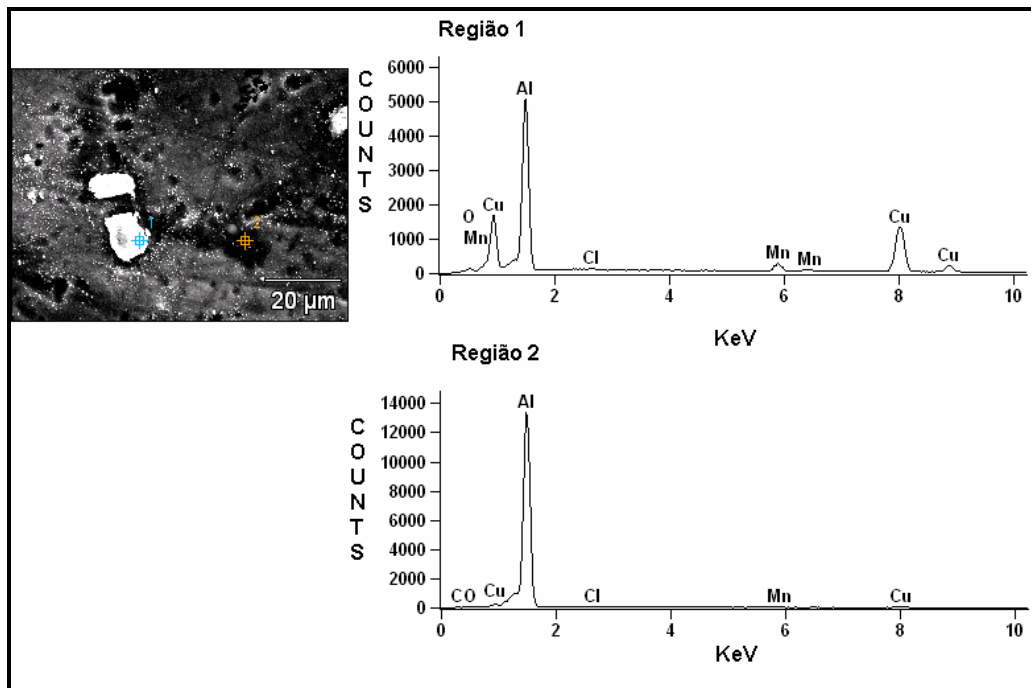


Figura 19: MEV (1500X aumento) e EDS da liga AA2024T-3 após pré-tratamento alcalino-ácido

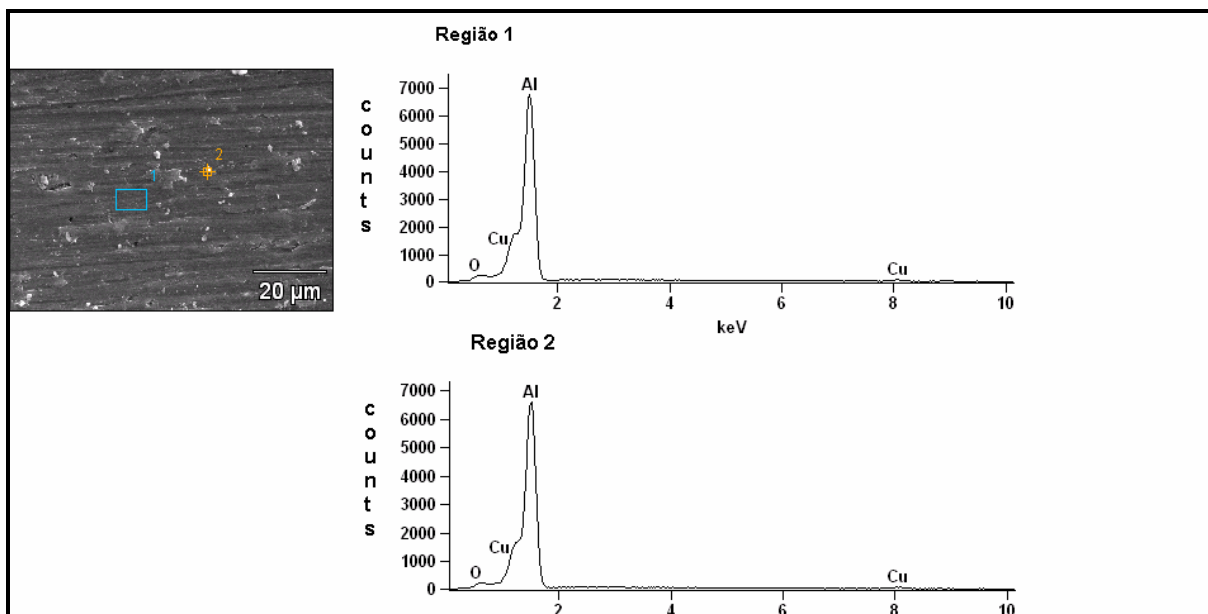


Figura 20: MEV (1500X aumento) e EDS da liga AA2024T-3 após pré-tratamento água e álcool.

A Tabela 5 mostra a concentração de alumínio e cobre, obtido por absorção atômica, das soluções de pré-tratamento após a realização dos pré-tratamentos descritos no item I.2.2. Observa-se que das soluções de pré-tratamento utilizadas as que apresentam maiores concentrações de Alumínio após ser realizado o pré-tratamento são as soluções de NaOH $0,1\text{molL}^{-1}$ (≈ 210 ppm), seguida pela solução de HCl $0,1\text{molL}^{-1}$ (≈ 27 ppm), sendo que a maior concentração de cobre foi encontrada na solução de pré-tratamento de HCl $0,01\text{molL}^{-1}$ ($\approx 0,480$ ppm). Tal resultado confirma o processo de dissolução mais pronunciado tanto no pré-tratamento alcalino quanto no ácido, e comprova que o álcool está atuando apenas como um desengraxante na superfície da liga.

Tabela 5: Determinação da concentração de alumínio e cobre por espectrometria absorção atômica nas soluções de pré-tratamento da liga AA2024 T-3.

Solução de Pré-Tratamento	Alumínio (ppm)	Cobre (ppm)
ÁLCOOL P.A.	1,254	0,133
	1,257	0,136
	1,237	0,136
ÁCIDO CLORÍDRICO 0,01molL⁻¹	27,125	0,477
	26,875	0,480
	27,775	0,482
HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,01molL⁻¹	210,6	0,106
	208,6	0,107
	210,4	0,106
BRANCO	0,032	0,004

As medidas de EIE realizadas em solução contendo Na_2SO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$ no momento da imersão da liga AA2024 T-3 com revestimento de silano TMSPM conforme descrito no item I.2.3 e pré-tratada com um dos quatro pré-tratamentos descritos no procedimento experimental I.2.2 está mostrado na Figura 21. Observa-se que o pré-tratamento à base de água e álcool mostrou maior resistência à corrosão (Fig. 21-A) e maior ângulo de fase ($n= 0.79$) (Fig. 21 – B), indicando um aumento do caráter capacitivo comparado aos demais pré-tratamentos. Tal fato concorda com dados já observados na literatura [5] que relatam melhores resultados na deposição de um silano quando temos um efeito sinérgico entre o óxido de alumínio e o filme do silano TMSPM resultando em uma superfície com menos defeitos

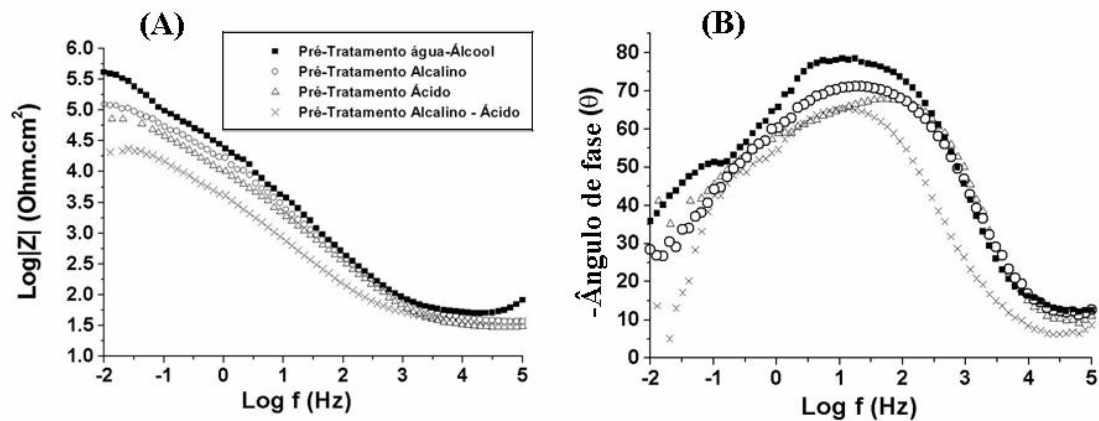


Figura 21: Diagramas de Bode no momento de imersão da liga AA2024 T-3 revestida com silano TMSPM com diferentes pré-tratamentos: (■) à base de água-álcool (○) Alcalino, (Δ) Ácido e (X) alcalino-ácido em solução de Na_2SO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$.

Conclusão Parcial:

O pré-tratamento à base de água e álcool foi considerado o mais efetivo para a deposição do silano TMSPM por originar a formação de um filme de óxido de caráter mais capacitivo. As EIEs representadas pelo diagrama de Bode sugerem um comportamento sinérgico entre o óxido de alumínio e o filme de silano TMSPM quando este é depositado sobre a liga após o pré-tratamento com água e álcool.

I.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.3.2 Estudo do efeito do pH e do tempo de deposição do silano TMSPM na liga AA2024 T-3

A eficiência da proteção à corrosão dos silanos é dependente de determinadas condições do processo de deposição [3, 15, 51], entre as quais o pH é uma das mais importantes em conjunto com o tempo de deposição [9, 12, 52]. Nesse sentido, foi avaliada a deposição do silano TMSPM sobre a liga AA2024T-3 em quatro pHs diferentes: 2, 4, 7 e 10. Para cada pH foi avaliado o efeito de três diferentes tempos de deposição: 2, 10 e 15 minutos.

A deposição foi feita em solução diluída do silano TMSPM, conforme descrito no item I.2.3, ou seja, em solução contendo 4% TMSPM, 6% água e 90% metanol.

A Tabela 6 mostra o efeito do pH no banho de deposição do silano TMSPM (pHs = 2, 4, 7 e 10) e do tempo de imersão (2, 10 e 15 minutos) da liga após 5 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$, através de valores obtidos de potencial de circuito aberto (PCA) e $R_{10\text{mHz}}$ das EIEs realizadas nessas condições. O componente resistivo da impedância medido a frequências suficientemente baixas foi empregado com o intuito de avaliar comparativamente a taxa de corrosão. Considerando que a menor frequência usada foi 10 mHz, a resistência medida nesse ponto ($R_{10\text{mHz}}$) foi usada para avaliar comparativamente os revestimentos. Revestimentos produzidos em solução de pH 2 mostram que $R_{10\text{mHz}}$ diminui com o aumento do tempo de imersão na solução de silano durante a formação da camada acompanhado pela diminuição do E_{corr} em meio de sulfato (Fig. 22 e Tabela 6), sendo o comportamento atribuído à elevada velocidade de dissolução da liga nesse pH, a qual dificulta a deposição da camada de TMSPM na superfície da liga.

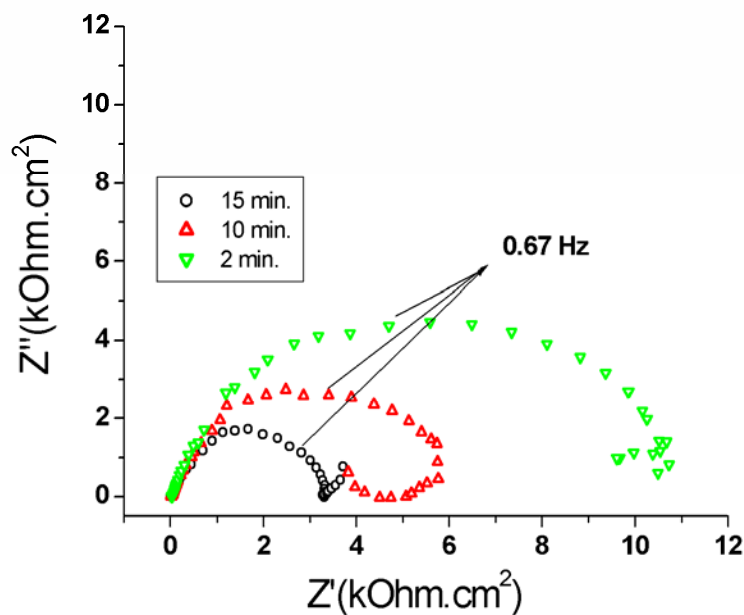


Figura 22: EIE da liga AA2024T-3 com camada de silano TMSPM após 15 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} com diferentes tempos de deposição da camada: (∇) 2, (Δ) 10 e (O) 15 minutos em pH:2.

Os diagramas de Nyquist para os filmes formados em pH 4 e 10 (Figura 23) mostram arcos capacitivos, cujos diâmetros aumentam com o tempo de imersão no banho de silano (Figuras 23 e 25). Na Tabela 4 é possível observar que $R_{10\text{mHz}}$ aumenta de acordo com o tempo de deposição da camada no banho de silano pH 4 e 10. Em solução de silano pH 7, os valores obtidos para $R_{10\text{mHz}}$ foram inferiores, independentemente do tempo de imersão (Figura 24 e Tabela 4). Quando o pH da solução é ajustado em 10, a formação do revestimento de silano sobre a liga é favorecida apresentando valores superiores de $R_{10\text{mHz}}$ mesmo em menores tempos de imersão (Tabela 4). Este comportamento é atribuído à formação de hidróxido de alumínio que se dá pela imersão da liga no banho em pH 10, o que favorece a formação da ligação siloxano, conforme resultados reportados na literatura [3, 5, 9].

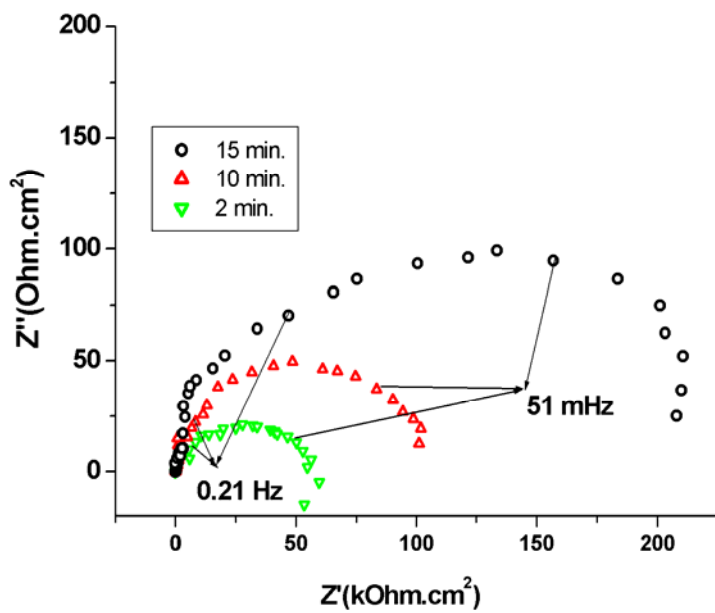


Figura 23: EIE da liga AA2024T-3 com camada de silano TMSPM após 15 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} com diferentes tempos de deposição da camada: (∇) 2, (Δ) 10 e (O) 15 minutos em pH:4.

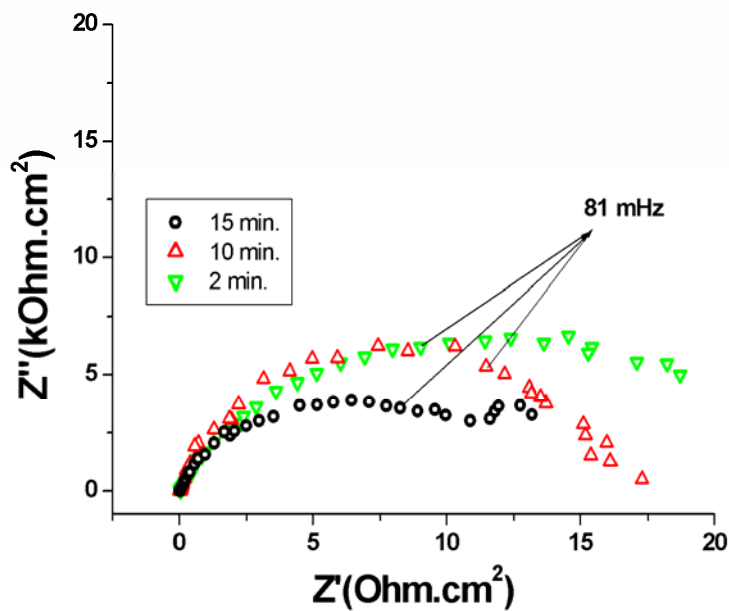


Figura 24: EIE da liga AA2024T-3 com camada de silano TMSPM após 15 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} com diferentes tempos de deposição da camada: (∇) 2, (Δ) 10 e (O) 15 minutos em pH:7.

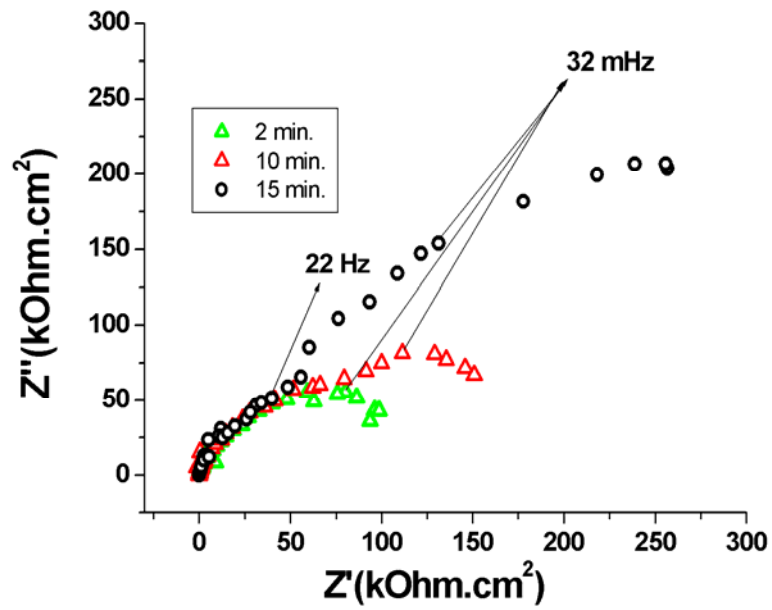


Figura 25: EIE da liga AA2024T-3 com camada de silano TMSPM após 15 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} com diferentes tempos de deposição da camada: (▽) 2, (△) 10 e (○) 15 minutos em pH:10.

Tabela 6: Efeito do pH da solução de silano e do tempo de imersão nos valores de PCA e de $R_{10\text{mHz}}$ da liga de Alumínio 2024-T3 revestida com silano TMSPM após 5 minutos de imersão em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

pH	Tempo de imersão (min.)	PCA (V)	$R_{10\text{mHz}}$ ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)
2	2	-0,38	9.6
	10	-0,41	3.7
	15	-0,48	3.6
4	2	-0,32	39.8
	10	-0,32	57.3
	15	-0,31	158.5
7	2	-0,36	5.0
	10	-0,37	13.9
	15	-0,37	13.6
10	2	-0,38	105
	10	-0,37	152
	15	-0,37	315

As curvas de polarização anódica desde o E_{corr} até $0,0\text{V}$ das camadas à base de TMSPM da Figura 26 mostram que a camada de TMSPM formada em pH 10 possui a menor densidade de corrente comparada às outras camadas, confirmando os dados obtidos da Tabela 6.

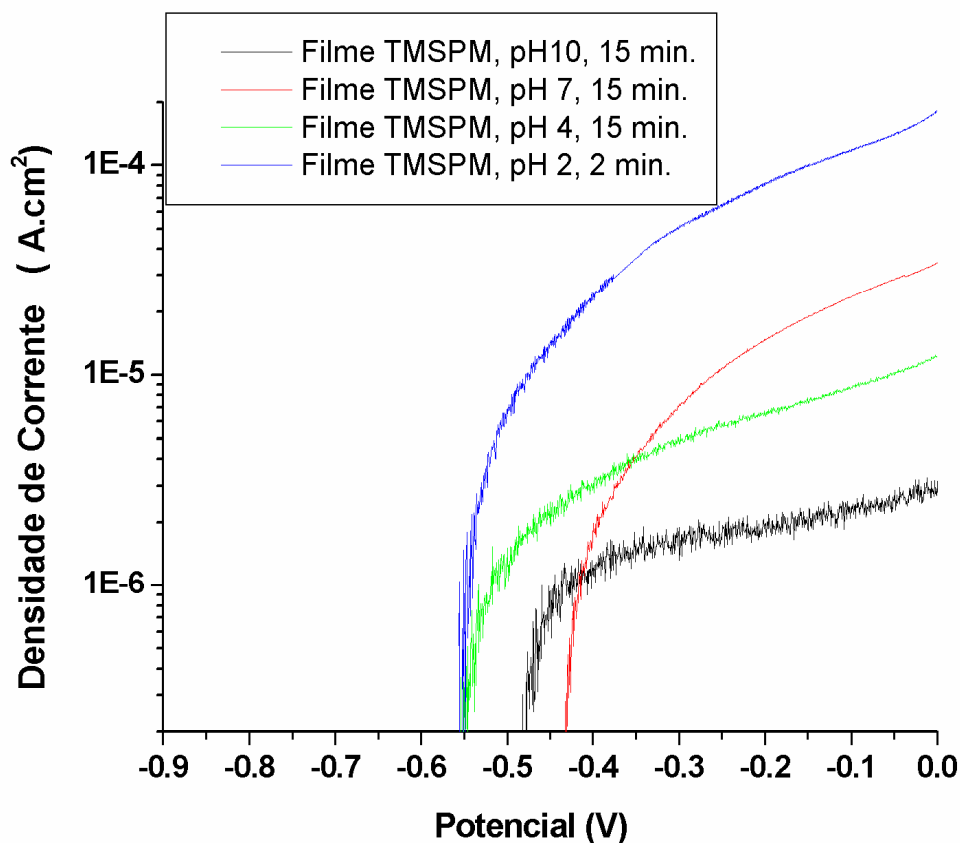


Figura 26: Polarização anódica da liga AA2024T-3 com camada de TMSPM do Ecorr até 0,0V a 0.2mV/s. Camada de TMSPM depositada em diferentes pHs:(-) 10, (-) 7, (-) 4 e (-) 2.

Conclusão Parcial:

A deposição sobre a liga Al 2024 –T3 de filmes à base de TMSPM é mais eficiente em meio alcalino (pH 10) que favorece a formação de hidróxido de alumínio na superfície da liga, possibilitando a formação das ligações covalentes metalo-siloxano (MeOSi). Isso acarreta em aumento da resistência à corrosão, inclusive sob polarização anódica.

I.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

I.3.3 Comportamento antiCorrosivo da liga AA2024 T-3 revestida com camadas de 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato e nitrato de cério em soluções $0,1\text{molL}^{-1}$ NaCl

I.3.3.A - Liga Nua

A análise dos diagramas experimentais de EIE obtidos em diferentes tempos de imersão em NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$ foi realizada através de uma seqüência de simulações de circuito equivalentes (CE).

A liga nua com 2 horas de imersão em NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$ apresenta nitidamente duas constantes de tempo bem definidas no diagrama de EIE (Fig. 27): uma na região de altas frequências ($\approx 6,9\text{ Hz}$), associada com a camada mais interna de óxido ($R_{\text{HF}}= 3,2\text{k}\Omega.\text{cm}^2$, $Q_{\text{HF}}= 27,2\mu\text{F}.\text{cm}^2$); e outra na baixa frequência ($\approx 32\text{ mHz}$), relacionada à camada porosa mais externa de óxido ($R_{\text{LF}}= 23,8\text{ k}\Omega.\text{cm}^2$, $Q_{\text{LF}}= 122,0\ \mu\text{F}.\text{cm}^2$). As capacitâncias associadas às camadas externas e internas de óxido foram representadas por um elemento constante de fase (CPE), aqui representado por Q_{HF} e Q_{LF} , respectivamente. Tal modificação é obrigatória quando o ângulo de fase do capacitor é diferente de -90° [97].

Nessa perspectiva, o CE que descreve satisfatoriamente o comportamento eletroquímico da liga nua para 2h de imersão em solução de NaCl $0,1\text{ molL}^{-1}$ é dado por $R_s(Q_{\text{HF}}[R_{\text{HF}}(Q_{\text{LF}}[R_{\text{LF}}Z_W])])$ e está ilustrado na (Fig.29-A). Nesse circuito R_s corresponde à resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, enquanto Q_{HF} é o valor de impedância relacionado a um elemento constante de fase (CPE) que substitui a capacitância externa da camada [97]. A impedância CPE leva em consideração os fenômenos relacionados à superfície rugosa e não homogênea. Assim, a impedância CPE é dada por:

$$Z_{\text{CPE}} = [Q (j\omega)^n]^{-1}$$

Onde CPE representa um capacitor ideal para $n=1$, um resistor para $n=0$ e processos de difusão para $n=0,5$. A resistência R_{HF} representa a resistência da camada

mais externa e porosa de óxido. Os elementos do CE Q_{LF} e R_{LF} representam a resistência e a capacitância associados à região de baixa frequência estando relacionados com a camada mais interna de óxido.

A impedância de Warburg leva em consideração processos de difusão na interface metal/solução [97]. Z_w é dado por:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1-j)$$

Onde

$$\sigma = \text{Coeficiente de impedância de Warburg (Ohm.s}^{1/2}\text{)}$$

$$\omega = 2\pi f \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}$$

Com o aumento do tempo de imersão de 2h para 1 dia, a liga mostra um decréscimo da resistência do óxido (R_{HF}) de $3.2 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ para $1.7 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ e aumento da capacitância do óxido (Q_{HF}) de $27.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para $37.7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (Fig. 28).

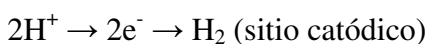
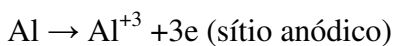
O perfil assimétrico nas mais baixas frequências foi representado por uma impedância de Warburg ($Z_w = 8.6 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$), levando em consideração os processos de difusão através da camada de óxido metálico sobre a superfície da liga.

Para maiores tempos de imersão, o decréscimo dos valores de resistência e aumento dos valores de capacitância do óxido na superfície da liga indicam maior suscetibilidade à corrosão da liga.

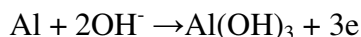
Os dados obtidos na simulação de circuito e as respectivas curvas experimentais estão mostradas no apêndice A.

A partir de 5 dias de imersão, a liga de AA2024-T3 apresenta um comportamento distinto (Fig. 26-B), o qual é parcialmente mascarado pela dispersão de pontos verificada após 25 mHz (5 dias de imersão), 12 mHz (10 dias de imersão) e 32 mHz (15 e 20 dias de imersão).

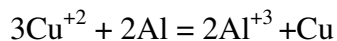
A mudança do sinal do ângulo de fase de negativo para positivo é detectada nessas frequências, seguido por um decréscimo da resistência à corrosão. Tais resultados são frequentemente atribuídos a processos de relaxação de espécies especificamente adsorvidas na camada de óxido metálico e relacionados a sítios de dissolução ativos [67- 69] quando a corrosão por pites propaga-se acarretando um estágio de ativação metálica. Em geral, a corrosão por pites do alumínio em presença de íons Cl^- remove a camada de óxido intrínseca e expõe sítios anódicos na superfície do alumínio, de acordo com as seguintes reações [31, 68-69]:



e quando os produtos $(Al^{+3}) (OH)_3$ atingem a saturação, forma-se hidróxido de alumínio, através da reação:



Devido à presença de oxigênio dissolvido na solução, essa reação torna-se mais complexa e resulta em demais produtos formados à base de óxidos e hidróxidos de alumínio. Para a liga de alumínio 2024 T-3 as reações de superfície são ainda mais severas devido à dissolução seletiva não só de alumínio mas também de magnésio, e pela significativa contribuição dos intermetálicos ricos em cobre conforme já relatado no item I.1.1. De acordo com o reportado por Obispo e col. [31], os produtos de corrosão precipitados, como o $Al(OH)_3$ e o $Mg(OH)_2$ pelo processo de dissolução seletiva, já mencionado no ítem I.1.1, e Cu^0 através do processo de redeposição de cobre segundo a reação:



favorecem a corrosão do tipo intergranular na liga em meio contendo cloretos.

O CE que descreve o comportamento eletroquímico da liga nua para 5, 10, 15 e 20 dias de imersão em solução de $NaCl 0,1 molL^{-1}$ é dado por $R_1(Q_1[R_2Z_W])$. Os CE aqui propostos estão fundamentados em CEs para sistemas de revestimento semelhantes sobre a liga de alumínio 2024 T-3 reportados na literatura [3, 7, 8, 10, 13, 14, 74, 96].

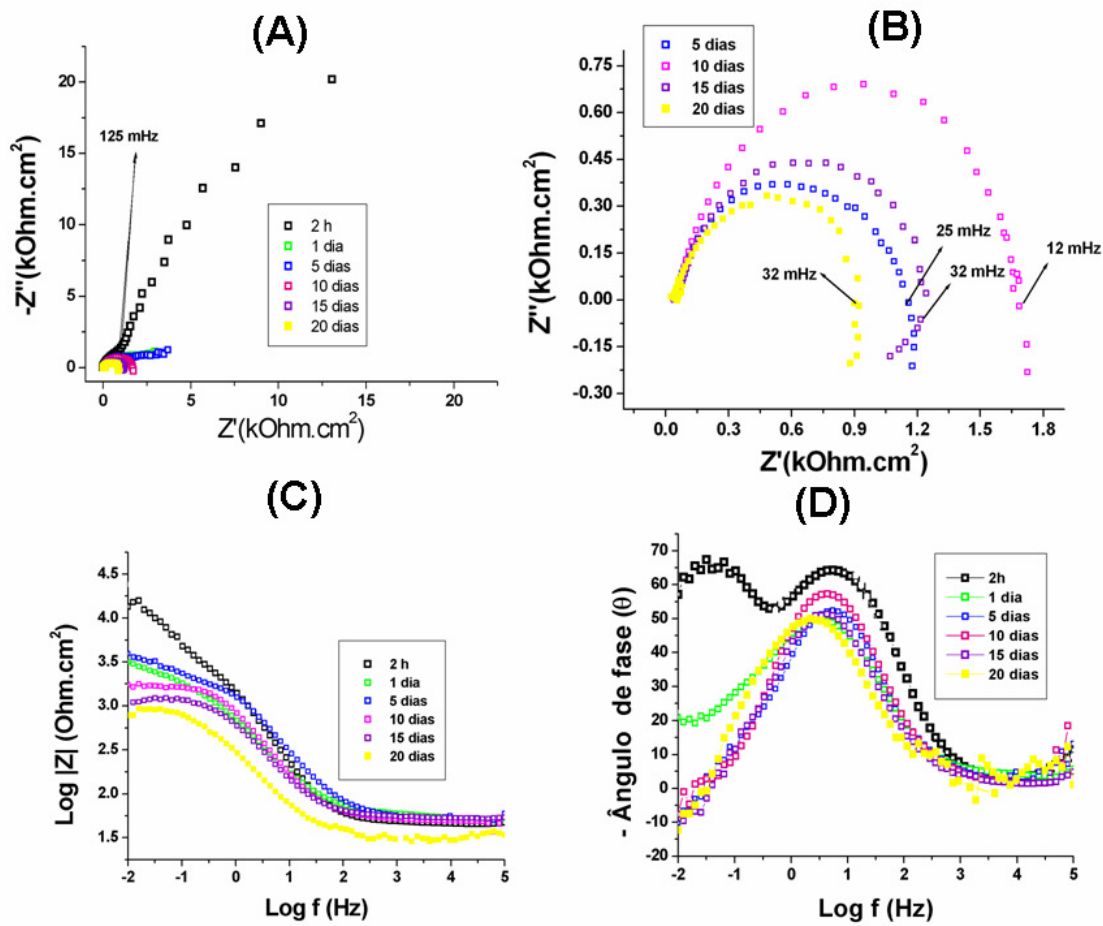


Figura 27: Diagramas de Nyquist (A e B) e de Bode (C e D) da liga de alumínio 2024T-3 após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$.

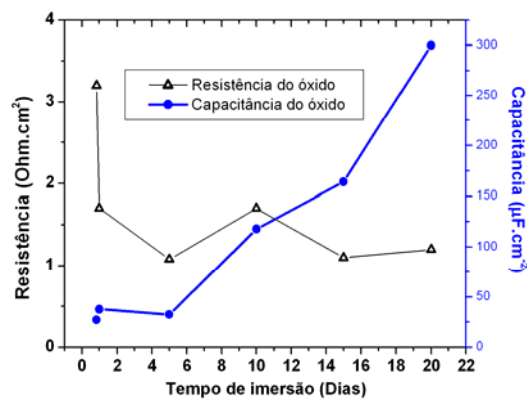


Figura 28: Variação da resistência (R_{HF}) e da capacitância (Q_{HF}) da alta frequência para a liga de alumínio 2024 T-3 nua com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$. Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos digramas de EIE (Apendice A).

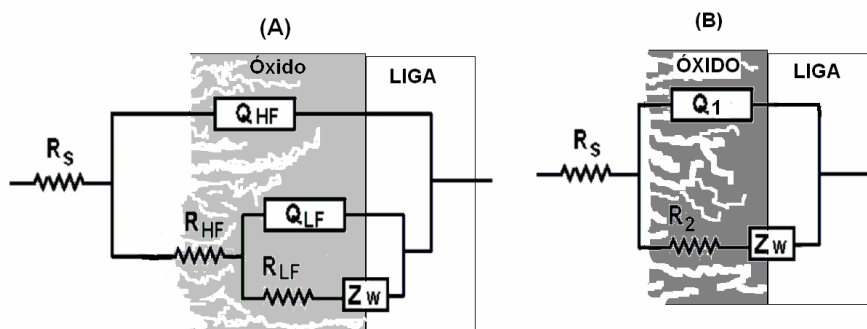


Figura 29 : Evolução das simulações de CE da liga de alumínio 2024 T-3 com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$: Circuito (A) 2h e 1 dia, (B) 5, 10, 15 e 20 dias.

I.3.3.B - Camada de silano TMSPM

A camada de silano TMSPM, quando depositada sobre a liga de AA2024 T-3, origina uma camada do tipo barreira capaz de retardar os processos corrosivos na superfície da liga para até 15 dias de imersão (Figura 30). A mudança do ângulo de fase de negativo para positivo na presença de TMSPM só ocorre após 20 dias confirmando o efeito da camada no retardo dos processos corrosivos. O CE que descreve o comportamento eletroquímico da liga com camada de TMSPM até 15 dias de imersão é $R_s(Q_{HF}[R_{HF}(Q_{LF}R_{LF})])$, onde R_{HF} e Q_{HF} estão relacionados à porção mais externa da camada de silano e estão associados aos processos que ocorrem na interface solução/camada de silano, enquanto que Q_{LF} e R_{LF} estão relacionados à porção mais interna da camada de silano, bem como aos processos que ocorrem na interface camada de silano/óxido (Fig. 32 –A).

