



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

TAIANA SHE MIR MUI

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS A PLASMA NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO E NA PROPRIEDADE DE ADESÃO DE UMA CAMADA
PROTETIVA SOBRE A SUPERFÍCIE DE LIGAS DE ALUMÍNIO

Guaratinguetá

2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

TAIANA SHE MIR MUI

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS A PLASMA NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO E NA PROPRIEDADE DE ADESÃO DE UMA CAMADA
PROTETIVA SOBRE A SUPERFÍCIE DE LIGAS DE ALUMÍNIO

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para obtenção
do título de Mestre em Engenharia Mecânica na
área de Materiais.

Orientadora: Leide Lili G. da Silva Kostov.

Coorientador: Konstantin G. Kostov

Guaratinguetá

2016

M953i	Mui, Taiana She Mir Influência de tratamentos a plasma na resistência à corrosão e na propriedade de adesão de uma camada protetiva sobre a superfície de ligas de alumínio / Taiana She Mir Mui – Guaratinguetá, 2016. 117 f. : il. Bibliografia : f. 101-110 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016. Orientadora: Profª Drª Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov Coorientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov 1. Ligas de alumínio 2. Jato de Plasma 3. Plasma de baixa temperatura I. Título CDU 669.715
-------	--

TAIANA SHE MIR MUI

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

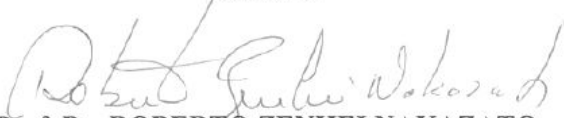
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

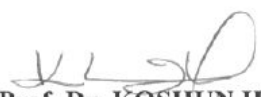
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Vice-Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof.^{da}. Dr.^a. LEIDE LILI GONÇALVES DA SILVA KOSTOV
UNESP/FEG


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP/FEG


Prof. Dr. KOSHUN IHA
ITA

DADOS CURRICULARES

TAIANA SHE MIR MUI

NASCIMENTO	25.01.1990 - CAÇAPAVA / SP
FILIAÇÃO	Mui Yuet Fu Mang Mui Fong
2014 / -	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2012 / 2014	Curso de Pós-Graduação em Engenharia da Qualidade, nível de Especialização, na Escola de Engenharia no Campus de Lorena da Universidade de São Paulo.
2011/2013	Experiência Profissional como Técnico de Inspeção nível III, no laboratório de Calibração do Controle da Qualidade, na empresa Tenaris Confab, em Pindamonhangaba.
2008/2010	Curso de Graduação. Tecnologia em Metalurgia - FATEC. Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba.
2008/2009	Curso Técnico. Técnico em Mecatrônica. Escola Senai Félix Guisard - Taubaté.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo apoio, incentivo e compreensão nesta etapa de minha vida.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov pela confiança, conselhos e ensinamentos dados no desenvolvimento desta dissertação.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov pelo apoio, correções e assistência na elaboração de artigos.

À Dr^a. Nazir Monteiro dos Santos Marins, do INPE, pela realização das análises de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios - X (XPS).

Ao Técnico de Laboratório Bento Ferreira, da EEL - USP, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao Técnico José Benedito Galhardo pelo suporte técnico na construção de peças e acessórios .

Ao grupo de Plasma e Aplicações da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá (FEG-UNESP).

Aos colegas e amigos de laboratório, em especial: Thalita, Alonso e Vadym pelo apoio, assistência e amizade.

Ao meu amigo de longa data, Dr. Alberto Lima Santos pela amizade e constante apoio.

Aos professores e funcionários da pós-graduação pela troca de informações, experiências e incentivo.

Aos funcionários da FATEC de Pindamonhangaba pelo suporte prestado sempre que necessário.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

"A educação é a arma mais poderosa que você
pode usar para mudar o mundo."

Nelson Mandela.

MUI, T. S. M. **Influência de tratamentos a plasma na resistência à corrosão e na propriedade de adesão de uma camada protetiva sobre a superfície de ligas de alumínio.** 2016. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

RESUMO

Neste trabalho amostras da liga de alumínio (Al) AA7075 foram expostas à dois tipos de plasmas atmosféricos frios: Descarga por Barreira Dielétrica durante 5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min e ao jato de plasma por 20 s, 30 s, 40 s e 60 s. Após os tratamentos, a caracterização superficial da liga AA7075 foi realizada através de medidas de ângulo de contato, energia superficial, rugosidade, teste da fita de adesão (ASTM D3359), espectroscopia de fotoelétrons de raios - X (XPS), testes eletroquímicos e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após os tratamentos a plasma, houve uma redução significativa nos valores de ângulo de contato e um aumento expressivo da energia superficial para ambos os tipos de plasmas. Verificou-se também que, os tratamentos a plasma não modificaram a topografia e rugosidade superficial das amostras. Através dos resultados do teste da fita de adesão foi observado que ambos os tratamentos foram eficientes na melhoria da adesão da camada de poliuretano sobre o substrato da liga de Al, quando comparada com a amostra não tratada. Os resultados de XPS confirmaram a formação de grupos polares contendo oxigênio e nitrogênio na superfície das amostras da liga de Al tratadas a plasma. Nos testes eletroquímicos, a capacitância do revestimento foi determinada e o potencial e a densidade de corrente de corrosão foram obtidas para cada condição estudada. Ambos os plasmas a pressão atmosférica foram eficientes em aumentar a adesão da tinta de poliuretano à superfície da liga de alumínio AA7075.

PALAVRAS-CHAVE: Liga de alumínio. AA7075. Plasma em pressão atmosférica. Jato de Plasma. Descarga por Barreira Dielétrica.

MUI, T. S. M. **Influence of plasma treatments on the corrosion resistance and the adhesion property of a protective coating on aluminium alloys surface.** 2016. 117 f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

ABSTRACT

In this work aluminium alloys AA7075 samples were exposed to two kinds of cold atmospheric plasma: Dielectric Barrier Discharge plasma for 5 min, 7,5 min, 10 min and 15 min, and plasma jet for 20 s, 30 s, 40 s e 60 s. After treatments, AA7075 alloy surface characterization was performed by measuring water contact angle, surface free energy, roughness, adhesion tape test (ASTM D3359), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electrochemical techniques and scanning electronic microscopy (SEM). After plasma treatments, there was a remarkable decrease in water contact angles values and a significant increase in surface free energy, for both types of plasma. It was also verified that, the plasma treatments did not modify the topography and roughness of the samples. With the adhesion tape test results, it was found that both plasma treatments were efficient in improving the adhesion of polyurethane coating on the aluminium alloy samples, when compared to the untreated one. The XPS results confirmed the formation of oxygen and nitrogen containing polar groups on the surface of Al alloy samples treated by plasma. With electrochemical techniques the coating capacitance of the painting was determined and the corrosion potential and the corrosion current density were obtained for each condition studied. Both atmospheric pressure plasma treatments were efficient in enhancing the adhesion of the poliurethane painting on the Al alloy AA7075 surface.

KEYWORDS: Aluminium alloy. AA7075. Atmospheric pressure plasma. Plasma jet. Dielectric Barrier Discharge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de produção do Alumínio.....	20
Figura 2. Exemplo de tratamento de superenvelhecimento em liga AA7075-T7351	25
Figura 3. Gráfico de relação da primeira vez em que as ligas de alumínio foram utilizadas nos tipos de aeronaves x Limite de Resistência.....	27
Figura 4. Combinação dos tipos de materiais utilizados na aeronave comercial 777 atualmente (Boeing).....	27
Figura 5. Camada formada pela anodização do alumínio.....	31
Figura 6. Processo de Anodização.....	31
Figura 7. Esquema de Pintura.....	35
Figura 8. Os estados da matéria.....	36
Figura 9. Tipos de interação do plasma com a superfície dos materiais.....	37
Figura 10. (a) Gráfico temperatura x pressão (plasma não-térmico para térmico). (b) Gráfico corrente x tempo da descarga (modos de descarga).	39
Figura 11. (a) Reator de um DBD (b) Caracterização elétrica de um reator DBD com duas barreiras dielétricas.	40
Figura 12. Modo de operação difuso DBD	41
Figura 13. Modo de operação filamentar DBD.....	42
Figura 14. Formação de streamer	43
Figura 15. Carga remanescente	43
Figura 16. Esquema elétrico de um reator DBD	44
Figura 17. (a) Gráfico da corrente e tensão x função do tempo (b) Figura de Lissajous.....	46
Figura 18. Esquema experimental DBD.	47
Figura 19. (a) jato de plasma sem dielétrico (b) jato do tipo DBD- (c) jato com DBD (d) jato com eletrodo único.....	49
Figura 20. Gráfico de corrente e tensão do jato de plasma operado com fluxo de hélio em (a) modo caótico (b) modo bullet (c) modo contínuo.	51
Figura 21. Teoria da fotoionização de Dawson. (a) produção de fotóns (b) fotoionização (c) aceleração dos elétrons (d) neutralização (e) novos fotóns (f) nova ponta de ionização.....	51
Figura 22. Exemplos de variação do potencial de corrosão ao longo de ensaios (a) dissolução de película (b) formação de película de óxido.....	54
Figura 23. Representação (a) diagrama de Nyquist (b) diagrama de Bode.....	58

Figura 24. Diagrama de Bode $ Z $ utilizado para obter os valores de (a) resistência total R_t em e (b) capacitância total C_t .	59
Figura 25. Circuito simples de interface / eletrodo.	59
Figura 26. Modelo de circuito equivalente para metal / polímero.	61
Figura 27. Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel.	63
Figura 28. Fluxograma dos tratamentos a plasma e caracterização do AA7075.	65
Figura 29. (a) Foto do reator DBD (b) Plasma gerado.	66
Figura 30. Diagrama esquemático da montagem experimental da DBD.	67
Figura 31. (a) Foto do jato de plasma com bocal aberto (b) Foto do plasma gerado.	68
Figura 32. Diagrama esquemático da montagem experimental do jato de plasma.	69
Figura 33. (a) Eletrodo de trabalho (b) desenho esquemático da montagem experimental (c) foto da célula dentro da gaiola de Faraday.	73
Figura 34. DBD: (a) formas típica de onda de corrente e da tensão (b) Figura de Lissajous.	75
Figura 35. Jato de plasma: (a) forma típica de onda de corrente e da tensão (b) Figura de Lissajous.	76
Figura 36. Imagens da gota de água sobre as amostras da liga de Al (a) não tratada (b) tratada com jato de plasma 60s (c) tratada com DBD 15 min.	77
Figura 37. Resultados de ângulo de contato após tratamento com jato de plasma e DBD.	78
Figura 38. Variações da energia superficial em função dos tempos de tratamento (a) jato de plasma (b) DBD.	79
Figura 39. Perfis de Rugosidade das amostras de AA7075 antes e após tratamentos.	80
Figura 40. Imagem da liga AA7075 não tratada após o teste de adesão.	81
Figura 41. Imagens da liga de Al AA7075 tratadas por jato de plasma após os testes de adesão. Tempos de tratamento: (a) 20s (b) 30s (c) 40s (d) 60s.	82
Figura 42. Imagens da liga de Al AA7075 tratadas por DBD após os testes de adesão. Tempos de tratamento: (a) 5 min (b) 7.5 min (c) 10 min (d) 15 min.	82
Figura 43. Espectros de alta resoluções (a) Al 2p (b) O 1s (c) N 1s.	86
Figura 44. Espectros de alta resolução C1s para as condições (a) não tratada (b) DBD (c) jato de plasma.	88
Figura 45. Curvas de potencial de circuito aberto obtidas em NaCl 3,5% (m/m) para as amostras pintadas da liga de Al não tratada (NT), tratadas com jato de plasma (20 s, 30 s, 40 s e 60 s) e tratadas com DBD (5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min).	89

Figura 46. Gráficos de Nyquist: (a) amostras não tratada e tratadas por jato de plasma em 20 s, 30 s, 40 s e 60 s (b) amostras não tratada e tratadas por DBD em 5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min.	91
Figura 47. Curvas de polarização das amostras de Al nas condições: (a) não tratada pintada e sem pintura (b) não tratada pintada e sem pintura e tratadas com jato de plasma pintadas (20 s, 30 s 40 s e 60s) (c)) não tratada pintada e sem pintura e tratadas com DBD pintadas (5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min) (d) Não tratada e tratadas (jato de plasma em 60 s e DBD em 15 min) todas sem pintura.	94
Figura 48. Micrografias do MEV nas condições: (a) Não tratada conforme recebida, 500x (b) Não tratada corroída, 500x (c) Não tratada corroída, 2000x (d) Jato de plasma em 60s corroída, 500x (e) Jato de plasma em 60s corroída, 2000x (f) DBD em 15 min corroída, 500x (g) DBD em 15 min corroída, 2000x.	97
Figura 49. Ângulo de contato θ entre uma gota de um líquido e uma superfície plana horizontal. σ_s é a energia de superfície do sólido, γ_{SL} é a tensão interfacial entre o sólido e o líquido e σ_L é a energia de superfície do líquido.....	111
Figura 50. Superfície (a) hidrofílica (b) hidrofóbica.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas do alumínio.....	21
Tabela 2. Designação das séries de ligas de alumínio trabalháveis.....	23
Tabela 3. Vantagens e desvantagens da anodização.....	32
Tabela 4. Classificação dos resultados do teste de adesão.....	53
Tabela 5. Elementos de circuitos eletrônicos.....	57
Tabela 6. Correlação entre os processos físicos e os elementos de um circuito equivalente...	60
Tabela 7. Valores médio e experimental da composição química da liga AA7075.....	64
Tabela 8. (a) Classificação de resultados do teste de adesão; (b) Classificação e porcentagem de descamação da tinta correspondente.....	83
Tabela 9. Concentrações atômicas da superfície da liga de Al tratadas e não tratada.....	85
Tabela 10. Valores médios de capacitância do revestimento.....	92
Tabela 11. Potenciais e densidade de corrente de corrosão.....	95

LISTA DE SIGLAS

3IP	Implantação Iônica por Imersão à Plasma
AA	<i>Aluminium Alloy</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Corrente alternada
AAPJ	<i>Atmospheric Pressure Plasma Jet</i>
ANSI	<i>American Nacional Standard</i>
ARL	<i>Apply Research Laboratories</i>
ASTM	<i>American Society of Standard Materials</i>
at	Concentração atômica
CE	Circuito Equivalente
CPS	Contagem por segundo
DBD	Descarga por Barreira Dielétrica
DEMAR	Departamento de Materiais
E_{corr}	Potencial de Corrosão
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FATEC	Faculdade de Tecnologia
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
i_{corr}	Densidades de Corrente de Corrosão
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
m/m	Concentração percentual em massa
MEK	Metil-Etil-Cetona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

NASA	<i>National Aeronautic and Space Administration</i>
OCP	Potencial de circuito aberto
UNESP	Universidade Estadual Paulista
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS

1.0 INTRODUÇÃO

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1	ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	20
2.1.1	Obtenção do alumínio	20
2.1.2	Características do alumínio e suas ligas	21
2.1.3	Classificação do alumínio e suas ligas	22
2.1.4	Nomenclatura de tratamentos térmicos de ligas de alumínio	24
2.1.5	Liga AA7075	25
2.2.	APLICAÇÃO AERONÁUTICA	26
2.3.	PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE E PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL	28
2.3.1	Limpeza	28
2.3.2	Pré-tratamento	29
2.3.2.1	Anodização	29
2.3.3	Revestimentos	32
2.3.3.1	Revestimento orgânico: tintas	33
2.3.4	Aplicação da pintura	34
2.3.5	Esquema de pintura	34
2.3.6	Tinta poliuretano	35
2.4	PLASMA	36
2.4.1	Plasmas atmosféricos	37
2.4.2	Descarga por barreira dielétrica	38
2.4.2.1	História e significado	38
2.4.2.2	Configurações de reatores DBD	40
2.4.2.3	Modo de operação difuso	41
2.4.2.4	Modo de operação filamentar	41
2.4.2.5	Características elétricas DBD	44
2.4.3	Jato de plasma em pressão atmosférica	47
2.4.3.1	Características do jato de plasma	47

2.4.3.2	Configurações dos jatos de plasma	48
2.4.3.3	Modos de operação	50
3.0	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO	52
3.1	TESTE DA FITA DE ADESÃO	52
3.2	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	54
3.2.1	Potencial de circuito aberto (E_{oc})	54
3.2.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	55
3.2.2.1	Avaliação de revestimento polimérico através da EIS	60
3.2.3	Polarização Potenciodinâmica	62
4.0	MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1	MATERIAIS	64
4.1.1	Ligas de Alumínio	64
4.1.2	Composição Química	64
4.1.3	Tinta	65
4.2	METODOLOGIA	65
4.2.1	Processos à Plasma	66
4.2.1.1	Descarga por Barreira Dielétrica (DBD)	66
4.2.1.2	Jato de Plasma	68
4.2.2	Pintura da liga de alumínio AA7075	69
4.2.2.1	Teste da fita de adesão	69
4.2.3	Caracterizações da liga de alumínio AA7075	70
4.2.3.1	Ângulo de contato e energia superficial	70
4.2.3.2	Rugosidade com perfilometria confocal	70
4.2.3.3	Espectroscopia de Fotoeletrons Excitados por Raios X (XPS)	71
4.2.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
4.2.3.5	Microscopia Óptica	71
4.2.3.6	Técnicas Eletroquímicas	71
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	74
5.1.1	Descarga por Barreira Dielétrica	74
5.1.2	Jato de Plasma	75
5.2	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL	77
5.2.1	Ângulo de contato e Energia Superficial	77
5.2.2	Rugosidade	80

5.2.3	Teste da fita de adesão.....	81
5.2.4	Espectroscopia por Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	84
5.2.5.	Testes Eletroquímicos - tratamentos com jato de plasma e DBD	89
5.2.5.1	Potencial de circuito aberto (Eoc)	89
5.2.5.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	90
5.2.5.3	Curva de Polarização	93
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	96
6.0	CONCLUSÕES	99
	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	100
	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICES	111
	PARTICIPAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS	117

1.0 INTRODUÇÃO

O presente trabalho de mestrado é resultado da cooperação entre o Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - FEG/UNESP e a Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba - FATEC/Pindamonhangaba.

No Laboratório de Plasma e Aplicações do DFQ foi realizado o tratamento da liga de alumínio (AA7075) por meio da Descarga por Barreira Dielétrica (DBD) e Jato de Plasma, assim como, algumas caracterizações: medidas de ângulo de contato e energia superficial, medidas de rugosidade e os testes de adesão. Enquanto que, no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da FATEC de Pindamonhangaba foram conduzidos todos os ensaios eletroquímicos, além da obtenção das imagens de microscopia óptica.

A aplicação do alumínio (Al) e suas ligas tem crescido extensamente principalmente no setor de transportes (terrestre, marítimo e aeronáutico), devido a demanda por materiais com menor densidade, boas propriedades mecânicas e principalmente baixo custo (JARIYABOON, 2010).

O Alumínio e suas ligas são submetidos a tratamentos de superfície antes da pintura, que tem o objetivo de retardar a degradação do substrato metálico. Esses tratamentos podem ser utilizados com o intuito de promover uma melhor aderência entre o substrato e o revestimento orgânico ou então também para promover a inibição do ataque corrosivo no substrato. Assim, para melhorar a adesão da pintura ao substrato, é necessário realizar um pré-tratamento superficial na liga de alumínio. O objetivo do pré-tratamento é obter uma superfície limpa, uniforme e hidrofílica, pois, na indústria aeronáutica para aumentar a molhabilidade e adesão da superfície da liga de Al, alguns requisitos são exigidos, como: limpeza da superfície para a remoção de graxas e sujeiras, um processo de anodização para proteger a superfície da corrosão e a aplicação de um primer para promover a adesão da pintura à superfície da liga de Al (SORRENTINO; CARRINO, 2009).

Existem vários estudos que mostram vários tipos de tratamentos para esta finalidade, tais como, a utilização de diferentes soluções de limpeza (etanol, etanol/cetona, detergente alcalino) para melhorar a adesão da borracha de silicone ao alumínio (PETERSSON et al., 2011), existem também outros tratamentos tradicionais químicos (ataques por ácidos) e eletroquímicos, que usam compostos a base de cromo, que produzem muitos efeitos tóxicos (CAMPESTRINI; WESTING, 2001). Assim, alguns estudos foram realizados utilizando tratamentos a plasma, que não produzem poluentes tóxicos (POLINI; SORRENTINO, 2007;

JARIYABOON, 2010). Petersen et al. (2012) investigaram a adesão sobre substratos de alumínio através de deposição a plasma atmosférico de primers ricos em amina.

Tendo em vista, as considerações descritas, o objetivo deste estudo é investigar a influência do pré-tratamento superficial de uma liga de alumínio por outros métodos a plasma, a descarga por barreira dielétrica (DBD) e Jato de Plasma, para melhorar a adesão entre a superfície metálica e um revestimento orgânico de tinta poliuretano.

A descarga DBD é uma fonte de plasma fora do equilíbrio térmico que pode operar com diferentes gases (inclusive ar ambiente) em elevadas pressões – até a pressão atmosférica. O plasma é gerado entre dois eletrodos metálicos conectados a uma fonte de alta tensão AC ou pulsada, e pelo menos um dos eletrodos é coberto por um material dielétrico, que previne a formação de arco no plasma. Apesar da alta tensão necessária para gerar o plasma em pressão atmosférica (vários kV), a corrente elétrica média é baixa (KOSTOV et al., 2010). Porém, apesar da descarga DBD ser capaz de produzir plasmas em pressão atmosférica, o plasma é sempre confinado em um espaço estreito entre dois eletrodos ou contido em algum tipo de câmara. Embora isso seja muito útil em várias aplicações, há casos em que é desejável que o plasma seja lançado para uma área exterior, sem confinamento. Os jatos ou plumas de plasma preenchem exatamente este nicho (LAROUCSI, 2002).

O jato de plasma em pressão atmosférica tem atraído a atenção de pesquisadores de processamento de materiais e da medicina nas últimas décadas. O uso e aplicação de tal tipo de plasma ainda é considerado recente, porém, os estudos realizados até então mostram uma grande gama de aplicação com bons resultados (GARCIA et al., 2015; WOEDTKE, 2013). O jato de plasma é constituído, geralmente, por tubos estreitos ou capilares, podendo ser gerado a partir de uma grande variedade de gases e operar em baixa frequência desde alguns Hz até dezenas de kHz ou em radiofrequência (RF), que abrange desde MHz até GHz. Ao contrário dos plasmas à baixa pressão, é possível gerar o plasma em um ambiente aberto e em temperatura ambiente através do jato (BÁRDOS; BARÁNKOVA, 2010).

1.1 OBJETIVO

Esta dissertação tem como objetivo principal modificar a superfície da liga de alumínio AA7075 por meio de processos a plasma com o intuito de aumentar a adesão da superfície da liga de Al a um revestimento orgânico (tinta).

Para tanto, algumas metas específicas a serem alcançadas são:

- a) Otimizar os parâmetros experimentais dos tratamentos DBD e jato de plasma, assim como as características de ambos os plasmas;
- b) Alterar a energia superficial da liga de alumínio AA7075 por meio dos tratamentos a plasma, pela introdução de grupos polares na superfície da liga, de modo a favorecer uma melhor interação química na interface entre a liga de alumínio e a tinta polimérica.
- c) Caracterizar a liga de alumínio AA7075 tratada a plasma, com o intuito de avaliar as características do tratamento que obteve a maior energia superficial, molhabilidade, rugosidade e adesão.
- d) Realizar medidas de capacitância da camada de tinta utilizando a análise de impedância eletroquímica (EIS) e testes de corrosão das ligas de Al (curvas de Polarização) contendo a pintura, com e sem o pré-tratamento a plasma.

1.2 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Esta dissertação apresenta no Capítulo 2 uma revisão da literatura sobre ligas de alumínio e os tratamentos a plasma por DBD e jato de plasma.

No Capítulo 3 são apresentados os princípios de técnicas de caracterização específicos: teste da fita de adesão e técnicas eletroquímicas.

No Capítulo 4 é abordada a parte experimental dos tratamentos da liga de alumínio AA7075 por plasma DBD e jato de plasma. Adicionalmente, são descritos os parâmetros experimentais referentes às técnicas de caracterização utilizadas para analisar a liga de alumínio.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos das caracterizações realizadas na liga de alumínio AA7075, assim como as discussões destes resultados. E, finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões, propostas de futuros trabalhos, referências e apêndices.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

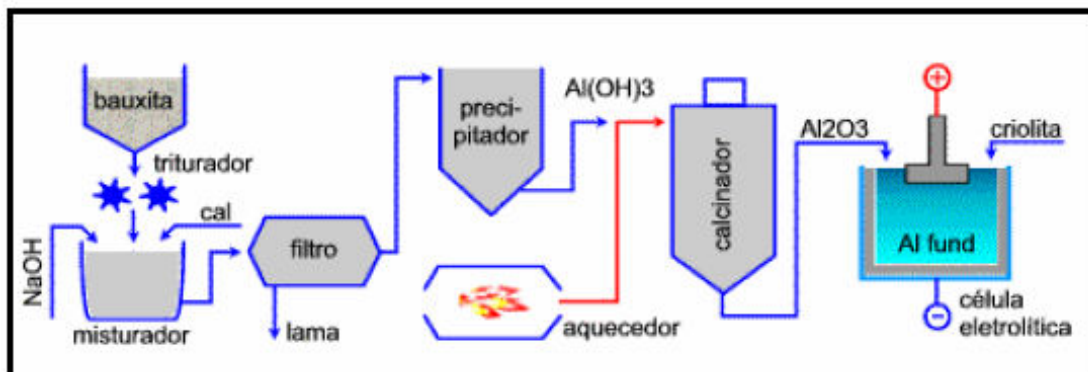
2.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

2.1.1 Obtenção do alumínio

O alumínio é geralmente encontrado em forma de óxido de alumínio (Al_2O_3) na natureza. Cerca de 8,05% da crosta terrestre sólida é constituída de alumínio, tornando este metal o mais abundante da crosta terrestre. O minério mais utilizado no meio industrial é a bauxita, que possui cerca de 35 a 45% de teor de massa de Al_2O_3 (ZANGRANDI, 2008).

A obtenção do alumínio a partir da bauxita efetua-se em três etapas: Mineração, Refinaria e Redução, conforme é apresentado na Figura 1, um esquema com essas etapas.

Figura 1. Esquema de produção do Alumínio.



Fonte: (SILVA, 2007).

Segundo Silva (2007) o processo de obtenção do alumínio é classificado em primário e secundário.

- **Processo Primário:** quando o alumínio é obtido através das três etapas descritas a partir do minério da bauxita.

- **Processo Secundário:** quando a obtenção do alumínio é realizada através da reciclagem, este processo está cada vez mais sendo utilizado, pois, representa uma grande economia de energia e de matéria-prima, refletindo em aumento da produtividade e redução da sucata

industrial. A reciclagem economiza até 95% da energia utilizada para produzir alumínio a partir da bauxita (ABAL, 2007).

2.1.2 Características do alumínio e suas ligas

O alumínio e suas ligas possuem vários atributos que os tornam muito atrativos ao uso, tais como: baixo peso específico, excelente relação resistência/peso, alta resistência à corrosão, boa conformação, bom acabamento no produto final e baixo custo (MINTO, 2012).

Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades físicas do alumínio.

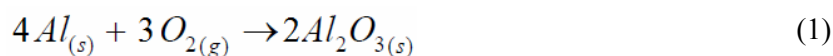
Tabela 1. Propriedades físicas do alumínio

PROPRIEDADES FÍSICAS DO ALUMÍNIO			
Numero atômico	13		
Massa específica teórica	2698	kg/m ³	
Temperatura de ebulição	1979 - 2477	°C	
Temperatura de fusão	660	°C	
Calor específico	400	J/kg.K	(25°C)
Calor latente de fusão	397	kJ/kg	
Condutibilidade térmica	247	W/m.K	(25°C)
Resistividade elétrica	26,55	nΩ.m	(20°C)
Condutibilidade elétrica	64,94	%IACS	
Estrutura cristalina	c.f.c.		

Fonte: (CAMARGO, 2007)

O baixo peso específico é a principal característica do alumínio, tornando o metal de grande preferência para as indústrias aeronáutica e de transportes. O alumínio possui apenas cerca de 30% do peso específico do aço (ABAL, 2007).

A boa resistência à corrosão do alumínio e suas ligas é devido à formação espontânea de uma camada de óxido (Al₂O₃) sobre a superfície do metal. Esse fenômeno é chamado de passivação, no qual o alumínio metálico sofre oxidação em contato com oxigênio da atmosfera e o resultado é a formação dessa camada de óxido. A reação de formação de Al₂O₃ é descrita através da equação (1).



O óxido de alumínio apesar de fino (50 a 100 Å) é geralmente contínuo, aderente e protetivo (DARWICH, 2012; ABAL, 1996).

2.1.3 Classificação do alumínio e suas ligas

A classificação do alumínio e suas ligas no Brasil é feita de acordo com a norma ABNT NBR 6834, que possui um sistema como o adotado pela Aluminium Association (AA).

As ligas de alumínio são divididas em 2 grupos: (1) Ligas Trabalhadas (2) Ligas Fundidas. Em ambos grupos há uma subdivisão em: Tratáveis e Não Tratáveis termicamente (ZANGRANDI, 2008).

Como neste trabalho as amostras de alumínio são de ligas trabalhadas e tratadas termicamente, serão apresentados apenas os conceitos sobre os mesmos.

As ligas de alumínio trabalhadas são normalmente designadas por 4 dígitos numéricos, conforme desenvolvido pela Associação do Alumínio e norma ANSI (American National Standard) H35.1 (1988). Antes dos 4 dígitos coloca-se o prefixo AA, este tipo de identificação é referente ao modelo americano.

Na Tabela 2 são mostrados as séries do alumínio e suas ligas trabalháveis e os seus principais elementos de ligas.

O primeiro dígito refere-se ao principal elemento de liga da série.

O segundo dígito, quando 0 representa composição básica, e quando 1 significa liga modificada.

Enquanto que o terceiro e o quarto indicam o teor de pureza do alumínio, no caso da série 1xxx, e para outras ligas identifica composição específica (ANSI, 1988).

Tabela 2. Designação das séries de ligas de alumínio trabalháveis.

ALUMÍNIO E SUAS LIGAS (TRABALHÁVEIS)		
Designação da série	Principais Elementos de Liga	Principais Aplicações
1XXX	99,00% mínimo de Al	- Indústrias químicas e alimentícias. - Peças e equipamentos elétricos. - Revestimentos, tipo Alclads.
2XXX	Cobre	- Indústria aeronáutica.
3XXX	Manganês	- Indústria de transporte terrestre (Carroceria de carros, caminhões, ônibus e trens) - Uso em geral (latas, placas e utensílios)
4XXX	Silício	- Varetas e eletrodos de soldagem
5XXX	Magnésio	- Indústria de transporte terrestre e marítimo. (Elementos estruturais e veículos em geral)
6XXX	Magnésio e Silício	- Indústria de transporte em geral. - Uso arquitetônico.
7XXX	Zinco	- Indústria aeronáutica e militar.
8XXX	Outros Elementos	- Estruturas que demandam elevado carregamento. - Indústria aeronáutica.
9XXX	Série não utilizada	Reservada para uso futuros

Fonte: Adaptado (CAMARGO, 2007; SILVA, 2007).

2.1.4 Nomenclatura de tratamentos térmicos de ligas de alumínio

De um modo geral, tratamentos térmicos e termomecânicos são condições ou estados produzidos no metal ou liga por processos térmicos ou mecânicos, que produzem estruturas e propriedades mecânicas características (MAGNANI, 2008).

