

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM FILMES A BASE DE
TEOS/ACETATO DE CELULOSE SOBRE O COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA2024-T3.

TATIANA INHAQUITE WOLLMANN

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre, janeiro de 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TATIANA INHAQUITE WOLLMANN

EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM FILMES A BASE DE
TEOS/ACETATO DE CELULOSE SOBRE O COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA2024-T3.

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Ciência dos
Materiais

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias

Orientador

Dr. Viviane Dalmoro

Coorientadora

Porto Alegre, janeiro de 2017.

TATIANA INHAQUITE WOLLMANN

**EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM FILMES A BASE
DE TEOS/ACETATO DE CELULOSE SOBRE O COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DA LIGA DE ALUMÍNIO AA2024-T3.**

Dissertação apresentada como requisito
parcial par obtenção do grau de Mestre em
Ciência dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias

Aprovada em: 25 de janeiro de 2017

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias – UFRGS (Presidente/Orientador)

Profa. Dra. Silvia Margonei Tamborim – UNIPAMPA/UFRGS

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima – UFRGS

Prof. Dra. Ruth Hinrichs - UFRGS

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.
Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Silvio Luis Pereira Dias, pela orientação, compreensão, paciência e carinho constante.

À Doutora Viviane Dalmoro pela amizade, compreensão e relevante atuação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e professores do laboratório de eletroquímica que me proporcionaram um perfeito sinergismo entre as tarefas cotidianas e entretenimento.

Aos meus pais Paulo e Silvana que me serviram de exemplo pessoal e profissional além de me proporcionaram amor incondicional, apoio ininterrupto, incentivo e cooperação em momentos difíceis.

A minha irmã Paola que dividiu comigo todos os momentos de alegria e tensão deste trabalho.

Aos meus amigos Wesley Monteiro e Mariáh Luz que contribuíram significativamente para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 CORROSÃO DE LIGAS AA2024-T3	3
2.2 ACETATO DE CELULOSE	6
2.3 PROCESSO SOL-GEL.....	9
2.4 MATERIAIS HÍBRIDOS	11
2.5 INIBIDORES DE CORROSÃO	14
2.5.1 Inibidores Catódicos: Sais de cério.....	14
2.5.2 Inibidores Anódicos: Vanadatos e Tungstatos	15
2.5.3 Inibidores de Adsorção: Ácidos Graxos	17
2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	17
3. OBJETIVOS:.....	28
3.1 OBJETIVOS GERAIS:.....	28
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	28
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
4.1 PRÉ-TRATAMENTO DA LIGA AA2024-T3.....	29
4.2 PREPARAÇÃO DO FILME SOL-GEL.....	29
4.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES CONTENDO INIBIDORES	31
4.4 TÉCNICAS	33
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33

4.4.2 Técnicas Eletroquímicas: Potencial de Corrosão, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e curvas de polarização.....	33
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	33
4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	34
4.4.5 Ângulo de Contato.....	34
5. Resultados e Discussão	34
5.1 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FILMES DE ACETATO DE CELULOSE E FILMES SOL-GEL OBTIDOS A PARTIR DE TEOS NA LIGA AA2024-T3	35
5.2 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FILMES HÍBRIDOS TAC NA LIGA AA2024-T3.....	43
5.3 AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES TAC CONTENDO TRÊS IMERSÕES.....	52
5.4 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES À MATRIZ 70T30AC.....	65
5.4.1 Inibidores Catódicos: Sais de Cério	67
5.4.1 Inibidores Anódicos: Vanadatos e Tungstos	69
5.4.2 Inibidores de Adsorção: Ácidos Graxos	72
5.4.4 Avaliação e comparação dos inibidores utilizados.....	74
5.5 Caracterização e avaliação da adição de nitrato de cério à matriz 70T30AC na liga AA2024-T3.....	75
6. CONCLUSÕES	87
7. BIBLIOGRAFIA	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Micrografia da seção longitudinal de alumínio AA2024-T3 forjado. A barra de escala tem $20\ \mu\text{m}^{12}$	4
Figura 2. Mirografia óptica da superfície de um corpo de prova da liga AA2024-T3 (a) antes do ataque salino, (b) após 15h de ataque por névoa salina (solução aquosa, 3,5% de NaCl) ¹⁷	5
Figura 3. Moléculas de celulose unidas por ligações glicosídicas ²¹	7
Figura 4. Estrutura do acetato de celulose ²¹	8
Figura 5. Precursores do processo sol-gel. (a) tetraalcoxissilano, (b) trialcoxissilano funcional e (c) tetraalcoxitanato ³⁸	10
Figura 6. Estrutura química do TEOS.....	10
Figura 7. Materiais híbridos contendo pontos (a) ionicamente ligados e (b) covalentemente ligados ³⁸	13
Figura 8: Representação da curva $\log Z $ versus $\log f$ do diagrama de Bode.....	19
Figura 9: Representação da curva-ângulo de fase (θ) versus $\log f$ do diagrama de Bode.	20
Figura 10: Elementos básicos dos circuitos eletrônicos com as respectivas relações entre o potencial E e a corrente I^{71}	21
Figura 11: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.	22
Figura 13: Representação de Bode dos valores de impedância correspondentes ao circuito da Figura 15 ⁷¹	23
Figura 14: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo.....	24
Figura 15: Circuito equivalente de um sistema eletroquímico com dois processos de relaxação ⁷¹	24
Figura 16: Circuito equivalente de um processo corrosivo contendo resistências, um capacitor e uma bobina ⁷¹	25

Figura 17: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo.....	25
Figura 18: Representação de Nyquist de um processo com impedância de Warburg.	26
Figura 19. Representação da metodologia utilizada durante o trabalho.	29
Figura 20. Esquema da preparação dos filmes sol-gel sobre a superfície metálica da liga AA2024-T3.....	31
Figura 21. Esquema da preparação dos filmes sol-gel contendo nitrato de cério sobre a superfície metálica.	32
Figura 22. Representação esquemática das ligações entre AC e acetona.	36
Figura 23. Representação esquemática das ligações entre AC e ácido acético.....	36
Figura 24. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com os filmes de AC, TEOS e sem revestimento após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	37
Figura 25. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com os filmes de AC, TEOS e sem revestimento após 48 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	38
Figura 26. Polarização da liga AA2024-T3 revestida com as soluções de TEOS, AC e sem revestimento após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	39
Figura 27. Micrografia da liga de alumínio sem revestimento (a), revestida com a solução de acetato de celulose (b) e revestida com a solução de TEOS (c).....	40
Figura 28. Imagens de Ângulo de Contato obtidas para a liga AA2024 (a) sem revestimento, e revestida a partir de soluções de (b) TEOS e (c) acetato de celulose....	41
Figura 29. Espectros de FT-IR dos brancos de AC e TEOS.	42
Figura 30. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de soluto/solvente após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	44
Figura 31. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de TAC após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	45
Figura 32. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de TAC após 24 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	46
Figura 33. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de TAC após sete dias de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	47
Figura 34. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30AC com 1,2,3 e 4 imersões em solução sol-gel após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	49

Figura 35. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30AC com 1,2,3 e 4 imersões em solução sol-gel após 24 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	50
Figura 36. Representação dos valores de R10mHz obtido para as diferentes imersões da solução 70T30AC após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L ⁻¹	51
Figura 37. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC em três banhos após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	53
Figura 38. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC em três banhos após 24 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	54
Figura 39. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC em três banhos após 72 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	55
Figura 40. Representação dos valores de R10mHz obtido para as razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L ⁻¹	56
Figura 42. Evolução da resistência (a) e capacitância (b) na média frequência dos filmes 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC para diferentes tempos de imersão.	58
Figura 43. Polarização da liga AA2024-T3 revestida com as proporções 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC em três banhos após 1 h em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl. ..	59
Figura 44. Potenciais de corrosão para a liga nua e para as proporções 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	60
Figura 45. Microscopia do filme obtido a partir da solução 50T50AC (a), 60T40AC (b), 70T30AC (c) e 80T20AC (d).	61
Figura 46. Espectros de FTIR das diferentes proporções entre AC/TEOS.....	61
Figura 47. Imagens de ângulo de contato obtidas para os revestimentos (a) 50T50AC, (b) 60T40AC, (c) 70T30AC e (d) 80T20AC.....	63
Figura 48. Curvas de TGA das razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC, 80T20AC e das soluções de AC e TEOS.	64
Figura 49. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30AC _{Ce} diluídos em acetona e/ou na hidrólise do TEOS após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	66

Figura 50. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30AC _{Ce} diluídos em acetona e/ou na hidrólise do TEOS após 24 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	67
Figura 51. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a proporção 70T30AC _{Ce} em diferentes concentrações de Ce(NO ₃) ₃ . 6H ₂ O após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹	68
Figura 52. Diagrama de Bode para a liga aa2024-T3 revestida com a proporção 70T30AC _{Ce} em diferentes concentrações de Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O após 24 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	68
Figura 53. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30AC _{Van} em diferentes razões de vanadato de sódio após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	70
Figura 54. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 nua e revestida com as razões 70T30AC _{Van} e 70T30AC após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	71
Figura 55. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com a solução 70T30AC _{Palm} com diferentes razões após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	72
Figura 56. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 nua e revestida com as razões 70T30AC _{Palm} e 70T30AC após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	73
Figura 57. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com diferentes inibidores após 1 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.	74
Figura 58. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 sem revestimento e revestida com as soluções 70T30AC, 70T30AC _{Ce} e 70T30AC _{Ce(2)} após 1 h de imersão em solução 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	76
Figura 59. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com os filmes 70T30AC, 70T30AC _{Ce(2)} e sem revestimento após 24 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	77
Figura 60. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com os filmes 70T30AC, 70T30AC _{Ce(2)} e sem revestimento após 72 h de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	77
Figura 61. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com os filmes 70T30AC, 70T30AC _{Ce(2)} e sem revestimento após sete dias de imersão em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.78	78
Figura 62. Esquema da camada de rede de sílica, camada interfacial e metal com os parâmetros utilizados na simulação do circuito equivalente.	79
Figura 63. Polarização da liga AA2024 sem revestimento e revestida com as soluções 70T30AC e 70T30AC _{Ce(2)} em 3 banhos em 0,05 mol L ⁻¹ de NaCl.....	81

Figura 64. Potenciais de Corrosão para a Liga Nua e para as soluções 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC, 80T20AC e 70T30AC _{Ce(2)} após 1 h de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹	82
Figura 65. Espectros de FT-IR das soluções 70T30AC e 70T30AC _{Ce(2)}	83
Figura 66. Curvas de Tga e dTg para a amostra 70T30ACCe.	84
Figura 67. Imagens de ângulo de contato obtidas para o revestimento 70T30ACCe ₍₂₎ ..	85
Figura 68. Microscopia do filme 70T30AC _{Ce(2)}	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição nominal da liga de alumínio AA2024-T3 ⁵	4
Tabela 2. Composição das soluções de partida entre TEOS e AC (TAC) (%m/v)	30
Tabela 3. Denominação dos filmes híbridos orgânicos-inorgânicos contendo inibidores de corrosão.....	31
Tabela 4. Solubilidade do acetato de celulose com diferentes graus de substituição ⁷⁸ ..	35
Tabela 5. Valores de Ângulo de Contato obtidos para a liga nua, para a liga recoberta com revestida a partir de soluções de TEOS e acetato de celulose (AC).	41
Tabela 6. Posição (cm ⁻¹) e atribuição das bandas detectadas nos espectros de IR das diferentes proporções entre TEOS e AC.	62
Tabela 7. Valores de ângulo de contato para o filme TAC em diferentes proporções. ..	64
Tabela 8. Valores de resistência e capacitância obtidos através do circuito equivalente.	80

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA2024-T3	Liga de alumínio 2024 submetida ao tratamento térmico T3
AC	Acetato de celulose
APTS	3-aminopropiltrióxissilano
BTMSH	Bis(trimetoxi)sil-hexano
C_{AF}	Capacitância na alta frequência
C_{dc}	Capacitor de dupla camada elétrica
CE	Circuito equivalente
C_{MF}	Capacitância na média frequência
Ddp	Diferença de potencial
DMF	Dimetilformamida
DS	Grau de substituição
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
E	Potencial Elétrico
E _{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho transformada de fourier
GPTMS	3-glicidóxi-propil-trimetóxi-silano
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ϕ	Ângulo de fase
OCP	Potencial de circuito aberto

OR	Grupo alcóxido do tipo OCnH_{2n+1}
PDMS	Dimetilpolissiloxano
PMHS	Dimetilpolisiloxano
PMMA	Poli(metil 2-metilmetacrilato)
PU	Poliuretano
R10mHz	Resistência medida em 10mHz
R_{AF}	Resistência na alta frequência
R_{MF}	Resistência na média frequência
SAM	Moléculas auto-organizáveis
TAC	Solução Híbrida entre TEOS e Acetato de celulose
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano

RESUMO

A liga AA2024-T3 é uma liga de alumínio extensivamente empregada na indústria aeronáutica, cujo segundo elemento principal da liga é o cobre. A presença de partículas intermetálicas provoca baixa resistência à corrosão por pites. Com o intuito de prevenir a corrosão, vários tratamentos de superfície têm sido avaliados, entre os quais os filmes sol-gel têm grande destaque.

O objetivo deste trabalho é a obtenção, desenvolvimento e caracterização de filmes de acetato de celulose (AC) combinado com tetraetilortosilicato (TEOS) para proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 em NaCl 0,05 mol L⁻¹. Além disso, foi investigado o efeito da quantidade relativa entre AC e TEOS sobre o comportamento eletroquímico da liga metálica revestida. Diferentes inibidores de corrosão foram incorporados na matriz AC e TEOS. As propriedades anticorrosivas da liga com os filmes foram estudadas usando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) durante sete dias de imersão no meio corrosivo. A composição química dos filmes foi determinada por espectroscopia de infravermelho (FT-IR), enquanto a morfologia foi examinada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Verificou-se que revestimentos obtidos a partir de soluções contendo 70% (m/m) de TEOS e 30% (m/m) de AC e 1.10⁻³ mol L⁻¹ nitrato de cério propiciaram melhor a resistência à corrosão da liga AA2024 para tempos prolongados de imersão.

ABSTRACT

The aluminum alloy 2024-T3 is extensively employed in the aerospace industry and copper is the second alloying element. The presence of intermetallic particles causes low resistance to localized corrosion. In order to prevent the corrosion, several surface treatments have been evaluated, being sol-gel films the most prominent.

The aim of this work is to obtain, develop and characterize films of cellulose acetate (AC) combined with tetraethylortosilicate (TEOS) for corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 in NaCl 0.05 mol L⁻¹ solution. In addition, the effect of the AC and TEOS ratio on the electrochemical behavior of the coated metal surface was investigated. Different corrosion inhibitors were incorporated into the sol-gel solution. The anticorrosive properties of the alloy with the films were studied using electrochemical impedance spectroscopy in different immersion times. The chemical structure of the films was determined by infrared spectroscopy, while the morphological was examined by scanning electron microscopy. It was verified that the coatings obtained from solutions containing 70% (w/w) of TEOS, 30% (w/w) of cellulose acetate and 1.10⁻³ mol L⁻¹ of cerium nitrate provided the best corrosion resistance to AA2024-T3 for prolonged immersion times.

1. INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas são amplamente empregados em diferentes setores industriais tais como náutico (fabricação de navios e barcos), automotivo (peças, rebites e rodas de liga leve de automóveis) e aeroespacial (componentes e equipamentos variados em aviões).

As ligas de alumínio do tipo AA2024 combinam o elemento Al com outros elementos de liga (Cu, Mg, Si, Zn e Li), os quais conferem a estas ligas propriedades como: baixa densidade e aumento da ductilidade, da resistência mecânica e à corrosão e da condutividade térmica e elétrica^{1,2,3}.

No entanto, a presença desses elementos de liga e de outras impurezas provocam problemas relacionados à corrosão localizada, especificamente à corrosão denominada de corrosão por pites. Com isto, é exigido o desenvolvimento de novos tratamentos protetivos de superfície, que possam retardar a degradação metálica e substituir processos tradicionais como a fosfatização e cromatização^{4,5}.

Revestimentos anticorrosivos são importantes, pois imprimem resistência ao processo corrosivo. A ação protetora desse revestimento é explicada pela formação de películas protetoras de óxidos, hidróxidos e outros compostos, os quais reagem com os oxidantes do meio corrosivo. Para que estes cumpram a sua finalidade, é preciso que exista uma boa aderência com o substrato metálico e impermeabilidade da película^{6,7}.

A utilização de revestimentos orgânicos tem se apresentado como uma opção para a proteção contra a corrosão de materiais metálicos, em ambientes agressivos. Um tema de grande relevância atualmente é o estudo de revestimentos ambientalmente amigáveis visando diminuir a emissão de voláteis tóxicos bem como o emprego de matérias de fontes renováveis. Dentro desse contexto, o AC, que é um dos derivados da celulose com maior importância comercial, pode ser utilizado, devido as suas excelentes propriedades tais como: ser um polímero orgânico neutro, formar filmes transparentes, ter baixo custo. Um inconveniente desse material é a sua baixa adesão com a superfície metálica⁸. Por outro lado, o tetraetilortosilicato (TEOS) forma ligações metalosiloxano, que garantem a adesão à superfície metálica, mas apresenta características hidrofílicas e alta porosidade oferecendo baixa proteção contra a corrosão quando utilizado como revestimento protetivo⁹.

Tanto o AC como o filme de sílica, obtido a partir do TEOS, formam apenas uma barreira para a entrada de eletrólitos. Uma vez que os agentes corrosivos, como íons cloreto, penetram nesse filme híbrido, o processo de corrosão é desencadeado. Uma conhecida abordagem para aumentar a proteção contra corrosão de filmes sobre a superfície metálica é a incorporação de inibidores de corrosão. A escolha desses inibidores é dependente do substrato metálico e do tipo de filme.

Neste trabalho foi preparado um material híbrido combinando TEOS e AC a fim de se estudar a capacidade anticorrosiva do mesmo quando depositado sobre ligas de AA2024-T3. O desempenho anticorrosivo do filme híbrido preparado também foi avaliado na ausência e na presença de inibidores anticorrosivos dispersos na matriz TAC. Para esse estudo foram utilizados três tipos de inibidores de corrosão: inibidores de adsorção como o ácido palmítico, que formam uma película de passivação, que se adsorve sobre a superfície metálica, devido à alta polaridade; inibidores anódicos como: vanadato de sódio e tungstato de sódio, que podem formar um filme aderente quando reagem com os íons corrosivos; e inibidores catódicos tais como o nitrato de cério, muito utilizados atualmente por apresentarem vantagens relevantes, pois, ao reagirem com os produtos oriundos da reação catódica, possibilitam a formação e a precipitação de óxidos e hidróxidos insolúveis de baixa toxicidade sobre sítios catódicos existentes na superfície do metal, promovendo assim um efeito de bloqueio e reduzindo a taxa das reações de redução do oxigênio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORROSÃO DE LIGAS AA2024-T3

A corrosão é um fenômeno natural comum a todas as estruturas metálicas, resultante de reações químicas e/ou eletroquímicas entre metais ou ligas metálicas com seu ambiente, aliadas ou não a esforços mecânicos^{1,2}. O combate desse fenômeno de degradação é extremamente importante, pois, além dos altos custos econômicos envolvidos, processos de corrosão são seguidamente responsáveis por graves acidentes em pontes, imóveis, veículos e outras estruturas materiais, com alto custo em vidas humanas³.

As propriedades mecânicas, físicas e químicas de ligas de alumínio dependem de sua composição e microestrutura. A adição de elementos selecionados ao alumínio puro aumenta grandemente as suas propriedades e aplicações. A maioria das ligas de alumínio contém adição de cobre, manganês, silício, magnésio e zinco. Outros elementos podem ser adicionados em pequenas quantidades com o intuito de desenvolver propriedades especiais. Em sua totalidade, esses elementos podem constituir 10% da composição da liga. Elementos que causam impureza também podem estar presentes, mas estes tem um percentual menor do que 0,15% em ligas de alumínio^{4,5,10,11,12}.

As ligas de alumínio da série AA2XXX têm o cobre como segundo elemento principal. A composição nominal da liga AA2024-T3 é mostrada na Tabela 1⁵. O código T3 indica o tipo de tratamento térmico desta liga, indicando que foi tratado em três etapas: a primeira etapa de solubilização com aquecimento, a segunda etapa trabalhada a frio e a terceira etapa se dá por envelhecimento natural (endurecida por envelhecimento)^{4,5}.

Tabela 1. Composição nominal da liga de alumínio AA2024-T3⁵.

Elemento	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Outros
% (em massa)	3,8 a 4,9	1,2 a 1,8	0,5	0,5	0,3 a 0,9	0,1	0,15	0,15	0,15

Devido à distribuição não homogênea do cobre e de outros metais, pode ocorrer a formação de partículas intermetálicas no material, assim como a formação de microcélulas de corrosão galvânica. Na Figura 1, tem-se a imagem de MEV de uma amostra da liga de alumínio AA2024-T3. Pode ser observada a presença de precipitados, ou seja, as partículas intermetálicas Al_2Cu (cinza) e Al_2CuMg (negros)¹².

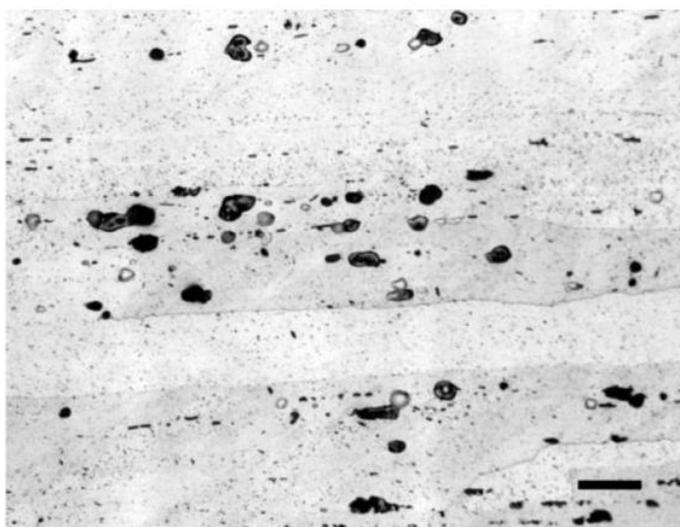


Figura 1. Micrografia da seção longitudinal de alumínio AA2024-T3 forjado. A barra de escala tem 20 μm ¹².

A liga de alumínio AA2024-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 os quais atuam como sítios catódicos na superfície metálica¹⁰. Muitos trabalhos reportam o potencial de pite para a solução sólida Al-Cu superior ao do Al com 99,999 % de pureza¹⁰⁻¹⁶. Porém, os elementos de liga precipitam sob a forma de intermetálicos, com tamanhos médios de 5 μm podendo atingir 20 μm e 30 μm , sendo formados durante a solidificação da liga, a partir de seu

estado fundido¹⁶. As partículas intermetálicas podem ser divididas de acordo com sua composição em dois grupos principais: (i) inclusões Al-Cu-Fe-Mn, que atuam como cátodo por serem mais nobres e (ii) inclusões Al-Cu-Mg, as quais atuam como ânodo por serem menos nobres. Os precipitados possuem atividade diferente da matriz e formam células de ação local, que provocam corrosão localizada¹³⁻¹⁶.

A corrosão por pite se caracteriza pela formação de pequenas cavidades ou orifícios no metal. Os pites são, normalmente, bastante pequenos, mas em condições extremas podem até perfurar o material¹⁴. A presença de micro defeitos no filme de óxido e de pares galvânicos (diferenças de potencial entre partículas de intermetálicos e a matriz de alumínio) pode resultar em um ataque localizado e aumento da susceptibilidade da liga AA2024-T3 à corrosão por pite quando essa liga é exposta a soluções que contenham íons cloreto¹⁶. O ataque ao metal menos nobre continua até que o alumínio da vizinhança seja completamente consumido.

Na Figura 2, é possível observar que o ataque corrosivo se dá preferencialmente ao redor dos precipitados¹⁷. As propriedades mecânicas da liga AA2024-T3 ocorrem devido à precipitação de partículas intermetálicas. Portanto, principalmente para a liga AA2024-T3, o tratamento para conseguir um revestimento protetor no material deve ser realizado em temperaturas inferiores a 120°C para prevenir a deterioração das propriedades mecânicas devido à dissolução de intermetálicos¹⁸.

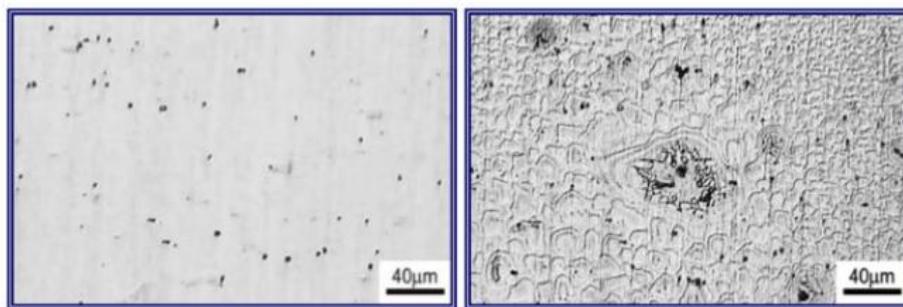


Figura 2. Mirografia óptica da superfície de um corpo de prova da liga AA2024-T3 (a) antes do ataque salino, (b) após 15h de ataque por névoa salina (solução aquosa, 3,5% de NaCl)¹⁷.

A liga 2024, após a um processo de solubilização, encruamento e envelhecimento natural (T3), precipita a fase Al_2Cu junto aos contornos de grão. Essa precipitação ocasiona o efeito de empobrecimento em cobre na região adjacente, em que o teor de cobre da liga 2024-T3 era inicialmente ~4% (m/m). Essa zona mais empobrecida faz-se mais anódica em relação aos precipitados de Al_2Cu entre os contornos de grão¹⁸. Desse modo, a corrosão que se propaga ao longo dos contornos de grão deteriora seletivamente as zonas mais pobres em cobre. Segundo Starke e colaboradores¹⁹, as formas de corrosão por pites, intergranular e a esfoliação são tipos prejudiciais de corrosão localizada, mas podem ser facilmente detectadas e minimizadas suas ocorrências por meio de tratamentos de superficiais e revestimentos metálicos.

2.2 ACETATO DE CELULOSE

Os biopolímeros têm atraído a atenção de muitos pesquisadores em diversas áreas, em especial na área farmacêutica para liberação de fármacos, por serem biocompatíveis e biodegradáveis. Esses polímeros podem ser usados para criar uma nova classe de materiais denominados ambientalmente corretos, podendo contribuir para aplicações inovadoras²⁰.

A celulose é o biopolímero natural mais abundante da Terra, está presente em uma ampla variedade de espécies e é o principal constituinte de fibras vegetais²¹. Esse polímero natural pertence à classe dos homopolissacarídeos lineares e é constituído por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$) unidas por ligações glicosídicas, conforme mostra a Figura 3²¹. Cada monômero contém três grupos -OH, o que tornam esse composto altamente hidrofílico e, com isso, aumenta a sua capacidade de formar ligações com hidrogênio. Essa capacidade determina as suas propriedades físicas, bem como o seu empacotamento cristalino. Em geral, fibras vegetais possuem características hidrofílicas e, com isso, há uma incompatibilidade em seu uso junto a compósitos poliméricos, tendo em vista que sua matriz é predominantemente hidrofóbica. Essas características ocasionam baixo desempenho na interface entre a matriz e a fibra²². Em decorrência dessa incompatibilidade, há o surgimento de uma baixa adesão interfacial por onde ocorre a iniciação de falhas que podem comprometer o desempenho mecânico dos compósitos.

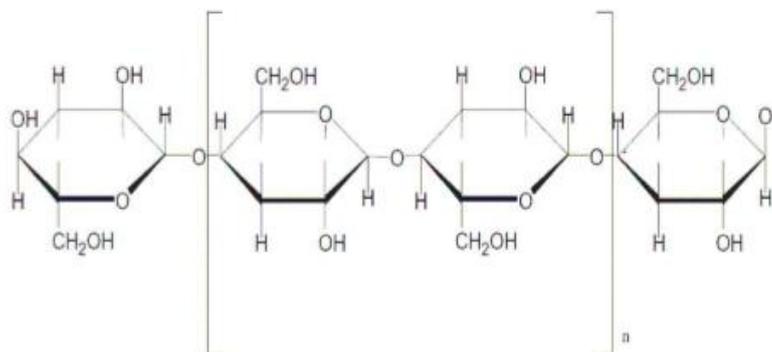


Figura 3. Moléculas de celulose unidas por ligações glicosídicas²¹.

No intuito de promover uma melhor interação interfacial entre o polímero e as fibras vegetais, devem ocorrer modificações físicas ou químicas da superfície das fibras, como, por exemplo, o uso de agentes compatibilizantes²². Essa modificação química da celulose tem sido utilizada para otimizar a adesão interfacial entre a matriz polimérica e a fibra. Com o advento dos polímeros sintéticos, seu uso decresceu, mas algumas aplicações ainda adotam os derivados da celulose como matéria-prima e, assim, busca-se expandir seu uso em novas tecnologias.

A celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes, o que é atribuído às fortes interações intra e intermoleculares entre suas cadeias. Além disso, a celulose se decompõe abaixo do seu ponto de fusão, tornando impossível o seu processamento no estado fundido. Para contornar esses problemas, vários derivados da celulose têm sido preparados para aumentar a sua solubilidade e permitir sua processabilidade no estado fundido^{23,24}.

O acetato de celulose (AC) é um dos derivados da celulose com maior importância comercial, pois é possível moldá-lo em diferentes formas como filmes, membranas, e apresenta termoplaticidade, alta solubilidade em acetona, neutralidade elétrica e custo relativamente baixo¹⁹. Filmes ou membranas de acetato de celulose são aplicados em processos de separação envolvendo hemodiálise, nanofiltração e osmose inversa, como carreadores de fármacos, filmes ópticos e fotográficos, membranas separadoras de gases. O acetato de celulose também pode ser utilizado como substrato

para preparar materiais compósitos com diferentes óxidos metálicos, polímeros condutores para novos sensores eletroquímicos e/ou dispositivos eletrônicos^{25,26}.

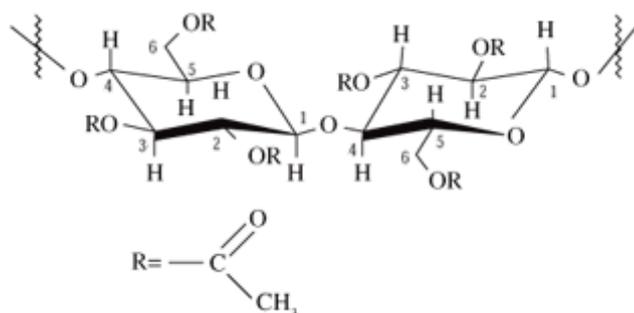


Figura 4. Estrutura do acetato de celulose²¹.

A utilização de AC tem algumas limitações, principalmente devido a sua suscetibilidade ao ataque por solventes orgânicos. Seu caráter hidrofílico é responsável pelas propriedades mecânicas insatisfatórias desses materiais em ambientes úmidos. Em termos de propriedades ópticas, o acetato de celulose apresenta excelente transparência. Para ampliar as aplicações do acetato de celulose no campo de membranas e termoplásticos algumas estratégias são usadas: (i) formação de blendas poliméricas; (ii) modificação química das cadeias de AC através da introdução de grupos funcionais; (iii) incorporação de copolímeros à cadeia polimérica de AC^{26,27}; e mais recentemente, (iv) preparação de materiais híbridos organo-inorgânicos^{28,29}.

Zhou e colaboradores³⁰ prepararam blendas de acetato de celulose e poliuretanas (PU). Os autores avaliaram a morfologia e a miscibilidade das blendas. Os resultados de calorimetria de varredura diferencial (DSC) e SEM evidenciaram a separação de fases nas blendas, com domínios de PU dispersos na matriz de acetato de celulose. Apesar disso, a interface dos polímeros não apresentou cavidades, o que foi atribuído a fortes interações de hidrogênio estabelecidas na interface. Com isso, melhores propriedades mecânicas foram alcançadas, especialmente para blendas com 75 % de acetato de celulose.

Ferjani e colaboradores³¹ modificaram parte da superfície do acetato de celulose com polimetilhidroxissilano (PMHS) para uso em membranas para nanofiltração e osmose reversa. As membranas foram caracterizadas em termos de taxa de permeação e separação de soluto usando solução de NaCl. A modificação da superfície da membrana com PMHS resultou em um aumento na rejeição de sal e

redução do fluxo transmembrana em relação à respectiva membrana de referência. Os autores concluíram que as membranas compostas são mais permeáveis (em termos do fator de rejeição) que as correspondentes membranas de nanofiltração/osmose reversa.

Zoppi e Gonçalves³² prepararam híbridos de acetato de celulose tetraetoxissilano utilizando o processo sol-gel. As autoras avaliaram o efeito da incorporação da carga inorgânica na matriz de acetato de celulose. Foram obtidos polímeros mais rígidos com a incorporação da carga inorgânica, apresentando boas propriedades óticas e mecânicas.

Tamborim *et.al*⁸ avaliaram o comportamento anticorrosivo do acetato de celulose, dopado com amoxicilina, quando depositado sobre ligas de alumínio AA2024-T3. Esse trabalho sugere que o AC, na prevenção contra a corrosão, atua somente como um reservatório de inibidores de corrosão mostrando um aumento significativo nos valores de resistência encontrados na alta frequência e uma diminuição da capacitância do material.

2.3 PROCESSO SOL-GEL

O interesse no estudo do processo sol-gel teve o seu início na metade do século XIX com Ebelmen^{33,34} e Graham³⁵. Porém, só a partir da década de 80 que o processo sol-gel adquiriu a real importância científica e tecnológica. No processo sol-gel, o termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas estáveis em um fluido, com dimensões que variam entre 1 a 1000 nm. O termo gel pode ser visto como uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios³⁶. O processo sol-gel é versátil e usado para obter os diferentes tipos de materiais funcionais, tais como: revestimentos, pós cerâmicos, monólitos, fibras cerâmicas, membranas inorgânicas, aerogéis³⁷.

Uma área de aplicação do processo sol-gel refere-se à produção de filmes, depositados sobre um substrato sólido por rotação “*spin coating*” ou por imersão “*dip-coating*”. Outros métodos incluem a pulverização, a eletroforese, a tinta de impressão de jato de revestimento ou capilar. Os revestimentos ópticos, de proteção e de decoração, e componentes ópticos e pode ser aplicado a vidro, metal e outros tipos de substratos, utilizando estes métodos⁹.