Através dos diagramas de Bode (Fig.30- C e D), podemos observar no mínimo duas constantes de tempo sobrepostas numa ampla faixa de frequência. Na região das baixas frequências, a constante de tempo tem característica de uma camada com propriedades mais resistivas ($\theta \sim 10^\circ$) e, a partir de 20 dias, temos a ocorrência de uma constante de tempo que tende a caracterizar processos indutivos ($\theta \sim -30^\circ$). A existência de uma impedância de Warburg na região das baixas frequências caracteriza processos difusionais atribuído à presença de poros na camada. Com o aumento do tempo de imersão para 20 dias, o CE proposto que simula a medida de experimental de EIE é representado por $R_s(Q_1[R_2L_1])$ (Fig.32-B), que caracteriza processos corrosivos na

superfície da liga. A simulação do CE da camada de silano nos diferentes tempos de imersão, juntamente com as curvas experimentais estão incluídas no apêndice B.

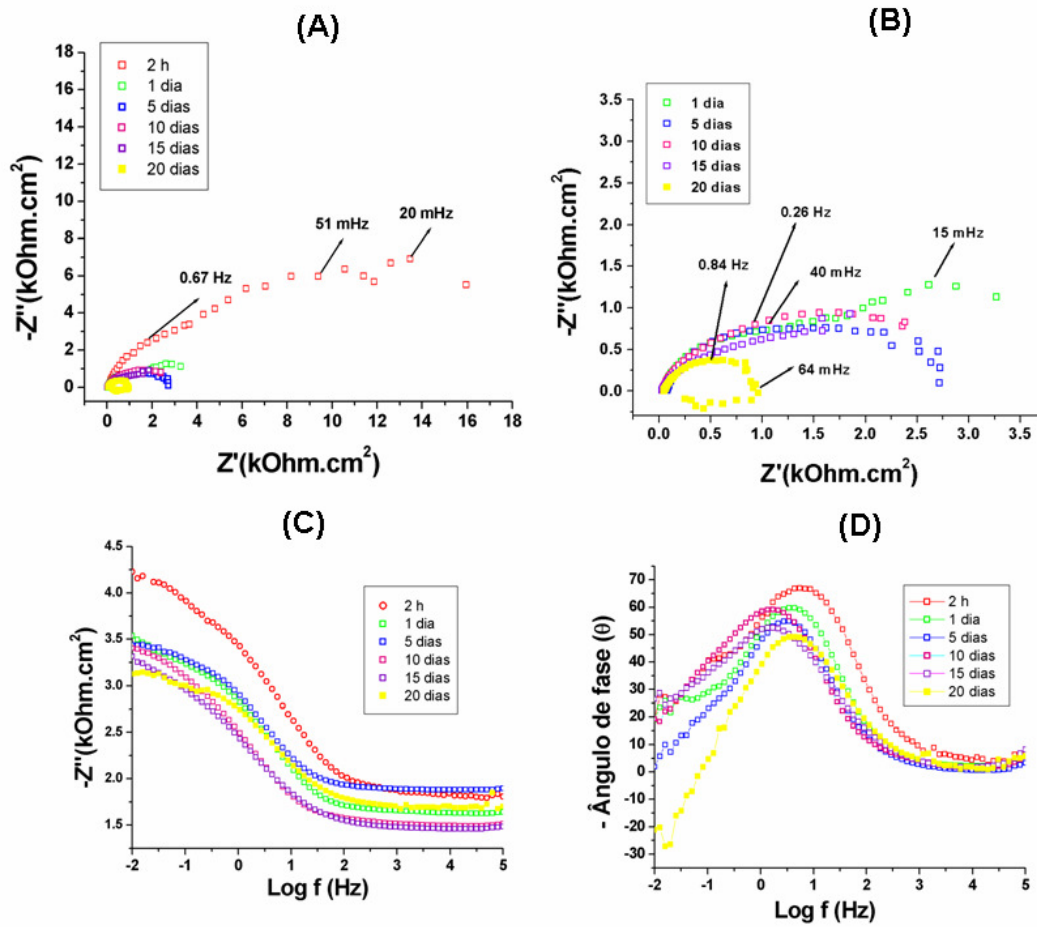


Figura 30: Diagramas de Nyquist (A e B) e de Bode (C e D) da liga de alumínio 2024T-3 com camada de silano TMSPM após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹.

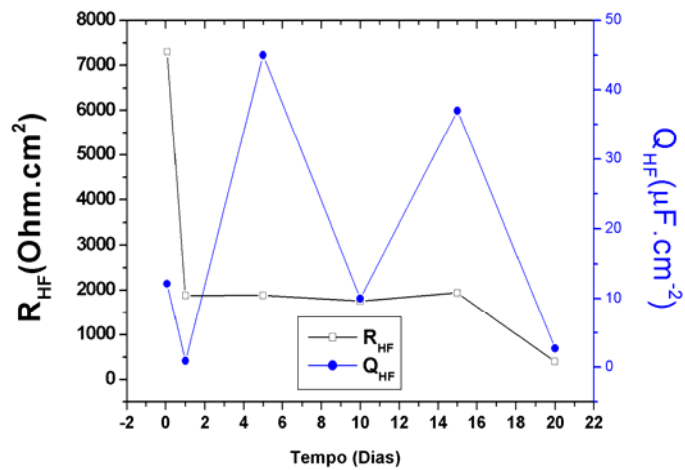


Figura 31: Variação da resistência (R_{HF}) e da capacitância (Q_{HF}) na alta frequência para a liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano TMSPM com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$. Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos digramas de EIE (Apêndice B).

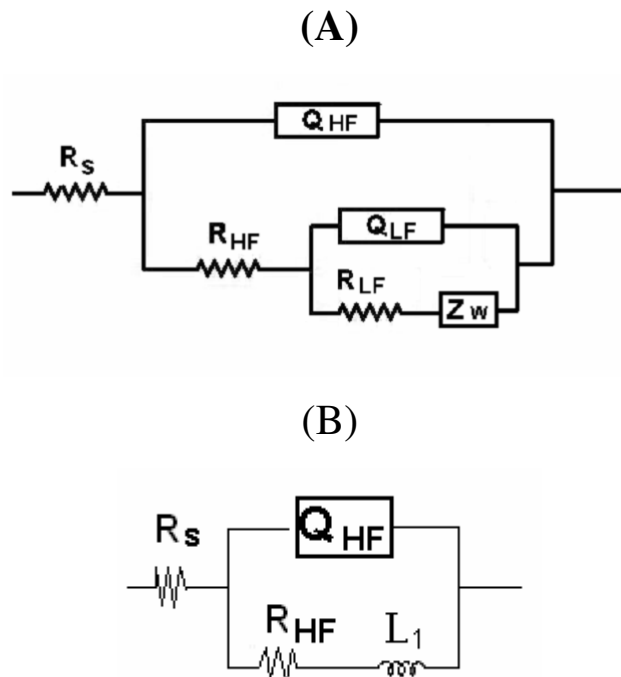
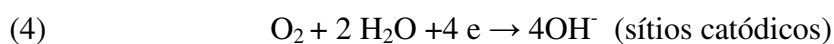
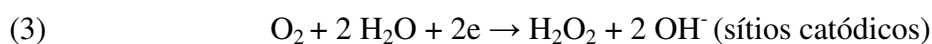
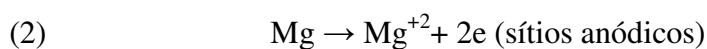
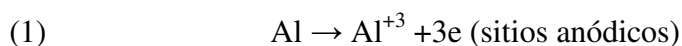


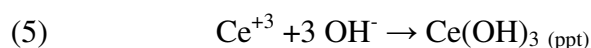
Figura 32: Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano TMSPM com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$: Circuitos: (A) 2h, 1, 5, 10 15 dias e (B) 20 dias.

I.3.3.C - Camada de Conversão de Cério

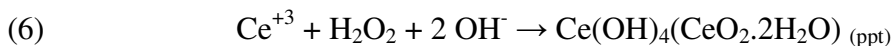
O CE que descreve os processos eletroquímicos na superfície da liga com camada de conversão de cério para 2 h e 1 dia de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$ é $R_1(Q_1[R_2(C_1R_3)])$, onde R_1 descreve a resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, Q_1 e R_3 descrevem o comportamento eletroquímico na região de médias frequências, e C_1 e R_4 descrevem o comportamento eletroquímico na região das baixas frequências (Fig.33). Observa-se então que a resistência relativa à interface camada de conversão de cério/óxido (R_3) tende a diminuir de 16,8 (2h) para 6,4 (1 dia) $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, tornando-se um valor aproximado da liga nua aos 5 dias de imersão ($1,1\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Essa diminuição nos valores de resistências é acompanhado pela sobreposição da constante de tempo da média ($\approx 10\text{Hz}$) e da baixa ($\approx 0,1\text{Hz}$) frequência, e além da diminuição dos ângulos de fase das mesmas ($\theta \approx -70^\circ$ para 2 h, $\theta \approx -50^\circ$ para 1 dia e $\theta \approx -40^\circ$ para 5 dias de imersão). A partir de 5 dias de imersão, o CE proposto é $R_1(Q_1R_2)$ e descreve uma constante de tempo que possivelmente está associada a produtos de corrosão adsorvidos sobre a liga (Fig. 35-B). Observa-se uma diminuição máxima da resistência ($1100\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e aumento máximo da capacitância ($1\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$) com 15 dias de imersão (Fig.34). Esses resultados concordam com outros estudos reportados na literatura [14, 67-69] que atribuem a proteção à corrosão do cério sobre a liga AA2024 T3, devido ao aumento do pH sobre os sítios catódicos conforme o processo de dissolução da liga nos sítios anódicos (reações 1 e 2) e redução de oxigênio sobre os IMCs envolvendo 2 (reação 3) e 4 (reação 4) elétrons [14]:



De acordo com as reações mostradas acima, ocorre a deposição de Ce^{+3} durante o processo de deposição, através da reação:



Entretanto, devido a geração de H_2O_2 , é possível a formação da espécie tetravalente de Cerio (Ce^{+4}), a qual tem solubilidade extremamente baixa:



Nessa lógica, a precipitação de óxidos e hidróxidos de cério bloqueia a reação catódica (reações 3 e 4) e impede o processo de corrosão em geral.

Todavia, a queda na resistência à corrosão em função do tempo de imersão em meio contendo cloretos deve-se à não homogeneidade da camada de conversão de cério que possibilita a iniciação de processos corrosivos (reações de 1 a 4) sobre as áreas descobertas, bem como a fraca adsorção da camada de cério sobre o cobre redepositado na fase matriz [63-64]. Cabe ressaltar que, após 20 dias de imersão, o comportamento indutivo observado na camada de silano TMSPM não foi observado para a camada de conversão de cério. Tal efeito está atribuído ao “selamento” dos IMCs da liga que a camada de cério proporciona, confirmando assim o papel fundamental dos IMCs na propagação de um processo de corrosão mais severo.

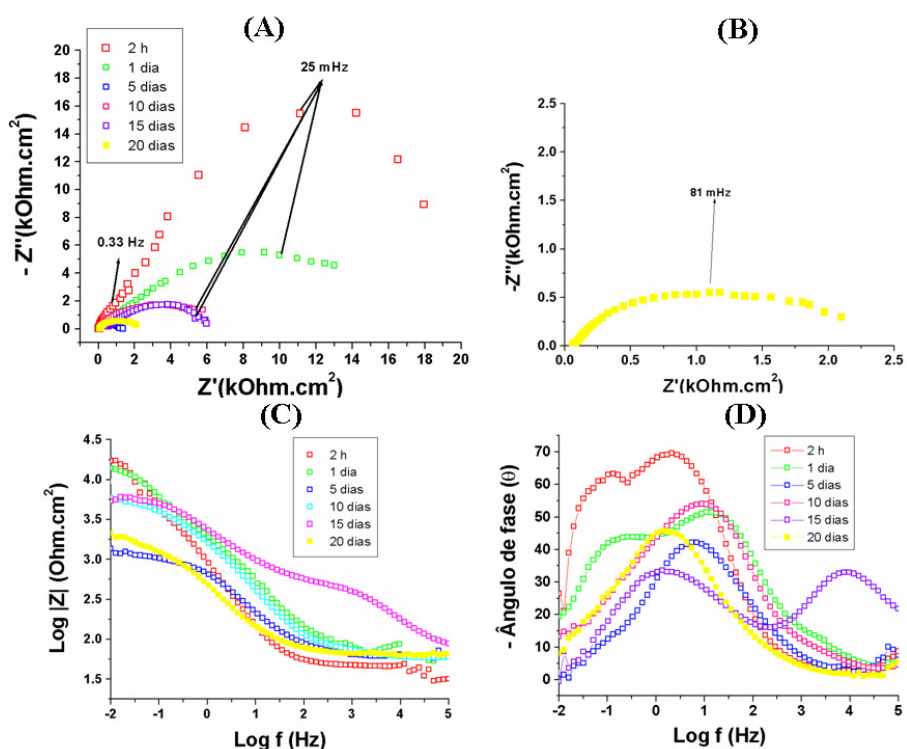


Figura 33: Diagramas de Nyquist (A e B) e de Bode (C e D) da liga de alumínio 2024T-3 com camada de conversão de cério após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹.

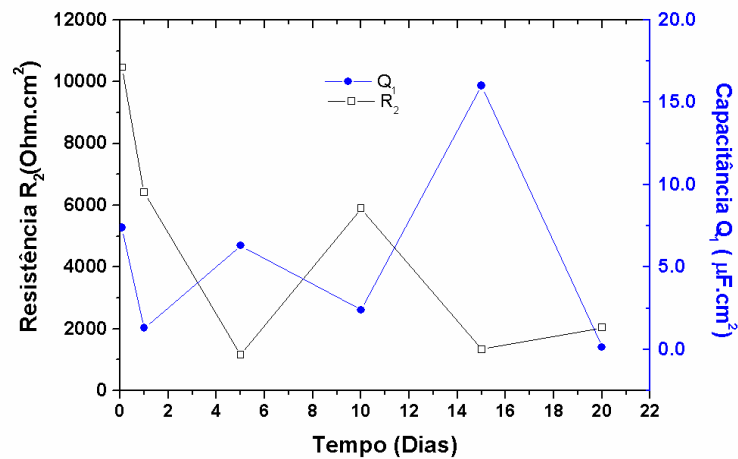


Figura 34: Variação da resistência (R_2) e da capacitância (Q_1) na superfície da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de conversão de cério em função do tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$.

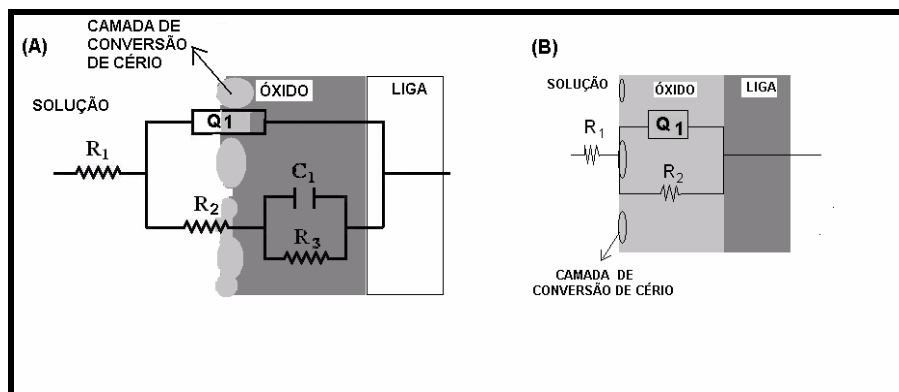


Figura 35: Evolução dos circuitos equivalentes para a liga de alumínio 2024 T3 com camada de conversão de cério imersa em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$ após diferentes tempos de imersão: Circuitos: (A) 1h, 2h e 1 dia e (B) 5, 10, 15 e 20 dias de imersão.

I.3.3.D – Camada de Cério-Silano

Os diagramas experimentais de EIE obtidos para a liga revestida com a camada cério-silano (Fig.36) podem ser representados por dois CE's diferentes durante os 20 dias de imersão em NaCl $0,1\text{ molL}^{-1}$ (Fig. 38). Após 20 dias de imersão, observa-se comportamento indutivo, assim como observado para a camada de silano (Fig.36 -B). A camada silano-cério também apresentou comportamento indutivo, porém para 15 dias de imersão (Fig.38-B). Atribui-se tal comportamento à boa interação do cério com os

intermetálicos catódicos da liga, retardando de forma mais eficaz os processos corrosivos na camada cério-silano.

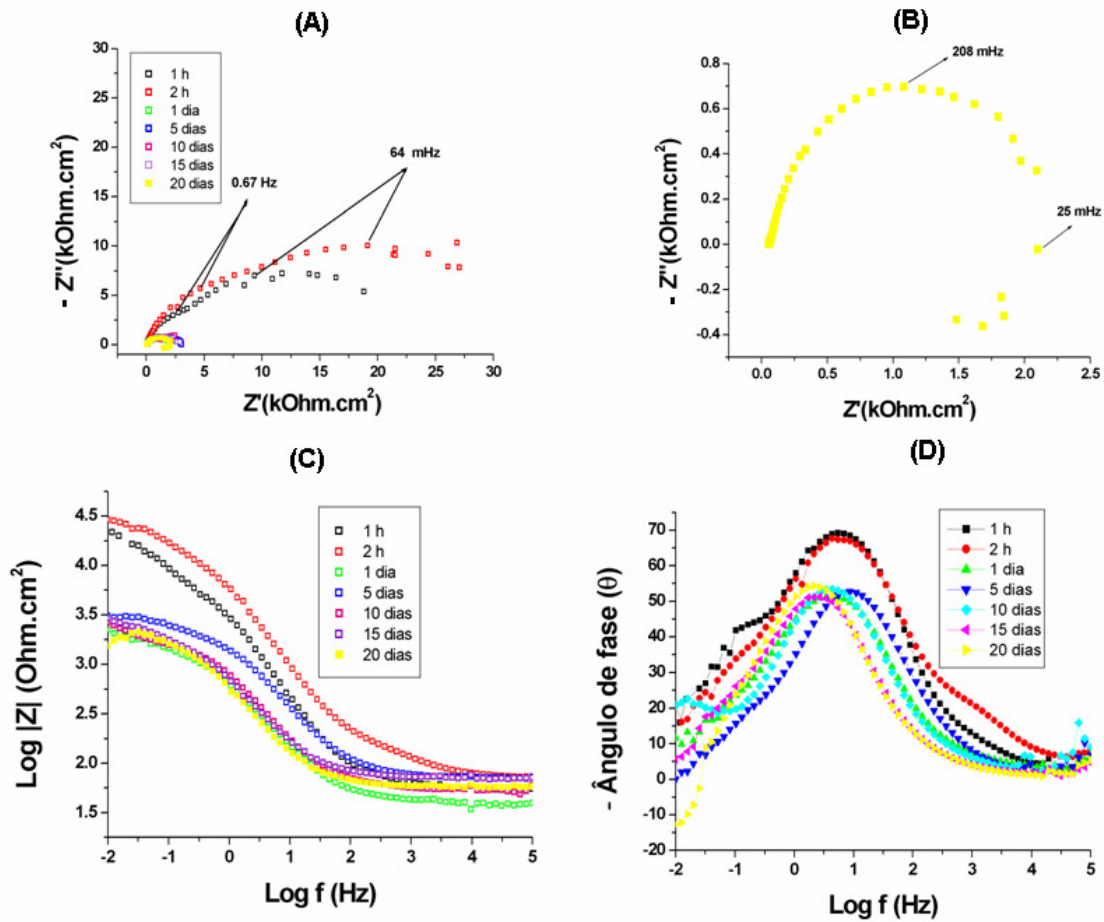


Figura 36: EIE da liga de alumínio 2024T-3 com camada de cério-silano em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹

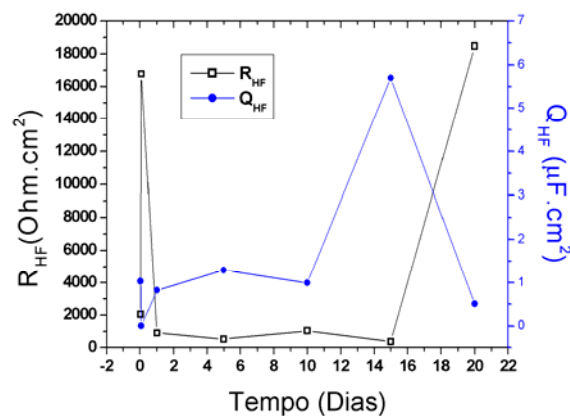


Figura 37: Variação da resistência e da capacitância na superfície da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de cério-silano após vários dias de imersão da mesma em solução

de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$. Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos diagramas de EIE

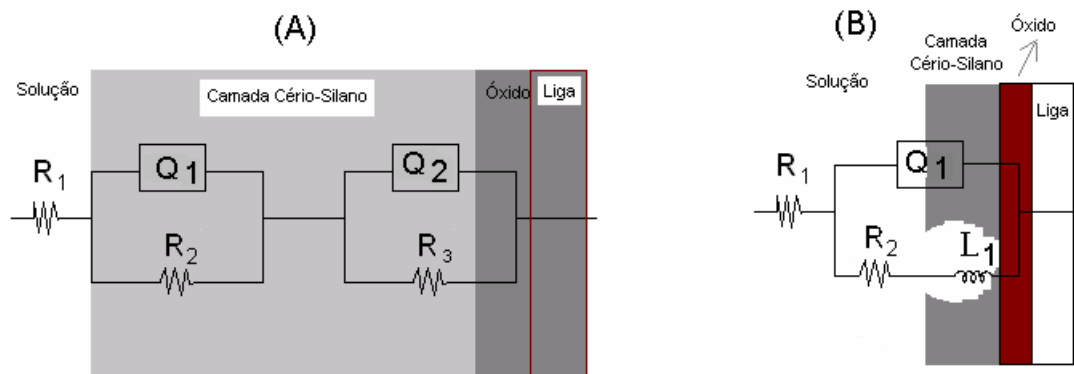


Figura 38: Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de cério-silano com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$: Circuitos: (A) 1h, 2h, 1, 5, 10 e 15 dias e (B) 20 dias.

I.3.3.E – Camada de Silano-Cério

Em contrapartida, a camada silano-cério, além de apresentar comportamento indutivo após 15 dias de imersão, apresenta um comportamento difusional na região das médias frequências ($\sim 1\text{ Hz}$) após 1 e 5 dias de imersão em NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$. À formação de uma nova constante de tempo nas baixas frequências para a camada silano-cério com 1 dia de imersão é atribuída uma interfase composta de produto de corrosão na interface óxido/camada. Essa afirmação é feita tendo em vista que o processo de difusão é bastante intenso conforme indicam os baixos valores de impedância de Warburg ($Z_w = 300\text{Ohm.cm}^2$) na região das médias frequências para 1 dia de imersão (Fig. 39). A formação da interfase pode ser descrita pelo CE $R_1[(R_2Q_1)(R_3Q_2)]$, que está associado a uma camada bastante porosa ($Q_1 = 5\text{ mF.cm}^{-2}$, $Q_2 = 1\text{ mF.cm}^{-2}$) e uma resistência baixa relativa a camada e os produtos de corrosão ($R_2 = 561\text{ Ohm.cm}^2$), e resistência relativa à camada de óxido aproximado aos valores da liga nua ($R_3 = 1461\text{ Ohm.cm}^2$) para 10 dias de imersão (Fig.40).

Nesse contexto, é possível concluir que o “selamento” das áreas catódicas pela camada de conversão de cério sobre os IMCS presentes na liga é mais efetivo quando realizado anteriormente à deposição da camada de TMSPM.

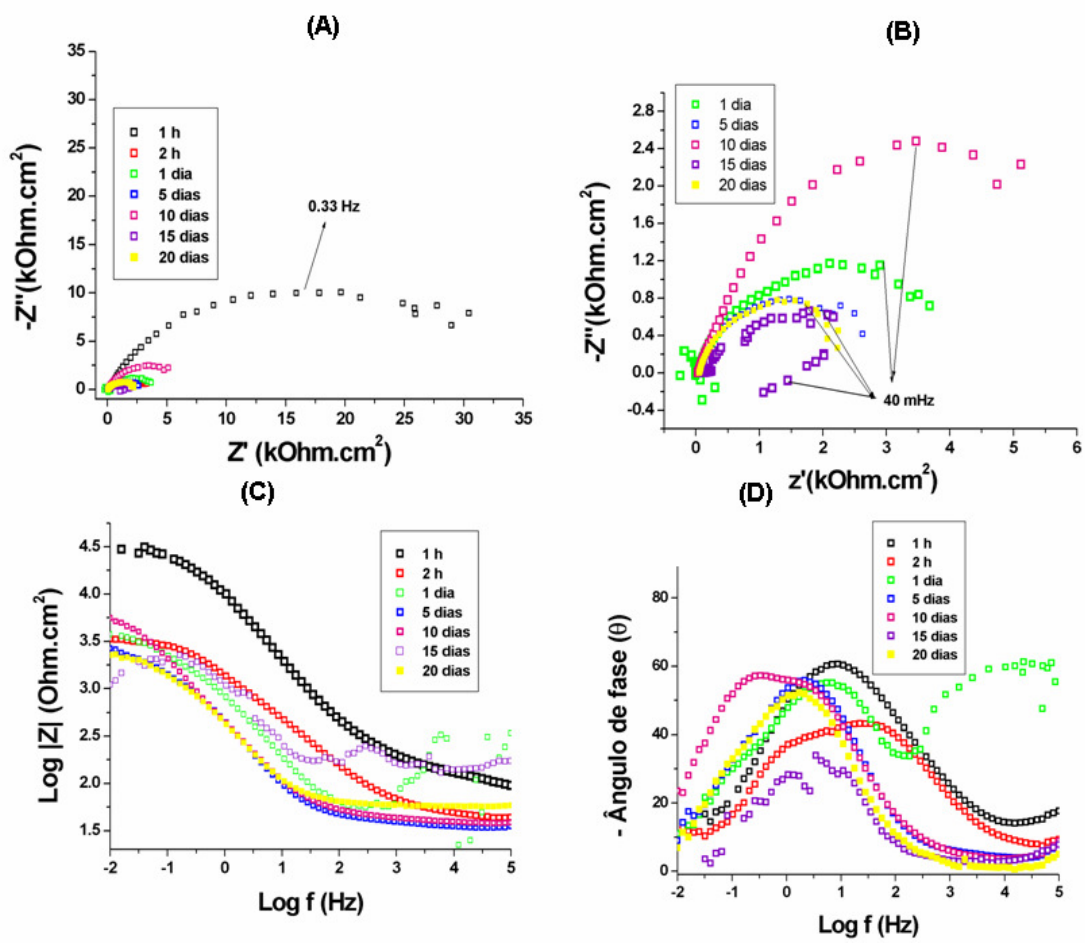


Figura 39: EIE da liga de alumínio 2024T-3 com camada de silano-cério em diferentes tempos de imersão em solução de $\text{NaCl } 0,1\text{molL}^{-1}$.

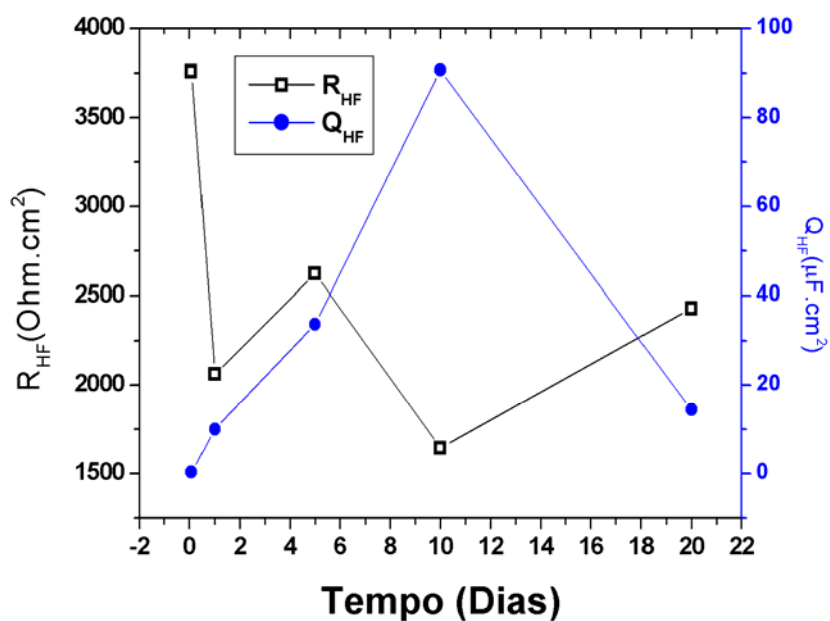


Figura 40: Variação da resistência e da capacitância da alta frequência na superfície da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano-cério após vários dias de imersão da mesma em solução de NaCl 0,1molL⁻¹. Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos digramas de EIE

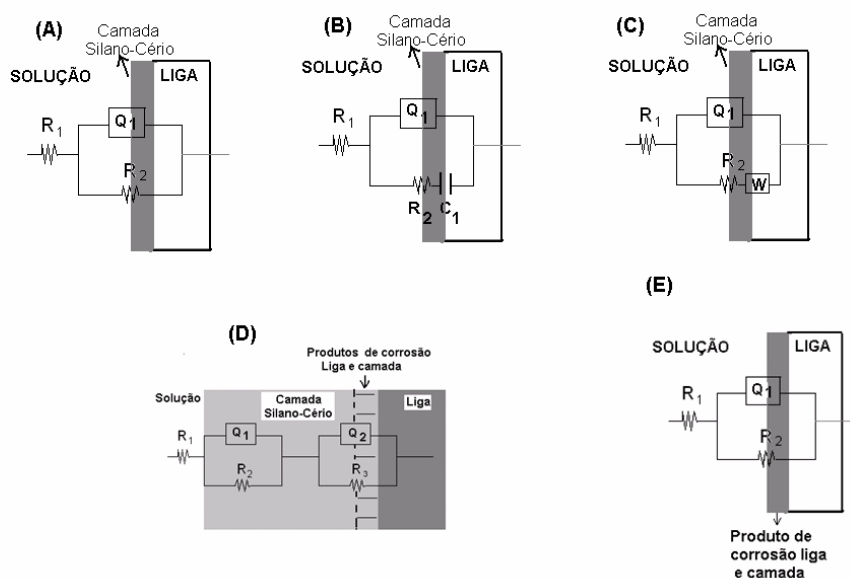


Figura 41: Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano-cério com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹: Circuitos: (A) 1h, (B) 2 h, (C) 1 e 5 dias e (D) 10 dias e (E) 20 dias de imersão

I.3.3.F –Camada de Silano dopada com cério

A camada de silano dopada com cério apresenta um decréscimo da resistência da camada com o tempo de imersão em $\text{NaCl } 0,1 \text{ molL}^{-1}$ (Fig. 42-A). É possível observar que ela mostra uma nítida diminuição dos ângulos de fase (Fig.42- B) aproximando-se de 45° , o que caracteriza uma camada com muitos poros, e portanto suscetível ao ataque do eletrólito, gerando a corrosão do substrato metálico. A partir de 5 dias de imersão, conforme indicam os valores negativos de ângulos de fase na região das baixas frequências (Fig.42-B), temos a ocorrência de processos corrosivos que estão aqui representados por um comportamento indutivo. O estudo da evolução da EIE através das simulações de circuito com o tempo de imersão não foi feito para essa camada porque foram obtidos erros acima de 5% na simulação dos elementos dos CE propostos.

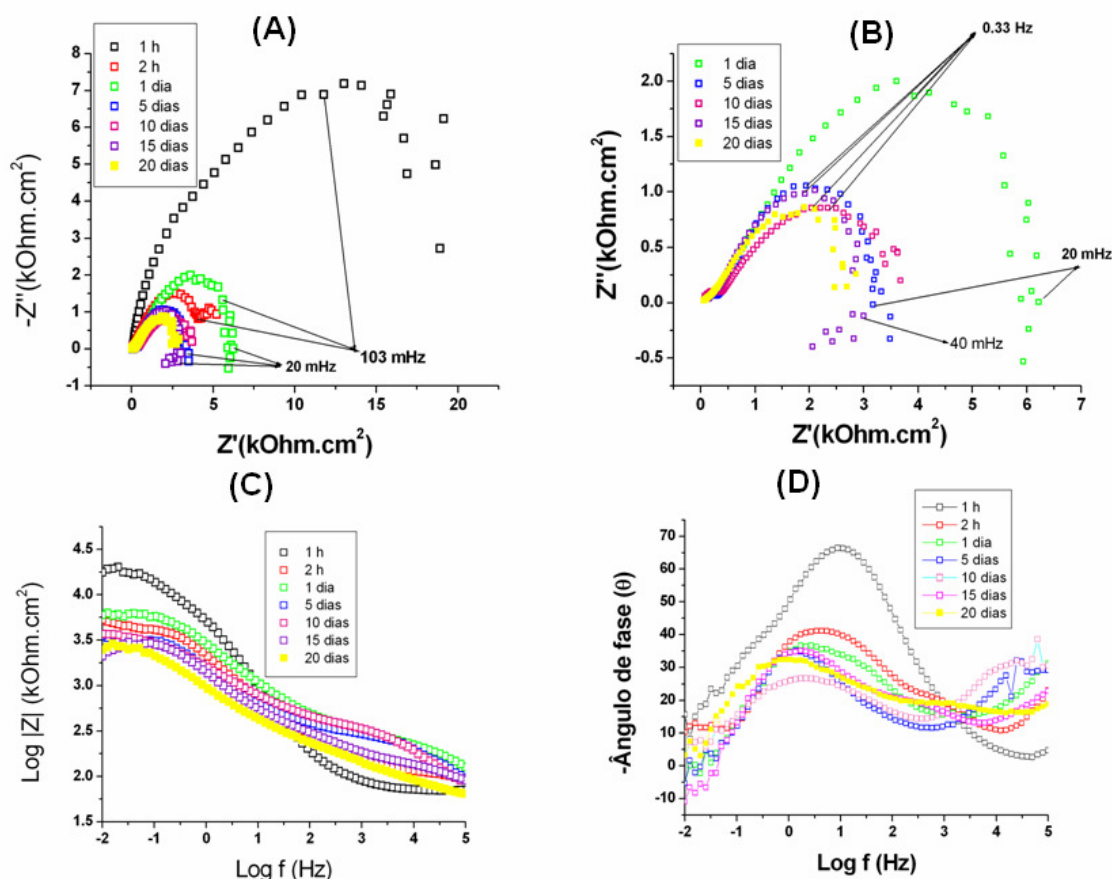


Figura 42: EIE da liga de alumínio 2024T-3 com camada de silano dopada com cério em diferentes tempos de imersão em solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ molL}^{-1}$.