O sistema de nomenclatura de tratamentos térmicos se baseia na norma ABNT NBR 6835 (ABAL, 2007) onde:

F - como fabricada: aplica-se aos produtos obtidos através de processos de conformação em que não se emprega qualquer controle especial sobre as condições térmicas ou de encruamento. Não se especificam limites para as propriedades mecânicas.

O - recozida: aplica-se aos produtos acabados, no estado em que apresentam o menor valor de resistência mecânica.

H - encruada: aplica-se aos produtos em que aumentou-se a resistência mecânica por deformação plástica a frio e, que podem ou não, ser submetidos a um recozimento complementar para produzir amolecimento parcial ou a um processo de estabilização. É utilizado para as ligas não tratáveis termicamente. A letra “H” deve sempre ser seguida de dois ou mais dígitos.

W - solubilizado: aplica-se somente a algumas ligas, as quais envelhecem naturalmente à temperatura ambiente após o tratamento de solubilização. Esta classificação é especificada somente quando o período de envelhecimento natural, após o resfriamento brusco, é indicado. Por exemplo: “W” ½ hora.

T - tratada termicamente: aplicada aos produtos para obter uma situação estável da microestrutura (além da condição O ou F) e pode ser ou não seguida de tratamento mecânico; a letra T é sempre seguida por um ou mais dígitos: o primeiro indica a sequência de tratamento térmico, o segundo indica a modificação do tratamento básico, e o terceiro, a condição de alívio das tensões. A classificação de têmpera é uma escala de 1 a 10.

2.1.5 Liga AA7075

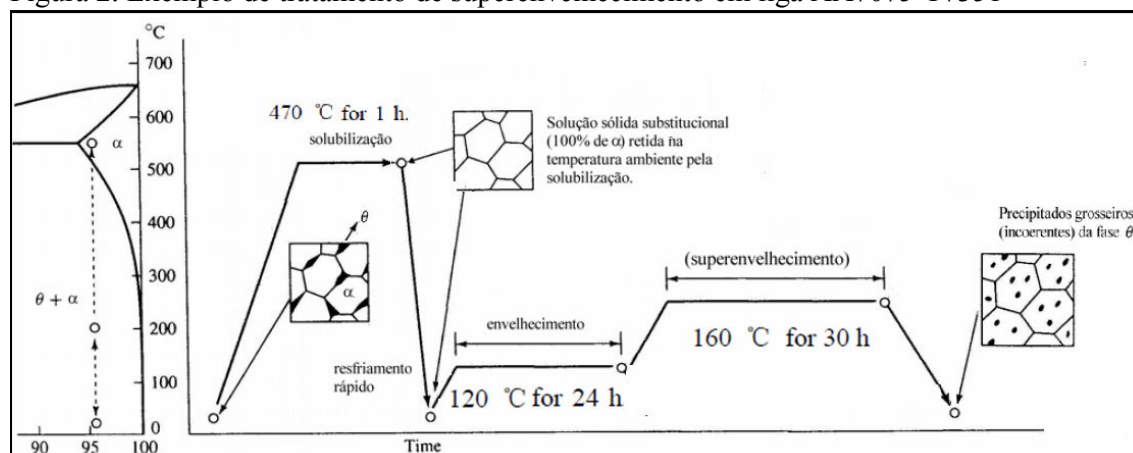
Segundo ALCOA (2010), a liga AA7075 possui a maior resistência dentre todas as ligas de alumínio. Principalmente em têmperas T6 e T651, que apresentam resistência típica de 572 MPa, esse tipo de liga de Al possui resistência mecânica elevada quando comparado com aços doces. Devido a sua alta resistência, a liga 7075 é utilizada em estruturas sob altas tensões, principalmente na indústria aeronáutica.

Nessa liga, o elemento principal é o Zn, porém pode apresentar porcentagens de Mg e Cu também. Os elementos Zn-Cu-Mg promovem a precipitação das fases, que são responsáveis pela alta resistência mecânica nessas ligas de Al (GAMBONI, 2011).

Em específico, AA7075-T7351 que será utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa possui têmpera T7. Em têmperas T7, as ligas de alumínio são solubilizadas e superenvelhecidas artificialmente com a finalidade de obter uma melhor resistência à corrosão em trincas causadas por tensão. O dígitos adicionais significam: (3) a liga foi totalmente superenvelhecida; (51) foi realizado um alívio de tensões após os tratamentos térmicos.

A solubilização tem a finalidade de solubilizar a fase endurecedora, mantendo a liga em uma condição metaestável. Enquanto que, o envelhecimento tem como objetivo a precipitação controlada da fase endurecedora na matriz previamente solubilizada. O superenvelhecimento é caracterizado pela redução da resistência mecânica com o tempo de envelhecimento. Na Figura 2 está demonstrado um exemplo de superenvelhecimento para a liga AA7075.

Figura 2. Exemplo de tratamento de superenvelhecimento em liga AA7075-T7351



Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2001).

O intuito do uso da têmpera T7351 na liga AA7075, tem como principal motivo alcançar a melhor condição de resistência à corrosão de trinca por tensão, mesmo com um decréscimo de cerca de 10 a 15% da resistência mecânica (RAJAN et al., 1982). O decréscimo da resistência mecânica está associada aos precipitados grosseiros, enquanto que o aumento da resistência à corrosão de trincas sob tensão está associada à distribuição da precipitação de uma fase η ($MgZn_2$) nos contornos de grãos (LI et al., 2008).

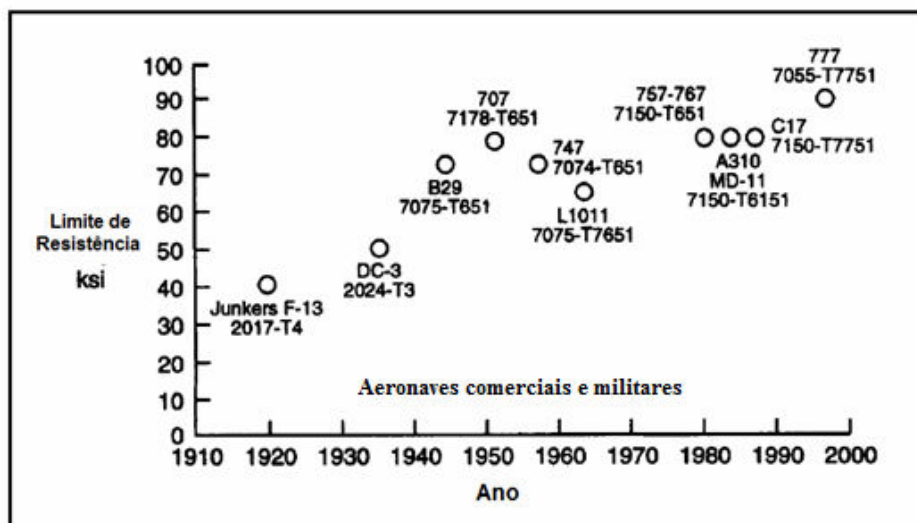
2.2. APLICAÇÃO AERONÁUTICA

Segundo Starke e Staley (1996), vários fatores influenciam na escolha do material que será utilizado na construção das estruturas de aeronaves, entre esses fatores a relação entre melhor resistência e baixo peso é provavelmente o fator mais importante. Desde os primórdios da aviação, os engenheiros e designers tem buscado materiais resistentes à fadiga, corrosão e com o mínimo de peso possível para a construção de aeronaves. A redução de peso influencia em vários fatores, tal como: consumo de combustível, aumento da quantidade de carga a ser carregada e possíveis reduções de custo.

As ligas de alumínio passaram a ser empregadas na construção de aeronaves a partir de 1920, no cenário da 1ª guerra mundial, conforme mostrado no gráfico da Figura 3. Desde então é um dos metais mais utilizados para este tipo de aplicação, devido à sua baixa densidade (2.7 g/cm^3), quando comparado com outros metais. Em especial as ligas de alumínio endurecidas por precipitação e anodizadas são as mais utilizadas, por terem uma melhor proteção contra a corrosão e fadiga (LOPES, 2008).

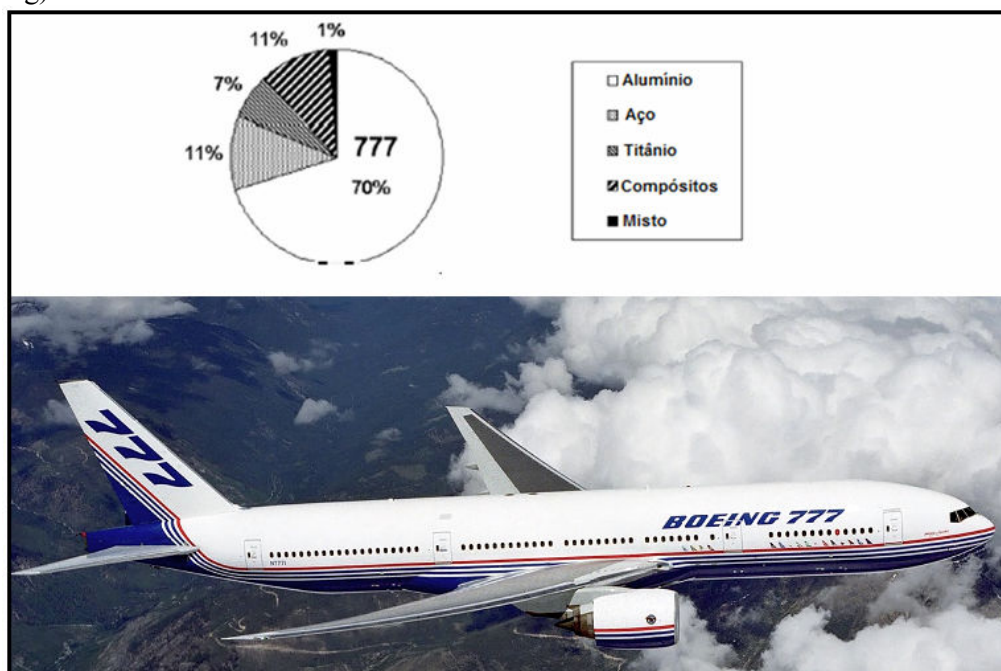
Pode-se observar na Figura 3, que as principais ligas de alumínio aplicadas em construção de aeronaves, de 1910 à 2000, foram da série 2XXX e 7XXX. Atualmente, essas duas séries continuam sendo as mais aplicadas nas estruturas de aeronaves, porém, foram desenvolvidos novos tipos de tratamento térmico para aumentar a resistência das ligas. Na Figura 4 é mostrada a composição percentual dos vários materiais referentes a um tipo de avião comercial 777 da BOEING.

Figura 3. Gráfico de relação da primeira vez em que as ligas de alumínio foram utilizadas nos tipos de aeronaves x Limite de Resistência.



Fonte: Adaptado da referência (STARKE ; STALEYT, 1996).

Figura 4. Combinação dos tipos de materiais utilizados na aeronave comercial 777 atualmente (Boeing).



Fonte: Adaptado (DURSUN; SOUTI, 2014) e (BOIENG, 2015).

2.3. PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE E PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL

O Alumínio e suas ligas são submetidos a tratamentos de superfície antes da pintura, que tem como objetivo principal retardar a degradação do substrato metálico. Além disso, esses pré-tratamentos também são utilizados para promover uma melhor adesão entre o substrato e o revestimento a ser aplicado, visando a inibição do ataque corrosivo na liga de Al (SANTOS, 2011). Para suportar as condições severas, as ligas de alumínio com aplicação aeronáutica, geralmente, são protegidas por camadas de pinturas e revestimentos. Sendo que, a eficiência desses revestimentos dependem diretamente do preparo da superfície das ligas. Uma superfície bem limpa, livre de sujeiras e uniforme, é necessária para se obter bons resultados de adesão e de inibição da corrosão (JARIYABOON, 2010). O processo de tratamento de superfície aplicado à ligas de alumínio, consiste das seguintes etapas:

2.3.1 Limpeza

A limpeza tem como objetivo remover contaminações superficiais, tais como: óxidos formados durante o processo de fabricação, gorduras, sujeiras, entre outros. Os processos de limpeza mecânica (jateamento, lixamento e polimento) geralmente utilizados em aços e em materiais duros não são comumente empregados em ligas de Al. A decapagem é um dos processos utilizados para a limpeza do Al, no qual é realizado por meio da exposição da liga em ácidos ou bases (SCHUMAN, 2005).

O desengraxe com solventes orgânicos é outro método muito aplicado também na limpeza da superfície do Al e suas ligas. O uso de acetona, MEK (Metil-Etil-Cetona), benzeno e tolueno são muito comuns. Os solventes são aplicados por spray ou com panos umedecidos sobre a superfície do Al, que geralmente são utilizados sem diluição para uma melhor performance e devido a esse fator, possui um custo elevado. Além disso, seu uso é ecologicamente incorreto, pois existe risco de contaminação direta da água e do solo. (SORRENTINO; CARRINO, 2008).

Nesta dissertação, o processo de limpeza utilizado nas ligas de alumínio será por imersão em álcool isopropílico no ultrassom (PRYSIAZHNYI, 2012; SILVA, 2007).

2.3.2 Pré-tratamento

É a etapa, no qual procura-se estabilizar a superfície do Al. Existem três tipos de tratamentos, que são: mecânicos, químicos e eletroquímicos. O tipo de tratamento superficial mais utilizado na indústria aeronáutica atualmente são os processos de conversão, os eletroquímicos, no qual converte-se o metal em óxido ou hidróxido. Os processos utilizados em Al e suas ligas, são: a cromatização, fosfatização e anodização (GENTIL, 2007). Dentre os quais, o processo de anodização é o mais empregado (ALVES et al., 2012).

2.3.2.1 Anodização

O óxido natural de alumínio é considerado instável em ambientes corrosivos, portanto, uma proteção extra sobre a superfície do alumínio é necessária para inibir a corrosão. A anodização é um tipo de tratamento superficial muito utilizado na indústria, que além de melhorar propriedades de adesão e resistência à corrosão, permite a agregação de cores decorativas à superfície do alumínio (ABAL, 2007).

Nesse tipo de tratamento destacam-se o uso dos banhos em ácido crômico, ácido sulfúrico e ácido fosfórico (DOMINGUES et al., 2003).

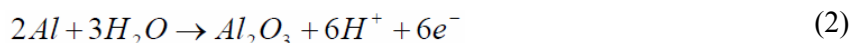
a) Anodização Crômica – muito utilizado na indústria aeronáutica como base para aumentar a aderência de tintas e por suas características de inibição da corrosão. Segundo Szurkalo (2009) o tratamento com cromato é o mais efetivo contra corrosão no alumínio e suas ligas, principalmente devido ao mecanismo de auto-proteção apresentado pelo cromo (Cr) hexavalente (VI), que repara defeitos onde o filme de óxido foi danificado. Apesar de ser o mais efetivo, o uso do Cr (VI) gera graves problemas ambientais e de saúde. A exposição humana com esse tipo de elemento pode ocasionar graves lesões no corpo, afetando principalmente a pele e as vias respiratórias.

Devido à toxicidade do Cr (VI), várias pesquisas estão sendo desenvolvidas para se encontrar processos alternativos ao tratamento do Al e suas ligas com a mesma eficiência que o cromato, visando diminuir os danos ambientais e humanos (JARIYABOON, 2010).

b) Anodização Sulfúrica – este tipo de anodização acarreta uma diminuição da resistência à fadiga do alumínio anodizado. Devido a isso, é geralmente aplicado apenas para decoração e proteção em geral.

c) Anodização Fosfórica – produz um filme de óxido altamente poroso e fibroso. É aplicado na indústria aeronáutica, quando uma boa adesão do alumínio com polímeros ou cerâmicos é desejada (ALVES et al., 2012; COGNARD, 2005).

No processo de anodização, a peça de alumínio é imersa em um eletrólito aquoso e exposto a um potencial. A fonte de energia aplicada pode ser de corrente contínua (CC) ou de corrente alternada (CA). O resultado é a formação de uma camada de óxido que pode variar em espessura (20 a 400 µm), cor, dureza, aspecto e propriedades que dependem diretamente da composição do banho, tempo, voltagem e corrente utilizados (DUNLOP; BENMALEK, 1997). Através da equação 2 e 3 é possível verificar as reações que ocorrem na anodização. A equação 2 é referente à oxidação do alumínio metálico para a forma de óxido de alumínio, enquanto que, a equação 3 representa a reação catódica de redução dos elétrons na formação de gás hidrogênio (DARWICH, 2012).



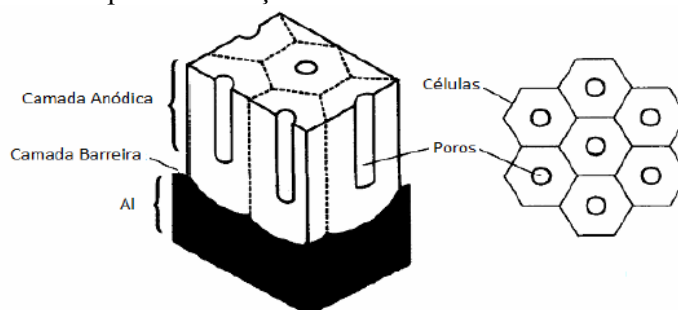
Segundo Alves (2012) e Meneghesso (2007), o processo de anodização desenvolve duas camadas sobre a superfície do alumínio, sendo: uma camada barreira e outra anódica.

I) Camada Barreira: formado por alumina contínua e compacta impede a passagem da corrente elétrica e separa a camada de óxido da superfície do alumínio.

II) Camada Anódica: é a camada de óxido constituída por células hexagonais sobrepostas, onde o centro é composto de alumina amorfa, pouco resistente à ácidos, e a periferia será formada de alumina cristalina, muito resistente à ácidos. No centro das células hexagonais há a formação de poros. Essa camada porosa faz com que o óxido formado seja altamente absorvente e portanto, adequado para coloração.

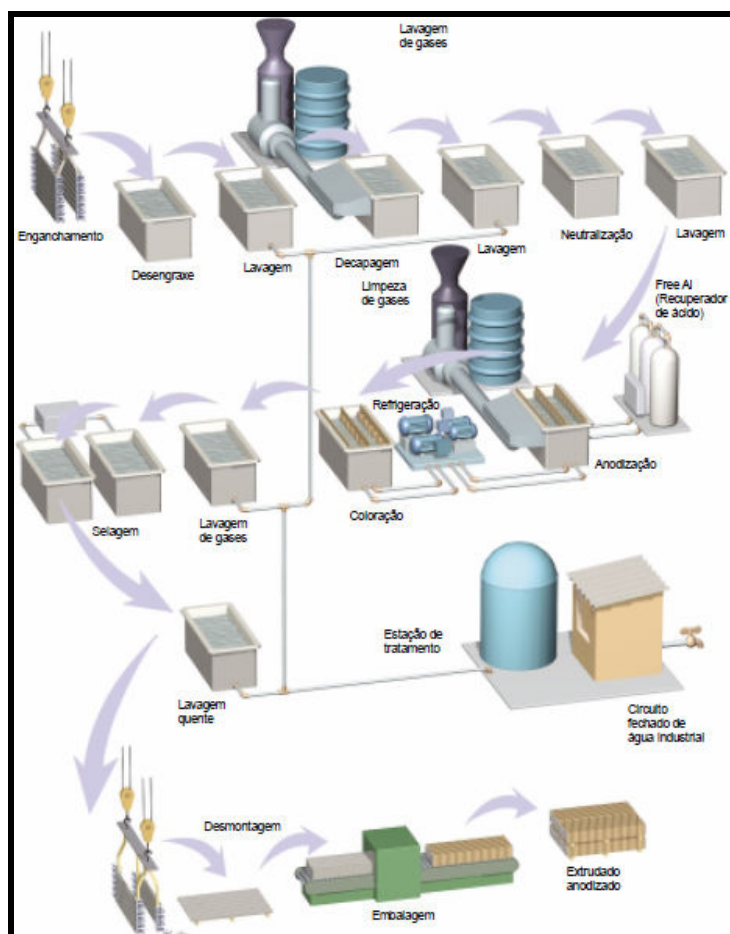
Na Figura 5 é apresentada as camadas formadas na anodização do Al. Enquanto que na Figura 6 é mostrado o processo de anodização.

Figura 5. Camada formada pela anodização do alumínio.



Fonte: (ALVES, 2012).

Figura 6. Processo de Anodização.



Fonte: (CBA, 2002).

O selamento da camada porosa do alumínio anodizado é importante para inibir ataque corrosivo, uma vez que íons podem penetrar nos poros e aumentar assim o efeito da corrosão. Geralmente, o selamento da camada porosa é realizado por imersão em água quente ou por exposição em vapor de água. Tabela 3 são apresentadas as vantagens e desvantagens do processo de anodização.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens da anodização.

<u>Vantagens da Anodização</u>	<u>Desvantagens</u>
D. Durabilidade	A. Gera muitos resíduos (Lama da Anodização)
E. Estabilidade da Cor	B. Utiliza ácidos e soluções no processo, que podem afetar a saúde humana.
F. Facilidade de Manutenção	C. Gasto alto de energia elétrica (para se obter uma camada de óxido resistente, compacta e espessa é necessário que a densidade de corrente seja elevada)
G. Estética	
H. Custo Benefício	

Para cada 1 kg de alumínio anodizado produzido, 1 kg de resíduo também é gerado. A Lama da Anodização é um resíduo poluidor com partículas de íons contaminadas de grande volume, que geralmente são descartadas em aterros sanitários controlados. O tratamento convencional desse tipo de efluente não é mais suficiente para atender aos requisitos mínimos exigidos na legislação brasileira (ABAL, 1996).

Existem pesquisas sendo desenvolvidas como dos autores, Sartor (2006) e Costa (2013), para a reutilização desse resíduo como matéria – prima, na produção de tijolos e cimentos, porém são poucas as iniciativas ou adoção desses métodos comparado com a quantidade de alumínio anodizado produzido no Brasil anualmente de aproximadamente 1.536 mil toneladas.

2.3.3 Revestimentos

Segundo Silva (2009), revestimentos são películas aplicadas sobre a superfície metálica, que dificultam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a degradação da mesma pela ação do meio. O principal mecanismo de proteção dos revestimentos é por barreira. O tempo de proteção estimado de um revestimento depende do

tipo (natureza química), das forças de coesão-adesão, da espessura e da permeabilidade à passagem do eletrólito através da película sobre o substrato.

Existe uma grande variedade de revestimentos utilizados para proteger e prover uma aparência desejada à estruturas. Esses revestimentos podem ser de camadas poliméricas acopladas em forma de sanduíche com o substrato, pinturas, aplicação de vernizes e primers. As estruturas de Al são freqüentemente protegidas pela aplicação de pintura (revestimentos orgânicos) (FAA, 2012).

2.3.3.1 Revestimento orgânico: tintas

Segundo Gentil (2007) tintas são revestimentos não metálicos de natureza orgânica. Atualmente, a aplicação de tintas e pinturas é um dos métodos mais empregados na proteção anticorrosiva de superfícies devido à facilidade de aplicação-manutenção e relação custo-benefício, além de proporcionar também uma beleza estética ao produto final.

Tinta é uma composição química, pigmentada ou não, que após sua aplicação se converte em um revestimento, proporcionando às superfícies: acabamento, resistência e proteção (CETESB, 2008).

As tintas são compostas por quatro componentes (FAA, 2012; DONADIO, ABRAFATI, 2011):

I) Resina: As resinas são formadoras da película da tinta e responsáveis pela maioria das características físicas e químicas desta, pois determinam o brilho, a resistência química e física, a secagem, a aderência, e outras.

II) Pigmento: substâncias insolúveis no meio em que são utilizados (orgânico ou aquoso) e têm como finalidades principais conferir cor ou cobertura às tintas. Os corantes são substâncias geralmente solúveis em água e são utilizados para conferir cor a um determinado produto ou superfície.

III) Aditivo: ingrediente que adicionado às tintas, proporciona características especiais ou melhorias nas suas propriedades, tais como: aumento da proteção anticorrosiva, bloqueadores dos raios UV, catalisadores de reações, dispersantes e umectantes de pigmentos e cargas, melhoria de nivelamento, preservantes e antiespumantes.

IV) Solventes: para mistura e obtenção da viscosidade desejada de trabalho.

2.3.4 Aplicação da pintura

O sucesso da aplicação de qualquer tinta depende de diversos fatores, tais como: a preparação da superfície, espessura da película aplicada, método de aplicação ou condições durante a aplicação. Os métodos convencionais mais utilizados na maioria dos casos são (LIMA, 2010):

- Imersão.
- Aspersão por meio de pistola convencional ou pistola sem ar (airless spray).
- Trincha.
- Pincel.
- Rolo.
- Aplicação eletrostática de revestimento à base de pós.

2.3.5 Esquema de pintura

Um esquema de pintura é geralmente composto por três camadas de tinta, sendo elas (GENTIL, 2007; SILVA, 2009):

a) Tinta de fundo ou primária (*primer*): é aplicada diretamente ao substrato e tem a função de formar uma blindagem química na superfície do material, eliminando irregularidades da superfície e inibindo assim a corrosão do metal, além de promover uma melhor adesão à outra camada de tinta que será aplicada sobre a mesma.

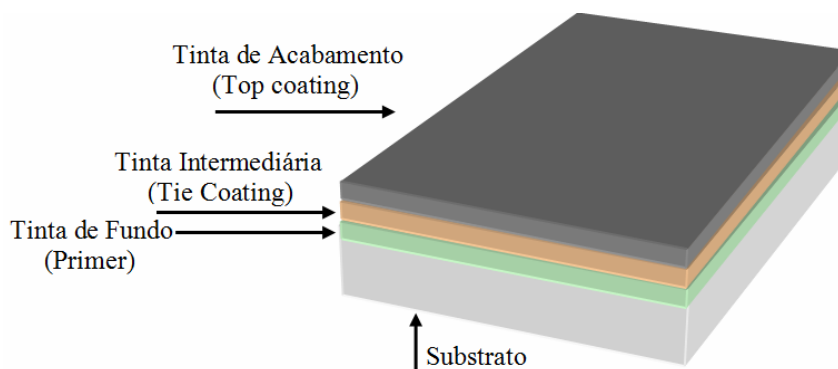
Existem diferentes tipos de *primer* para materiais específicos. Na aplicação aeronáutica, os tipos de primers mais utilizados são: "base padrão aguada" (*wash primers*), epóxi, cromato de zinco e uretano (CANAL PILOTO, 2014; ULTRALIGHT, 2005).

b) Tinta intermediária (*Tie Coating*): tem a função de aumentar a espessura do revestimento do sistema, além de auxiliar na proteção e possuir um custo menor que a tinta de fundo e a de acabamento.

c) Tinta de acabamento ou finalização (*Top Coating*): tem a função de proteger o sistema contra o meio ambiente, já que estará diretamente em contato com o meio agressivo. É responsáveis também pela estética e a cor do conjunto.

Os principais tipos de tinta de acabamento utilizados na aeronáutica são as tintas: poliuretano, uretano e acrílica. (FAA, 2012). Na Figura 7 está ilustrado um esquema de pintura com as três camadas de tintas.

Figura 7. Esquema de Pintura



Fonte: próprio autor (2015).

Nesta dissertação, apenas a tinta de acabamento será utilizada. O intuito da aplicação do tratamento a plasma nas ligas de alumínio é o de ativação da superfície, para melhorar a adesão de tintas e a resistência à corrosão do material. Portanto, a função do tratamento à plasma neste trabalho visa substituir o uso de primers.

2.3.6 Tinta poliuretano

As tintas de poliuretano são obtidas através da reação de um isocianato ($-N=C=O$) com um álcool. A reação entre os dois componentes: a base onde estão os pigmentos e resina (poliéster, acrílica ou epóxi) mais o agente de cura a base de isocianato (alifático ou aromático) formam a tinta (DONATIO; ABRAFATI, 2011).

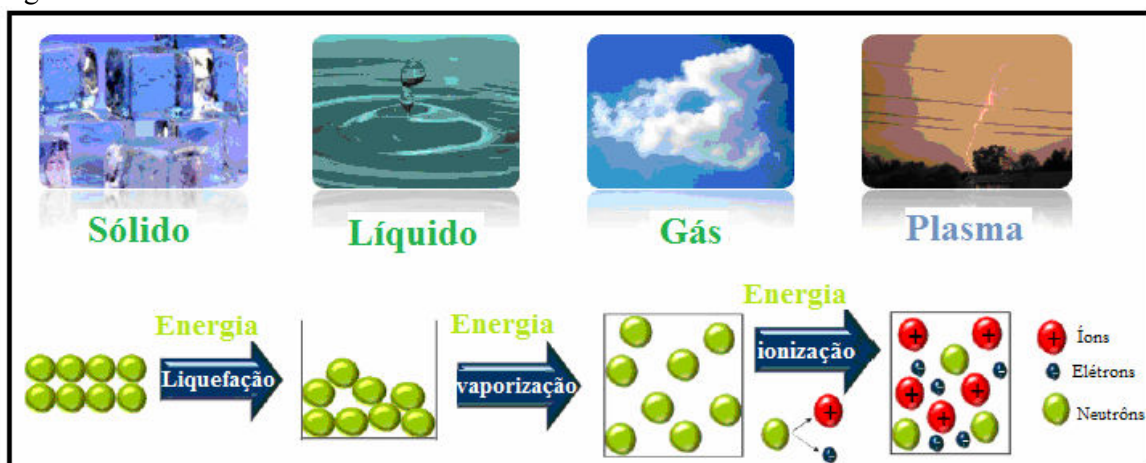
Segundo Silva (2009) as tintas fabricadas com estas resinas são de alta performance e possuem grande resistência à agentes químicos e à abrasão. As tintas de poliuretano com agente de cura à base de isocianato alifático possuem excelente resistência aos raios ultravioletas e são as que melhor apresentam retenção de cor e brilho quando expostas ao intemperismo natural, apesar de apresentar um custo unitário mais elevado.

Devido às propriedades apresentadas, as tintas de poliuretano são o principal tipo de tinta de acabamento mais utilizado atualmente para se revestir aeronaves comerciais no mundo (FAA, 2012).

2.4 PLASMA

Na física e na química, plasma é definido como um gás parcialmente ou totalmente ionizado, contendo elétrons livres, íons e espécies neutras (átomos e moléculas). Devido à presença das espécies carregadas, o plasma é caracterizado como um condutor elétrico, que responde fortemente à campos eletromagnéticos. O plasma é conhecido também como o "4º estado da matéria", já que possui propriedades únicas que diferem dos sólidos, líquidos e gases (KERSTEN, 2010). Na Figura 8 são apresentados os estados da matéria

Figura 8. Os estados da matéria.



Fonte: (JOGI et al., 2012).

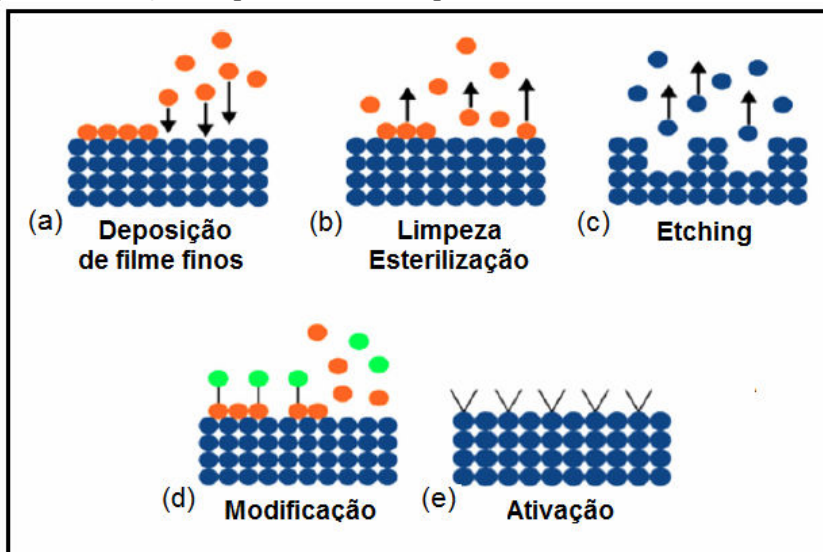
Na natureza é possível encontrar plasma em estrelas, sol, raios, aurora boreal, ionosfera entre outros (HIPPLER, 2010). E há mais de 150 anos os plasmas vêm sendo estudados e gerados artificialmente em laboratórios. Esses tipos de plasma artificiais são utilizados para várias aplicações, tais como: geração de luz, controle de poluição, produção de fusão nuclear, modificação de superfícies, aplicação medicinal, novas tecnologias entre outros (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010).