Os precursores mais utilizados no processo sol-gel são os alcóxidos metálicos. Esses precursores possuem estrutura molecular do tipo $M(OR)_z$ onde, $M = Si, Sn, Ti, Zr, Al, Mo, V, \text{ etc.};$ e $OR =$ um grupo alcóxido do tipo OC_nH_{2n+1} . Os alcóxidos metálicos são precursores adequados na síntese sol-gel, uma vez que reagem rapidamente com a água, favorecendo as reações de hidrólise e condensação, gerando poli(óxidos metálicos). Na Figura 5³⁸ são apresentados alguns dos precursores mais usados para essa finalidade.

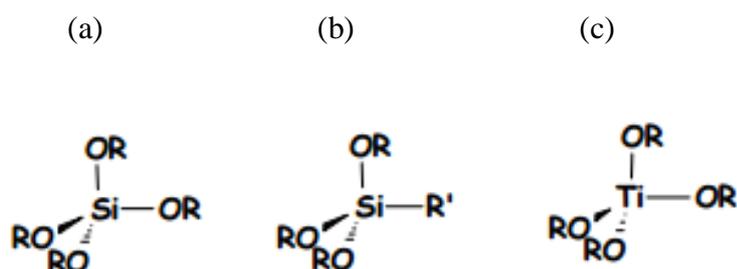


Figura 5. Precursores do processo sol-gel. (a) tetraalcóxissilano, (b) trialcóxissilano funcional e (c) tetraalcóxititanato³⁸.

Dentre os precursores alcóximetálicos, o tetraetilortosilicato é um dos componentes inorgânicos mais utilizado na preparação de materiais híbridos e tem sua estrutura química esquematizada na Figura 6.

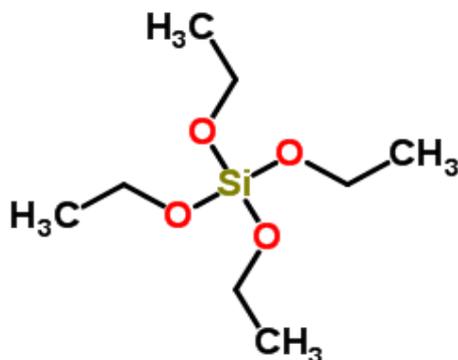


Figura 6. Estrutura química do TEOS.

Cai e colaboradores³⁹ utilizaram TEOS para o melhoramento da qualidade de superfície de materiais à base de cimento. Esse estudo demonstrou que, após a adição de TEOS, há o bloqueio nos poros do cimento, contribuindo assim para uma melhora na superfície desse material, propiciando um aumento de sua resistência à corrosão.

Metroke e colaboradores⁴⁰ estudaram a influência da quantidade dos precursores de sílica na formação do híbrido à base de TEOS/GPTMS (glicidiloxipropiltrimetoxisilano), utilizado para a proteção contra corrosão do alumínio. Testes efetuados em câmara de névoa salina indicaram uma menor corrosão das amostras revestidas com híbridos contendo maiores quantidades de precursores, devido à obtenção de filmes com estruturas mais densas, criando uma melhor barreira física, que atua diminuindo a velocidade de acesso de água e espécies agressoras através do revestimento.

Sarmiento e colaboradores⁴¹ estudaram revestimentos à base de TEOS/MPTS na proteção contra corrosão do aço inoxidável 316L. Os resultados obtidos a partir das curvas de polarização mostraram que os filmes atuam diminuindo a densidade de corrente, em até duas ordens de magnitude em relação ao substrato não revestido. Por outro lado, as análises de EIE indicaram que os filmes agem como uma barreira física, aumentando a impedância total e protegendo o aço inoxidável.

2.4 MATERIAIS HÍBRIDOS

Na ciência dos materiais, o termo *híbrido*, surgiu na década de 80, quando se iniciou o desenvolvimento de materiais mais sofisticados com alto valor agregado. Enquanto o conceito de híbrido não era ainda mencionado no início da era industrial, a prática de combinar propriedades de compostos orgânicos com compostos inorgânicos já era bem estabelecida e recebia destaque considerável. Cargas inorgânicas, como minerais, argila ou talco, eram adicionadas aos polímeros com a finalidade de melhorar algumas de suas propriedades. Os materiais obtidos eram chamados de compósitos. Um dos primeiros compósitos de maior impacto surgiu na indústria de tintas, em que partículas inorgânicas eram suspensas em misturas orgânicas⁴².

Wilkes e colaboradores⁴³ estudaram o efeito da concentração de ácido e de tetraetoxisilicato (TEOS) nas propriedades físicas de materiais híbridos formados com polidimetilsiloxano (PDMS) de baixa massa molar. Os resultados sugeriram que o grau

de dispersão do PDMS dentro da rede orgânica-inorgânica é fortemente dependente da concentração de ácido e de TEOS. O aumento da concentração de ácido provocou uma melhor dispersão do PDMS na rede inorgânica, enquanto que o aumento da concentração de TEOS causou um aumento no módulo de armazenamento.

Kioul e Mascia⁴⁴ examinaram a compatibilidade de materiais híbridos obtidos a partir de poliimida e sílica. Os autores estudaram o efeito da compatibilidade entre os materiais como função do aumento da concentração de agentes compatibilizantes, nesse caso, alcoxissilanos funcionais. Os resultados demonstraram uma aparente compatibilidade entre a poliimida e a sílica com o aumento da concentração do alcoxissilano.

Wilkes e colaboradores⁴⁵ avaliaram o efeito do solvente e o comportamento de separação de fases no material híbrido obtido com polimetilmetacrilato (PMMA) e TEOS. Os resultados desses trabalhos demonstraram que os híbridos obtidos usando tetrahidrofurano (THF) resultaram em estruturas lineares, enquanto os híbridos preparados pela mistura dos solventes THF e a dimetilformamida (DMF) apresentaram estruturas coloidais.

Os trabalhos discutidos acima demonstram a importância da escolha do método de síntese na morfologia final do material híbrido. Por outro lado, as interações entre as diferentes fases presentes no material híbrido podem ter naturezas distintas. O caso mais simples ocorre quando as cadeias dos dois componentes se distribuem de forma aleatória. Nesse caso, as interações mais comuns entre as fases são forças de Van der Waals. Quando as interações não são suficientemente fortes pode ocorrer separação de fases produzindo materiais heterogêneos. A obtenção de um material transparente e homogêneo pode ser promovida por ligações iônicas ou covalentes entre as fases, como representado na Figura 7.

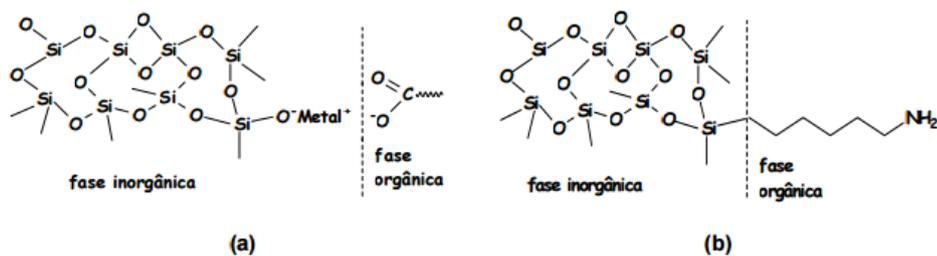


Figura 7. Materiais híbridos contendo pontos (a) ionicamente ligados e (b) covalentemente ligados³⁸.

Materiais híbridos obtidos a partir de precursores de sílica e acetato de celulose são pouco reportados na literatura.

Gouveia e colaboradores⁴⁶ estudaram membranas de acetato de celulose preparadas pelo método de inversão de fases que permitiram o ancoramento de grupos amino, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS). A incorporação deste plastificante deu resistência mecânica à membrana. O suporte sólido mostrou-se eficiente na remoção de cátions metálicos Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II) em solução aquosa pela formação de complexos entre os sítios complexantes da membrana e os cátions metálicos.

Barud e colaboradores⁴⁷ estudaram novos compósitos de celulose bacteriana e sílica foram preparados pela hidrólise de tetraetilortosilicato (TEOS) na presença da celulose. Observou-se o depósito de nanopartículas de sílica sobre as microfibrilas de celulose. A presença de fase inorgânica contribui para a melhora das estabilidades térmicas e mecânicas da celulose bacteriana. No entanto, a mistura desses materiais, como filmes para proteção contra corrosão, ainda não foi avaliada.

Sequeira⁴⁸ estudou híbridos de celulose/sílica sintetizados por um método sol-gel usando pasta branca de eucalipto como fonte de celulose e de TEOS como o precursor de sílica, na presença de ácidos heteropoli (HPAs) como catalisadores. HPAs e, especialmente, ácido tungstofosfórico apresentaram melhor eficiência catalítica que ácidos minerais convencionais. Uma relação clara entre a estabilidade térmica e o grau de reticulação de sílica em híbridos foi observada.

2.5 INIBIDORES DE CORROSÃO

Segundo Gentil¹, inibidores de corrosão são substâncias ou misturas de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão.

2.5.1 Inibidores Catódicos: Sais de cério

Sais de cério são inibidores inorgânicos que atuam principalmente sobre a reação catódica. Dentre os inibidores catódicos, sais de cério se destacam por sua ação em ligas de alumínio.

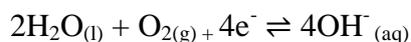
O cério é um metal de terra rara que apresenta dois estados de valência, trivalente (Ce^{3+}) ou tetravalente (Ce^{4+}). A adição do cério ao filme de silano é bastante estudada, sendo que esses revestimentos dopados apresentam boas propriedades de resistência à corrosão⁴⁹.

De forma geral, os íons Ce^{3+} reagem com as hidroxilas geradas na reação catódica de corrosão do substrato, resultando em um filme de óxido que bloqueia o avanço da corrosão, conforme reações apresentadas abaixo⁵⁰:

Reação anódica da corrosão do alumínio:



Reação catódica da corrosão do alumínio:



Precipitação da camada de cério:



A formação de óxido de cério sobre a superfície da liga de alumínio ocasiona um aumento da resistência à corrosão, visto que é bastante insolúvel em meio aquoso e permanece aderido na superfície da liga selando os possíveis pontos de corrosão localizada⁵⁰.

Palanivel e colaboradores⁵¹ testaram o nitrato de cério para a inibição da corrosão da liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹. As curvas de polarização potenciodinâmica catódica e anódica para três concentrações de nitrato de cério (100, 500 e 1000 ppm) revelaram uma notável supressão do processo catódico, deslocando as curvas para menores densidades de correntes.

Mishra e colaboradores⁵² estudaram, por EIE e polarização potenciodinâmica, o efeito de inibição devida à adição de cloreto de lantânio ou de cério à solução de NaCl 3,5 % (m/m), sobre a corrosão do alumínio puro. Foi observado um aumento nos valores de impedância com o aumento da concentração do inibidor, melhorando a resistência contra à corrosão. Em outro trabalho, Mishra e colaboradores⁵³ usando técnicas eletroquímicas, avaliaram os efeitos de inibição do cloreto de lantânio ou de cério sobre a corrosão da liga de alumínio AA2014 em solução de NaCl 3,5%. As medidas de resistência de polarização indicaram uma diminuição na taxa de corrosão após a adição dos inibidores. Em todas as concentrações estudadas, o cloreto de cério apresentou-se como melhor inibidor em comparação ao cloreto de lantânio.

Markley e colaboradores⁵⁴ comprovaram que o difenil-fosfato de cério (Ce(dpp)₃) inibe a corrosão da liga AA2024-T3 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. O (Ce(dpp)₃) apresentou características de inibidor catódico, passivando as partículas intermetálicas catódicas e diminuindo a densidade de corrente catódica durante as varreduras cíclicas de polarização potenciodinâmica.

2.5.2 Inibidores Anódicos: Vanadatos e Tungstatos

Inibidores anódicos são caracterizados por terem a propriedade de deslocar a curva de polarização anódica para valores menores de densidade de corrente de corrosão em relação ao eletrodo polarizado na ausência do inibidor. Os ânions presentes podem ser oxidantes ou não oxidantes. Exemplos desses inibidores são benzoatos, boratos, molibdatos, vanadatos, tungstatos¹. Esses inibidores possuem certa facilidade de adsorção na superfície ativa do metal, que, no entanto, depende do tempo e da presença de oxigênio que auxilia no recobrimento da superfície⁵⁵.

No caso de molibdatos, vanadatos e tungstatos apresentam semelhança química com os cromatos sendo, por isso, propostos para substituir esse último inibidor, o qual

se caracteriza por apresentar um comportamento inibitório muito efetivo. Apesar disso, em decorrência da sua toxidez, vem sendo banido em muitos países. Na verdade, os candidatos a substitutos são menos tóxicos, mas não inócuos e sua atuação como inibidores é pior que a dos cromatos⁵⁶.

Os inibidores anódicos são os mais amplamente usados, devido a sua alta eficiência em relação aos outros tipos de inibidores. Sua principal desvantagem é a necessidade de manter no meio uma concentração que permita manter a sua ação de proteção. Quando a concentração é menor do que a mínima necessária e no meio existe a presença de outros íons como cloreto, pode acontecer a corrosão localizada, a qual é altamente indesejável⁵⁷.

Jensen e colaboradores⁵⁸ realizaram experimentos com ligas AA2024-T3, que foram revestidas com um composto à base de epóxi contendo flocos de alumínio cobertos polipirrol dopado com tungstato e/ou vanadato. Os resultados indicam que há um mecanismo de controle de corrosão que combina acoplamento galvânico entre o polipirrol e os flocos de alumínio, passivação anódica do substrato, e os íons vanadato/tungstato se comportam como inibidores de corrosão amenizando assim os defeitos sofridos pelo ataque corrosivo.

Ianuzzi e Frenkel⁵⁹ estudaram os mecanismos de inibição da corrosão da AA2024-T3 por vanadatos utilizando a técnicas eletroquímicas. O comportamento eletroquímico de soluções contendo metavanadatos e soluções contendo decavanadatos foi claramente distinto. A injeção de metavanadatos para o lado do cátodo das diferentes configurações de separação de células reduziu grandemente a corrente galvânica, indicando uma inibição potente da cinética da redução do oxigênio. No entanto, decavanadatos não conferiram proteção significativa corrosão.

Scholant e colaboradores⁶⁰ avaliaram o comportamento eletroquímico de ligas de aço AISI 1020 revestidas com filmes de acetato de celulose combinados com uma solução de tungstato de sódio e amoxicilina. A eficiência inibitória do tungstato de sódio mostrou-se maior quando havia incorporação de amoxicilina na solução sol-gel.

2.5.3 Inibidores de Adsorção: Ácidos Graxos

As moléculas orgânicas têm se destacado como inibidores químicos de corrosão em superfícies metálicas pela presença de grupos polares, heteroátomos ou grupos funcionais^{61,62,63}, os quais têm a propriedade de adsorver-se na superfície metálica, a partir dos seus sítios polares⁶⁴ e afastarem as moléculas de água da superfície metálica⁵². Os grupos funcionais $-NH_2$, $-OH$, $-SH$, $-COOH$ e $-SO_3H$ concedem às moléculas orgânicas maior intensidade na adsorção^{65,66}, melhorando o filme protetor.

A adsorção de tensoativos na superfície do metal acontece de forma que o grupo hidrofílico e polarizado, adere-se à superfície metálica, enquanto a cauda hidrocarbônica se orienta para a solução, organizando-se de forma horizontal ou perpendicular à superfície. Essa orientação se dá em função da concentração do inibidor⁶⁷.

O extrato aquoso da pele de lichia foi avaliado no combate à corrosão do aço carbono por meio de medidas de perda de massa, polarização potenciodinâmica e impedância. Mais uma vez, a eficiência de proteção mostrou-se dependente da concentração de inibidor utilizada. Os resultados indicaram que o extrato da pele da lichia atua como um inibidor misto e a adsorção desse composto à superfície metálica obedece a isoterma de Langmuir⁶⁸.

Osman e colaboradores⁶⁹ avaliaram comportamento eletroquímico de tensoativos não iônicos: monopalmitato de polioxietileno 80, monoestearato de polioxietileno 80, monoleato de polioxietileno 80, monolinoleato de polioxietileno 80 e monoácido de óleo de soja. Foi verificado que são bons inibidores de corrosão para aço carbono.

2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) mede a resposta do sistema a uma pequena perturbação na voltagem sobre o intervalo de frequência (tipicamente 10^5 a 10^{-2} Hz), sendo possível obter uma completa resposta do sistema não somente dos componentes resistivos⁷⁰. A baixa magnitude de potencial aplicado faz com que a EIE não polarize o sistema podendo ser considerada uma técnica não

destrutiva³. Por se tratar de um método de corrente alternada o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo de acordo com a expressão⁷¹.

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (1)$$

Onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω é expresso em radianos.

Por sua vez, a resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão⁷¹:

$$I(t) = B \sin(\omega t + \Phi) \quad (2)$$

Onde Φ é a *defasagem* da corrente com relação ao potencial e é conhecido como *ângulo de fase*.

De acordo com as expressões (1) e (2) a resposta em corrente é uma onda senoidal de mesma frequência que o sinal de excitação, mas deslocada em fase por Θ .

Estabelecendo-se a razão entre potencial e corrente encontra-se a impedância do sistema ($Z(\omega) = V(\omega)/i(\omega)$)⁷⁰.

A impedância é um número complexo que pode ser representado por uma amplitude e por um deslocamento de fase ou pela soma dos componentes real e imaginário $Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$. Sendo que⁷¹:

$$Z_r = |Z| \cos \Phi \quad (3)$$

$$Z_i = |Z| \sin \Phi \quad (4)$$

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (5)$$

$$\theta = \arctg \frac{Z_i}{Z_r} \quad (6)$$

Para assegurar a confiabilidades dos dados de EIE é necessário: a estabilidade o sistema, ou seja, ele deve retornar ao estado originário quando a perturbação é removida; a casualidade a resposta deve ser determinada inteiramente pela perturbação; e continuidade, i.e., a impedância deve ser contínua e finita sobre todo o intervalo de frequência⁷².

Dentre as curvas mais utilizadas para a análise dos dados, podem-se ser citados os diagramas de Nyquist e Bode. No primeiro, o componente imaginário da impedância, Z_i , é plotado versus o componente real da impedância, Z_r para cada frequência de excitação. Já o diagrama de Bode é constituído por duas curvas: logaritmo da impedância absoluta, $|Z|$ e - ângulo de fase, Θ , como funções da frequência. Nas Figuras 8 e 9 são representadas estas curvas separadamente.

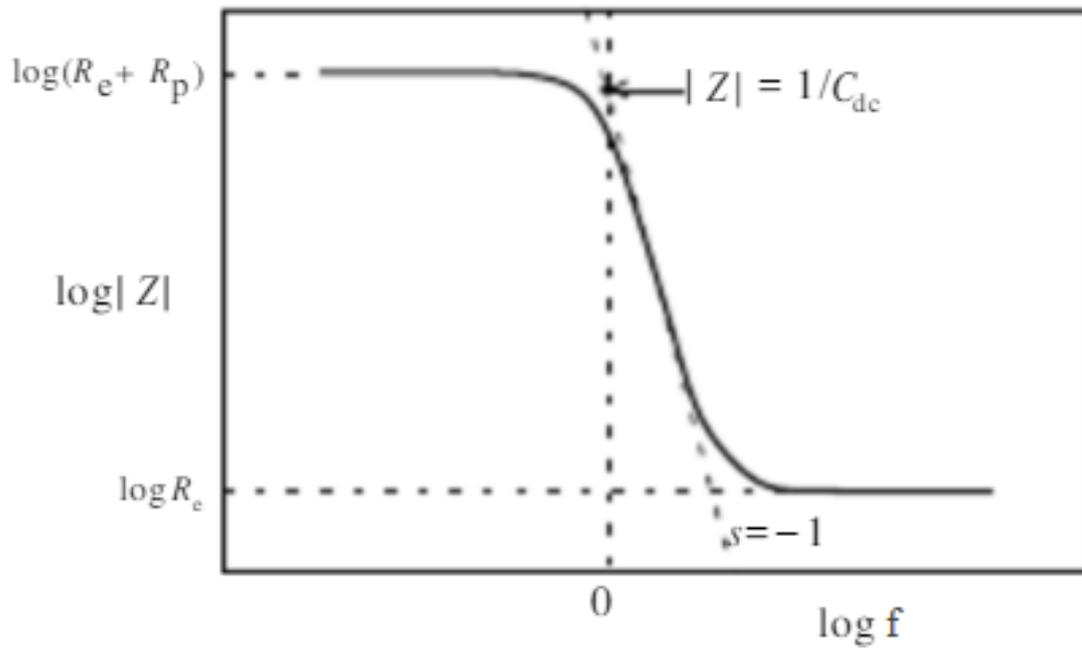


Figura 8: Representação da curva $\log |Z|$ versus $\log f$ do diagrama de Bode.

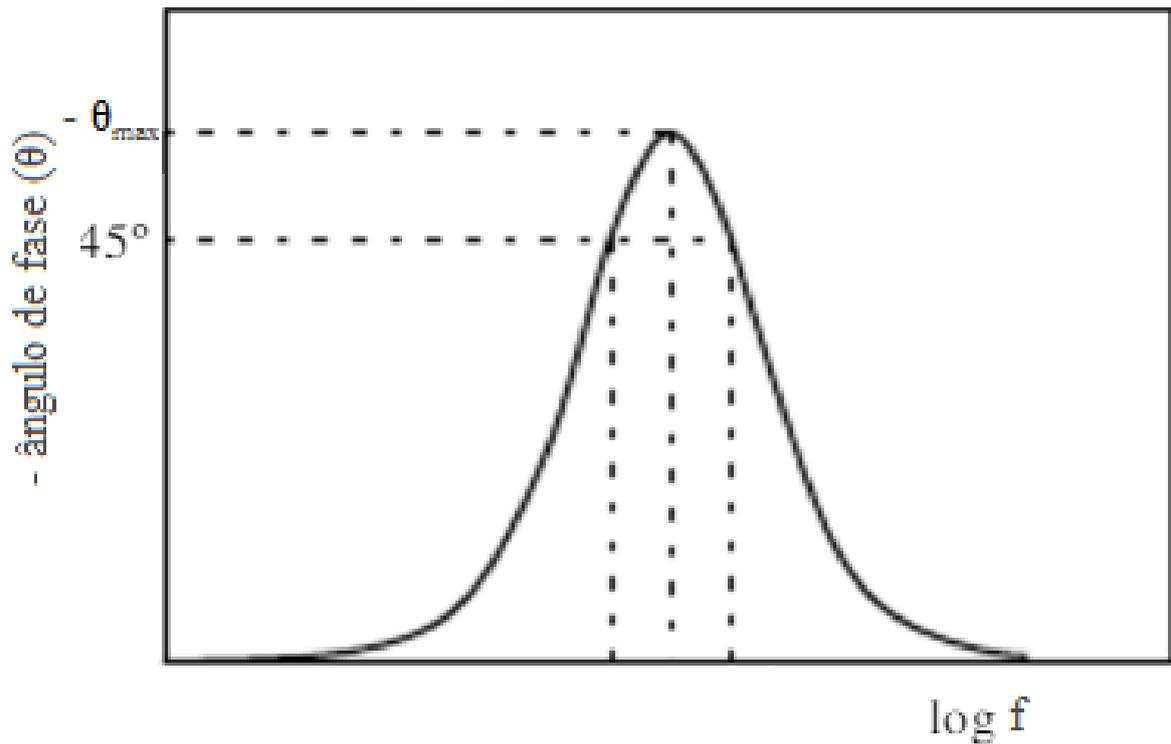


Figura 9: Representação da curva-ângulo de fase (θ) versus $\log f$ do diagrama de Bode.

Os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir dos patamares horizontais da Figura 8. Para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a f e, assim, obtém-se, na região de transição entre os patamares horizontais da Figura 8, uma reta com declive $s = -1$. O valor de C_{dc} pode ser determinado por meio da extrapolação dessa reta para $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois se pode provar que neste caso $|Z| = 1/C_{dc}$. Se a taxa de um processo de relaxação é muito diferente do outro, um deles poderá não aparecer nitidamente no diagrama de Nyquist. Neste caso, as representações de Bode podem ser vantajosas.

Haruyama & Tsuru⁷³ propõe a determinação de $|Z|$ a uma dada frequência em cada uma das partes horizontais do diagrama de Bode.

$$\Phi = \arctg \left[\frac{-\omega C_{dc} R_p^2}{R_s + R_p + R_s(\omega C_{dc} R_p^2)} \right] \quad (7)$$

Nessa técnica, o fluxo de elétrons depende não só de resistores, mas também de outros elementos de circuito como capacitores e indutores, sendo a resposta dependente do tempo. Mais especificamente, como os processos corrosivos envolvem simultaneamente diversos processos físicos, compostos por diferentes elementos de circuito. Com o intuito de compreender os processos que ocorrem na superfície metálica são utilizados circuitos equivalentes. Os elementos destes circuitos são apresentados na Figura 10⁷¹, juntamente com as equações das possíveis relações entre o potencial E e a corrente I.

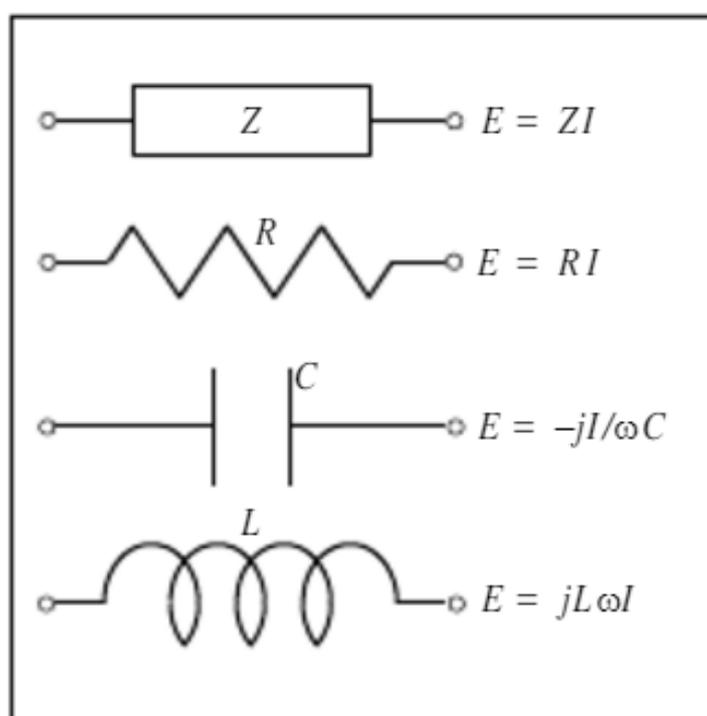


Figura 10: Elementos básicos dos circuitos eletrônicos com as respectivas re o potencial E e a corrente I⁷¹.

De um sistema para o outro os elementos do circuito bem como a forma como os mesmos são interconectados podem variar. Para uma reação eletroquímica que apresenta apenas uma etapa, conforme mostrado nas Figuras 8 e 9, tem-se proposto um circuito equivalente do tipo indicado na Figura 11. O respectivo diagrama de Nyquist para o circuito equivalente da Figura 11 é constituído por apenas um arco capacitivo como mostrado na Figura 12.

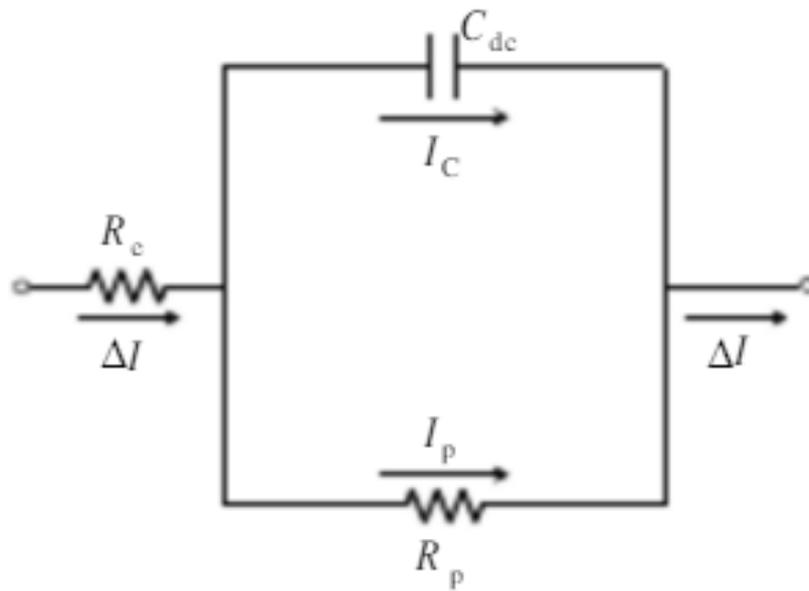


Figura 11: Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.

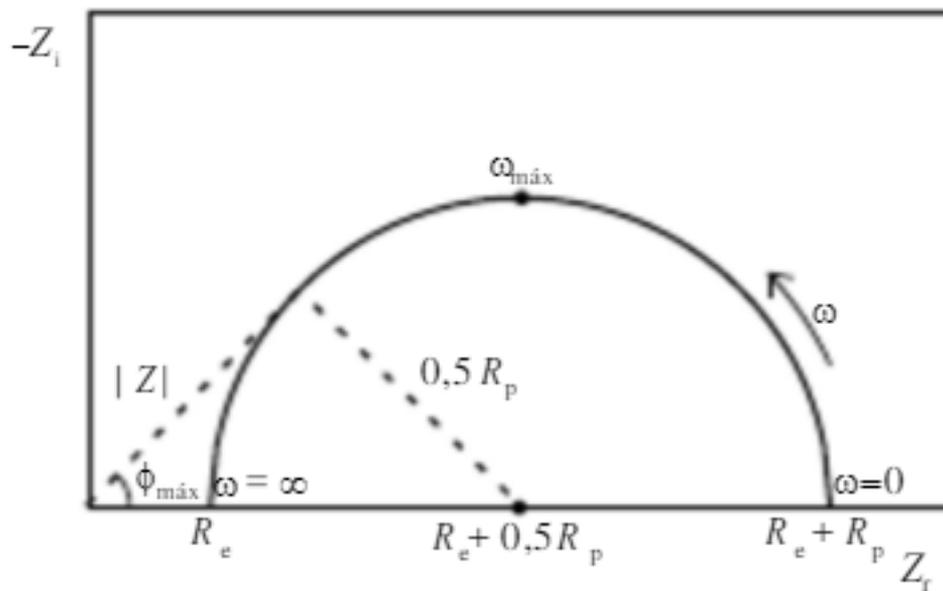


Figura 12: Apresenta a representação de Nyquist para este mesmo sistema.

Para sistemas eletroquímicos que apresentam dois processos de relaxação o diagrama de Bode é mostrado na Figura 13.

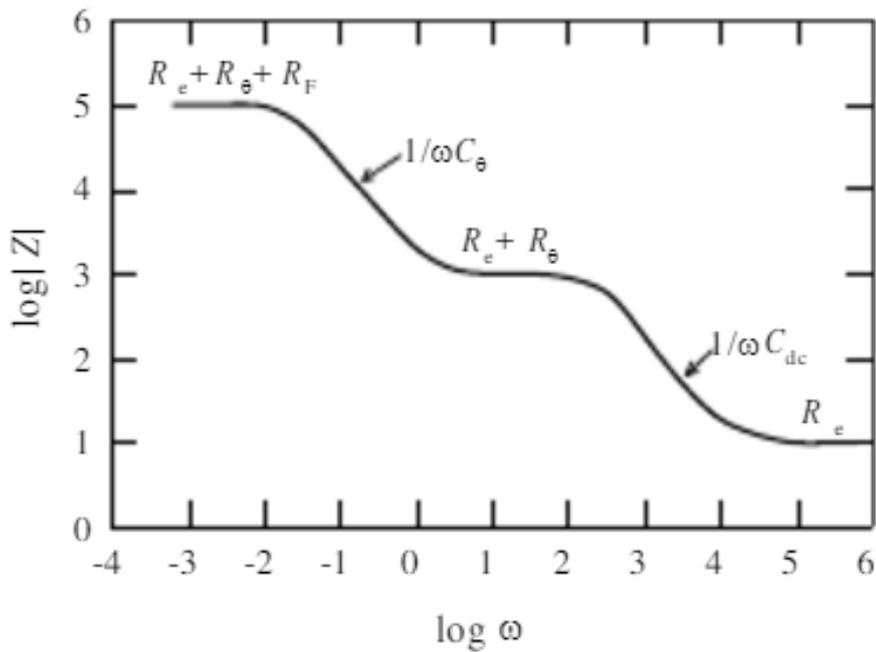


Figura 12: Representação de Bode dos valores de impedância correspondentes ao circuito da Figura 15⁷¹.

Os valores numéricos utilizados para calcular a curva foram: $R_e = 10 \Omega$, $R_\theta = 10^3 \Omega$, $R_F = 10^5 \Omega$, $C_{dc} = 5 \mu F$, $C_o = 500 \mu F$ ⁷³. A representação de Nyquist deste sistema é mostrado na Figura 14, e para o mesmo, é proposto um circuito equivalente diferente mostrado pela Figura 15⁷¹. Dependendo da cinética destes processos eletroquímicos ao invés da representação das constantes de tempo (RC) ser em série pode ser em paralelo.

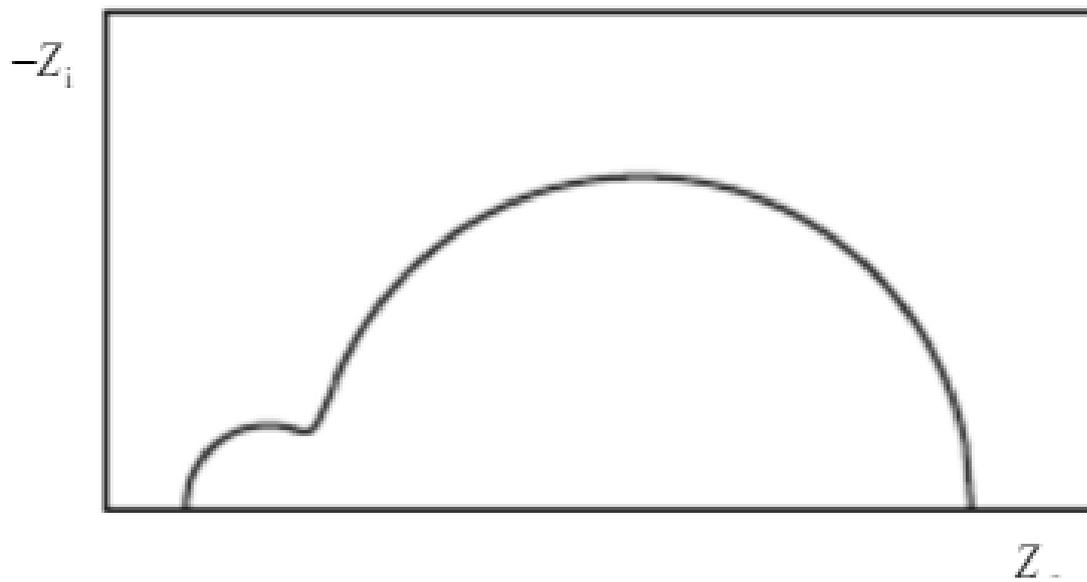


Figura 13: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo.