I.3.3.G – Camada Tipo *Sandwich*

A camada tipo *sandwich* mostra para 1 h de imersão em NaCl 0,1 molL⁻¹, uma EIE contendo duas constantes de tempos definidas (Fig. 43) a qual pode ser representada pelo CE R₁[(Q₁R₁)(Q₂R₃)] (Fig.45- A). Uma das constantes de tempo encontra-se na região das baixas frequências (0.1 Hz) relativa a porção mais externa da camada tipo sandwich, ou seja, a interface solução/camada tipo sandwich sendo representada por Q₁ e R₂ (1 μ F/cm² e 22,75 kΩ.cm², respectivamente) associados em paralelo. A outra constante de tempo encontra-se na região das médias frequências representada por Q₂ e R₃ (0,7 mF/cm² e 13,62 kΩ.cm², respectivamente), relativa à porção mais interna da camada tipo sandwich, ou seja a interface camada/óxido. Para 2h de imersão, a camada tipo *sandwich* apresenta uma sobreposição das constantes de tempo observadas com 1h de imersão e um nítido alargamento no perfil do gráfico ângulo θ *versus* Log f apresentando um comportamento eletroquímico condizente com o CE R₁(Q₁R₂), onde Q₁ e R₂ tem valores de 0.34 μ F/cm² e 227,4 KΩ.cm², respectivamente (Fig. 43 –B). Com o aumento do tempo de imersão temos a diminuição dos valores de resistência e aumento dos valores de capacitância (Fig. 44).

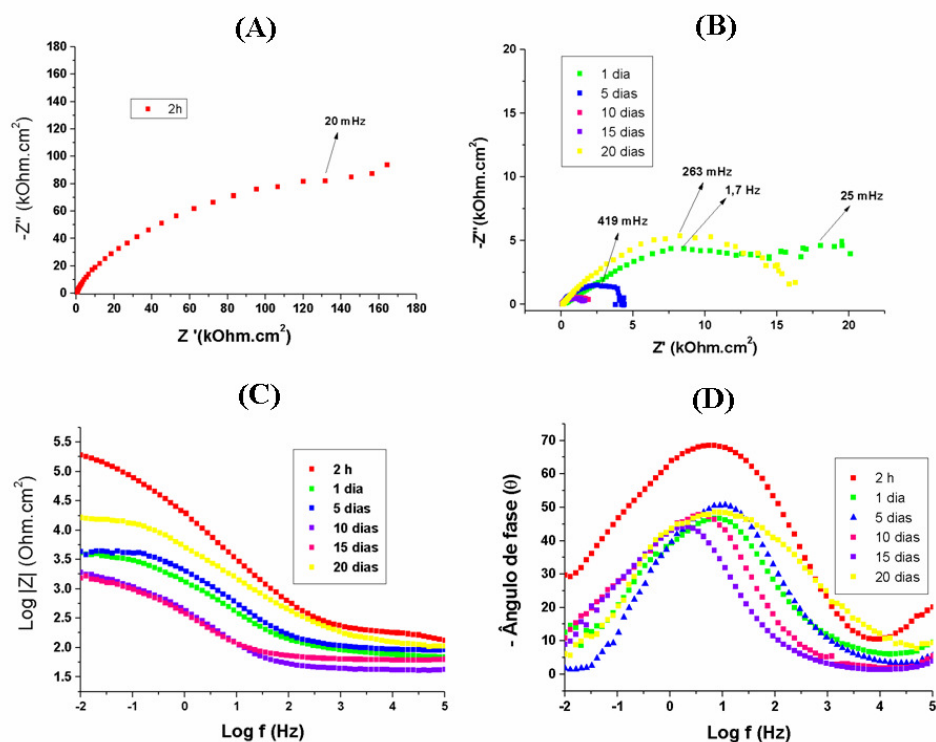


Figura 43: EIE da liga de alumínio 2024 T-3 com camada depositada tipo *sandwich* em diferentes tempos de imersão.

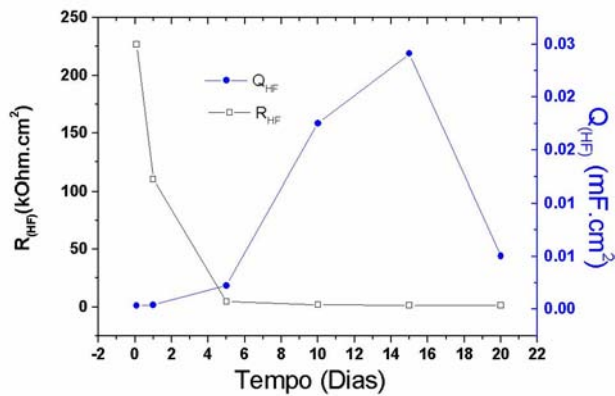


Figura 44: Variação da resistência e da capacitância na superfície da liga de alumínio 2024 T-3 com camada depositada tipo *sandwich* após vários dias de imersão da mesma em solução de NaCl 0,1M. Valores de resistência e capacitância obtidos através da análise de circuitos equivalentes dos digramas de EIE

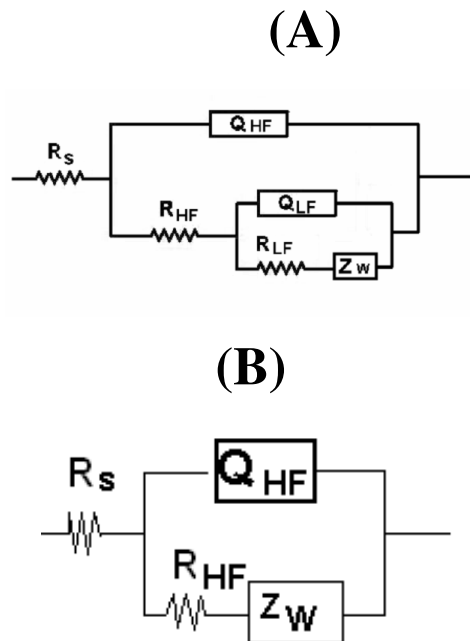


Figura 45: Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada tipo *sandwich* com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹: Circuitos: (A) 2 h, 1 e 5 dias; e (B) 10, 15 e 20 dias.

Conclusão Parcial:

Todas as camadas testadas mostraram um decréscimo nos valores de resistência e aumento dos valores de capacitância, entretanto a camada depositada tipo sandwich mostrou estas variações menos pronunciadas. A camada de conversão de cério não mostrou ângulos de fase negativos na região das baixas frequências após 5 dias de imersão como a camada de TMSPM, confirmando que o bloqueamento dos IMCs por óxido e/ou hidróxido de cério exerce um papel fundamental no impedimento de processos corrosivos mais severos.

A camada de conversão de cério apresentou um efeito sinérgico com a camada de TMSPM, o qual pode ser observado pelos maiores valores de resistência e menores valores de capacitância quando utilizados conjuntamente.

Conclui-se também que o cério mostra maior eficiência na proteção da liga entre duas camadas de TMSPM (camada depositada tipo sandwich) do que na forma impregnada à camada de silano (camada de silano dopada com cério).

I.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

I.3.4 Estudo comparativo entre a camada depositada tipo *sandwich* e camada de silano dopada com cério

São muitos os estudos que inserem inibidores de corrosão na camada de silano a fim de obter melhoria da proteção à corrosão passiva com a proteção à corrosão ativa.

Contudo somente a combinação do silano (proteção passiva) com um inibidor de corrosão (proteção ativa) não é o suficiente para proteger o substrato metálico em contato com eletrólitos ou atmosferas mais agressivas. Inclusive existe a possibilidade de que a inserção do inibidor desestabilize a rede de sol-gel na camada de silano causando um período de vida ainda menor para a camada de silano [53]. No intuito de que tenhamos bons resultados, o inibidor deve estar isolado dentro do filme de silano, ou seja, não deve interagir de forma que desestabiliza as ligações Si-O-Si, ex: inibidores na forma de nano partículas. O inibidor deve estar inativo na rede siloxano e tornar-se ativo somente na superfície metálica. Nesse sentido, avaliamos os resultados das camadas depositadas tipo *sandwich* e de silano dopada com cério a fim de avaliar em qual delas o nitrato de cério foi capaz de causar mais benefícios ao substrato metálico. Observamos que a camada depositada tipo *sandwich* apresenta potencial de corrosão mais positivo (Fig. 46) e valores de densidades de corrente compatíveis com a camada de silano dopada com cério (Fig.47). Tais resultados confirmam que, no potencial de circuito aberto, o cério apresenta ação mais benéfica na camada depositada tipo *sandwich*, ao passo que sob polarização anódica, ambas as camadas estão condizentes com uma proteção à corrosão ativa.

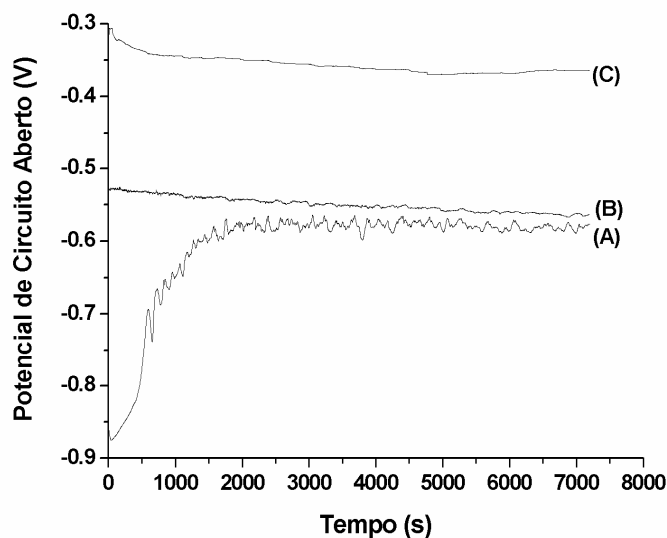


Figura 46: Potencial de circuito aberto da liga de alumínio 2024 T-3 sem nenhum tratamento (A), com camada de silano dopada com cério (B) e com camada tipo sandwich (C) durante 2h de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

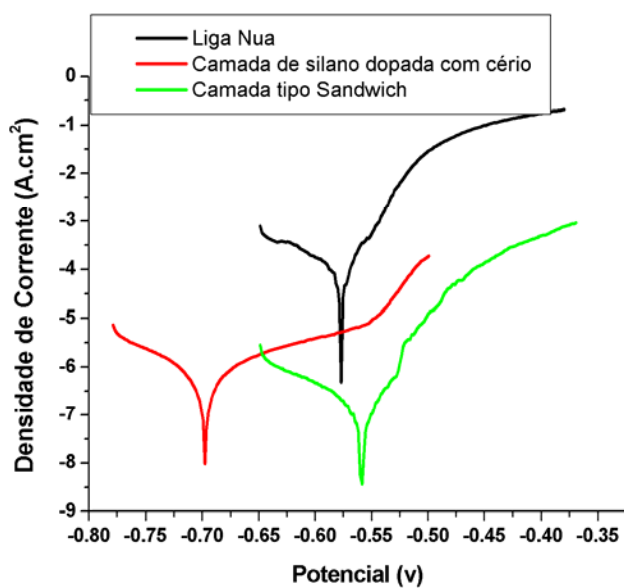


Figura 47: Polarização Linear da liga de alumínio nua, com camada de silano dopada com cério e com camada tipo sandwich após 1h de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Conclusão Parcial:

O potencial de corrosão deslocado para valores mais positivos da camada depositada tipo sandwich, bem como a diminuição dos valores de densidades de corrente comparado à liga nua, mostram sua eficiente atuação contra a corrosão para tempos recentes de imersão (1 h).

Sob polarização anódica, é possível observar que a inserção de cério entre duas camadas de TMSPM ou impregando na camada de TMSPM, faz com que se obtenha menores densidades de corrente, confirmando o efeito barreira de ambas as camadas.

I.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

I.3.5 Microscopia de Força atômica da superfície das camadas à base de TMSPM e/ou nitrato de cério

Nas microscopias de força atômica da Fig.48, observamos uma rugosidade de cerca de 1,6 -2,0 μm para todas as imagens, o que confirma que o crescimento das camadas acompanha a rugosidade da camada prévia. É possível observar ainda grupamentos volumosos em determinadas regiões na camada tipo sandwich, o que gera uma topografia bastante variável.

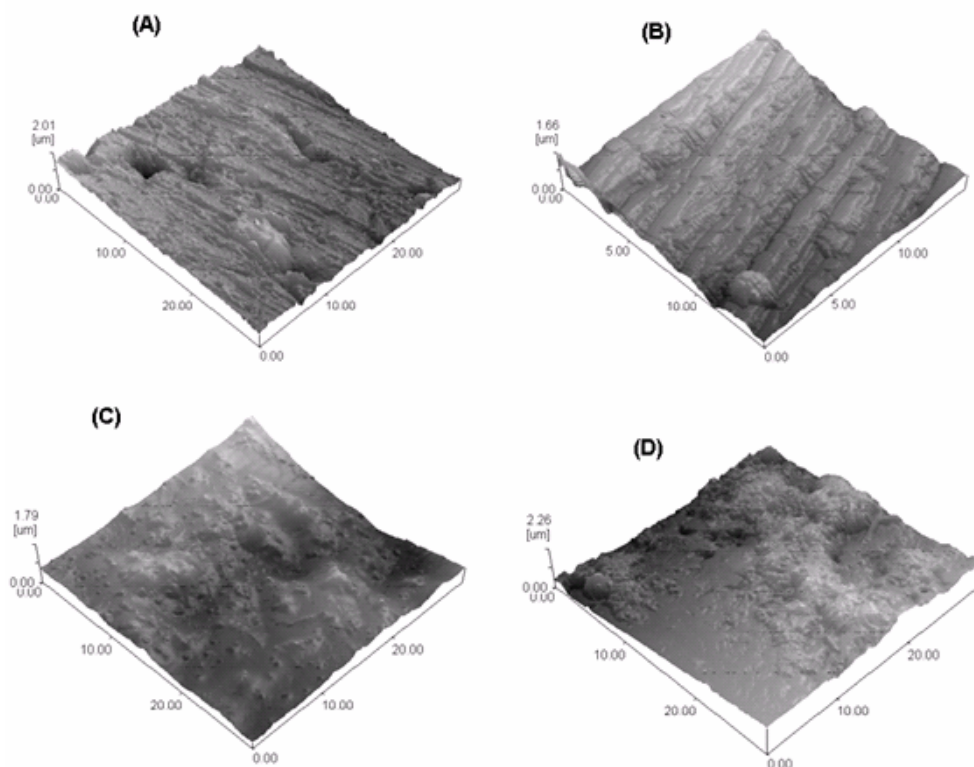


Figura 48: Microscopia de força atômica da liga de alumínio 2024 T-3 nua após pré-tratamento com água e álcool (A), com camada de conversão de cério (B), com camada de silano TMSPM (C) e com camada tipo sandwich.

I.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

I.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Elétrons da superfície das camadas à base de TMSPM e/ou nitrato de cério

A Figura 49 apresenta a microscopia (MEV) da liga nua e com os diferentes tratamentos superficiais antes da imersão em $\text{NaCl } 0,1\text{molL}^{-1}$. A liga nua Fig.49-A exibe irregularidades apesar da preparação da superfície por polimento até lixa de granulometria 2000. As imagens para a camada de TMSPM (Fig. 49-B) e camada de silano TMSPM/cério (Fig.49-D) indicam que tais camadas acompanham a rugosidade da superfície. No entanto, a camada de conversão de nitrato de cério (Fig.49 B), a camada de cerio/silano TMSPM (Fig.49-E) e a camada depositada tipo sandwich (Fig.49 F) evidenciam que o crescimento das mesmas não só acompanha a rugosidade da superfície da liga como também as preenche.

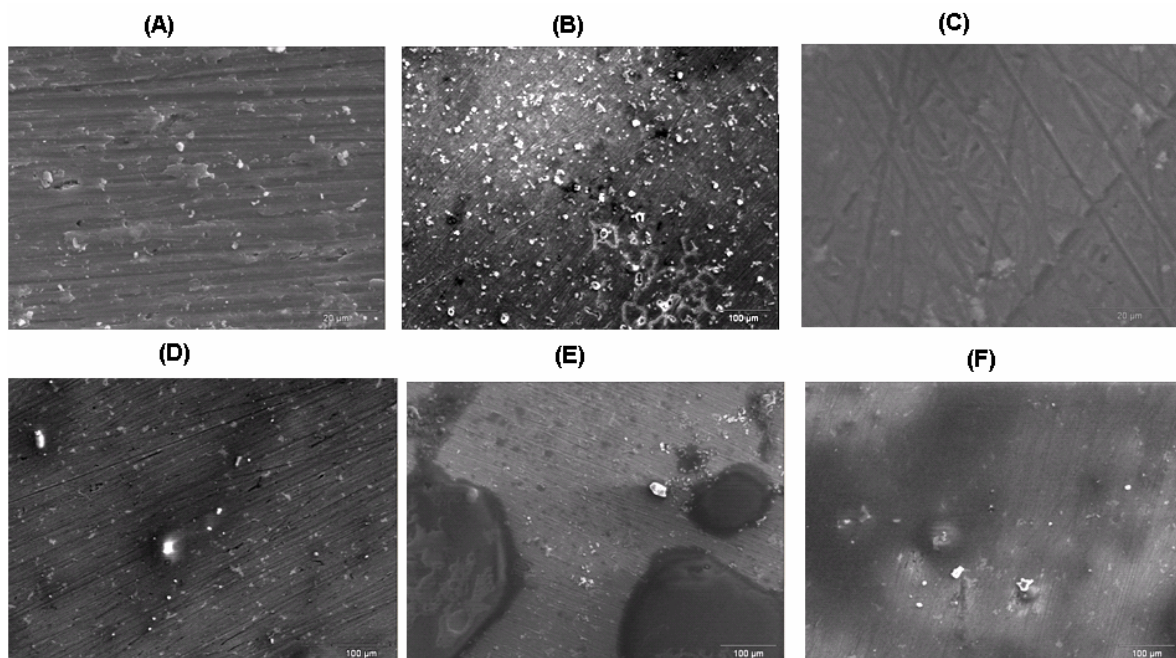


Figura 49: MEV da liga AA2024 T-3 sem imersão em nenhum meio: (A) liga nua, (B) revestida com camada de conversão de nitrato de cério, (C) Revestida com camada de

silano TMSPM, (D) revestida com camada de silano TMSPM/nitrato de cério, (E) camada de nitrato de cério/Silano TMSPM, (F) camada depositada tipo *Sandwich*.

Os pontos esbranquiçados nas imagens de MEV nas amostras tratadas com nitrato de cério (Fig. 49-B, 49-D, 49-E e 49-F) foram analisadas por EDS. Na Figura 50, temos os picos referentes à presença de cério e alumínio em todas as camadas.

Diferentemente, a camada depositada tipo *sandwich* não mostrou pico relativo ao alumínio, significando um mais completo recobrimento da superfície da liga.

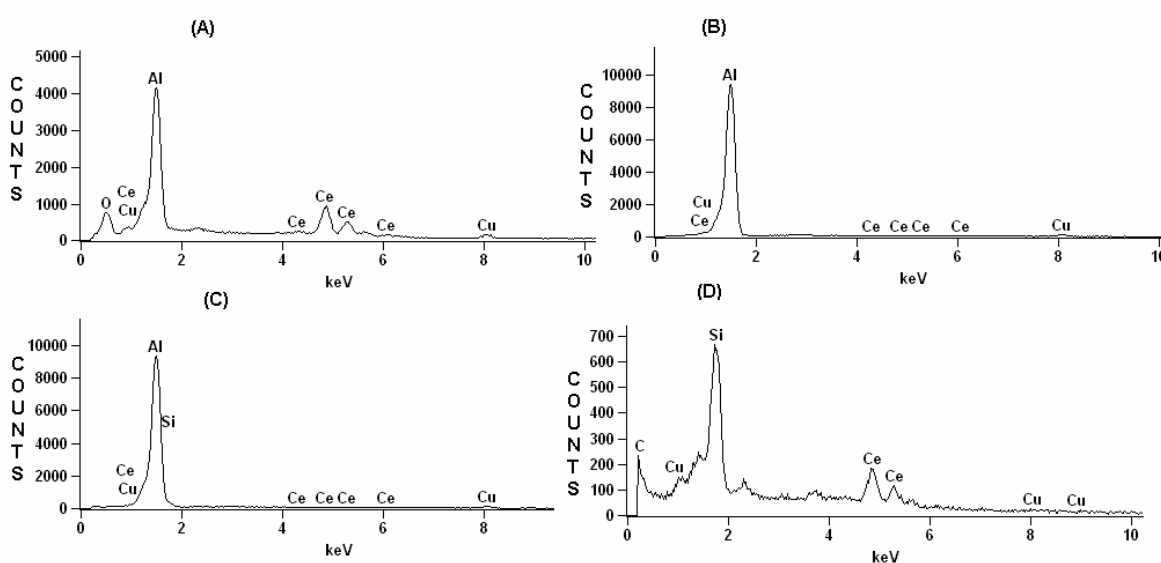


Figura 50: Espectro de EDS dos pontos brancos sobre a liga AA2024 T-3 submetida aos diferentes tratamentos superficiais antes da imersão em $\text{NaCl } 0,1\text{molL}^{-1}$: (A) camada de conversão de nitrato de cério, (B) camada nitrato de cério/silano TMSPM, (C) silano TMSPM/ nitrato de cério e (D) camada depositada tipo *Sandwich*.

Os EDSs sobre o MEV das amostras tratadas com a camada de silano TMSPM estão mostrados na Figura 51 e são relativos aos MEV da Figs. 49-C, 49-D, 49-E e 49-F. Todos os espectros mostram a presença de silício, entretanto na camada de cério/silano TMSPM (Fig.51 B) e na camada depositada tipo sandwich (Fig. 51 D) o intenso pico relativo a silício nas regiões escurecidas confirma um maior grau de recobrimento.

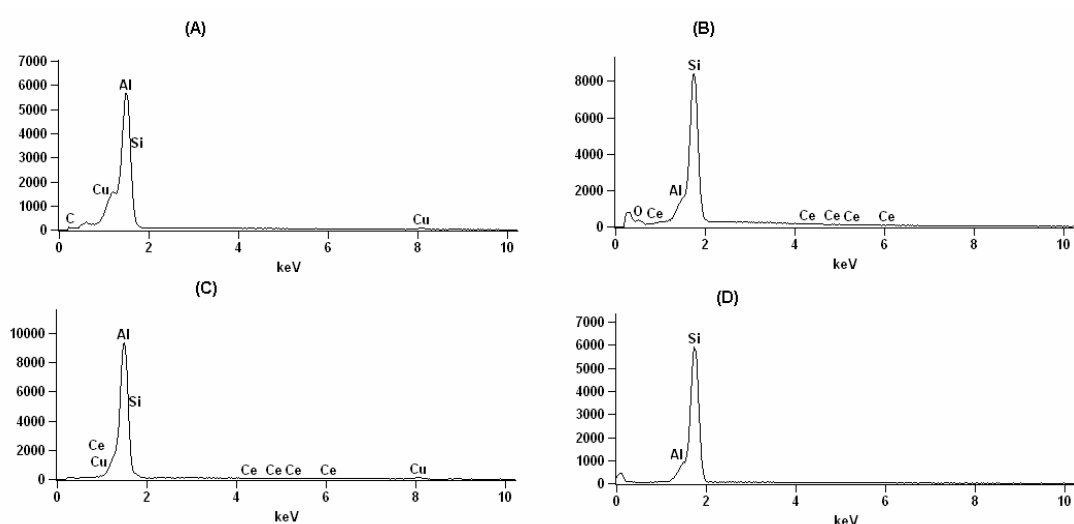


Figura 51: Espectro de EDS sobre os pontos escuros da liga AA2024 T-3 submetida aos diferentes tratamentos superficiais antes da imersão em $\text{NaCl } 0,1\text{molL}^{-1}$: (A) camada de silano TMSPM, (B) camada de nitrato de cério/ silano TMSPM, (D) camada de silano TMSPM/ nitrato de cério, e (D) camada depositada tipo *Sandwich*.

As imagens de MEV obtidas após 30 dias de imersão em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.1 \text{ molL}^{-1}$ para a liga com camada tipo sandwich está mostrada na Figura 52. É possível observar duas regiões bem distintas: regiões brancas e escurecidas. Nas regiões brancas (Fig. 52 A), um intenso pico de silício foi detectado, o qual é atribuído à presença do silano na camada. Nas regiões mais escurecidas (Fig.52 B), o EDS mostra um pico intenso de alumínio, possivelmente atribuído às áreas descobertas sobre a superfície da liga.

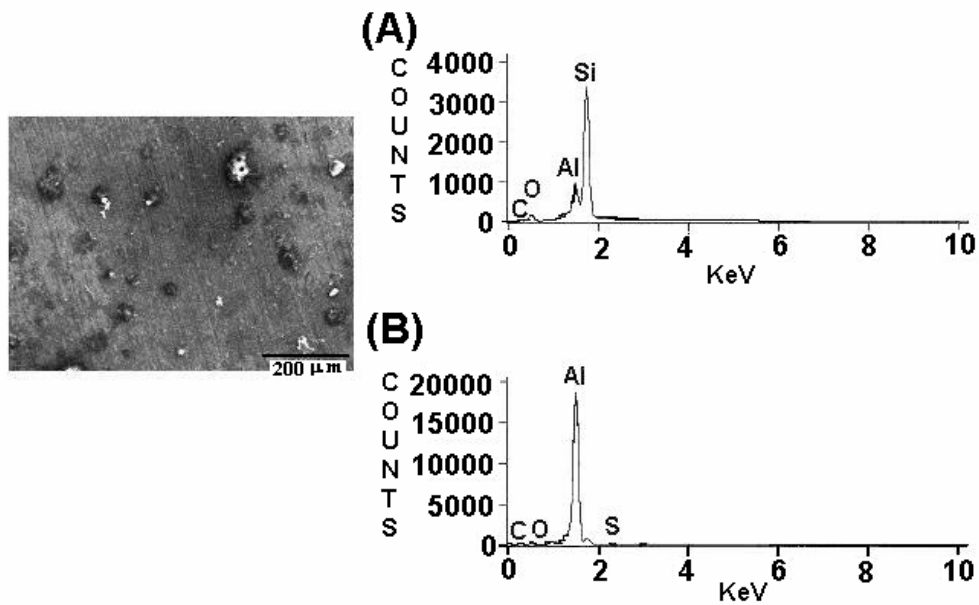


Figura 52: MEV e EDS da superfície da liga AA2024 T-3 após imersão por 30 dias em solução contendo Na_2SO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$.

A fim de avaliar o efeito da imersão em meio contendo cloretos, foram feitas análises de MEV e EDS da liga com camada tipo sandwich após 3 dias de imersão em solução de NaCl $0,1\text{ molL}^{-1}$ (Figura 53). O EDS mostra nas regiões brancas, picos referentes à presença de Si e Cl, que são atribuídos a presença da camada de silano e a adsorção de ânions Cl^- , respectivamente. Nas regiões escurecidas, os picos referentes a presença de Al, Cu, Mn, Na and Cl, são atribuídos à adsorção de cloreto nas áreas descobertas sobre a superfície da liga.

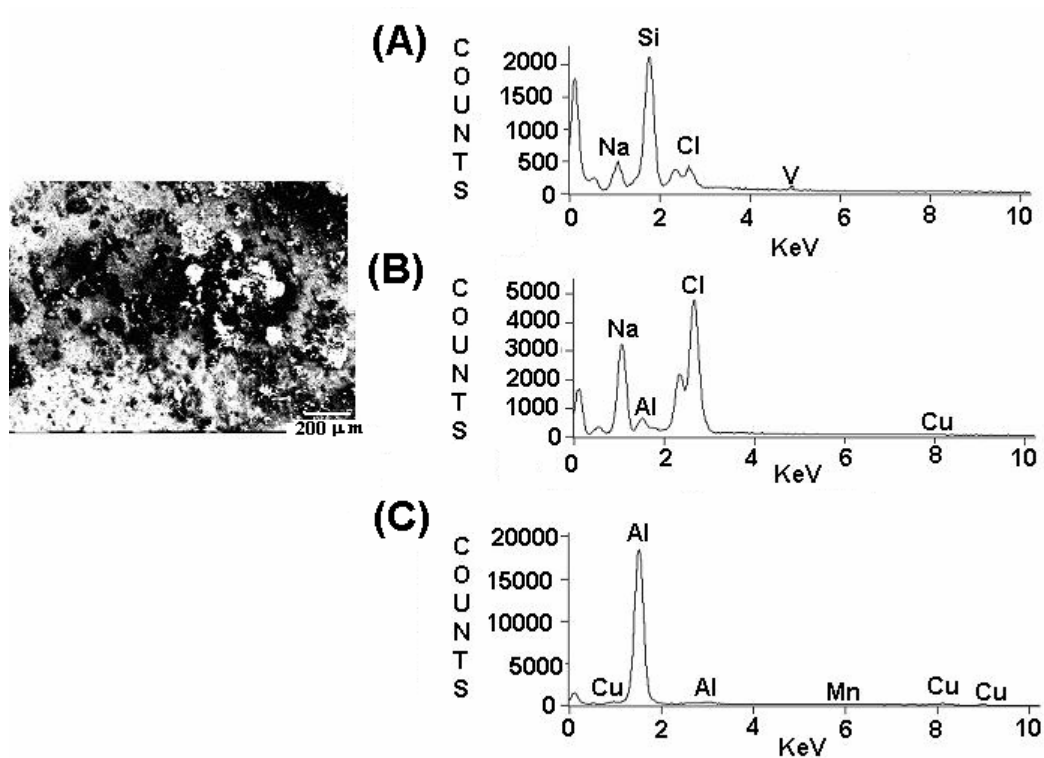


Figura 53: MEV e EDS da superfície da liga AA2024 T3 após imersão por 3 dias em solução contendo NaCl 0,1molL⁻¹.

Conclusões parciais

Observa-se uma maior proporção de áreas descobertas nas camadas de TMSPM e conversão de cério. Das camadas feitas, a que mostra maior grau de recobrimento é a camada depositada tipo sandwich.

I.4 CONCLUSÕES GERAIS

Este estudo mostrou o efeito dos diferentes tratamentos superficiais baseado na deposição em camadas de TMSPM e/ou nitrato de cério sobre a liga de alumínio 2024 T-3 em meio contendo cloretos.

Observa-se que todas as camadas auxiliam no retardo de processos corrosivos sobre a superfície da liga. Após 20 dias de imersão em $\text{NaCl } 0.1 \text{ molL}^{-1}$, a camada de TMSPM aponta uma baixa resistência à corrosão comparada a outras camadas apresentando inclusive comportamento indutivo. A camada de nitrato de cério confirma que o bloqueamento dos IMCS presentes na superfície da liga tem um papel fundamental no impedimento da propagação de processos corrosivos mais severos, mesmo que não apresente uma estrutura homogênea. A presença de nitrato de cério entre duas camadas de TMSPM (camada depositada tipo *sandwich*) apresenta uma ação inibidora da corrosão superior à presença de nitrato de cério impregnada na camada de TMSPM (camada de silano dopada com cério), a qual foi atribuída a um maior grau de recobrimento sobre a superfície da liga da mesma. Todos os dados obtidos até o momento indicaram um sinergismo entre o silano TMSPM, por sua propriedade de camada barreira, e o nitrato de cério, por sua proteção a corrosão ativa, inibindo a reação de redução de oxigênio sobre os IMCs presentes na liga.

CAPÍTULO II

Síntese, Análise e caracterização do desempenho anticorrosivo do nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano sobre alumínio 99,999% e a liga de alumínio 2024 T-3

II.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	80
II.1.1. Método sol-gel e suas aplicações.....	82
II.1.2 Propriedades do sal de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano.....	86
II.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	89
II.2.1 Materiais e métodos.....	89
II.2.1 Síntese.....	90
II.2.2 Processo de pré-tratamento dos substratos, deposição e cura do (HOR₂dabco)NO₃ sobre Alumínio 99,999% e AA2024 T-3.....	92
II.2.3 Testes Eletroquímicos.....	94
II.2.4 Análise termogravimétrica.....	94
II.2.5 Análise de Ressonância magnética nuclear de ¹³C.....	94
II.2.6 Análises de MEV e EDS.....	95
II.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
II.3.1 Análise de Ressonância magnética nuclear de ¹³C.....	96
II.3.2 Análise Térmica.....	98
II.3.3 Análise das medidas de EIE em diferentes meios para o alumínio revestido.....	99
II.3.4 Curvas de polarização anódica	107

II.3.5 Análise de MEV e EDS	110
II.3.6 Análise das medidas de EIE da liga AA2024 T-3 revestida em NaCl 0,1molL ⁻¹	113
III.3.7 Análise de MEV e EDS do sal de nitrato e sulfato de 1,4-bis-(3-R ₂ silil-R ₁)diazoniabicyclo[2.2.2]octano	115
II.4 CONCLUSÕES GERAIS.....	117
IV BIBLIOGRAFIA.....	118
V PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127

II.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos, materiais híbridos orgânicos - inorgânicos preparados pelo método sol-gel têm recebido considerável atenção como novos materiais funcionalizados para proteger o alumínio e as ligas de alumínio contra a corrosão [1, 2, 6, 8, 70-74]. O método sol-gel de síntese além de possuir a vantagem de formação de híbridos com novas propriedades físico-químicas resultantes da combinação de seus componentes envolvidos numa rede polimérica orgânico-inorgânica, também envolve reações de gelificação a baixas temperaturas [75 - 77]. As reações do processo sol-gel são baseadas na hidrólise e na condensação de alcóxidos de silício ou metálicos, $M(OR)_n$ (R= metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butyl, etc.). A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (OR) faz com que o átomo metálico seja suscetível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de um alcóxido ocorre pela reação deste com a água, gerando um grupo M-OH. Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando a formação das espécies M-O-M, que irá resultar, após várias etapas da condensação, em uma rede $(MO)_n$. Sendo as reações de gelificação de alcóxido de silício bastante lentas, comumente são adicionados catalisadores que são classificados como: ácidos, básicos e nucleofílicos [75].

Desta forma os filmes híbridos a base de sílica preparados pelo método sol-gel estão de acordo com as regulamentações internacionais sobre a conservação do meio ambiente, pois, permitem a redução e/ou substituição de solventes orgânicos pela água. Estes filmes podem ser facilmente preparados e depositados sobre a superfície metálica em sistemas a base de água utilizando um catalisador e um agente de reticulação [75].

A grande maioria dos organossilanos comercialmente utilizados necessita de uma etapa de hidrólise em meio hidroalcolico e os banhos possuem uma formulação de 90-98% de etanol ou 90% de metanol [1-15]. O organossilano proposto, o sal de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano após submetido a processo de pré-hidrólise torna-se solúvel em água. Desta forma, durante o processo de

deposição, a etapa de hidrólise é suprimida e também se evita a presença de álcool no banho, o que ambientalmente é mais correto, além de reduzir os custos do processo.