Na modificação de superfície a plasma é possível melhorar os seguintes parâmetros dos materiais: aumento da energia superficial (molhabilidade), melhoria das propriedades coesivas e da adesão. Além de realizar a função de limpeza e esterilização de materiais (TENDERO et al., 2006).

Segundo Woedtke (2013), dependendo dos parâmetros utilizados para geração do plasma artificial, tais como: energia, pressão, composição do gás de trabalho e adição de

outras substâncias, uma variedade de reações químicas podem ocorrer baseada na interação do plasma com o material do substrato a ser modificado. As interações que podem ocorrer no plasma são: deposição de filme finos, limpeza e esterilização, ataque (*etching*), modificação química e/ou física superficial e ativação. Na Figura 9 está ilustrado os tipos de interações do plasma que podem ocorrer com a superfície dos materiais.

Figura 9. Tipos de interação do plasma com a superfície dos materiais.



Fonte: (WOEDTKE, 2013).

Os plasmas artificiais podem ser classificados conforme sua temperatura, densidade ou pressão.

2.4.1 Plasmas atmosféricos

Os plasmas atmosféricos tem recebido uma grande atenção nas últimas duas décadas, devido ao crescimento do seu uso em diversas aplicações científicas e industriais (NEHRA et al., 2008). Plasmas frios em pressão atmosférica podem ser gerados por descarga corona, descarga por barreira dielétrica (DBD) e jatos de plasmas.

A grande vantagem desse tipo de plasma se deve ao fato de ser ambientalmente correto, e quando comparado com os plasmas de baixa pressão possui uma grande vantagem econômica. Uma das aplicações dos plasmas atmosféricos são os tratamentos e modificações de propriedades das superfícies de materiais orgânicos e inorgânicos (JOGI; LAAN, 2012).

Com uma imensa gama de aplicações, é possível se realizar tratamentos dos mais diversos materiais, tais como: tecidos (WOLF, 2002), metais (PRYSIAZHNYI et al., 2012),

polímeros (ORAVCOVA; HUDEC, 2010), compósitos (SANTOS et al., 2013), cerâmicos (BUCEK et al., 2008), papel (PYKÖNEN, 2008) entre outros.

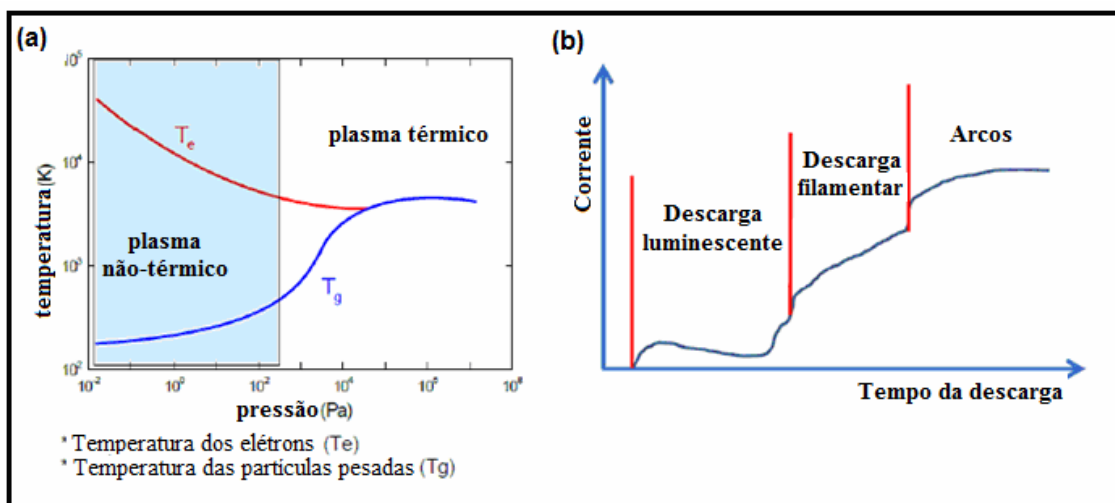
2.4.1.1 Descarga por barreira dielétrica

2.4.1.2 História e significado

O primeiro reator DBD foi construído em 1857, por W. Siemens para a produção de ozônio (BARDOS; BARANKOVA, 2010). Em 1860, Andrews e Tait propuseram o nome "descarga silenciosa" para a DBD, devido à ausência de ruídos durante a geração do plasma. Em 1932, Buss um engenheiro elétrico descobriu a caracterização da descarga, através de valores da corrente e voltagem, e mapeou também os microfilamentos gerados pela descarga através de uma fotografia, obtendo assim a primeira "Figura de Lichtenberg". Em 1943, Manley propôs um método para determinar a potência dissipada da DBD, usando a "Figura de Lissajous" (Voltagem x Carga) (KOGELSCHATZ, 2003). A partir de 1970, surgiram novos modelos de diagnósticos e de aplicações para a DBD. Algumas das aplicações adicionais da DBD são: modificação superficial (limpeza, ativação ou deposição), controle de poluição, excitação de lasers CO₂ e lâmpadas fluorescentes, em televisões e display luminosos, esterilização de materiais e alimentos e o mais recente na medicina.

A DBD gera um plasma não-térmico, em pressão atmosférica. Segundo Merche (2012) o termo "não-térmico" significa que os elétrons, íons, nêutrons e outras partículas dentro do plasma não possuem a mesma temperatura, ou seja, estão fora do equilíbrio termodinâmico, onde a temperatura dos elétrons ($T_e \geq 10^4\text{K}$) é mais elevada que as demais partículas consideradas pesadas (íons, átomos ou moléculas). Consequentemente, os responsáveis pela transferência de energia no plasma são os elétrons. Os elétrons podem causar colisões elásticas (aquecimento das partículas pesadas) e inelásticas (química do plasma). Normalmente os plasmas atmosféricos em condições normais de operação tendem alcançar equilíbrio térmico, devido à diminuição do caminho livre por causa do aumento da pressão, aumentando assim o número de colisões (principalmente as colisões elásticas) levando a um aumento de temperatura das partículas pesadas e assim à formação de arcos, como pode ser observado nos gráficos da Figura 10.

Figura 10. (a) Gráfico temperatura x pressão (plasma não-térmico para térmico). (b) Gráfico corrente x tempo da descarga (modos de descarga).



Fonte: (MEICHNER, 2010) e (MERCHE, 2012).

Como apresentado anteriormente, a DBD gera um plasma não-térmico em pressão atmosférica. Para se evitar o equilíbrio térmico do plasma e a formação de arcos, uma série de técnicas foram desenvolvidas, tais como:

- Aplicar tensão CA ou pulsada - alternando assim a polaridade dos eletrodos.
- Colocar ao menos uma camada dielétrica (composta por: vidro, quartzo ou cerâmica) entre os eletrodos - o efeito do dielétrico é provocar um acúmulo de elétrons sobre a barreira dielétrica, diminuindo assim, aparentemente, a diferença de tensão entre os eletrodos, que por sua vez, diminui o campo elétrico responsável pela aceleração dos elétrons e subsequentemente as colisões dos mesmos, tal como pode ser observado no gráfico da Figura 10b, reduzindo-se o número de colisões através da limitação do tempo da descarga diminui-se também a densidade de corrente no plasma (TENDERO, 2006).

Segundo Souza (2013) as propriedades químicas da descarga DBD dependem diretamente das colisões dos elétrons com as componentes do gás de trabalho utilizado. No ar e em pressão atmosférica, as reações químicas são principalmente iniciadas pelo impacto dos elétrons com oxigênio e nitrogênio, resultando em oxigênio atômico, oxigênio metaestável e nitrogênio, e com colisões reativas subsequentes, produzindo uma mistura de espécies neutras, iônicas e excitadas.

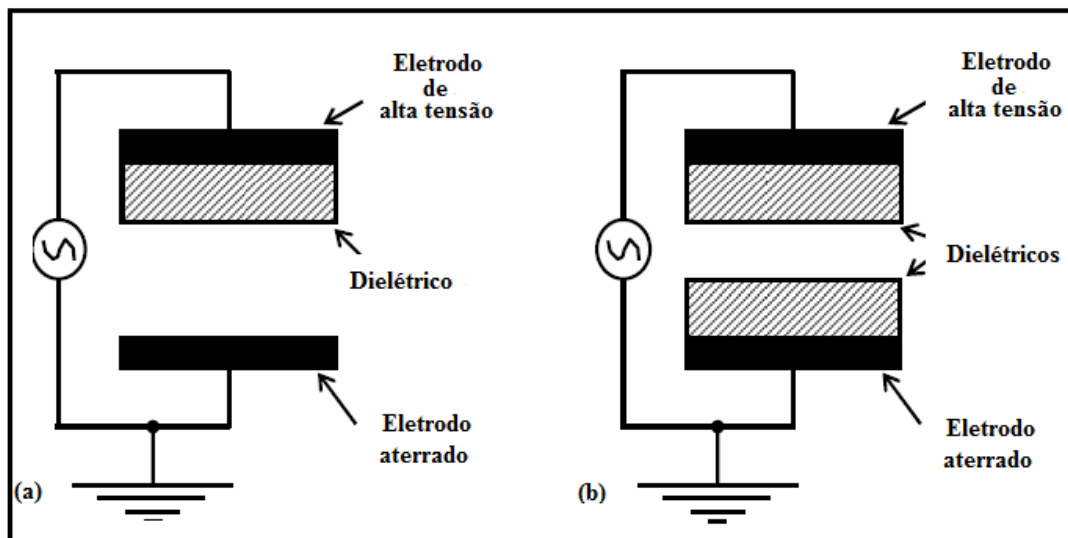
2.4.1.3 Configurações de reatores DBD

Um reator de Descarga por Barreira Dielétrica consiste de dois eletrodos separados a uma certa distância (gap), com a presença de pelo menos um meio dielétrico (vidro, cerâmica ou polímeros) entre os eletrodos. Os objetivos da camada dielétrica são: I) Limitar a passagem da corrente e de carga, para prevenir a formação de arcos. II) Distribuir as microdescargas de maneira uniforme sobre toda a superfície (FRIDMAN, 2008).

O DBD é operado em alta tensão AC ou pulsada, com frequências que podem variar de Hz à kHz, tempo de tratamento (segundos à minutos), em gases diferentes (Ar, Argônio, Hélio e Nitrogênio) e com variações do gap.

Na Figura 11a é apresentado um reator planar DBD com apenas uma camada de barreira dielétrica e na Figura 11b um reator planar DBD com duas camadas de barreira dielétrica.

Figura 11. (a) Reator de um DBD (b) Caracterização elétrica de um reator DBD com duas barreiras dielétricas.



FONTE: (NEHRA et al., 2008).

O DBD possui dois modos de trabalho, que são: o difuso e o filamentar. O modo de trabalho depende diretamente dos parâmetros de processo, tais como: frequência, voltagem, tipo do dielétrico, tipo de gás entre outras variáveis.

2.4.1.4 Modo de operação difuso

Este modo de operação da DBD é similar ao modo luminescente (*glow*) dos plasmas de baixa pressão. Devido ao modo difuso ser mais homogêneo, tal como é mostrado na Figura 12, ele é mais indicado para tratamento de superfícies por ser mais uniforme.

Figura 12. Modo de operação difuso DBD



Fonte: (SHAO et al., 2010).

Segundo Wagner et al. (2003) esse modo difuso também é conhecido como *Atmospheric Pressure Glow Discharge* (APGD) ou *One Atmospheric Uniform Glow Discharge Plasma* (OAUGDP). Os recentes avanços desse modo de operação de DBD surgiram a partir de 1995, com Roth e colaboradores na Universidade de Tennessee. Porém, a geração desse modo difuso em pressão atmosférica requer condições especiais, principalmente do tipo de gás utilizado, geralmente hélio ou nitrogênio puro. Além disso, esse modo costuma ser muito instável e sensível à impurezas de processos e instabilidades da tensão aplicada, devido a estes fatores seu uso em escala industrial ainda não é viável.

2.4.1.5 Modo de operação filamentar

A maioria das aplicações da DBD são operadas no regime filamentar. O modo filamentar é considerado não-homogêneo, devido ao fato das microdescargas serem descargas transientes (BARDOS; BARANKOVA, 2010). Elas iniciam-se onde as condições são mais favoráveis (ex: superfícies rugosas, alta intensidade de campo e imperfeições). Na Figura 13 é apresentado um exemplo de DBD no modo filamentar.

Quando o gás passa a se ionizar, ocorre uma tensão de ruptura, significando que o plasma começa a se formar, esse processo é conhecida como *breakdown*. O *breakdown* do regime filamentar inicia-se quase que simultaneamente em vários pontos da superfície e continua com o desenvolvimento de um grande número de microdescargas de curta duração, espalhados sobre toda camada dielétrica. Essas microdescargas possuem um raio de aproximadamente 100 μm cada.

Figura 13. Modo de operação filamental DBD.



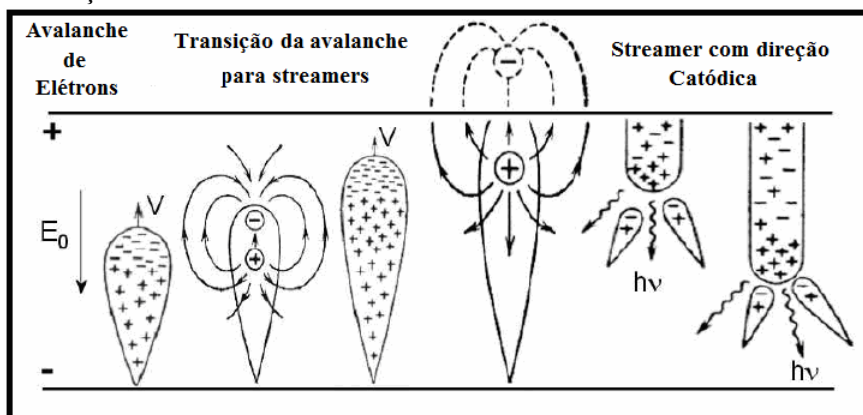
Fonte: (SHAO et al., 2010)

No modo filamental, o *breakdown* inicia-se com a formação de *streamers*, uma perturbação local do campo elétrico, em forma de uma onda de ionização. Quando uma alta tensão é aplicada entre os eletrodos, a emissão de elétrons da superfície do dielétrico no catodo é estimulada pela radiação UV por efeito fotoelétrico. Esses elétrons são acelerados pelo campo elétrico para exceder a energia para ionização do gás, e assim criar uma avalanche, no qual o número de elétrons duplica a cada geração pelas colisões de ionização. O *streamer* é formado quando a avalanche é grande o suficiente para criar a quantidade necessária de íons ($\sim 10^8$, critério de Meek), para fazer com que o campo elétrico interno seja da mesma magnitude do campo elétrico externo e os elétrons atravessem o gap chegando ao anodo, deixando para trás os íons e espécies ativas mais lentas. A carga positiva remanescente atrai a "cabeça" negativa das avalanches próximas formando um canal (árvore) ionizado que é nomeado de *streamer*. O *streamer* é uma perturbação do campo elétrico, em forma de uma onda de ionização. Quando o *streamer* conecta os dois eletrodos uma microdescarga é formada. O *streamer* pode ser positivo ou negativo: positivo, quando direciona-se para o catodo e negativo, quando direciona-se para o anodo (FRIDMAN, 2008; ROTH, 2001). Na Figura 14 é mostrado como um *streamer* é formado.

Segundo Siliprandi (2007) os *streamers* conectam o gap em nanosegundos e formam as microdescargas, conhecidas também como um canal de plasma fracamente ionizado. Onde uma intensa quantidade de elétrons flui através desse canal de plasma, até que o campo elétrico colapse. O colapso do campo elétrico é causado pelo acúmulo de cargas na superfície do dielétrico e pelos íons restantes que são muito lentos para sair do gap durante esse ciclo. Após a passagem dos elétrons pela microdescarga, o que resta são partículas neutras excitadas no canal, juntamente com as cargas depositadas na superfície do dielétrico e as cargas de íons restantes. Isso é chamado de cargas remanescente. As cargas remanescentes podem facilitar a formação de novas microdescargas nos mesmos lugares, quando a polaridade da voltagem aplicada inverter. Por isso, é possível ver os filamentos no DBD, caso as microdescargas se formassem em lugares novos à cada troca de polaridade, a descarga teria um aspecto uniforme. Portanto, o modo filamental no DBD, é um grupo de microdescargas que tenta se

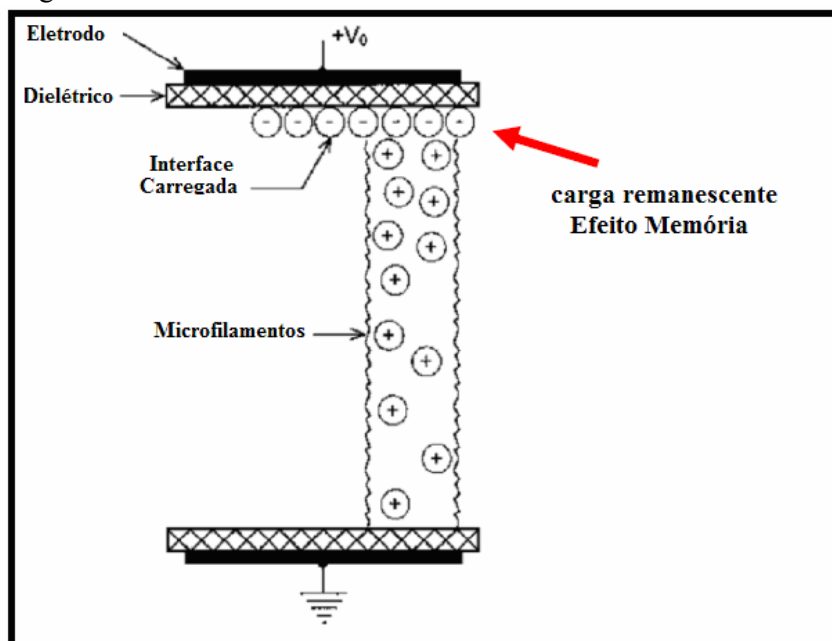
formar no mesmo lugar à cada troca de polaridade. O fato de que a carga remanescente não é completamente dissipada antes da formação de outra microdescarga é chamada de efeito memória. Na Figura 15 é ilustrada a carga remanescente.

Figura 14. Formação de streamer



Fonte: (SILIPRANDI, 2007).

Figura 15. Carga remanescente



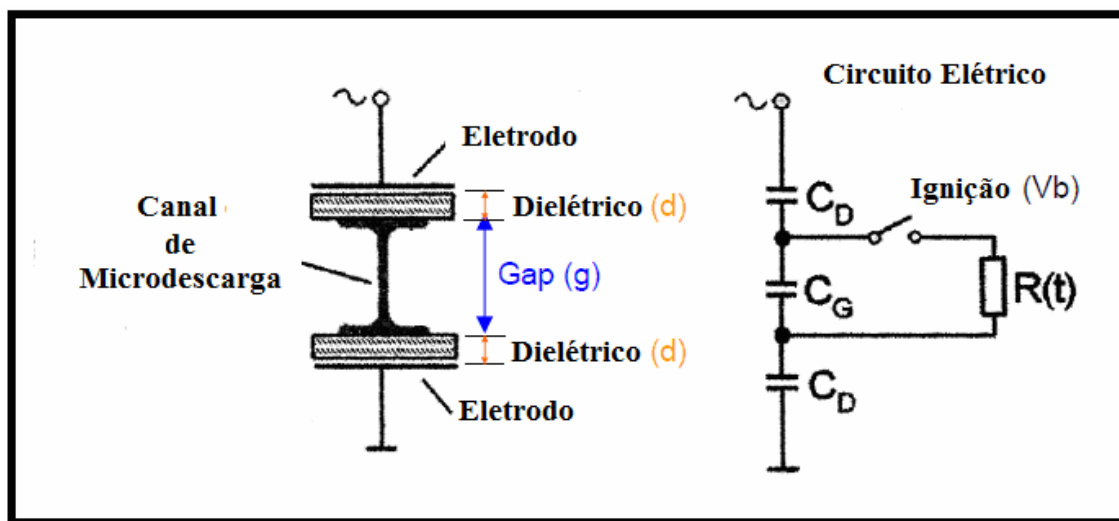
Fonte: (ROTH, 2001).

Neste trabalho foi utilizado um reator DBD, com duas camadas dielétricas, conforme Figura 10b, operando com ar atmosférico em modo filamental.

2.4.1.6 Características elétricas da Descarga por Barreira Dielétrica (DBD)

De acordo com Wagner (2003) e Prysiashnyi (2012) é possível caracterizar o comportamento da descarga DBD, com um circuito elétrico equivalente, conforme pode ser observado na Figura 16. Onde as duas camadas dielétricas (C_d) e o gap (C_g) atuam como capacitores em séries, uma chave como a ignição do breakdown (V_b) e um resistor representando as microdescargas. Os valores da capacitância da camada dielétrica dependem diretamente da espessura (d) e do material utilizado como dielétrico (ϵ_r), enquanto que, a capacitância do gap modifica-se quando o plasma está "on" ou "off". Quando o plasma está "off", a chave (V_b) fica em posição aberta e o circuito é caracterizado pela capacitância total equivalente dos três capacitores em série. Quando o plasma está "on", a chave (V_b) fica em posição fechada e são formadas as microdescargas que interligam os dois eletrodos no gap, caracterizada pelo resistor, que representa um canal condutivo, cuja resistência modifica-se em função do tempo. Nesta maneira, o capacitor C_g encontra-se "curto-circuitado" e a capacitância equivalente com o plasma C_d aumenta.

Figura 16. Esquema elétrico de um reator DBD



Fonte: Adaptado (KOGELSCHATZ, 2003).

Uma das formas de se calcular a capacitância total do circuito DBD é utilizando a equação 4, com base na capacitância equivalente dos três capacitores em série.

$$C_T = \frac{C_d C_g}{C_d + 2C_g} = \frac{C_g}{1 + 2C_g/C_d} = \frac{C_g}{1 + 2d/(\epsilon_r g)} \quad (4)$$

Onde:

ϵ_r = permissividade do dielétrico

d = espessura da dielétrico

g = distância do gap

C_d = capacitância do dielétrico

C_g = capacitância do gap

Kogelschatz (2003) afirma que para uma determinada configuração e parâmetros de operação fixos, todas as microdescargas são similares, pois iniciam-se à uma determinada voltagem de breakdown e terminam após a passagem de um fluxo de corrente ou de transferência de carga.

Na Figura 17a é apresentado um gráfico com as formas de tensão e corrente de uma DBD. A corrente foi obtida através da medição da tensão sobre uma resistência conhecida ligada em série ao resistor. É possível observar que durante a descarga a corrente apresenta uma série de picos de amplitude variável. Cada um desses picos corresponde a um grupo de microdescargas que ocorrem simultaneamente (SANTOS, 2010).

A Figura de Lissajous ($Q \times V$) é obtida através da plotagem da carga (Q) transportada entre os eletrodos, em função da tensão alternada aplicada, como apresentado na Figura 17b, onde a carga pode ser obtida experimentalmente medindo a tensão sobre um capacitor ligado em série ao reator, com uma capacitância conhecida (C).

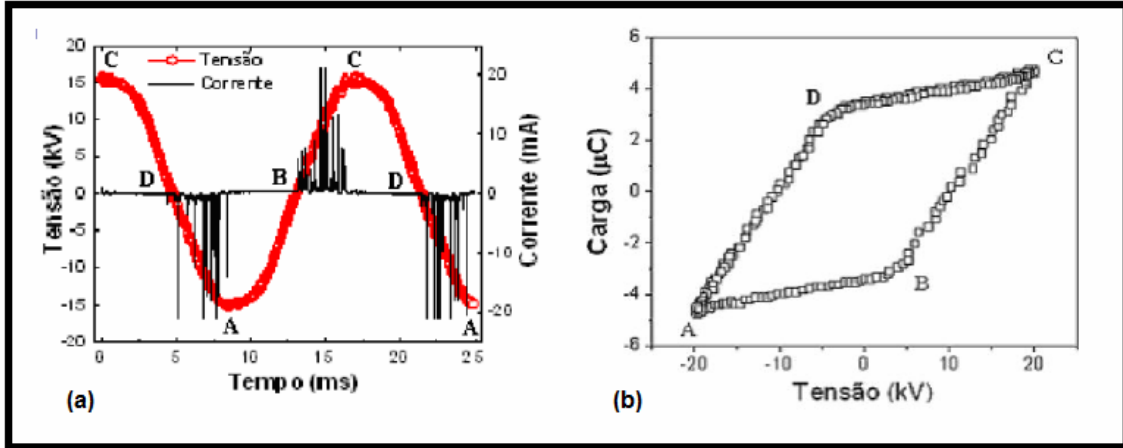
$$Q = CV \quad (6)$$

Na maioria das aplicações de DBD, a Figura de Lissajous tem a forma de um paralelogramo. Conforme a Figura de Lissajous (Figura 17b), os lados AB e CD correspondem à parte do ciclo onde não há descarga (plasma off), e BC e DA referentes a parte de ciclo onde há descarga (plasma on). Comparando com a Figura 17a, referente à corrente em função do tempo, é possível verificar que existem picos de corrente referentes às descargas durante BC e DA.

A área da figura de Lissajous corresponde à energia elétrica (E_{el}) consumida no plasma em um ciclo da tensão, como mostra a seguinte equação.

$$E_{el} = \oint Q dV(t) \quad (7)$$

Figura 17. (a) Gráfico da corrente e tensão x função do tempo (b) Figura de Lissajous (QxV)



Fonte: Adaptado (SANTOS, 2010).

Assim, a potência média P é dada pela expressão (WAGNER et al., 2003):

$$P = f \cdot E_{el} = f \cdot \text{Área da figura de Lissajous } Q-V \quad (8)$$

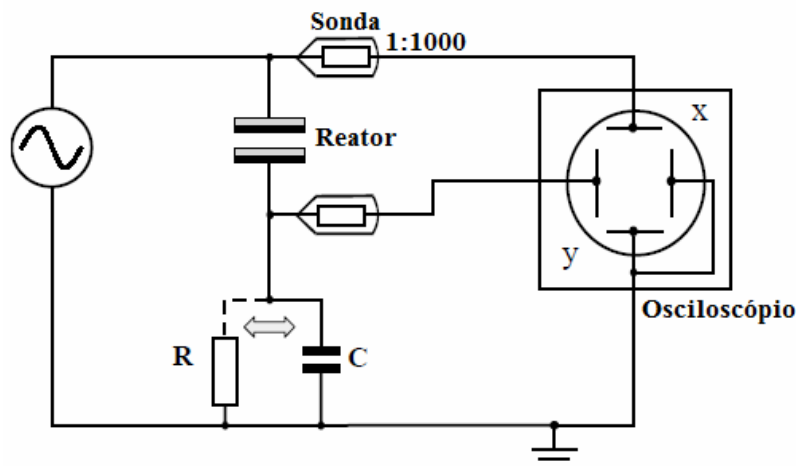
Através da Figura de Lissajous é possível também obter os valores da capacitância total e a capacitância do dielétrico. Para se obter a capacitância total (C_t) deve-se fazer o cálculo da inclinações das retas AB ou CD, que correspondem às partes do ciclo onde não há descarga. Enquanto que para a capacitância do dielétrico (C_d), basta fazer o cálculo da inclinação das retas BC ou AD, ciclo onde ocorrem as descargas (SOUZA, 2013), conforme as equações 9 e 10.

$$C_T = \left. \frac{dQ}{dV} \right|_{AB \text{ ou } CD} \quad (9)$$

$$C_d = \left. \frac{dQ}{dV} \right|_{BC \text{ ou } AD} \quad (10)$$

Na Figura 18 é apresentado um esquema experimental do reator DBD, onde a tensão é fornecida por uma fonte de alta tensão. Um resistor e capacitor com valores conhecidos, ligados em série ao reator (para medir respectivamente valores de corrente e de carga) e um osciloscópio ligado ao reator para coletar as formas de ondas.

Figura 18. Esquema experimental DBD.



Fonte: Adaptado (WAGNER et al., 2003).

2.4.2 Jato de plasma em pressão atmosférica

2.4.2.1 Características do jato de plasma

O jato de plasma em pressão atmosférica do inglês *atmospheric pressure plasma jet* (APPJ) tem atraído atenção de vários pesquisadores de todo o mundo nas últimas décadas, o uso e a aplicação de tal tipo de plasma ainda é considerado recente. Ao contrário dos plasmas à baixa pressão e a DBD, é possível gerar o plasma em um ambiente aberto em temperatura ambiente através do jato de plasma (BÁRDOS; BARÁNKOVA, 2010).

O jato de plasma é composto geralmente por tubos estreitos ou capilares, podendo ser gerado a partir de uma grande variedade de gases e pode operar em baixa frequência desde alguns Hz até dezenas de kHz ou em radiofrequência (RF), que abrange desde MHz até GHz. O plasma gerado pelo jato tem características que são próprias e dependem diretamente dos parâmetros, configuração e frequência utilizada (CASTRO, 2013).

Segundo Walsh et al. (2010) uma característica distinta do jato de plasma é a habilidade da geração de uma descarga estável em uma determinada região a partir do gás inerte e a de transportar o plasma para uma outra região com gás reativo para o tratamento de materiais, provendo reatividade química em locais diferentes sem comprometer a estabilidade do plasma. A separação da região de geração do plasma e da superfície a ser processada proporciona uma flexibilidade considerável para a aplicação dos jatos de plasma, principalmente para peças e materiais com geometrias complexas e em 3D. Essa característica

permite a aplicação em escala industrial. Os jatos de plasma tem sido aplicados no processamento de materiais (NOESKE, 2004; KIM et al., 2003; GARCIA et al., 2015), esterilização e o mais recente na medicina (WOEDTKE, 2013). Uma das pesquisas mais recentes é a aplicação de jatos de plasma no combate à nódulos cancerígenos (KEIDAR et al., 2013).