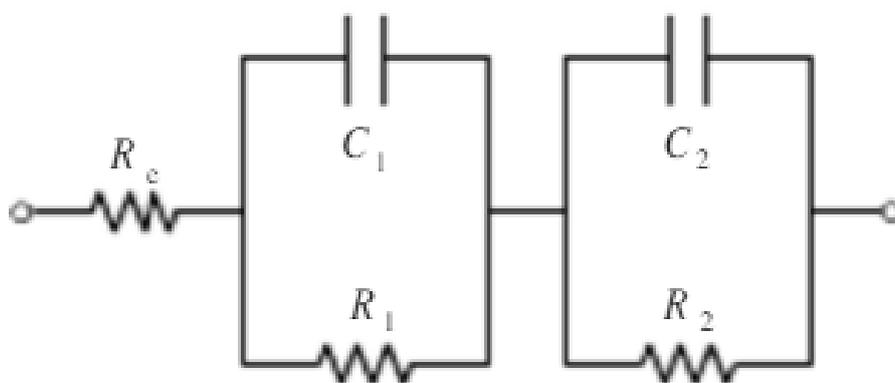


Figura 14: Circuito equivalente de um sistema eletroquímico com dois processos de relaxação⁷¹.

Para um circuito elétrico do tipo indicado na Figura 16, que possui além das resistências, um capacitor e uma bobina (indutor), é dada a representação de Nyquist conforme mostrado na Figura 17.

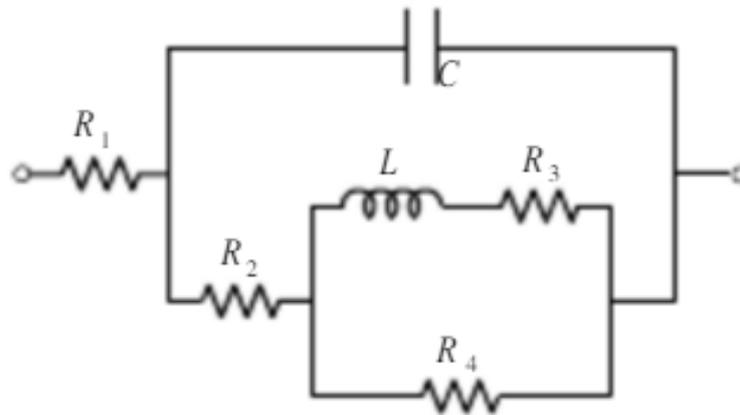


Figura 15: Circuito equivalente de um processo corrosivo contendo resistências, um capacitor e uma bobina⁷¹.

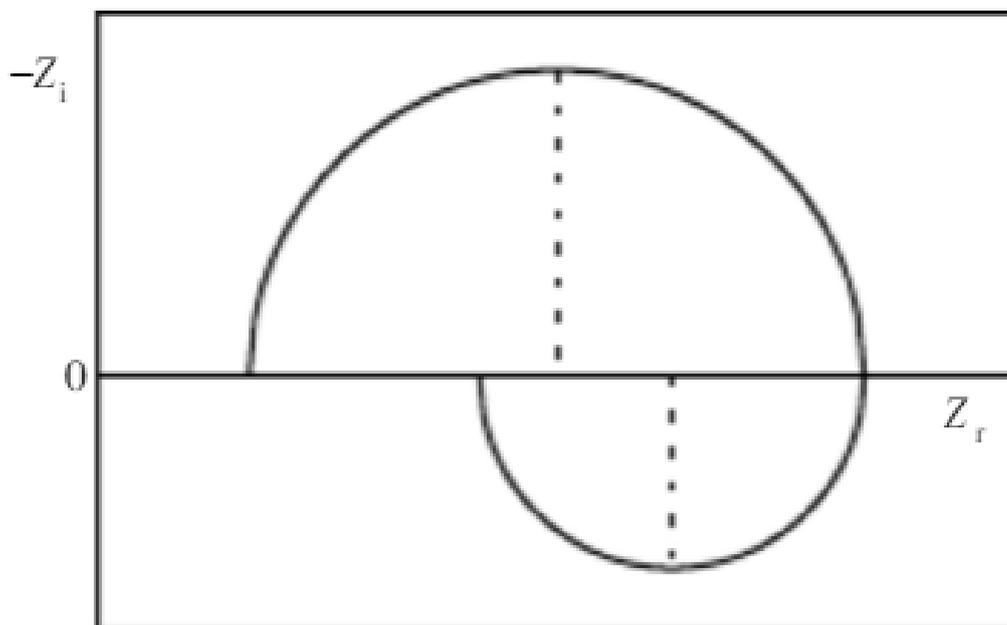


Figura 16: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo.

Em processos eletroquímicos que possuem controle parcial ou total de transporte de massa por difusão, é necessário levar em consideração a *impedância de Warburg* (Z_w). Para estes casos, a representação de Nyquist, obtém configuração semelhante a apresentada na Figura 18 que é caracterizada pela presença de um trecho

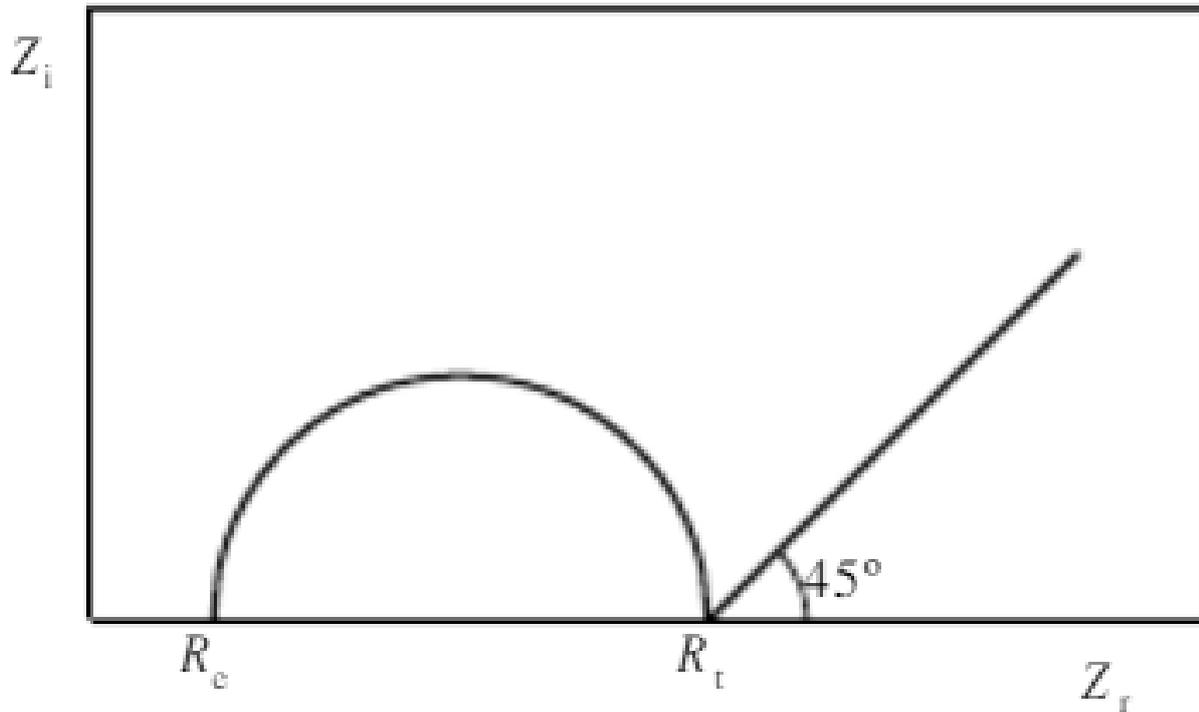


Figura 17: Representação de Nyquist de um processo com impedância de Warburg. retilíneo, formando uma angulação de 45° com o eixo real.

Em condições de difusão linear semi-infinita, o valor de Z_w para um sistema em equilíbrio, pode ser expresso por:

$$Z_w = \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \quad (8)$$

Desta forma, é sugerido que a impedância de Warburg pode ser considerada como uma combinação em série do pseudocapacitor C_w e do pseudoresistor R_w , dados por:

$$R_w = \sigma\omega^{-1/2} \quad (9)$$

$$C_w = \sigma^{-1} \omega^{-1/2} \quad (10)$$

R_w e C_w não podem ser considerados como verdadeiros, pois dependem da frequência do sistema. Mais ainda, elas dependem da frequência de mesmo modo, dando origem a um ângulo de fase constante de $-\pi/2$ entre a corrente e o potencial aplicado⁷¹.

De acordo com Wolyne⁷¹, o método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, pois permite, entre outras coisas, estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade. Este método, permite ao pesquisador caracterizar o sistema eletroquímico em estudo em termos de seu circuito equivalente, possibilitando, assim, representar uma célula eletroquímica com todos os seus componentes através de um modelo puramente elétrico¹.

3. OBJETIVOS:

3.1 OBJETIVOS GERAIS:

Estudar a viabilidade de filmes produzidos a partir do acetato de celulose e TEOS na proteção contra a corrosão de ligas de alumínio.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ✓ Produzir um revestimento combinando o polímero orgânico acetato de celulose com o polímero inorgânico TEOS com o intuito de aplicá-lo sobre uma superfície metálica na forma de um filme de proteção contra corrosão;
- ✓ Analisar através de técnicas eletroquímicas e superficiais as propriedades anticorrosivas de diversas concentrações deste filme;
- ✓ Avaliar a ação na proteção contra a corrosão com a adição de inibidores catódicos, anódicos e de adsorção na matriz TEOS/AC;
- ✓ Avaliar o efeito da incorporação de sal de cério no filme protetivo e a performance do revestimento modificado na resistência a corrosão da liga de alumínio.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 19 representa, resumidamente, a metodologia utilizada neste trabalho.

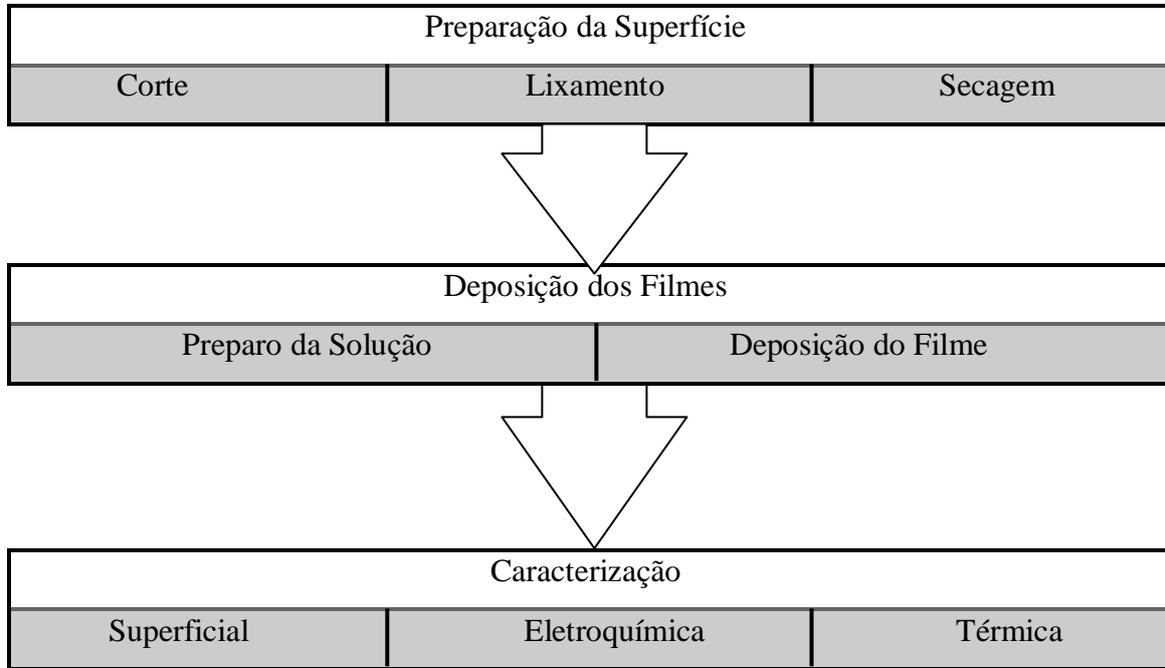


Figura 18. Representação da metodologia utilizada durante o trabalho.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DA LIGA AA2024-T3

As placas de AA2024-T3 foram lixadas com lixas de carbetto de silício até granulometria 600 e, em seguida, foram lavadas com água destilada e secas com jato de ar quente.

4.2 PREPARAÇÃO DO FILME SOL-GEL

Os revestimentos a base de TEOS e acetato de celulose (TAC) foram obtidos a partir de soluções contendo acetona, ácido acético e água. Um primeiro conjunto de soluções de partida para obtenção dos filmes foi preparado através da mistura de acetato de celulose (Aldrich, 30000 pm), acetona (Maia 99,5%), e ácido acético (Nuclear, 98 %) na proporção percentual de 5:80:15 (m/v). Separadamente foi realizada a hidrólise

ácida do TEOS (Merck, 98 %) utilizando água deionizada (18,3 MΩ cm) e ácido acético (Nuclear, 98 %) na proporção percentual de 91:7:2 (v/v) TEOS/Água/Ácido Acético. O processo de hidrólise ocorreu durante 30 minutos, com agitação constante e em sistema fechado para evitar a evaporação dos solventes. Após hidrólise ácida do TEOS, as soluções foram misturadas em diferentes proporções. A Tabela 2 mostra a composição exata dos revestimentos estudados.

Tabela 2. Composição das soluções de partida entre TEOS e AC (TAC) (%m/v)

TEOS	AC	Denominação
40	60	40T60AC
50	50	50T50AC
60	40	60T40AC
70	30	70T30AC
80	20	80T20AC

As soluções de partida para o processo sol-gel foram agitadas por 5 minutos e armazenadas durante três dias antes da utilização. Os filmes foram preparados por imersão das placas de alumínio AA2024-T3 na mistura TAC por um minuto, seguido da retirada da placa para que a processo de reticulação ocorresse à temperatura ambiente. Este processo está representado pela Figura 20. Após a secagem natural à temperatura ambiente, as placas são revestidas com polimetil-metacrilato (PMMA) para delimitar a área de exposição de 1 cm² à solução aquosa contendo cloreto.

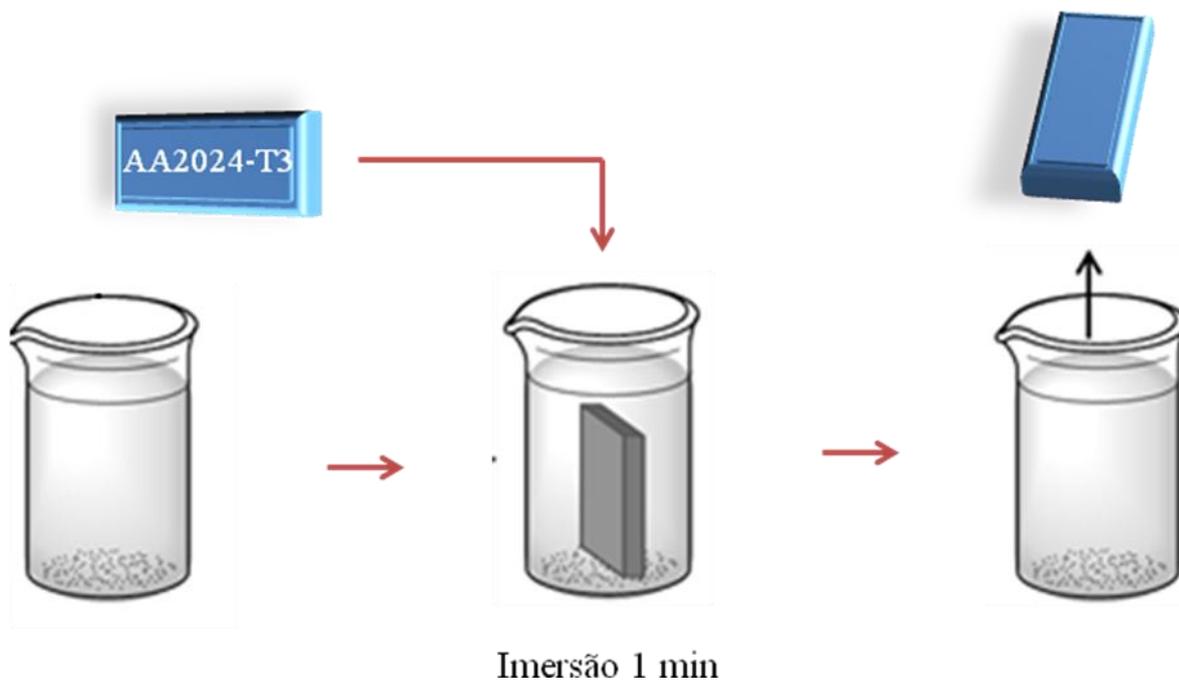


Figura 19. Esquema da preparação dos filmes sol-gel sobre a superfície metálica da liga AA2024-T3.

4.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES CONTENDO INIBIDORES

Quatro inibidores de corrosão foram estudados: nitrato de cério III hexahidratado (Across Organics, 99,5%), metavanadato de sódio (Aldrich, 98%), ácido palmítico (Seelze-Hannover, 98%) e tungstato de sódio dihidratado (Aldrich, 99%). Esses inibidores foram adicionados à matriz 70T30AC, pois esta apresentou um melhor desempenho eletroquímico. Na Tabela 3 é apresentada a denominação dos filmes contendo os quatro inibidores de corrosão avaliados.

Tabela 3. Denominação dos filmes híbridos orgânicos-inorgânicos contendo inibidores de corrosão.

Matriz de Partida	Inibidor Adicionado	Denominação
70T30AC	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70T30AC _{ce}
	NaVO_3	70T30AC _{van}
	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	70T30AC _{palm}
	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70T30AC _{tung}

As soluções de partida foram produzidas realizando a mistura entre a solução sol-gel 70T30AC e os inibidores escolhidos. Foram realizadas três imersões das placas de AA2024-T3 na mistura sol-gel/inibidores. Outra abordagem avaliada para a incorporação de cério foi realizar uma primeira imersão na solução 70T30AC_{ce} e as duas posteriores na solução 70T30AC, conforme apresentado na Figura 21.

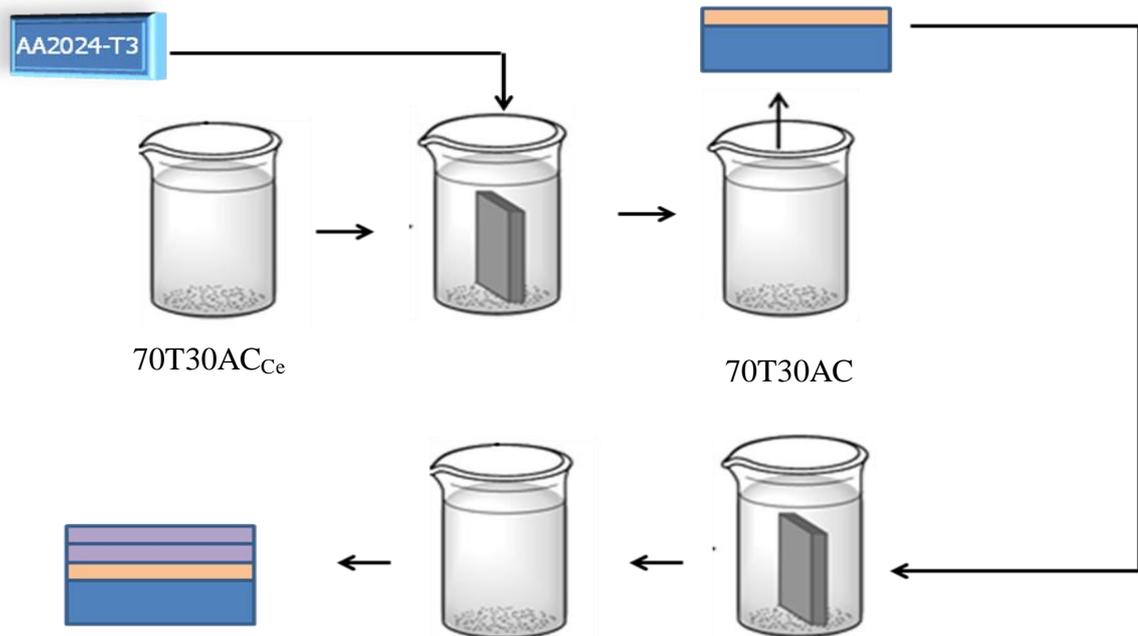


Figura 20. Esquema da preparação dos filmes sol-gel contendo nitrato de cério sobre a superfície metálica.

4.4 TÉCNICAS

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises por microscopia eletrônica de varredura da liga AA2024-T3 foram feitas após pré tratamento descrito no item 4.1 e deposições do filme sol-gel através de três imersões conforme descrito no item 4.2 para os filmes 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC, 80T20AC, 70T30AC_{ce}, AC, TEOS e liga AA2024-T. As imagens MEV foram realizadas no Microscópio Eletrônico JEOL JSM 5800 com uma voltagem de aceleração de 20kV, no centro de microscopia da UFRGS.

As amostras foram metalizadas com ouro.

4.4.2 Técnicas Eletroquímicas: Potencial de Corrosão, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e curvas de polarização

As medidas eletroquímicas foram realizadas no laboratório de eletroquímica (Labecorr) k125 no IQ-UFRGS utilizando um AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. Foi empregada uma célula de três eletrodos composta por placa AA2024-T3 com 1cm² de área exposta (eletrodo de trabalho), um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e uma placa de platina (contra eletrodo), sendo utilizada como solução eletrolítica 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

As curvas de polarização foram executadas na velocidade de 2,0 mV s⁻¹. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) foram coletados durante 4200 segundos. As medidas de EIE foram realizadas no modo potenciostático, em potencial de circuito aberto (OCP), com amplitude de perturbação de ±10 mV e faixa de frequência 10⁵ até 10⁻² Hz. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (20 – 25°C).

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises dos filmes híbridos foram realizadas em uma faixa de temperatura de 25 °C e 1000 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de argônio. Para este ensaio foram pesadas aproximadamente 15 mg da amostra. Foi utilizada uma termobalança TGA modelo 2950, da TA Instruments a fim de se determinar as propriedades térmicas do filme produzido.

4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de transmitância foram obtidos na região compreendida entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro Bruker Alpha, com número de varredura igual a 64 e resolução de 4 cm^{-1} . Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar as mudanças químicas dos materiais híbridos obtidos.

4.4.5 Ângulo de Contato

Medidas de ângulo de contato em água foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Superfícies da UFRGS utilizando o aparelho Kruss DAS 30 com o auxílio do software *Drop Shape Analysis System*. Essas análises foram feitas a fim de se analisar o grau de hidrofobicidade dos filmes quando depositados sobre a liga AA2024-T3.

5. Resultados e Discussão

5.1 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FILMES DE ACETATO DE CELULOSE E FILMES SOL-GEL OBTIDOS A PARTIR DE TEOS NA LIGA AA2024-T3

A dissolução do acetato de celulose (AC) é influenciada pela afinidade do solvente escolhido com os grupos funcionais que se encontram na estrutura do AC. A solubilidade desse biopolímero em solventes polares será determinada pela diminuição da presença de grupos acetil (grau de substituição = DS) em sua estrutura, já a sua solubilidade em solventes apolares apresenta um aumento significativo com o aumento do grau de substituição. A Tabela 4 apresenta a solubilidade do acetato de celulose com diferentes graus de substituição, onde o acetato de celulose com DS entre 0,5 e 1 é solúvel em soluções aquosas, e com $DS > 1$ tende a ser insolúvel em meio aquoso, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos^{74,75,76}.

Tabela 4. Solubilidade do acetato de celulose com diferentes graus de substituição⁷⁷.

DS	Insolúvel	Solúvel
2,8 – 3,0	Água	Clorofórmio
2,5 – 2,7	Água	Tetrahidrofurano, Ácido Acético
2,2 – 2,4	Diclorometano	Acetona
1,2 – 1,8	Acetona	2-metoxietanol
0,5 – 1,0	2-metoximetanol	Água

As Figuras 22 e 23 mostram uma comparação sobre o efeito de intumescimento da acetona e do ácido acético. É possível considerar que não há diferença significativa entre eles, uma vez que as contribuições do componente polar e de ligação de hidrogênio do parâmetro de solubilidade são contrabalanceadas. Desse modo, ambos os solventes foram utilizados para o preparo dos banhos de acetato de celulose.

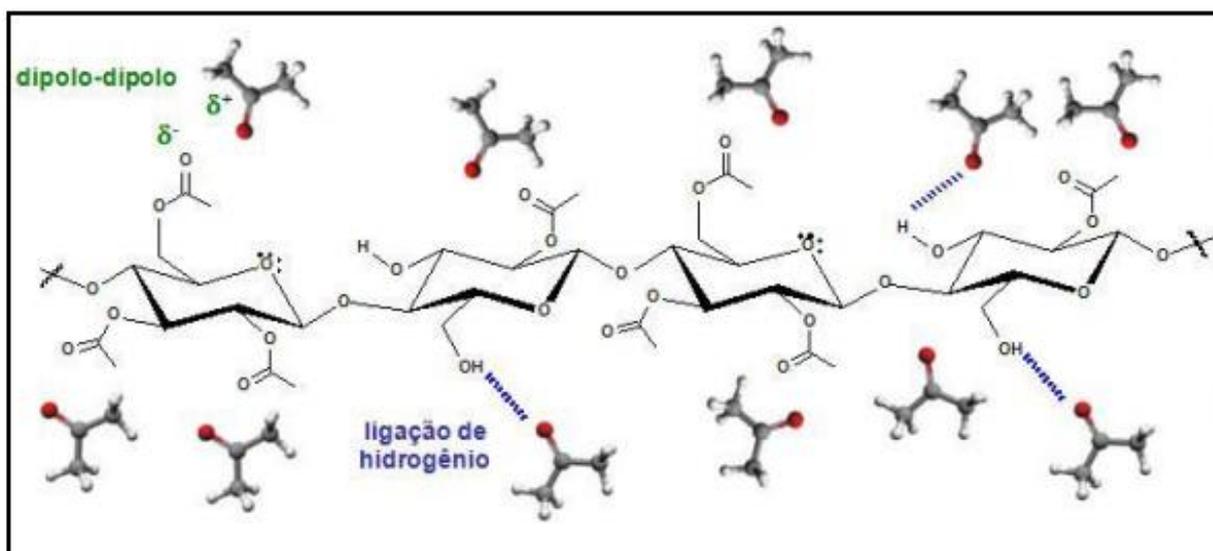


Figura 21. Representação esquemática das ligações entre AC e acetona.

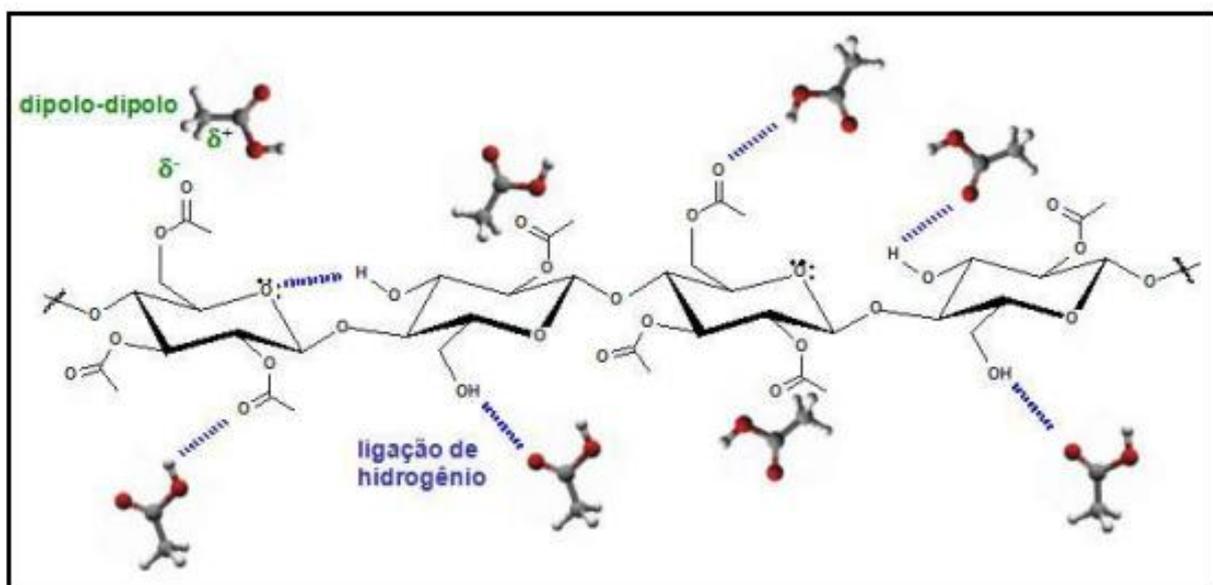


Figura 22. Representação esquemática das ligações entre AC e ácido acético.

Primeiramente, foi investigada a ação de filmes obtidos a partir de acetato de celulose e TEOS. O desempenho anticorrosivo dos filmes obtidos foi avaliado através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Esta técnica é uma excelente ferramenta no estudo dos processos da corrosão metálica, sendo utilizada para elucidar processos corrosivos e o comportamento eletroquímico das ligas de alumínio⁷⁸⁻⁸². Nas Figuras 24 e 25 são apresentados os diagramas de Bode para a liga de alumínio AA2024-T3 revestida com TEOS, só com acetato de celulose e sem revestimento, após 1h e 48h de imersão em solução 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

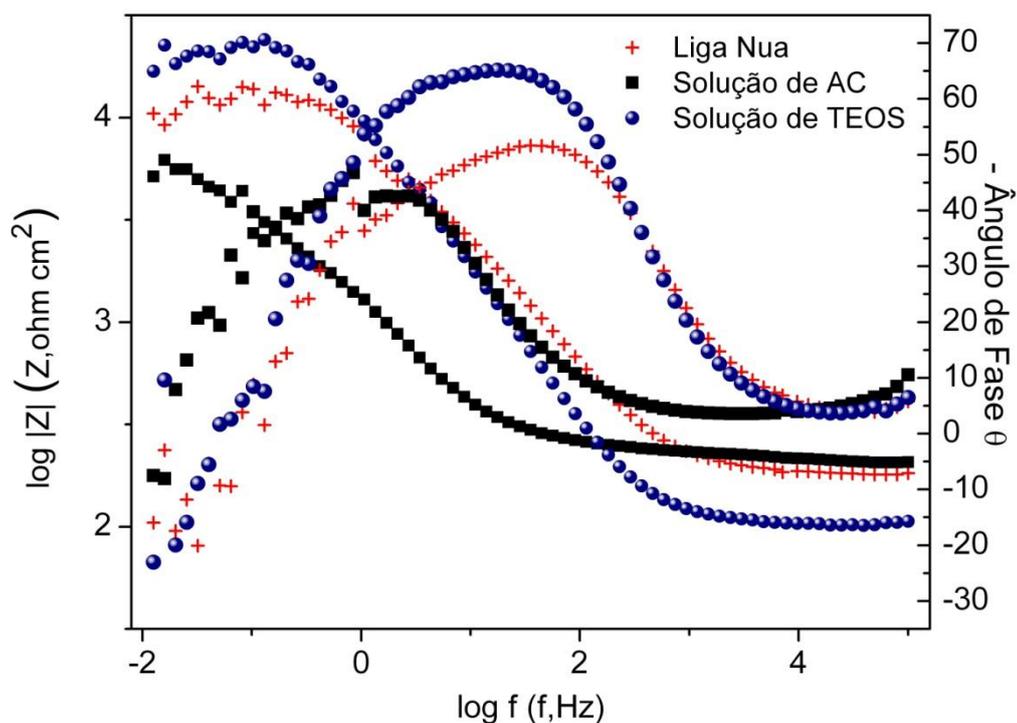


Figura 23. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com os filmes de AC, TEOS e sem revestimento após 1 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

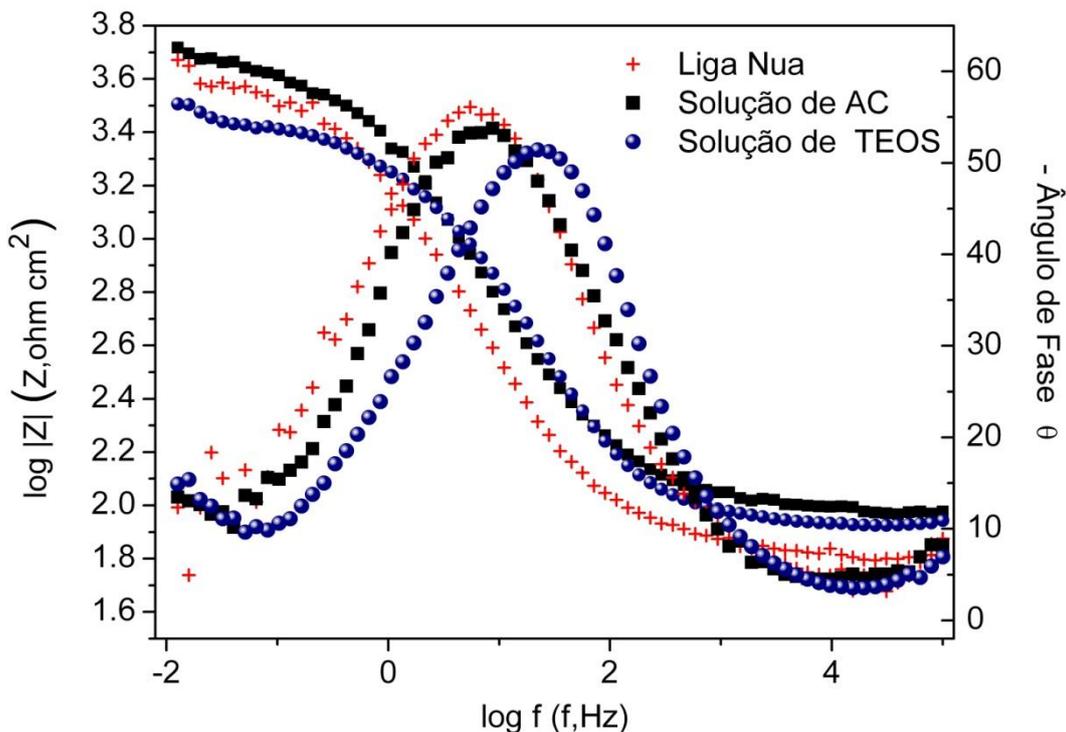


Figura 24. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com os filmes de AC, TEOS e sem revestimento após 48 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

A liga nua, após 1 h de imersão, apresenta duas constantes de tempo acopladas com ângulo de fase máximo de 64° em 10^1 Hz . Brett⁷⁸ atribuiu a constante de tempo em médias frequências à reação de oxidação do metal na interface metal/óxido, sugerindo que o alumínio é oxidado a intermediários Al^+ que, posteriormente são oxidados a íons Al^{+3} . No entanto, Bessone⁷⁹ e colaboradores mostraram que essa constante de tempo pode ser atribuída à camada de óxido de alumínio. Em soluções contendo cloreto, o comportamento do sistema em baixas frequências pode estar relacionado com a dissolução uniforme do filme que ocorre em potenciais que antecedem a nucleação de pites (em uma polarização anódica), provavelmente pela formação de complexos de alumínio contendo íon cloreto, que rapidamente se dissolvem^{80,81}. Conforme McCafferty⁸², a dissolução localizada de alumínio ocorre devido à adsorção de íons cloreto. Com isso, a superfície do óxido é carregada positivamente. Com a ocorrência do processo de adsorção, há penetração destes íons através das vacâncias formadas na superfície desse óxido. A propagação da corrosão

por pites envolve a hidrólise dos íons alumínio, tendo, como consequência, a diminuição de pH no pite. O perfil dos diagramas de Bode é pouco alterado quando a superfície metálica é revestida com filmes de acetato de celulose ou filmes sol-gel obtidos a partir de solução de TEOS. No entanto, deve ser ressaltado que a amostra revestida com acetato de celulose retarda o início do processo indutivo. Analisando os diagramas, é possível perceber que os filmes apresentam valores de módulo total de impedância próximos aos observados para a liga nua após 48h de imersão. A Figura 26 mostra a polarização da AA2024-T3 sem revestimento e revestida com acetato de celulose e TEOS. Não são observadas diminuições nas densidades de corrente com estes filmes, concordando com os resultados obtidos por EIE.