Este revestimento, objeto do estudo neste capítulo apresenta amplas possibilidades de aplicação em metais suscetíveis à formação de hidróxidos sobre sua superfície, visto que sob estas condições, a deposição do bis-organossilano é favorecida.

A sua deposição é feita mediante simples imersão do metal em solução aquosa contendo o bis-organossilano, eliminando a etapa de hidrólise em meio alcoólico, reduzindo os custos, diminuindo o tempo do processo e minimizando a utilização de reagentes poluentes.

Neste capítulo serão avaliadas as propriedades anticorrosivas do nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano sintetizado a partir da reação de diazotização de dabco com haloalquilsilanos após ser depositado sobre substratos de alumínio 99,999% e sobre a liga de alumínio 2024 T-3.

II.1.1 - Método sol-gel e suas aplicações

O processo sol-gel de síntese é composto de reações de hidrólise que ocorrem paralelamente às reações de condensação, conforme apresentado na Figura 54 abaixo [77]:

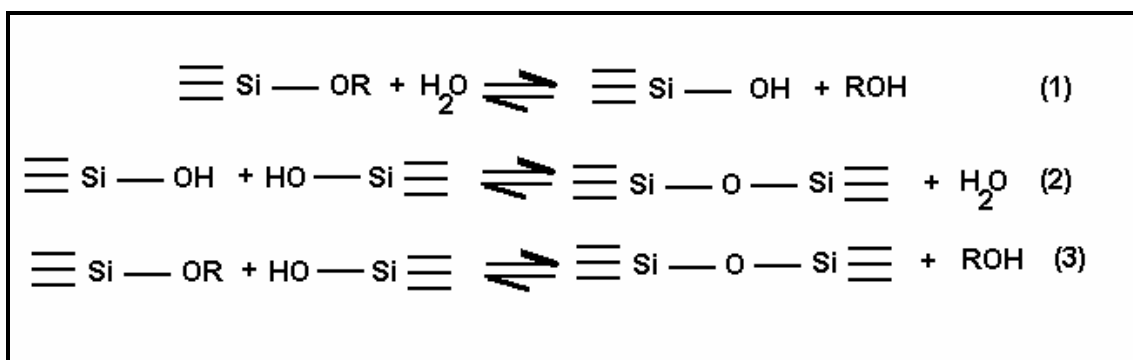


Figura 54: Esquema da reação de sol-gel [77].

A solução líquida inicial é uma solução com partículas de tamanho coloidal (1 a 100nm), chamada de sol, com posterior formação de uma rede tridimensional chamada de gel. O processo “sol-gel” depende muito da natureza do catalisador. Se a hidrólise for catalisada por uma base, ocorrerá a formação de cadeias mais ramificadas no início do processo, ao passo que, se a hidrólise for catalisada por um ácido, a velocidade de condensação será maior que a velocidade de hidrólise, ocorrendo a formação de cadeias mais longas e menos ramificadas [79]. Assim, a natureza do catalisador influencia o grau a porosidade final do sólido obtido, já que, com a catálise ácida, as cadeias ficam menos ramificadas propiciam um maior grau de compactação e uma porosidade final menor.

Entre as principais características positivas do processo sol-gel, na preparação de materiais, se destacam:

- i. Reações podem ser processadas à temperatura ambiente, o que torna possível, por exemplo, inserir na rede inorgânica biomoléculas (enzimas, proteínas, anticorpos, etc.) de difícil incorporação por outros métodos que são realizados em temperaturas elevadas [78, 79]

- ii. Possibilidade de se obter materiais de diferentes configurações como monólitos, fibras, corpos cerâmicos, filmes, membranas e pós [79]

Especificamente os híbridos à base de sílica apresentam como vantagens adicionais: um maior controle dos processos químicos envolvidos devido à cinética lenta das reações de gelificação, a qual possibilita interferir em propriedades finais do material, como por exemplo: tamanho e forma da partícula, volume e distribuição do tamanho de poros, área superficial específica. Cabe salientar que quando é utilizado um catalisador que seja um ácido de *Bronsted*, obtém-se como reação principal no processo de gelificação o ataque ácido ao oxigênio ligado ao silício, Si-OH ou Si-OR., propiciando a sua saída e conseqüentemente facilitando o ataque nucleofílico ao silício, de grupos H₂O no caso de hidrólise ou Si-OH para condensação. Considerando que as variações de basicidade do oxigênio e de acidez do silício seguem a ordem representada na Figura 55, o ataque ácido se dará preferencialmente ao oxigênio do alcóxido que é mais abundante nas extremidades dos oligômeros [79].

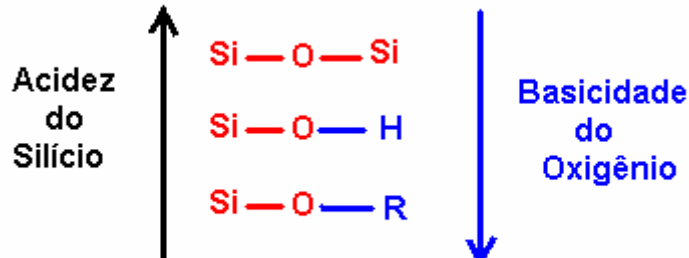


Figura 55: Acidez do silício e basicidade do oxigênio [79].

Assim a gelificação em meio ácido resultará em cadeias que se unem para formar géis poliméricos que após a secagem darão origem a uma matriz mais compacta com baixo volume de poro e cujo tamanho é, geralmente, menor que 2nm de diâmetro, chamados microporos. Entretanto, se a reação de gelificação for realizada em meio básico, que se caracteriza inicialmente pelo ataque nucleofílico ao silício, por -OH para hidrólise ou Si-O no caso de condensação, o ataque dar-se-á no silício mais ácido que é sempre o mais reticulado. Nesse caso, o gel tende a crescer mais esfericamente, formando partículas primárias esféricas. O gel resultante da interconexão das partículas

é chamado de gel coloidal, que após secagem, resultará em matriz com alta porosidade, com largas frações de poros entre 2 e 50 nm de diâmetro, chamados mesoporos.

Outro fator vantajoso consiste na menor quantidade de sub-produtos de reação comparado à outros processos de silanização, visto que o silício é menos reativo que os metais como titânio, alumínio ou zircônio.

Entre as desvantagens do processo sol-gel, pode-se citar:

- i. O alto custo de alguns precursores;
- ii. A limitação na variedade de precursores disponíveis comercialmente;
- iii. Longos tempos de processamento;
- iv. A reprodutibilidade das propriedades finais do material sintetizado só é alcançada com um controle minucioso das condições experimentais de síntese.

As possibilidades de aplicação tecnológica destes materiais são amplas, dentre elas podemos citar: catalisadores seletivos [80-82], materiais adsorventes [83- 85], materiais para processos de separação [86-88], carreadores de fármacos [89-90], sensores eletroquímicos [91-92], dispositivos ópticos [93 -94], revestimentos protetores [1, 2, 6, 8, 70-74, 95], entre outros.

Os tipos de híbridos sintetizados podem ser sub-divididos em duas classes:

Classe I: Envolve a adição de precursores moleculares orgânicos não polimerizáveis, que são solúveis no meio ao qual se obtém o silano, mas não participam das reações de gelificação. Nesse caso, no híbrido resultante, o componente orgânico, representado na Figura 56-A, encontra-se adsorvido à rede inorgânica por forças intermoleculares do tipo *van der Waals* ou ligações de hidrogênio. Estes materiais são chamados de híbridos do tipo I ou dopados (Figura 56 –A).

Classe II: Utiliza precursores organosilanos polimerizáveis que apresentam o grupo orgânico ligado diretamente ao silício. Estes materiais são conhecidos como híbridos de classe II (Fig. 56-B).

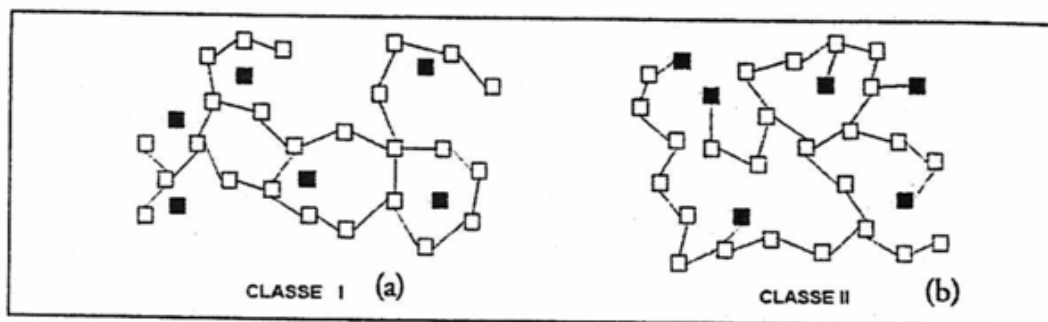


Figura 56: Representação das classes de híbridos grupo I (a) e grupo II (b) [79].

Entre os híbridos da classe II destacam-se dois tipos:

- (a) Aqueles que são formados a partir de precursores do componente orgânico que possuem apenas um ponto de polimerização, que resultarão em um híbrido que apresenta um componente orgânico preso à matriz inorgânica na forma pendente, conforme ilustrado na Fig. 57-a;
- (b) Aqueles formados a partir de precursores orgânicos que contenham dois ou mais pontos de polimerização. Nesse caso, o híbrido resultante apresenta o componente orgânico preso á rede inorgânica formando pontes, conforme representado na Fig. 57-b.

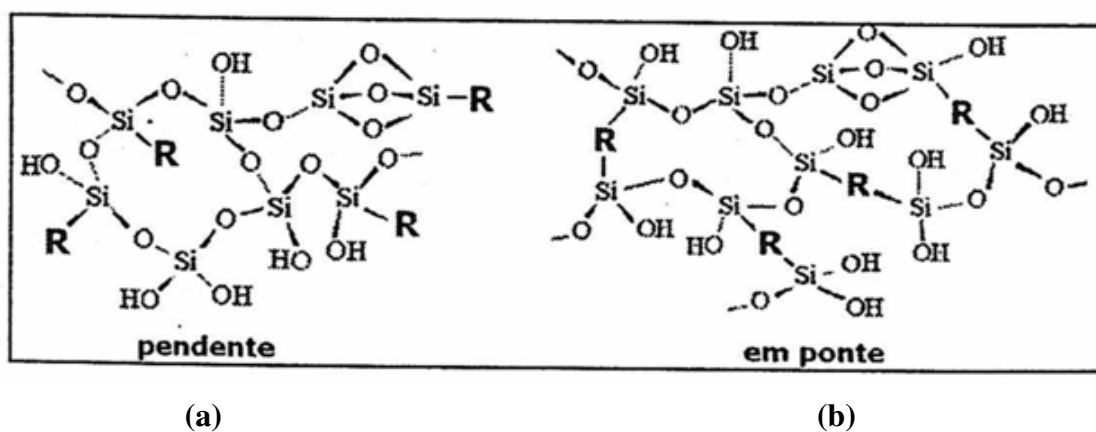


Figura 57: Tipos de híbridos da classe II: pendente (a) e em ponte (b) [79].

II.1.2 Propriedades do sal de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano

O novo material híbrido orgânico-inorgânico baseado em sílica foi primeiramente sintetizado por Arenas e col. [98-99] na forma mono funcionalizada, o cloreto de 1-azonia-4 aza-bicyclo [2.2.2.] octano (dabcosil sesquioxano), o qual mostrou interessantes propriedades tal como estabilidade térmica, solubilidade em água e habilidade de formar filmes sobre superfícies inorgânicas. O processo de reação do híbrido tipo pendente (mono funcionalizado) foi realizado através da seguinte reação do grupo orgânico dabco com cloro-propil-trimetoxisilano (CPTMS) (Figura 58) [100]:

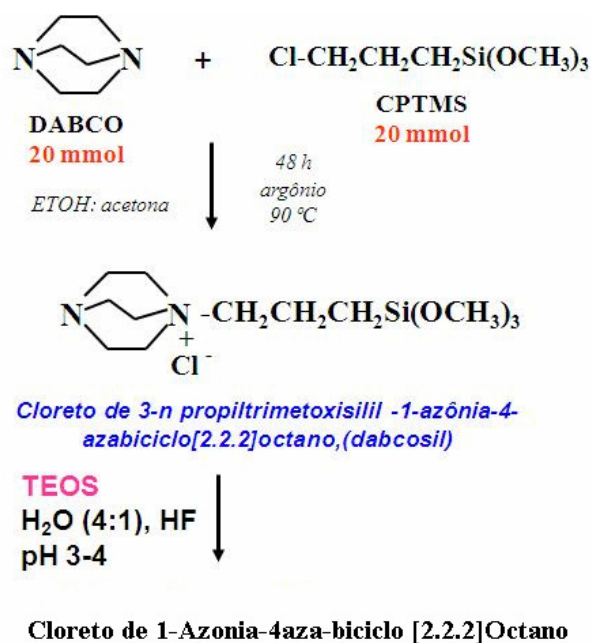


Figura 58: Esquema da síntese do cloreto de 1-Azonía- 4 aza-bicyclo [2.2.2]Octano [100].

Recentemente um novo organossilano bis-funcionalizado foi usado para a síntese do híbrido com o grupamento dabco cloreto de 1,4 diazoniabicyclo [2.2.2]octano o qual apresentou propriedades adicionais importantes tal como anisotropia que induz birefringência óptica [101] e processos de troca iônica [102-103] que permite seu uso como material adsorvente e em aparelhos eletroquímicos. A síntese do referido material híbrido foi realizada através da reação mostrada na Figura 59:

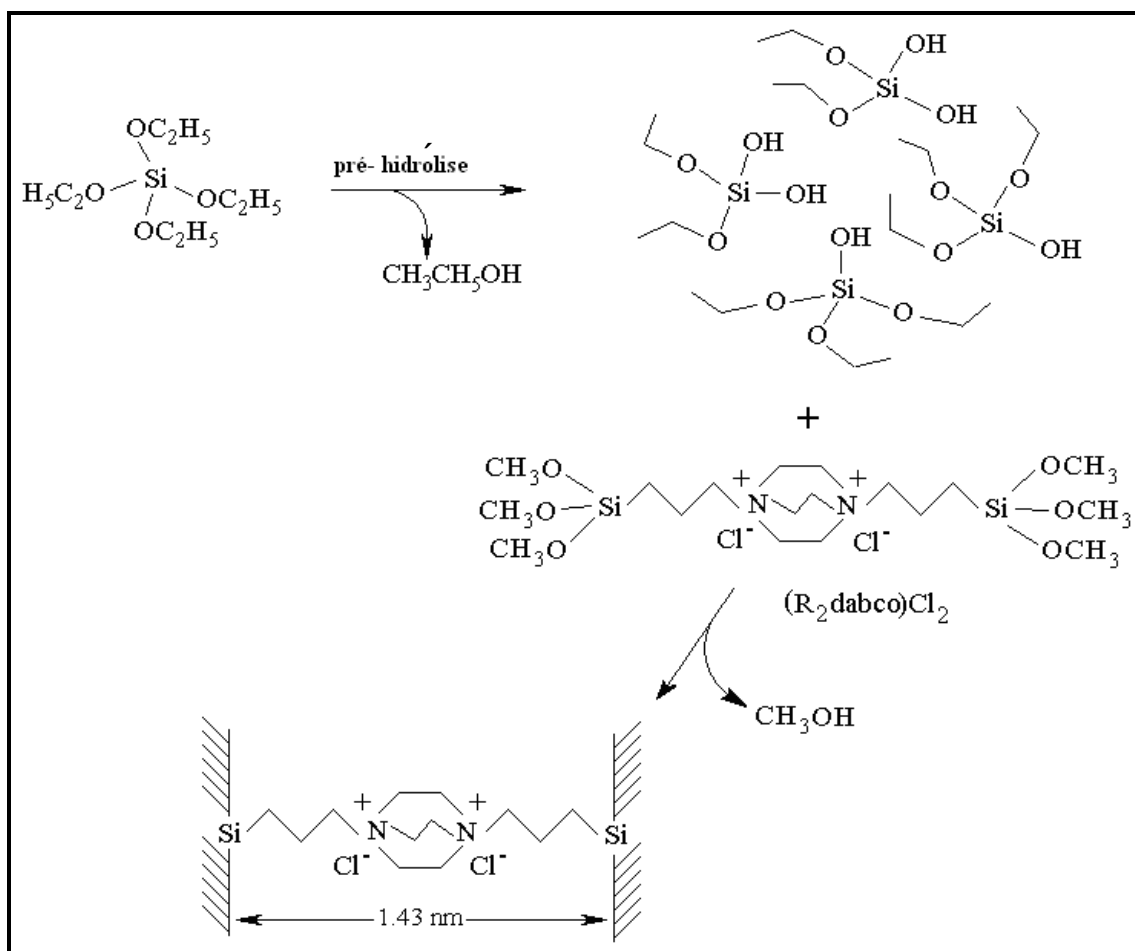


Figura 59: Esquema de síntese do híbrido contendo o grupo cloreto de 1,4 diazoniabicyclo [2.2.2]octano [104].

Cálculos teóricos por estimativa funcional de cargas mostraram que a distância aproximada entre os dois oxigênios foi de 1,38nm e entre os dois silícios foi de 1,29 nm,

conforme mostra na Figura 60. Estes resultados em conjunto com a análise de Raio-X desenvolvida por Arenas et al [101] indicam que este segue uma organização lateral em função dos grupamentos carregados.

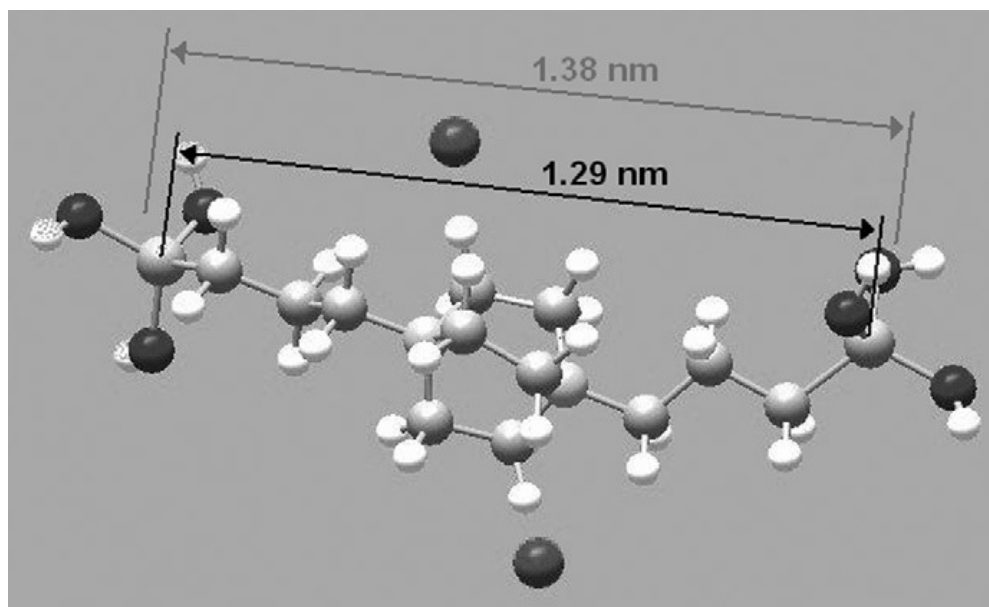


Figura 60: Estrutura teórica do híbrido contendo o grupamento cloreto de 1,4 diazoniabicyclo [2.2.2]octano [101].

Considerando estas importantes características, principalmente a solubilidade em água do bis-silano hidrolizado, este material pode ser estudado como um revestimento estável e facilmente depositado sobre a superfície do alumínio. Desta forma, diminuindo o custo do processo de deposição, pela substituição de álcool por água do processo, além de tornar o processo de revestimento mais ambientalmente correto.

II.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.2.1 Materiais

Para a execução desta tese foram utilizados os seguintes reagentes listados na Tabela 7 :

Tabela 7: Tabela de reagentes utilizados

Reagente	Fórmula	Massa Molar g.mol ⁻¹	Teor (%)	Procedência
1,4-Diazoniabicyclo [2.2.2] Octano (Dabco)	C ₆ H ₁₂ N	112,2	98%	Aldrich
3-Cloropropil trimetoxisilano	C ₆ H ₁₅ ClO ₃ Si	198,7	97%	Aldrich
Dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	73,1	99,8%	Aldrich
Tetraetilortosilicato (TEOS)	(CH ₄)Si	208,3	99%	Fluka
Ácido Fluorídrico	HF	20,0	P.A.	Synth
Álcool Etílico	C ₂ H ₆ O	46,0	P.A.	Merck
Formamida	HCONH ₂	45,0	99,5%	Merck

Os instrumentos utilizados para a realização dessa síntese foram:

- Balança Digital gehaka modelo BG 400
- Agitador magnético com aquecimento Fisaton
- Condensador de vidro
- Balão de vidro de 300ml

II.2.1 Síntese

A Figura 61 apresenta a estrutura do sal bis-organossilano híbrido, o 1,4-bis-(3-R₂silil-R₁)diazoniabicyclo[2.2.2]octano, onde X é um contra-íon nitrato, o grupo R₁ é um alquil do tipo metil, etil, propil ou butil e R₂ é um grupo alcóxido e/ou hidroxila e/ou o próprio bis-organossilano formando oligômeros através de pontes siloxanos Si – O – Si. A partir daqui o referido material receberá a denominação (HOR₂dabco)NO₃ afim de se simplificar sua descrição.

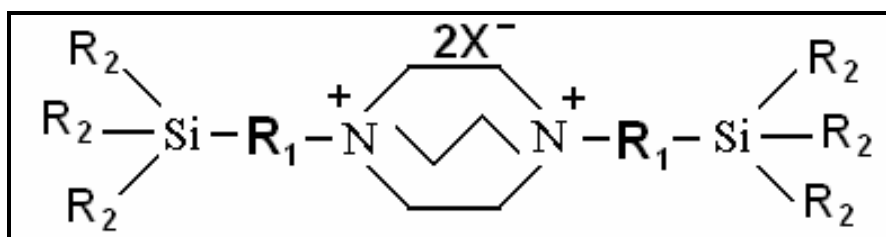


Figura 61: Estrutura do sal de bis-organossilano (HOR₂dabco)NO₃

Este sal é obtido a partir de três etapas de reações, descritas a seguir:

Etapa 1 → Formação do precursor orgânico:

Reação entre o composto dabco, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano e cloropropiltrimetoxissilano na estequiometria de 1:2. Essa reação ocorreu na temperatura de 80°C, sob atmosfera inerte, usando-se dimetilformamida como solvente. Após 3 dias de reação o produto final, ou seja o precursor orgânico, precipita no meio reacional e é lavado com metanol, colocado na centrífuga e seco na estufa à 60°.

Etapa 2: Gelificação do precursor Orgânico:

O precursor orgânico obtido na etapa 1 foi dissolvido em formamida, na presença de água, na relação v/v água/solvente de 0,03, e também com adição de 0,01ml de HF à 70°C. Após a dissolução do precursor orgânico, a solução resultante foi então aquecida na temperatura de 70 °C durante um período de 30 dias a fim de evaporar todo o solvente. O produto final é um híbrido silsesquioxano (Esquema 1) contendo o cátion 1,4 diazonia biciclo[2.2.2.] octano e o ânion o cloreto.

Etapa 3: Troca iônica de cloreto por nitrato no silsesquioxano:

O cloreto de 1,4-bis-(3-propil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano silsesquioxano é triturado em um gral com pistilo e após são feitas sucessivas lavagens com solução resfriada de nitrato de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ a fim de se obter a partir de um processo de troca iônica o sal nitrato de 1,4-bis-(3-propil)diazoniabiciclo[2.2.2]octano silsesquioxano. Este produto será denominado $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$.

II.2.2 Processo de pré-tratamento dos substratos, deposição e cura do (HOR₂dabco)NO₃ sobre Alumínio 99,999% e AA2024 T-3

O processo de deposição compreende três etapas: pré-tratamento do substrato, deposição do bis-organossilano e cura do bis-organossilano sobre a superfície metálica.

Tais etapas seguem a descrição abaixo:

Pré-Tratamento dos substratos metálicos:

- Eletrodos de disco de Alumínio 99,999% de pureza (0,28 cm² de área exposta aparente procedência Goodfellow) foram polidos com lixas de diferentes granulometrias (nº 280 até 2000), lavados com água destilada, imersos em álcool P.A. por 3 minutos e lavados com água destilada novamente.
- Chapas de Alumínio 2024 (1 cm² de área exposta procedência Alcoa do Brasil) foram polidas com lixas de diferentes granulometrias (nº 280 até 2000) e após imersas em álcool P.A. por 3 minutos e lavadas com água destilada novamente.

Antes da etapa de deposição todas as amostras foram secas sob ar quente.

Processo de deposição:

Camadas Simples

O bis-organossilano foi depositado sobre mediante imersão durante 30 minutos do alumínio 99,999% ou da liga de alumínio 2024 T-3, na temperatura de 45°C, em solução aquosa contendo 4,21 % vol/vol do sal nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano.

Camadas depositadas tipo *sandwich*:

Estas camadas foram feitas somente sobre a liga de alumínio 2024 T-3 com o objetivo de melhorar o desempenho do revestimento. Esta camada foi realizada em quatro etapas: a primeira compreende o processo de camada simples descrito acima, a segunda e a terceira etapas consistem de duas imersões consecutivas em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ $0,01\text{molL}^{-1}$, sendo que após cada imersão foi realizado o processo de cura em estufa por 1h a 85°C . A última etapa consiste na deposição conforme descrito acima para a camada simples .

Processo de Cura:

O processo de cura foi realizado colocando-se os eletrodos metálicos após a deposição do silano em estufa a 85°C durante 1 hora.

II.2.3 Testes Eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em três eletrólitos: solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$ (pH=7), solução 0,3% Na_2SO_4 (pH=3) e solução $0,1\text{molL}^{-1}$ Na_2SO_4 (pH=7).

Todas as medidas foram feitas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos com fio de platina como eletrodo auxiliar, o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e como eletrodo de trabalho um eletrodo de disco de alumínio 99,999% da Goodfellow com $0,28\text{cm}^2$ de área aparente e chapas AA2024 com 1cm^2 de área exposta. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um equipamento AUTOLAB PGSTAT 30/FRA. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitas com uma faixa de frequência de 10kHz até 10mHz e com uma amplitude de voltagem senoidal de 10mV. Curvas de polarização anódica foram realizadas com uma velocidade de 2mV/s em diferentes intervalos de potencial, descritos no texto.

II.2.4 Análise termogravimétrica

As amostras do xerogel precursores foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) sob atmosfera de argônio. O equipamento utilizado foi Shimadzu modelo TGA-50 2. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800°C com uma velocidade de $20^\circ\text{C}/\text{minutos}$. A curva diferencial foi obtida pelo programa Origin 6.0

II.2.5 Análise de Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

^{13}C NMR no estado sólido foi feita em um aparelho Bruker 300/P usando MAS (ângulo mágico) com CP (cross-polarization). O experimentos de ^{13}C NMR foram obtidos utilizando comprimentos de pulso de 1ms e ciclos de atraso de 2s.

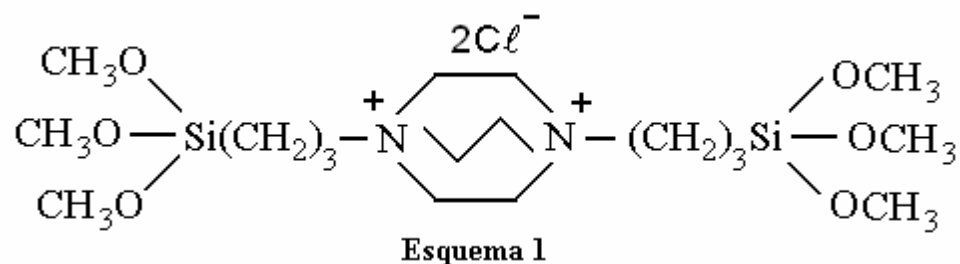
II.2.6 Análises de MEV e EDS

As análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia de dispersão de elétrons (EDS) foram realizadas em equipamento Jeol modelo JSM 5800 a 20kV.

II.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.3.1 Análise de Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

O híbrido silsesquioxano cloreto de 1,4-bis-(3-propil)diazoniabicyclo [2.2.2]octano foi obtido de acordo com o método descrito em II.2.1, e caracterizado por CP MAS ^{13}C (Figure 61). Os picos em 10.1, 16.1 and 66.9 ppm correspondem aos grupamentos n-propil localizados entre o silício e o átomo de nitrogênio. O pico em 52.4 ppm é devido ao carbon do grupamento dabco e o pico em 45.1 ppm é relativo aos grupamentos metoxi. A estrutura proposta esta apresentada no esquema 3 abaixo.



Após a hidrólise do híbrido precursor, o material híbrido resultante torna-se solúvel em água e será denominado Bis-silano cloreto de dabco. Os grupos metoxi podem ser parcialmente ou totalmente hidrolisados como mostrado no esquema 2 abaixo, onde o processo de troca iônica também deve ser considerado. Nesta etapa, um processo incipiente de gelificação formando oligômeros deve ser também considerado.

O material resultante é denominado de Bis-silano nitrato de dabco, ou ainda, $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$.

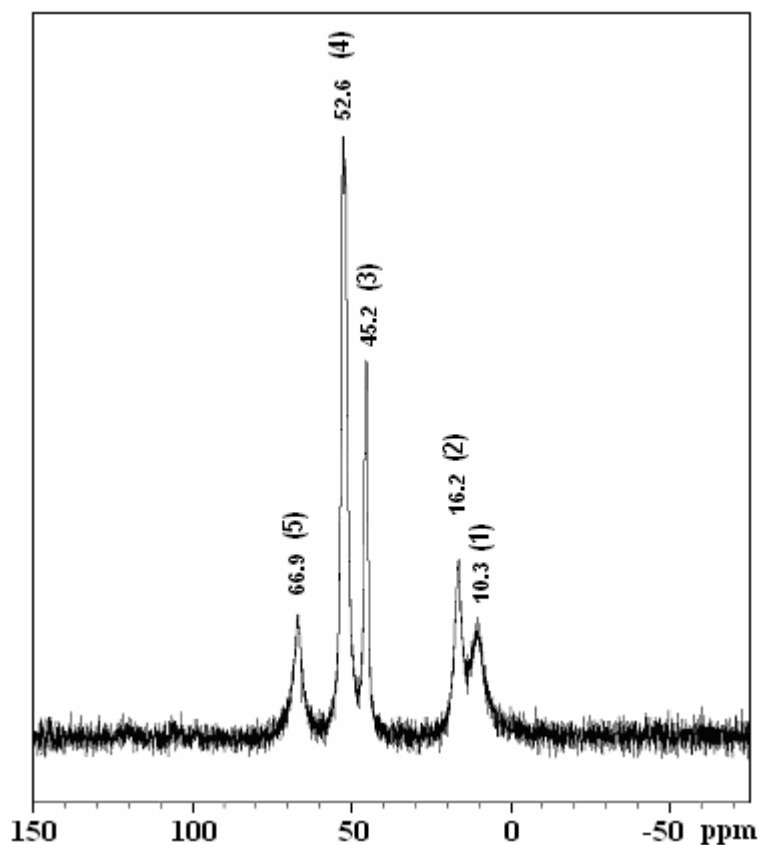
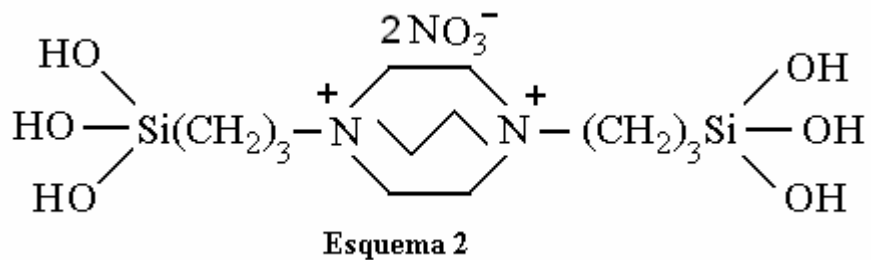


Figura 61: Análise de Ressonância magnética nuclear de ^{13}C do Bis-organosilano precursor cloreto de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicycli [2.2.2]octano.

II.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.3.2 Análise Térmica

Os resultados termogravimétricos do precursor cloreto de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicycli [2.2.2]octano estão apresentados na Figura 62 abaixo. A perda de massa na temperatura ambiente até 150°C é atribuída a perda de água adsorvida por ligações de hidrogênio sobre os grupamentos silanol, por hidratação dos grupos carregados e também por reações de desidroxilação. De 150°C até 600°C a perda de massa foi atribuída à decomposição dos componentes orgânicos e também reações de desidroxilação dos grupamentos silanol. A perda mais significativa foi a 250°C. Estes resultados confirmam a formação de um híbrido estável termicamente até 250 °C.

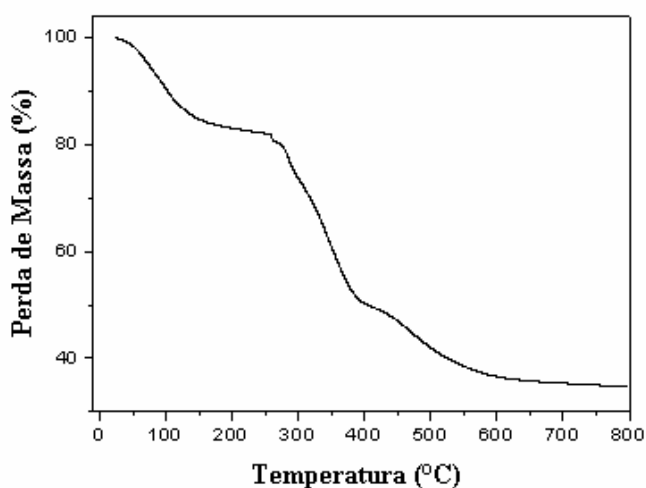


Figura 62: TGA do precursor orgânico cloreto de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicycli [2.2.2]octano.

II.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.3.3 Análise das medidas de EIE em diferentes meios para o alumínio revestido

Medidas de EIE foram utilizadas para a avaliação das propriedades anticorrosivas do material híbrido (HOR₂dabco)NO₃ depositado sobre o substrato de alumínio. A Figura 61 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo de alumínio não tratado e tratado com o híbrido sol-gel (HOR₂dabco)NO₃ após 1 hora (Fig.61-A) e 24 horas (Fig.61-B) de imersão em NaCl 0.1 molL⁻¹. Em ambos os tempos testados os eletrodos revestidos apresentaram um CE que inclui duas constantes de tempo e é descrito pelo CE R₁(Q₁[R₂ (R₃C₁.)]) (Fig.62- A). A constante de tempo associada à região das altas frequências descreve a resistência e a capacitância da camada do bis-organosilano (Q₁/R₂) e a constante de tempo associada à região de frequências intermediárias (C₁/R₃) está relacionado à presença de uma camada intermediária na interface entre a porção interna da camada do bis- organosilano e o substrato de alumínio. Neste circuito R₁ corresponde à resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho e Q é o valor de impedância relacionado a um elemento constante de fase (CPE) que substitui a capacitância externa da camada [97].