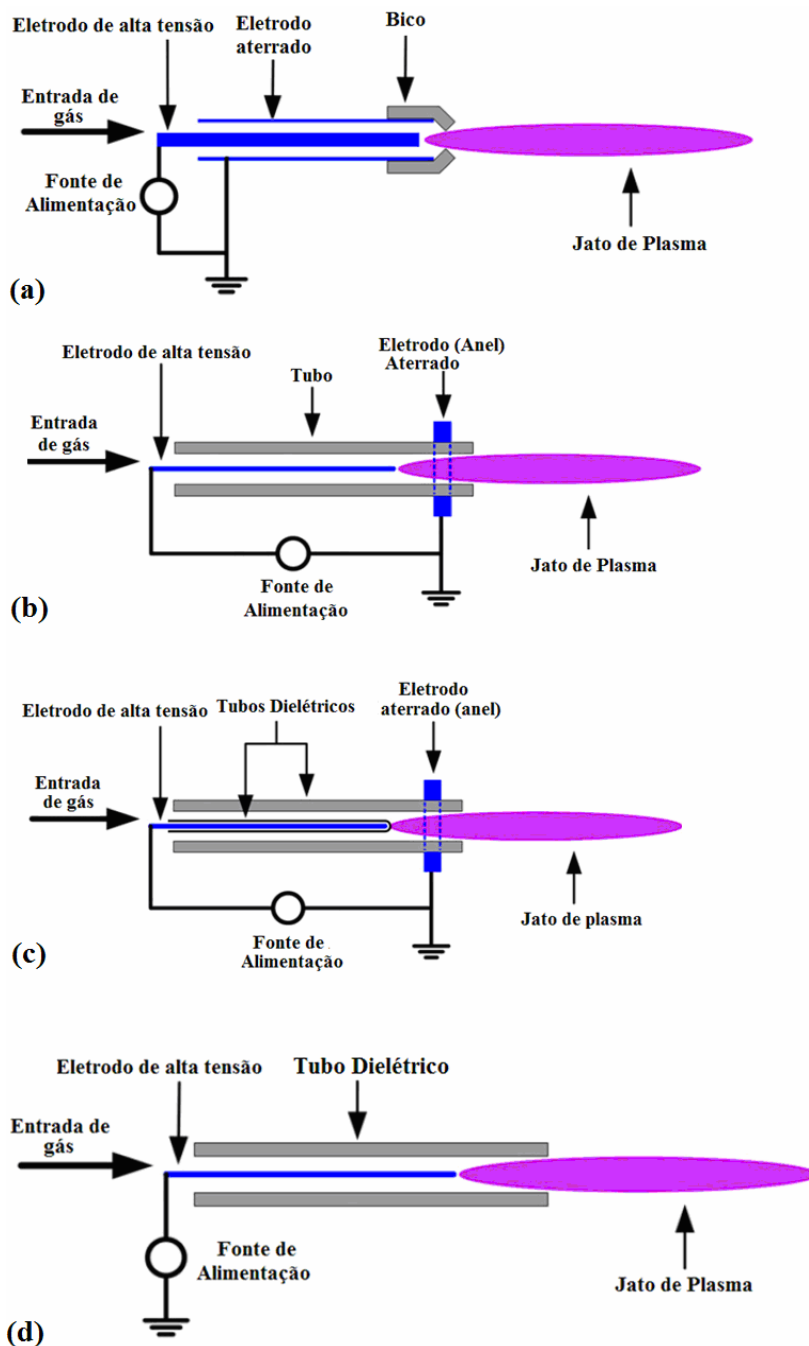
2.4.2.2 Configurações dos jatos de plasma

De acordo com Lu, Laroussi e Puech (2012), jatos de plasma operados com gases nobres são classificados em quatro categorias de acordo com suas configurações: jatos sem dielétrico (SD), jatos com descarga por barreira dielétrica (DBD), jatos tipo DBD (DBD-like) e jatos com eletrodo único (SE). Na Figura 19 é apresentado um tipo de cada categoria de jato.

O jato sem dielétrico (SD) ilustrado na Figura 19a é geralmente aplicado ao tratamento de materiais não sensíveis à altas temperaturas, uma vez que nessa configuração a temperatura de operação do plasma varia de 50 a 300°C, dependendo da tensão aplicada.

Os jatos tipo DBD (DBD-like), apresentado na Figura 19b é geralmente utilizado para tratamento de materiais isolantes, uma vez que não há barreira dielétrica. Quando a pluma de plasma não está em contato com nenhum material condutor, a descarga é parecida com a DBD, porém quando a pluma do plasma está em contato com um material condutor, a descarga ocorre diretamente através do eletrodo de alta tensão ao material condutor a ser tratado formando um arco. A função do tubo dielétrico é a de apenas guiar o fluxo de gás, portanto nessa configuração deve-se evitar a formação de arcos pela falta de um dielétrico. Os jatos com descarga por barreira dielétrica (DBD) mostrado na Figura 19c possui baixa densidade de potência e a temperatura do plasma é aproximada da ambiente. Além disso, com o uso do dielétrico em volta do eletrodo de alta tensão não há risco da formação de arcos. Jatos com eletrodo único são similares ao jato do tipo DBD, conforme mostrado na Figura 19d, a única diferença é que não há um eletrodo anel sobre o tubo dielétrico. A função do tubo dielétrico é a de apenas guiar o fluxo de gás. Devido ao risco de arcos, esse tipo de configuração é apropriada para tratar materiais não sensíveis à temperatura (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

Figura 19. (a) jato de plasma sem dielétrico (b) jato do tipo DBD- (c) jato com DBD (d) jato com eletrodo único.



Fonte: (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012)

Nesta dissertação foi utilizado um jato de plasma com eletrodo único similar ao apresentado na Figura 19d, porém, com uma modificação na extremidade do tubo dielétrico. Foi realizado um alargamento em forma de cone na extremidade de saída do jato. Até o presente momento existem somente alguns trabalhos com este tipo de configuração de jato de

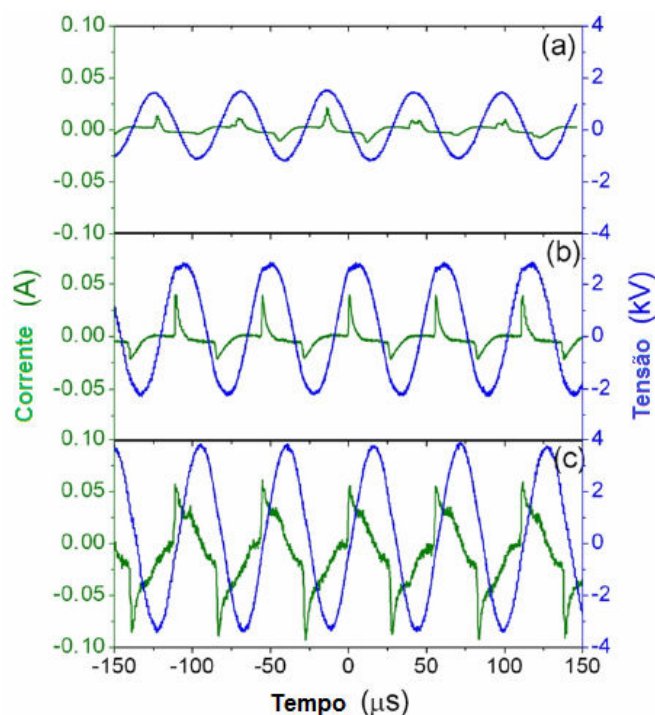
plasma, sendo utilizado em tratamento de materiais (CASTRO; KOSTOV; PRYSIAZHNYI, 2015; SCHMIDT-BLEKER et al., 2015).

2.4.2.3 Modos de operação

Os jatos de plasma podem operar em três modos, sendo eles: caótico, bala (*bullet*) e contínuo (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012). De acordo com Fridman e Friedman (2012) o modo caótico é observado somente logo após a tensão de ruptura do gás, e com a crescente aumento de tensão a descarga entra, consequentemente, no modo *bullet*. Enquanto que, o modo contínuo é observado apenas quando a tensão aplicada é alta suficiente. As transições entre os modos caótico para *bullet* e *bullet* para contínuo são abruptos e distintos, cada modo possui suas próprias e diferentes características de operação. Um maneira de se diferenciar os modos de operação do jato segundo Walsh et al. (2010), é através do sinal de onda da corrente, conforme pode ser observado no exemplo da Figura 20. Estes três modos de operação foram observados em um jato de plasma alimentado com fluxo de hélio, pelo fato dessa tecnologia ser relativamente recente não existem estudos ainda sobre os modos de operação de jatos de plasma alimentados por outros tipos de gases.

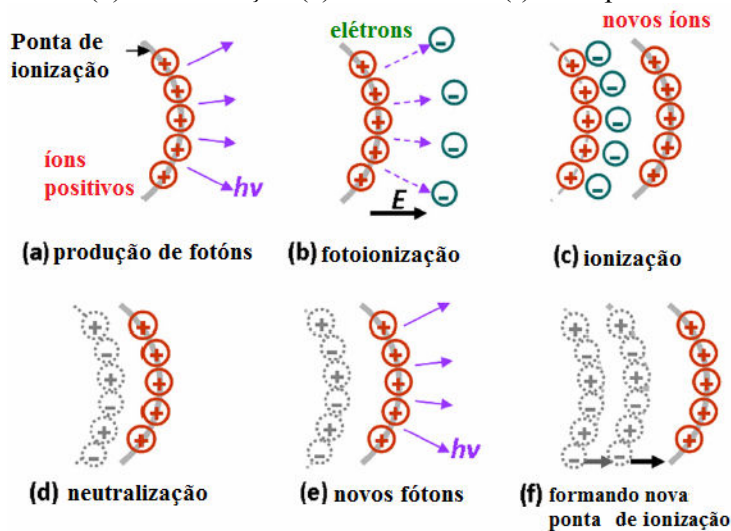
Segundo Walsh et al. (2010) o modo *bullet* ou bala é o modo de operação mais conhecido e estudado, devido à geração das balas de plasma (*plasma bullets*). O jato de plasma é um sistema que gera pequenos volumes de plasma (balas) discretas e luminosas que se movimentam rapidamente ao longo do comprimento do jato com uma velocidade da ordem de 10^5 m/s. Uma das possíveis teorias sobre as balas de plasma é o modelo de propagação de streamers através da fotoionização proposto por Dawson, no qual, os streamers passam a ganhar energia na região onde o campo elétrico é intenso, para depois liberar parte dessa energia na propagação através da região do campo elétrico fraco. A parte do campo elétrico fraco serve apenas como um guia de caminho para a ponta do filamento. Assumindo-se que a ponta dos filamentos é composta por numerosos íons positivos, os fótons emitidos dela criam fotoelétrons a uma pequena distância da ponta. O campo elétrico intenso entre os fotoelétrons e a ponta do streamer gera uma rápida aceleração dos elétrons iniciando assim uma avalanche. Quando a avalanche atinge um número suficiente de elétrons, a ponta do filamento é neutralizada totalmente, resultando na criação de uma nova região positiva a uma pequena distância da ponta do filamento (CASTRO, 2013). Na Figura 21 está ilustrado a teoria da fotoionização de Dawson.

Figura 20. Gráfico de corrente e tensão do jato de plasma operado com fluxo de hélio em (a) modo caótico (b) modo bullet (c) modo contínuo.



FONTE: (WALSH et al.,2010).

Figura 21. Teoria da fotoionização de Dawson. (a) produção de fótons (b) fotoionização (c) aceleração dos elétrons (d) neutralização (e) novos fótons (f) nova ponta de ionização.



Fonte: (WALSH et al.,2010).

3.0 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as técnicas de caracterização mais específicas, como o teste da fita de adesão e as técnicas eletroquímicas. As demais caracterizações: ângulo de contato e energia superficial, rugosidade com perfilometria óptica confocal, espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios-x, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura são apresentadas no Apêndice A.

3.1 TESTE DA FITA DE ADESÃO

O teste da fita de adesão é regido pela norma ASTM D3359 (2009). Os métodos descritos na norma são utilizados para verificar se a adesão do revestimento no substrato metálico está em nível adequado de aceitação. A norma ASTM D3359 é utilizada como um método qualitativo. Existem dois tipos de métodos descritos na norma: o A e o B. O método A é recomendado para aplicação em campo, enquanto que o método B é recomendado para aplicação em laboratórios.

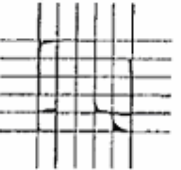
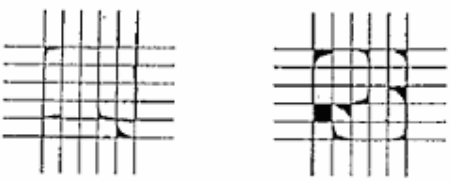
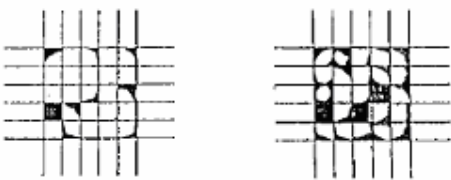
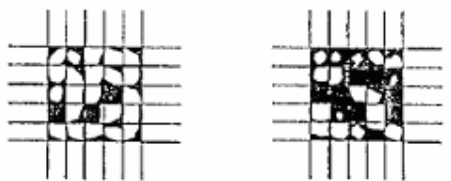
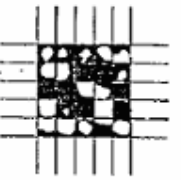
Ambos métodos estão relacionados à aplicação e remoção de uma fita adesiva sobre cortes realizados sobre o revestimento. No método A, um corte em X deve ser realizado sobre o filme até o substrato, depois a fita deve ser aplicada sobre os cortes e então removida, a adesão então é classificada qualitativamente em uma escala de 0 a 5. No método B, seis cortes devem ser feitos nas direções vertical e horizontal da amostra recoberta com tinta ou revestimento formando assim um quadrado, os cortes devem ir do revestimento superficial ao substrato metálico, a fita deve ser aplicada sobre os cortes e então removida, a adesão é avaliada por comparação através da Tabela 5 numa escala de 0B a 5B.

O método B será descrito em detalhes a seguir, uma vez que o mesmo será aplicado nesta dissertação.

Antes da realização do teste, as amostras devem estar limpas e secas. Para revestimentos com espessura entre 50 μm e 125 μm , os cortes devem ser realizados com 2 mm de espaçamento entre cada corte. Deve-se realizar seis cortes em cada lado formando assim um quadrado. Uma escala de aço com escala de 0,5 mm deve ser utilizada para guiar os cortes. Após os cortes, a fita deve ser aplicada sobre a área seccionada. Para assegurar um bom contato da fita com o revestimento uma borracha deve ser utilizada para provocar fricção entre ambos. A aplicação da fita deve ser realizada por um tempo de $90 \pm 30\text{s}$, logo depois a

fita deve ser removida. Após a retirada da fita a avaliação deve ser realizada através da comparação visual da amostra testada com a Tabela 4.

Tabela 4. Classificação dos resultados do teste de adesão.

CLASSIFICACAO DOS RESULTADOS PARA O TESTE DE ADESAO. (MÉTODO B)		
Classificação	% de área removida	Superfície no qual ocorreu descamação dentro da área seccionada e classificação de adesão .
5B	0% Nenhum	
4B	Menor que 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Maior que 65%	

Fonte: (ASTM, 2009)

3.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

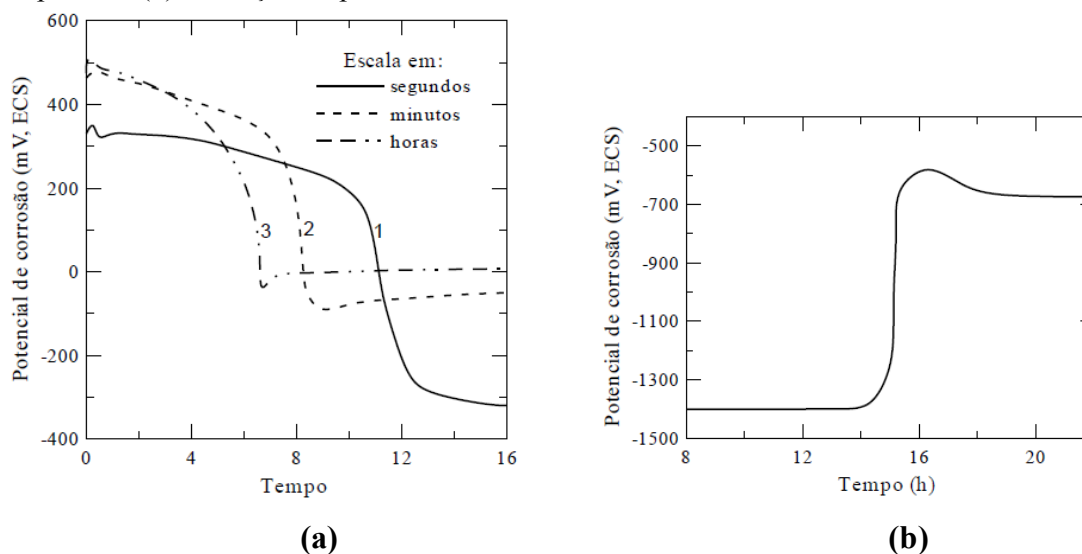
3.2.1 Potencial de circuito aberto (E_{oc})

Esta técnica geralmente é utilizada ao se iniciar um estudo de eletrodos sólidos em solução eletrolítica, sendo considerada uma das técnicas eletroquímicas mais simples de ser aplicada na qual, realiza-se a medida do potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência em função do tempo e em circuito aberto (WALTER, 1986).

O potencial de estabilização ou de corrosão como também é chamado serve de ponto de partida para se programar vários outros experimentos, como as medidas de impedância eletroquímica e as curvas de polarização (OLIVEIRA, 2010).

Segundo Wolyne (2003) o acompanhamento do potencial de circuito aberto é recomendado nos estágios iniciais de ensaios, pois dele podem ser extraído informações importantes que ocorrem durante as medições. Na Figura 22 são apresentados dois exemplos, onde foram verificadas diferenças significativas do potencial ao longo dos ensaios.

Figura 22. Exemplos de variação do potencial de corrosão ao longo de ensaios (a) dissolução de película (b) formação de película de óxido.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Na Figura 22a é apresentado um exemplo de dissolução de película de óxido de um aço inox, em três diferentes tempos de medição do potencial imerso em solução de ácido nítrico. A maioria dos metais, principalmente dos que se passivam, apresentam uma película

fina de óxido na sua superfície. Quando um metal é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película, sendo esta etapa em geral acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão para valores mais negativos conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 22a (WOLYNEC, 2003).

Na Figura 22b é mostrado um exemplo de formação de película de óxido por precipitação em uma liga de zinco imersa em solução de hidróxido de cálcio saturada. Em alguns meios pode-se formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudopassiva pelo mecanismo de precipitação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente para valores positivos. Após essa variação de potencial, a superfície do zinco fica recoberta por uma camada de $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (WOLYNEC, 2003).

3.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Uma das técnicas mais aplicadas ao monitoramento e avaliação de processos de corrosão eletroquímica é a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), cujo nome foi proposto por Mansfeld em 1988. Essa técnica é também conhecida como método de impedância eletroquímica ou método de impedância AC. É um método que, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, aplica-se um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência (WOLYNEC, 2003).

A EIS consiste no estudo da resposta de um sistema à aplicação de uma perturbação contínua de pequena amplitude seja ela em potencial ou em corrente, sendo o mais comum a perturbação em potencial (E) e medindo a saída da variação em corrente (I) alternada. Quanto menor a amplitude do potencial, menor será a variação da resposta na corrente. A relação temporal entre o potencial e corrente corresponde à impedância do sistema, pois a impedância (Z) pode ser definida como uma relação de E e I (AQUINO, 2006).

De acordo com Wolyneec (2003), em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico, E , e a corrente elétrica, I , variam com o tempo de acordo com as seguintes expressões:

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (15)$$

$$I(t) = I_0 \cos (\omega t + \phi) \quad (16)$$

$$\omega = 2 \pi f \quad (17)$$

Sendo:

E_0 = amplitude do sinal (V)

ω = frequência angular, expresso em radiano (rad).

f = frequência com que a corrente alternada oscila (Hz)

I_0 = representa a amplitude máxima da corrente (A)

ϕ = conhecido como ângulo de fase, sendo a defasagem de corrente em relação ao potencial.

Enquanto que a relação entre o potencial elétrico e a corrente elétrica é obtida por meio de uma relação semelhante à lei de Ohm:

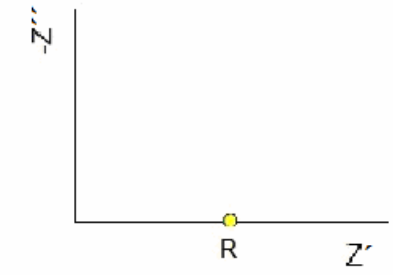
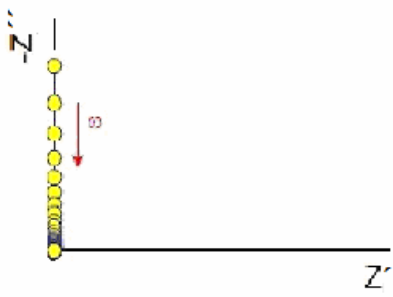
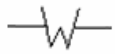
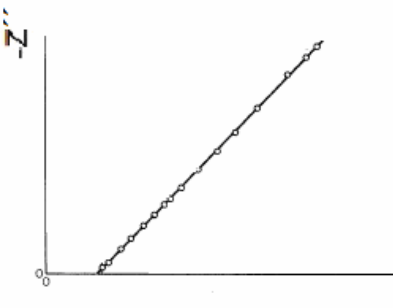
$$E(t) = ZI(t) \quad (18)$$

Na equação 18, onde E é amplitude de oscilação do potencial elétrico, I é a amplitude da corrente elétrica e Z é definido como impedância, que é equivalente à resistência do material para circuitos de corrente alternada.

Além disso, os sistemas eletroquímicos metal/solução apresentam um comportamento que pode ser adaptado a um circuito elétrico equivalente, constituído por resistores, capacitores entre outros elementos. Na Tabela 5 pode-se observar as principais simbologias e expressões de impedância para alguns circuitos elétricos.

Através da Tabela 5, é possível verificar que em um circuito resistivo a equação de impedância não possui número complexo, porém em um elemento capacitivo a equação de impedância passa a ter um componente imaginário. O elemento de warburg é apresentado também, a impedância de Warburg (Z_w) é utilizada para casos especiais de difusão linear semi-infinita. Neste caso, na representação de Nyquist, obtém-se a configuração caracterizada pela presença de um trecho retilíneo, formando um ângulo de 45° com o eixo real (WOLYNEC, 2003).

Tabela 5. Elementos de circuitos eletrônicos.

Elementos de Circuito	Equação de Impedância	Representação Gráfica Diagrama de Nyquist
	$Z = R$	
	$Z = -j/2\pi fC$	
	$Z_W = \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2}$	

FONTE: Adaptado (OLIVEIRA, 2010; CHEMIE, 2015; WOLYNEC, 2003).

Quando a resposta de corrente está defasada em relação ao potencial, o sistema tem característica capacitiva ou indutivas e a impedância tem um componente imaginário. Quando não há defasagem, a impedância tem apenas uma componente real e o comportamento é resistivo. Estes diferentes comportamentos e suas variações ao longo de uma varredura de frequências podem estar associados às características do processo eletroquímico.

A impedância pode ser dada por um número complexo, sendo possível de exprimi-la por meio das relações:

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad (19)$$

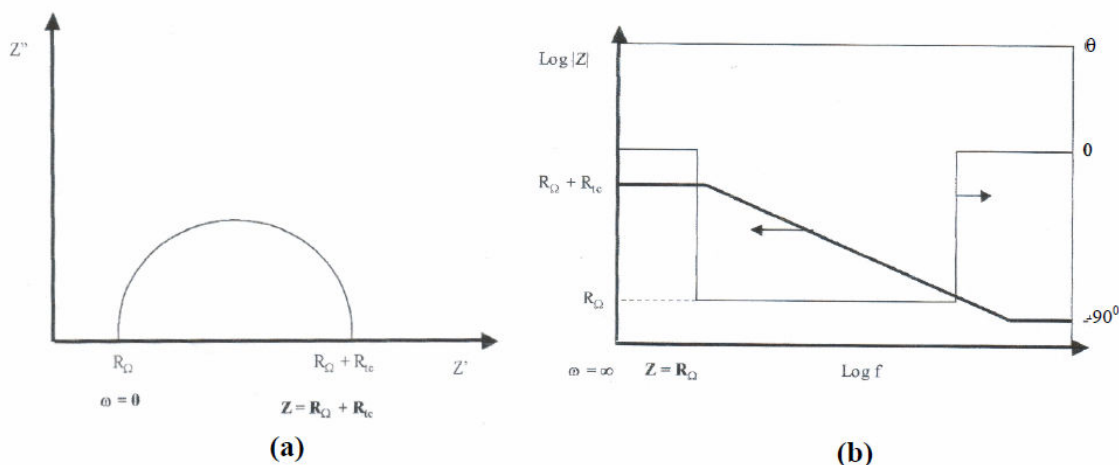
$$Z = Z_r + jZ_i \quad (20)$$

Nas quais, j é um número complexo, $|Z|$ representa o módulo da impedância, Z_r é a impedância da parte real e Z_i é a impedância da parte imaginária do número complexo Z .

A análise dos resultados de impedância pode ser feita através da interpretação dos diagramas de Bode, Nyquist, Linear e Monologarítmica, ou através de circuitos equivalentes. Sendo os diagramas de Bode, Nyquist e circuitos equivalentes os mais utilizados para se obter informações acerca de corrosão e defeitos da interface eletrólito / filme. (OLIVEIRA,2010).

Segundo Aquino (2006) o uso dos diagramas de Nyquist em conjunto com o de Bode é aplicado quando deseja-se observar a impedância imaginária (Z_i) versus a impedância real (Z_r), medidas em diferentes frequências no diagrama de Nyquist. Enquanto que, no diagrama de Bode encontra-se o logaritmo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (ϕ) em função do logaritmo da frequência. Na Figura 23 é mostrado a representação de ambos diagramas.

Figura 23. Representação (a) diagrama de Nyquist (b) diagrama de Bode.



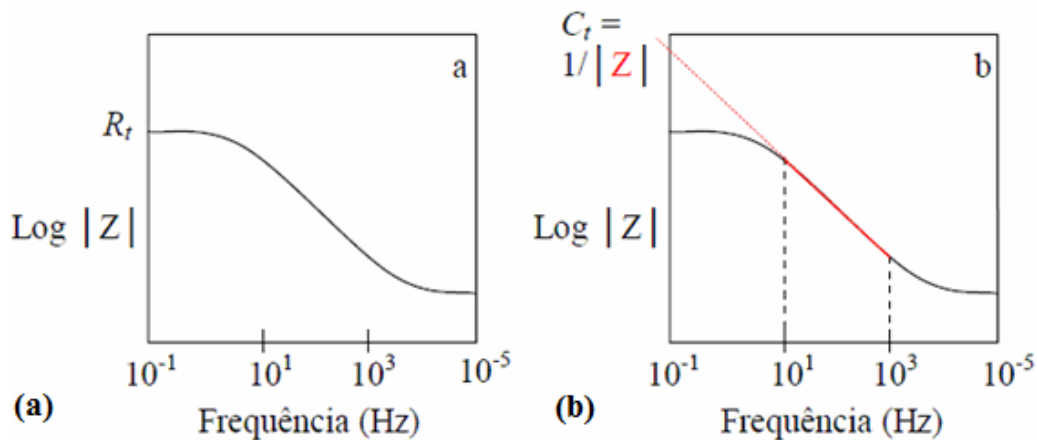
Fonte: (AQUINO, 2006).

De acordo com Mascagni (2009) a partir do diagrama de Bode é possível encontrar-se em baixas frequências (10^{-1} Hz) a resistência total R_t que representa a soma da resistência do eletrólito, da resistência à polarização e da resistência de poros, ou seja, a resistência à corrosão, ilustrado pela Figura 24a. Já em altas frequências (10^5 Hz) a resistência encontrada dependerá do material analisado, podendo ser atribuída em alguns casos apenas a resistência do eletrólito. Os resultados de impedância, também, podem ser avaliados pela capacitância total C_t que, pode ser calculada pela extrapolação da curva de impedância em função da região linear das frequências em 10^1 a 10^3 Hz, interceptando o eixo da impedância em 0,1 Hz,

conforme apresentado na Figura 24b. Como em altas e baixas frequências a impedância mostra-se independente da frequência, a capacitância total pode ser expressa por:

$$C_t = 1 / |Z| \quad (21)$$

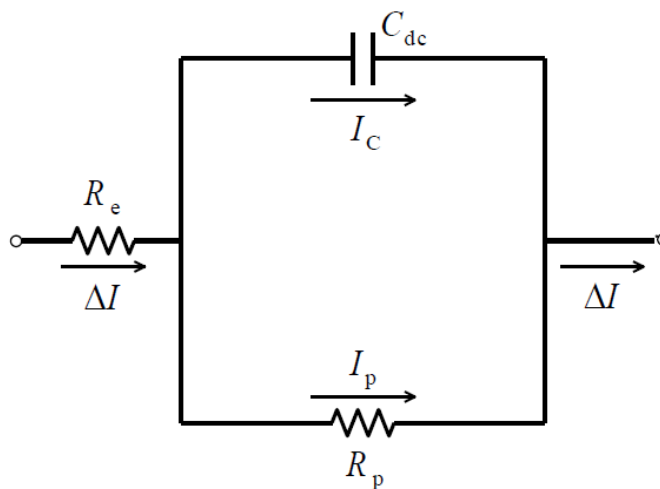
Figura 24. Diagrama de Bode $|Z|$ utilizado para obter os valores de (a) resistência total R_t em e (b) capacitância total C_t .



Fonte: (MASCAGNI, 2009).

Na Figura 25 é apresentado um circuito equivalente simples da interface / eletrodo. E a Tabela 6 mostra os processos físicos associados ao elemento correspondente ao sistema do circuito equivalente.

Figura 25. Circuito simples de interface / eletrodo.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Onde:

R_e = resistência elétrica do eletrólito.

R_p = resistência de polarização.

C_{dc} = capacitância da dupla camada

Tabela 6. Correlação entre os processos físicos e os elementos de um circuito equivalente

Processo físico	Elemento de circuito
• transferência de carga • dupla camada elétrica • camadas superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos) • adsorção • transporte de massa	• resistores R_e, R_p • capacitor C_{dc} • capacitor C • pseudocapacitor C_θ e resistor R_θ • pseudocapacitor C_w e pseudo-resistor R_w

Fonte: (WOLYNEC, 2003).

É importante ressaltar que a correlação dos processos com os elementos do circuito deve ser feita de maneira mais próxima da real para se obter dados consistentes. É comum pesquisadores utilizarem modelos e referências propostos e testado por outros, tais como Mansfeld (o nomeador da EIS) e colaboradores.

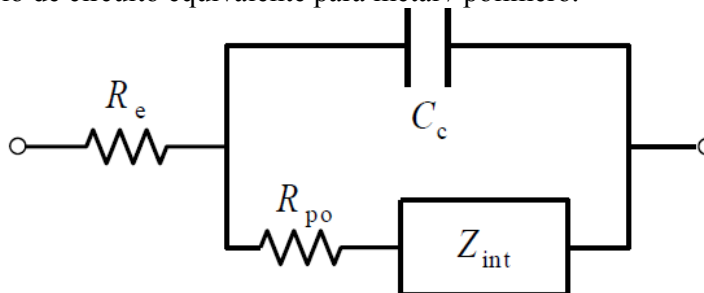
3.2.2.1 Avaliação de revestimento polimérico através da EIS

Segundo Mascagni (2009) a técnica de EIS pode ser utilizada para monitorar a degradação de revestimentos orgânicos, tal como para caracterizar as propriedades de barreira de filmes aplicados sobre metais, quando em meio aquoso. Importante ressaltar que nessa técnica o sinal de perturbação aplicado em torno de um potencial, possui uma amplitude pequena (no máximo de 20 mV), não causando nenhuma consequência irreversível para o sistema ou ao eletrodo de trabalho.

Mansfeld et al. (1997) afirma que se for realizada uma análise da EIS ajustando-se os dados e componentes em um circuito equivalente (CE), pode-se obter informações a cerca da propriedade resistiva do filme polimérico, início da delaminação do filme e da geração e propagação da corrosão na interface revestimento / metal. Na Figura 26 é apresentado um

modelo de circuito equivalente proposto para um metal revestido com uma camada polimérica.

Figura 26. Modelo de circuito equivalente para metal / polímero.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Onde:

R_{po} = é a resistência do poro.

Z_{int} = é a impedância de interface.

C_c = é a capacitância do revestimento.