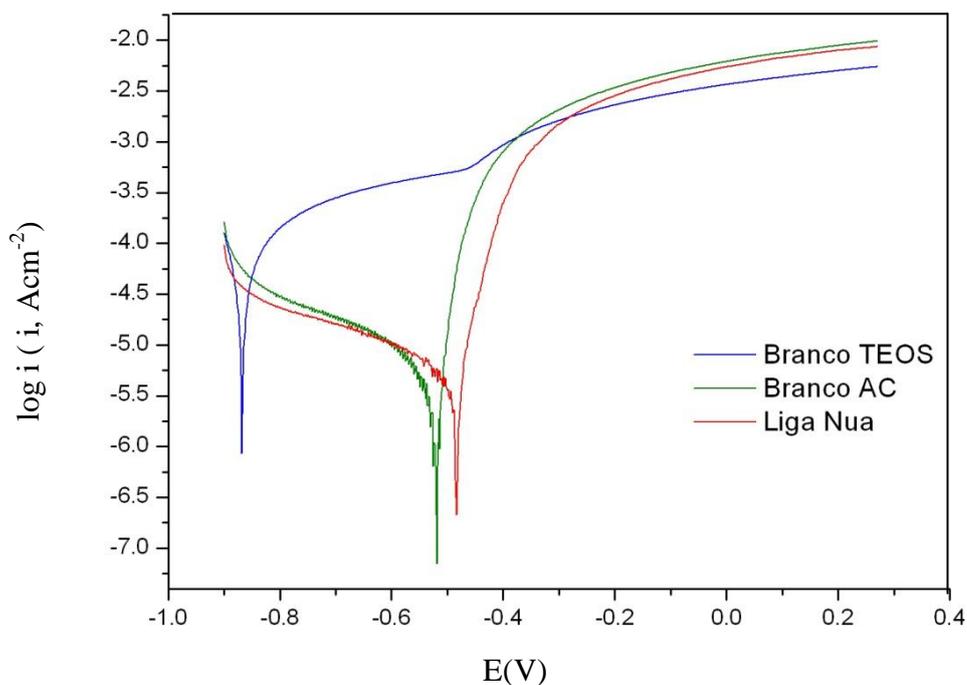


Figura 25. Polarização da liga AA2024-T3 revestida com as soluções de TEOS, AC e sem revestimento após 1 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

Os resultados obtidos eletroquimicamente sugerem que filmes de acetato de celulose e filmes sol-gel produzidos a partir de TEOS não são efetivos para minimizar a corrosão da liga de alumínio AA2024-T3. Isso é reafirmado nas imagens de MEV (Figura 27), a qual revela que o revestimento com acetato de celulose mostra ranhuras do processo de lixamento, sugerindo que esse revestimento é pouco espesso e, com isso, não causa dificuldade na entrada do eletrólito. Também é possível observar que a amostra revestida com a solução contendo TEOS apresenta craquelamentos, os quais são caminhos que possibilitam a penetração do eletrólito, com isso, há consequente diminuição do módulo da impedância total com tempo de exposição em solução contendo íons cloreto.

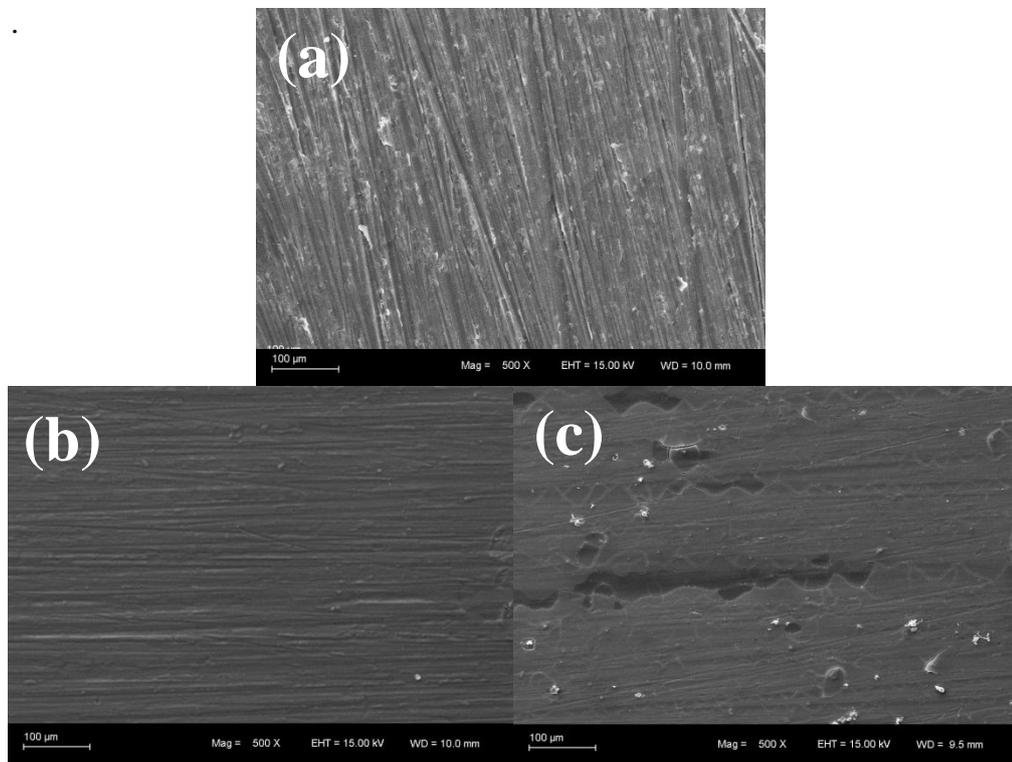


Figura 26. Micrografia da liga de alumínio sem revestimento (a), revestida com a solução de acetato de celulose (b) e revestida com a solução de TEOS (c).

As imagens de ângulo de contato são mostradas na Figura 28. Verifica-se que os filmes mantêm a superfície da liga com propriedades hidrofílicas⁴⁹, conforme mostrado na Tabela 5.

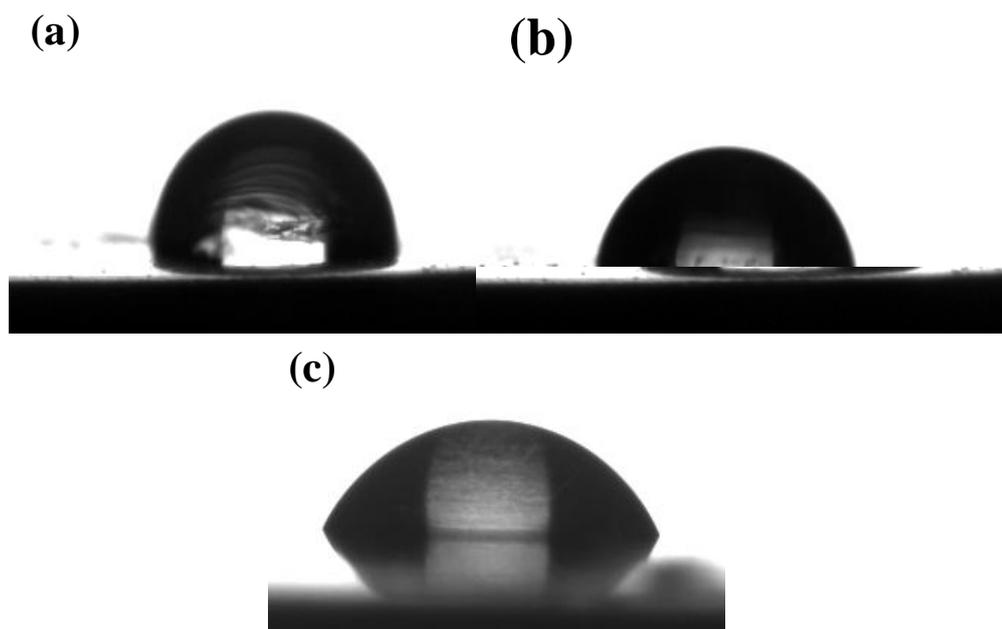


Figura 27. Imagens de Ângulo de Contato obtidas para a liga AA2024 (a) sem revestimento, e revestida a partir de soluções de (b) TEOS e (c) acetato de celulose.

Tabela 5. Valores de ângulo de contato obtidos para a liga nua, para a liga recoberta com revestida a partir de soluções de TEOS e acetato de celulose (AC).

Revestimento	Ângulo de contato
Liga Nua	$82,1^{\circ} \pm 0,03^{\circ}$
TEOS	$62,6^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$
AC	$78,2^{\circ} \pm 0,03^{\circ}$

A Figura 29 apresenta o espectro de FT-IR dos filmes obtidos a partir de AC e solução sol-gel de TEOS. Para realização desta análise, estes filmes foram depositados em teflon. Após a secagem do filme ocorre perda de adesão e então estes puderam ser analisados no equipamento de FT-IR.

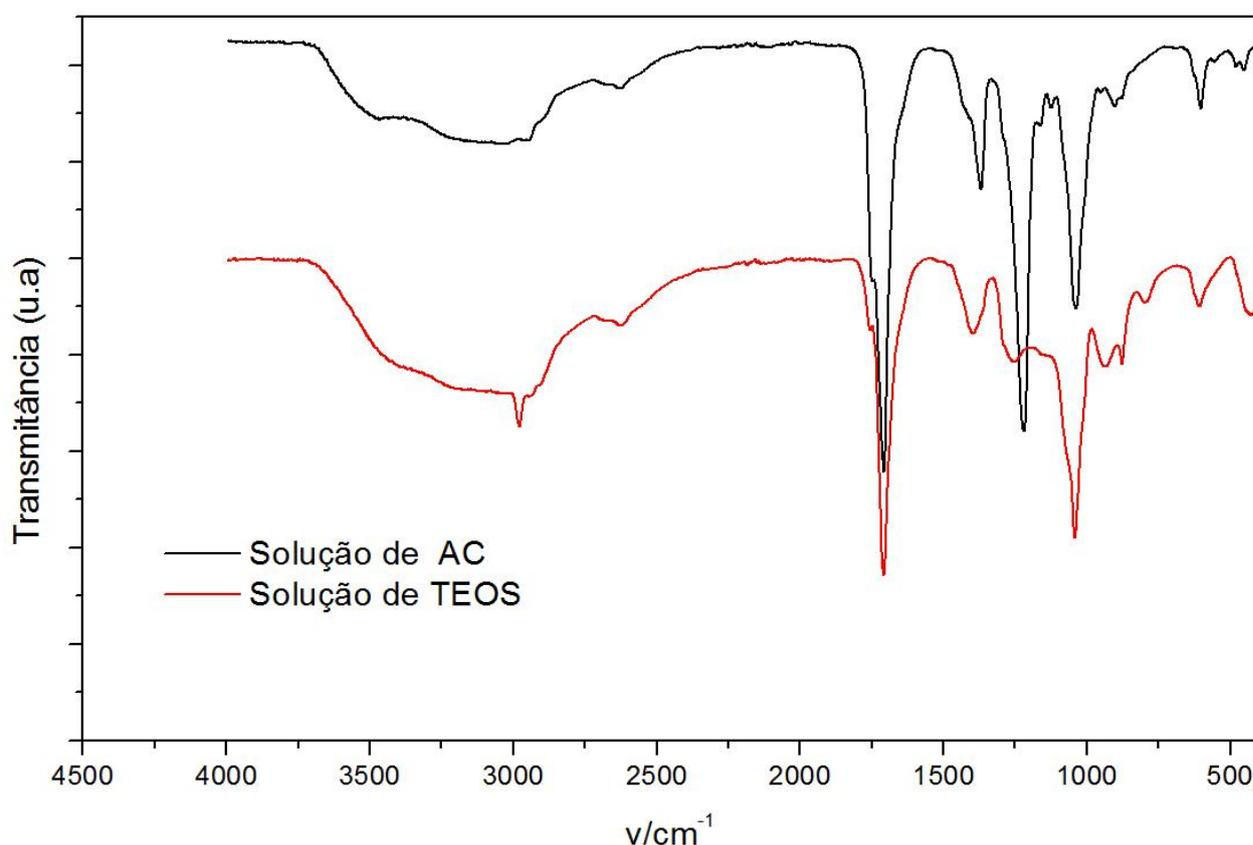


Figura 28. Espectros de FT-IR dos brancos de AC e TEOS.

Os principais grupos funcionais presentes nos filmes de acetato de celulose são a banda em 603 cm⁻¹ (CO de grupo acetil), as bandas em 1035 cm⁻¹, 1124 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹, 1219 cm⁻¹ e 1709 cm⁻¹ (estiramento de carbonila e éster) e a banda em 3459 cm⁻¹ (estiramento O-H celulósico)^{84,85}. O espectro do filme de sílica, obtida através de TEOS, apresenta bandas bem definidas e características em 799 cm⁻¹ (estiramento simétrico Si-O-Si), 877 cm⁻¹ -CH₃ (modo flexão (rocking)), 937 cm⁻¹ (estiramento Si-O referente ao grupo, (Si-O)H)), 1046 cm⁻¹ (estiramento assimétrico Si-O-Si), 2979 cm⁻¹ (estiramento assimétrico (CH de CH₃ terminal) e uma banda larga e forte entre 3000 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹, referente ao grupo OH^{86,87}.

Os resultados eletroquímicos e morfológicos obtidos indicam que a deposição dos filmes de acetato de celulose e soluções sol-gel de TEOS não permitem a formação de um revestimento com características protetoras. Hu e colaboradores⁸⁸ constataram que a sílica formada a partir de TEOS não mostrou boas propriedades barreira para o substrato de AZ91D. Isso pode ser atribuído ao fato dessas soluções possuírem caráter hidrofílico, permitindo o acesso do eletrólito ao substrato metálico, resultando na corrosão da amostra. Com isso, foi avaliado se a mistura entre estes compostos apresentava efeitos protetivos à corrosão.

5.2 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FILMES HÍBRIDOS TAC NA LIGA AA2024-T3

Outra abordagem foi produzir filmes sobre a liga de alumínio a partir de solução contendo acetato de celulose e TEOS (TAC) para verificar se ocorria um efeito sinérgico. Vários fatores podem influenciar nas características do filme final produzido, podem ser citados: proporção mássica entre os dois componentes AC e TEOS, proporção acetato de celulose/acetona e ácido acético, temperatura de cura e umidade. Dessa forma, alguns desses parâmetros foram avaliados.

Como é a primeira vez que acetato de celulose e TEOS são combinados para formar um filme sobre a superfície metálica, foi realizada uma investigação para determinar a melhor proporção de solvente de modo a favorecer a proteção anticorrosiva. Foram preparadas soluções com 1,50 mL de ácido acético, 0,5 g de acetato de celulose, 1,60 mL de TEOS (pós hidrolisado) e diferentes volumes de acetona. A Figura 30 mostra os espectros de EIE obtidos para a liga de alumínio revestida com TAC produzida com diferentes volumes de acetona.

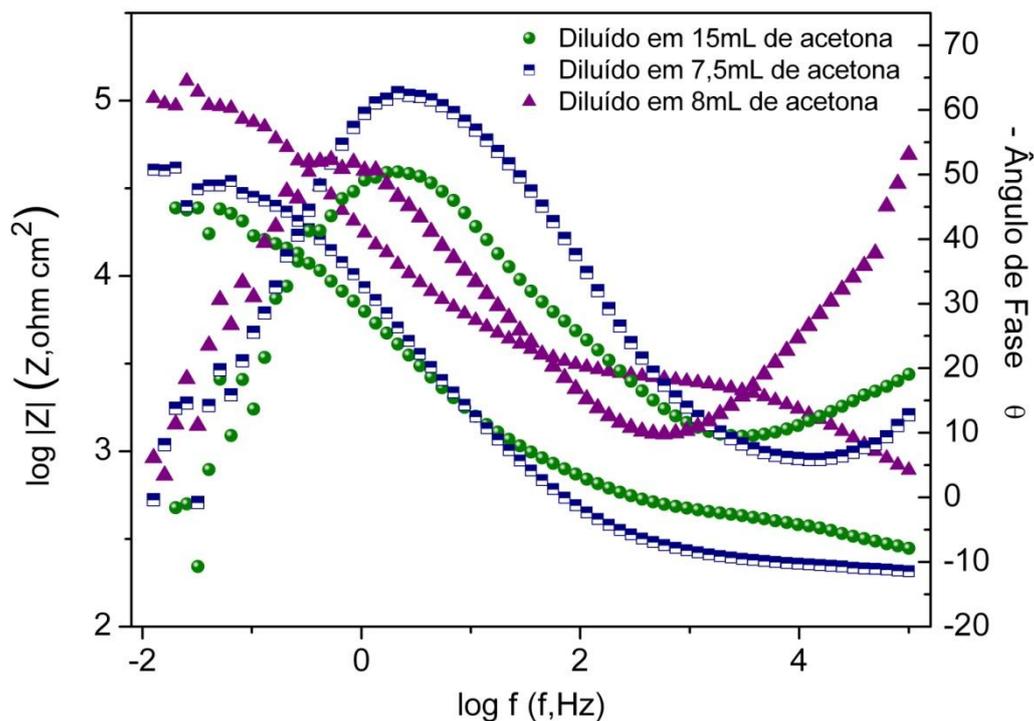


Figura 29. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de soluto/solvente após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Os espectros de Bode da Figura 30 revelam que a solução TAC dissolvida em 8 mL de acetona possui um melhor comportamento eletroquímico, pois apresenta maior resistência total, além de não apresentar comportamento indutivo.

Após a definição da quantidade de solventes a serem utilizados na solução sol-gel, foi necessário encontrar a proporção ótima entre TEOS e AC. Nas Figuras 31, 32 e 33 são apresentados os diagramas de Bode para a liga de alumínio AA2024-T3 revestida com soluções 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC em 1 h, 24 h e sete dias de imersão em solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

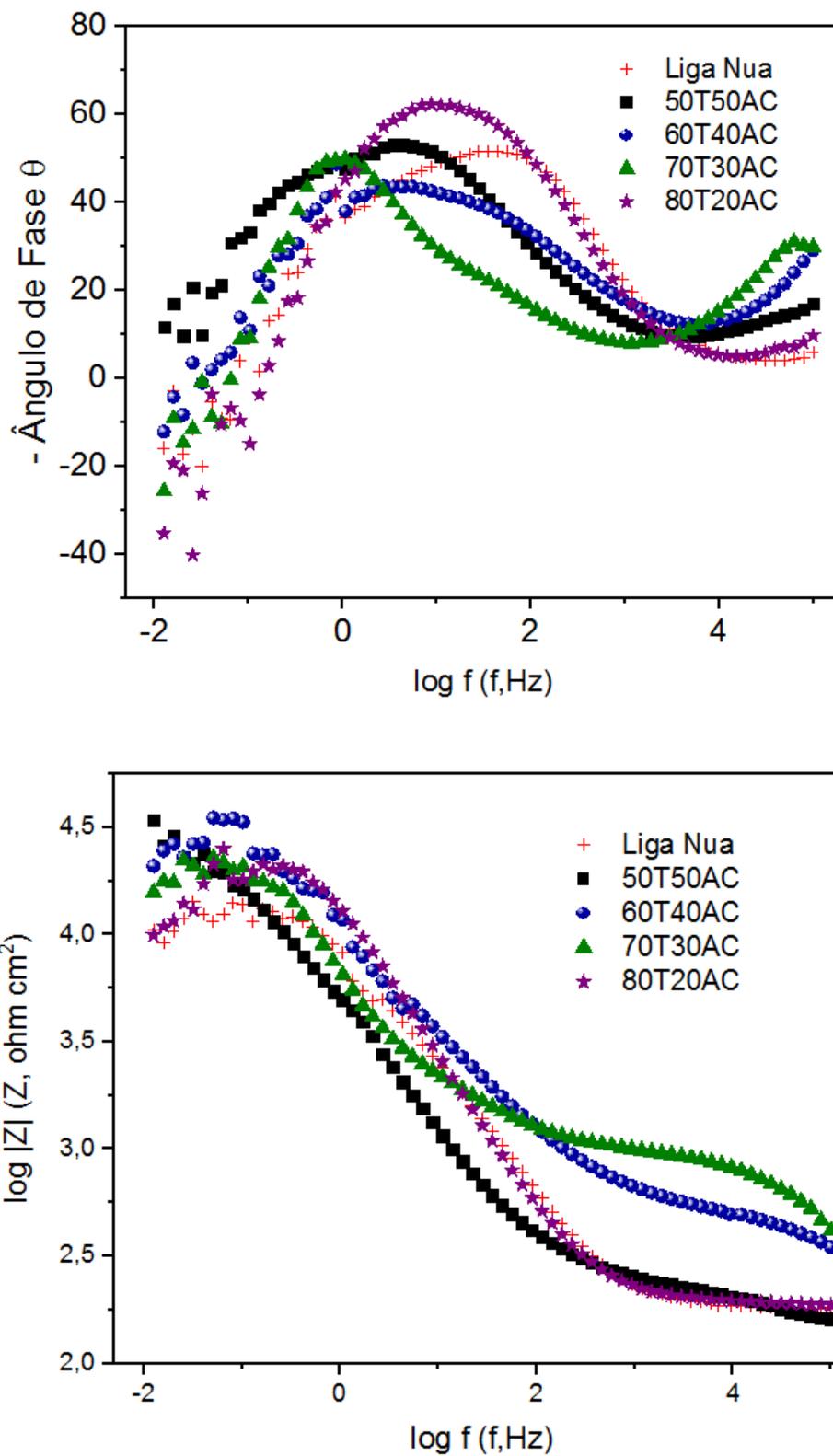


Figura 30. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de TAC após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

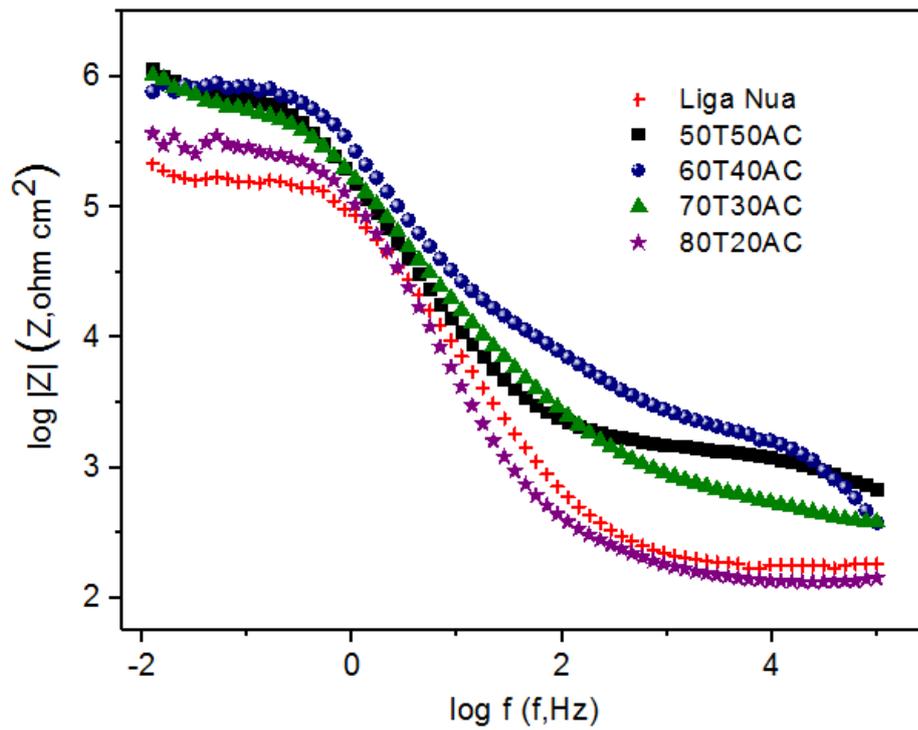
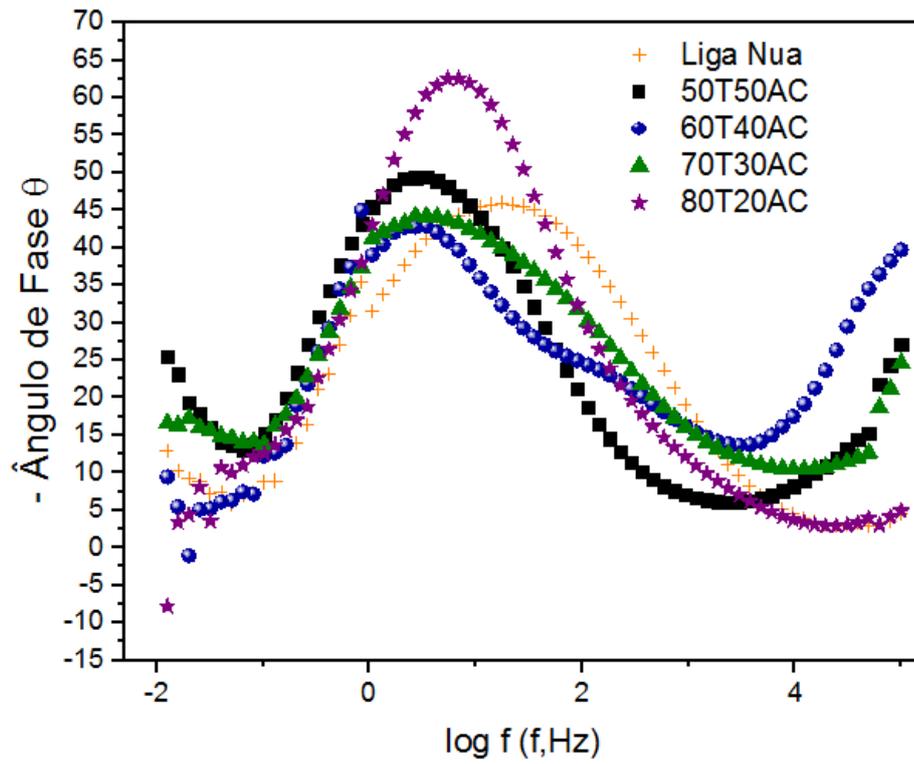


Figura 31. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de TAC após 24 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

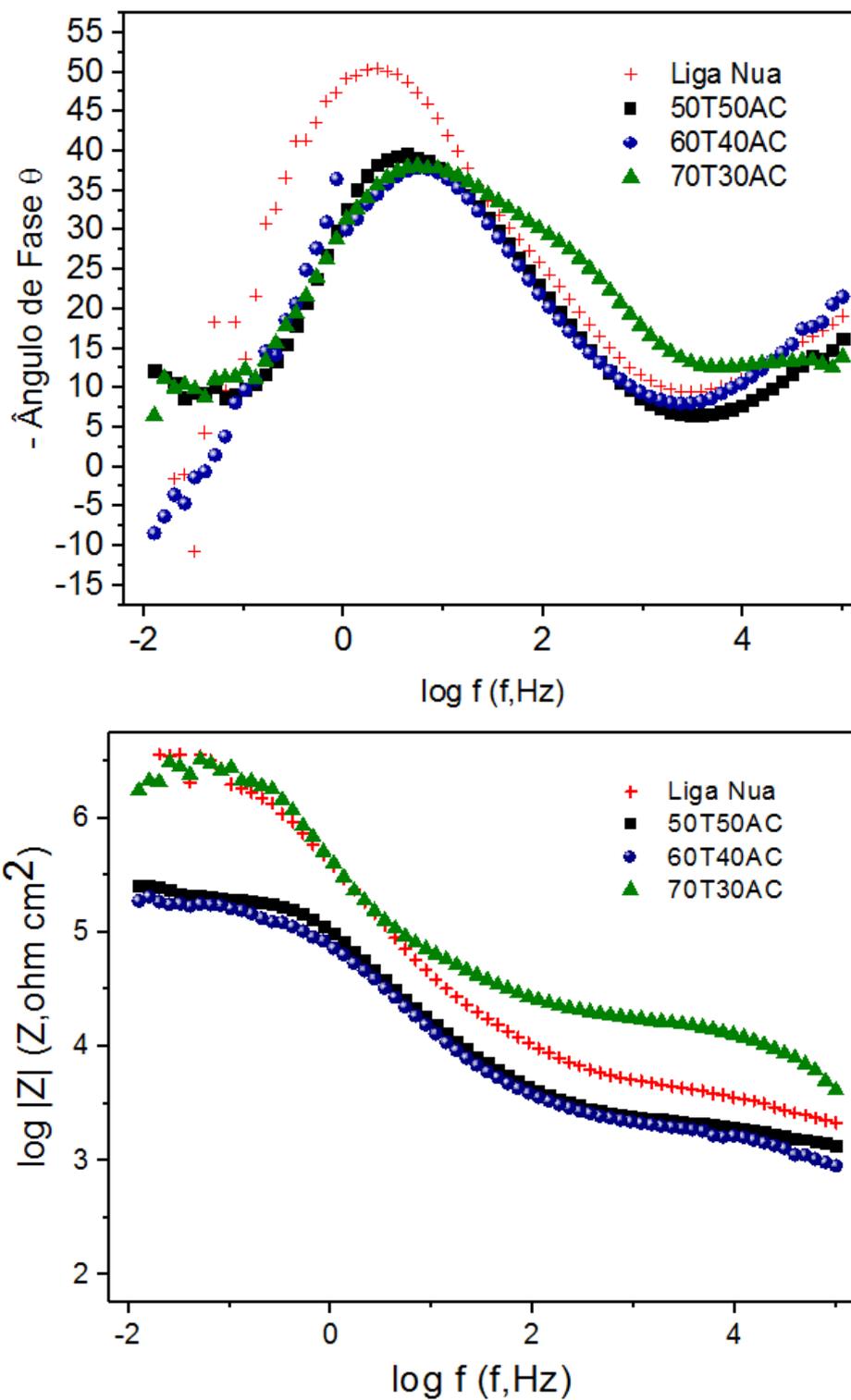


Figura 32. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com diferentes razões de TAC após sete dias de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Observa-se após 1 h de imersão uma constante de tempo adicional na alta frequência para as amostras revestidas com o filme híbrido em comparação a liga nua. Em analogia com atribuição de constante de tempo para os filmes sol-gel depositados sobre a liga de alumínio 2024, o processo de relaxação da alta frequência, possivelmente, está associado às redes de sílica e às poliméricas do acetato de celulose formadas sobre a superfície metálica. Enquanto a constante de tempo da média frequência pode ser atribuída à interação entre o óxido metálico e a camada interfacial formada por ligações metalosiloxano e entre AC e superfície metálica⁸⁹. Após 1h de imersão, os valores de módulo de impedância atingidos pelas amostras revestidas não diferem dos valores obtidos para a liga nua, com exceção da amostra 80T20AC.

Em uma análise inicial, pode-se perceber que a matriz 70T30AC propicia um melhor desempenho desse revestimento em relação às soluções preparadas individualmente entre AC e TEOS. Foi possível também perceber que a proporção de 80T20AC não promove o efeito desejado, tendo em vista que após sete dias de imersão em $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de NaCl, o substrato metálico encontrava-se altamente corroído e não foi realizada a espectroscopia de impedância eletroquímica. Isto se explica pelo fato de que o TEOS forma estruturas contendo sílica que aumentam a reticulação do revestimento. Contudo, um excesso de TEOS deteriora as propriedades anticorrosivas, pois os grupos silanóis aumentam a hidrofiliabilidade.

Com o intuito de melhorar as propriedades contra corrosão deste filme, foi avaliado o efeito do número de imersões da liga na solução 70T30AC. Assim, submeteu-se a liga AA2024-T3 a 1, 2, 3 e 4 imersões na solução contendo a proporção de 70T30AC, com intervalos de 1 minuto, como mostram os diagramas apresentados nas Figuras 34 e 35. O estudo visou avaliar se o aumento do número de camadas possibilitava um maior efeito barreira na liga de alumínio.