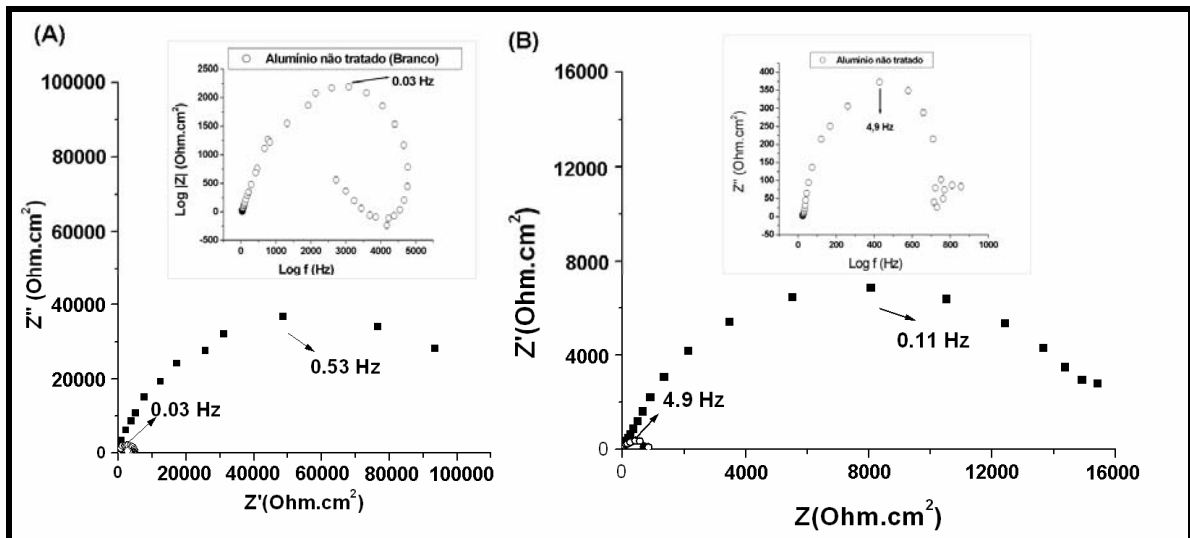


Figura 61: Diagrama de Nyquist para o eletrodo de alumínio sem (O) e com (■) tratamento com $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após (A) 1 hora e (B) 24 horas de imersão em $0.1 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$

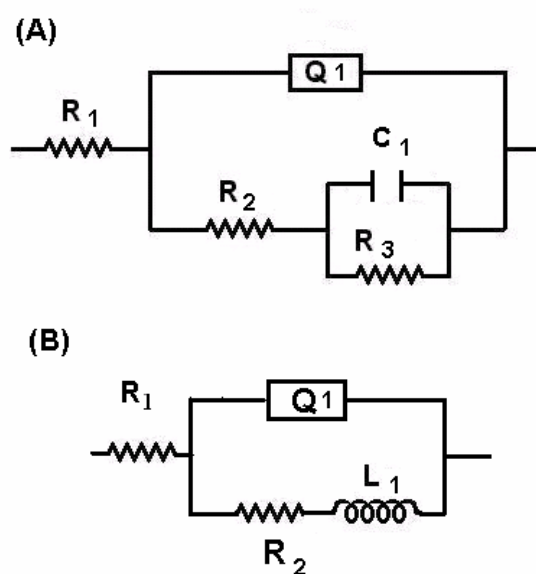


Figura 62: Circuitos equivalentes para o alumínio com tratamento de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após 1 e 24 horas de imersão em $\text{NaCl } 0,1\text{M}$, (A) , alumínio sem tratamento após 1h de imersão (A), alumínio sem tratamento após 24 horas de imersão em $\text{NaCl } 0,1\text{M}$ (B).

Após 24h de imersão, a resistência do filme diminui de 169.5 para $10.3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e a capacitância do filme permanece praticamente inalterada de 1.9×10^{-6} (1h) para 2.6

$\times 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$ (24 h) (Tabela 7). Estes resultados podem ser explicados pela presença de caminhos condutivos dentro do filme do bis-organosilano, os quais permitem a diminuição do valor da resistência relativa à camada do bis-organosilano (R_2) pela entrada de eletrólito no filme.

Entretanto deve ser considerado que devido às propriedades intrínsecas deste material como trocador iônico [102- 103], um processo de troca iônica ocorre entre o contra íon nitrato presente no filme pelo ânion cloreto presente na solução, impedindo a adsorção específica de Cl^- no substrato de alumínio. Resultados prévios efetuados no laboratório confirmaram a reversibilidade deste processo de troca iônica no filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$. Esta hipótese foi confirmada através de análises de MEV e EDS (ítem II.3.7). A comparação do valor da resistência a polarização da espécie não tratada e tratada com $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após 24h mostra um aumento de 0.750 to 10.52 $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ devido a presença do filme. Desta forma, a principal diferença entre o alumínio tratado e o não tratado é que a adsorção de íons Cl^- sobre a superfície de óxido ocorre menos pronunciadamente devido ao processo de troca iônica dos ânions NO_3^- do filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ pelos ânions Cl^- da solução, ou em outras palavras, devido ao consumo de íons Cl^- pelo filme.

A liga nua após exposição de 1 hora em solução de $\text{NaCl } 0,1\text{molL}^{-1}$ tem o mesmo circuito proposto para as espécies tratadas $R_1(Q_1[R_2(R_3C_1)])$, a qual mostra duas constantes de tempo, uma na região das baixas frequências relativa a camada de óxido de alumínio que recobre o metal (R_3/C_1) e a outra nas baixas frequências relacionada a defeitos e poros na superfície do eletrodo (R_2/Q_1). Após 24 horas de imersão o EC que descreve o comportamento eletroquímico do alumínio sem tratamento é $R_1(Q_1[R_2L_1])$ dado na Figura 62-B. Neste EC, R_2 representa a resistência à polarização e L a indutância. O aparecimento deste comportamento indutivo nas baixas frequências esta associado a processos de adsorção específicas de Cl^- na superfície do óxido de alumínio [67-69]. A literatura reporta vários tipos de mecanismos para o ataque de ânions de Cl^- no filme de óxido de alumínio: por transporte de íons cloreto através de filme de óxido por vacâncias de oxigênio [105–106], por transporte de íons cloretos através do filme de óxido através de caminhos condutivos [107-108] e por dissolução localizada do filme e afinamento da camada de óxido [109 - 110].

Para este caso consideramos a iniciação de pites do alumínio pelo ânion cloreto dada por um modelo que considera a adsorção dos íons Cl^- na superfície do óxido de alumínio, penetração do Cl^- através do filme de óxido de alumínio, e dissolução

localizada do alumínio na interface metal/óxido em consecutivas reações de transferência de um elétron [110].

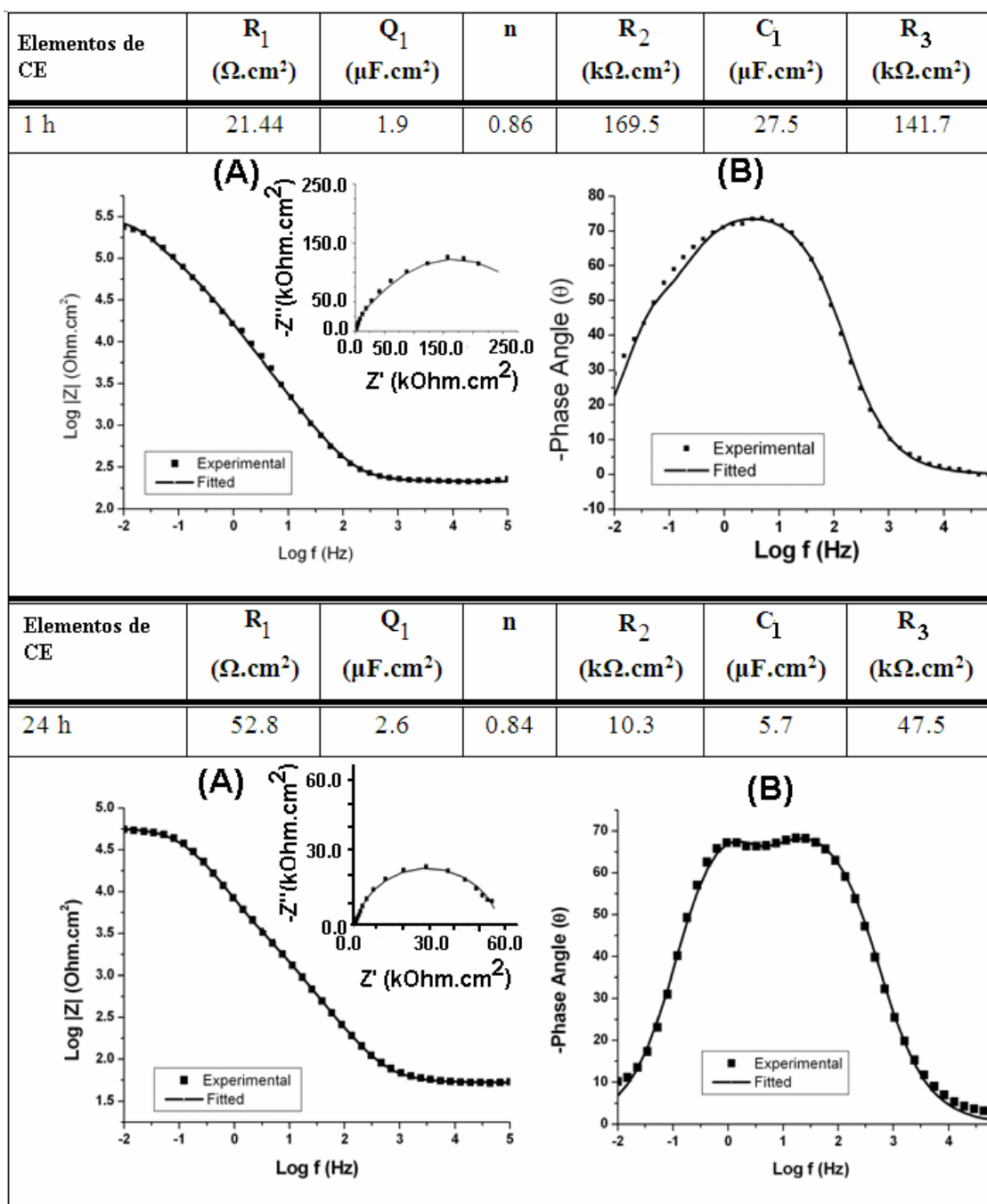
Na Tabela 7 temos os valores da simulação de circuito utilizados. A capacitância do alumínio tratado (Q_1) aumenta de 4.6×10^{-7} para $11.0 \times 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ após 24 horas de exposição em solução de cloreto, seguido por um decréscimo na resistência da camada (R_2) de 89.3 to $15.4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

Tabela 7: Valores da simulação dos CE referentes aos diagramas de EIE da Figura 61.

Elementos	Al tratado com (HOR ₂ dabco)NO ₃		Al sem tratamento		
	1 hora	24 horas	Elementos	1 hora	24 horas
$R_1 (\Omega.cm^2)$	21.44	52.8	$R_1 (\Omega.cm^2)$	25,82	25,89
$Q_1 (\mu F.cm^2)$	1.9	2.6	$Q_1 (\mu F.cm^2)$	18,5	2,0
n	0,86	0,84	N	0,86	0,88
R_2 ($k\Omega.cm^2$)	169.5	10.3	$R_2 (\Omega.cm^2)$	5.9	0.75
$C_1 (\mu F.cm^2)$	27.5	5.7	$C_1 (\mu F.cm^2)$	120	-
R_2 ($k\Omega.cm^2$)	141.7	47.5	$R_2 (\Omega.cm^2)$	7.6	-
			L ($H.cm^2$)	-	$1,3 \times 10^{-2}$

A Tabela 8 ilustra as curvas experimentais com as respectivas simulações de circuito para o alumínio tratado com (HOR₂dabco)NO₃ após 1 e 24h de imersão.

Tabela 8: Curvas experimentais e simuladas de acordo com o CE proposto para o alumínio tratado com (HOR₂dabco)NO₃ após 1 e 24h de imersão.



Testes similares foram feitos em soluções de Na₂SO₄ 0,1molL⁻¹, pH 7 (Fig.63).

As EIE mostram altos valores de impedância total para todas as amostras tratadas, quando comparadas com as não tratadas (Fig. 63). A evolução dos espectros de EIE em de 1 para 24 horas de exposição em meio contendo ânions SO₄⁻² mostra um aumento na impedância total das amostras com tratamento de 37.9 para 347.8 kΩ cm².

Este comportamento pode ser atribuído a ocorrência de um processo de troca iônica dos ânions NO_3^- dentro do filme de organossilano por anions SO_4^{2-} que reagem com o metal aumentando o efeito barreira do organossilano. Tal efeito sugere que o contra-íon sulfato quando presente no filme gera uma estrutura mais bem reticulada de acordo com esquema mostrado na Figura 64.

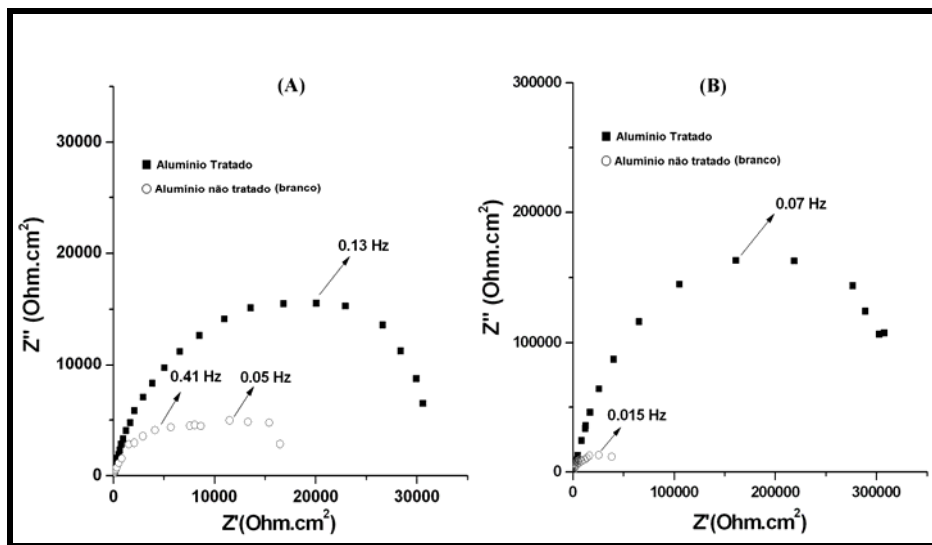


Figura 63: Diagrama de Nyquist do alumínio com e sem filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após imersão em Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} pH 7 por (A) 1 hora e (B) 24 horas.

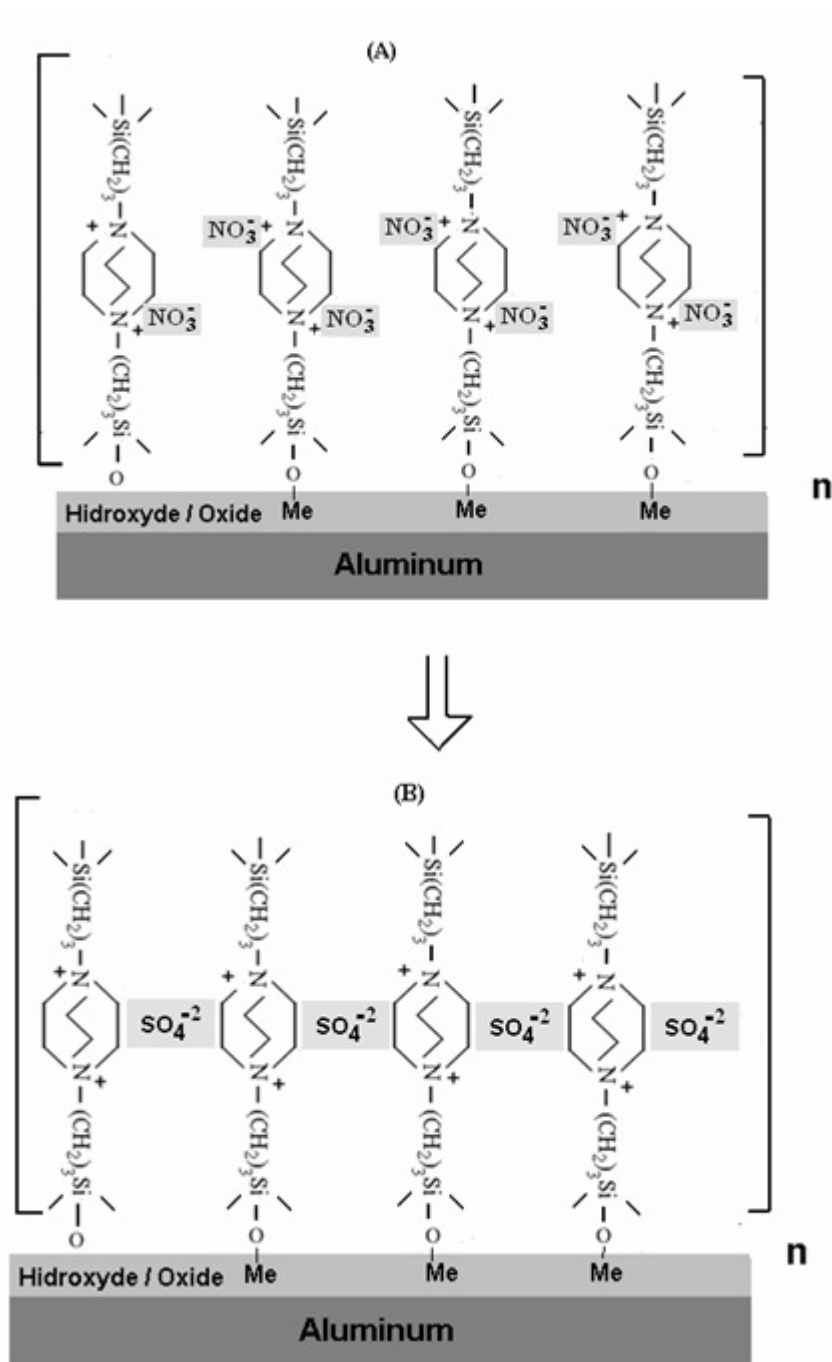


Figura 64: Esquema proposto do filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ antes (A) e após imersão em solução de Na_2SO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$.

Por outro lado, os diagramas de EIE para o alumínio sem tratamento não mostraram modificações significativas neste meio, significando que o metal não sofre ataque nestas condições.

Medidas em solução de Na_2SO_4 0.3% (v/v) pH 3 estão mostradas na Figura 65. Após 1 hora de imersão, ambos os diagramas para os eletrodos com e sem tratamento apresentam um comportamento indutivo nas baixas frequências, significando que o

metal esta sendo sofrendo processos de corrosão. O arco indutivo observado na amostra recoberta neste meio ácido (pH=3) indica a dissolução do filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ e portanto, a ineficiência anticorrosiva nestas condições.

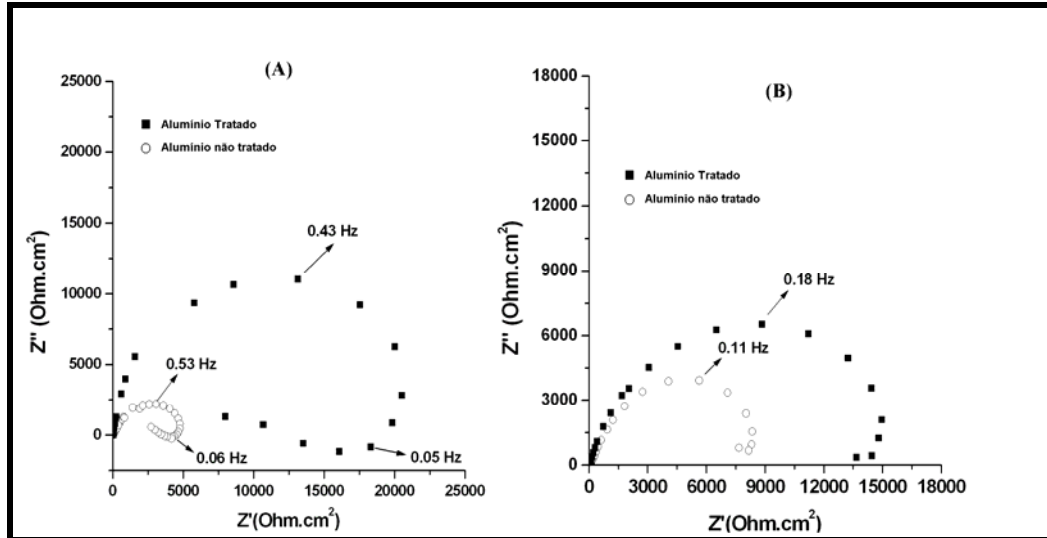


Figura 65: Diagramas de Nyquist para o alumínio com e sem filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ imerso em Na_2SO_4 0.3% (v/v) pH 3 após 1 hora (A) e 24 horas (B) de imersão .

II.3.4 Curvas de polarização anódica

As Figuras 66, 67 e 68 mostram as curvas de polarização anódica a $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para o alumínio sem e com filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após 1 hora de exposição em NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,3\%$ pH3. A Tabela 9 mostra a densidade da corrente de corrosão e a resistência de polarização, obtidas por extrapolação das curvas de Tafel. Observa-se um aumento significativo da resistência à polarização em todos os eletrodos revestidos seguido por uma diminuição da corrente de corrosão, confirmando assim o efeito barreira do filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$.

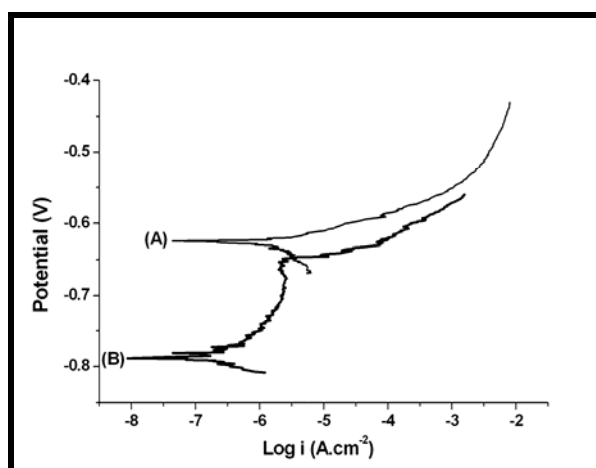


Figura 66: Curvas de polarização anódica do eletrodo de alumínio sem (A) e com (B) filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após 1 hora de imersão em NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$.

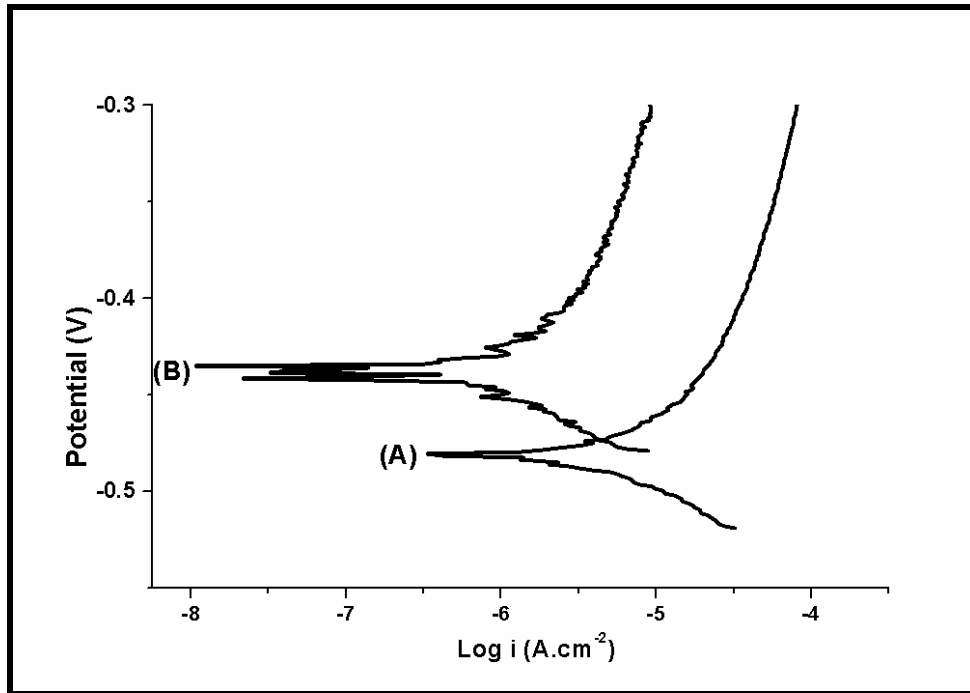


Figura 67: Curvas de polarização anódica do eletrodo de alumínio sem (A) e com (B) filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após 1 hora de imersão em Na_2SO_4 $0,1\text{molL}^{-1}$ pH 7.

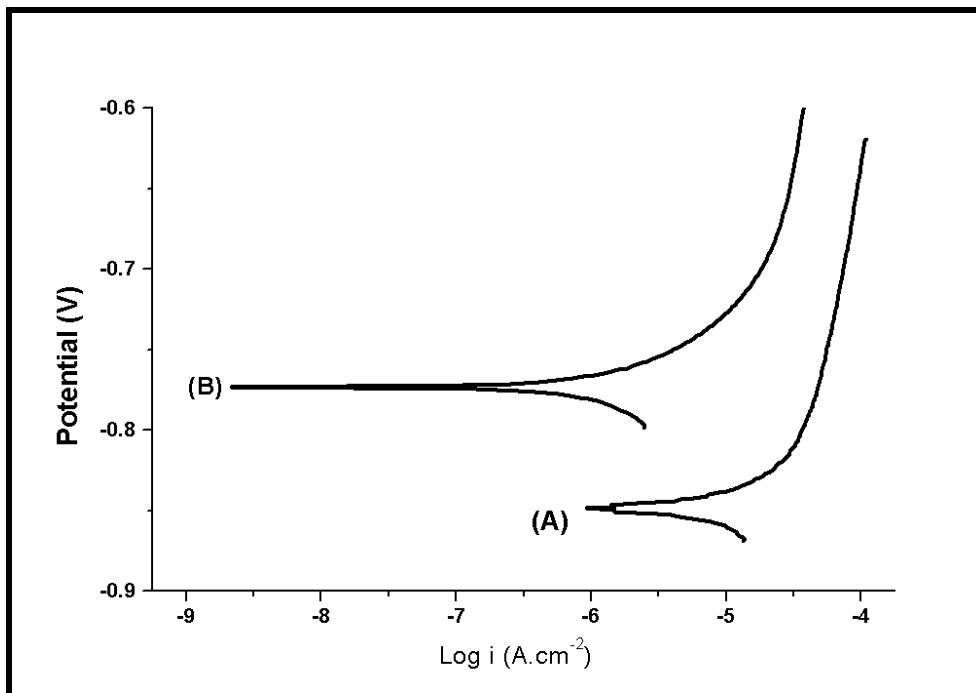


Figura 68: Curvas de polarização anódica do eletrodo de alumínio sem (A) e com (B) filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após 1 hora de imersão em Na_2SO_4 0,3 % pH 3.

Tabela 9: Valores de Ecorr, Rp, icorr extraídos das Curvas de polarização anódica

Tratamento	Solution	Ecorr (Volts)	Rp (Ohm.cm²)	Icorr (A.cm⁻²)	Ba (V/dec)
sem	Na ₂ SO ₄	-0.481	1024	5.4 x 10 ⁻⁶	81
com	0,1M pH:7	-0.438	6395	8.8 x 10 ⁻⁷	89
sem	Na ₂ SO ₄ 0,1M pH:3	-0.833	466	5.75 x 10 ⁻⁶	43
com		-0.773	2239	6.31 x 10 ⁻⁷	27
sem	NaCl pH: 7	-0.624	1149	1.5 x 10 ⁻⁶	20
com		-0.787	14060	2.6 x 10 ⁻⁷	86

II.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.3.5 Análise de MEV e EDS

A Figura 69 mostra a microscopia eletrônica de varredura do alumínio com filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ antes da imersão. Pode-se comprovar a deposição efetiva do filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$, sendo detectado silício nas áreas esbranquiçadas da imagem, majoritariamente com um conteúdo de cerca de 90%, e nas áreas mais escurecidas em cerca de 26.5% (Tabela 10).

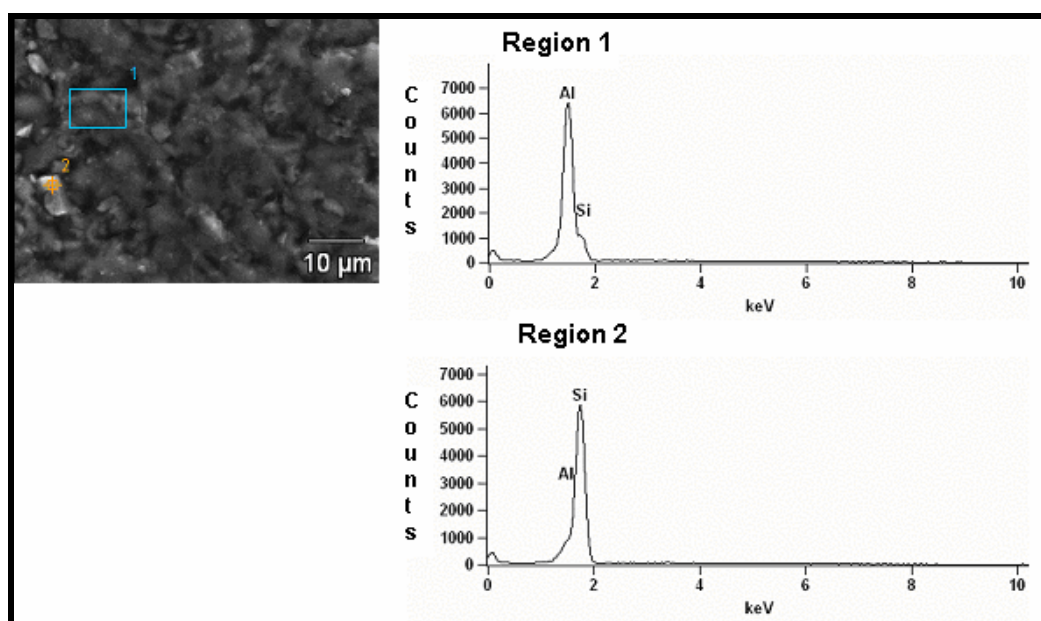


Figura 69: MEV e EDS da superfície do alumínio com filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$.

Tabela 10: Concentração em porcentagem em peso % do EDS da Figura 69

<i>REGIÃO</i>	<i>Al (%peso)</i>	<i>Si (%peso)</i>
<i>1</i>	73.48	26.52
<i>2</i>	9.46	90.54

As Figuras 70 e 71 mostram a superfície do alumínio com filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após 1 hora de imersão em solução de Na_2SO_4 0.3% pH 3 e NaCl 0.1 molL^{-1} , respectivamente. Ambas as figuras mostram uma superfície rugosa e com irregularidades distribuídas sobre o metal. Em Na_2SO_4 0,3% (v/v), pH 3(Figura 70) o pico referente a quantidade de Si diminui, sendo detectados valores menores que 6 % (Tabela 11), indicando que o filme sofreu dissolução, o que concorda com os resultados prévios das medidas de EIE.

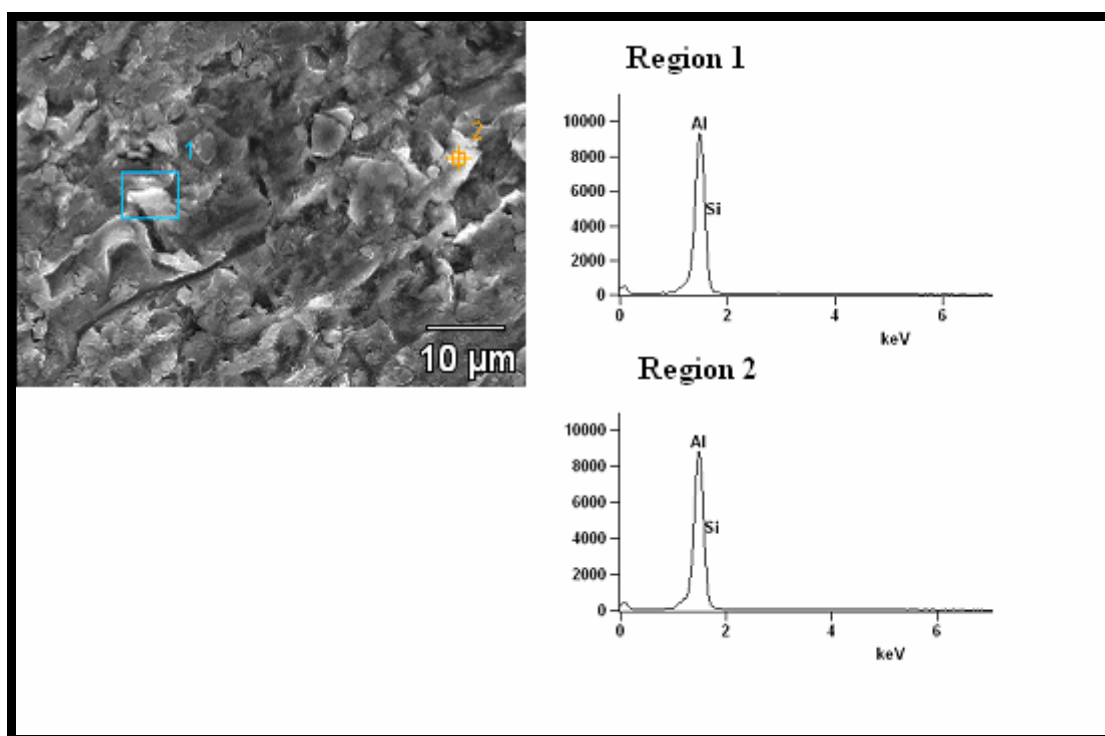


Figura 70: MEV E EDS da superfície do alumínio revestida com filme de $(\text{HOR}_2\text{dabco})\text{NO}_3$ após 1h de imersão em 0,3% Na_2SO_4 pH:3.

Tabela 11: Concentração em peso % da análise de EDS da Figura 70.

<i>REGIÃO</i>	<i>Al (%peso)</i>	<i>Si (%peso)</i>
<i>1</i>	98.68	1.32
<i>2</i>	94.08	5.92

O EDS obtido após exposição do alumínio com filme de (HOR₂dabco)NO₃ em solução de NaCl (Figura 71) mostra que os picos mais intensos referentes ao elemento Si estão localizados nas regiões brancas e correspondem a cerca de 60% juntamente com picos de Cl em torno de 11,7% (Tabela 12). Nas regiões escurecidas a quantidade de Si diminui e a quantidade de Cl está ausente, confirmando que a troca iônica entre os ânions NO₃⁻ e Cl⁻ ocorreu conforme já mencionado anteriormente.