O parâmetro R_{po} estaria, em princípio, associado com as falhas no revestimento dentro das quais estaria ocorrendo corrosão do metal base. R_{po} tem sido usado para classificar o desempenho de diferentes sistemas de pintura. Onde R_{po} é o valor medido após um determinado tempo de ensaio. A impedância de interface Z_{int} tem propriedades diferentes para diferentes sistemas de pintura. Para películas de tinta finas, aplicadas sobre aço ou alumínio, Z_{int} pode ser uma combinação em paralelo de C_{dc} com R_p (WOLYNEC, 2003).

Para evitar interpretações errôneas do revestimento, é melhor restringir a interpretação dos dados em parâmetros simples, tal como a resistência global do sistema é representado pelo módulo da impedância em baixa frequência ($|Z|_{0.01\text{Hz}} \sim R_{\text{solução}} + R_{\text{poro}} + R_{\text{transferência de carga}}$). Enquanto que, a capacitância de um revestimento pode ser determinada através do módulo da impedância em uma frequência fixa (exemplo: 10 kHz), na equação 22 (OLIVIER, POELMAN, 2012).

$$C_c = \frac{1}{2\pi 10^4 |Z|_{10\text{kHz}}} \quad (22)$$

Wang, Zuo e Tang (2013) utilizaram a EIS para avaliar a proteção de uma liga de alumínio coberta com um primer do tipo epoxy rico em Mg e em Mg-Al. Segundo os autores a substituição do epoxy rico em apenas Mg (50%) por Mg-Al (20% - 30%) contribuiu para

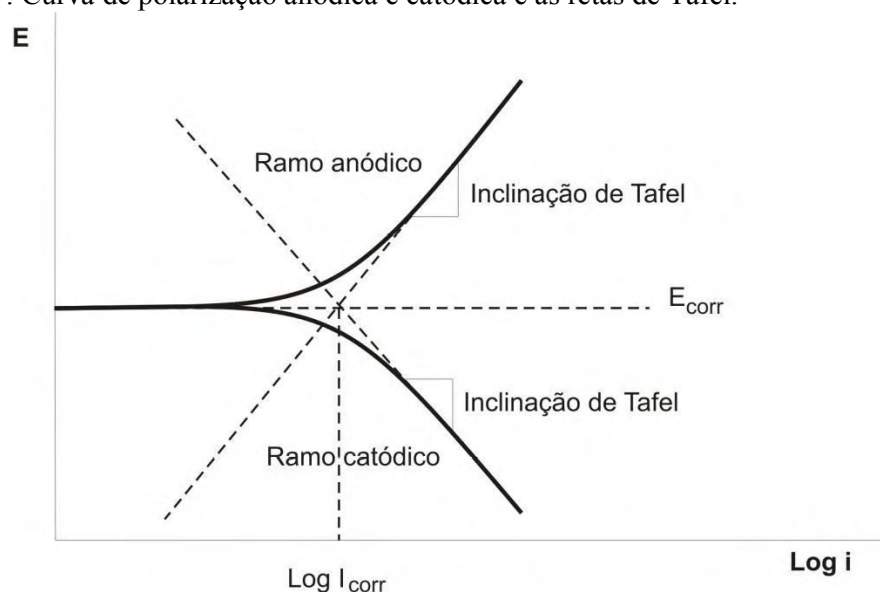
uma melhor proteção da liga da série 2xxx estudada. A adição das partículas de Al diminuiu a distribuição das partículas de Mg no primer, a formação de poros e a degradação do revestimento. Para verificação, foram realizados monitoramentos da resistência do revestimento e da capacitância do revestimento por um período de 25 dias. Os resultados mostram que o revestimento de primer rico apenas em Mg obteve menores valores de resistência e maiores valores de capacitância, indicando uma maior adsorção do eletrólito e portanto menos resistente que o primer rico em partículas de Mg-Al, que obteve maiores valores de resistência e menor de capacitância do revestimento.

3.2.3 Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é um método baseado em conceitos eletroquímicos que permite determinar a taxa de corrosão e a susceptibilidade à corrosão de materiais específicos em diferentes meios eletrolíticos. A ocorrência da polarização leva a uma aproximação dos potenciais referentes às reações anódicas e catódicas, aumentando a resistência ôhmica do sistema, o que limita a velocidade do processo corrosivo. Em um experimento potenciodinâmico, a corrente representa a taxa na qual as reações anódicas e catódicas irão ocorrer no eletrodo de trabalho (OLIVEIRA, 2010).

Assim, as reações de corrosão podem ser controladas predominantemente por polarizações nas regiões anódicas ou catódica. A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação foi verificada empiricamente por Tafel. A partir da extrapolação das retas de Tafel de uma curva de polarização (Figura 27) é possível encontrar o E_{corr} e a corrente de corrosão I_{corr} . A partir do valor do E_{corr} é possível avaliar se o material é nobre, ou seja, se apresenta uma tendência de não reagir com o meio e atuar como uma camada passiva. Já a partir da I_{corr} é possível analisar a intensidade da permeação de espécies corrosivas no material. Para realizar as medidas do E_{corr} e da I_{corr} por polarização potenciodinâmica, é utilizado um potenciostato que aplica sobre o sistema em análise valores de potenciais pré-estabelecidos, sendo possível variar o potencial tanto da região catódica para a anódica (direção mais positiva), como da região anódica para a catódica, e as alterações ocorridas na corrente são monitoradas (MASCAGNI, 2009).

Figura 27. Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel.



Fonte: (MASCAGNI, 2009).

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Alumínio

A liga de alumínio AA7075-T7351, com dimensões de Ø15 x 3mm, utilizada neste trabalho foi fornecida pelo grupo de Implantação Iônica por Imersão a Plasma do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos.

4.1.2 Composição Química

A composição química da liga de alumínio foi analisada por um equipamento de espectrometria de emissão ótica a vácuo, fabricado pela ARL(*Apply Research Laboratories*), o resultado experimental e valores médio da composição química da liga AA7075, conforme Alcoa (2010) estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores médio e experimental da composição química da liga AA7075.

Elementos	AA7075	AA7075 (%)
	Valor Médio (mín - máx %)	Valor experimental (%)
Al	87,2 - 91,4	89,6
Zn	5,1 - 5,9	5,9
Mg	2,1 - 2,9	2,4
Cu	1,2 - 2,0	1,4
Fe	0 - 0,5	0,27
Si	0 - 0,4	0,07
Ti	0 - 0,2	0,02
Cr	0,18 - 0,28	0,18
Mn	0 - 0,3	0,08
Outros	0 - 0,15	0,08

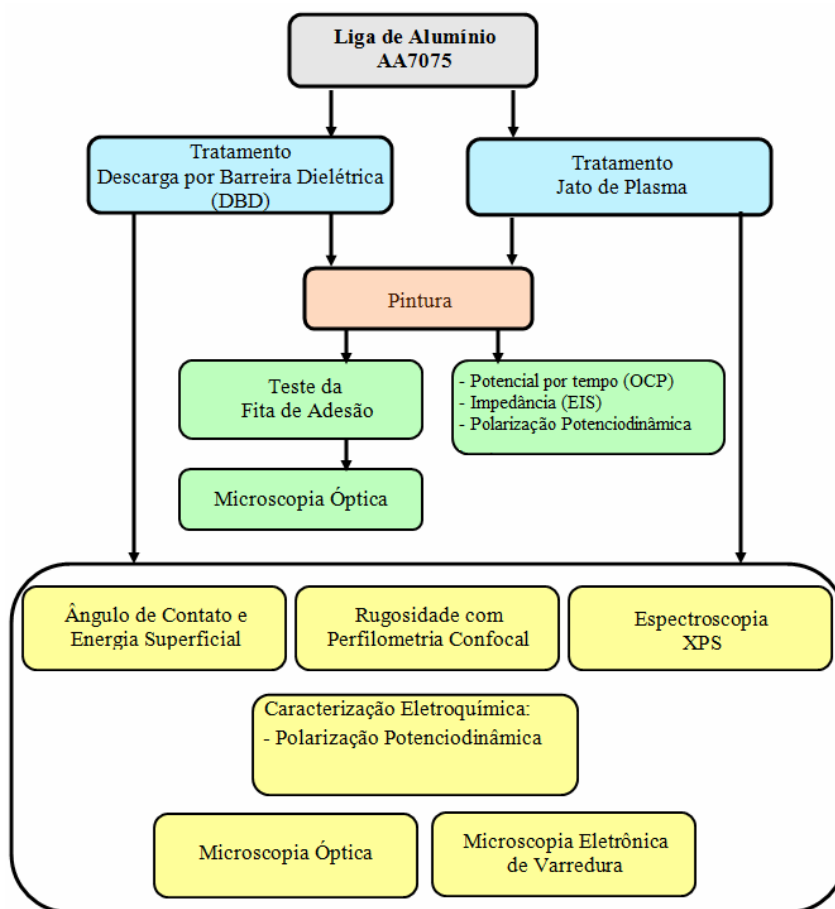
4.1.3 Tinta

A tinta poliuretano JET GLO® da marca *Sherwin-Williams* foi utilizada neste trabalho para pintar as amostras da liga de alumínio AA7075. Esta tinta é específica para finalização e acabamento externo em aeronaves comerciais. A especificação da tinta de acordo com o fabricante, encontra-se no Apêndice B.

4.2 METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 28 apresenta as etapas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 28. Fluxograma dos tratamentos a plasma e caracterização do AA7075.



Fonte: próprio autor (2015).

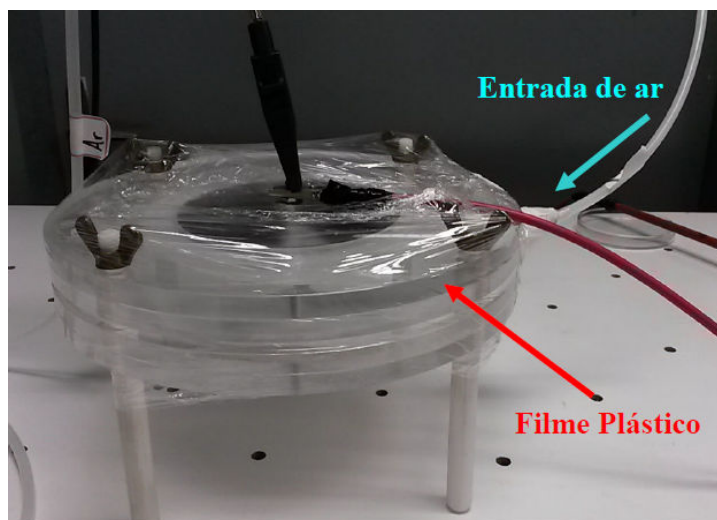
Antes de qualquer tratamento ou caracterização, as amostras AA7075 como recebidas foram lavadas com água deionizada, em seguida imersas em álcool isopropílico no banho ultrassônico por 15 min para desengraxe e secas com ar levemente aquecido para evitar o aparecimento de manchas. Todos os testes de caracterização, exceto XPS e MEV foram reproduzidos em duplicata para verificar a reprodutibilidade e a incerteza das medições conduzidas.

4.2.1 Processos à Plasma

4.2.1.1 Descarga por Barreira Dielétrica (DBD)

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado um reator DBD já existente no Laboratório de Plasmas e Aplicações da FEG-UNESP para o tratamento da liga de alumínio AA7075 em pressão atmosférica, conforme mostra a Figura 29. Esse reator possui dois eletrodos de aço inox com diâmetro de 12 cm cada, o eletrodo ligado à alta tensão é o superior, enquanto que o eletrodo inferior está aterrado. Possui como dielétrico uma folha de Mylar com 0,25 mm de espessura em cada eletrodo, a distância entre os dois dielétricos "gap" foi definida em 4 mm.

Figura 29. (a) Foto do reator DBD (b) Plasma gerado.



(a)

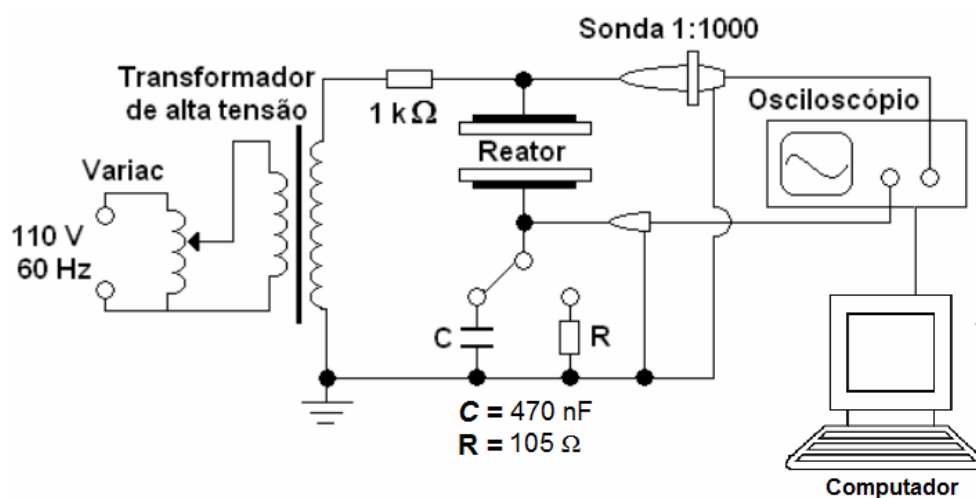


(b)

Fonte: próprio autor (2015).

A tensão aplicada no reator é fornecida por um transformador de alta tensão (110/20000 Vrms), alimentado por um Variac operando na frequência de 60 Hz. Uma resistência de alta tensão (1 k Ω) protege o transformador no caso de ocorrência de arcos elétricos. Os parâmetros utilizados no tratamento da liga AA7075 foram: tensão de 30 kV pico-a-pico, para os tempos de 5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min, com fluxo de ar comprimido (8 L/min). A Figura 30 mostra o diagrama esquemático da montagem experimental utilizada no tratamento das amostras de alumínio com DBD.

Figura 30. Diagrama esquemático da montagem experimental da DBD.



Fonte: Adaptado de (SANTOS, 2010).

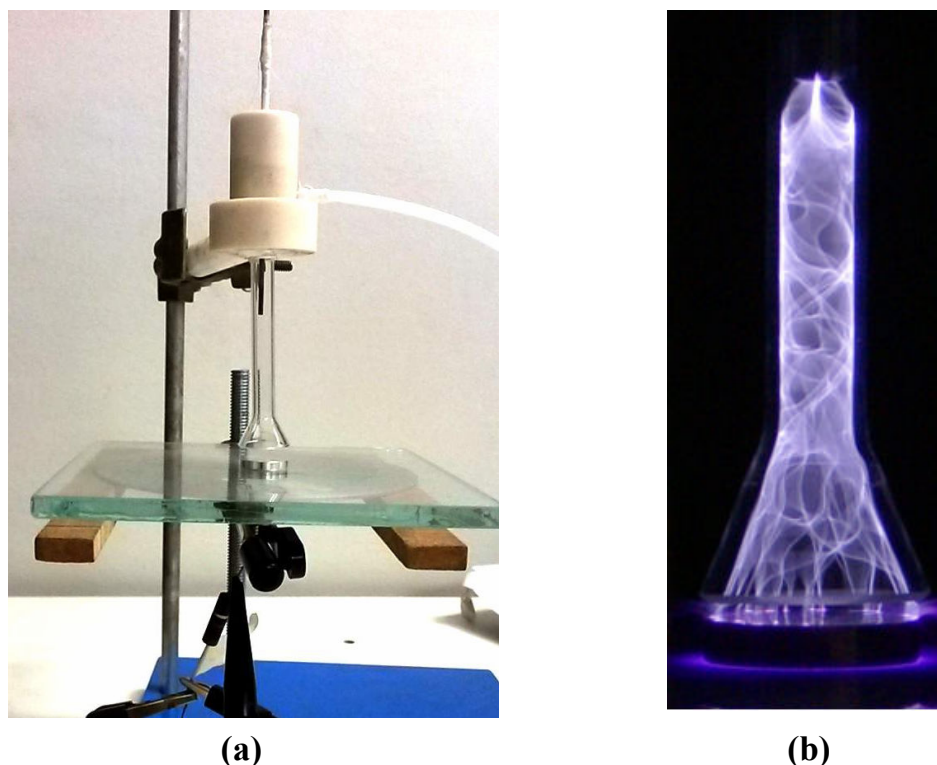
A tensão aplicada foi medida usando uma sonda de alta tensão 1:1000 (Tektronix P6015, 100 M Ω , 3,0 pF) e um osciloscópio digital (Tektronix TDS 3032, 300 MHz) acoplado a um computador que registrou os dados de tensão, carga e corrente.

4.2.1.2 Jato de Plasma

Um jato de plasma com bocal aberto, desenvolvido no Laboratório de Plasmas e Aplicações da FEG-UNESP, foi utilizado para o tratamento da liga de alumínio AA7075 em pressão atmosférica.

O sistema do jato é constituído por um tubo Pyrex, sendo composto por um bocal aberto com diâmetro de 16 mm, eletrodo de alta tensão de aço inox com 1 mm de espessura, mesa de vidro com 2,3 mm de espessura e eletrodo aterrado com diâmetro de 155 mm e espessura de 5 mm abaixo do vidro, conforme mostra a Figura 31.

Figura 31. (a) Foto do jato de plasma com bocal aberto (b) Foto do plasma gerado.

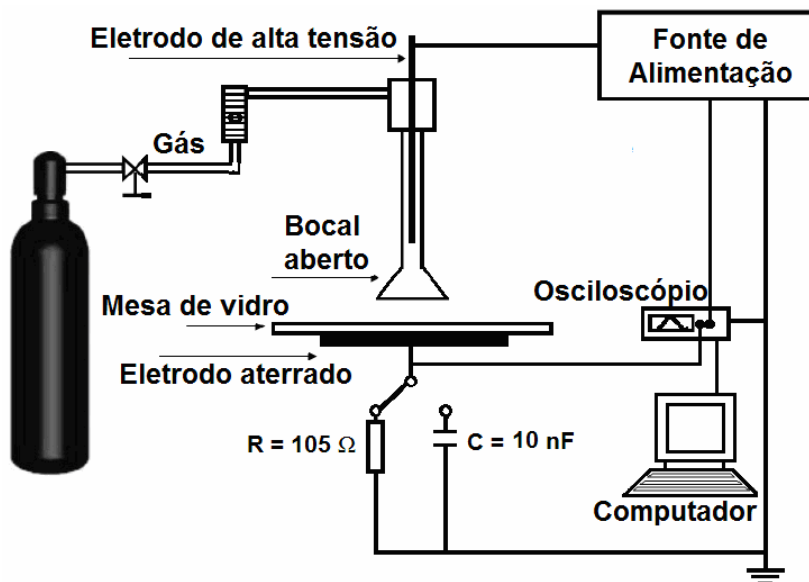


Fonte: próprio autor (2015).

O plasma foi gerado com uma fonte de alimentação AC (Minipuls 4, GBS Elektronik, Dresden Germany), os parâmetros utilizados no tratamento da liga de alumínio foram: frequência de 19 kHz, tensão de 12 kV pico-a-pico, tempos de tratamento de 20, 30, 40 e 60s, com fluxo de argônio (1,2 L/min). A distância da amostra até o bocal do jato foi fixada em 1 mm. Na Figura 32 é apresentado o diagrama esquemático da montagem experimental utilizada no tratamento das amostras de alumínio com o jato de plasma.

Os dados de tensão, carga e corrente foram obtidos através de um osciloscópio digital (Tektronix TDS 3032, 300 MHz) acoplado a um computador.

Figura 32. Diagrama esquemático da montagem experimental do jato de plasma.



Fonte: próprio autor (2015).

4.2.2 Pintura da liga de alumínio AA7075

Amostras da liga de alumínio tratadas a plasma foram pintadas com tinta poliuretano aeronáutica da marca Sherwin-Williams. A pintura foi aplicada manualmente com um pincel pequeno com cerdas macias e deixadas secar em temperatura ambiente por 48 horas. Apenas uma camada foi aplicada e a espessura média do filme foi de aproximadamente $85 \, \mu\text{m} \pm 10 \, \mu\text{m}$.

4.2.2.1 Teste da fita de adesão

Nesta dissertação, o teste da fita de adesão foi realizado conforme o método B da norma ASTM D3359, descrito anteriormente no capítulo 3.

Com um estilete e uma escala de aço foram realizadas seis incisões horizontais e verticais sobre a liga de alumínio pintada, formando 25 quadrados com 2mm de comprimento em cada lado. Depois, a fita filamentosa da marca 3M (modelo 8809) foi aplicada sobre os cortes, uma borracha foi utilizada para esfregar a fita sobre a liga de alumínio pintada, a fim

de garantir bom contato entre ambos. A fita foi aplicada por um tempo de 90s e depois retirada. A classificação da adesão foi realizada por comparação através da Tabela 4, já apresentada anteriormente no capítulo 3.

4.2.3 Caracterizações da liga de alumínio AA7075

4.2.3.1 Ângulo de contato e energia superficial

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no modo “séssil drop” usando um goniômetro Ramé Hart modelo 300 com uma câmera digital de alta resolução conectado a um computador através do software *DROPimage*, localizado no Laboratório de Plasmas e Aplicações da FEG-UNESP. Água deionizada e diodometano foram utilizados como líquido testes, o volume da gota utilizado foi fixado em 2 μ L. O cálculo da energia superficial foi realizado através do software *DROPimage's Surface Energy - Two Liquids* e os componentes polar e dispersivo foram obtidos através do método da média geométrica.

Todos os gráficos de ângulo de contato apresentados nesta dissertação são referentes aos valores obtidos com água deionizada, enquanto que para os valores de energia superficial foram utilizados ambos os líquidos.

4.2.3.2 Rugosidade com perfilometria confocal

Um microscópio confocal da marca Leica modelo DCM 3D foi utilizado para avaliar a rugosidade da superfície da liga de alumínio. A topografia das amostras foram medidas com uma lente objetiva de 5x em um campo de visão de 2,55 mm x 1,91 mm.

Os valores da rugosidade (R_{rms}) foram extraídos por linhas oblíquas a partir das imagens topográficas da superfície com a aplicação de um filtro *cut-off* de 0,8 mm.

4.2.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A caracterização química da superfície da liga de alumínio AA7075 foi realizada com um equipamento Kratos modelo AXIS ULTRA DLD, usando uma fonte monocromática de Al, corrente de 10 mA, tensão de 15 kV e energia de 160 eV. Os espectros foram referenciados a partir da linha C1s (energia de ligação, BE = 284,4 eV). A análise foi realizada no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) no INPE de São José dos Campos.

4.2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras de AA7075 foram realizadas no microscópio da marca e modelo LEO ZEISS 1450VP, localizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo (DEMAR EEL-USP).

4.2.3.5 Microscopia Óptica

As análises de microscopia óptica das amostras de AA7075 foram realizadas no laboratório de metalografia e análise de imagens da FATEC de Pindamonhangaba. As imagens do teste de adesão foram realizadas com um estereoscópio da marca Olympus, modelo SZ2ET e aumento de 6,7x. Para as micrografias do alumínio AA7075, antes e após os testes de corrosão foi utilizado um microscópio óptico da marca e modelo *Olympus* BX51M com aumento de 50x à 200x.

4.2.3.6 Técnicas Eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um potenciostato da marca AutoLab, modelo PGSTAT 302N, localizado no Laboratório de Corrosão da FATEC de Pindamonhangaba.

A configuração experimental utilizada em todos os experimentos continha uma célula eletroquímica com capacidade de 200 mL e um arranjo com três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (amostra de AA7075 com área exposta = 0,64 cm²), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e contra eletrodo (platina). Todos os experimentos eletroquímicos foram

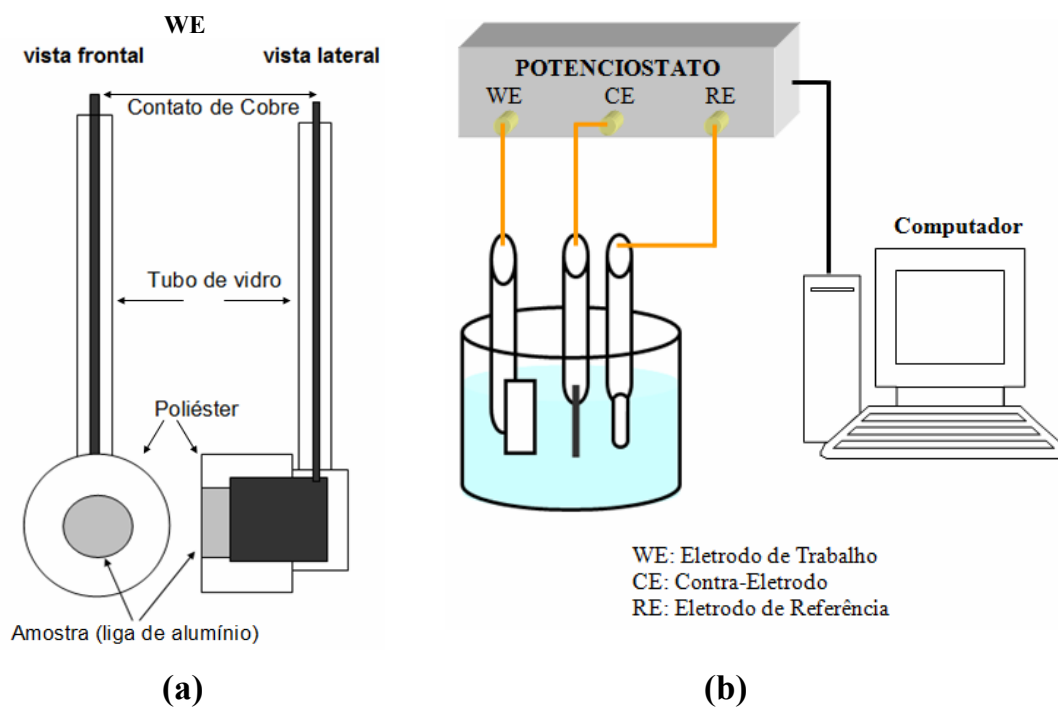
conduzidos a temperatura ambiente e a concentração da solução utilizada foi de NaCl 3,5% (m/m). Na Figura 33a é mostrado a estrutura do eletrodo de trabalho, na Figura 33b o desenho de montagem experimental dos ensaios eletroquímicos e na Figura 33c uma foto da célula eletrolítica.

Antes de iniciar os experimentos de OCP e EIS as amostras permaneceram imersas na solução por 20 horas, para atingir um estado de equilíbrio. Após o tempo de imersão, foi realizada a medição da variação do potencial em circuito aberto (E_{oc}) em função do tempo de imersão por mais 3 horas.

Os espectros de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10^5 à 10^{-2} Hz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV e uma taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década.

As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 0,33 mV/s, em uma faixa de potenciais que variou de -1,2 à 0,5 V.

Figura 33. (a) Eletrodo de trabalho (b) desenho esquemático da montagem experimental (c) foto da célula dentro da gaiola de Faraday.



(c)

Fonte: próprio autor (2015).

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente, serão apresentados os resultados obtidos da caracterização elétrica do reator DBD e do jato de plasma. A seguir, serão apresentados os resultados das análises das amostras da liga de alumínio AA7075 tratadas por DBD e jato de plasma, obtidos através das medidas de ângulo de contato, energia superficial, rugosidade por perfilometria confocal, teste de adesão, técnicas eletroquímicas e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

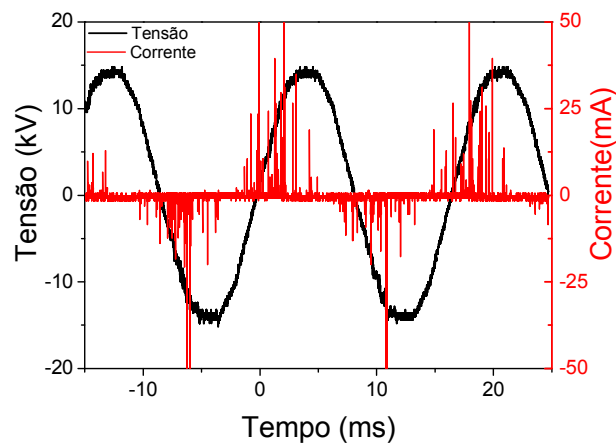
5.1 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

5.1.1 Descarga por Barreira Dielétrica

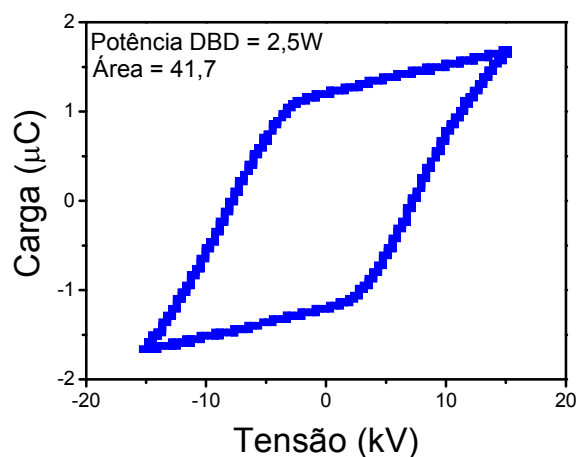
As amostras da liga de alumínio foram tratadas em um reator DBD, no qual as descargas foram geradas em pressão atmosférica. A corrente das descargas foi obtida experimentalmente medindo-se a tensão sobre um resistor de $105\ \Omega$ ligado em série ao reator, como apresentado na Figura 34a. A carga transportada nas descargas foi obtida medindo-se a tensão sobre um capacitor de $470\ \text{nF}$ em série ao reator através da equação (6), descrita no capítulo 2. Os valores de carga medidos em função da tensão aplicada são apresentados na Figura de Lissajous, como mostra a Figura 34b.

A área interna da figura de Lissajous Q-V por um período da tensão aplicada corresponde a energia elétrica (Eel) dissipada por ciclo de tensão, conforme equação (7) apresentada no capítulo 2. Assim, a potência do tratamento foi obtida pela multiplicação da energia elétrica consumida pela frequência utilizada (60Hz), de acordo com a equação (8), descrita no capítulo 2. Para uma tensão de $30\ \text{kV}_{\text{p-p}}$, a potência média calculada foi de $2,5\ \text{W}$.

Figura 34. DBD: (a) formas típica de onda de corrente e da tensão (b) Figura de Lissajous.



(a)



(b)

Fonte: próprio autor (2015).

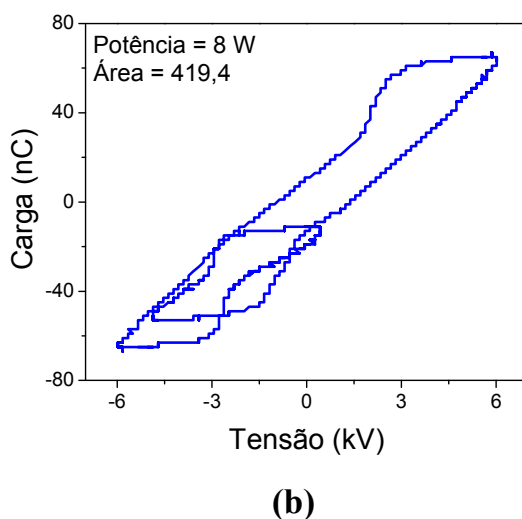
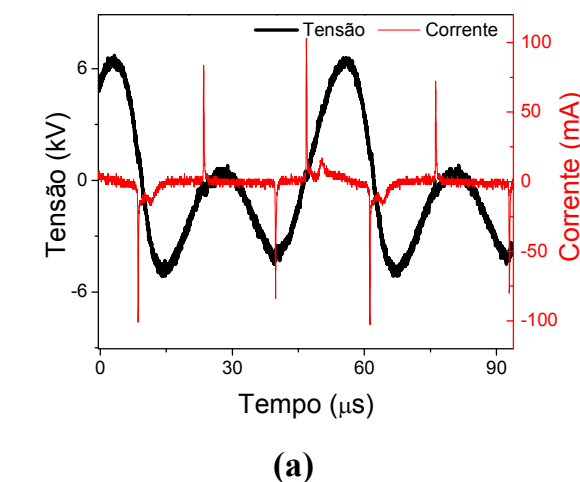
5.1.2 Jato de Plasma

O jato de plasma com bocal aberto (*horn like nozzle*) utilizado para tratar as amostras de alumínio foi gerado em pressão atmosférica, com fluxo de argônio (1,2 L/min), tensão de 12 kV_{p-p} e frequência de 19 kHz.