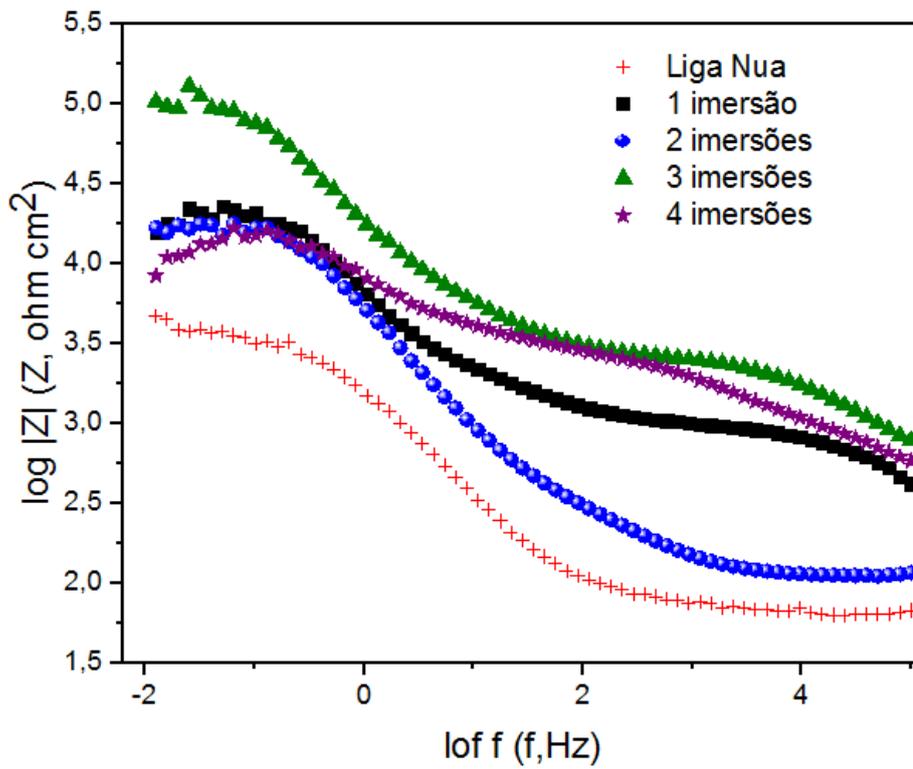
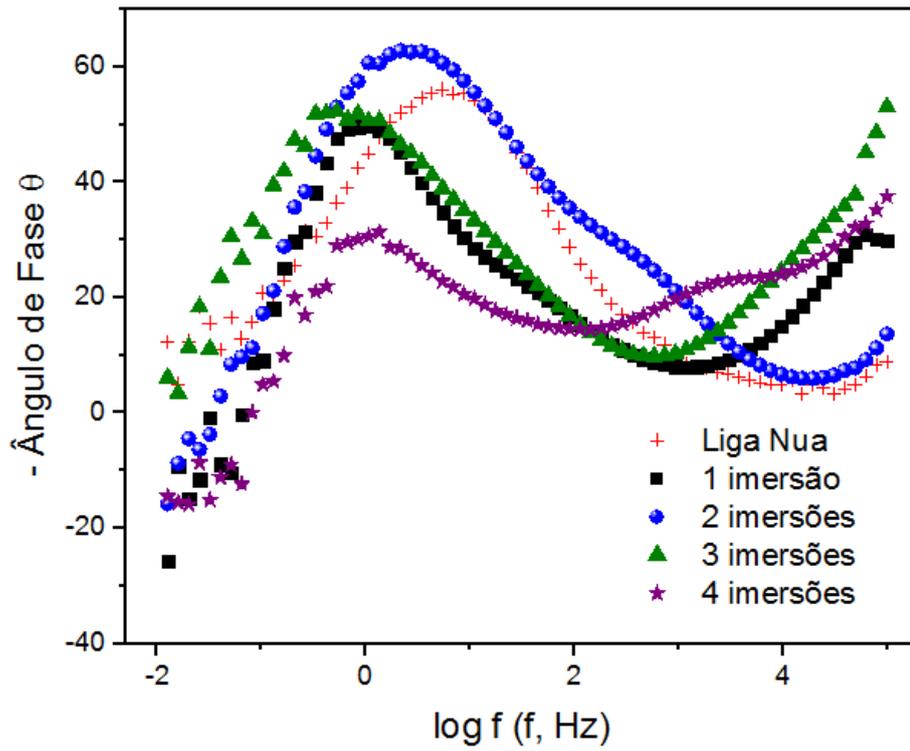


Figura 33. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30AC com 1,2,3 e 4 imersões em solução sol-gel após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

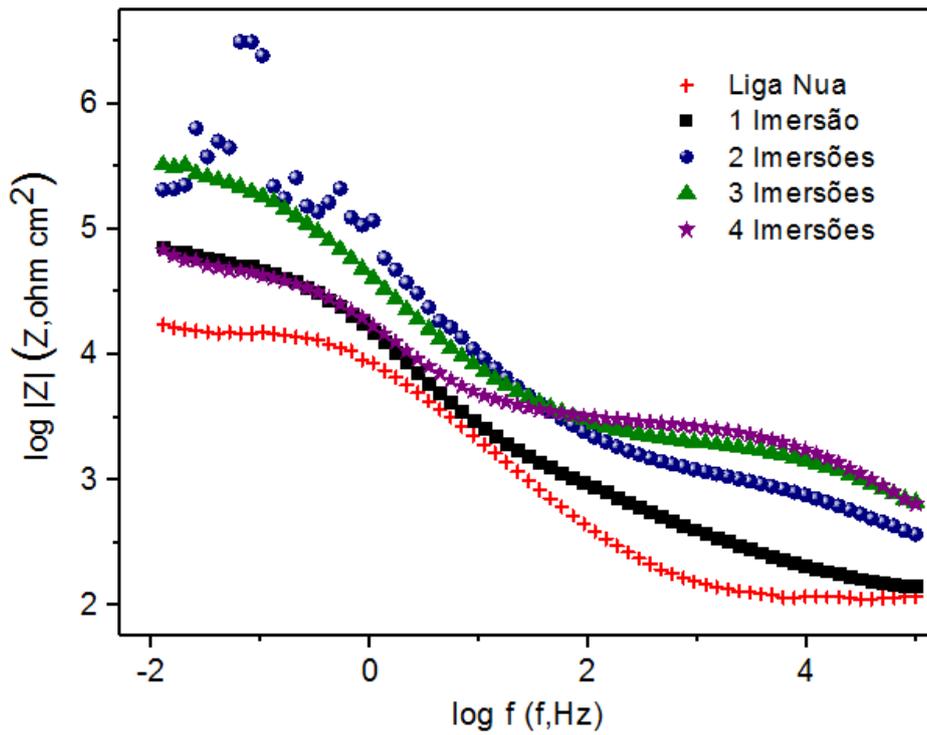
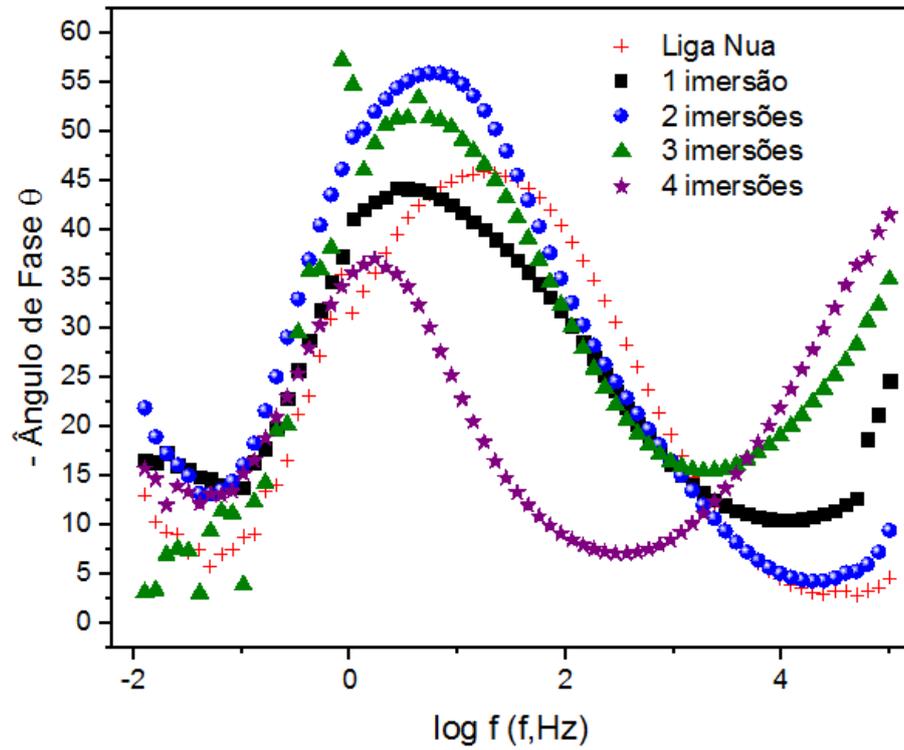


Figura 34. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30AC com 1,2,3 e 4 imersões em solução sol-gel após 24 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

Ao longo do período de exposição em NaCl, foi observado que os valores de módulo de impedância atingidos pelas amostras imersas três vezes na solução sol-gel diferem significativamente dos valores obtidos em relação as outras amostras submetidas a 1 ou 4 imersões. Já a constante de tempo relacionada com o filme TAC torna-se mais evidente com 3 e 4 banhos, provavelmente o aumento de espessura do filme é favorável. Além disso, o filme obtido com 3 imersões possui resistência superior na alta frequência, sugerindo que este filme propicia um melhor efeito barreira.

O valor de resistência na frequência de 10mHz, a qual é menor frequência utilizada durante a análise eletroquímica, engloba todas as resistências do sistema, foi escolhido como parâmetro para avaliação. Os valores de resistência a 10 mHz são mostrados na Figura 36.

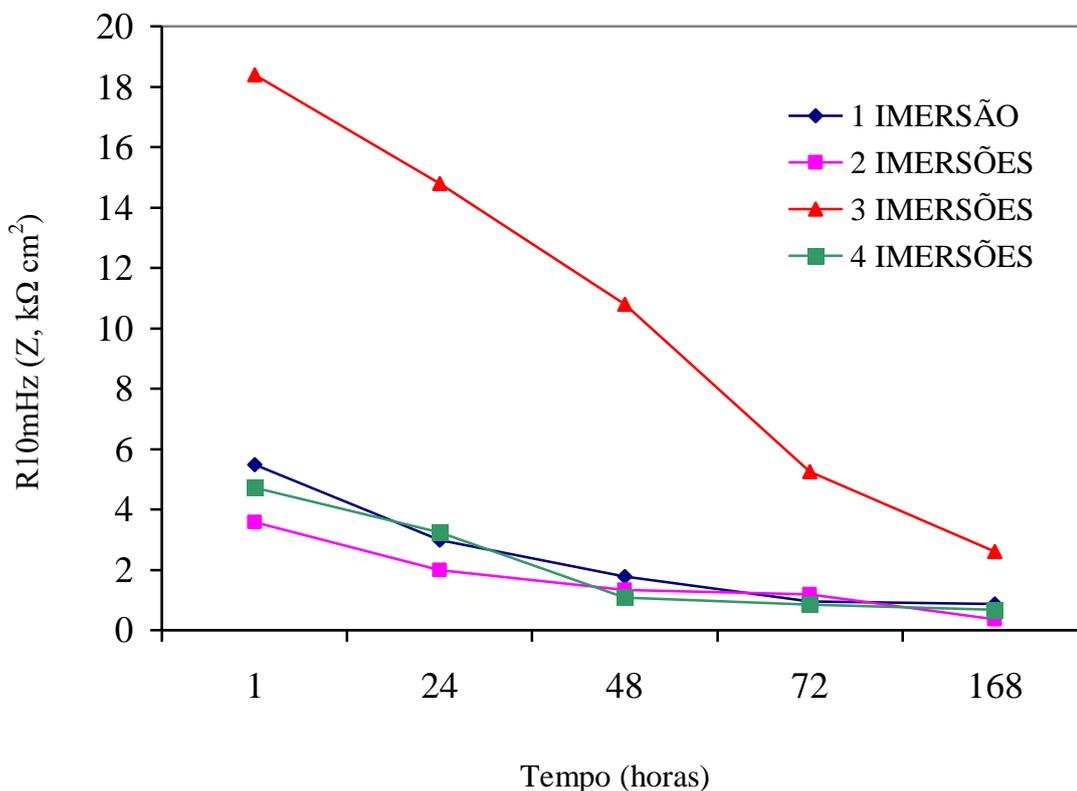


Figura 35. Representação dos valores de $R_{10\text{mHz}}$ obtido para as diferentes imersões da solução 70T30AC após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$.

Como os valores de $R_{10\text{mHz}}$ oscilam com o tempo de imersão, é possível perceber a existência de uma diminuição na resistência dos filmes produzidos, sugerindo a degradação destes revestimentos, bem como uma intensificação dos processos de corrosão. Este estudo possibilitou comprovar que a submissão do substrato metálico a três imersões na solução polimérica sol-gel entre TEOS e AC, resulta em um aumento significativo nas propriedades anticorrosivas deste sistema

5.3 AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES TAC CONTENDO TRÊS IMERSÕES

De acordo com as respostas obtidas nas análises anteriores, avaliou-se a possibilidade de realizar uma melhor interação entre substrato metálico/solução sol-gel variando as proporções entre acetato de celulose e TEOS. Nesta avaliação (Figuras 37, 38 e 39) realizaram-se três imersões da liga metálica na solução polimérica para que, desse, modo, fosse possível avaliar se o desempenho das diferentes proporções entre TEOS/AC apresentaria um melhor comportamento eletroquímico.

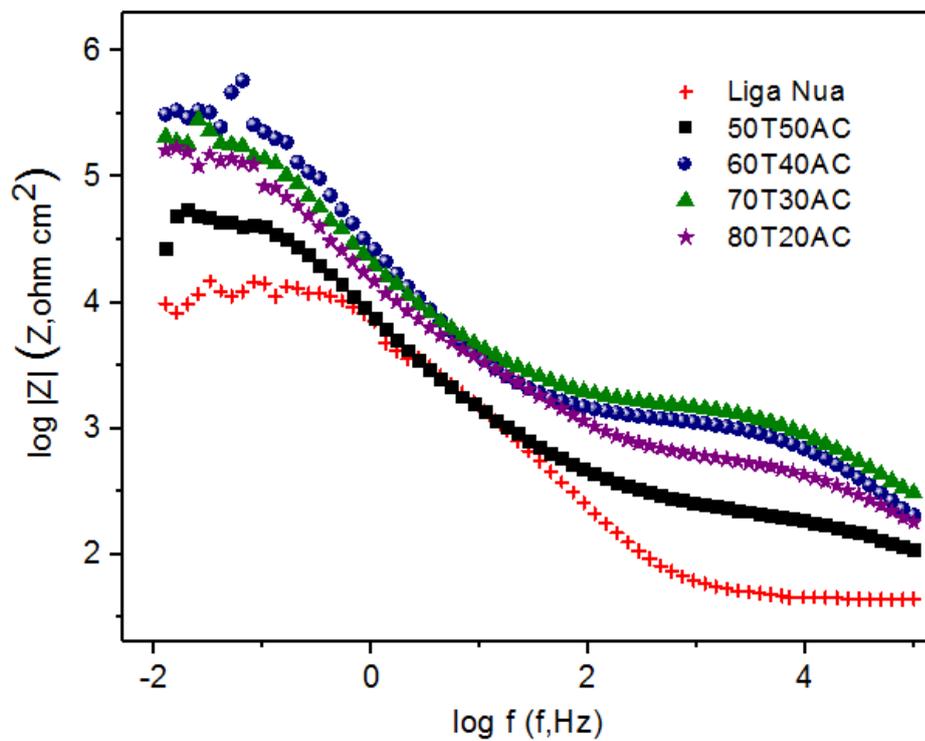
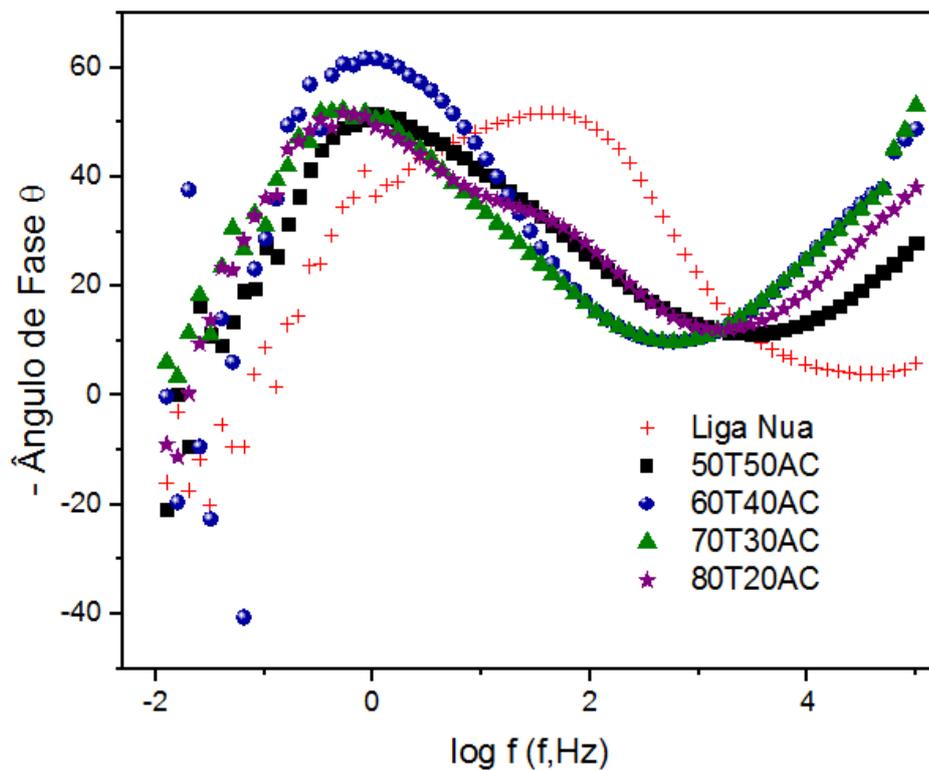


Figura 36. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC em três banhos após 1 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

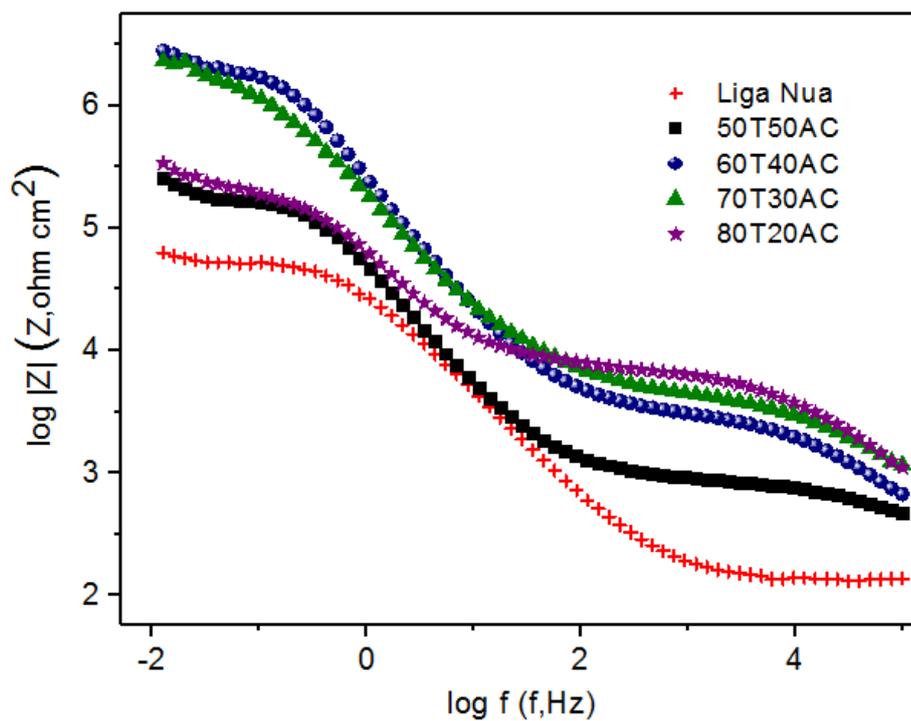
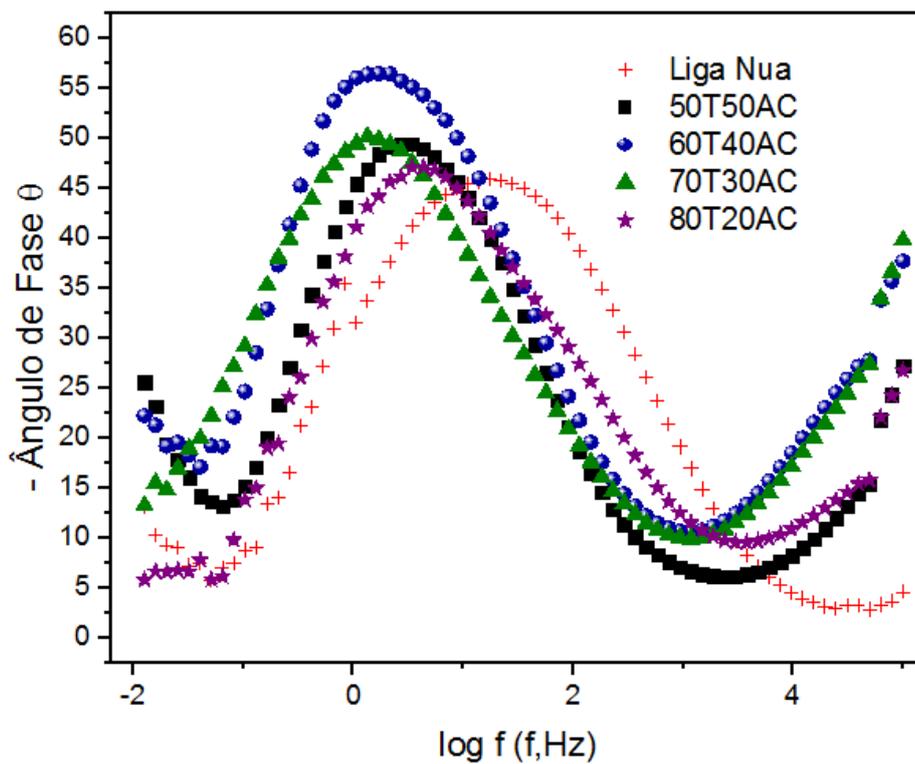


Figura 37. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC em três banhos após 24 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

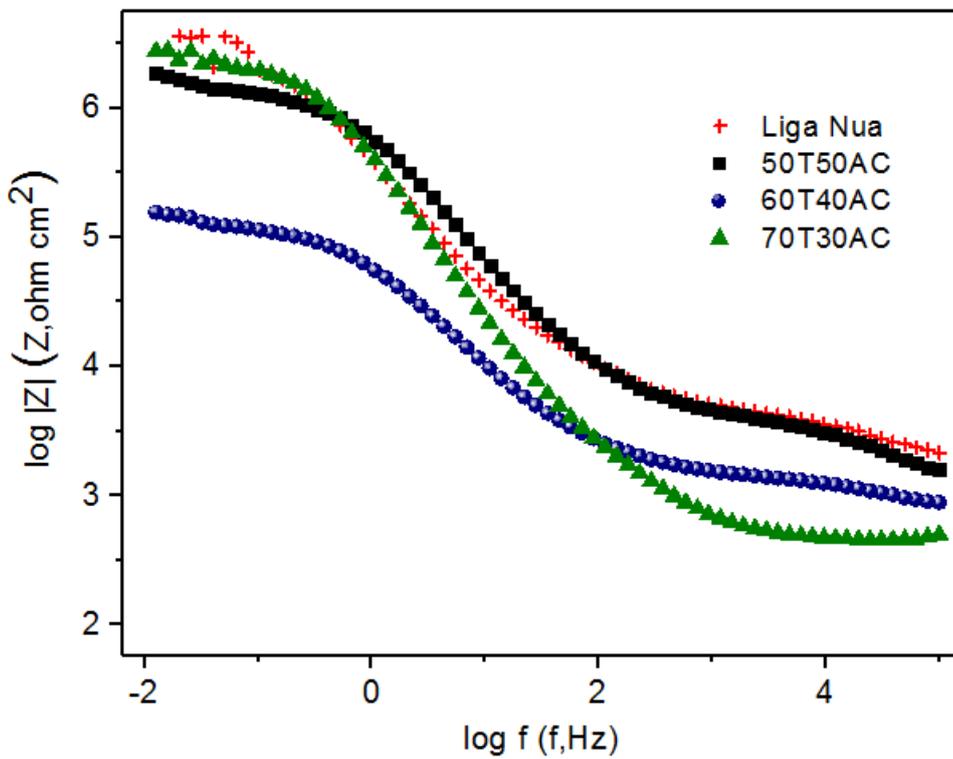
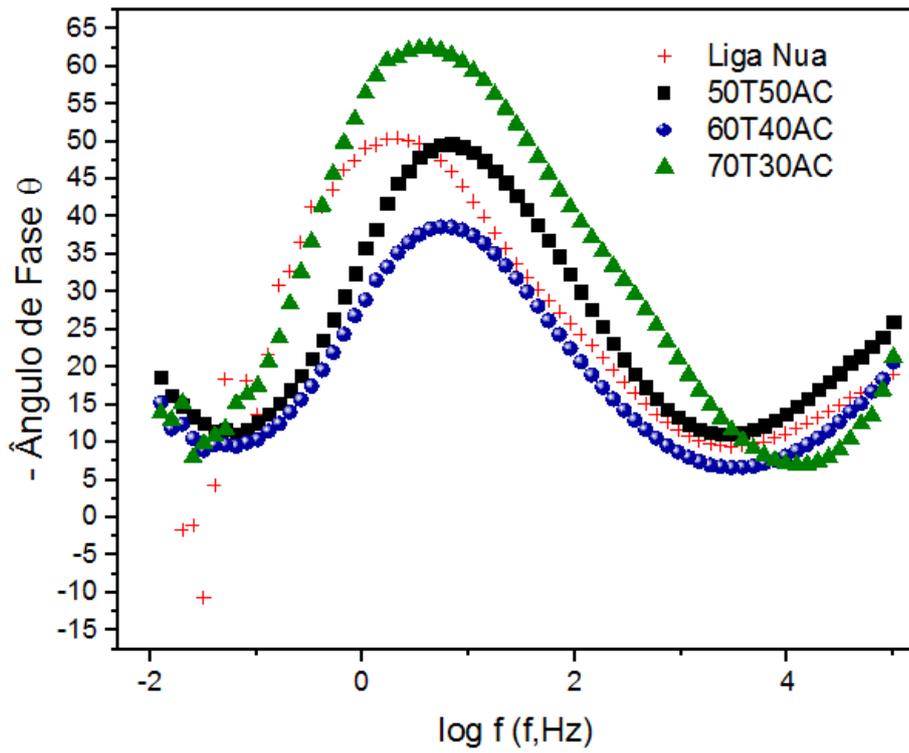


Figura 38. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC em três banhos após 72 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

E

possível perceber que todas as razões estudadas apresentam uma constante de tempo na alta frequência. A partir das análises observa-se que a proporção de 70T30AC apresenta maior resistência à corrosão em relação às demais razões estudadas.

Conforme mostrado na Figura 40, a oscilação de valores de $R_{10\text{mHz}}$ com o tempo de imersão sugere a degradação do revestimento e intensificação dos processos de corrosão com o passar do tempo. Porém, a amostra 80T20AC teve danos mais severos em sua estrutura de modo que após 72 h de exposição à solução de NaCl já apresentava bolhas e rachaduras ao longo do revestimento. A liga metálica revestida com a amostra 50T50AC também sofreu fortes ataques corrosivos evidenciando a sua ineficácia. Comparativamente, os valores obtidos para a solução 70T30AC são mais favoráveis, sugerindo que estes revestimentos estão menos sujeitos a hidratação. Além disso, a constante de tempo relacionada ao filme torna-se mais evidente na solução 70T30AC. Por esses motivos a matriz 70T30AC foi escolhida como solução ótima, tendo em vista que esta apresenta um melhor desempenho em relação às demais soluções.

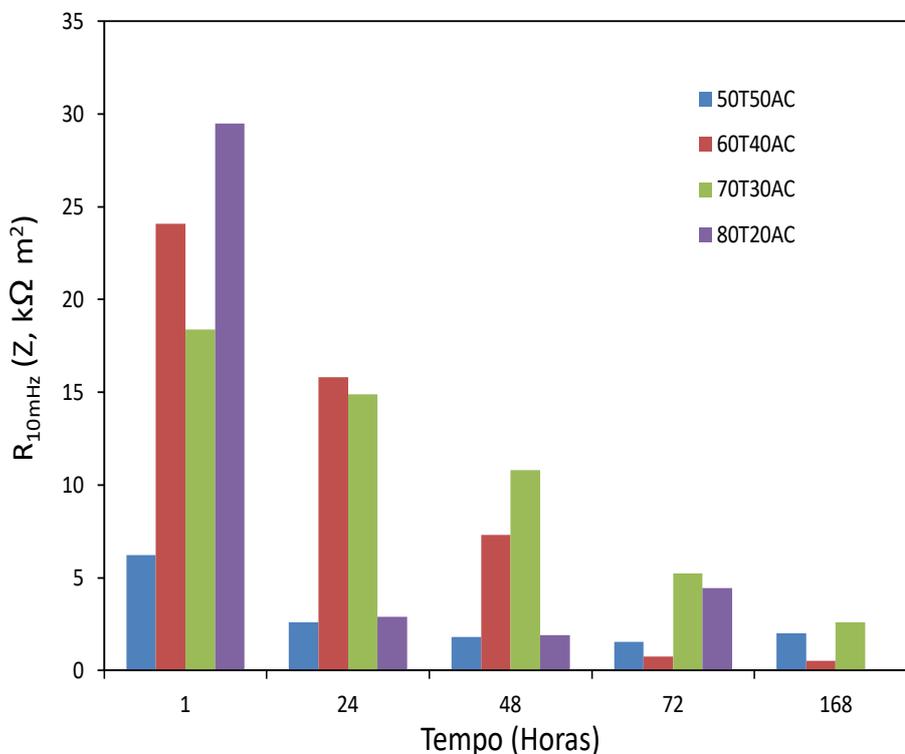


Figura 39. Representação dos valores de $R_{10\text{mHz}}$ obtido para as razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Para uma melhor compreensão dos filmes gerados a partir da mistura entre TEOS e AC, os dados experimentais para os quatro sistemas estudados foram simulados através de circuito equivalente com duas constantes de tempo (RCPE) em paralelo e inclusão de Warburg, no intuito de simular o processo em baixa frequência. O elemento de fase constante (CPE) foi utilizado ao invés de uma capacitância com intuito de considerar os desvios do sistema real em relação ao ideal. A evolução temporal dos parâmetros analisados é mostrada nas Figuras 41 e 42.

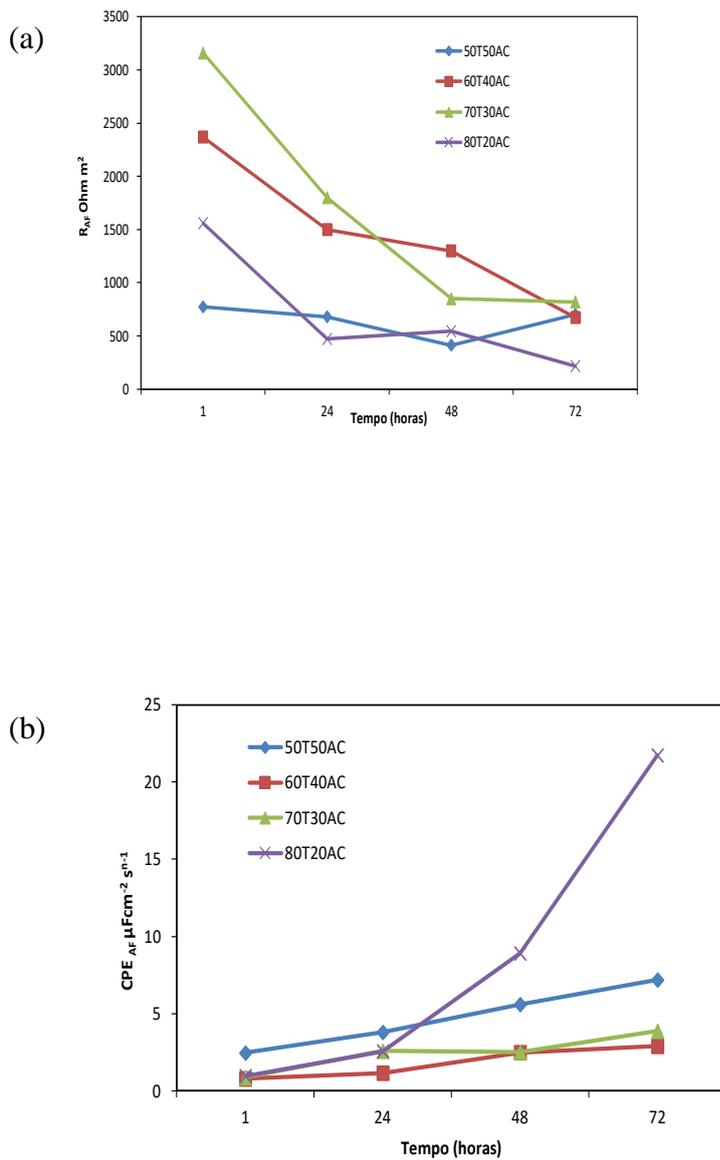


Figura 40. Evolução da resistência (a) e capacitância (b) em alta frequência dos filmes 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC para diferentes tempos de imersão.

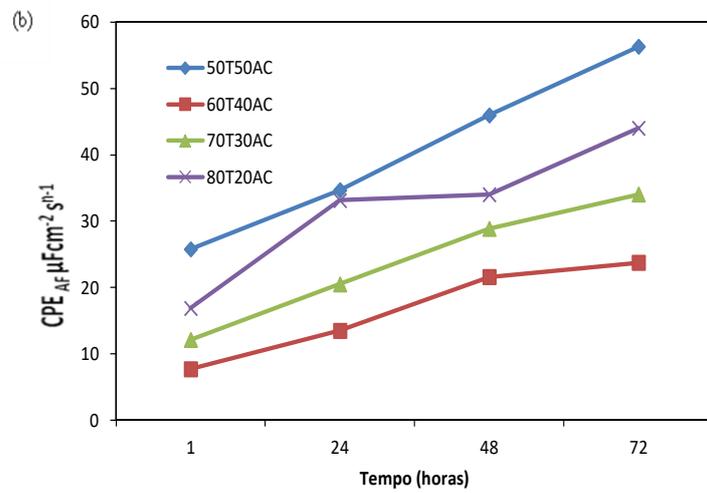
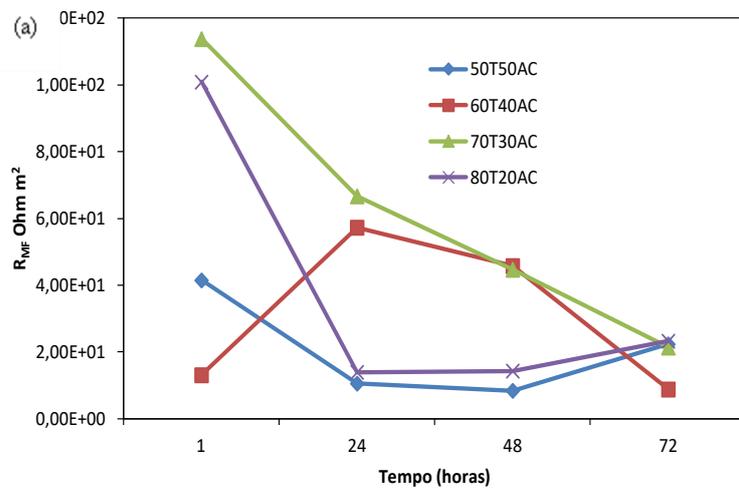


Figura 41. Evolução da resistência (a) e capacitância (b) na média frequência dos filmes 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC para diferentes tempos de imersão.