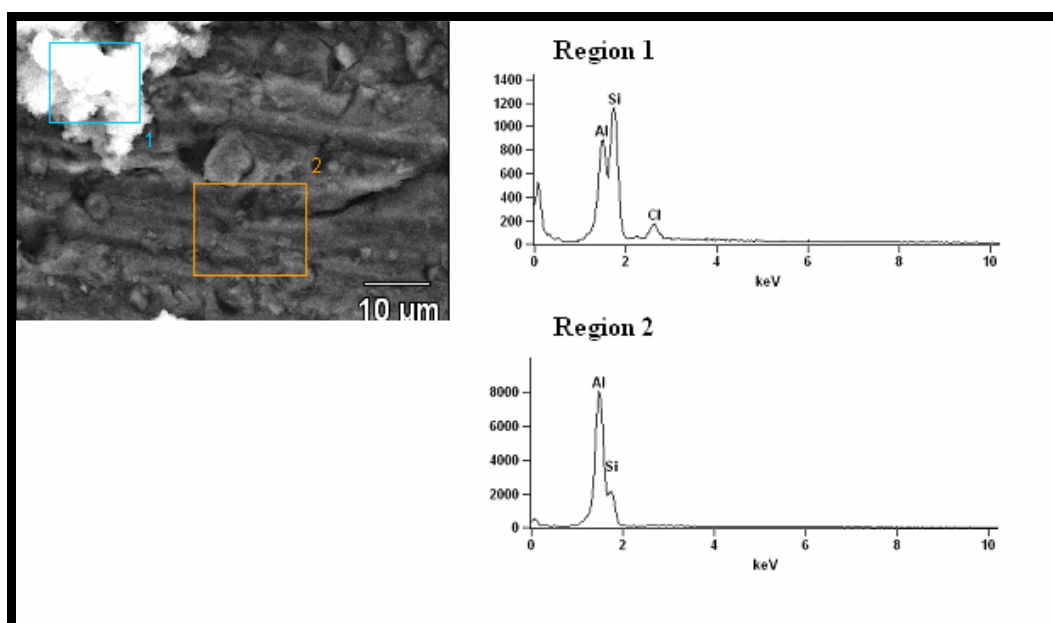


Figura 71: MEV e EDS do alumínio com filme de (HOR₂dabco)NO₃ após 1 hora de imersão em NaCl 0,1 molL⁻¹.

Tabela 12: Concentração em peso % da análise de EDS da Figura 71

<i>REGIONS</i>	<i>Al (%peso)</i>	<i>Si (%peso)</i>	<i>Cl (%peso)</i>
<i>1</i>	27.89	60.40	11.72
<i>2</i>	62.71	37.29	

Conclusão Parcial

O presente trabalho mostrou um tratamento baseado na deposição de um filme sobre alumínio 99,999% de um híbrido um sal de organossilano sintetizado o nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano (HOR_2dabco) NO_3 . Este filme de híbrido sol-gel melhora o comportamento anticorrosivo do alumínio em solução contendo cloretos, por sua ação barreira e também por suas propriedades de troca iônica, a qual retarda os processos de adsorção de ânions cloretos sobre o alumínio. Estes resultados abrem possibilidades promissoras no uso deste bis-organossilano como pré-tratamento para o alumínio e ligas de alumínio.

CAPÍTULO II

II.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.3.6 Análise das medidas de EIE da liga de alumínio 2024 T-3 revestida em $\text{NaCl } 0,1\text{molL}^{-1}$

A deposição de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano sobre a liga de alumínio 2024 T-3 foi feita de duas formas: através de camadas simples e camadas depositadas tipo sandwich (item II.2.2). Os diagramas de EIE mostram arcos capacitivos bastante achatados nas regiões de alta e média frequência, seguido por um processo difusional na baixa frequência compatível com uma impedância de Warburg. O formato dos diagramas é característico de revestimentos porosos. Os valores de resistência indicam que a presença dos intermetálicos na liga desfavorece o recobrimento da mesma.

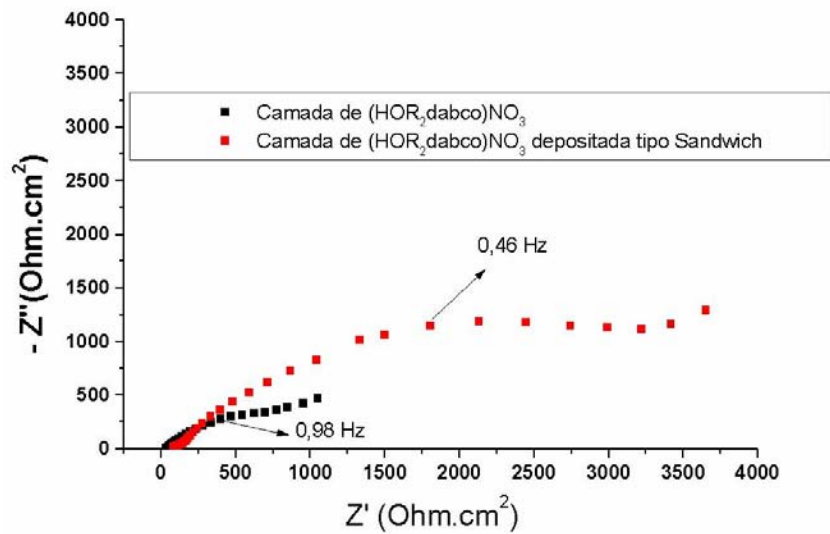


Figura 72: Diagrama de Nyquist da liga AA2024 T3 revestida com uma camada de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano (HOR₂dabco)NO₃: em apenas uma deposição (■) e depositada na forma de camada sandwich com nitrato de cério(■).

Conclusão parcial

Nas condições testadas a deposição de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano sobre a liga resultou em formação de uma camada pouco protetora. Este comportamento pode ser atribuído à presença de intermetálicos na liga. A fim de melhorar a performance da camada mostra-se necessária a utilização de um outro pré-tratamento superficial que favoreça a aderência do filme.

II.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.3.7 Análise de MEV e EDS do sal de nitrato e sulfato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano

Considerando as propriedades de troca iônica do referido composto foi comprovado por análise de MEV e EDS a presença de sulfato ($\approx 4,48\%$) no filme de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano após este ser lavado cerca de 70 vezes em solução de sulfato de potássio (Fig. 73 e 74).

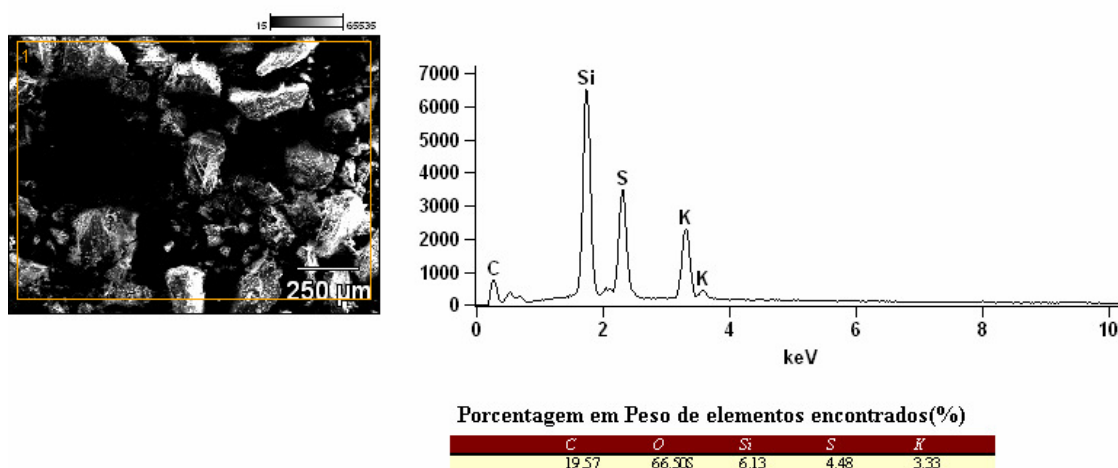


Figura 73: Análise por MEV e EDS do sal de sulfato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano

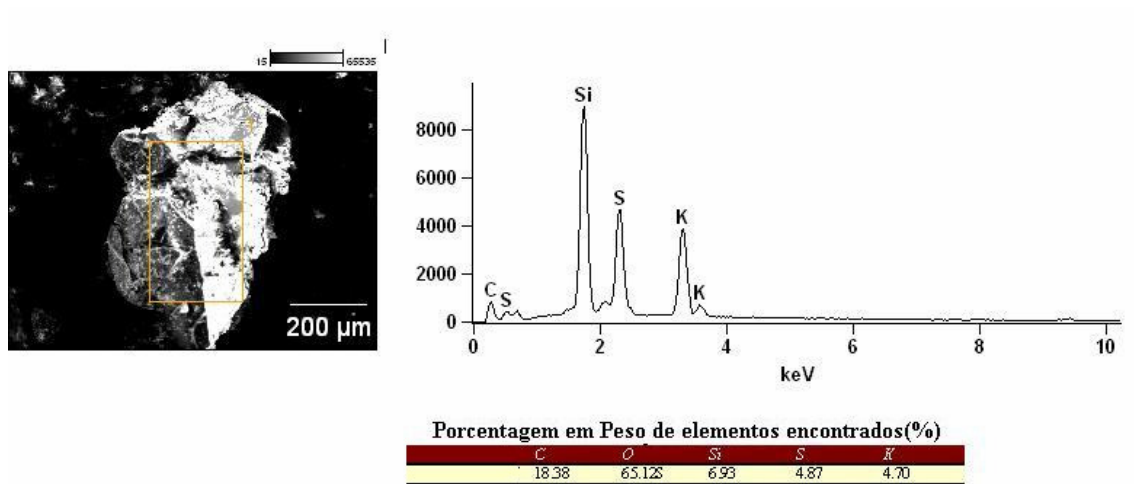


Figura 74: Análise por MEV e EDS de um grão do sal de sulfato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano

II.4 CONCLUSÕES GERAIS

As análises de ^{13}C RMN mostraram que o precursor orgânico foi devidamente sintetizado, enquanto que as análises termogravimétricas indicaram a estabilidade térmica do composto até 250°C . Os resultados da deposição do nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano sobre alumínio resultou num retardo da corrosão do mesmo em meio contendo cloretos, o qual foi atribuído a uma melhora das propriedades barreiras levando-se em consideração um processo de troca iônica de NO_3^- por Cl^- que ocorre no interior do filme.

O comportamento eletroquímico em meio contendo sulfato teve como resultado uma melhora das propriedades de resistência do filme, a qual foi atribuída ao processo de troca iônica do contra-íon NO_3^- do filme pelo SO_4^{2-} presente na solução.

Desta forma, o material mostrou que suas propriedades eletroquímicas dependem do contra-íon presente na estrutura do filme de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano.

Nas condições testadas a deposição de nitrato de 1,4-bis-(3-trimetoxisililpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano sobre a liga resultou em formação de uma camada pouco protetora, a qual foi atribuída a dificuldade de deposição deste filme sobre os IMCs presentes na mesma.

IV BIBLIOGRAFIA

- [1] – R.Z. Zandi, A.E. Langroud, A. Rahimi, *Silica based organic–inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection*, **Prog. Org. Coat.** 53 (2005) 286 - 291
- [2] – Y.Liu, D. Sun, H. You, J.S.Chung, *Corrosion resistance of organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy*, **Appl. Surf. Sci.** 246 (2005) 82-89
- [3] – D.Zhu, W. J. Van Ooij, *Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part I corrosion of AA2024-T3*, **Corros. Sci.** 45 (2003), 2163-2175
- [4] – D.Zhu, W.J.Van Ooij, *Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection*, **Corros. Sci.** 45 (2003) 2177-2197
- [5] - A.M.Beccaria, L.Chiaruttini, *The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminum corrosion in NaCl solution*, **Corros. Sci.** 41 (1999) 885 -889
- [6] - M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, L. M. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira, *Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance*, **Electrochim. Acta** 51 (2005) 208 - 217
- [7] - A.Cabral, R.G.Duarte, M.F.Montemor, M.L.Zhuledkevich, M.G.S.Ferreira, *Analytical characterization and corrosion behavior of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulphide pre-treated AA2024-T3*, **Corros. Sci.** 47 (2005) 869-881
- [8] - A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré, A. Durán, *Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates*, **Journal of Non-Crystalline Solids** 348 (2004) 162
- [9] - V. Palanivel, Y. Huang, W. J. Van Ooij, *Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution*, **Prog. Org. Coat.** 53 (2005) 153
- [10] - L.E.M. Palomino, P.H.Suegama, I.V.Aoki, Z.Pásztí, H.G. de Melo, *Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1molL⁻¹ NaCl*, **Electrochim. Acta** 52 (2007) 7496 - 7505

- [11] - M.F.Montemor, M.G.S.Ferreira, *Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy*, **Electrochim. Acta** 52 (2007) 7486 - 7495
- [12] – F.Zucchi, V.Grassi, A.Frignani, C. Monticelli, G. Trabanelli, *Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy*, **Surf. Coat. Technol.** 200 (2006) 4136 - 4143
- [13] - W. Trabelsi, L. Dhouibi, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor, *The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates*, **Surf. Coat. Technol.** 200 (2006) 4240 – 4250
- [14] – A.M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M. L. Zheludkevich, M.G.S Ferreira, *The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃*, **Corros. Sci** 48 (2006) 3740-3758
- [15] - M.G.S. Ferreira, R.G. Duarte, M.F. Montemor, A.M.P. Simões, *Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanized steel*, **Electrochim. Acta** 49 (2004) 2927 - 2935
- [16] - **Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas** Vol.2, Zehbour Panossian, IPT,São Paulo, 1993
- [17] – A.Seth, W.J.Van Ooij, P.Puomi, Z.Yin, A.Ashhrgade,, S.Bafna, C.Shivane, *Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals— An overview and mechanistic study*, **Prog. Org. Coat.** 58 (2007) 136-145
- [18] – K.A.Yasakau, M.L.Zheludkevich, S.V.Lamaka, M.G.S.Ferreira, *Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds*, **J. Phys. Chem. B** 100 (2006) 5515-5528
- [19]- **Precipitation Hardening**, J.W. Martin, Pergamon press, Oxford, UK, 1968, first edition
- [20] – **Aluminium von innen**, Dietrich Atenpohl, Aluminum Verlag, Düsseldorf,1994
- [21] - **Aluminum: Properties and Physical Metallurgy**, J.E.Hatch, ASM, Metals Park, USA, 1990
- [22] – **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, W.D.Callister, Jr., tradução Sérgio Murilo Stamile Soares, Editora LTC, Rio de Janeiro 2002 5ªEd.
- [23] - T. Suter, R. Alkire, *Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3*, **J. Electrochem. Soc.** 148 (2001) B36-B42

- [24] - R.G Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. Mckenzie, G.L. Zender, *Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in Aluminum Alloy 2024 T-3*, **J.Electrochem.Soc.** 144 (1997) 2621 – 2627
- [25] - C.-M. Liao, J.M. Olive, M. Gao, R.P. Wei, *In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024*, **Corrosion** 54 (1998) 451 -458
- [26] – P. Schmutz, G.S. Frankel, *Characterization of AA2024-T3 by scanning kelvin probe force microscopy*, **J. Electrochem. Soc.** 145 (1998) 2285-2295
- [27] - M. Shao, Y. Fu, R. Hu, C. Lin, *A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique*, **Mat. Sci. Eng.** A344 (2003) 323-327
- [28] - Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting corrosion of aluminum* **Corr. Sci.** 41 (1999) 1743-1767
- [29] - V. Guillaumin, G. Mankowski, *Localized corrosion of 1913 T240 aluminium alloy in chloride media* **Corr. Sci.** 41 (1999) 421-438
- [30] – C. Blanc, S. Gastaud, G. Mankowski, *Mechanistic Studies of the Corrosion of 2024 Aluminum Alloy in Nitrate Solutions*, **J. Electrochem. Soc.** 150 (2003) B396-B404
- [31] – H.M. Obispo, L.E. Murr, R.M. Arrowood, E.A. Trillo, *Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions*, **J. Mat. Sci.** 35 (2000) 3479-3495
- [32] – I.L.Muller, J.R. Galvelle, *Pitting potential of high purity binary aluminum alloys –I. Al-Cu alloys. Pitting and intergranular corrosion*, **Corros. Sci.** 17 (1977) 179-193
- [33] - I.L.Muller, J.R. Galvelle, *Pitting potential of high purity binary aluminum alloys –II. Al-Mg and Al-Zn alloys*, **Corros. Sci.** 17 (1977) 995 - 1007
- [34] - Buchheit, R.G; Martinez, M.A.; Montes, I.P.; *Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al₂CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments*, **J.Electrochem.Soc.**, 147 (2000) 119 – 124
- [35] - W. J Van Ooij, A. Sabata, US Patent N°5,208,793, Apr. 28, 1992
- [36] - W. J Van Ooij, A. Sabata, US Patent N°5,200,275, Apr. 6, 1993
- [37] - W. J Van Ooij, R.A.Edards, A.Sabata, US Patent N°5,292,549, Mar. 8, 1994^a
- [38] - W. J Van Ooij, A. Sabata, US Patent N°5,322,713, Jun. 21., 1994b
- [39] - W. J Van Ooij, A. Sabata, US Patent N°5,433,976, Jul. 18, 1995b
- [40] - W. J Van Ooij, A. Sabata, US Patent N°5,498,481, Mar. 3, 1996a
- [41] - W. J Van Ooij, A. Sabata, US Patent N°5,539,031, Jul. 23, 1996b

- [42] - W. J Van Ooij, V. Subramanian, C. Zhang, US Patent N°5,750,197, May. 12, 1998
- [43] - W. J Van Ooij, W. Yuan, US Patent N°5,759,629, Jun. 2, 1998
- [44] - W. J Van Ooij, V. Subramanian, C. Zhang, US Patent N°6,261,638, Jul. 17, 2001
- [45] – V. Subramanian, Dissertation, University of Cincinnati, Department of Materials Science and Engineering, 1999.
- [46] – G.P.Sundararajan, Thesis, University of Cincinnati, Department of Materials Science and Engineering, 2000.
- [47] – H.J.Kim, J.Zhang, R.H.Yoon, R. Gandour, *Development of environmentally friendly nonchrome conversion coating for electrogalvanized steel*, **Surf. Coat. Tech.** 188-189 (2004) 762-767
- [48] – D.Zhu, W.J.V.Ooij, *Enhanced corrosion resistance of AA2024-T3 and hot-dip galvanized steel using mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[triethoxysilylpropyl]amine*, **Electrochim. Acta** 49 (2004) 1113- 1125
- [49]- S.M.Tamborim, A.P.Z.Maisonave, D.S.Azambuja, G.E.Englert, *An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate*, **Surf. Coat. Tech.** 202 (2008) 5991 - 6001
- [50] - W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor, *The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanized steel substrates*, **Surf. Coat. Tech.** 200 (2006) 4240-4250
- [51] – F.Zucchi, V.Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli, *Inhibition of copper corrosion by silane coatings*, **Corros. Sci.** 46 (2004) 2853-2865
- [52] - M.Teo, J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, A.R.Mitchell, *Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE): Part I: High-purity Al with native oxide*, **Appl. Surf. Sci.** 252 (2005) 1293-1304
- [53] – A.Friganani, F.Zuchi, G.Trabanelli, V grassi, *Protective action towards aluminum corrosion by silanes with a long aliphatic chain*, **Corros. Sci.** 48 (2006) 2258 – 2273
- [54] – F.Zuchi, V. Grassi, A. Friganani, G. Trabanelli, C. Monticelli, *Octadecyltrimethoxysilane film formed on copper in different conditions*, **Materials Chemistry and Physics** 103 (2007) 340 – 344

- [55] - Y.S.Li, P.B.Wright, R.Puritt, T. Tran, *Vibrational spectroscopy studies of vinyltriethoxysilane sol-gel and its coatings*, **Spectrochimica Acta Part A** 60 (2004) 2759-2766
- [56] – W.G.Ji, J.M.Hu, L.Liu, J.Q.Zhang, C.N.Cao, *Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers*, **Surf. Coat. Tech.** 201 (2007) 4789 - 4795
- [57] - T.L.Metroke, J.S.Gandhi, A.Apblett, *Corrosion Resistance properties of osmosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy*, **Prog. Org.Coat.**50 (2004) 231-246
- [58] - U. Shubert, N. Hüsing, **Synthesis of inorganic materials**, Wiley; Weinheim, 2007
- [59] - E. Mansfeld, S.Lin, S.Kim, H.Shih, *Pitting and surface modification of SIC/Al* **Corros. Sci.** 27 (1987) 997 - 1001
- [60] - E. Manfeld, Y. Wang, *Development of “stainless” aluminum alloys by surface modification*, **Mater. Sci. Eng.** A198 (1995) 51 - 61
- [61] – E. Manfeld, Y. Wang, H.Shih, *The Ce-Mo process for the development of a stainless aluminum*, **Electrochim. Acta** 37 (1992) 2277 - 2282
- [62] – L.Wilson, B.R.W.Hinton, Patent WO1988, 88/006639
- [63] - Manuele Dabalá, Lidia Armelao, Alberto Buchberger, Irene Calliari, *Cerium-based conversion layers on aluminum alloys*, **Appl.Surf. Sci.** 172 (2001) 312 - 316
- [64] - P.Campestrini, H.Terryn, A.Hovestad, J.H.W. de Wit, *Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure*, **Surf. Coat. Tech.** 176 (2004) 365-381
- [65] - L.E.M.Palomino, J.F.Castro, I. Aoki, H.G de Melo, *Microstructural and electrochemical characterisation of environmentally friendly conversion layers on aluminum alloys*, **J. Braz. Chem. Soc.** 14 (2003) 651 - 659
- [66] – M. Kendig, M. Hon, L. Warren, *‘Smart’ corrosion inhibiting coatings*, **Prog. Org. Coat.** 47 (2003) 183-189
- [67] - D.Örnek, A. Jarayaman, T. K.Wood, Z. Sun, C. H. Hsu, F. Mansfeld, *Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminum 2024 in artificial seawater*, **Corros. Sci.** 43 (2001) 2121 – 2113
- [68] - C. M. Brett, *The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acidic chloride solution*, **J. Appl. Electrochem.** 20 (1990) 1000 - 1003

- [69] -. J. C. Bessone, C. Mayer, K. Juttner, Lorenz, *AC-impedance measurements on aluminium barrier type oxide films* **Electrochim. Acta** 28 (1983) 171-175
- [70] - N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, A. Durán, M. Aparicio, *Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024*, **Corros. Sci.** 50 (2008) 1283–1291
- [71] – A. N. Khramov, V. N. Balbyshev, N. N. Voevodin, M. S. Donley, *Nanostructured sol-gel derived conversion coatings based on epoxy- and amino-silanes* **Prog. Org. Coat.** 47(2003) 207 - 213
- [72] - R.Z.Zand, A.E.Langroud, A.Rahimi, *Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy*, **J.Non-Cryst. Solids** 351, (2005) 1307 - 1313
- [73] – W.Gang, J.M.Hu, L.Liu, J.Q.Zhang, C.N.Cao, *Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers*, **Surf. Coat. Tech.** 201 (2007) 4789 – 4795
- [74] – M.Quinet, B.Neveu, V.Moutarlier, P.Audebert, L.Ricq, *Corrosion protection of sol-gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil*, **Prog. Org Coat.** 58 (2007) 47 – 53
- [75] – **Sol-Gel Science**, C.J.Brinker, Q.W.Scherer, Academic Press London, 1990
- [76] – N.M.José, L.A.Prado, L.A.S.A., *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações*, **Química Nova**, 28 (2005) 281-288
- [77] – **Tópicos em Nanociência e Nano tecnologia II Mostra CNANO – UFRGS 2008**, F.S.Rodembush, L.F.Campo, M.B.Pereira, R.A.F.Dau, R.R.B.Correia, F.Horowitz, *Filmes eletroópticos nanoestruturados*, Editora da UFRGS pág. 79-89
- [78] – P.Roach, D.Eglin, K. Rohde, C.C.Perry, *Modern biomaterials: a review—bulk properties and implications of surface modifications*, **J.Mater.Sci.Med.** 18 (2007) 1263- 1277
- [79] - **Tópicos em Nanociência e Nano tecnologia II Mostra CNANO – UFRGS 2008**, T.M.H.Costa, C.C.Moro, E.V.Benvenutti, *Materiais híbridos nanoestruturados obtidos pelo método sol-gel*, Editora da UFRGS pág. 203-213
- [80] – A.P.Wight, M.E.Davis, *Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts* **Chem. Rev.** 102 (2002) 3589 - 3614
- [81] – Z.Lu, E.Lindner, H.A.Mayer, *Applications of Sol-Gel-Processed Interphase Catalysts*, **Chem. Rev.** 102 (2002) 3543 - 3578

- [82] – G.Wulf., *Applications of Sol–Gel-Processed Interphase Catalysts*, **Chem. Rev.** 102 (2002) 1 - 7
- [83] – R.J.P.Corriu, A.Medhi, C.Reye, C.Thieuleux, *Auto-organization of Nanostructured Organic–Inorganic Hybrid Xerogels Prepared by Sol–Gel Processing: The Case of a “Twisted” Allenic Precursor*, **Chem. Mater.** 16 (2004) 3794 - 3799
- [84] – F.A.Pavan, I.S.Lima, E.V.Benvenuti, Y.Gushikem, C.Airoidi, *Hybrid aniline/silica xerogel cation adsorption and thermodynamics of interaction* **J. Colloid. Interface Sci.** 275 (2004) 386 -391
- [85] – F. A. Pavan, A. M.S. Lucho, R. S. Gonçalves, T. M.H. Costa, E. V. Benvenuti, *Anilinepropylsilica xerogel used as a selective Cu (II) adsorbent in aqueous solution* **J. Colloid. Interface Sci.** 263 (2003) 688–691
- [86] – F.Peng, L.Lu, H.Sun, Y.Wang, J.Liu, Z.Jiang, *Hybrid Organic–Inorganic Membrane: Solving the Tradeoff between Permeability and Selectivity*, **Chem. Mater.** 17 (2005) 6790 - 6796
- [87] – W.C.Choi, M.K.Jeon, Y.J.Kim, S.I.Woo, W.H.Hong, *Development of enhanced materials for direct-methanol fuel cell by combinatorial method and nanoscience*, **Catal. Today** 93-95 (2004) 517 - 522
- [88] T.W.Xy, W.H.Yang, **J. Inorg. Mater.** 17 (2002) 641
- [89] – L.S.Fonseca, R.P.Silveira, A.M.Deboni, E.V.Benvenuti, T.M.H.Costa, S.S.Guterres, A.R.Pohlmann, *Nanocapsuled xerogel microparticles containing sodium diclofenac: A new strategy to control*, **Int.J.Pharm.** 358 (2008) 292 -296
- [90] – Y.Jiang, Z.Wu, L.Lou, H.Xiang, *Bis(trimethoxysilylpropyl)amine and tetraethoxysilane derived gels as effective controlled release carriers for water-soluble drugs of small molecules* **Colloids Surf.** B49 (2006) 55 - 59
- [91] – L.T.Arenas, D.S.F.Gay, C.C.Moro, S.L.P.Dias, D.S.Azambuja, Y.Gushikem, T.M.H.Costa, E.V.Benvenuti, *Brilliant yellow dye immobilized on silica and silica/titania based hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane: Preparation, characterization and electrochemical properties* **Micropor. Mesopor. Mater.** 112 (2008) 273 -283
- [92] – O.Lev, Z.Wu, S.Bharathi, V.Glezer, A.Modestov, J.Gun, L.Rabinovich, S.Sampath, *Sol–Gel Materials in Electrochemistry*, **Chem. Mater.** 9 (1995) 2354
- [93] – D.Levi, L.Esquvias, *Sol-gel processing of optical and electrooptical material*, **Adv. Mater.** 7 (1995) 120 -129

- [94] – E.Johansson, E.Choi, S.Angelo, M.Liong, J.I.Zink, *Light-activated functional mesostructured silica*, **J.Sol-Gel Sci. Technol.** 46 (2008) 313 - 322
- [95] – S.Takeuchi, L.T.Arenas, T.M.H.Costa, E.V.Benvenuti, Patente depositada em 2007, **PI0800519-2** – Revestimento para alumínio, processo de preparação de um revestimento para alumínio, processo de revestimento de alumínio e alumínio revestido.
- [96] – W.Trabelsi, L.Dhouibi, E.Triki, M.G.S.Ferreira, M.F.Montemor, *An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes*, **Surf. Coat. Tech.** 192 (2005) 284 – 290
- [97] – G.W.Walter, *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*, **Corros. Sci.** 26 (1986) 681 – 703
- [98] - L.T. Arenas, A. Langaro, Y. Gushikem, C.C. Moro, E.V. Benvenuti, T.M.H. Costa, *3-n-Propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride Silsesquioxane:A New Water Soluble Polymer* **J. Sol-Gel Sci. Technol.** 28 (2003) 51-56.
- [99] - L.T. Arenas, T.A.S. Aguirre, A. Langaro, Y. Gushikem, E.V. Benvenuti, T.M.H. Costa, *3-n-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octanechloride/silica hybrid polymer. A morphologic study in relation to the organic content* **Polymer** 44 (2003) 5521-5525.
- [100] *Síntese, caracterização e propriedades do polímero cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano*, Leliz Ticona Arenas, **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós Graduação em Química, 29 de abril de 2003.
- [101] - L.T. Arenas, A.C. Pinheiro, J.D. Ferreira, P.R. Livotto, V.P. Pereira, M.R. Gallas, Y. Gushikem, T.M.H. Costa, E.V. Benvenuti, *Anisotropic self-organization of hybrid silica based xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride group* **J. Colloid Interface Sci.** 318 (2008) 96-102.
- [102] - L.T. Arenas, S.L.P. Dias, C.C. Moro, T.M.H. Costa, E.V. Benvenuti, A.M.S. Lucho, Y. Gushikem, *Structure and property studies of hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dichloride* **J. Colloid Interface Sci.** 297 (2006) 244-250
- [103] - L.T. Arenas, E.C. Lima, A.A. Santos Jr., J.C.P. Vaghetti, T.M.H. Costa, E.V. Benvenuti, *Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane/silica chloride for Cr(VI) adsorption* **Colloids Surf. A** 297 (2007) 240-248

- [104] *Síntese, Caracterização e Propriedades de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos à Base de Sílica*, Leliz Ticona Arenas. **Tese de doutorado** - Programa de Pós Graduação em Química, 18 de junho de 2007.
- [105] – L.F.Lin, C.Y.Chao,, D.D.Mcdonald, *A point defect model for anodic passive films*, **J.Electrochemical.Soc.** 128 (1981) 1194 - 1198
- [106] – D.D.McDonald, *Vacancy condensation as the precursor to passivity breakdown*, **J.Electrochemical.Soc.** 139 (1992) 3434
- [107] – J.O.Bockris, L.V.Minesvski,, *On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys*, **J.Electroanal.Chem.** 349 (1993) 375 - 414
- [108] - J.O.Bockris, Y.Yang, *The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals* **J.Solid. State Electrochem.** 1 (1997) 17 - 35
- [109] – T.H.Nguyen, R.T.Foley, *The chemical nature of aluminum corrosion. III. The dissolution mechanism of aluminum oxide and aluminum powder in various electrolytes*, **J.Electrochemical.Soc.** 127 (1980) 2563 - 2566
- [110] – E.Mcfeerty, *Sequence of steps in pitting of aluminum by chloride ions*, **Corros. Sci.** 45 (2003) 1421 - 1438

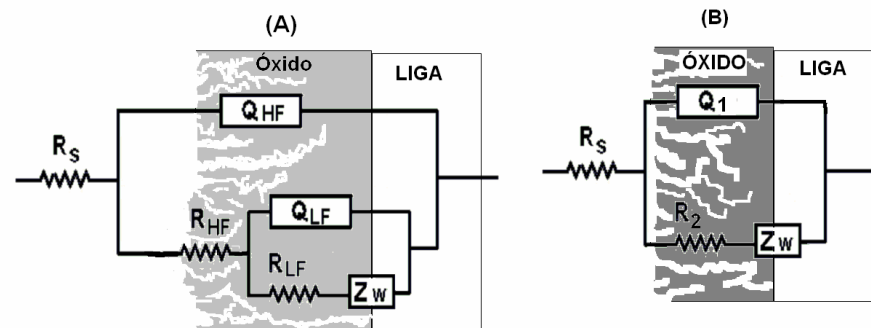
V PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Estes resultados abrem possibilidades promissoras no uso deste bis-organosilano como pré-tratamento para o alumínio e ligas de alumínio, no sentido de que a propriedade de troca iônica deve ser explorada a fim de gerar revestimentos com menor porosidade, além de considerar que outros tipos de pré-tratamentos devem ser adequados para cada tipo de liga a fim de proporcionar resultados vantajosos.