As medidas da corrente de descarga, carga e potência foram realizadas conforme mesmos procedimentos utilizados no DBD. Foi medida a tensão sobre um resistor de 105 Ω ligado em série ao circuito do jato para encontrar a corrente de descarga. A carga foi obtida

medindo-se a tensão sobre um capacitor de 10nF e a potência foi calculada através da energia elétrica dissipada por ciclo de tensão, obtida através da área da figura de Lissajous, multiplicada pela frequência aplicada de 19 kHz. Para uma tensão de 12 kV_{p-p}, a potência média calculada foi de 8 W. As curvas de tensão e corrente do jato de plasma são apresentadas na Figura 35a e a Figura de Lissajous Q-V é mostrada na Figura 35b.

Figura 35. Jato de plasma: (a) forma típica de onda de corrente e da tensão (b) Figura de Lissajous.



Fonte: próprio autor (2015).

Para reduzir a potência do jato, o formato de onda da tensão do plasma foi ajustado em um sinal senoidal com dois períodos, um semiciclo maior e outro menor, conforme apresentado na Figura 35a.

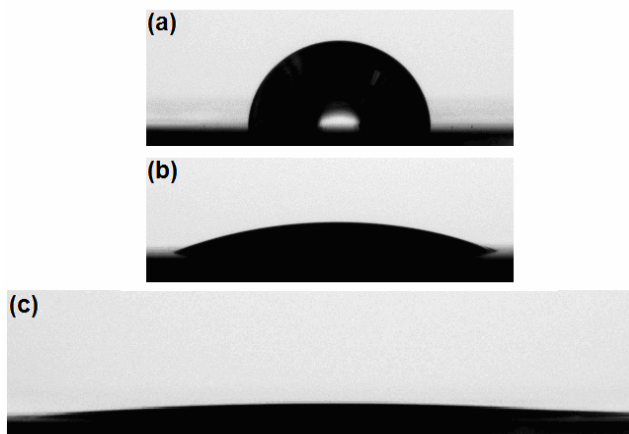
A Figura de Lissajous gerada pelo jato de plasma, apresentado na Figura 35b, possui um formato diferente da DBD. Nota-se a presença de duas figuras uma sobrepondo a outra, uma maior e outra menor, não sendo possível verificar um formato característico. As duas figuras estão associadas ao formato de onda da tensão que apresenta dois períodos. Sendo assim, a área da Figura Q-V que corresponde ao semi-período menor é quase 3 vezes menor do que a área do semi-ciclo maior. Assim, o potencial medido é menor comparado com o sinal que tem forma regular e amplitude maiores.

5.2 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL

5.2.1 Ângulo de contato e Energia Superficial

As medidas de ângulo de contato e energia superficial foram realizadas para avaliar a molhabilidade das amostras da liga AA7075 após os tratamentos de jato de plasma e DBD, conforme parâmetros citados previamente. Na Figura 36 são apresentadas as imagens da gota de água deionizada sobre as amostras da liga de Al tratadas e não tratada. Houve um maior espalhamento da gota sobre as amostras tratadas (Figura 36 b e 36c) do que a não tratada (Figura 36a), nota-se também, que a gota de água espalhou-se mais na superfície da liga de Al tratada com DBD (Figura 36c) do que a tratada por jato de plasma (Figura 36b).

Figura 36. Imagens da gota de água sobre as amostras da liga de Al (a) não tratada (b) tratada com jato de plasma 60s (c) tratada com DBD 15 min.

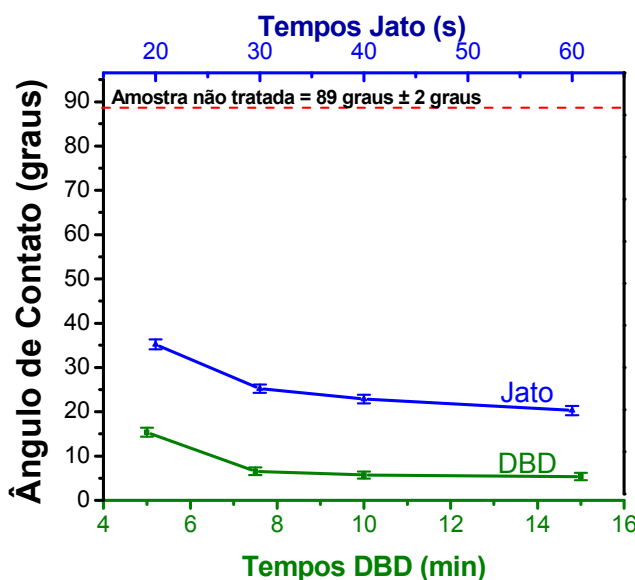


Fonte: próprio autor (2015).

Na Figura 37 é apresentado os resultados da medida de ângulo de contato com água deionizada em função dos tempos do tratamento a plasma (jato e DBD) na liga de alumínio estudada. As amostras não tratadas mostraram-se praticamente hidrofóbicas com uma média de ângulo de contato de cerca de $89^\circ \pm 2^\circ$.

Observa-se que o ângulo de contato da liga de Al diminuiu gradualmente com os tempos de tratamento, resultando em um aumento significativo da hidrofilicidade de todas as amostras tratadas a plasma em ambos tipos de tratamento (jato e DBD). Porém, nota-se uma diferença considerável entre os resultados obtidos nos dois tipos de tratamentos.

Figura 37. Resultados de ângulo de contato após tratamento com jato de plasma e DBD.



Fonte: próprio autor (2015).

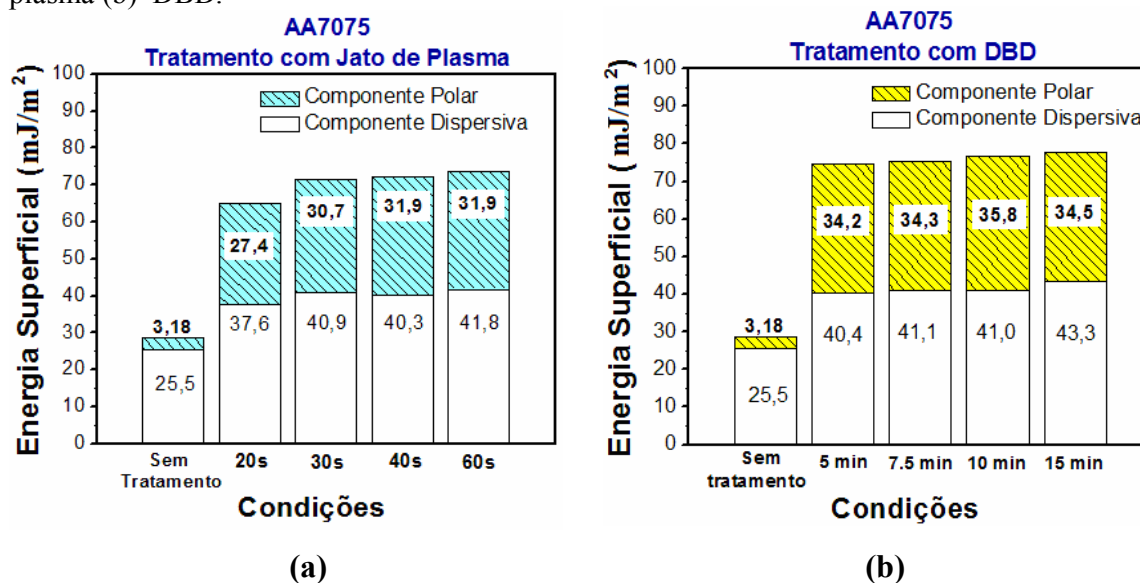
No caso do jato de plasma, o ângulo de contato diminuiu de 89° para cerca de 20° no maior tempo de tratamento (60 s), houve um aumento de quase 80% na molhabilidade superficial. Enquanto que, no caso do tratamento a plasma com DBD, o ângulo de contato diminuiu de 89° para cerca de 5° no maior tempo de tratamento (15 min), proporcionando assim, um aumento da molhabilidade da liga de Al de aproximadamente 95%. Esse efeito pode ser atribuído à remoção de contaminantes orgânicos da superfície da liga de Al tratada com plasma, além da interação das espécies geradas na descarga com a superfície da liga. As espécies reativas podem ser: O^+ , N , N^+ , O , O^- , OH^- entre outros (SANTOS, 2010; BONOVA et al., 2008). No caso da DBD, as amostras foram expostas ao plasma formado de ar e por isso

geraram uma quantidade maior de espécies ativas do que as amostras expostas ao jato de plasma com argônio.

Em ambos tratamentos, as amostras da liga AA7075 tornaram-se hidrofílicas, porém o tratamento com DBD conseguiu valores de ângulo de contato menores que os do jato de plasma. Observa-se também que quanto maior o tempo de tratamento aplicado nas amostras, menor foi o valor de ângulo de contato encontrado em ambos os tratamentos a plasma. Os autores Polini e Sorrentino (2003) observaram essa mesma correlação do parâmetro do tempo. Nota-se também na Figura 37, que os valores de ângulo de contato tendem a se estabilizar em maiores tempos de tratamento, tanto para o jato de plasma (20°) quanto para o DBD (5°).

As medidas da energia superficial são compostas pelas componentes polar e dispersiva, na Figura 38 são apresentados dois gráficos com as variações da energia superficial em função dos tempos de tratamento com o jato de plasma (Figura 38a) e DBD (Figura 38b).

Figura 38. Variações da energia superficial em função dos tempos de tratamento (a) jato de plasma (b) DBD.



Fonte: próprio autor (2015)

Nota-se um aumento da energia superficial de cerca de 2,5 vezes para as amostras tratadas por jato de plasma (Figura 37a) e por DBD (Figura 37b) em relação às amostras não tratadas ($28,7 \text{ mJ/m}^2$).

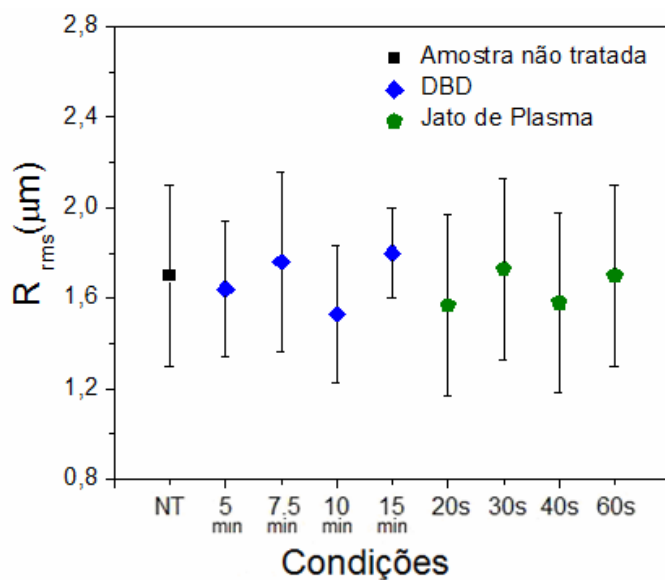
É possível verificar que tanto a componente polar, quanto a componente dispersiva tiveram um ganho com ambos tratamentos a plasma, porém a componente polar foi a que

obteve um aumento expressivo, quando comparado com as amostras não tratadas. Este comportamento está de acordo com aquele observado nas investigações de Prysiazhnyi (2012) e Bonová et al. (2015) em ligas de Al. Estes autores inferiram que o aumento da energia superficial está associado ao incremento da componente polar, devido a geração de possíveis grupos polares na superfície da liga originado pelos tratamentos a plasma. Este fato pode ser verificado nos resultados de XPS.

5.2.2 Rugosidade

As medidas de rugosidade foram realizadas para avaliar a modificação topográfica das amostras da liga AA7075 após os tratamentos de DBD e jato de plasma. Na Figura 39 são apresentados os valores da rugosidade média obtidos através das medidas realizadas com o microscópio confocal.

Figura 39. Perfis de Rugosidade das amostras de AA7075 antes e após tratamentos a plasma.



Fonte: próprio autor (2015).

Na Figura 39 é possível observar que a rugosidade média das amostras não tratada e tratadas (jato de plasma e DBD) são similares, ou seja, ambos tratamentos a plasma induziram a modificações superficiais insignificantes nas amostras da liga de alumínio dentro da resolução do equipamento utilizado (µm). Os resultados da rugosidade obtidos estão de acordo com os relatados por Williams (2013), no qual descreve que os tratamentos a plasma

em pressão atmosférica de liga de Al AA2024, utilizando rádio frequência e fluxo de H_2/O_2 não induziram modificações na topografia da liga.

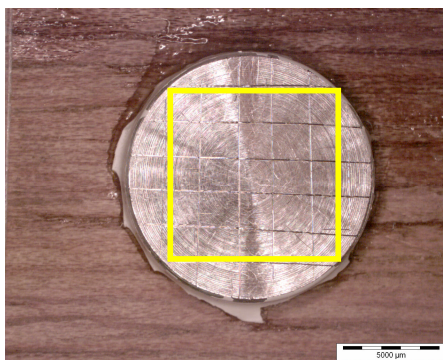
O caminho livre médio das espécies em plasmas atmosféricos é muito reduzido, o que causa uma grande limitação no volume e na energia cinética das espécies do plasma formado (BARDOS; BARANKOVA, 2010). Portanto, os plasmas em pressão atmosférica não possuem energia cinética suficiente para realizar modificações superficiais na topografia das amostras, tal como o *sputtering*. Porém, em alguns casos, pode ocorrer o ataque das amostras por *etching*, no qual algum material pode ser removido da superfície do substrato como no caso relatado pelos autores Bónová et al. (2008), no qual verificaram um pequeno aumento na rugosidade da liga de alumínio após tratamento com DBD.

5.2.3 Teste da fita de adesão

O teste da fita de adesão foi realizado conforme método B da norma ASTM D3359, com o intuito de avaliar qualitativamente a adesão da tinta de poliuretano sobre a superfície da liga de alumínio AA7075 tratada por DBD e jato de plasma. Testes preliminares com outro tipo de liga de alumínio (AA1100) foram realizados para avaliar a repetibilidade e reprodutibilidade do teste da fita de adesão.

Na Figura 40 é mostrada uma amostra não tratada após o teste de adesão, nota-se que a tinta de poliuretano descolou-se completamente da superfície após o teste. Enquanto que, nas Figura 41 e Figura 42 são apresentados os resultados do teste de adesão para as amostras da liga de Al (AA7075) que foram tratadas por jato de plasma e DBD, respectivamente. Nestas figuras, observa-se uma melhor aderência da tinta à superfície da liga tratada.

Figura 40. Imagem da liga AA7075 não tratada após o teste de adesão.



Fonte: próprio autor (2015).

Figura 41. Imagens da liga de Al AA7075 tratadas por jato de plasma após os testes de adesão. Tempos de tratamento: (a) 20s (b) 30s (c) 40s (d) 60s.

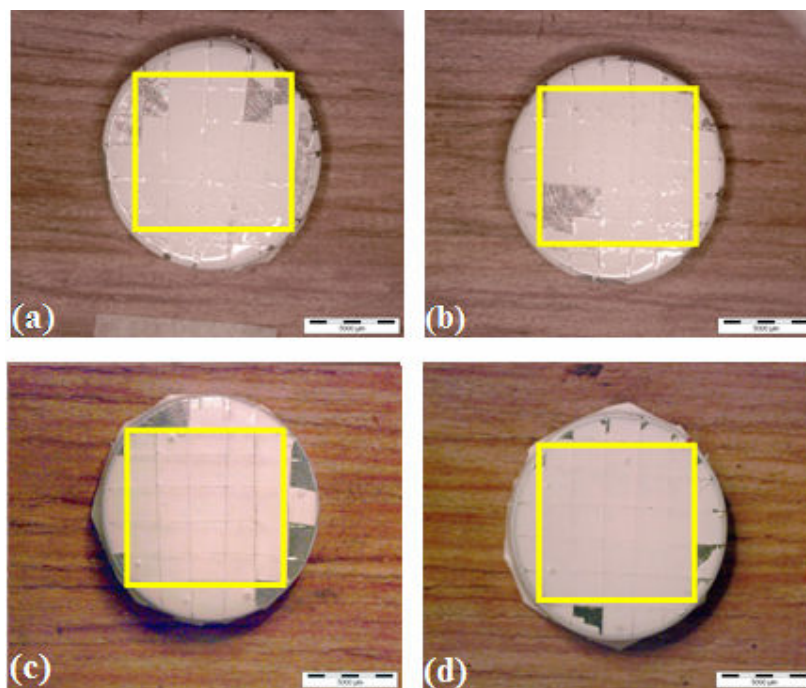
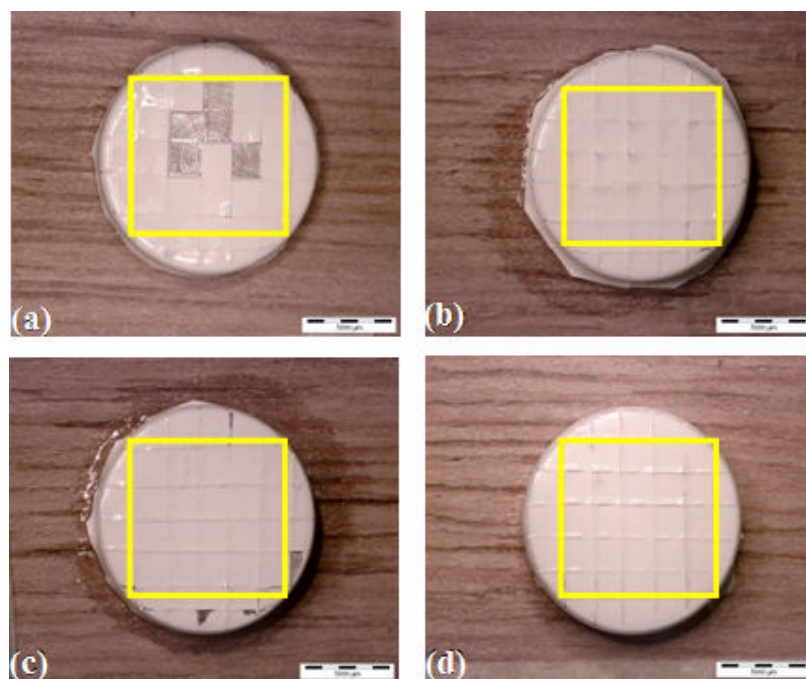


Figura 42. Imagens da liga de Al AA7075 tratadas por DBD após os testes de adesão. Tempos de tratamento: (a) 5 min (b) 7.5 min (c) 10 min (d) 15 min.



Fonte: próprio autor (2015).

Na Figura 41 são apresentados os resultados do teste de adesão das amostras da liga AA7075 tratadas com jato de plasma. Dentre estes, apenas os tempos de 20s e 30s (Figura 41a e 41b) apresentaram descolamento da tinta de poliuretano, cerca de 15% a 35%, dentro da área seccionada, que é delimitada pelo quadrado amarelo sobreposto nas imagens. A área analisada é formada por 25 quadrados com 2 mm de comprimento em cada lado, como já descrito na parte experimental. Nas amostras tratadas nos tempos de 40s e 60s houve adesão perfeita da tinta dentro da área seccionada, nota-se uma delaminação nas extremidades, que conforme a norma são desprezadas.

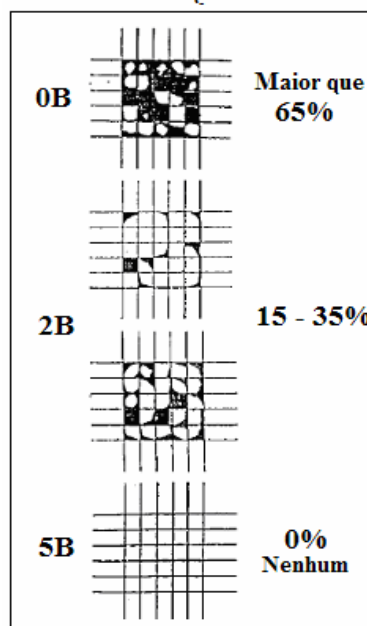
Nas amostras da liga AA7075 tratadas com DBD apresentadas na Figura 42, apenas no tempo de 5 min (Figura 42a) houve descolamento de tinta dentro da área seccionada, cerca de 15% a 35% da tinta foi removida após o teste de adesão. Enquanto que, nas amostras tratadas nos tempos de 7,5 min, 10 min e 15 min obteve-se adesão perfeita da tinta de poliuretano sobre a superfície tratada da liga de alumínio AA7075. Na Tabela 8 estão listados todos os tratamentos e suas respectivas classificações conforme comparação dos resultados obtidos com a Tabela 4 da norma ASTM D3359.

Tabela 8. (a) Classificação de resultados do teste de adesão; (b) Classificação e porcentagem de descamação da tinta correspondente.

Tipo de Tratamento	Tempos	Classificação (ASTM D3359)
Não tratada	-	0B
Jato	20 s	2B
	30 s	2B
	40 s	5B
	60 s	5B
DBD	5 min	2B
	7,5 min	5B
	10 min	5B
	15 min	5B

(a)

Classificação e porcentagem de descamação da tinta



(b)

Fonte: (a) próprio autor (2015); (b) ASTM D3359.

Polini e Sorrentino (2007), trataram ligas de alumínio com plasma de baixa pressão, realizaram o teste de adesão e verificaram que apenas com o tratamento a plasma não era o suficiente em prover uma adesão perfeita da tinta sobre a superfície da liga. No artigo, os autores descrevem que para obter uma adesão perfeita da tinta foi necessário a aplicação de uma camada de primer sobre os substratos após tratamentos a plasma, antes da aplicação da tinta. Sendo então, a superfície do substrato composta pelo tratamento a plasma de baixa pressão, uma camada de primer e uma camada de tinta. Na investigação desta dissertação, com ambos tratamentos a plasma atmosférico (jato de plasma e DBD) foi obtido adesão perfeita da tinta de poliuretano na superfície da liga de alumínio. Ou seja, estes resultados são promissores, já que não foi necessário uma camada extra de primer ou de anodização para uma adesão 100% da tinta, que acaba encarecendo o processo e aumentando o peso do substrato. Além disso, os plasmas em pressão atmosférica possuem maiores vantagens em relação aos de baixa pressão, por não necessitarem de bombas de vácuo, que são relativamente caras (JOGI; LAAN, 2012).

Outra vantagem dos plasmas atmosféricos em relação aos processos industriais atualmente utilizados é o fator ambiental. Os plasmas atmosféricos são ambientalmente corretos, ou seja, não utilizam substâncias tóxicas (BÁRDOS; BARÁNKOVA, 2010). Em contrapartida, na anodização são utilizados banhos ácidos que afetam a saúde humana, além de gerar toneladas de resíduos industriais após tratamento do alumínio (DOMINGUES et al., 2003; ABAL, 2007).

5.2.4 Espectroscopia por Fotoelétrons Excitados por Raios -X (XPS)

A análise de XPS foi utilizada para investigar a composição química superficial das amostras da liga de alumínio (AA7075) não tratada, tratada com jato de plasma (60 s) e tratada com DBD (15 min). Estas amostras foram escolhidas por apresentarem os melhores resultados nos testes de adesão.

A Tabela 9 apresenta as concentrações atômicas (% at.) da superfície das amostras tratadas e não tratada. Na Tabela 9 pode se observar uma diminuição na concentração atômica do carbono de 35,7% (amostra não tratada) para 20,4% e 28,5% para as amostras tratadas com jato de plasma e DBD, respectivamente. A diminuição da porcentagem de carbono pode ser atribuída aos tratamentos a plasma que promoveram uma limpeza na superfície das amostras.

Tabela 9. Concentrações atômicas da superfície da liga de Al (AA7075) tratadas e não tratada.

Condição	Concentração atômica (% at.)								
	C	O	N	Al	Si	Zn	Na	Ca	F
Não tratada	35,7	45,3	0,6	15,2	1,8	0,2	0,3	0,9	0
Jato de plasma (60 s)	20,4	47,0	1,5	17,8	2,7	0,3	0,3	2,1	7,9
DBD (15 min)	28,5	51,9	5,5	10,9	1,6	0,3	0,2	1	0

Fonte: próprio autor (2015).

Segundo alguns autores (CRIST, 2007; XPSFITTING, 2011), o carbono é considerado uma contaminação superficial (*Adventitious Carbon*), onde um filme de material carbonoso é formado na superfície de materiais quando expostos ao ar. A contaminação de carbono é tipicamente encontrado em análise XPS de superfícies metálicas em uma porcentagem que varia de 40 a 60 % at.

É possível verificar também, um aumento da concentração atômica dos elementos, oxigênio e nitrogênio, após os tratamentos a plasma. Tanto o oxigênio quanto o nitrogênio foram acrescidos à superfície do material durante os tratamentos, evidenciando assim a incorporação de espécies do plasma na superfície da liga de Al. Em especial, para a amostra tratada com DBD houve um aumento de cerca de 9 vezes da concentração de nitrogênio, proveniente do ar comprimido utilizado na geração do plasma DBD, quando comparada com a amostra não tratada (0,6 % at.). Enquanto que, para a amostra tratada com jato de plasma houve um aumento de apenas 2,5 vezes na concentração de nitrogênio. Esta diferença se deve ao fato de que os dois tipos de plasma utilizaram diferentes tipos de gases de alimentação, no DBD o ar comprimido e no jato de plasma o argônio.

Em relação à concentração de oxigênio, houve um aumento de aproximadamente 15 % at. para as amostras tratadas com DBD, em comparação com a amostra não tratada (45,3 % at.) e àquela tratada por jato de plasma, o aumento foi em torno de 4 % at.

A concentração de Al variou de 15,2 % at. (amostra não tratada) para 17,8 % at. e 10,8% at. para as amostras tratadas com jato de plasma e DBD, respectivamente. Este alumínio detectado refere-se à camada de óxido natural (Al_2O_3) formada sobre a superfície da liga de Al quando em contato com a atmosfera, que pode ser detectado pela análise XPS, pois esta técnica mede aproximadamente 10 camadas atômicas da amostra (SILVA, 2007). A porcentagem média de Al_2O_3 encontrada em ligas de alumínio é de até 28 % at. (CALAWAY; FRIED; JACOBS, 2015). Os resultados deste trabalho estão de acordo com os encontrados

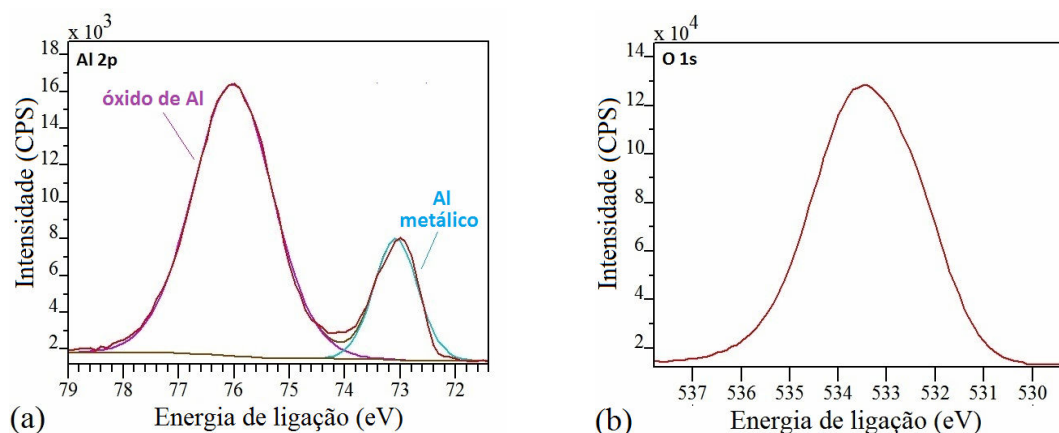
pelos autores (SILVA, 2007; PRYSIAZHNYI, 2012; CALAWAY; FRIED; JACOBS, 2015), que investigaram ligas de Al. A concentração de Al determinada nestes estudos estava na faixa de 8 - 28 % at.

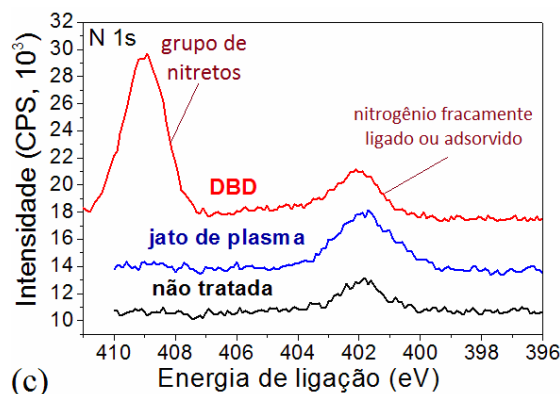
Foram detectados também, alguns elementos adicionais, tais como: Zn (elemento de liga deste tipo de alumínio AA7075), Na e Ca (impurezas agregadas durante o processo de fabricação) e Si (utilizado como dopante).

Na Tabela 9, pode-se observar também, a presença de flúor (~ 8 % at.) somente na amostra tratada por jato de plasma. Isto deve, possivelmente, ao ataque das espécies ativas do plasma ao suporte do jato, que é feito de politetrafluoretileno (Teflon®), durante o tratamento da liga de Al. Alguns autores (CALAWAY; FRIED; JACOBS, 2015), também observaram a presença de flúor (3 at%), através da análise de XPS na superfície de uma outra liga de Al (AA6061). Diferentemente deste trabalho, amostras da liga AA6061 foram submetidas a um processo de limpeza aeroespacial utilizado pela NASA, no qual, não foram especificadas as soluções de eletropolimento utilizados, somente o processo de limpeza foi descrito, sendo composto por: limpeza mecânica (por esfregamento), banho de ultrassom, secagem com nitrogênio, exposição em UV-O₃ e por fim as amostras foram submetidas a uma análise específica para medição de partículas.

Na Figura 43 são apresentadas as formas típicas de espectros de alta resolução para os picos Al 2p, O 1s e N 1s.

Figura 43. Espectros de alta resoluções (a) Al 2p (b) O 1s (c) N 1s.