Os resultados da simulação mostraram que a liga revestida com os filmes obtidos através das proporções 50T50AC e 80T20AC possuem menores valores de R_{AF} e maiores valores de C_{AF} , confirmando, assim, que estes filmes não conferem um bom caráter protetivo ao substrato metálico. Em contrapartida, é evidenciado um melhor desempenho para a solução que contém 70% de TEOS e 30% de AC na mistura, denominada 70T30AC, visto que esse filme possui maiores valores de resistência na alta e na média frequência, além de apresentar menores valores de capacitância na ao longo do tempo. Estes resultados apontam que para a liga revestida com a 70T30AC existe uma atuação benéfica entre a rede polimérica de AC e a rede de sílica, possibilitando o enriquecimento das propriedades barreira do sistema.

A Figura 43 mostra as curvas de polarização para as distintas proporções preparadas entre acetato de celulose e TEOS. Observa-se uma diminuição das correntes anódicas e catódicas quando a liga AA2024-T3 é revestida com filmes TAC. A amostra 70T30AC foi a que apresentou as menores densidades de corrente anódica, ou seja, a dissolução do metal foi dificultada⁸⁶.

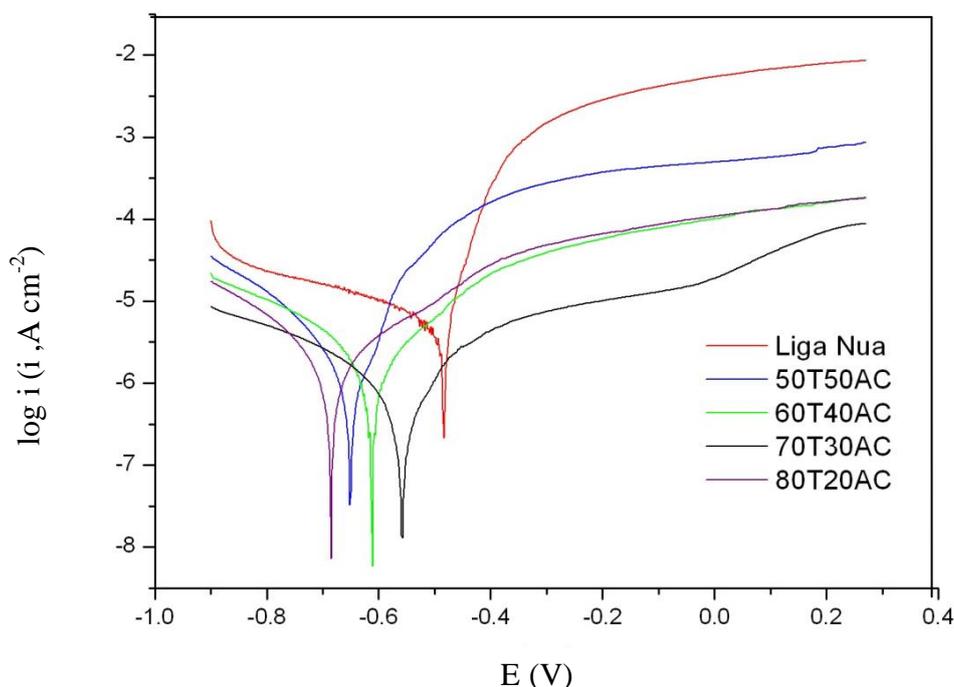


Figura 42. Polarização da liga AA2024-T3 revestida com as proporções 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC em três banhos após 1 h em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

Acompanhando o potencial de circuito aberto da liga nua e liga revestida a partir das diferentes proporções de acetato de celulose e TEOS (Figura 44), observa-se a ocorrência de deslocamento para potenciais mais positivos para amostra com a proporção 70T30AC, enquanto as demais razões apresentam um deslocamento para potenciais mais negativos. Isso sugere que a matriz 70T30AC apresentou diminuição na tendência termodinâmica da corrosão⁸⁵.

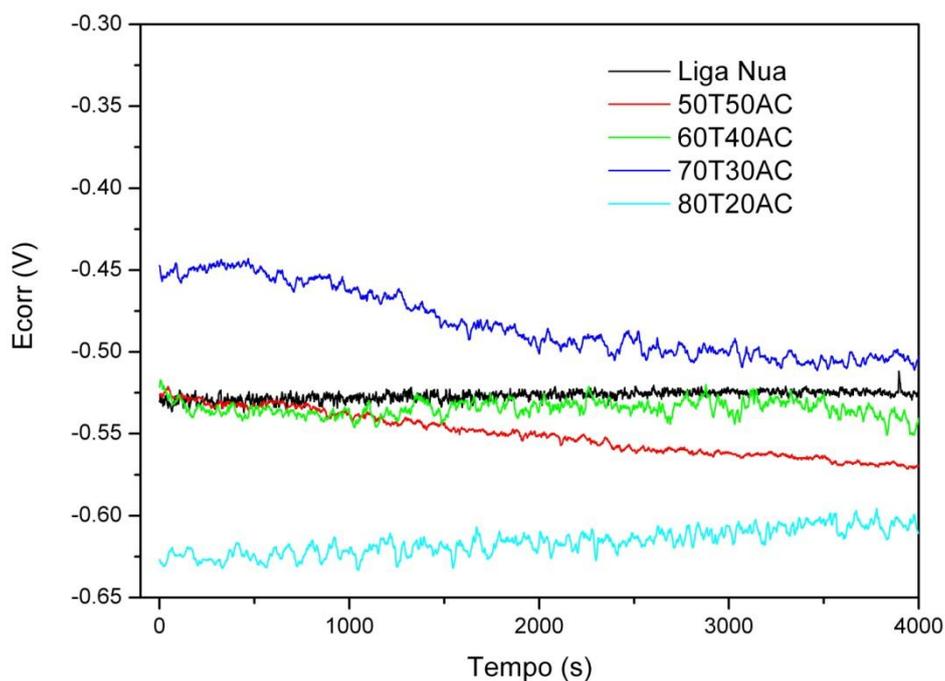


Figura 43. Potenciais de corrosão para a liga nua e para as proporções 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

A Figura 45 mostra as microscopias eletrônicas de varredura das amostras revestidas com acetato de celulose e TEOS em diferentes proporções. As imagens demonstram uma variação na morfologia do filme. Aparentemente a matriz 70T30AC possui menor porosidade, sugerindo a possibilidade de dificultar a passagem de eletrólitos, que podem degradar o substrato metálico.

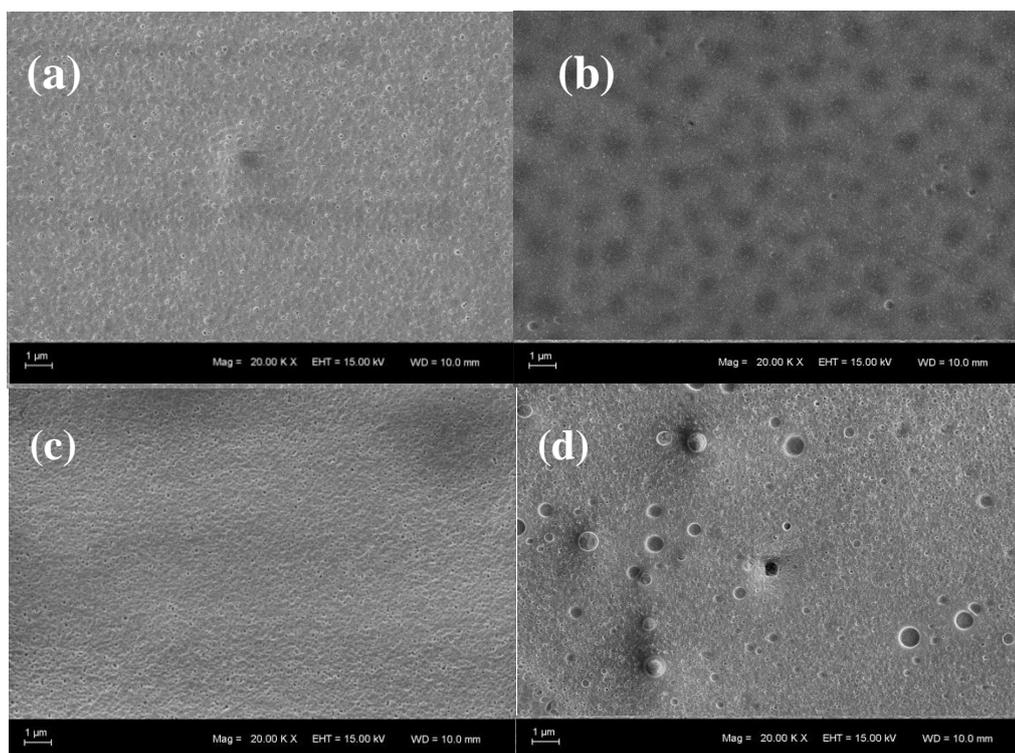


Figura 44. Microscopia do filme obtido a partir da solução 50T50AC (a), 60T40AC (b), 70T30AC (c) e 80T20AC (d).

Os espectros de FT-IR dos filmes obtidos a partir das soluções com diferentes razões de TEOS e acetato de celulose são mostrados na Figura 46. A posição das bandas detectadas é apresentada na Tabela 6.

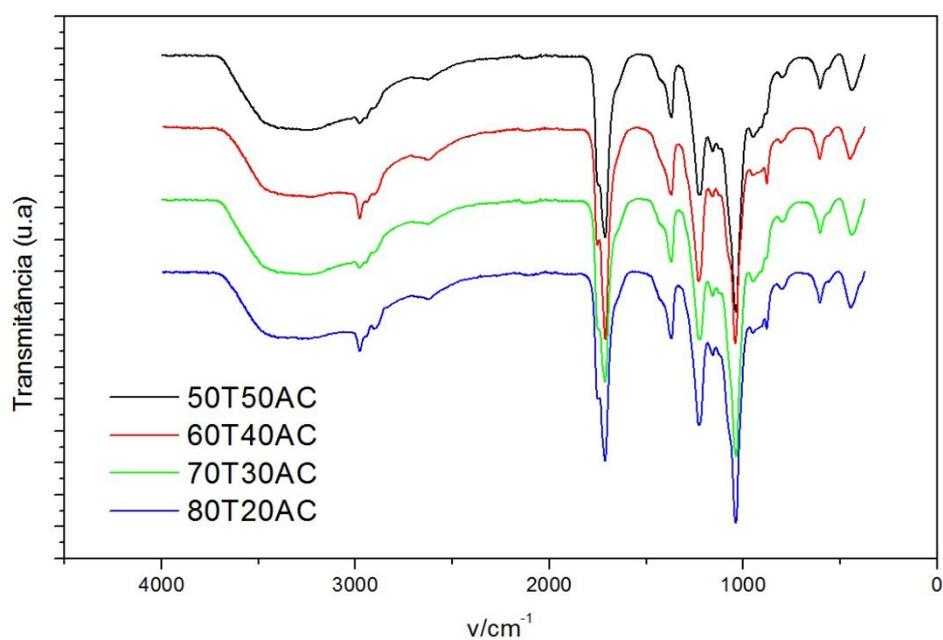


Figura 45. Espectros de FTIR das diferentes proporções entre AC/TEOS.

Tabela 6. Posição (cm^{-1}) e atribuição das bandas detectadas nos espectros de IR das diferentes proporções entre TEOS e AC.

50T50AC	60T40AC	70T30AC	80T20AC	Atribuições
448,2	447,2	434,5	445,1	$\delta(\text{O-Si-O})$
603,1	603,4	602,4	602,9	CO de grupo acetil
803,1	803,9	797,3-	800,7	$\nu_{\text{sim}} \text{Si-O-Si}$
877,6	877,5	-	877,8	-CH ₃
952,7	949,5	949,4	949,9	(Si-O)H
1037,3	1040,5	1035,9	1037,7	$\nu_{\text{assim}} \text{Si-O-Si}$
1158,4	1157,5	1156,6	1156,6	$\delta (\text{C-H})$
1221,1	1228,8	1222,1	1226,7	$\delta (\text{C-H})$
1369,0	1370,7	1370,1	1369,8	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1710,7	1710,5	1711,4	1711,7	$\nu (\text{C=O})$
2976,5	2976,9	2980,6	2977,6	$\nu_{\text{as}} (\text{C-H})\text{CH}_3^-$ terminal
-	3214,6	3233,6	3242,9	grupos -OH

Comparando com os espectros de FT-IR das soluções de AC e TEOS apresentados na Figura 46, não é observada uma nova banda, que possa ser atribuída a formação de ligação entre AC e sílica. A banda ao redor de 1233 cm^{-1} , presente em todos os filmes AC/TEOS, provavelmente é uma sobreposição dos grupamentos CO do acetato (estiramento) em 1219 cm^{-1} , com o grupo $\delta \text{ C-H}$ (deformação) em 1255 cm^{-1} . A intensa banda em torno de 1158 cm^{-1} pode ser uma associação entre a banda referente ao estiramento assimétrico da rede de sílica, bem com estiramento dos grupos alifáticos do acetato de celulose⁸⁴⁻⁸⁷. O deslocamento da banda referente estiramento assimétrico Si-O-Si tem sido atribuído a modificações no comprimento e ângulo de ligação, sendo que a presença de grupamentos orgânicos afeta a porosidade da rede de sílica. Observando a Tabela 6, percebe-se que não houve um deslocamento significativo comparando as razões entre acetato de celulose e TEOS. No entanto, a banda detectada por ser uma sobreposição de bandas seu deslocamento não pode ser avaliado. Possivelmente, o acetato de celulose influencia as propriedades da sílica produzida, mas isso não pode ser observado nas análises de FT-IR.

Valores de ângulo de contato permitem relacionar a proteção contra a corrosão dos filmes de TEOS/AC com o perfil hidrofílico das amostras. Imagens de ângulo de contato obtidas para diferentes proporções de TEOS/AC são apresentados na Figura 47.

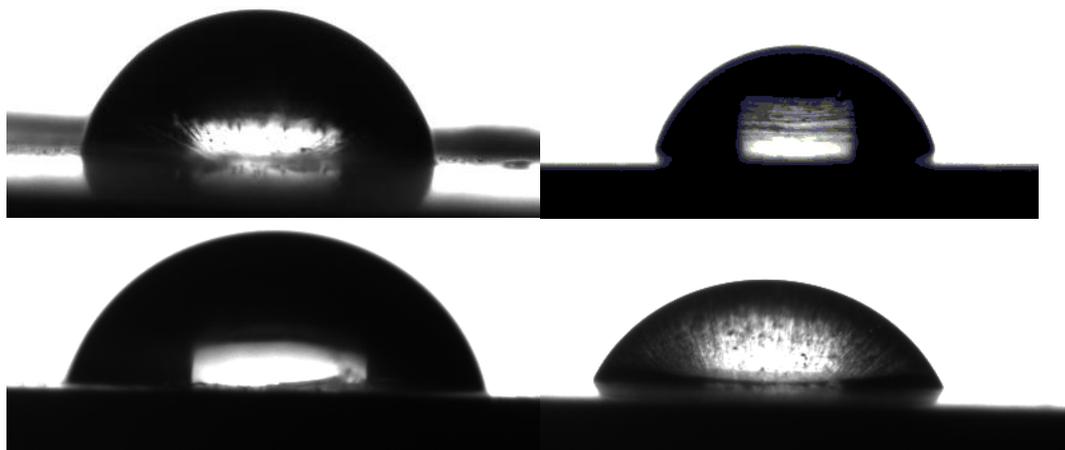


Figura 46. Imagens de ângulo de contato obtidas para os revestimentos (a) 50T50AC, (b) 60T40AC, (c) 70T30AC e (d) 80T20AC.

Os resultados desta análise permitiu observar que ângulos mais baixos foram registrados para o filme 80T20AC, isso pode ser relacionado com o alto teor de TEOS na amostra, apresentando, assim, maior molhabilidade superficial. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de ângulo de contato para o filme TAC em diferentes proporções.

Revestimento	Ângulo de Contato
50T50AC	$80,6^\circ \pm 0,03^\circ$
60T40AC	$80,8^\circ \pm 0,02^\circ$
70T30AC	$79,9^\circ \pm 0,03^\circ$
80T20AC	$55,6^\circ \pm 0,03^\circ$

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar o efeito de TEOS nas propriedades térmicas do acetato de celulose. A Figura 48 apresenta a curva de perda de massa para a solução obtida a partir de acetato de celulose e de TEOS e para as razões 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC.

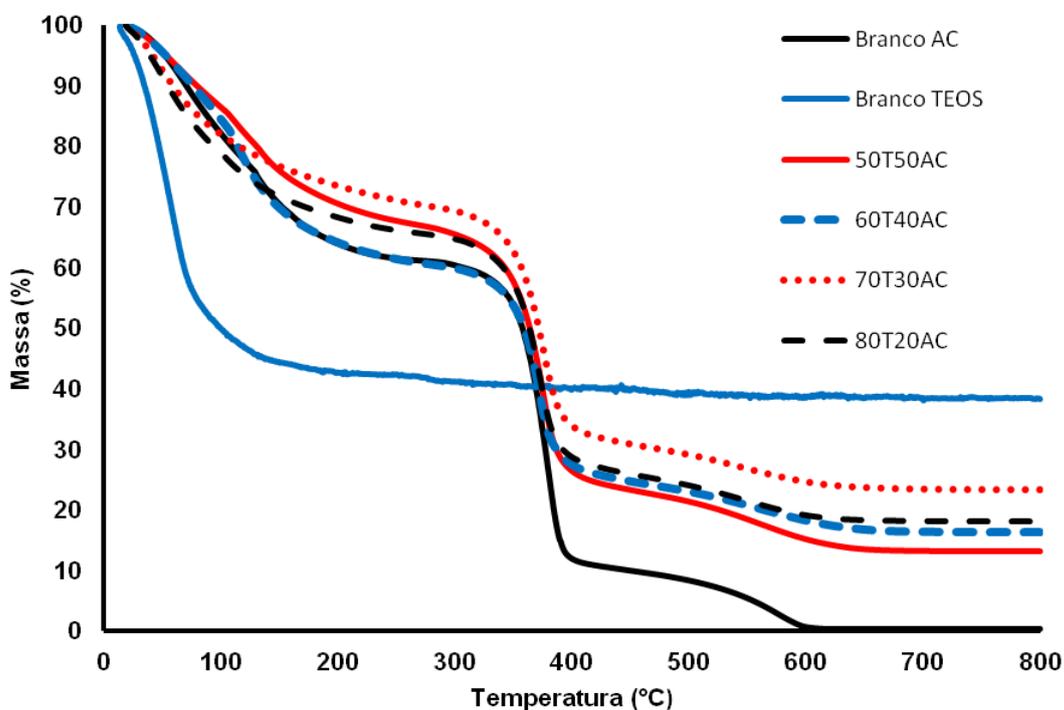


Figura 47. Curvas de TGA das razões 50T50AC, 60T40AC,70T30AC,80T20AC e das soluções de AC e TEOS.

Podem ser observados três eventos na curva AC, sendo o primeiro evento com início em 32 °C que pode ser atribuído à evaporação dos solventes orgânicos utilizados, o segundo evento em 245 °C que é atribuído à degradação dos grupos acetatos e o terceiro e último evento inicia-se em 275 °C, mostrando o seu máximo em 360 °C e pode ser atribuído à degradação das cadeias de celulose e dos grupos acetatos. Para a curva da solução TEOS, o resultado sugere uma evaporação massiva dos solventes utilizados, mostrando uma perda de massa de aproximadamente 50% durante os primeiros 100 °C. Observando as curvas referentes às soluções 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC e 80T20AC, pode-se verificar três estágios de perda de massa como proposto para o branco AC. O primeiro estágio de perda de massa está associado à evaporação de voláteis ou água residual absorvida. O segundo está relacionado à perda de grupos acetila presentes na estrutura do CA, e o terceiro estágio, a partir de 250 °C, correspondente à cisão da cadeia polimérica. Esses três estágios de degradação correspondem ao que foi proposto por Chatterjee⁹¹ e Hanna e colaboradores⁹². Acima de 500°C ocorre a carbonização dos produtos. As curvas de TGA para as misturas TAC apresentam o mesmo comportamento que o acetato de celulose e a única diferença é a mudança na inclinação da curva no início da degradação para o AC, sendo que essa diferença na inclinação da curva de TGA se deve à degradação dos grupos acetato, como já foi discutido anteriormente. Com isso, pode-se comprovar que os filmes TAC estudados apresentam menor perda de massa em 245 °C em comparação aos filmes de AC, pois a sílica mantém-se estável nesta temperatura.

5.4 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES À MATRIZ 70T30AC

Para melhorar a proteção de revestimentos tradicionalmente são empregados inibidores de corrosão. Primeiramente foi testada a melhor maneira de inserir o inibidor à matriz. Estudos recentes têm demonstrado que sais de metais de terras raras, tais como cério, lantânio e ítrio, são capazes de inibir efetivamente a corrosão aquosa de ligas de alumínio. Kimpton e colaboradores⁹³ consideraram a adição de cloreto de cério no pré-tratamento e na subsequente etapa de conversão para a liga AA2024-T3, para o qual obtiveram um desempenho à corrosão muito semelhante aos revestimentos de conversão com cromatos.

Para esse teste preliminar escolhemos o nitrato de cério e, este em uma concentração de $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi misturado em acetona ou em TEOS durante sua hidrólise. Nas Figuras 49 e 50 são apresentados os espectros de Bode obtidos após 1 h e 24 h de imersão da liga com estes filmes em solução de cloreto. Desse modo, foi possível determinar que para melhores resultados anticorrosivos, o inibidor deveria ser adicionado a solução de TEOS durante a hidrólise.

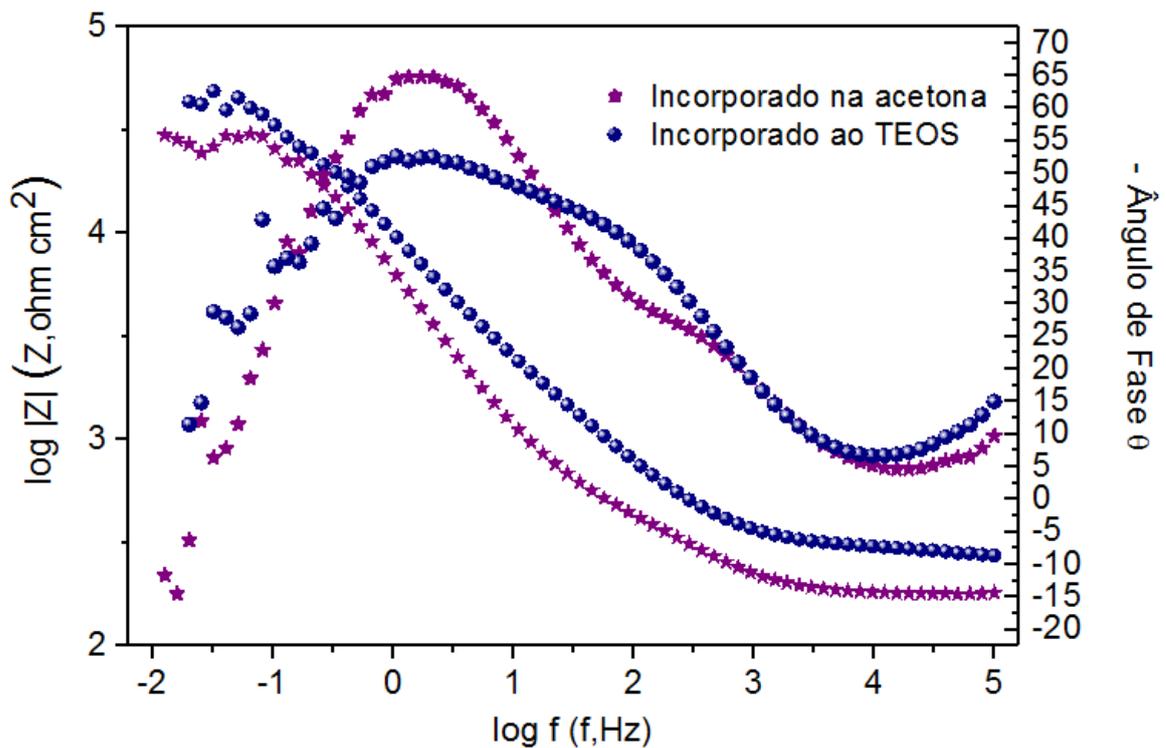


Figura 48. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30AC_{Ce} diluídos em acetona e/ou na hidrólise do TEOS após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

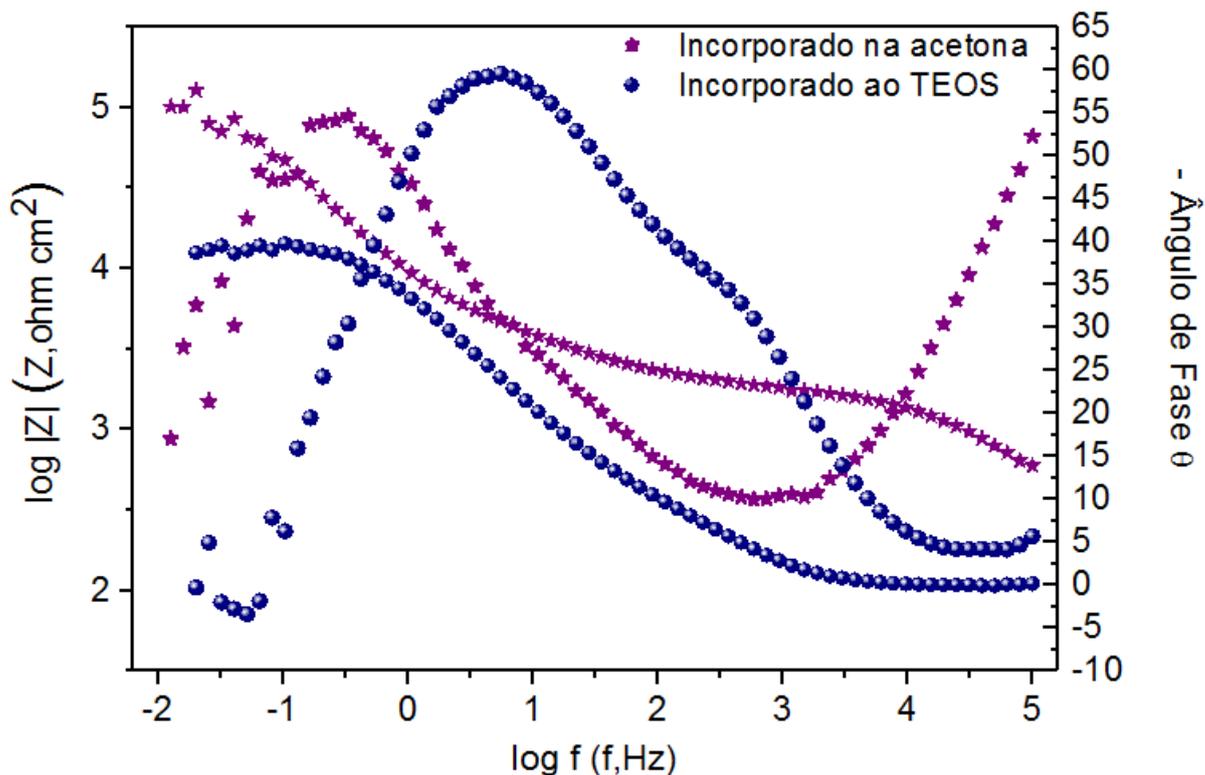


Figura 49. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30ACCe diluídos em acetona e/ou na hidrólise do TEOS após 24 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

A análise dos diagramas de Bode permite concluir que a incorporação de inibidores à matriz 70T30AC durante a hidrólise do TEOS promove uma melhor resposta eletroquímica, pois esta apresenta maiores valores de resistência total.

5.4.1 Inibidores Catódicos: Sais de Cério

Após a otimização das condições de preparação da solução sol-gel, a adição de diferentes concentrações do inibidor à matriz foi avaliada. Foram preparados dois sistemas a partir da matriz 70T30AC contendo diferentes concentrações de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para que a proporção ótima pudesse ser determinada. Conforme mencionado nas sessões anteriores a melhor resposta eletroquímica foi alcançada com três imersões, dessa forma, a placa metálica foi submetida a três imersões nas soluções 70T30AC_{Ce}. As Figuras 51 e 52 são mostrados os diagramas de Bode obtidos.

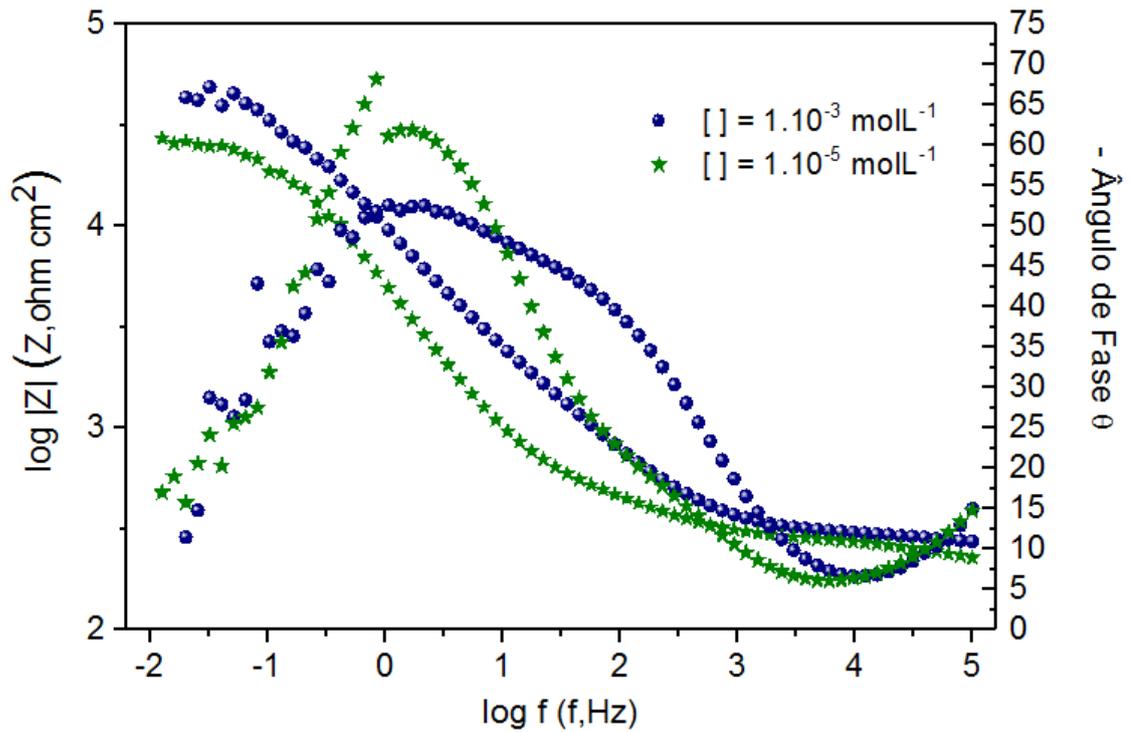


Figura 50. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a proporção 70T30AC_{Ce} em diferentes concentrações de Ce(NO₃)₃. 6H₂O após 1 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹.

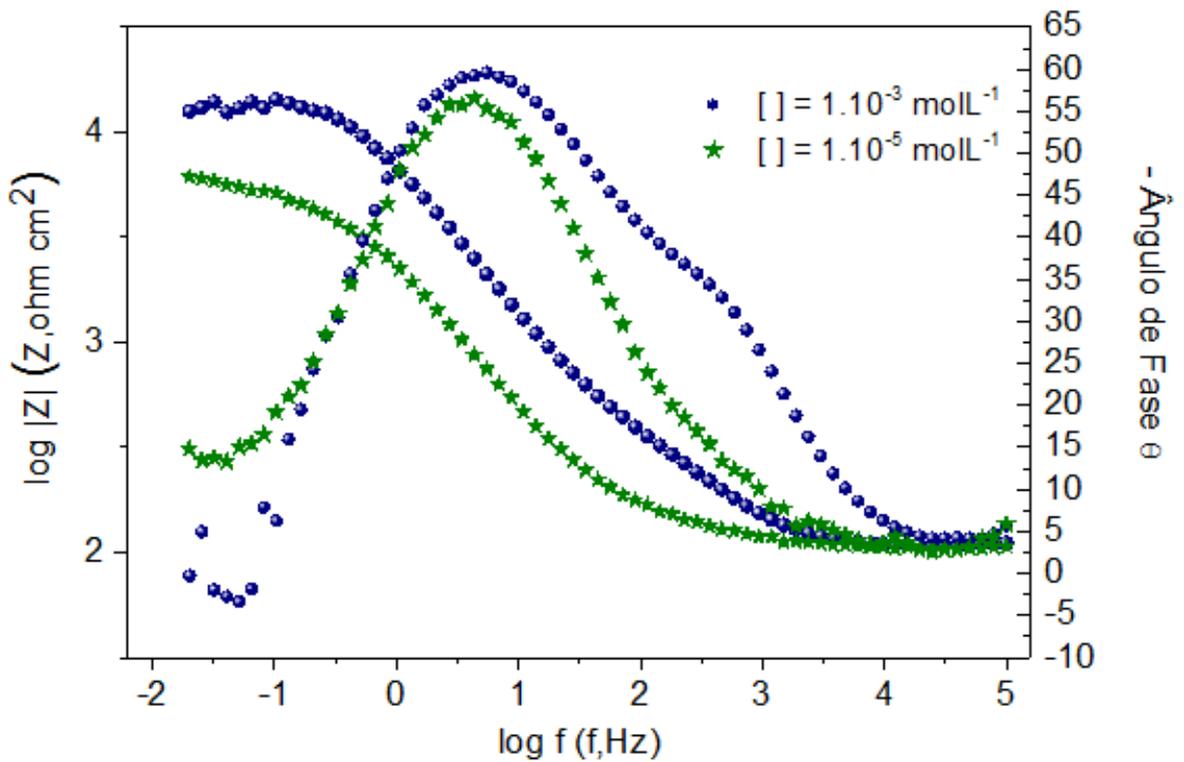


Figura 51. Diagrama de Bode para a liga aa2024-T3 revestida com a proporção 70T30AC_{Ce} em diferentes concentrações de Ce(NO₃)₃.6H₂O após 24 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

Os espectros de EIE das amostras revestidas com as soluções contendo diferentes concentrações de cério apresentam três processos de relaxação. A constante de tempo na alta frequência pode ser relacionada com o filme de acetato de celulose e sílica. Na média frequência o processo de relaxação pode ser atribuído a camada interfacial formada entre o filme e o óxido de alumínio bem como ao óxido de alumínio⁷⁹.