APÊNDICE A

Simulação de circuito: Liga nua em cloreto

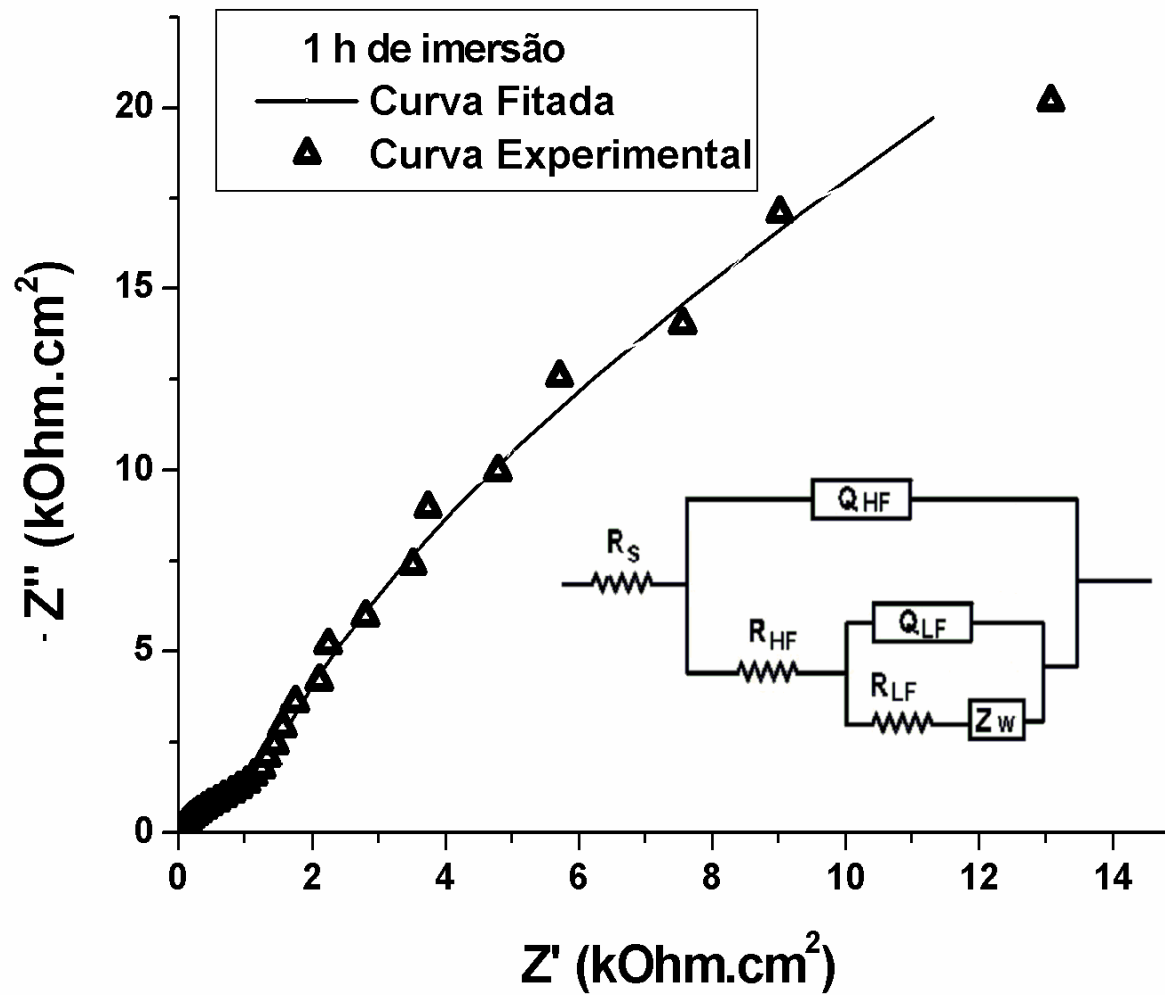
Tempo	Ecorr (V)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Erro (%)	R _{HF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Erro (%)	Q _{HF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Erro (%)	n	R _{LF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Erro (%)	Q _{LF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Erro (%)	Z _w ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Erro (%)
2h	-0,764	32,2	1,2	3200	5,0	27,2	5,1	0,8	23800	5,0	122	4,7	8600	1,2
1 dia	-0,600	51,7	0,9	1700	3,4	37,7	5,9	0,7	630	5,8	2,9	1,6	48	2,5
5 dias	-0,599	20,6	1,3	1080	3,2	32,2	3,3	0,7	-	-	-	-	20	2,8
10 dias	-0,582	53,0	2,4	1700	3,7	117,9	5,2	0,7	-	-	-	-	172	3,8
15 dias	-0,561	53,9	1,2	1100	2,0	164,1	5,6	0,6	-	-	-	-	200	5,1
20 dias	-0,564	26,7	1,8	1200	2,2	300,0	5,1	0,5	-	-	-	-	250	3,4

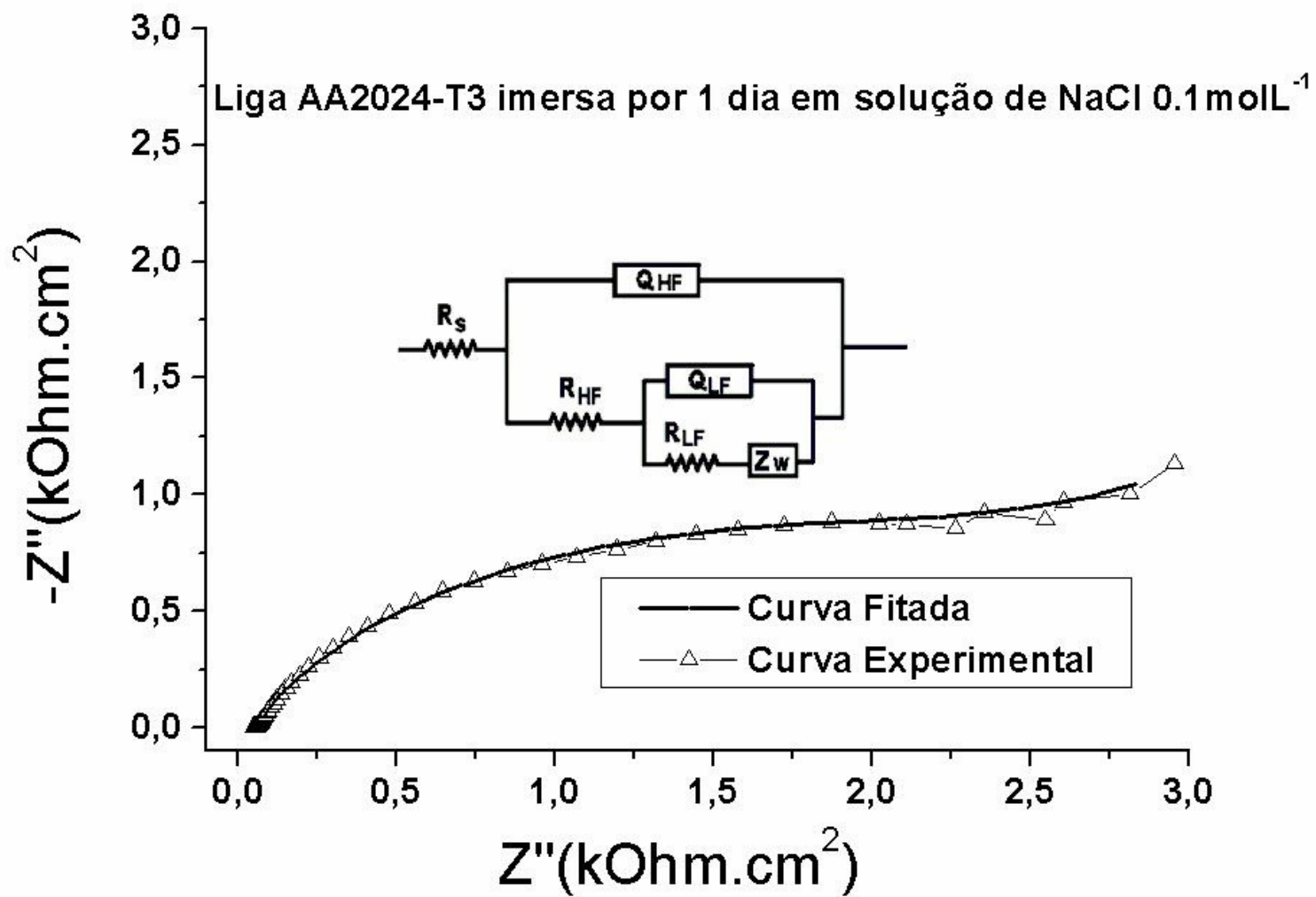


Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 nua com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$:

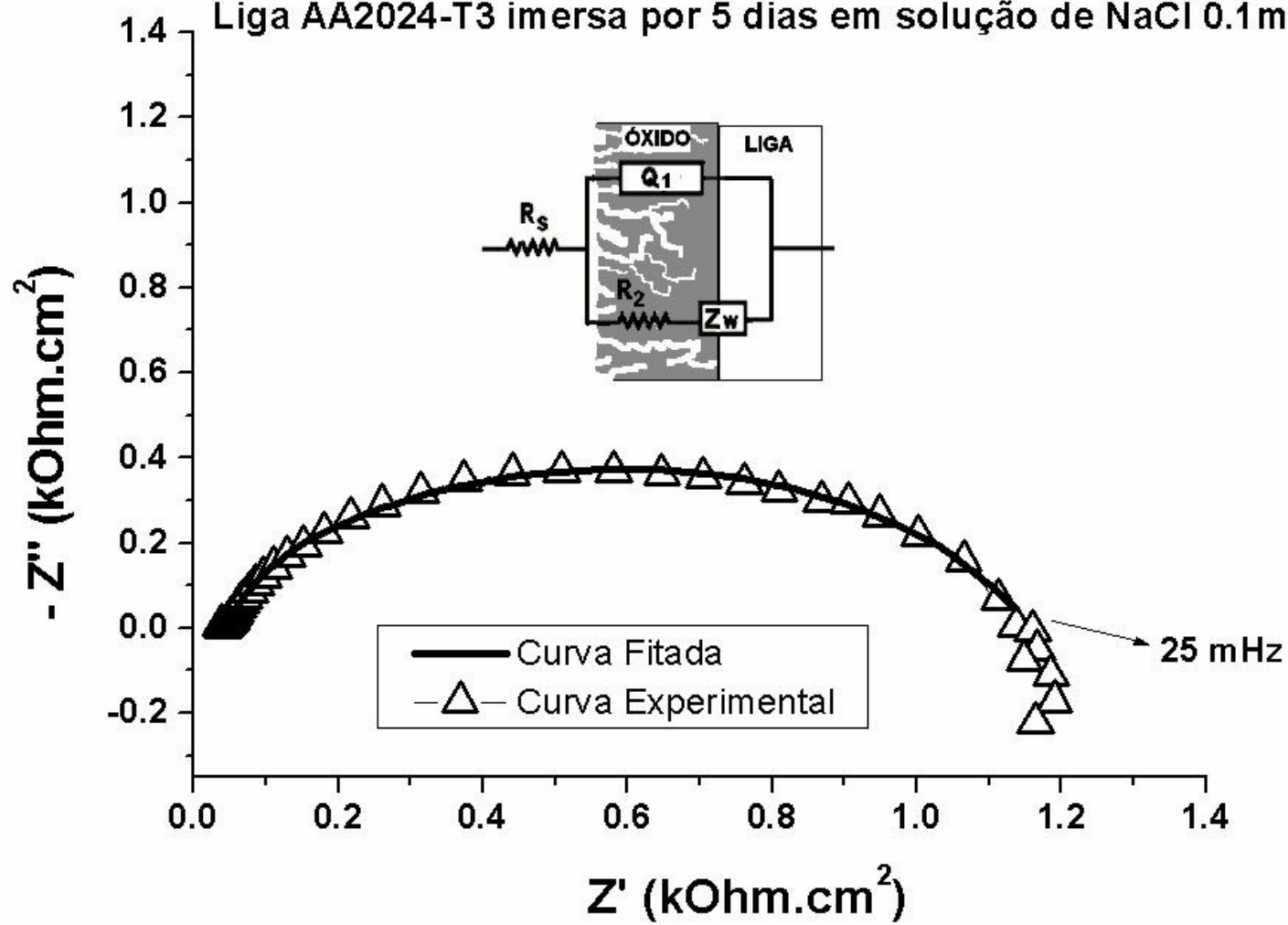
Circuito (A) 2h e 1 dia e (B) 5, 10, 15 e 20 dias.

LIGA NUA IMERSA POR 2 H EM NaCl 0.1molL⁻¹

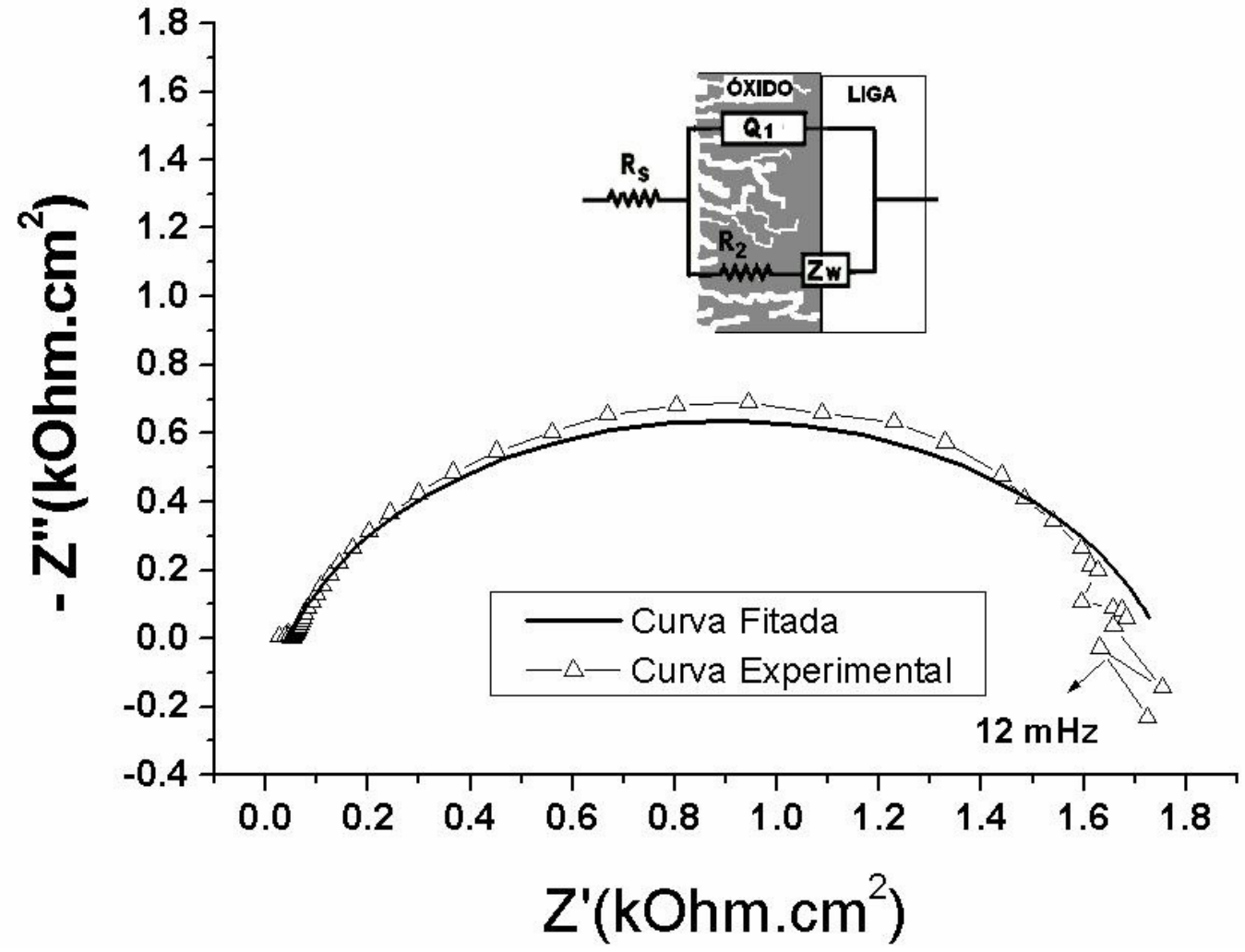


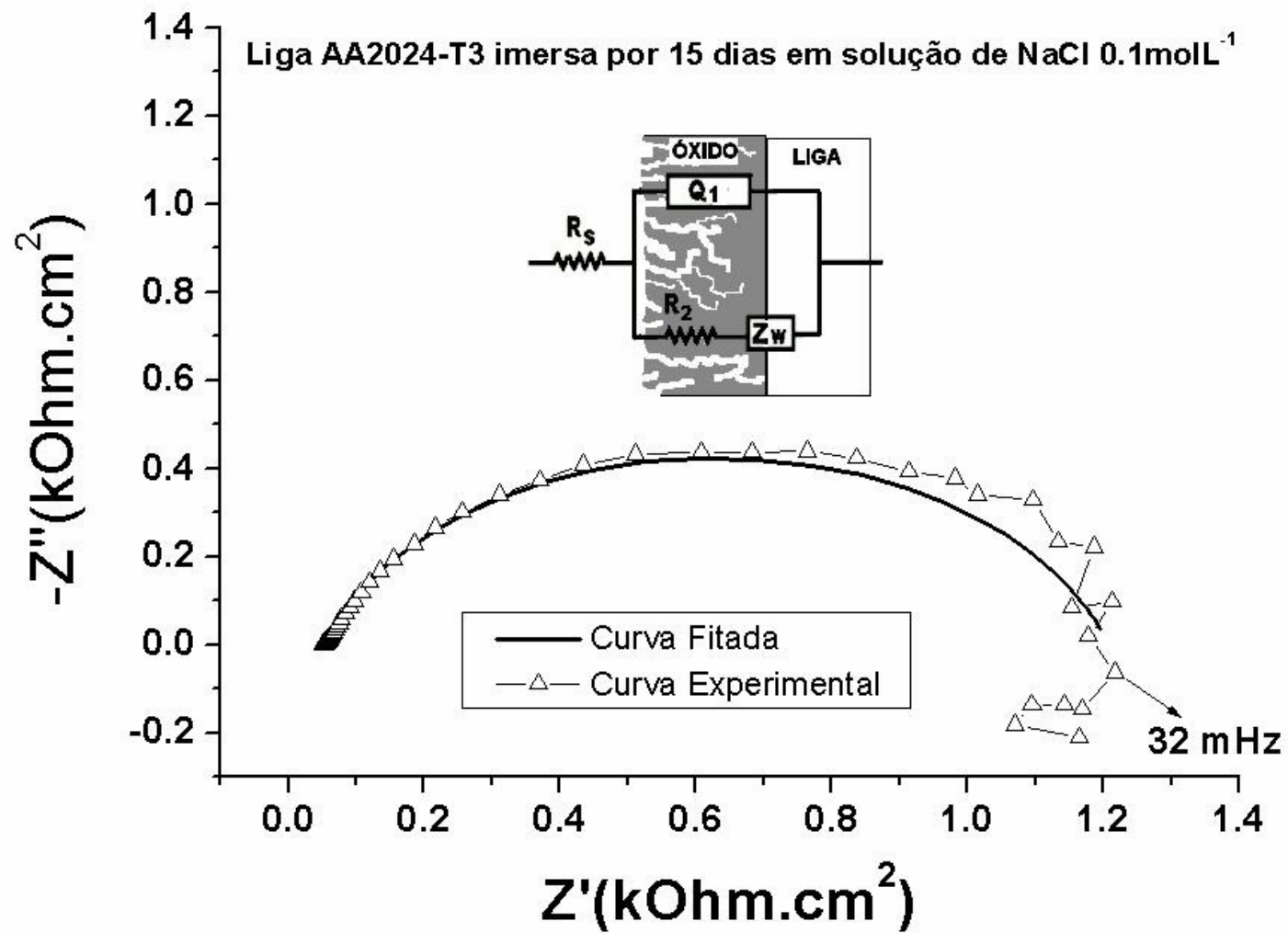


Liga AA2024-T3 imersa por 5 dias em solução de NaCl 0.1 molL⁻¹

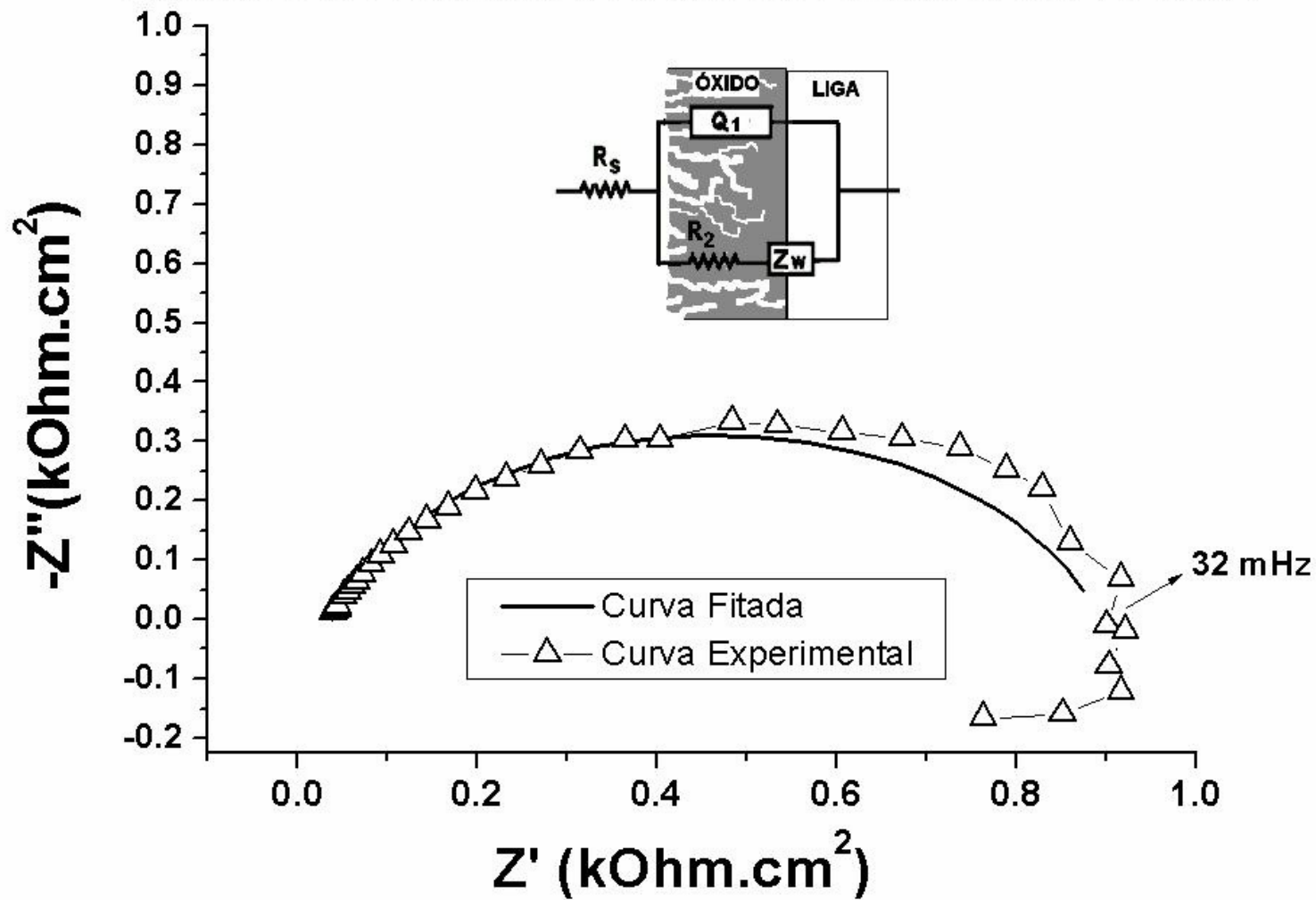


Liga AA2024-T3 imersa por 10 dias em solução de NaCl 0.1 molL⁻¹





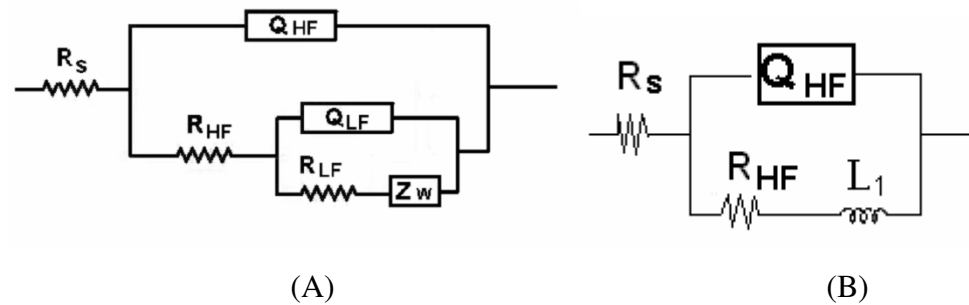
Liga AA2024-T3 imersa por 20 dias em solução de NaCl 0.1molL⁻¹



APÊNDICE B

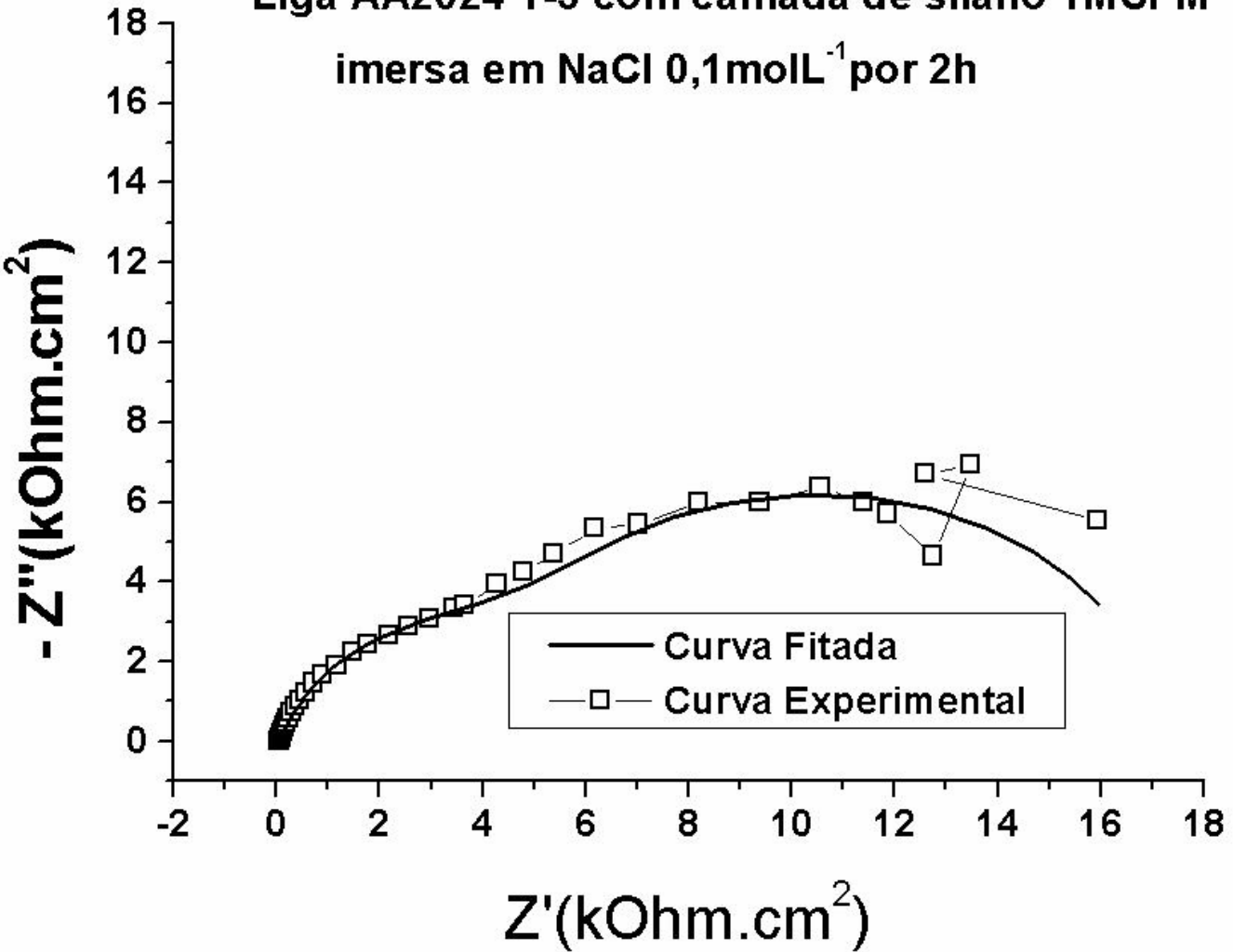
Simulação de circuito: Liga com camada de silano TMSPM em cloreto

Tempo	Ecorr (V)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Erro (%)	R _{HF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Erro (%)	Q _{HF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Erro (%)	n	R _{LF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Erro (%)	Q _{LF} (mF/cm^2)	n	Erro (%)	Z _w ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Erro (%)	L	Erro (%)
2h	-0.569	68,5	1,3	7300	1,3	12,1	9,3	0,8	6750	5,0	0,23	0,8	4,7	1351	1,2	-	-
1 dia	-0,592	43,8	6,5	1882	3,4	0,9	5,9	0,7	730	5,8	2,9	0,8	1,6	500	2,5	-	-
5 dias	-0,582	77,0	1,3	1887	3,2	45	3,3	0,8	778	0,1	2,7	0,5	2,1	1000	2,8	-	-
10 dias	-0,598	64,4	2,4	1758	3,7	10	0,1	0,7	522	0,1	23	0,7	2,4	323	3,8	-	-
15 dias	-0,587	29,1	1,7	1945	2,0	37	5,6	0,6	43	5,8	0,0005	0,8	10	2439	5,1	-	-
20 dias	-0,539	44,8	1,8	398	2,2	2,7	5,1	0,5	-	-	-	-	-	250	3,4	1000	12

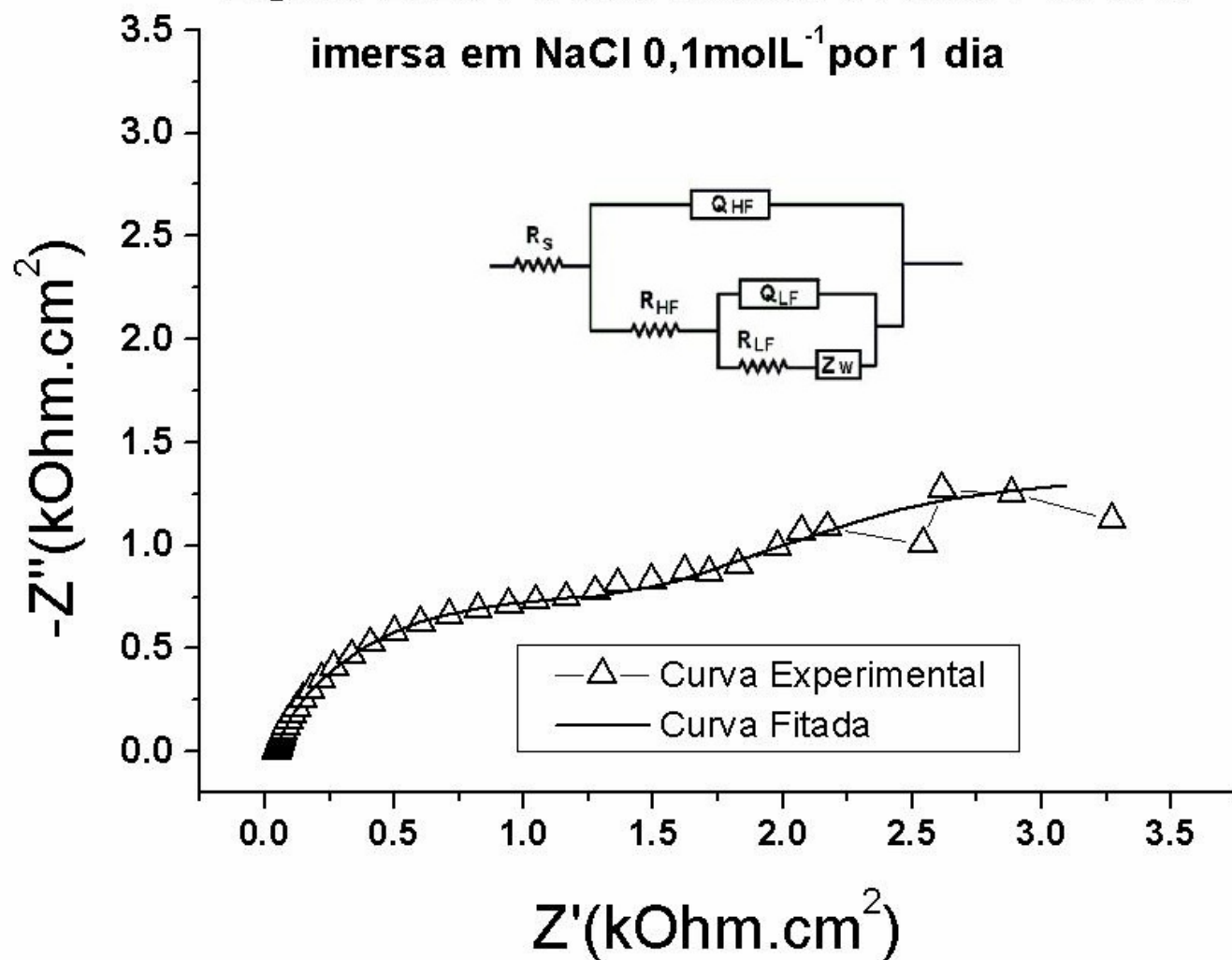


Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano TMSPM com o tempo de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$: Circuito (A) 2h e 1, 5, 10, 15 dias e (B) 20 dias.