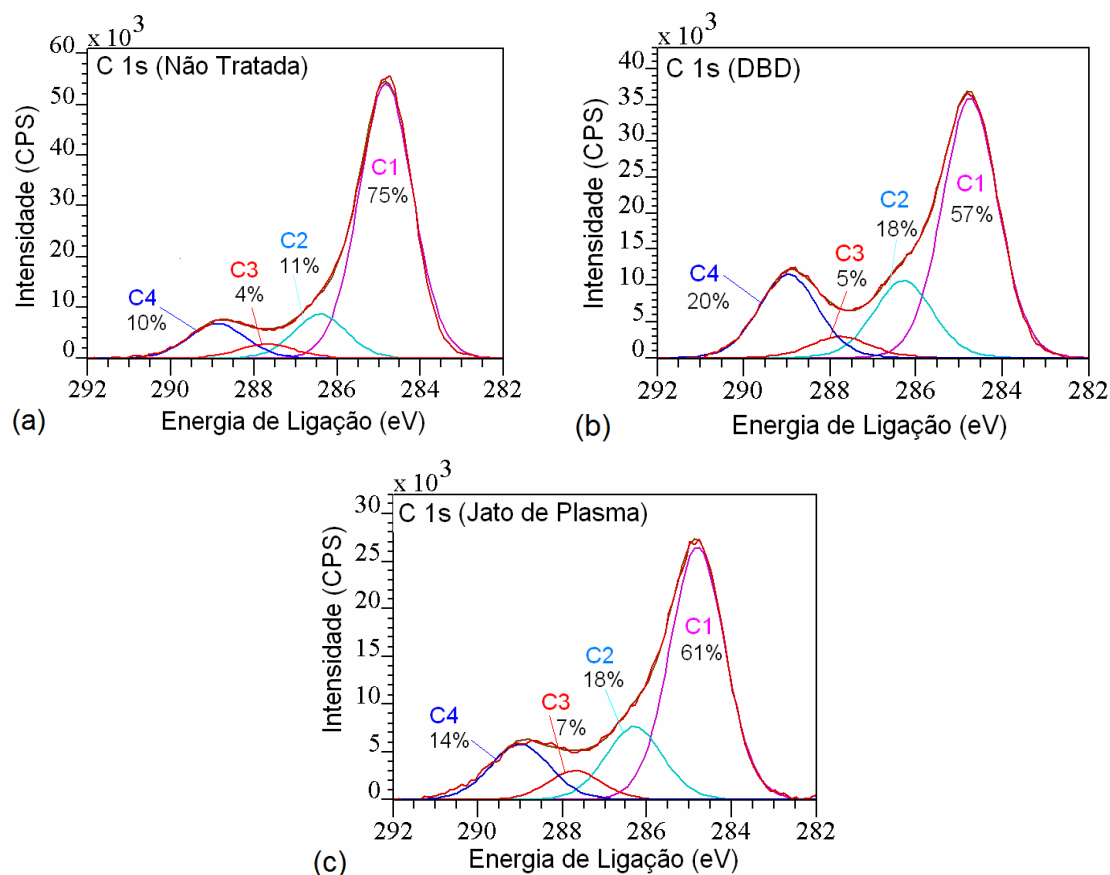
Fonte: próprio autor (2015).

Os espectros do pico Al 2p para as amostras tratadas a plasma e a não tratada obtiveram o mesmo comportamento. Portanto, apenas a deconvolução do pico Al 2p para a amostra não tratada foi apresentada na Figura 43a, mostrando a presença do óxido de alumínio (76,0 eV) e de alumínio metálico (73,1 eV) sobre a superfície da liga de Al. Na Figura 43b é apresentada uma forma típica de espectro do O 1s (533,5 eV) da amostra não tratada, que é semelhante as obtidas das amostras tratadas a plasma. Na Figura 43c são apresentados os espectros de N 1s para as amostras tratadas e não tratadas, no qual é possível verificar nitrogênio fracamente ligado ou adsorvido (402 eV), tanto nas amostras tratadas a plasma quanto na não tratada. Enquanto que, percebe-se um pico da formação de grupos de nitretos (409 eV), espécies oxidadas de nitrogênio somente na amostra tratada com DBD.

Os espectros de alta resolução de C 1s da liga de Al não tratada e tratadas a plasma são apresentados na Figura 44. Os picos C 1s foram decompostos em quatro componentes (C1, C2, C3 e C4), que estão associados as ligações químicas formadas, respectivamente: C-C (284,8 eV), C-O (286,4 eV), C=O (287,7 eV), O-C=O (288,9 eV).

Comparando os espectros C 1s das amostras da liga de Al não tratada (Figura 44a) e das tratadas a plasma DBD e jato de plasma (Figura 44b e 44c) é possível observar que houve uma diminuição da componente C1 (C-C) e um aumento das componentes C2 (C-O), C3 (C=O) e C4 (O-C=O) após os tratamentos a plasma, quando comparado com o espectro da amostra não tratada. A diminuição da componente C1 (C-C) está associada à diminuição da concentração de carbono, mostrada na Tabela 9 e Figura 44a a 44c. Isto ocorre devido à limpeza superficial da liga promovida pelos tratamentos a plasma, como inferido por alguns autores em Li et al. (1997) e Silva (2007). Enquanto que, o aumento das componentes C2 (C-O), C3 (C=O) e C4 (O-C=O) estão associados à oxidação das espécies, causada pelo aumento percentual de oxigênio após os tratamentos a plasma.

Figura 44. Espectros de alta resolução C1s para as condições (a) não tratada (b) DBD (c) jato de plasma



Fonte: próprio autor (2015).

O aumento de grupos polares contendo O e N sobre a superfície da liga de Al são responsáveis pelo aumento da energia superficial e melhoria das propriedades de adesão.

Assim, os resultados de XPS estão em concordância com os resultados obtidos pela análise de ângulo de contato, energia superficial e testes de adesão apresentados anteriormente.

5.2.5 Testes Eletroquímicos - tratamentos com jato de plasma e DBD

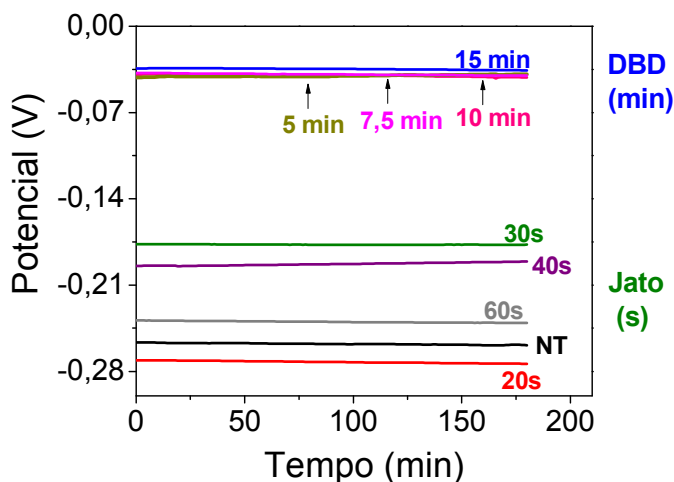
Os resultados dos testes eletroquímicos a serem apresentados referem-se, em geral, as amostras tratadas a plasma e pintadas com tinta poliuretano.

Os testes eletroquímicos foram realizados na seguinte ordem: potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica seguido por curvas de polarização. Os dados foram coletados após as amostras ficarem 20 horas imersas em solução de NaCl 3,5% (m/m). Todos os experimentos foram realizados em duplicata no estado estacionário e em temperatura ambiente.

5.2.5.1 Potencial de circuito aberto (E_{oc})

Inicialmente, as amostras ficaram em imersão por um período de 20 horas para estabilização do sistema, logo em seguida foram realizadas as medidas do potencial de circuito aberto por um período de 3 horas (180 min). A Figura 45 apresenta as curvas de potencial em circuito aberto em função do tempo para as amostras pintadas de alumínio não tratadas, tratadas com jato de plasma e tratadas com DBD.

Figura 45. Curvas de potencial de circuito aberto obtidas em NaCl 3,5% (m/m) para as amostras pintadas da liga de Al não tratada (NT), tratadas com jato de plasma (20 s, 30 s, 40 s e 60 s) e tratadas com DBD (5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min).



Fonte: próprio autor (2015).

Através da Figura 45 é possível verificar que os potenciais de circuito aberto são mais positivos, tanto para as amostras tratadas por DBD quanto para aquelas tratadas a jato de plasma, se comparados com o potencial da amostra não tratada pintada (- 0,26 V), exceto para a amostra tratada por jato de plasma em 20 s, que possui um potencial um pouco mais negativo (- 0,27 V). O potencial da amostra não tratada sem pintura é de aproximadamente - 0,68 V (não apresentada na Figura 45).

Os valores de OCP das amostras tratadas com DBD obtidos em todos os tempos de tratamento (5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min) foram bem próximos, cerca de - 0,04 V. Sendo portanto, um potencial mais positivo do que as das tratadas com jato de plasma (- 0,27 à - 0,18 V) e da não tratada (- 0,26 V).

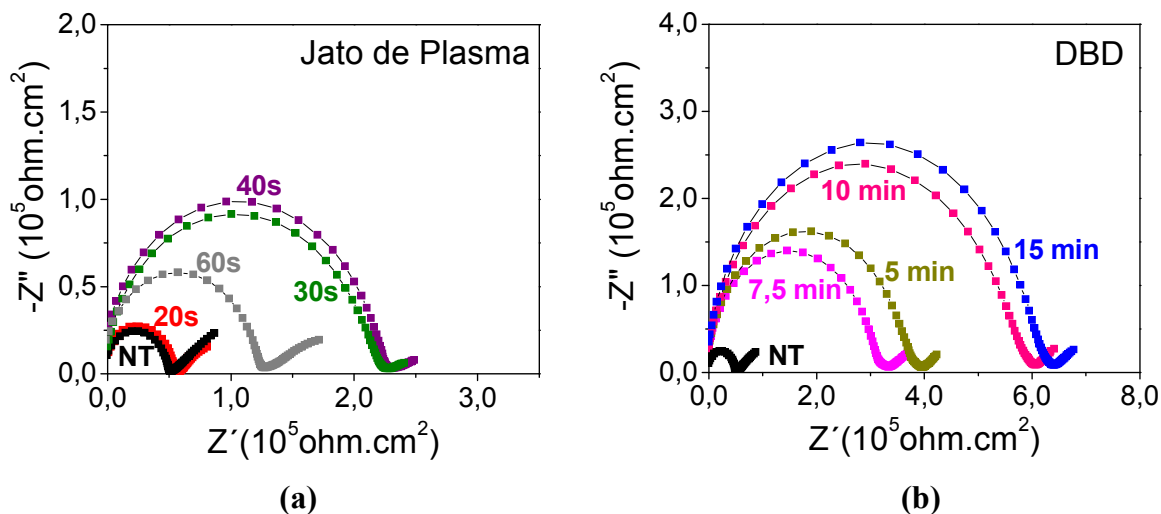
Em geral, potenciais mais positivos indicam comportamento mais nobre, isto é, mais resistente à corrosão. Porém, como todas as amostras estão pintadas estas diferenças de valores no OCP podem ser devido a não uniformidade da camada de tinta sobre o substrato e/ou devido ao tratamento de plasma realizado. Este comportamento está coerente com a maior concentração de grupos polares contendo oxigênio e nitrogênio através do tratamento com DBD, detectado pela análise de XPS. Estes grupos promoveram uma melhor adesão da tinta sobre o substrato como discutido anteriormente e também, após 23 h de imersão exibiram maiores valores de OCP.

5.2.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os ensaios de EIS foram realizados logo após as medidas de potencial de circuito aberto. O objetivo do uso da técnica de EIS foi o de calcular a capacitância do filme formado pela tinta de poliuretano sobre as amostras da liga de Al não tratadas e tratadas com plasmas.

Os diagramas de Nyquist são apresentados na Figura 46, onde na Figura 46a estão representadas as condições das amostras tratadas com jato de plasma, e na Figura 46b são apresentados os resultados obtidos para as amostras tratadas com DBD.

Figura 46. Gráficos de Nyquist: (a) amostras não tratada e tratadas por jato de plasma em 20 s, 30 s, 40 s e 60 s (b) amostras não tratada e tratadas por DBD em 5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min.



Fonte: próprio autor (2015).

Observa-se nas Figuras 46a e 46b um comportamento similar para as curvas obtidas em todas as condições (jato de plasma, DBD e não tratada), pois apresentam um semi-círculo e um elemento difusional dentro da faixa de frequência investigada. Entretanto, as amostras tratadas por DBD apresentaram maiores valores de impedância (Z' e Z'') dentre os semi-círculos. O maior valor de Z'' obtido para a amostra tratada por DBD durante 15 min é aproximadamente 2,5 vezes maior que aquele obtido para a amostra tratada por jato de plasma durante 40s. Indicando que, a resistência da camada de tinta sobre as amostras tratadas por DBD em 15min possui maior resistência quando exposto em solução.

Walter (1991) e Fedrizzi et al. (2001) fizeram estudos eletroquímicos de revestimentos orgânicos sobre metais, principalmente aço. Nestas investigações, os autores inferem que o primeiro semi-círculo em altas frequências no diagrama de Nyquist é o elemento no qual as informações a respeito da camada protetiva do revestimento (capacitância e resistência do filme) estão armazenadas. Enquanto que, em alguns casos um segundo semi-círculo em média e baixas frequências está relacionado com informações sobre o metal utilizado como substrato, e a parte difusional em baixas frequências é referente à impedância de Warburg. De acordo com Castela et al. (2000) os valores de capacitância do revestimento são mais estáveis em altas frequências, sendo portanto mais confiáveis para o cálculo da capacitância.

Tendo em vista as considerações descritas, os valores de capacitância do revestimento (C_c) foram determinados na frequência (f) de 10 kHz e calculados a partir da equação (23) .

$$Cc = \frac{1}{2\pi f Z''} \quad (23)$$

Na Tabela 10 são apresentados os valores médios das capacitâncias do revestimento de poliuretano, calculados na frequência de 10 kHz.

Na Tabela 10, observam-se valores de capacitância do revestimento similares ($\sim 7,0 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$) para as amostras da liga de Al não tratada e tratada por jato de plasma em 20 s. Para as outras amostras tratadas com jato de plasma (30, 40 e 60 s) houve uma diminuição nos valores de capacitância de até 4 vezes menor que a não tratada ($7,0 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$). Enquanto que, para as amostras tratadas com DBD obtiveram os menores valores de capacitância do revestimento ($\sim 1,3 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$), uma diminuição de até 5 vezes que a da amostra não tratada.

Tabela 10. Valores médios de capacitância do revestimento.

Área do Eletrodo = 0,64 cm²		
Condição	Tempos	Valores Médios de Capacitância do Revestimento C_c (F/cm²)
Não tratada	-	$7,02 \times 10^{-10}$
Jato de plasma	20 s	$6,71 \times 10^{-10}$
	30 s	$2,45 \times 10^{-10}$
	40 s	$1,80 \times 10^{-10}$
	60 s	$3,00 \times 10^{-10}$
DBD	5 min	$1,41 \times 10^{-10}$
	7,5 min	$1,38 \times 10^{-10}$
	10 min	$1,55 \times 10^{-10}$
	15 min	$1,31 \times 10^{-10}$

Fonte: próprio autor (2015).

Os valores de capacitância obtidos da tinta de poliuretano estão coerentes com os dos autores Moreno et al. (2012) e Castela et al. (2000), que apesar de terem utilizado substratos e tratamentos superficiais diferentes, os resultados apresentados de capacitância das camadas de tinta foram da ordem de 10^{-9} F à 10^{-12} F . Cujas capacitâncias específicas correspondem a $1,2 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$ e $4,5 \times 10^{-11} \text{ F/cm}^2$, respectivamente.

Segundo alguns autores (WANG; ZUO; TANG, 2013; OLIVIER; POELMAN, 2012), a capacitância do revestimento (C_c) reflete a permeação do eletrólito no revestimento sobre o

substrato. Quanto menor o diâmetro do primeiro semi-círculo, maior será a permeação do eletrólito no revestimento, ou seja, um valor maior de capacitância. Quanto menor o valor da capacitância melhor, pois significa que o revestimento teve uma menor absorção do eletrólito.

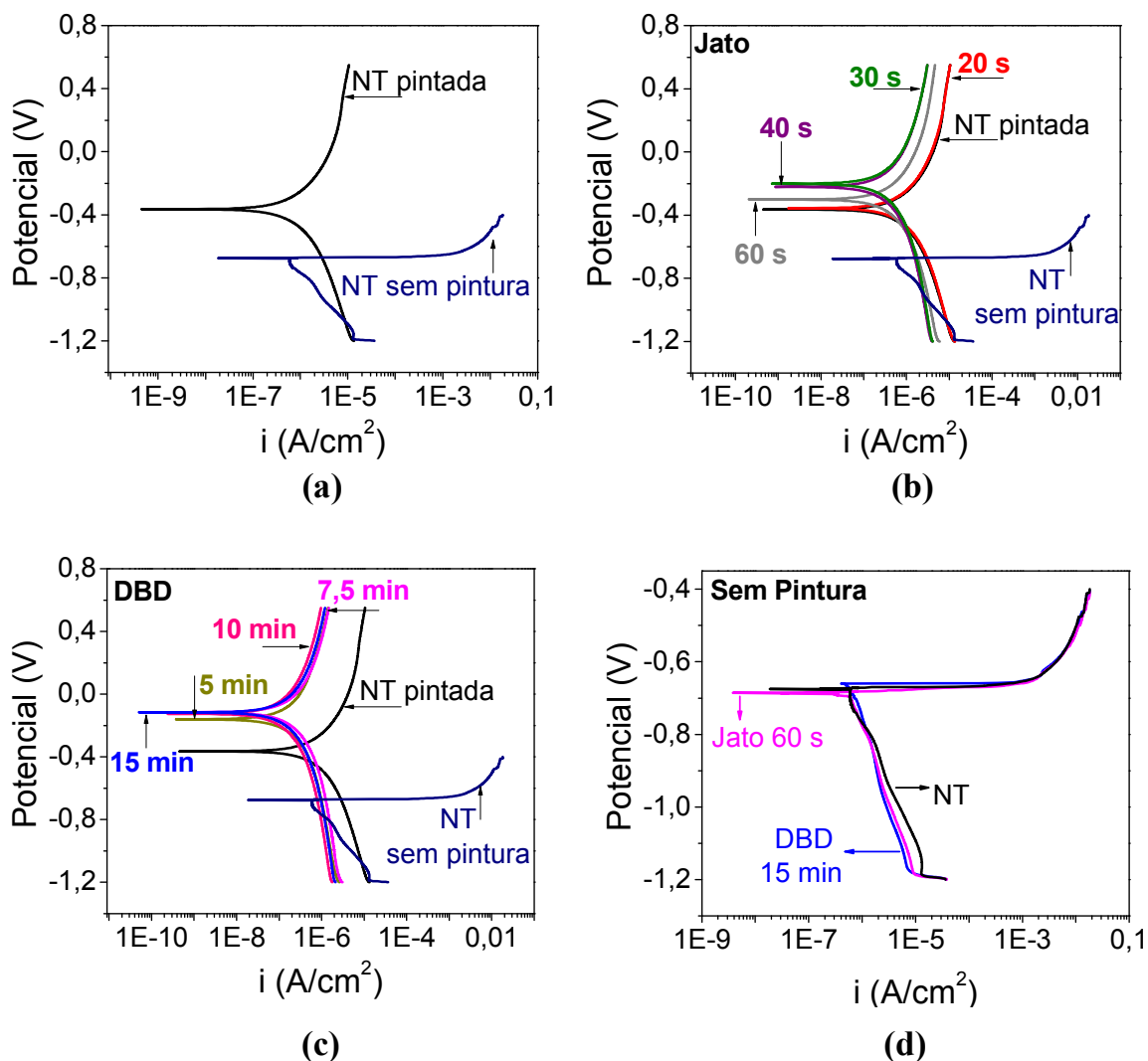
5.2.5.3 Curva de Polarização

As curvas de polarização foram realizadas para avaliar a resistência a corrosão da liga de Al pintada e não pintada, com e sem o pré-tratamento a plasma. Na Figura 47 são apresentadas as curvas de polarização para algumas condições: (a) não tratada pintada e sem pintura, (b) tratadas com jato de plasma pintadas, não tratada pintada e sem pintura, (c) tratadas com DBD pintadas, não tratada pintada e sem pintura, (d) não tratada, tratada com jato de plasma em 60s, tratado com DBD em 15 min, todos sem pintura. Este teste foi realizado para avaliar a resistência à corrosão da liga de Al tratada por plasma sem a proteção da tinta, pois, estas condições foram as que apresentaram os melhores resultados no teste de adesão. Na Tabela 11 são apresentados os valores médios dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e das densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos a partir das curvas de Tafel.

É possível verificar na Figura 47a e Tabela 11 uma melhora significativa na resistência à corrosão da amostra não tratada após a pintura do substrato da liga de Al com a tinta de poliuretano, quando comparada com a amostra padrão sem pintura. A camada protetiva de tinta no substrato proporcionou uma diminuição da i_{corr} , cerca de 3 vezes, quando comparada com a amostra sem pintura ($5,0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) e um aumento do E_{corr} de - 0,67 V para - 0,35 V, indicando que o material tornou-se mais resistente à corrosão.

Nas Figuras 47 b-d e Tabela 11, observa-se um aumento do E_{corr} de - 0,68 V até - 0,11 V para as amostras da liga de Al (em todas as condições) e uma diminuição da i_{corr} de $5,0 \times 10^{-7}$ para $1,6 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, quando comparados com a amostra não tratada e sem pintura.

Figura 47. Curvas de polarização das amostras de Al nas condições: (a) não tratada pintada e sem pintura (b) não tratada pintada e sem pintura e tratadas com jato de plasma pintadas (20 s, 30 s 40 s e 60s) (c) não tratada pintada e sem pintura e tratadas com DBD pintadas (5 min, 7,5 min, 10 min e 15 min) (d) Não tratada e tratadas (jato de plasma em 60 s e DBD em 15 min) todas sem pintura.



Fonte: próprio autor (2015).

Tabela 11. Potenciais e densidade de corrente de corrosão.

Condições	Tempo	Valores Médios E_{corr} (V)	Valores Médios i_{corr} (A/cm ²)
Não tratada (Pintada)	-	- 0,35	$1,5 \times 10^{-7}$
Jato de Plasma (Pintadas)	20 s	- 0,34	$3,3 \times 10^{-7}$
	30 s	- 0,20	$6,6 \times 10^{-8}$
	40 s	- 0,21	$3,2 \times 10^{-8}$
	60 s	- 0,30	$1,6 \times 10^{-8}$
DBD (Pintadas)	5 min	- 0,18	$3,4 \times 10^{-8}$
	7,5 min	- 0,11	$2,4 \times 10^{-8}$
	10 min	- 0,13	$2,7 \times 10^{-8}$
	15 min	- 0,11	$1,9 \times 10^{-8}$
Não tratada (Sem pintura)	-	- 0,67	$5,0 \times 10^{-7}$
DBD (Sem pintura)	15 min	- 0,65	$4,9 \times 10^{-7}$
Jato de plasma (Sem pintura)	60 s	- 0,68	$2,1 \times 10^{-7}$

Fonte: próprio autor (2015).

Verifica-se que, em todas as amostras tratadas a plasma (tanto jato, quanto DBD) obtiveram i_{corr} na ordem de 10^{-8} A/cm², exceto a tratada com jato em 20s. Estes valores de i_{corr} são cerca de 10 a 30 vezes menores que os da amostra não tratada pintada e das amostras sem pintura, que possuem valores na ordem de 10^{-7} A/cm². Estes resultados indicam que os tratamentos a plasma anteriores à aplicação da tinta de poliuretano proporcionaram uma melhor proteção a corrosão sobre o substrato.

As amostras tratadas com DBD em 15min e com jato de plasma em 60s pintada, obtiveram os menores valores de i_{corr} ($\sim 1,6 \times 10^{-8}$ A/cm²). Em relação aos E_{corr} , as amostras tratadas com DBD pintadas obtiveram os valores mais positivos (- 0,18 a - 0,11 V), comparado com a amostra sem pintura (- 0,67 V) e com as tratadas por jato de plasma pintadas (- 0,34 a - 0,20 V).

Observa-se também, a formação de uma região passiva nas Figuras 47a, 47b e 47c, que corresponde a uma densidade de corrente de 10^{-6} A/cm² para as amostras não tratada e tratadas por plasma pintadas. Na região passiva, a densidade de corrente permanece constante com o aumento do potencial de - 0,3 V até 0,6 V, indicando a resistência à corrosão da camada protetiva.

Na Figura 47d são comparadas as curvas de polarização das amostras não tratada e tratadas a plasma sem pintura. As curvas das amostras não tratada, tratada por jato em 60 s e

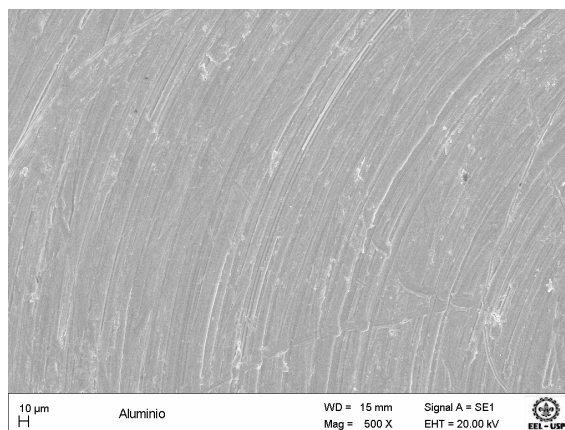
tratada por DBD em 15 min sem pintura ficaram praticamente sobrepostas, porém, observa-se que a i_{corr} da amostra tratada por jato plasma foi cerca de duas vezes menor do que a não tratada ($5,0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$). Enquanto que, a i_{corr} da amostra tratada com DBD foi semelhante a da amostra não tratada. O potencial de corrosão praticamente não variou, ficando em torno de $-0,67 \text{ V}$.

O jato de plasma e DBD modificaram levemente as características de proteção à corrosão da liga de alumínio AA7075, como foi possível verificar nos valores da densidade de corrente da Tabela 10 e nas curvas de polarização das amostras sem pintura na Figura 47d. Entretanto, os autores Brunelli et al. (2014) conseguiram obter um aumento da resistência à corrosão na superfície das ligas de alumínio da série 1xxx e 2xxx com um jato de plasma comercial de alta potência (270 W). Uma das possíveis razões para que o tratamento com jato de plasma e a DBD deste trabalho não terem sido eficientes em promover uma melhora na resistência à corrosão da liga AA7075, deve-se ao fato da baixa potência dos plasmas utilizados (jato de plasma = 8 W e DBD = 2,5 W), que é cerca de 30 vezes menor em relação ao trabalho dos autores Brunelli et al. (2014). O Laboratório de Plasma e Aplicações da FEG-UNESP, onde foram conduzidos os tratamentos com o jato de plasma e a DBD, não possui as condições e equipamentos adequados para reproduzir uma potência tão elevada de 270 W. Porém, é importante salientar que, os tratamentos com o jato de plasma e a DBD proporcionaram um aumento significativo na adesão da tinta de poliuretano ao substrato da liga de alumínio AA7075 estudada. Enquanto que, no trabalho de Brunelli et al. (2014) não foram analisadas a pintura e adesão de uma camada de tinta sobre o substrato das ligas de Al.

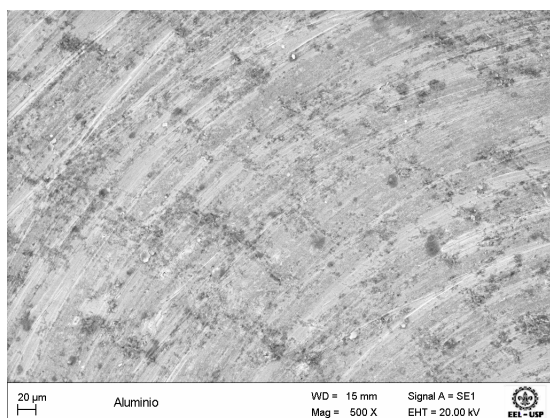
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV foi utilizado para avaliar a superfície da liga de Al após os testes de corrosão nas amostras não pintadas. Na Figura 48 são apresentadas micrografias obtidas através do MEV das amostras não tratada, tratada com jato de plasma (60s) e tratada com DBD (15 min).

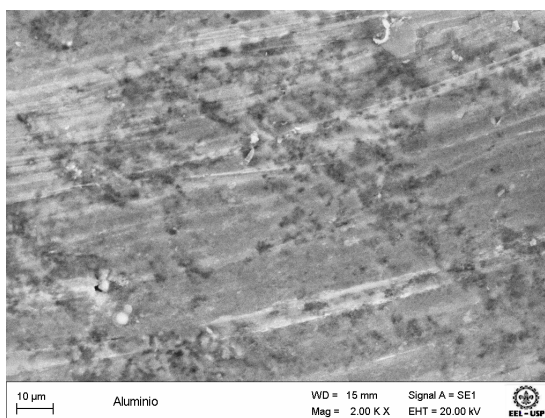
Figura 48. Micrografias do MEV nas condições: (a) Não tratada conforme recebida, 500x (b) Não tratada corroída, 500x (c) Não tratada corroída, 2000x (d) Jato de plasma em 60s corroída, 500x (e) Jato de plasma em 60s corroída, 2000x (f) DBD em 15 min corroída, 500x (g) DBD em 15 min corroída, 2000x.



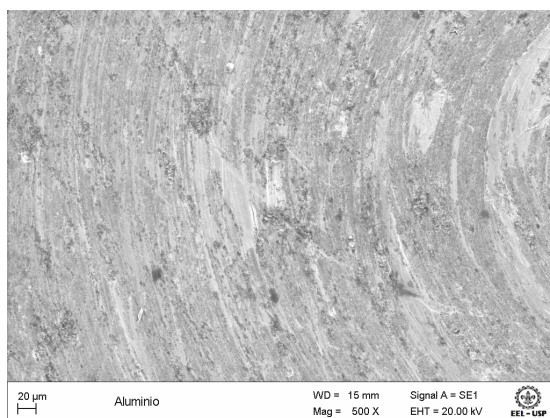
(a)



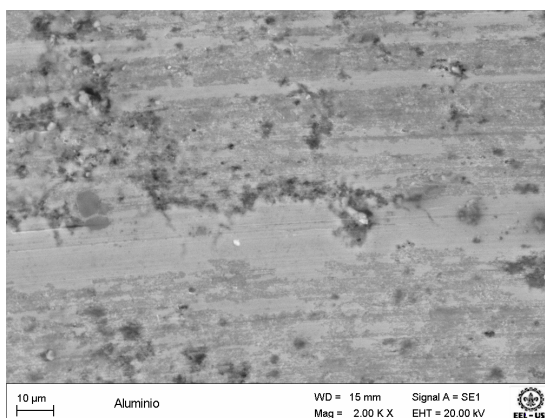
(b)



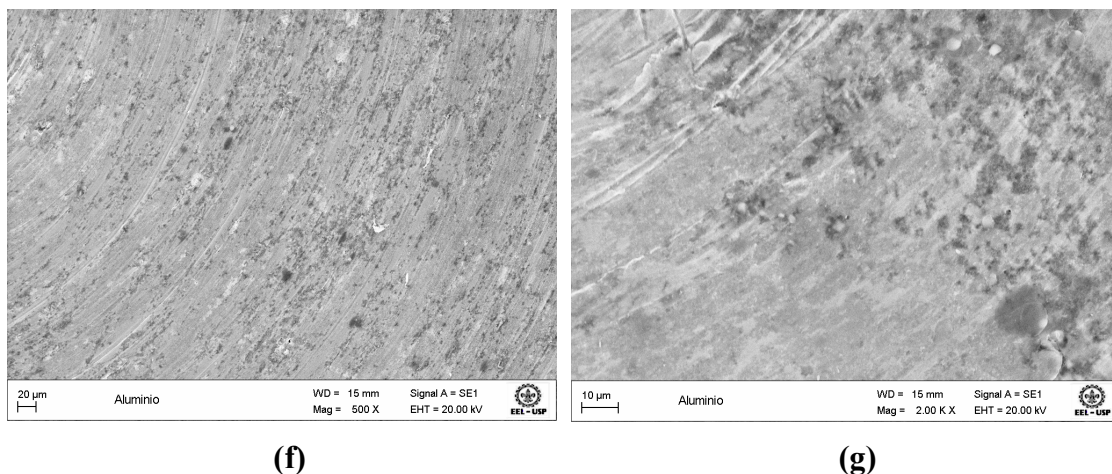
(c)



(d)



(e)



Fonte: próprio autor (2015).

A superfície da amostra não tratada (Figura 48b e 48c) está mais atacada após a corrosão do que a superfície da amostra não tratada conforme recebida (Figura 48a), a qual apresenta riscos originários do processo de usinagem das amostras.