Observando as análises eletroquímicas, é possível constatar que o filme obtido a partir da solução contendo uma concentração molar de nitrato de cério igual a 1.10^{-3} mol L⁻¹ apresenta maiores valores de resistência total. A este novo material híbrido foi dada a designação 70T30AC_{Ce}.

5.4.1 Inibidores Anódicos: Vanadatos e Tungstos

Foi testada a adição de NaVO₃ e Na₂WO₄. 2H₂O à matriz 70T30AC para determinar se esses compostos apresentam características inibidoras.

Durante o processo experimental, foi constatado que a adição de Na₂WO₄. 2H₂O não resultou em uma boa interação com a solução sol-gel 70T30AC, coagulando logo ao ser adicionado, incapacitando a dissolução. Já a adição de vanadato na solução 70T30AC não resultou na precipitação e, assim, foram preparadas soluções com duas concentrações de vanadato. Na Figura 53 são apresentados os diagramas de Bode da liga de alumínio revestida com três camadas das soluções 70T30AC contendo vanadato.

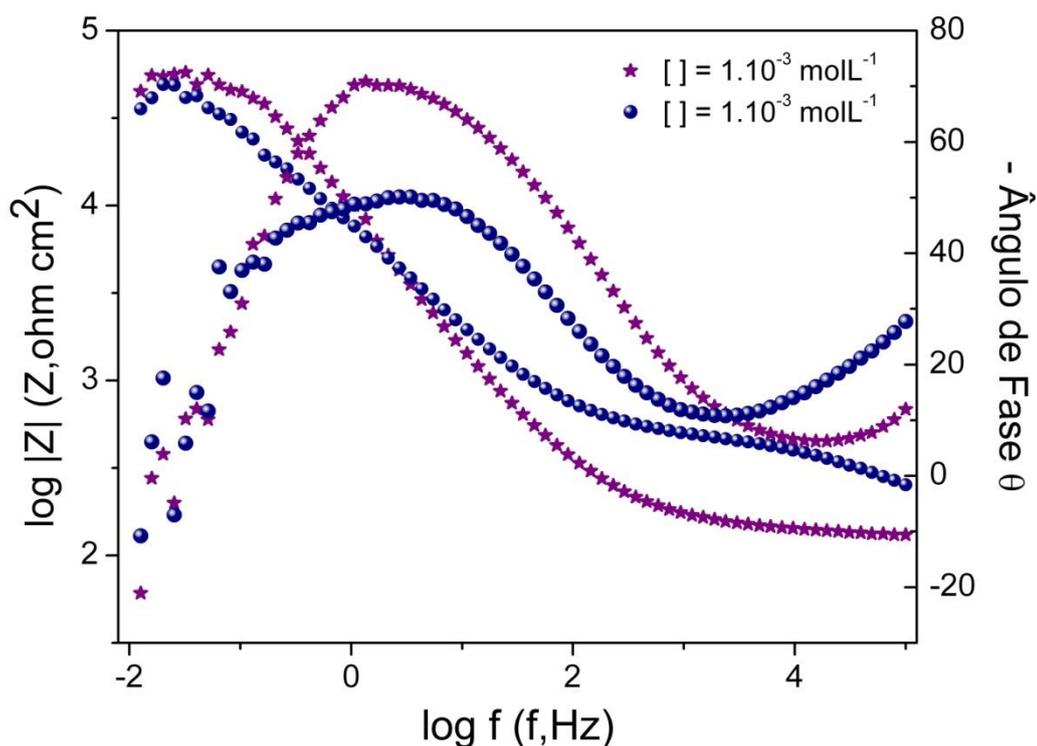


Figura 52. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 revestida com a solução 70T30AC_{van} em diferentes razões de vanadato de sódio após 1 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

O comportamento eletroquímico dessas amostras com vanadato é semelhante ao da amostra 70T30AC após 1h de exposição solução de NaCl. Observa-se no diagrama que a resistência na alta frequência para o filme obtido a partir da solução com 1×10^{-5} mol L⁻¹ é superior. No entanto, na média frequência, essa amostra apresenta ângulo de fase em 50° e a liga de alumínio revestida com a solução 70T30AC contendo 1.10^{-3} mol L⁻¹ de vanadato apresenta ângulo de fase cerca de 75°. Dessa forma, o módulo de impedância total para estas duas concentrações é semelhante.

A Figura 54 apresenta o diagrama de Bode para a liga nua e para as soluções sol-gel 70T30AC e 70T30AC_{van} contendo 1.10^{-3} mol L⁻¹ de vanadato.

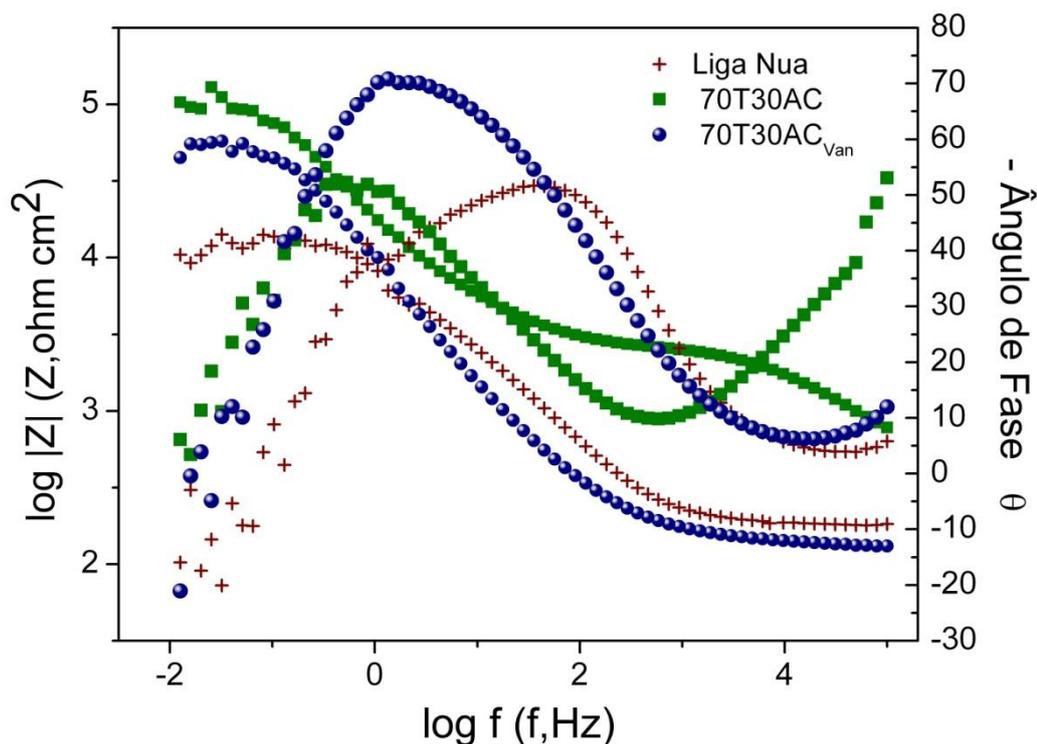


Figura 53. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 nua e revestida com as razões 70T30ACVan e 70T30AC após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Comparando o espectro de impedância da amostra obtida a partir da solução 70T30AC com o espectro da liga de alumínio revestida a partir da solução 70T30AC contendo vanadato verifica-se que a constante de tempo na alta frequência é modificada, apresentando menor resistência, ou seja, há perda nas propriedades barreira. Esse resultado sugere que o vanadato afeta as propriedades físico-químicas do filme polimérico de acetato de celulose e sílica. O ângulo de fase na média frequência para a amostra contendo vanadato é em torno de 70° enquanto que a amostra 70T30AC é cerca de 50° , sugerindo que o vanadato propicia uma melhora na camada de óxido de alumínio. No entanto, como o filme contendo vanadato tem suas propriedades barreira deterioradas, o módulo de impedância total para liga de alumínio, revestida a partir da solução 70T30AC contendo $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, é inferior ao da liga com o filme 70T30AC.

5.4.2 Inibidores de Adsorção: Ácidos Graxos

O uso de ácidos graxos como inibidores de corrosão baseia-se no princípio de adsorção, de modo que o ácido graxo utilizado deverá se adsorver na superfície do substrato metálico, formando uma camada persistente, favorecendo assim o bloqueio à passagem de eletrólitos⁴⁹.

Nesse contexto, foi escolhido o ácido palmítico como potencial inibidor nesta solução sol-gel. A escolha desse ácido graxo baseia-se na intenção que o ácido palmítico se adsorva superfície metálica possibilitando, assim o aumento da proteção por barreira. A Figura 55 mostra o comportamento eletroquímico da liga de alumínio revestida com a solução sol-gel 70T30AC contendo diferentes concentrações de ácido palmítico.

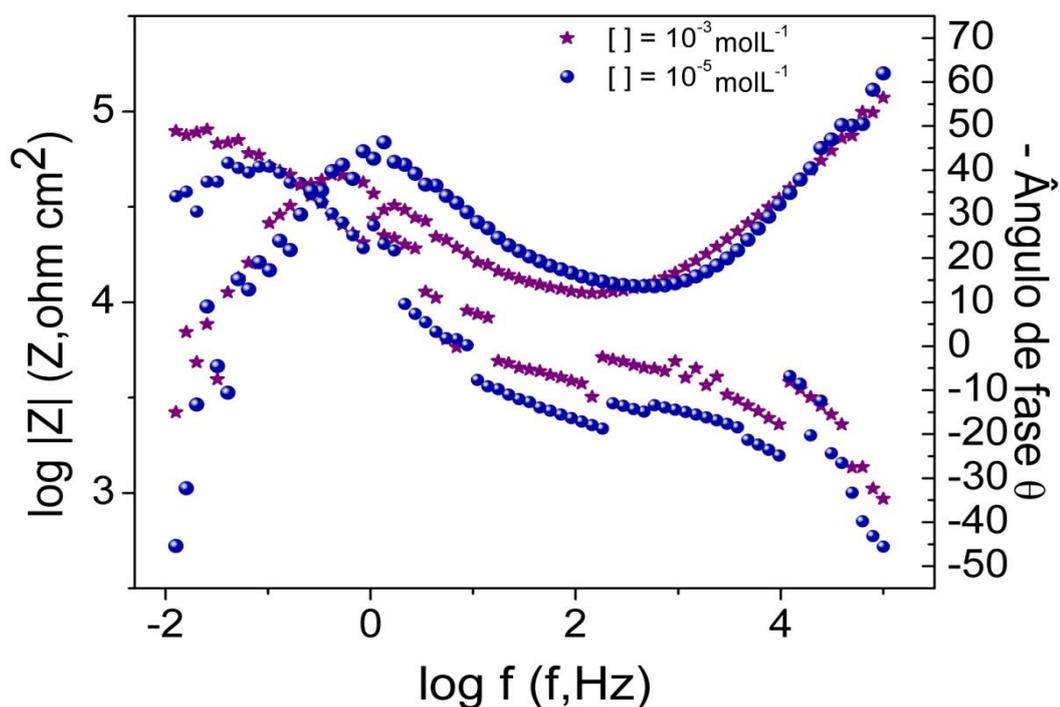


Figura 54. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com a solução 70T30AC_{Palm} com diferentes razões após 1 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

Os espectros para as amostras contendo ácido palmítico tem perfil similar aos demais inibidores avaliados, entretanto o comportamento indutivo inicia em frequências maiores (10^{-1} Hz). A partir desse resultado pode-se propor que o ácido palmítico atua na superfície metálica catalisando o processo de corrosão localizada. O pH da solução acetato de celulose e TEOS em ácido acético e acetona não pode ser medido utilizando o eletrodo de vidro convencional, assim não foi possível determinar experimentalmente a variação de pH ocasionada pela adição de ácido palmítico nessa solução. É plausível supor que a adição de ácido palmítico na solução 70T30AC acarreta numa redução do pH. Cabe ressaltar que em pH ácido ocorre a dissolução do alumínio.

Na Figura 56 são apresentados os espectros para a liga nua e liga revestida com as soluções sol-gel 70T30AC e 70T30AC_{Palm} contendo 1.10^{-3} mol L⁻¹ de ácido palmítico.

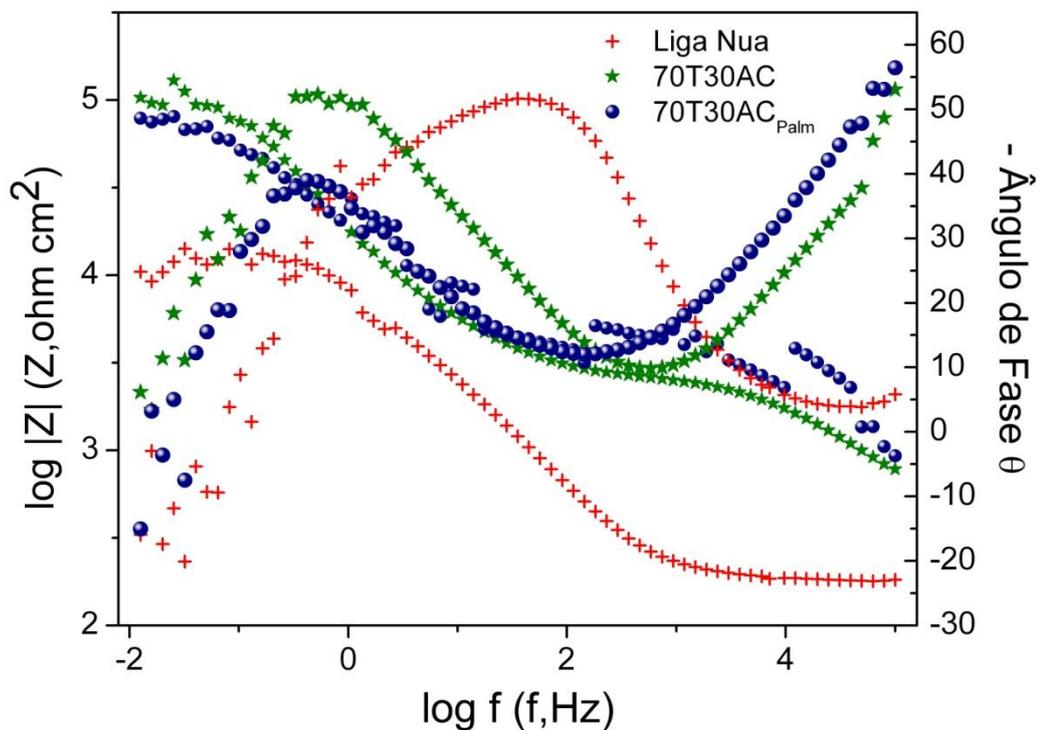


Figura 55. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 nua e revestida com as razões 70T30ACPalm e 70T30AC após 1 h de imersão em $0,05$ mol L⁻¹ de NaCl.

A análise do diagrama permite observar que há uma grande diminuição no ângulo de fase quando comparado à solução sol-gel 70T30AC. Esse resultado permite afirmar que a adição desse inibidor não confere boas propriedades anticorrosivas à amostra.

5.4.4 Avaliação e comparação dos inibidores utilizados

Os inibidores testados foram comparados entre si para que fosse possível escolher o que traria melhores propriedades inibitórias à solução 70T30AC. A Figura 57 mostra o diagrama de Bode da comparação dos resultados dos inibidores testados eletroquimicamente.

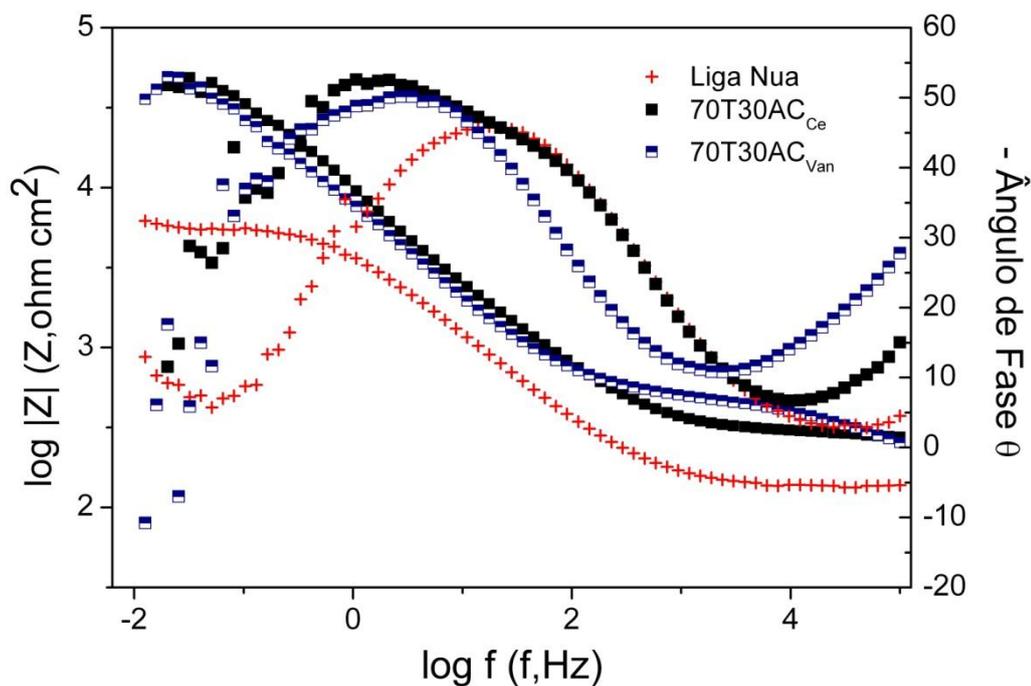


Figura 56. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com diferentes inibidores após 1 h de imersão em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

É possível observar que a solução 70T30AC_{Ce} apresenta maiores valores de resistência total quando comparada as demais amostras. Isso indica que o nitrato de cério possui uma maior compatibilidade com a matriz sol-gel além de proteger com maior eficiência a liga AA2024-T3.

Determinou-se, assim, que um estudo mais aprofundado sobre 70T30AC_{Ce} deveria ser feito.

5.5 Caracterização e avaliação da adição de nitrato de cério à matriz 70T30AC na liga AA2024-T3.

Foi observado que, com a adição de nitrato de cério à solução 70T30AC, torna-se menos viscosa, resultando, possivelmente em um filme de menor espessura sobre a superfície metálica. Dessa forma, foram preparadas soluções 70T30AC_{Ce} e testadas novas possibilidades de imersão do substrato metálico. Nas análises anteriores realizavam-se três imersões da liga AA2024-T3 na solução 70T30AC_{Ce}. No intuito de melhorar a atuação inibidora do cério, foram realizados novos testes, nos quais a placa metálica foi submetida a uma imersão na solução sol-gel 70T30AC_{Ce} e as imersões seguintes foram realizadas em solução 70T30AC (sem inibidor), a este novo arranjo de imersões foi dado o nome de 70T30AC_{Ce(2)}. A Figura 58 mostra o diagrama de Bode da solução 70T30AC_{Ce(2)} para este novo arranjo de imersões.

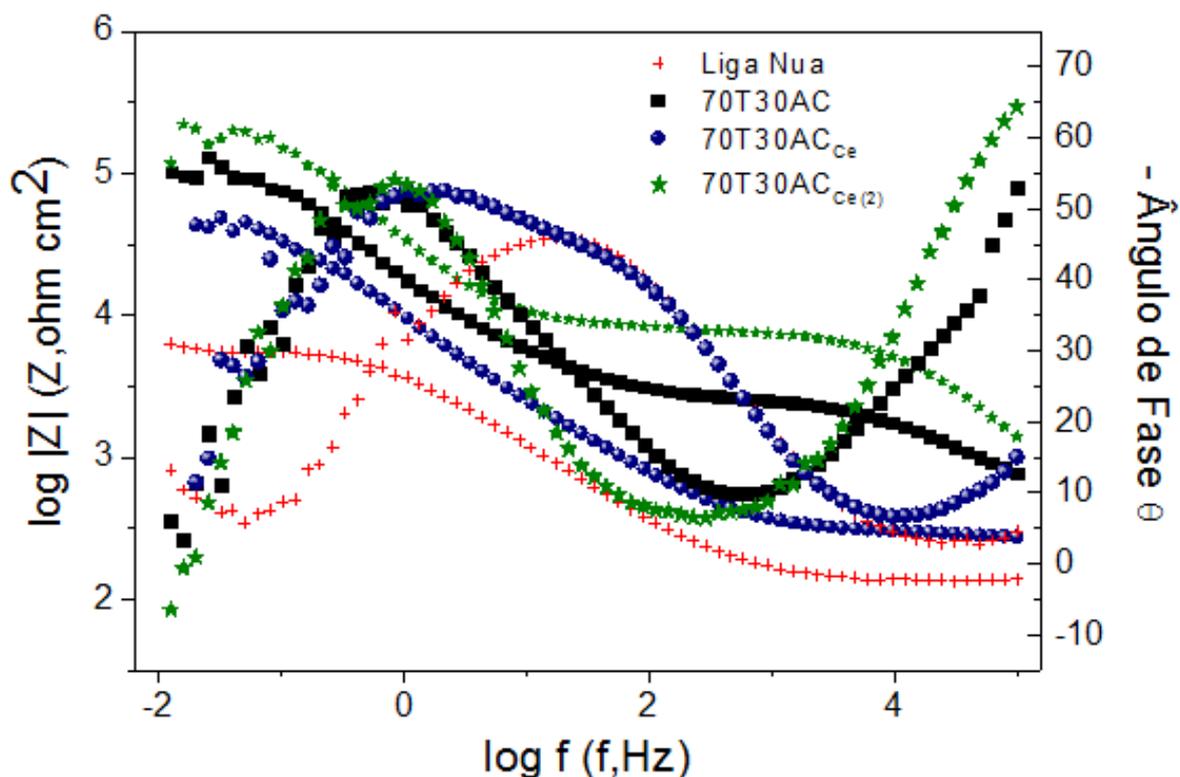


Figura 57. Diagrama de Bode para a liga AA2024-T3 sem revestimento e revestida com as soluções 70T30AC, 70T30AC_{Ce} e 70T30AC_{Ce(2)} após 1 h de imersão em solução 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

Essa nova conformação mostrou-se mais eficaz na proteção contra a corrosão e apresenta maior resistência total e maiores ângulos de fase em relação às primeiras soluções testadas que continham três imersões na solução 70T30AC_{Ce}.

A avaliação preliminar da inserção de sais de cério a mistura 70T30AC obteve resultados positivos em relação à inibição de corrosão. Xingwen⁹³ constatou melhorias na resistência à corrosão de ligas de alumínio com um processo de formação de uma dupla camada de conversão contendo nitrato e carbonato de cério. Borzio⁹⁴ também considerou o uso de sais de cério III em camadas de conversão.

A concentração de nitrato de cério III utilizado na solução sol-gel foi de 1.10^{-3} mol L⁻¹, já que essa concentração se mostrou mais promissora em análises anteriores. As Figuras 59, 60 e 61 mostram os diagramas de impedância eletroquímica para a liga não revestida e revestida com 70T30AC e para a amostra 70T30AC_{Ce(2)} após diferentes tempos de imersão em solução de cloreto.

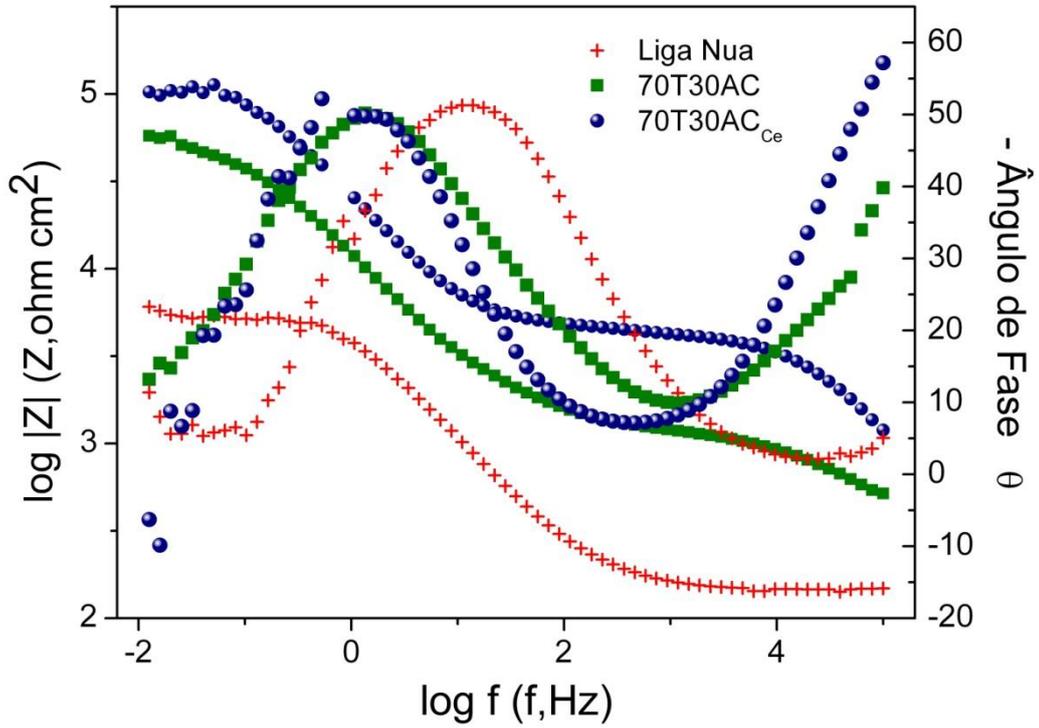


Figura 58. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com os filmes 70T30AC, 70T30AC_{Ce(2)} e sem revestimento após 24 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

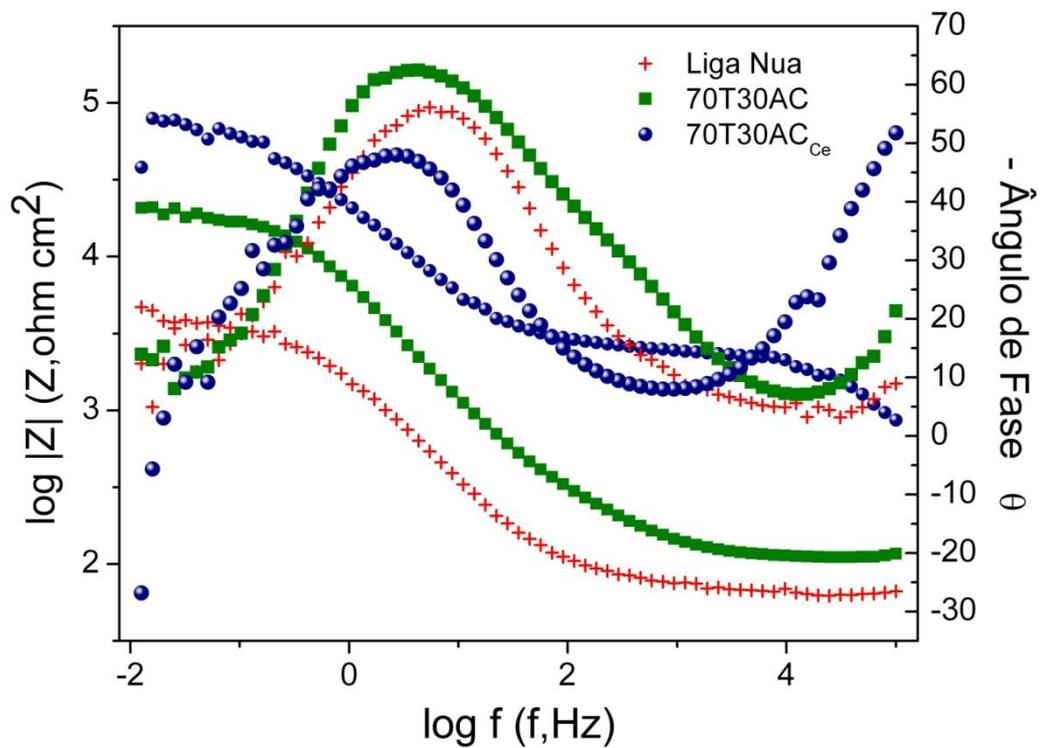


Figura 59. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com os filmes 70T30AC, 70T30AC_{Ce(2)} e sem revestimento após 72 h de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

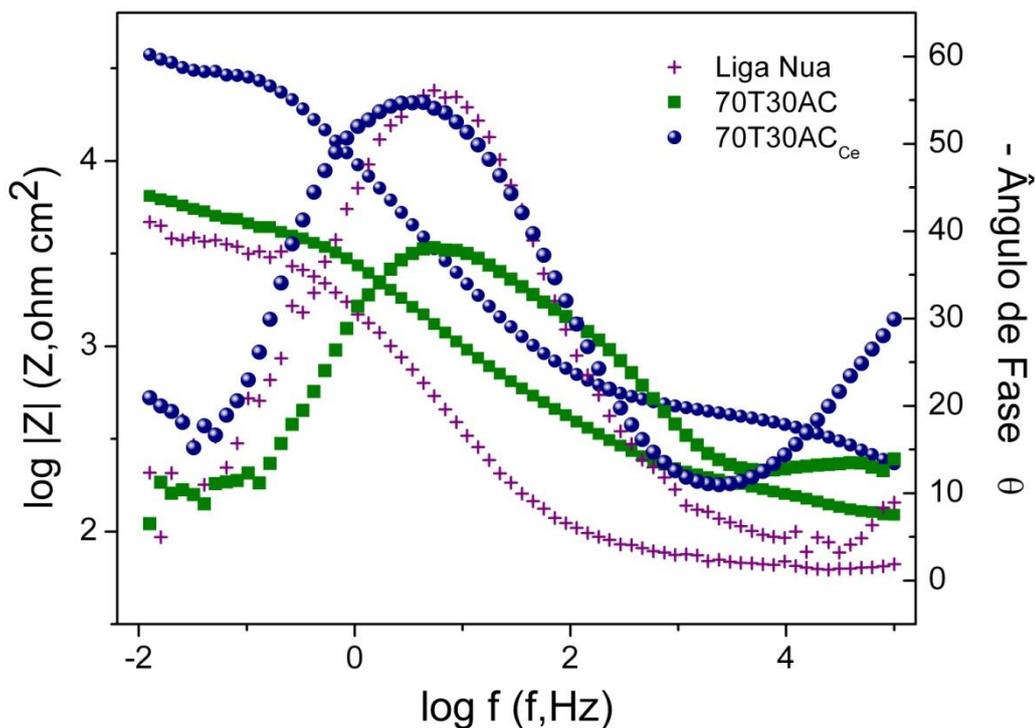


Figura 60. Diagrama de Bode para a liga AA2024 revestida com os filmes 70T30AC, 70T30AC_{Ce(2)} e sem revestimento após sete dias de imersão em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

Ao longo do período de exposição em NaCl, foi observado que os valores de módulo de impedância atingidos pelas amostras preparadas com a primeira imersão se na solução 70T30AC_{Ce(2)} e as duas últimas imersões na solução sol-gel 70T30AC são superiores aos das amostras com 3 imersões na solução 70T30AC. Já a constante de tempo relacionada com o filme torna-se mais evidente na amostra 70T30AC_{Ce(2)}, sugerindo que a adição de nitrato de cério à matriz permite um maior efeito barreira. Tendo em vista que após sete dias de exposição a liga de alumínio revestida com cério (70T30AC_{Ce(2)}) apresenta ângulo de fase de -70° enquanto a solução 70T30AC mostra-se com um ângulo de fase de -40°, é possível afirmar que ocorre uma melhora nas propriedades anticorrosivas do filme na presença do inibidor.

Com o objetivo de compreender o comportamento do filme obtido entre sílica e AC, bem como o comportamento da interface metal/óxido/filme e a atividade corrosiva das amostras de AA2024-T3 expostas à solução de cloreto ao longo do tempo de imersão construiu-se um circuito equivalente representado na Figura 62.

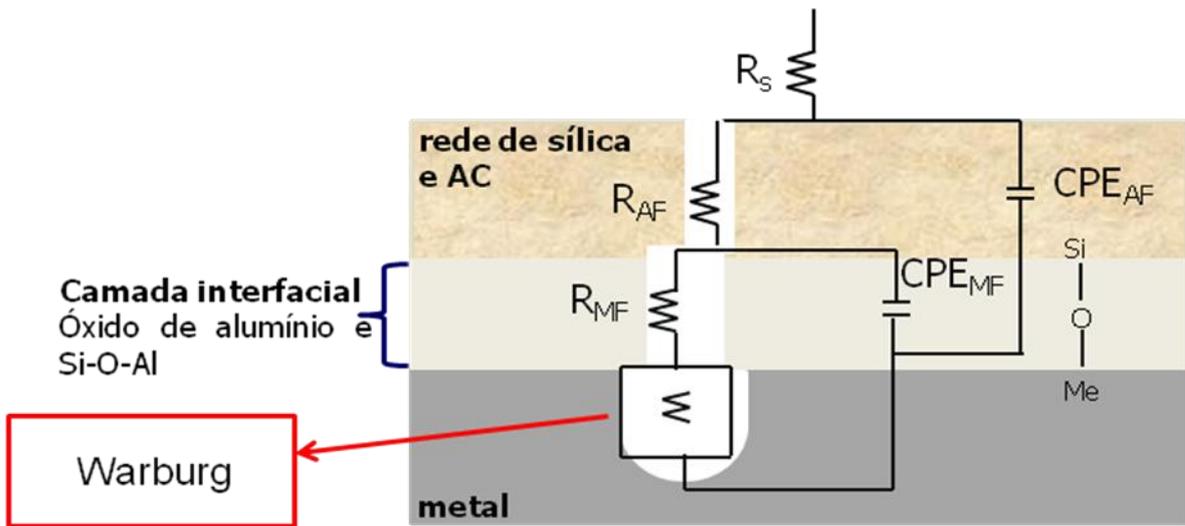


Figura 61. Esquema da camada de rede de sílica, camada interfacial e metal com os parâmetros utilizados na simulação do circuito equivalente.

Nesse circuito equivalente R_{AF} e CPE_{AF} referem-se a constante de tempo do filme, R_{MF} e CPE_{MF} correspondem à camada interfacial filme/óxido metálico e W foi incluída para modelar o processo de corrosão que ocorre nesta liga. Os valores de utilização do circuito equivalente são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de resistência e capacitância obtidos através do circuito equivalente.