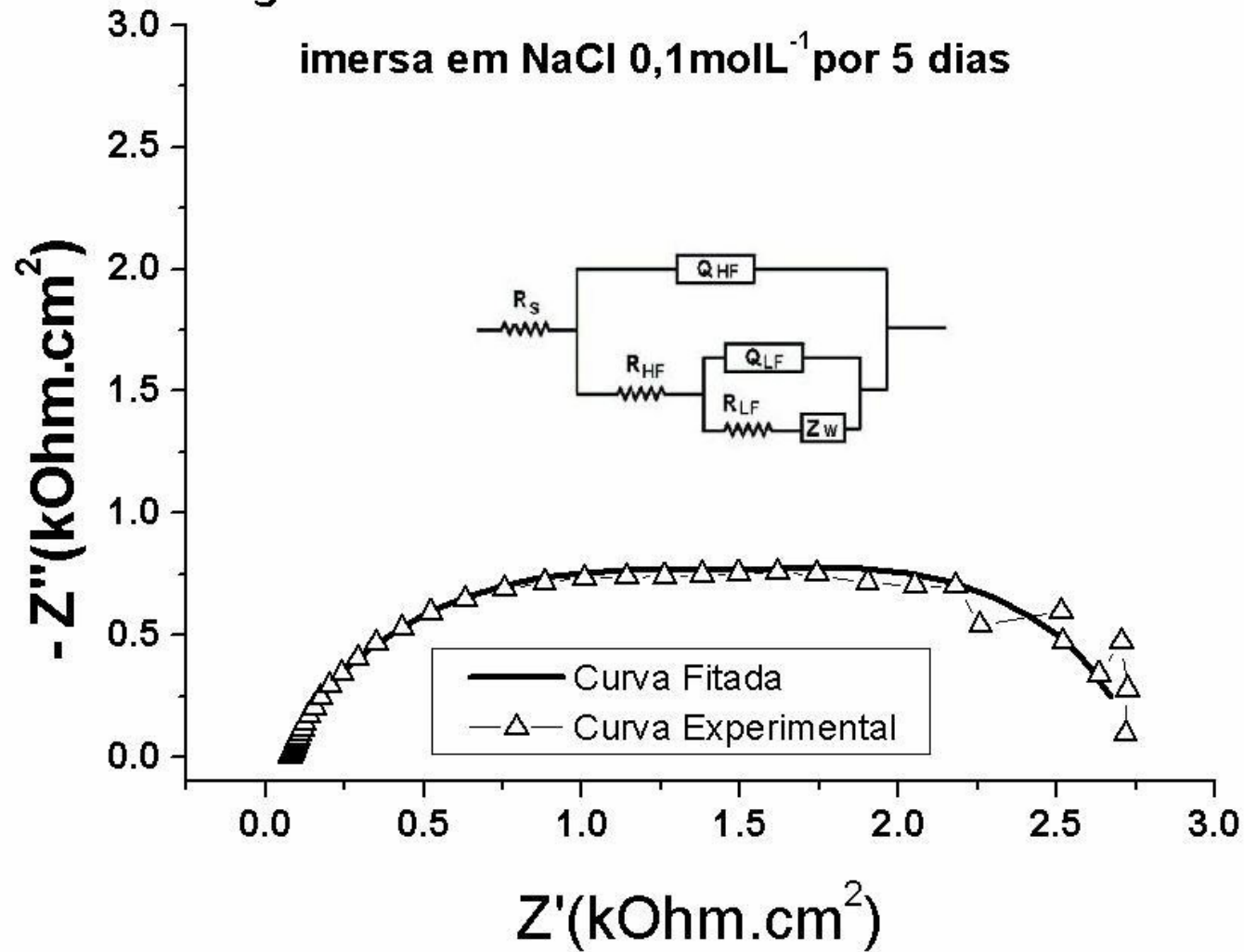
Liga AA2024 T-3 com camada de silano TMSPM
imersa em NaCl 0,1 molL⁻¹ por 2h



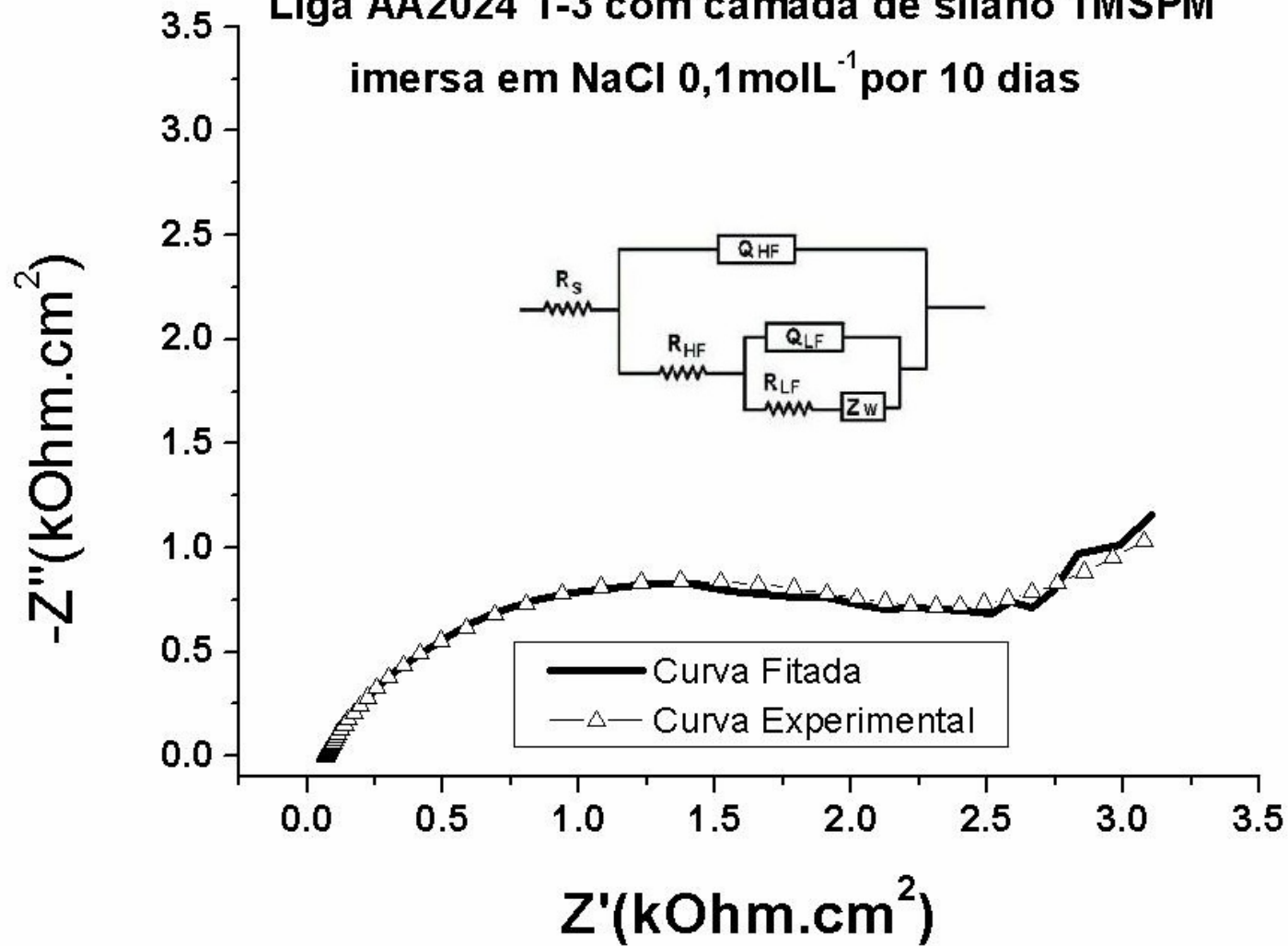
**Liga AA2024 T-3 com camada de silano TMSPM
imersa em NaCl 0,1molL⁻¹ por 1 dia**



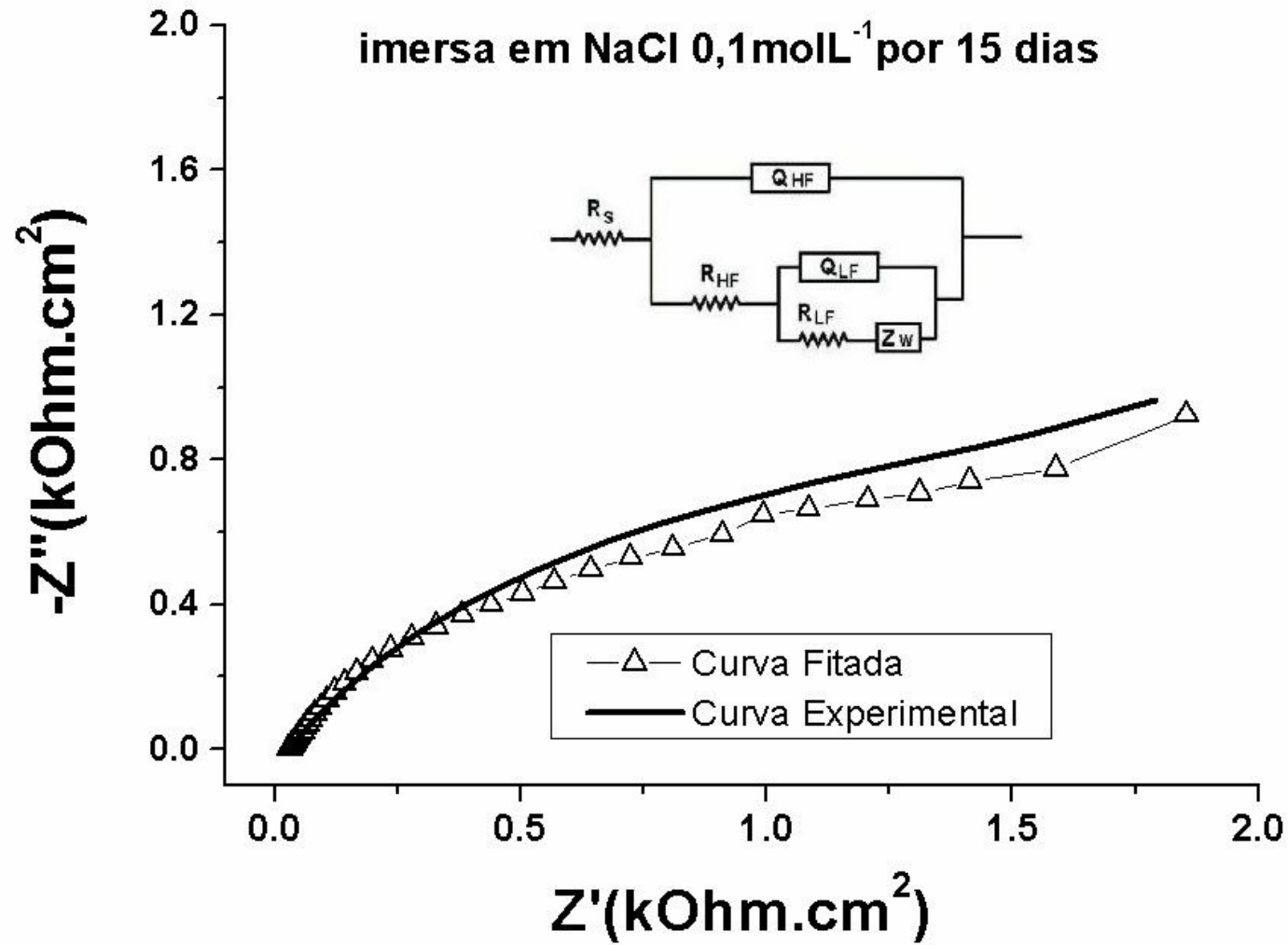
Liga AA2024 T-3 com camada de silano TMSPM
imersa em NaCl 0,1 molL⁻¹ por 5 dias



**Liga AA2024 T-3 com camada de silano TMSPM
imersa em NaCl 0,1 molL⁻¹ por 10 dias**

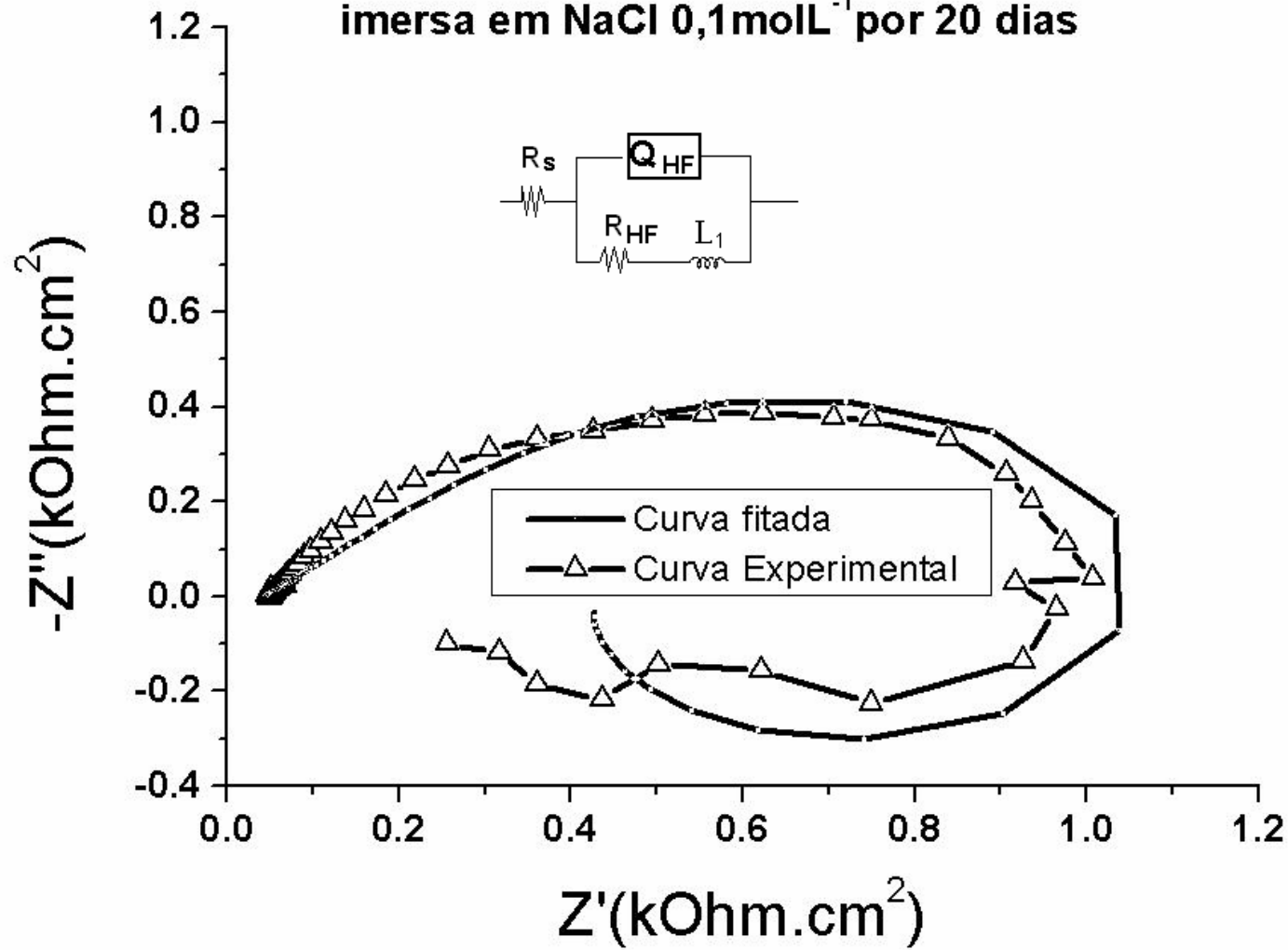


Liga AA2024 T-3 com camada de silano TMSPM
imersa em NaCl 0,1molL⁻¹ por 15 dias



Liga AA2024 T-3 com camada de silano TMSPM

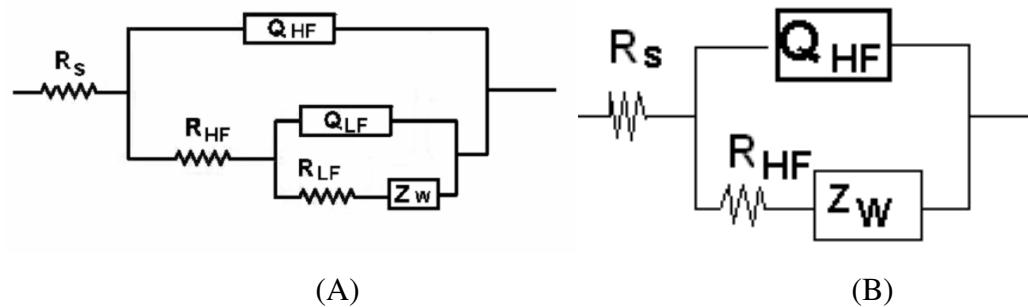
imersa em NaCl 0,1 molL⁻¹ por 20 dias



APÊNDICE C

Simulação de circuito: Liga com camada tipo *Sandwich* em cloreto

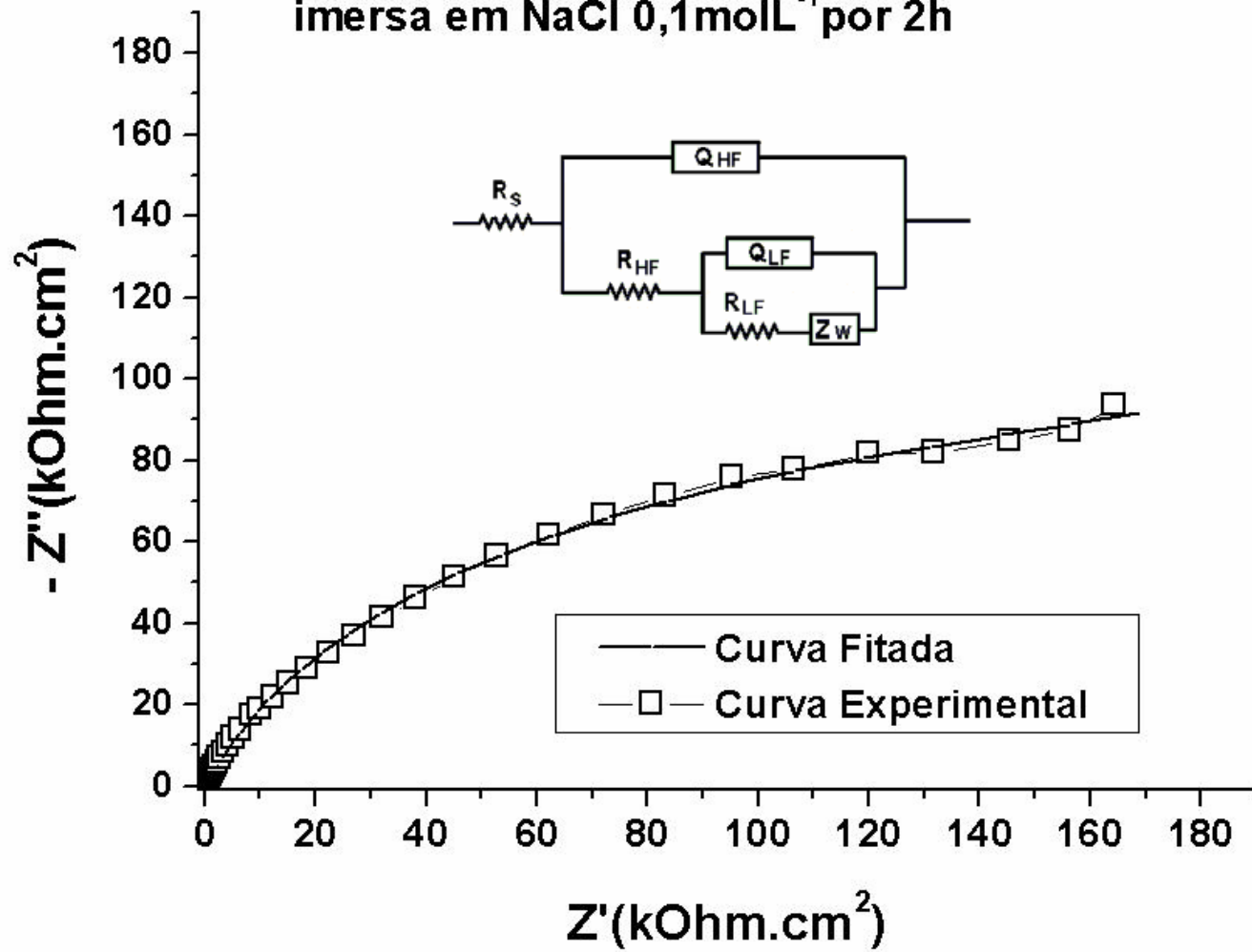
Tempo	Ecorr (V)	R _s (Ω.cm ²)	Erro (%)	R _{HF} (Ω.cm ²)	Erro (%)	Q _{HF} (μF/cm ²)	Erro (%)	n	R _{LF} (Ω.cm ²)	Erro (%)	Q _{LF} (μF/cm ²)	n	Erro (%)	Z _w (Ω.cm ²)	Erro (%)
2h	-0,571	161,2	1,0	172300	1,3	0,4	2,1	0,7	42600	3,0	8,56	0,7	4,7	18180	1,2
1 dia	-0,261	126,5	3,8	30300	5,2	1,0	5,4	0,7	11100	4,9	0,57	0,5	3,9	2100	4,9
5 dias	-0,510	94,9	1,1	3300	3,1	4,4	3,4	0,7	590	3,9	14,7	0,7	4,9	400	5,6
10 dias	-0,590	76,6	0,0	1492	3,4	23	3,4	0,7	-	-	-	-	-	134	7,0
15 dias	-0,570	62	0,6	1484	0,8	27	6,8	0,6	-	-	-	-	-	43	10,0
20 dias	-0,261	107	1,7	20010	3,9	0,6	9,4	-	-	-	-	-	-	380	9,1



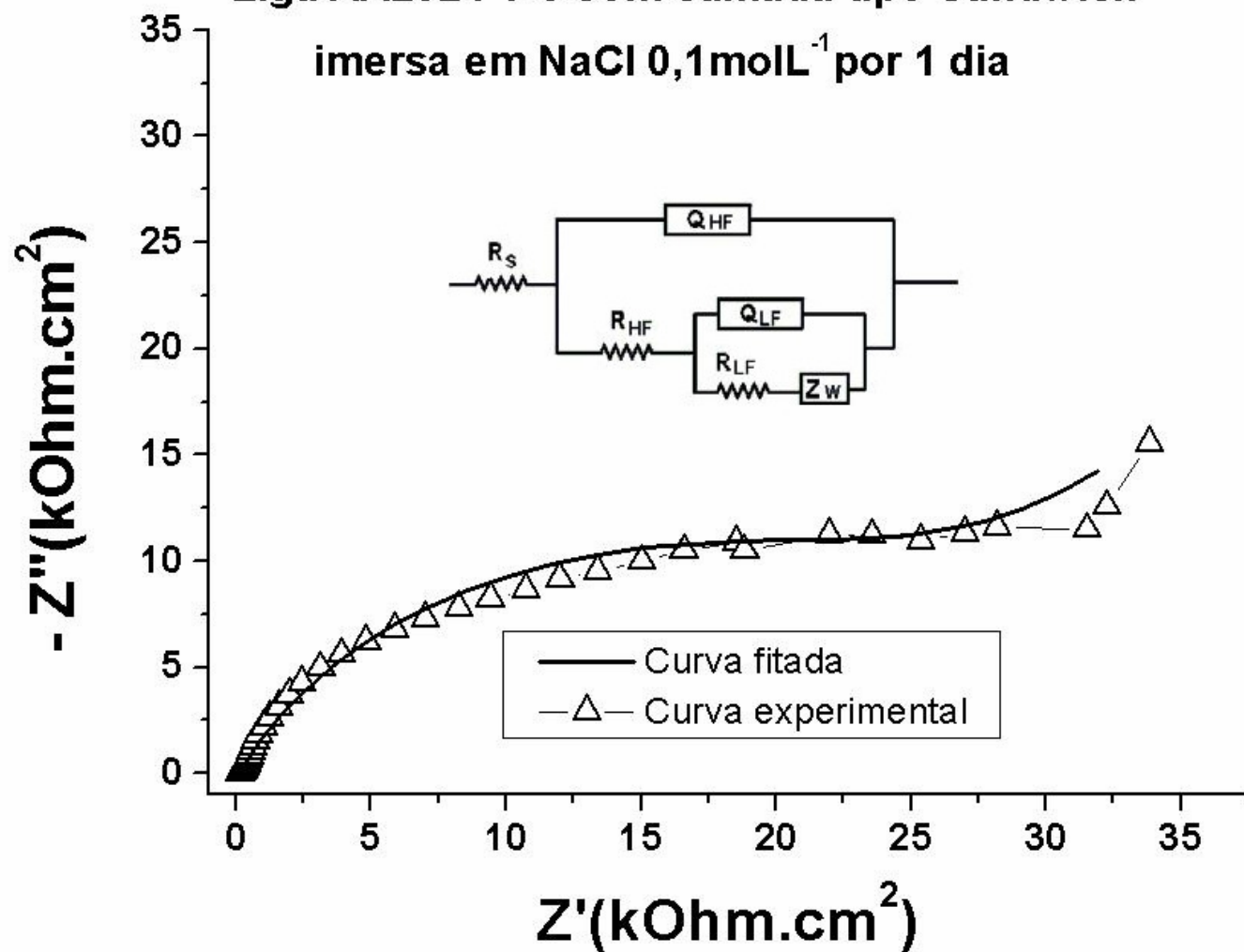
Evolução das simulações de circuitos equivalentes da liga de alumínio 2024 T-3 com camada de silano TMSPM com o tempo de imersão em solução de NaCl 0,1molL⁻¹: Circuito (A) 2h e 1, 5 dias e (B) 10, 15 e 20 dias.

Liga AA2024 T-3 com camada tipo Sandwich

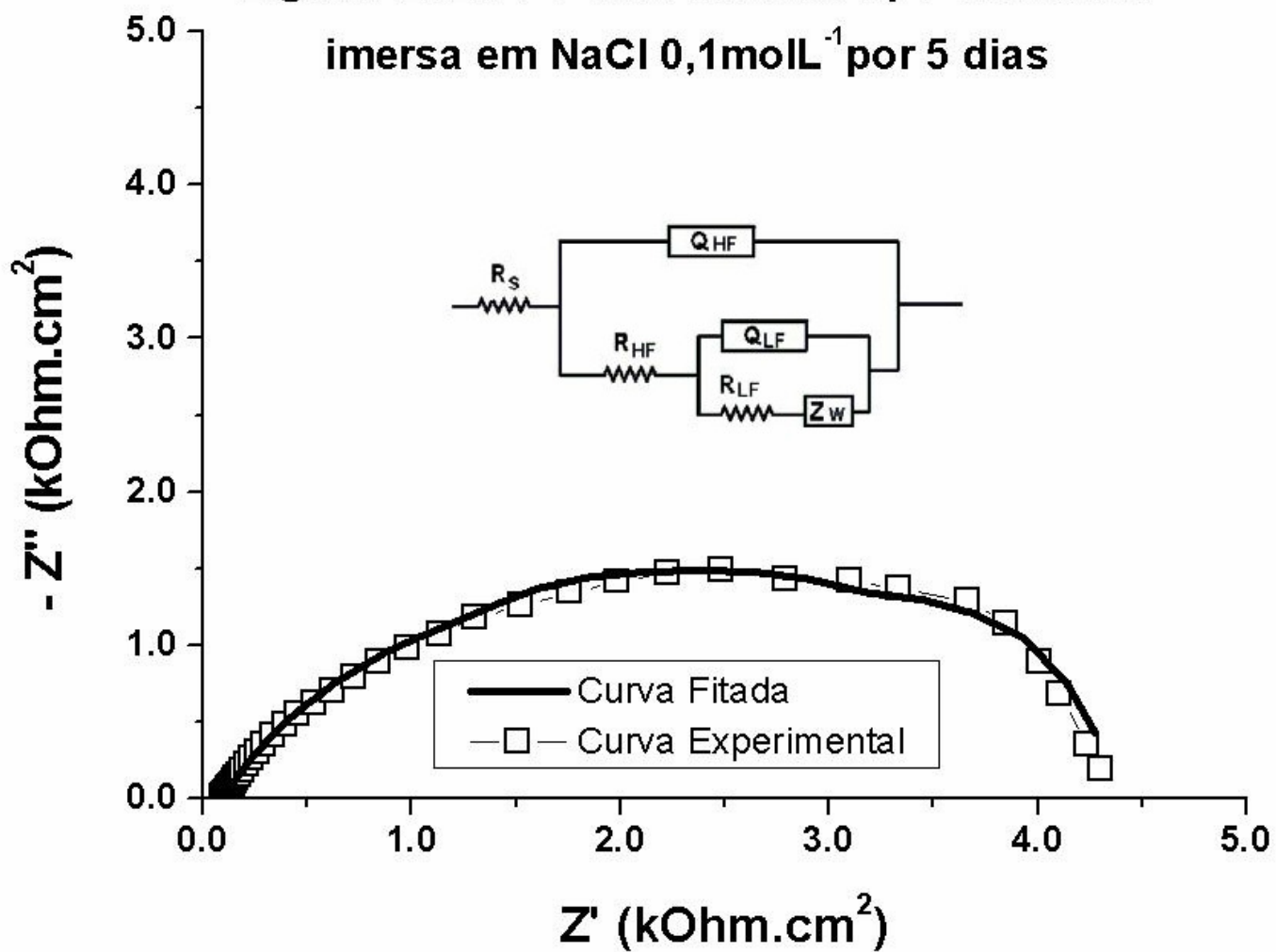
imersa em NaCl $0,1\text{molL}^{-1}$ por 2h



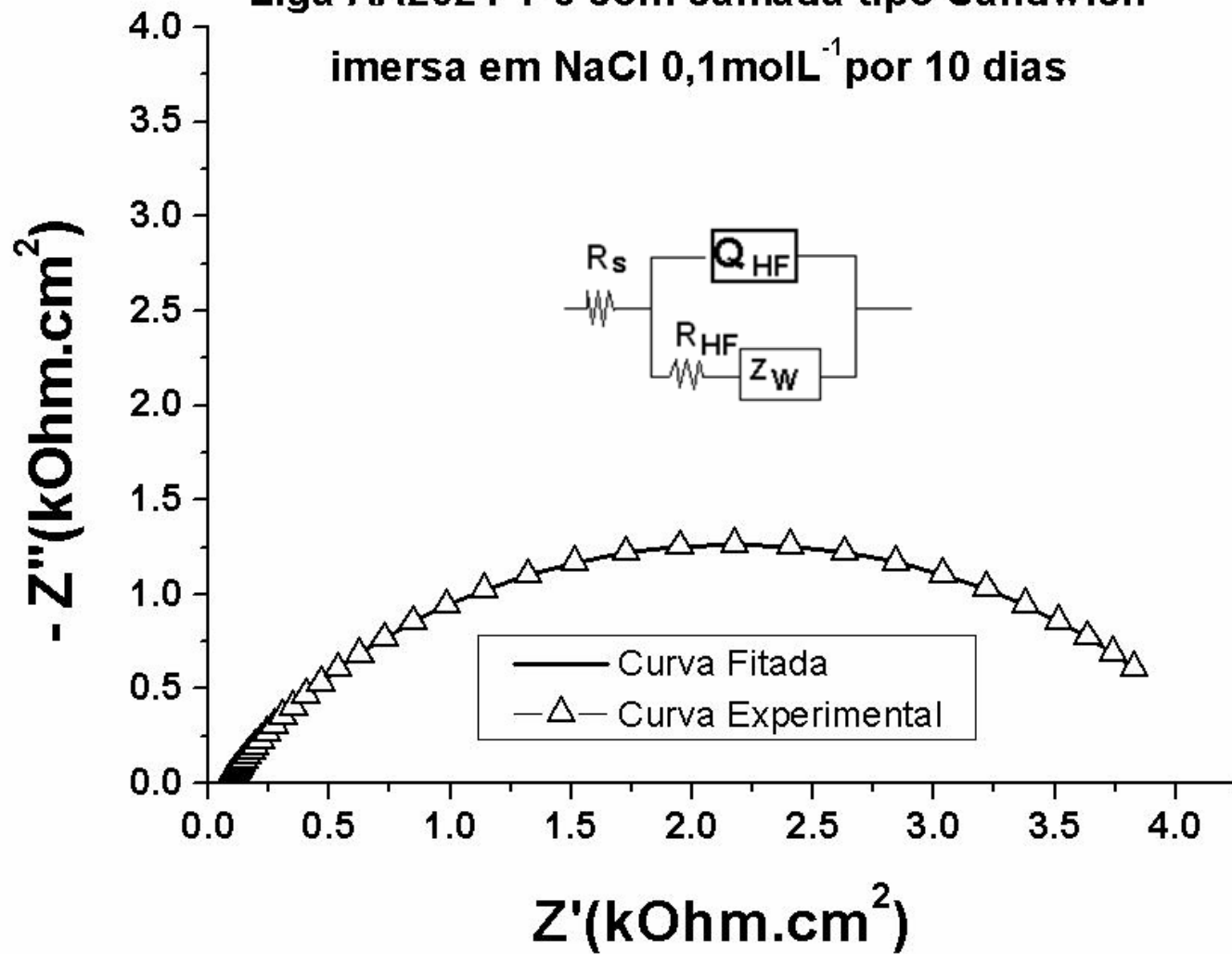
**Liga AA2024 T-3 com camada tipo Sandwich
imersa em NaCl 0,1 molL⁻¹ por 1 dia**



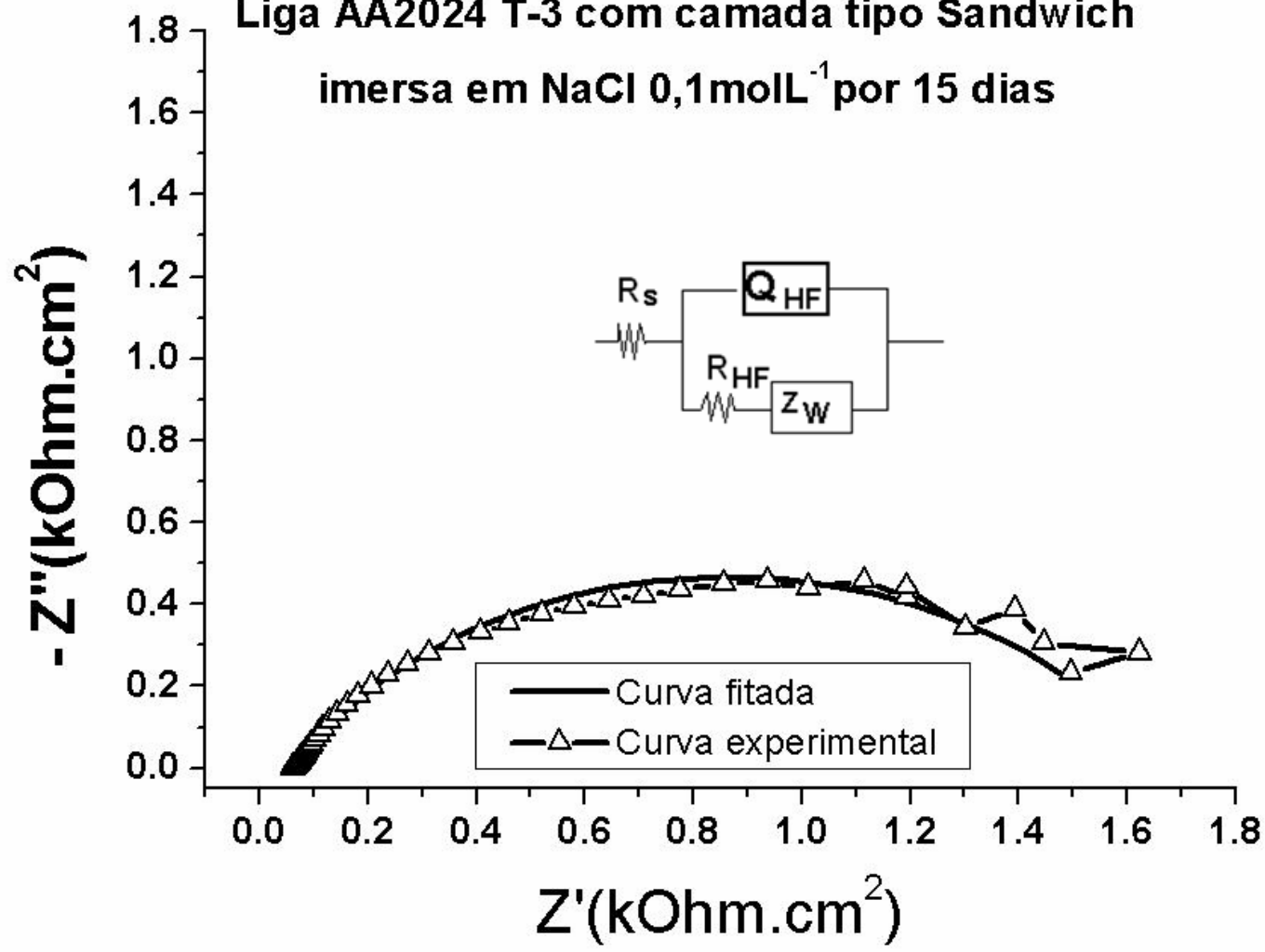
Liga AA2024 T-3 com camada tipo sandwich
imersa em $\text{NaCl } 0,1\text{molL}^{-1}$ por 5 dias



Liga AA2024 T-3 com camada tipo Sandwich
imersa em NaCl 0,1molL⁻¹ por 10 dias



**Liga AA2024 T-3 com camada tipo Sandwich
imersa em NaCl 0,1 molL⁻¹ por 15 dias**



Liga AA2024 T-3 com camada tipo sandwich
imersa em NaCl 0,1 molL⁻¹ por 20 dias