	70T30AC	70T30AC_{Ce(2)}	
1 HORA	R _s (Ohm)	103,4	101,5
	R _{AF} (kOhm)	3,48	8,37
	CPE _{AF} (μF.cm ²)	8,672x10 ⁻⁶	0,315x10 ⁻⁶
	n _{AF}	0,50	0,74
	R _{MF} (kOhm)	147,6	242,4
	CPE _{MF} (μF.cm ² .)	12,27x10 ⁻⁶	6,84x10 ⁻⁶
	n _{MF}	0,72	0,81
72 HORAS	R _s (Ohm)	110,9	101,4
	R _{AF} (kOhm)	1,74	2,62
	CPE _{AF} (μF.cm ²)	48,88	4,68
	n _{AF}	0,66	0,73
	R _{MF} (kOhm)	20,84	77,4
	CPE _{MF} (μF.cm ²)	33,42	11,4
	n _{MF}	0,76	0,73
W (kOhm.cm ² .s ^{1/2})	496,2	-	
7 DIAS	R _s (Ohm)	81,3	90,5
	R _{AF} (kOhm)	0,170	0,504
	CPE _{AF} (μF.cm ²)	62,8	18,57
	n _{AF}	0,43	0,54
	R _{MF} (kOhm)	5,53	33,4
	CPE _{MF} (μF.cm ²)	79,96	20,42
	n _{MF}	0,57	0,74

Observa-se que o filme produzido com uma camada de cério e duas camadas da solução sol-gel 70T30AC apresenta maiores valores de resistência na alta frequência, sugerindo uma maior proteção barreira. Além disso, o filme produzido nestas condições mostra menores valores de capacitância em relação ao filme produzido com três camadas de 70T30AC, o que também indica o melhor desempenho dos filmes 70T30AC_{Ce(2)}. Ao longo do tempo de imersão a amostra revestida com o filme de cério continua a apresentar melhores características na alta frequência. Cabe ressaltar que, após sete dias de imersão, a R_{MF} é muito maior para os filmes contendo cério. Tais resultados sugerem que o cério tem efeito benéfico tanto nas propriedades do filme quanto na camada superficial do substrato metálico.

A Figura 63 mostra as curvas de polarização para a liga nua e para os filmes 70T30AC e 70T30AC_{Ce(2)}.

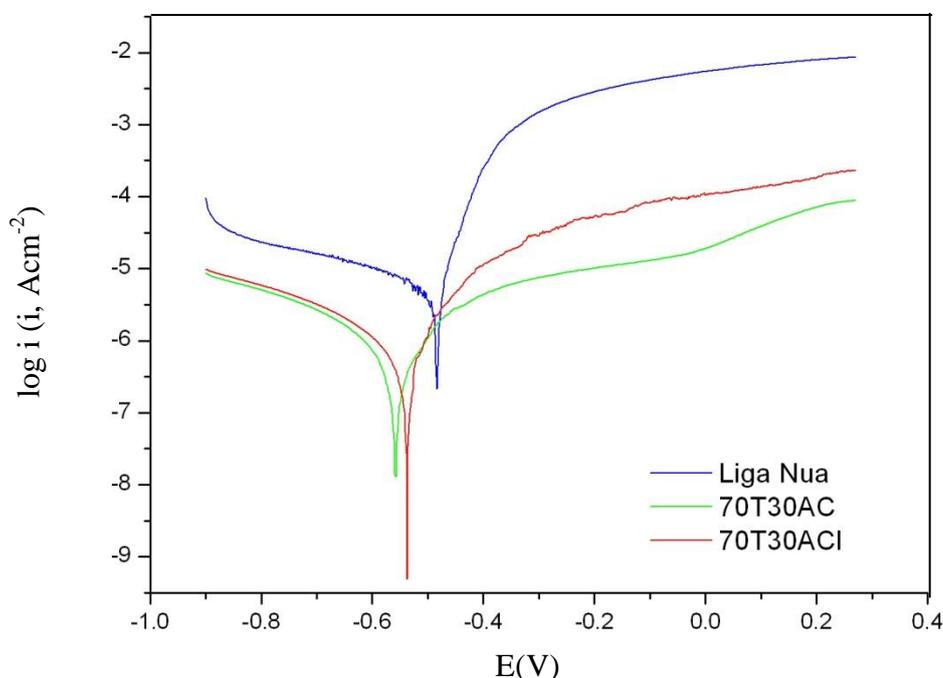


Figura 62. Polarização da liga AA2024 sem revestimento e revestida com as soluções 70T30AC e 70T30ACCe(2), em 3 banhos em 0,05 mol L⁻¹ de NaCl.

De acordo com as curvas de polarização da Figura 63, observa-se uma diminuição das correntes anódicas quando a liga AA2024-T3 é revestida com solução híbrida 70T30AC_{Ce}. Isso é concordante com os resultados obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica. O revestimento 70T30AC_{Ce(2)} apresenta menores densidades de corrente anódica, ou seja, a dissolução do metal está sendo dificultada. É possível perceber, na Figura 64, que existe um deslocamento para potenciais mais positivos com o depósito de cério nos filmes..

log i (i, A cm⁻²)

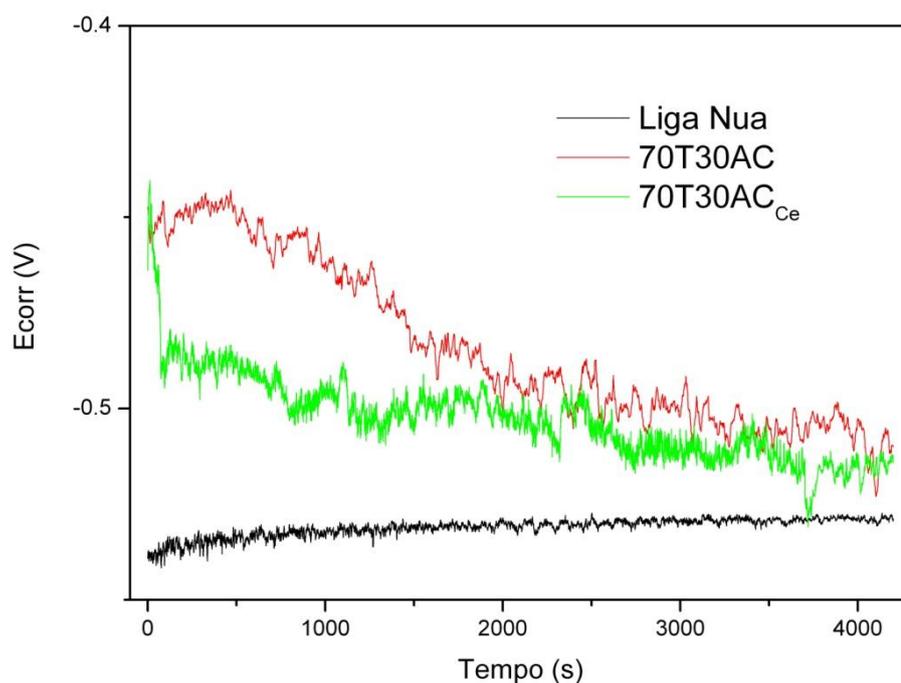


Figura 63. Potenciais de Corrosão para a Liga Nua e para as soluções 50T50AC, 60T40AC, 70T30AC, 80T20AC e 70T30AC_{Ce(2)} após 1 h de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹.

Os espectros de FT-IR dos filmes obtidos a partir das soluções 70T30AC e 70T30AC_{Ce(2)} são mostrados na Figura 65.

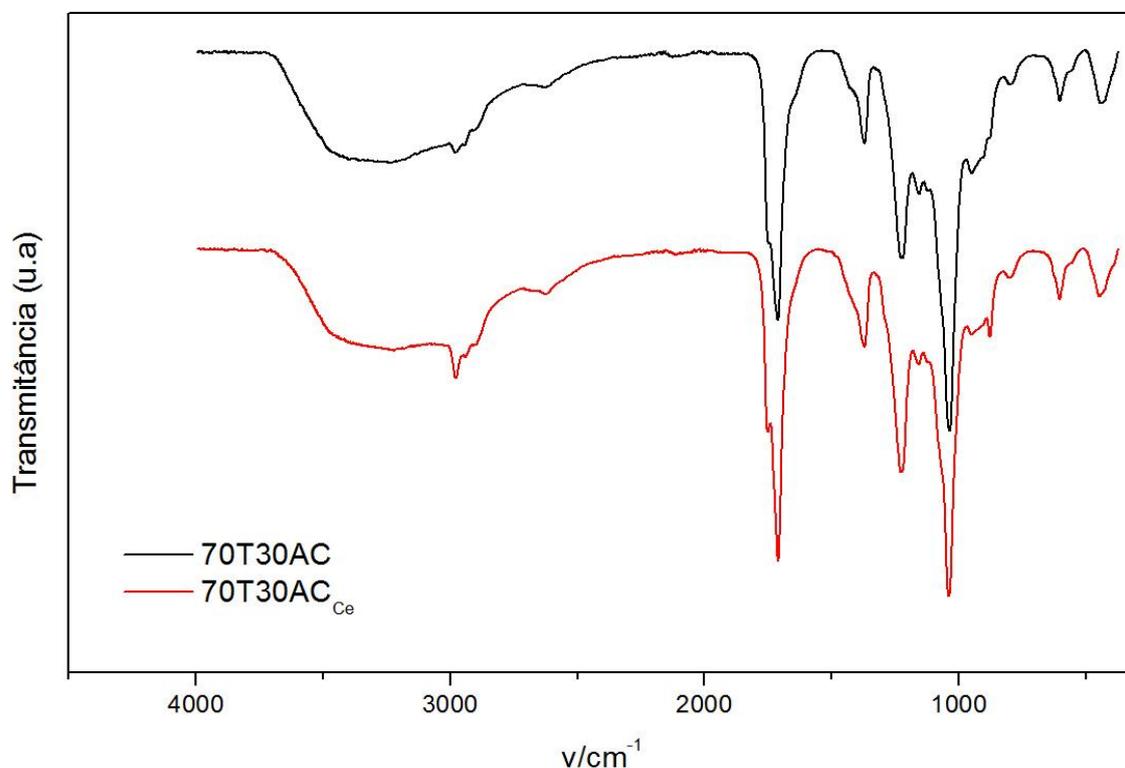


Figura 64. Espectros de FT-IR das soluções 70T30AC e 70T30AC_{Ce(2)}.

A adição de cério não influencia a posição das bandas de acetato de celulose e sílica, mas como há sobreposição de banda, este resultado não prova que o nitrato de cério não afeta a rede de sílica ou acetato de celulose.

A Figura 66 mostra as curvas termogravimétricas para a solução 70T30AC_{Ce}. Podem ser observados três estágios de perda de massa como proposto anteriormente para o branco AC. O primeiro estágio de perda de massa está associado à evaporação de voláteis ou água residual absorvida. O segundo está relacionado à perda de grupos acetila presentes na estrutura do CA, e o terceiro estágio, a partir de 343,5 °C, correspondente à cisão da cadeia polimérica⁹¹. Como não houve alterações significativas nos perfis termogravimétricos das amostras, foi possível determinar que a adição de nitrato de cério à solução sol-gel contendo AC e TEOS não causa impacto às propriedades térmicas do material.

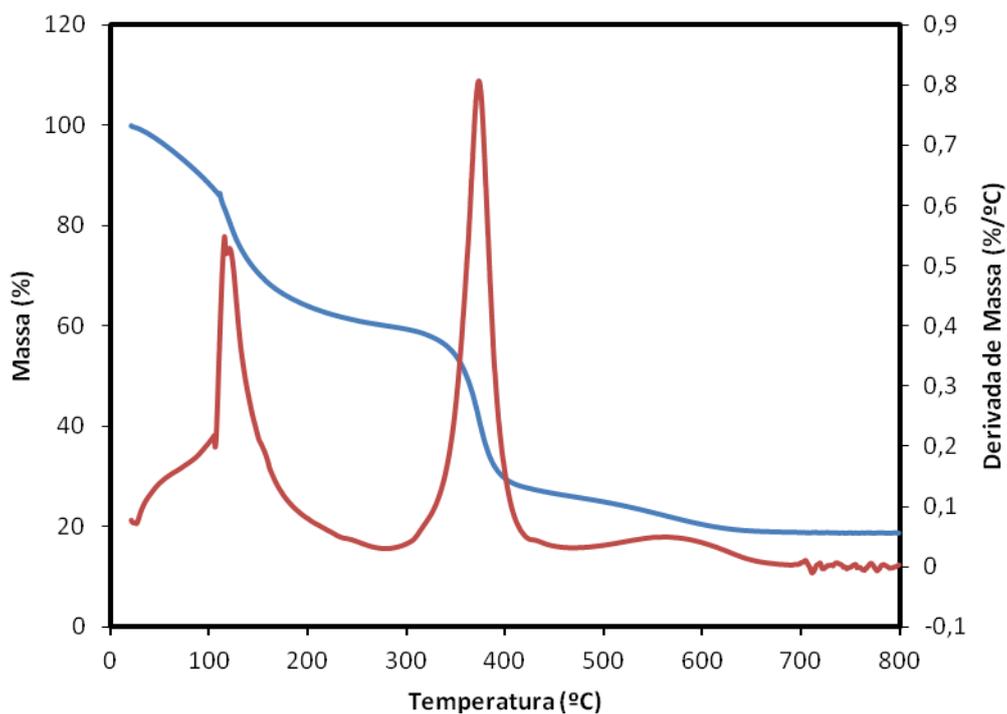


Figura 65. Curvas de Tga e dTg para a amostra 70T30ACCe.

Valores de ângulo de contato permitem relacionar a proteção contra a corrosão do filme de 70T30AC_{Ce}. Imagem de ângulo de contato obtida para esta matriz é apresentada na Figura 67.

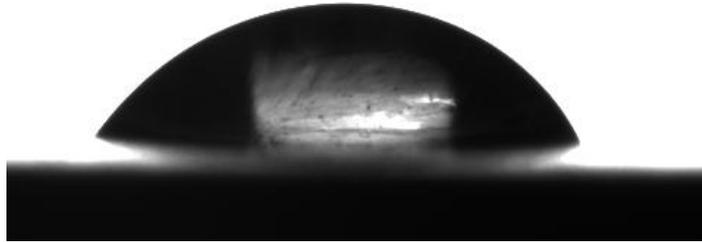


Figura 66. Imagens de ângulo de contato obtidas para o revestimento 70T30ACe₍₂₎.

A adição do inibidor catódico à matriz 70T30ACe₍₂₎ ocasionou uma diminuição do ângulo de contato da liga revestida para $77,6 \pm 0,02$. A Figura 68 mostra microscopia eletrônica de varredura para a liga de alumínio revestida com 70T30ACe₍₂₎.

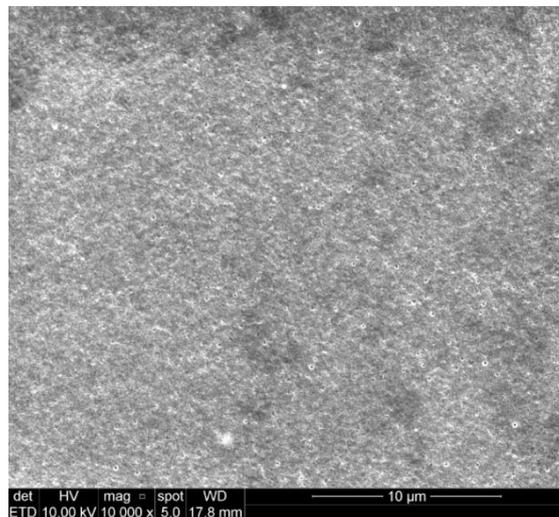


Figura 67. Microscopia do filme 70T30ACe₍₂₎.

É possível observar uma diminuição na porosidade do filme, o que provavelmente aumenta as propriedades barreira deste. Além disso, provavelmente, ocorra um deslocamento de íons cério até o local da atividade catódica no qual reagem com íons hidroxilas. A formação de óxidos/hidróxidos de Ce III e IV, os quais precipitam sobre as áreas catódicas, selando os defeitos do filme, resulta em um

melhoramento das propriedades anticorrosivas do filme obtido a partir de acetato de celulose e TEOS.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a modificação da rede de sílica obtida a partir do TEOS com AC, a partir da técnica sol-gel, que permitiu obter um material que confere proteção contra a corrosão para a liga de alumínio AA2024-T3.

Foi verificado que a razão entre os precursores (TEOS e AC) do filme é fundamental para a otimização da resposta eletroquímica, sendo que a razão 70T30AC foi a de melhor desempenho. Além disso, aumentando do número de camadas até tr~e camadas foi observado um melhor desempenho anticorrosivo.

A resistência contra a corrosão da liga revestida com filme 70T30AC foi melhorada com a incorporação de sais de cério. Durante o estudo foi observado que a incorporação de sais de cério na matriz composta por acetato de celulose e TEOS é eficaz na redução da corrosão. Dessa forma, é plausível supor que os íons cério possuem certa mobilidade dentro do filme produzido aumentando, assim os efeitos protetores contra corrosão.

Concluimos, então, que a modificação do acetato de celulose com TEOS, a partir da técnica sol-gel, permitiu obter materiais com características interessantes que permitem estender o uso deste polímero em aplicações eletroquímicas.

7. BIBLIOGRAFIA

1. GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: (1994) Livros técnicos e Científicos. Editora S.A., 3ª edição, p.1-7.
2. RIBBE, A.P.; FOLDES, A.G.; CORRÊA, A., HUGENNEYER, C.; BAUER, P.; REUSS, F.; LICHTENFELD, H.; AGOSTI, G.; FERREIRA, J.D.; SPIER, L.R.; ETT, R.H.; GRUNDIG, W. **Corrosão e tratamentos superficiais dos metais**. Associação brasileira de metais, (1971) p: 13-16,.
3. HATCH, J.E. **Aluminium: Properties and Physical Metallurgy**. EUA: ASM, 1984.
4. BOAG, A.; HUGHES, A.E.; WILSON, N.C.; TORPY, A.; MACRAE, A.C.; GLENN, A.M. **Corros. Sci.** 51 (2009) 1565–1568
5. DEROSE, A.; SUTER, T.; BAŁKOWIEC, A.; MICHALSKI, J.; KURZYDŁOWSKI, K.J.; SCHMUTZ, P. **Corros. Sci.** 55 (2012) 313–325.
6. ARMELIN, E.; MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C.A.; ALEMÁN, C. **Polyaniline-popyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives on organic coatings to prevent corrosion**. Surface and Coatings Technology. (2009) V. 203, n.24, p. 3763-369.
7. AKABARINEZHAD, E.; EBRAHIMI, M.; SHARIF, F.; ATTAR, M.M.; FARIDI, H.R. **Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PANi/Clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer**. Progress in Organic Coating. (2011) V.70, n.1, p. 39-44.
8. TAMBORIM, S.M., DIAS, S.L.P., SILVA, S.N., DICK, L.F.P., AZAMBUJA, D.S. **Corrosion Science** 53 (2011) 1571-1580.
9. DALMORO, V.; DOS SANTOS, J.H.Z. ; BAIBICHI, I.M. ; BUTLER, I. S. ; ARMELIN, E. ; ALEMÁN, C. ; AZAMBUJA, D.S. **Progress in Organic Coatings**, (2015)v. 80, p. 49-58.
10. BUCHHEIT, R.G.; GRANT, P.F., HLAVA, B. MCKENZIE, G.I. **Zener local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in the aluminium alloy 2024-T3**. J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2621-2628.

11. BUCHHEITE, R.G.; MARTINEZ, M.A.; MONTES, L.P. **Evidence for Cu formation by dissolution and dealloying the Al₂CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments.** J. Electrochem Soc. 147 (2000) 119-124.
12. MACKENZIE, D.S. & TOTTEN, G.E. **Analytical-Characterization-of-Aluminium-Steel-and-Super-Alloys.** (CRC Press, 2006).
13. LIAO, C.M.; OLIVE, J.M.; GAO, M.; WEI, R.P; **In situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024,** Corrosion 54 (1998) 451-458.
14. SCHUMUTZ, P.; FRANKEL, G.S.; **Characterization of AA2024-T3 by scanning kelvin probe force microscopy,** J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2285-2295.
15. SHAO, M.; FU, Y; HU, R.; LIN, C.; **A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique,** Mat. Sci. Eng. A344 (2003) 323-327.
16. SCKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting corrosion of aluminum.** Corr. Sci. 41 (1999) 1743- 1767.
- ¹⁷ MILAN, M.T. MALUF, O. SPINELLI, D. BOSE FILHO, W.W. (Suprema, 2004). **Metais – Uma visão objetiva.**
18. CODARO, E.N. **Estudo da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica.** (2006), Tese de doutorado – Universidade Estadual Paulista.
19. STARKE JUNIOR., E.A.; STALEY, J.T. **Application of modern aluminium alloys to aircraft.** Progress Aerospace Science, v.32, n. 2-3, p.131-172, 1996.
20. CARVALHO, L. C. **Obtenção de Acetato de Celulose Proveniente do Bagaço de Cana-de-Açúcar e Avaliação de Sua Aplicação em Sistemas de Difusão Controlada.** Faculdade de engenharia química, , Universidade Estadual de Campinas. (2006), Campinas – SP.
21. CERQUEIRA, Daniel A. **Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H-RMN.** Polímeros, vol. 20, nº 2, (2010)p. 85-91.
22. DANIEL, J.R. **Cellulose. Structure and Properties.** In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.(1985), New York: Jonh Wiley & Sons.

23. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in Polymer Science 2003, 28, 1539-1641.
24. NAM, H. P.; MAITI, P.; OKAMOTO, M. **Structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites**. Polymer (2001), 42, 9633-9640.
25. OHLAND, A.L. **Membranas de acetato de celulose com nanoestruturas inorgânicas para dessalinização de água por osmose inversa**. Dissertação de mestrado (2015)- UFRJ.
26. RAY, S.S.; BOUSMINA, M. **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites**: In greening the 21st century materials world. Progress in Materials Science (2005), 50, 962-1079.
27. WARTH, H.; MÜLHAUPT, R.; SCHÄTZLE, J. **Thermoplastic cellulose acetate and cellulose acetate compounds prepared by reactive processing**, Journal of Applied Polymer Science, 64 (1997), 2361.
28. HOENICH, A.N.; WOFFINDIN, C.; STAMP, S.; ROBERTS, S.J.; TURNBULL, J. **Synthetically modified cellulose: an alternative to synthetic membranes for use in hemodialysis?**, Biomaterials, 18 (1997), 1299.
29. CAMPOS, E.A.; GUSHIKEM, Y. **Composite membrane of niobium (V) oxide and cellulose acetate: preparation and characterization**, Journal of Colloid and Interface Science, 193 (1997), 121.
30. ZHOU, Q.; ZHANG, L.; ZHANG, M.; WANG, B.; WHANG, S. **Miscibility, free volume behavior and properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane**, Polymer, 44(2003), 1733.
31. FERJANI, E.; LAJIMI, R.H.; DERATANI, A.; ROUDESLI, M.S. **Bulk and surface modification of cellulose diacetate based RO/NF membranes by polymethylhydrosiloxane** – Preparation and characterization, Desalination, 146 (2002), 325.
32. ZOPPI, R.A.; GONÇALVES, M.C. **Hybrids of cellulose acetate and sol-gel silica: Morphology, thermomechanical properties, water permeability, and biodegradation evaluation**, Journal of Applied Polymer Science, 84(2002), 2196.

33. EBELMEN, M. **Annales de chimie et de physique**, 16: 129, 1846. APUD: Hench, L.L., The Sol-Gel process, Chemical Reviews, (1990)90: 33-72.
34. EBELMEN, M. **Academic Science**, 25: 847, 1847. APUD: Hench, L.L., The Sol-Gel process, Chemical Reviews. (1990) 90:33-72.
35. GRAHAM, T. **Journal of American Chemical Society**, 17:318, 1864. APUD: Hench, L.L., The Sol-Gel Process, Chemical Reviews, (1990) 90: 33-72.
36. HENCH L. L., West J. K. **The Sol-Gel Process** Chem. Rev. (1990), 90, 33-72.
37. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; Sol-Gel Science - **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, (1990) Inc.: San Diego.
38. DA SILVA, C.A. **Híbridos de acetato de celulose e polissiloxanos: preparação, propriedades e morfologia**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – (2005), UNICAMP.
39. CAI, Y.; HOU, P.; DUAN, C. ZHANG, R. ZHOU, Z.; CHENG, X.; SHAH, S. **The use of tetraethyl orthosilicate silane (TEOS) for surface-treatment of hardened cement-based materials: A comparison study with normal treatment agents**. Construction and Building Materials, Volume 117, 1 August 2016, Pages 144-151.
40. METROKE, T. L.; KACHURINA, O.; KNOBBE, E. T. **Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS Ormosil coatings for aluminum**. Progress in Organic Coatings, v. 44, p. 295–305, 2002.
41. SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. **Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process**. Surface & Coatings Technology, (2010), v. 204, p. 2689–2701.
42. C. J. BRINKER, SCHERER G. W. **Sol gel science, the Physics and chemistry of sol-gel processing**, San Diego: Academic Press, 1990. 25 C. Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, New Journal of Chemistry, 18 (1994), 1007.

43. B. WANG, G. L. WILKES, **Novel hybrid inorganic–organic abrasion-resistant coatings prepared by a sol–gel process**, Journal of Macromolecular Science - Pure Applied Chemistry, A31(1994), 249.
44. KIOUL, A.; MASCIA, L. **Compatibility of polyimide–silicate ceramers induced by alkoxysilane silane coupling agents**, Journal of Non-Crystalline Solids, 175(1994), 169.
45. J. WEN, G. L. WILKES, **Organic-inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach**, Chemistry of Materials, 8(1998), 1667.
46. GOVEIA, D.; LOBO, F.A; RODRIGUES FILHO, U.P.; DIAS FILHO, N.L.; FRACETO, L.F.; ROSA, A.H. Preparation of the organomodified cellulose acetate membranes for adsorption of the ions Cu(II), Cd(II), Mn(II) AND Ni(II). Quím. Nova vol.33 no.5 (2010), São Paulo.
47. BARUD, H.S. **Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana**. Dissertação de mestrado. UNESP-2006.
48. SEQUEIRA, S.; EVTUGUIN, D.,V.; PORTUGAL, I.; ESCULCAS, A.P. **Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol–gel process**. Materials Science and Engineering C 27 (2007) 172–179.
49. PAPA VINASAM, S. **Evaluation and selection of corrosion inhibitors**. In: UHLIG, H. H. Uhlig's Corrosion Handbook. 2°. ed. (2000) [S.l.]: John Wiley & Sons.
50. KIMPTON, H.J., ERRICKER, S.L., SMITH, C.J.E. e HARRIS, S.J., **“Cerium Based Conversion Coatings for Aerospace Applications”**, ASST Proceedings, 21-25 May, 2000, Manchester, pág. 467-472.
51. XINGWEN, Y., **“Study of Double Layer Rare Earth Metal Conversion Coating on Aluminium Alloy LY12”** , Corrosion Science, (2001)43 1283-1293.
52. MISHRA, A.K.; BALASUBRAMANIAM, R. **Corrosion inhibition of aluminium by rare earth chlorides**. Materials Chemistry and Physics, Lausanne, v. 103, n. 2-3, p. 385-393.

53. MISHRA, A.K.; BALASUBRAMANIAM, R. **Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides.** Corrosion Science, Volume 49, Issue 3, March 2007, Pages 1027-1044.
54. HILL, J.A.; MARKLEY, T.; FORSYTH, M. HOWLETT, P. C.; HINTON, B. R.W. **Corrosion inhibition of 7000 series aluminium alloys with cerium diphenyl phosphate.** Journal of Alloys and Compounds, Volume 509, Issue 5, 3 February 2011, Pages 1683-1690.
55. VUKASOVICH, M.S.; FARR, J.P.G; **molybdate in corrosion inhibition.** A review. Polyhedron; vol 5, nº 12, P 551-559, 1985.
56. VUKASOVICH, M.S.; ROBITAILLE, D.R. **Corrosion Inhibition by Sodium Molybdate.** Journal of less common metals. Vol 54, P. 437-448, 1977.
57. MAINIER, F. B. **Corrosão e inibidores de corrosão.** UFF. Niterói, (2007)p. 197.
58. JENSEN, M.B.; PETERSON, M.J.; JADHAY, N.; GELLING, V.J. **SECM investigation of corrosion inhibition by tungstate- and vanadate-doped polypyrrole/aluminum flake composite coatings on AA2024-T3.** Progress in Organic Coatings 77 (2014) 2116–2122.
59. IANNUZZI, M.; KOVAC, J.; FRANKEL, G.S. M. **A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique.** Volume 52, Issue 12, 10 March 2007, Pages 4032–4042.
60. SCHOLANT, M.C.; COUTINHO, E.F.; DIAS, S.L.P; AZAMBUJA, D.S.; SILVA, S.N.; TAMBORIM, S.M. **Corrosion inhibition of AISI 1020 steel based on tungstate anion and amoxicillin as corrosion inhibitors in 0,05 molL⁻¹ NaCl solution or inserted into cellulose acetate films.** Surf. Interface Anal. 2015, 47, 192-197.
61. OLEN L. RIGGS, J. **Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition.** In: NATHAN, C. C. NACE - Corrosion Inhibitors, (1974) p. 7-28, Houston.
62. BENTISS, F. **The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative.** Corrosion Science, v. 30, (1999)p. 678-792.

63. CRUZ, J. et al. **Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media.** Journal of Electroanalytical Chemistry, May 2004v. 566, p. 111–121.
64. QURAIISHI, M. A.; JAMAL, D. **Corrosion inhibition by fatty acid oxadiazoles for oil well steel (N-80) and mild steel.** Materials Chemistry and Physics, v. 71, p. 202–205, August 2001.
65. REZNIK, V. S. et al. **Mercaptoprimidines as inhibitors of carbon dioxide corrosion of iron.** Corrosion Science, , 2008. v. 50, p. 392–403.
66. LIU, J. et al. **Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO₂ corrosion.** Applied Surface Science, 2001v. 256, p. 4729–4733.
67. PAPA VINASAM, S. **Evaluation and selection of corrosion inhibitors.** In: UHLIG, H. H. Uhlig's Corrosion Handbook. 2000, 2^o. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons.
68. PATEL, C.J.; DIGHE, A. **Novel isocyanate-free self-curable cathodically depositable epoxy coatings; Influence of epoxy groups on coating properties.** Progress in Organic Coatings, , 2007.v. 60, n.3, p. 219-223.
69. OSMAN, M.M.; OMAR, A.M.A.; AL-SABAGH, A.M. **Corrosion inhibition of benzyl triethanol ammonium chloride and its ethoxylate on steel in sulphuric acid solution.** Materials Chemistry and Physics, 1997.v. 50, n.3, p.271-274.
70. STRATMANN, M; FRANKEL, S.G. **Corrosion and oxide films.** Encyclopedia of electrochemistry. Volume 4.
71. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: Editora da universidade de São Paulo, 2003, p.115-142.
72. MANSFELD, F. **Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies.** Corrosion, 1981, 36 (5): 301-307.
73. HARUYAMA, S. TSURU, T. **A corrosion monitor based on impedance method.** Progress in electrochemical corrosion testing. 1981. p. 167-186.

74. FUCHS, O.; BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H. **Solvents and non-solvents for polymers**. Polymer handbook 3rd., vol II. 1989. New York: John Wiley & Sons Inc.
75. APPAW, C.; GILBERT, R.D.; KHAN, S.A. **Viscoelastic behavior of cellulose acetate in a mixed solvent system**. Biomacromolecules 2007, 8, 1541-1547.
76. KAWANISHI, H.; TSUNASHIMA, Y.; OKADA, S.; HORII, F. **Change in chain stiffness in viscometric and ultracentrifugal fields: cellulose diacetate in N,N-dimethylacetamide dilute solution**. The Journal of Chemical Physics. 1998, 108, 6014-6025.
77. BRANDÃO, L.R., **Preparação e caracterização de compósitos de acetato de celulose/polissiloxano e de nanocompósitos all cellulose**. Dissertação de mestrado 2013– UNICAMP.
78. BRETT, C.M.A., GOMES, I.A.R., MARTINS, J.P.S. J. Appl. Electrochem., V. 24, 1994, p.1158-1163.
79. BESONE, J.B. Electrochimica Acta, V.35, n.10, 1990, p. 1483 – 1492.
80. STEFENEL, M.M, VUANO, B.M, MAYER, C.E. Corrosion Science, V.57, n.10, 2001, p.898-904.
81. DIARD, J.P., LE GOREC, B., MONTELA, C. Electrochimica Acta, v.39, n.4, 1994, p.539-546.
82. MCCAFFERTY, E. **Corrosion Science** 37 (1995) 481-492.
83. CENDRON, S. W.; AZAMBUJA, D. S.; **Revestimentos à base de TEOS como tratamento anticorrosivo para a liga de alumínio AA2024-T3**. In: Anais da 37ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 2014, Natal-RN.
84. INNOCENZI, P.; FALCARO, P.; GROSSO, D.; BABONNEAU, F. **Order-disorder transitions and evolution of sílica structure in self-assembled mesostructured sílica films studied through FTIR spectroscopy**. J. Phys. Chem, B 107 (2003) 4711-4717.
85. INNOCENZI, P. **Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectral microstructure overview**. J. Non-Cryst. Solids 316 (2003) 309-319.

86. AGUIAR, H.; SERRA, J.; GONZÁLES, P.; LEÓN, B. **Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies.** *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 475-480.
87. LI, Y.; BA, A. **Spectroscopic studies of triethoxysilane sol-gel and coating process.** *Spectrochim. Acta: A* 70 (2008) 1013-1019.
88. HU, J.; LI, Q.; ZHANG, X.; KANG, W. **Progress in Organic Coatings** 63 (2008) 13.
89. DALMORO, V.; DOS SANTOS, J.H.Z; AZAMBUJA, D.S.; *J solid state electrochem*, 2012, 16,403.
90. TAMBORIM, S.M.; MAISONNAVE, A.P.Z.; AZAMBUJA, D.S.; Englert G.E.; *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 202, 5991.
91. P. K. CHATTERJEE. **Thermogravimetric analysis of cellulose.** *Journal of Polymer Science: Part A-1: Polymer Chemistry* 1968, 6, 3217-3233.
92. A. HANNA, A. H. BASTA, H. EL-SAIED, I. F. ABADIR, **Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transition metals.** *Polymer Degradation and Stability* 1999, 63, 293-296.
93. XINGWEN, Y., **“Study of Double Layer Rare Earth Metal Conversion Coating on Aluminium Alloy LY12”** , 2001, *corrosion Science*, 43 1283-1293.