Observa-se também, que a superfície da amostras tratadas com jato de plasma em 60 s (Figura 48d e 48e) e DBD em 15 min (Figura 48f e 48g) estão levemente menos atacadas. Este fato está de acordo com os valores de densidade de corrente obtidos durante o ensaio de curvas de polarização, no qual a densidade de corrente da amostra tratada com jato foi aproximadamente 2,5 vezes menor que a não tratada ($5,0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$). Enquanto que, a amostra tratada com DBD obteve a mesma densidade de corrente que a não tratada, porém com um potencial levemente mais positivo que a da amostra não tratada.

6.0 CONCLUSÕES

Ligas de alumínio AA7075 foram modificadas superficialmente através de dois processos a plasma atmosféricos: a Descarga por Barreira Dielétrica (DBD) e o jato de plasma. Ambos tratamentos foram eficientes em ativar a superfície da liga e aumentar sua energia superficial, tornando-a mais hidrofílica. Assim, houve uma melhora significativa na adesão da tinta de poliuretano nas amostras tratadas com plasma de até 100% na adesão da tinta. A energia das espécies ativas do plasma não foram eficientes em modificar a rugosidade da liga. Assim, a melhora na adesão da tinta se deve, principalmente, à interação química dos grupos contendo O e N, que foram introduzidos na superfície da liga após os tratamentos a plasma do que pelo ancoramento mecânico entre a camada de tinta e a superfície da liga.

Através dos resultados de potencial de circuito aberto, foi possível verificar que as amostras tratadas por plasma (DBD e jato de plasma) e pintadas possuem potenciais mais positivos que aqueles da amostras não tratada pintada e sem pintura.

As densidades de corrente obtidas das curvas de polarização foram de 10 a 30 vezes menores que as das amostras não tratada pintada e sem pintura, respectivamente, mostrando assim, a efetiva proteção da camada de tinta sobre a liga de Al contra a corrosão. Em relação as amostras tratadas sem pintura, os tratamentos a plasma modificaram levemente a superfície da liga de Al, as imagens da morfologia superficial das ligas confirmam esta tendência.

Porém, os valores de capacitância do revestimento das amostras tratadas a plasma obtidas da análise de impedância foram até 5 vezes menores que o da amostra não tratada ($7,02 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$), indicando que os tratamentos, tanto com jato de plasma quanto com DBD, induziram a uma melhor adesão do revestimento e uma menor permeação do eletrólito na camada de tinta de poliuretano.

Tendo em vista os resultados obtidos, o jato de plasma e a Descarga por Barreira Dielétrica mostraram-se eficientes e atrativos em aumentar a adesão da camada de tinta de poliuretano sobre a superfície da liga de alumínio AA7075. Ambos tratamentos poderiam substituir o uso de primers comerciais na indústria, eliminando esta etapa, diminuindo o peso e o preço do produto final. Além disso, deve ser considerado o baixo custo de operação dos reatores a plasma e também que não geram resíduos tóxicos ao meio ambiente.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar mistura de diferentes tipos de gases de trabalho nos tratamentos a plasma
- Realizar deposição de filmes poliméricos com jato de plasma.
- Testes de EIS com imersão prolongada para avaliação da vida útil do revestimento orgânico.

REFERÊNCIAS

ALCOA. **Catálogo de Ligas e Têmperas**. 2010

ALVES, G. J. T. **Nanocoloração de ligas de alumínio**. (Dissertação de Mestrado em Química Aplicada). Ponta Grossa, 2012

ALVES, G. J. T. FRITZEN, A. F. GALLINA, A. L. KURCHAIT, S. M. **Otimização do processo de anodização e coloração do alumínio utilizando pigmento orgânico**. Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície. III INTERFINISH Latino Americano. 2012.

ALVES, G. J. T.; FRITZEN, A. F.; GALLINA, A. L.; KURCHAIT, S. M.; ANTUNES, S. R. M.; RODRIGUES, P. R. P. **Otimização do processo de anodização e coloração do alumínio utilizando pigmento orgânico**. Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície. III INTERFINISH Latino Americano, 2012

AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas**. Dissertação de mestrado em engenharia. Universidade de São Paulo, 2006.

BARDOS, L.; BARANKOVA, H. **Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications**. Thin Solid Films 518 (2010) 6705–6713, 2010.

BRUNELLI, K.; PEZZATO, L.; NAPOLITANI, E.; GROSS, S.; MAGRINI, M.; DABALA, M. **Effects of atmospheric pressure plasma jet treatment on aluminium alloys**. Surface Engineering Vol 30 No 9, 2014.

BOEING. **777 Family gallery**.

Disponível em: <<http://www.boeing.com/boeing/commercial/777family>>. Acesso: 03 jan 2015

BÓNOVÁ, L.; BUCEK, T.; PLECENIK, A.; ZAHORANOVÁ, A.; CERNÁK, M. **Cleaning Of Aluminium Surface Using Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge**. II Central European Symposium on Plasma Chemistry. Chem. Listy 102, s1452–s1454. (2008).

BÓNOVÁ, L.; ZAHORANOVÁ, A.; KOVÁ, D.; ZAHORAN, M.; MI, M.; CERNÁK, M. **Atmospheric pressure plasma treatment of flat aluminum surface**. Applied Surface Science 331 (2015) 79–86.

BUCEK, A.; HOMODA, T.; ARANYOSIOVÁ, M.; VELIC, D.; PLECENIK, T.; HAVEL, J. **Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Plasma Treatment of Glass Surface**. Chemické listy, Vol. 102 (2008) 1490

BUEHLER SUMMET. **The Science Behind Materials Preparation: A Guide to Materials Preparation And Analysis**. United States of America: Buehler Ltd, 2004.

CALAWAY, M. J.; FRIED, M. D.; JACOBS, M. **Adventitious Carbon On Primary Sample Containment Metal Surfaces**. 47th Lunar and Planetary Science Conference, 2015.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science And Engineering**. 6th Edition. United States of America: John Wiley & Sons. Inc., 2001.

CAMARGO, M. A. J. **A influência do shot peening e das anodizações crômica, sulfúrica e dura sobre a resistência à fadiga da liga Al 7050 – T 7451 de uso aeronáutico**. (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá - FEG/UNESP. Guaratinguetá, 2007.

CAMPESTRINI, P; WESTING, E. P. M.; DEWIT, J. H. W. **Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy - Part I: Nucleation and growth**. Electrochimica Acta, Volume 46, Number 16, 2001.

CANAL PILOTO. **Pinturas em Aeronaves. Parte 1**. Disponível em: <SITEEEEE >. Acesso em: 22 jul. 2014.

CASTELA, A.S.L.; SIMÕES, A.M.; FERREIRA, M.G.S. E.I.S. **Evaluation of attached and free polymer films**. Progress in Organic Coatings 38 (2000) 1–7.

CASTRO. A. H.R. **Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica**. (Dissertação de Mestrado em Física). Universidade Estadual Paulista, 2013.

CASTRO, A.H.R.; KOSTOV, K. G.; PRYSIAZHNYI, V. **Influence of Nozzle Shape on the Performance of Low-Power Ar Plasma Jet**. v. 43, n. 9, p. 3228–3233, 2015.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **GUIA TÉCNICO AMBIENTAL TINTAS E VERNIZES - SÉRIE P+L**. Governo do Estado de São Paulo, 2008.

CHEMIE. **Impedance Spectroscopy**. Disponível em: <<http://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/ac/be/lehre/spectroscopy2>>. Acesso em: 10 jul 2015.

COGNARD, P. **Handbook of Adhesives and Sealants**. Elsevier. 2005.

CRIST, B. V. **A Review of XPS Data-Bank**. XPS Reports, 2007; Vol. 1: 1-52. XPS International LLC. USA. 2007.

DARWICH, S. **Corrosion Protection Concepts for Aluminium and Magnesium Alloys Coated with Silica Films Prepared by Water-Based Sol-Gel Process**. (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica) Chemnitz University of Technology. Alemanha, 2012

DEDAVID, B. A.; GOMES, I. C.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica De Varredura: Aplicações e preparação de amostras. Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DOMINGUES, L.; FERNANDES, J.C.S.; FERREIRA, M.G.S. **Anodização não Poluente de Ligas de Alumínio. Corrosão e Proteção de Materiais**. Vol. 22 Nº3. Portugal, 2003.

DONADIO, P. A.; ABRAFATI (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE TINTAS). **Manual Básico Sobre Tintas**. Àgua Química, 2011.

DUNLOP, H.M. ; BENMALEK, M. **Role and Characterization of Surfaces in the Aluminium Industry**. *Journal de Physique IV*, C6. France, 1997.

DURSUN, T.; SOUTIS, C. **Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys**. *Materials and Design* 56 (2014) 862–871.

FILHO, F. A. O. **Aplicação Do Conceito De Produção Limpa: Estudo Em Uma Empresa Metalúrgica Do Setor De Transformação Do Alumínio**. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal De Santa Catarina. Florianópolis, 2001

FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION (FAA). **Aviation Maintenance Technician Handbook - Airframe**. Volume 1. U.S. Department of Transportation. 2012.

FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, New York, 2008.

FRIDMAN, A. ; FRIEDMAN G. *Plasma Medicine*. John Wiley & Sons, 2012.

FREDRIZZI, F.; RODRIGUEZ, F.J.; ROSSI, S.; DEFLORIAN, F.; MAGGIO, R.D. **The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films.** *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3715-3724.

GAMBONI. **Efeito do estudo do ambiente no comportamento em fadiga de novas ligas de Al de grau aeronáutico.** Universidade de São Paulo (Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2011.

GARCÍA, E. S.; ELÍAS, F. E.; VIDAL, R. M.; MARCOS, A. G. **Enhanced surface friction coefficient and hydrophobicity of TPE substrates using an APPJ system.** *Applied Surface Science* 328 (2015) 554–567

GENTIL, V. **Corrosão.** 5 ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2007.

JARIYABOON, M. ; MØLLER, P. ; DUNIN-BORKOWSKI, R. E.; IN, S. I.; R.E; CHORKENDORFF, I; AMBAT, R. **The effect of atmospheric corona treatment on AA1050 aluminium.** *Corrosion Science* 52 (2010) 2155–2163

JOGI, I.; LAAN, M.; BRANDENBURG, R. **Introduction to Plasma Science.** PLASTEP, 2012

KEIDAR, M.; SHASHURIN, A.; VOLOTSKOVA, O.; STEPP, M. A.; SRINIVASAN, P.; SANDLER, A.; TRINK, B. **Cold atmospheric plasma in cancer therapy.** *Physics Of Plasmas* 20, 057101 (2013)

KERSTEN, H. **Fundamental aspects of plasma applications.** IEAP.Summer School Plasma Applications in Material Science (PAMS). Group Plasma Technology, 2010.

KIM, M.C.; SONGA, D.K.; SHINA, H.S.; BAEGA, S.-H.; KIMA, G.S. ; BOOB, J.-H.; HANB, J.G.; YANG, S.H. **Surface modification for hydrophilic property of stainless steel treated by atmospheric-pressure plasma jet.** *Surface and Coatings Technology*. 171 (2003) 312–316

KOGELSCHATZ, U. Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 23, No. 1, March 2003.

KOSTOV, K.G.; ROCHA, V.; KOGA-ITO, C.Y.; MATOS, B.M.; ALGATTI, M.A.; HONDA, R.Y.; KAYAMA, M.E; MOTA, R.P. **Bacterial sterilization by a dielectric barrier discharge (DBD) in air**, Surface and Coatings Technology, 204 (2954-2959). 2010.

KOSTOV, K. G.; HONDA, R.Y.; ALVES, L. M. S.; KAYAMA, M. E. **Characteristics of Dielectric Barrier Discharge Reactor for Material Treatment**. Brazilian Journal of Physics, vol. 39, no. 2, June, 2009

LAROUSSI, M. **Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric-pressure plasmas: review, analysis, and prospects**, IEEE Transactions on Plasma Science, 30, n. 4, 1409-1415, 2002.

LEICA. **El Perfilómetro Tridimensional De Tecnología Dual Combina La Adquisición De Imágenes Confocales Con La Interferometría**. Leica DCM3D Brochure, 2010.

LI, H.; BELKIND, A.; JANSEN, F.; ORBAN, Z. **An in situ XPS study of oxygen plasma cleaning of aluminum surfaces**. Surface and Coatings Technology 92 (1997) 171-177.

LI, J. F.; PENG, Z. W.; LI, C. X.; JIA, Z. Q.; CHEN, W. J.; ZHENG, Z. Q. **Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18(2008)

LIMA, T. S. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Revestidos ou não com Zinco Fosfatizados e Pintados**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal De Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

LOPES, C. O. J. **Material Selection For Aeronautical Structural Application**. Ciência & Tecnologia dos Materiais, Vol. 20, n.º 3/4, 2008

LU, X.; LAROUSSI, M.; PUECH, V. **On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets** IOP Publishing Plasma Sources Science And Technology. Plasma Sources Sci. Technol. 21 (2012) 034005.

MAGNANI, M. **Estudo da resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados na liga AA7050 mediante aspersão térmica oxcombustível de alta velocidade (HVOF)**. (Tese de Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2008.

MASCAGNI, B. T. D. **Estudo das Propriedades de Barreira de Filmes Depositados a Plasma sobre a Liga de Alumínio 2024**. (Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Campus de Bauru. Sorocaba, 2009.

MANSFELD, F.; HAN, L. T. ; LEE, C. C.; CHEN, C.; ZHANG, G.; XIAO, H. **Analysis Of Electrochemical Impedance And Noise Data For Polymer Coated Metals**. Corrosion Science, Vol. 39, No. 2, pp. 255-219, 1997.

MEICHSNER, J. **Plasma Applications in Materials Science**. Basics of Plasma Science. Germany, 2010.

MENEGHESSO, A. A. **Noções Básicas sobre Processo de Anodização do Alumínio e suas Ligas - Parte 2**. . C & P • Janeiro/Fevereiro • 2007 (30-32).

MENDONÇA, R. **Aplicacao de espectroscopia de fotoeletrons ao estudo de processos de corrosao e oxidacao de superficies metalicas: Inconel 182, Fe/Cu(100) e U-Zr-Nb**. (Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

MERCHE, D.; VANDENCASTEELE, N.; RENIERS, F. **Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review**. Thin Solid Films 520 (2012) 4219–4236

MINTO, A. T. **Influência da anodização sulfúrica na resistência à fadiga da liga de alumínio 7175-t74**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá - FEG/UNESP. Guaratinguetá, 2012.

MORENO,C; HERNÁNDEZ, S; SANTANA2, J.J.,; GONZÁLEZ-GUZMÁZ, J.; SOUTO, R.M.,; GONZÁLEZ, S. **Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements**. Int. J. Electrochem. Sci., 7. 8444 - 8457, 2012.

NEHRA, V.; KUMAR, A.; DWIVEDI, K. H. **Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources**. International Journal of Engineering, Volume (2) : Issue (1), 2008.

NIELSEN, G. F. **Filmes Orgânicos Contendo Óxido De Alumínio Depositados A Plasma**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. UNESP Campus de Sorocaba, 2011.

NOESKE, M; DEGENHARDT, J.; STRUDTHOFF, J.; LOMMATZSCH, U. **Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion**. International Journal of Adhesion & Adhesives 24 (2004) 171–177

OLIVEIRA, C. R. **Alteração das Propriedades Superficiais do Alumínio via Eletrólise a Plasma**. Dissertação de Mestre Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista Campus de Sorocaba, 2010.

OLIVIER, M.G. POELMAN, M. **Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances**. Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection, ISBN: 978-953-307-920-2, InTech, 152 pags. 2012.

ORAVCOVA, A.; HUDEC, I. **The Influence of Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Surface Properties of Polypropylene Films**. Acta Chimica Slovaca, Vol.3, No.2, 2010, 57 - 62.

PETERSEN, J. ; FOUQUET, T.; MICHEL, M.; TONIAZZO, V.; DINIA, A.; RUCH, D.; BOMFIM, J. A. S. **Enhanced Adhesion over Aluminum Solid Substrates by Controlled Atmospheric Plasma Deposition of Amine-Rich Primers**. Applied Materials & Interfaces, 4 (1072-1079). 2012.

PERTESSON, L; MEIER, P; KOMMAN, X; HILLBORG, H. **Effect of surface cleanliness of aluminium substrates on silicone rubber adhesion**. J. Phys. D; Appl. Phys. 44 (2011)034011.

PETZOW, G. **Metallographic etching**. 2nd Edition. United State of America: ASM international, 1999.

POLINI, W. SORRENTINO, L. **Improving the wettability of 2024 aluminium alloy by means of cold plasma treatment**. Applied Surface Science 214 (2003) 232–242.

POLINI, W.; SORRENTINO, L. **Adhesion of a protective coating on a surface of aluminium alloy treated by air cold plasma**. International Journal of Adhesion & Adhesives, 27, 2007.

PRYSIAZHNYI, V.; VASINA, P.; PANYALA, N.R.; HAVEL, J.; CERNAK M. **Air DCSBD plasma treatment of Al surface at atmospheric pressure**. Surface & Coatings Technology, 206 (3011-3016). 2012.

PRYSIAZHNYI, V. **Atmospheric pressure plasma treatment of metal surfaces by DCSBD plasma source: effects of plasma treatment and aging effect of plasma treated surfaces**. Tese de Doutorado. Universidade de Masaryk, 2012.

PYKÖNEN, M. ; SUNDQVIST, H.; KAUKONIEMI, O.V.; TUOMINEN, M ; LAHTI, J.; FARDIM, P.; TOIVAKKA, M. **Ageing effect in atmospheric plasma activation of paper substrates**. Surface & Coatings Technology 202 (2008) 3777–3786

RAJAN, K; WALLACE, W.; BEDDOES, J. C. **Microstructural study of a high-strength stress-corrosion resistant 7075 aluminium alloy**. Journal of materials science 17 (1982) 2817-2824.

ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing**. Institute of Physics Publishing, 2001.

SANTOS, W. I. A. **Caracterização da Resistência à Corrosão de Ligas de Alumínio após Tratamentos Alternativos à Cromatização com e sem Revestimentos Orgânico**. (Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2011.

SANTOS, A. L. R. **Estudo De Polímeros Comerciais Tratados a Plasma Em Pressão Atmosférica**. (Dissertação de Mestrado em Física Aplicada). UNESP campus Guaratinguetá, 2010.

SANTOS, A. L. ; BOTELHO, E. C. ; KOSTOV, K. G. ; NASCENTE, P. A. P.; SILVA, L. L. G. **Atmospheric Plasma Treatment of Carbon Fibers for Enhancement of their Adhesion Properties**. IEEE Transactions on Plasma Science, v. 41, p. 319-324, 2013

SCHMIDT-BLEKER, A.; NORBERG, S.A.; WINTER, J.; JOHNSEN, E.; REUTER, S.; WELTMANN, K. D.; KUSHNER, M. J. **Propagation mechanisms of guided streamers in plasma jets : the influence of electronegativity of the surrounding gas**. Plasma Sources Sci. Technol. v. 24, 2015.

SCHUMAN, T. P. **Protective Coatings For Aluminum Alloys**. Handbook Of Environmental Degradation Of Materials. William Andrew Inc.2005

SHAO, T.; ZHANG, C.; LONG, K.; ZHANG, D.; WANG, J.; YAN, P.; ZHOU, Y. **Surface modification of polyimide films using unipolar nanosecond-pulse DBD in atmospheric air**. Applied Surface Science 256 (2010) 3888–3894

SILIPRANDI, R. A. **Atmospheric Pressure Plasmas for Surface Modifications**. Tese de doutorado. Universidade Degli Studi di Milano-Bicocca, 2007.

SILVA, G. **Implantação Iônica por Imersão em Plasma em Ligas de Alumínio**. (Tese de Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica). Instituto Tecnológico em Aeronáutica. São José dos Campos, 2007.

SILVA, S. D. **Pintura Industrial Com Tintas Líquidas Dt 12. Informações Técnicas Sobre Tintas Líquidas Pintura Industrial E Manutenção Anticorrosiva**. Desenvolvimento Tecnológico Nº 12. WEG Indústrias S.A. Rev. 3, 2009.

SORRENTINO, L.; CARRINO, L. **2024 aluminium alloy wettability and superficial cleaning improvement by air cold plasma treatment**. Mat. Processing Technology, 209. 2009.

SOUZA, I. A. **Descarga em Barreira Dielétrica: construção de um reator DBD e caracterização mediante análises ópticas e elétricas do plasma produzido**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Rio Grande do Norte. 2013.

STARKE, E. A.; STALEYT, J. T. **Application Of Modern Aluminum Alloys To Aircraft**. Pro 9. Aerospace Sci. Vol. 32, pp. 131-172. Britain, 1996

SZURKALO, M. **Investigação Do Efeito De Moléculas Auto-Organizáveis Na Resistência À Corrosão Da Liga De Alumínio 1050**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2009.

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P. **Atmospheric pressure plasmas: A review**. Spectrochimica Acta Part B 61 (2006) 2 – 30.

ULTRALIGHT. **Aircraft Maintenance Manual**. StingSport. Czech Republic, 2005

WAGNER, H. E.; BRANDENBURG, R.; KOZLOV, K.V.; SONNENFELD, A.; MICHEL, P.; BEHNKE, J.F. **The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment**. Vacuum 71 (2003) 417–436

WALSH, J. L.; IZA, F. ;JANSON, N. B.; LAW, V J.; KONG, M. G. **Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet**. J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 075201 (14pp)

WALTER, G. W. **A Critical Review Of D.C. Electrochemical Tests For Painted Metals**. Corrosion Science, Vol. 26, No. 1, pp. 3947, 1986.

WALTER, G.W. **The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals.** Corrosion Science, Vol. 32, No. 10, pp. 1041-1058, 1991.

WANG,J.; ZUO, Y.; TANG, Y. **The Study on Mg-Al Rich Epoxy Primer for Protection of Aluminum Alloy.** Int. J. Electrochem. Sci., 8, 10190 - 10203, 2013.

WILLIAMS, T. S. **Surface Modification by Atmospheric Pressure Plasma for Improved Bonding.** (Tese de doutorado em Engenharia Química). Universidade da Califórnia, 2013.

WOEDTKE, T. V.; WELTMANN, D. K. **Experimental Plasma Medicine.** International Summer School. Plasma Applications in Material Science (PAMS-2010) Greifswald, August 27, 2010.

WOEDTKE, T. V.; REUTER, S.; MASUR, K.; WELTMANN, K. D. **Plasmas for medicine.** Physics Reports 530 (2013) 291–320.

WOLF, R. **Atmospheric Plasma: The New Functional Treatment For Nonwovens.** TAPPI PLACE Conference, 2002

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 115-143.

XPSFITTING. **What is Adventitious Carbon.** 2011. Disponível em: <<http://www.xpsfitting.com/2011/01/what-is-adventitious-carbon.html>>. Acesso em: 10 de nov 2015.

ZANGRANDI, A. **Alumínio e suas Ligas: Fundamentos metalúrgicos e tecnológicos.** 1 edição. Lorena, Instituto Santa Teresa, 2008.

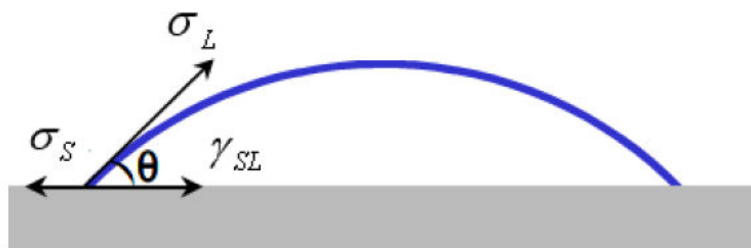
APÊNDICE A - REVISÃO DA LITERATURA DE ALGUMAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO

A.1 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Segundo Santos (2010) e Mascagni (2009) as medidas de ângulo de contato têm sido muito utilizadas para investigar as propriedades superficiais de materiais, tais como a molhabilidade e as propriedades adesivas. Molhabilidade é descrita como a habilidade de um líquido se depositar em um substrato sólido, espalhando-se ou não. Quando uma gota de um determinado líquido entra em contato com a superfície de um sólido, ela pode se espalhar, indicando que o sólido é receptivo àquele líquido, ou pode-se formar uma gota quase esférica, resultado da baixa afinidade entre o sólido e o líquido. Quanto menor o ângulo de contato, maior será a molhabilidade. A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada por meio da medida do ângulo de contato.

O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a tangente à gota do líquido no ponto de contato entre esta e a tangente à superfície em análise, sendo que as duas tangentes pertencem ao mesmo plano de simetria da gota, conforme esquematizado na Figura 47.

Figura 49. Ângulo de contato θ entre uma gota de um líquido e uma superfície plana horizontal. σ_S é a energia de superfície do sólido, γ_{SL} é a tensão interfacial entre o sólido e o líquido e σ_L é a energia de superfície do líquido.



Fonte: (SANTOS, 2010).

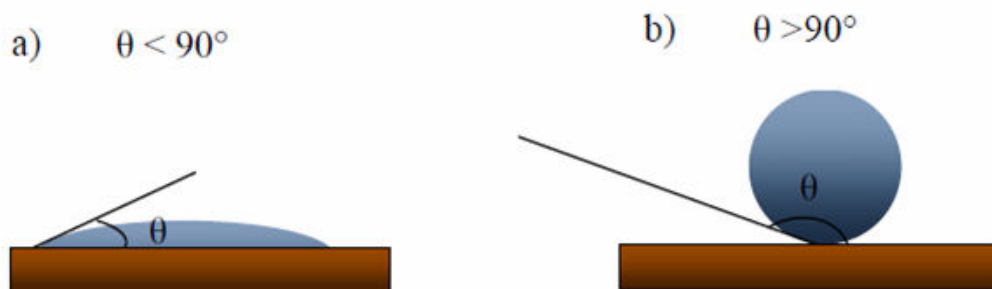
O ângulo de contato formado pela interação da gota com a superfície entra em equilíbrio quando a soma das forças é igual a zero. Esta inter-relação do estado de equilíbrio é descrita pela Equação de Young:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (24)$$

Onde γ_{sv} é a tensão superficial na interface sólido vapor, γ_{sl} é a tensão superficial na interface sólido líquido, γ_{lv} é a tensão superficial na interface líquido vapor e θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície (SANTOS, 2010)

Caso um líquido se espalhe sobre a superfície e forme um $\theta < 90^\circ$, a superfície é considerada hidrofílica. Se o grau de espalhamento for maior que 90° , a superfície é considerada hidrofóbica (MASCAGNI, 2009). A Figura 48 apresenta os tipos de superfície com as respectivas molhabilidades em cada caso.

Figura 50. Superfície (a) hidrofílica (b) hidrofóbica.



Fonte: (MASCAGNI, 2009).

A medida do ângulo de contato entre um material sólido e um líquido com energia de superfície do líquido conhecida permite calcular a energia de superfície do sólido. Entretanto, são necessários no mínimo dois líquidos com energia de superfície conhecidas para se realizar o cálculo proposto por Owens e Wendt, que baseia-se na média geométrica para se obter uma expressão para o trabalho de adesão (SANTOS, 2010).

$$W = 2\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_L^D} + 2\sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_L^P} \quad (25)$$

Sendo os índices D e P, respectivamente, as componentes dispersivas e polares, incluindo-se todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como interação dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo, pontes de hidrogênio, etc.

O trabalho de adesão W entre um sólido e um líquido pode ser obtido pela equação de Young-Dupré:

$$W = \sigma_L (\cos \theta + 1) \quad (26)$$

A.2 RUGOSIDADE COM PERFILOMETRIA CONFOCAL

A perfilometria é uma técnica empregada para medir espessura, rugosidade e topografias. Um equipamento denominado perfilômetro é empregado na caracterização dessas propriedades. Um perfilômetro com tecnologia 3D combina a aquisição de imagens confocal com a interferometria. A tecnologia da medição óptica satisfaz os requisitos metrológicos de uma medição sem contato de elevada precisão. O modo de operação confocal é aplicado para se medir a topografia de superfícies rugosas à lisas, sendo possível escanear a amostra em uma série de planos pré-definidos de maneira que cada ponto da superfície passe além do nível do foco. Toda imagem capturada que se encontra fora de foco é eliminada, desse modo as imagens confocais adquiridas proporcionam informações tridimensionais detalhadas com alta resolução e contraste (LEICA, 2010).

A.3 MICROSCOPIA

A.3.1 Microscopia óptica

Os microscópios ópticos são largamente utilizados para se avaliar as microestruturas dos metais, no controle da qualidade e nas análises de falhas em laboratórios. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis (DEDAVID et al., 2007).

O microscópio apresenta dois sistemas de lentes convergentes; a objetiva e a ocular. A objetiva é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. A ocular, também formada por lentes convergentes, funciona como uma lupa, que nos dá uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou através da objetiva. A objetiva e a ocular são dispostas nas extremidades de um cilindro oco, constituindo a coluna do microscópio e que possui a capacidade de se aproximar ou afastar da amostra para que se tenha a focalização perfeita.

A.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um método de análise de superfície de alta resolução de imagem, que usa elétrons na formação da imagem, tal como o microscópio óptico usa a luz visível. A vantagem da MEV sobre a microscopia óptica inclui a alta magnificação (aumento superior a 100.000 vezes) e a profundidade de campo acima de 100 vezes. O MEV alcança parâmetros não obtidos pela microscopia ótica devido aos efeitos de difração à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz (MASCAGNI, 2009).

Os elétrons são acelerados em direção à amostra, a partir de uma diferença de potencial, que pode chegar até 40 kV, interações elásticas e inelásticas entre elétrons do feixe e espécies da amostra geram vários tipos de informações. Nas colisões elásticas, os elétrons são afetados apenas em sua trajetória, sem alteração significativa em sua energia, e ao incidir na amostra podem retornar a superfície após sucessivas colisões, como elétrons retroespalhados. Já nas colisões inelásticas, os elétrons acelerados transferem sua energia para o alvo, que por sua vez, pode emitir elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X característicos e catodo-luminescência.

Em um MEV típico, os elétrons são gerados termiõicamente e são acelerados por uma diferença de potencial em relação ao anodo. Em seguida, o feixe de elétrons é focado através de lentes eletromagnéticas condensadoras com planos focais fixos, que podem fazer com que os feixes atinjam um diâmetro de 2 nm. A varredura é controlada pela aplicação de um sinal elétrico a um par de bobinas. A imagem da amostra é produzida usando-se a saída de um detector para controlar a intensidade do ponto no tubo de raios catódicos. Para obter a imagem a partir do MEV, é utilizada a informação dos elétrons secundários ou retroespalhados emitidos pelo material analisado. Os elétrons secundários detectados revelam a topografia da amostra, evidenciando seus relevos. Já os elétrons retroespalhados geram imagens por contraste de peso atômico, indicando diferentes fases que compõem a amostra (NIELSEN, 2011).

A.4 ESPECTROSCOPIA POR FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (X-Ray Photoelectronic Spectroscopy, XPS) é uma técnica importante utilizada na caracterização de superfícies, que permite medir as composições elementares, estados químico e estados eletrônico dos

elementos que constitui um material. Conhecida também como espectroscopia eletrônica para análise química (Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), é fundamentada no efeito de foto-emissão (SANTOS, 2010).

Segundo Silva (2007) e Mendonça (2011) o processo de fotoemissão pode ser dividido em três passos, em um modelo chamado *three step model*. Na primeira etapa, um feixe de raio X bombardeia a superfície de amostra ionizando átomos da superfície. A ionização desses átomos se dá quando um elétron de um nível energético mais próximo ao núcleo de uma espécie absorve a energia $h\nu$ do fóton de raio-x incidente e é liberado deixando o átomo em estado excitado, ou seja, conforme Equação 14.



Na segunda etapa, ocorre a desexcitação do átomo com o rearranjo eletrônico de modo que a lacuna inicialmente formada seja preenchida com um dos elétrons de um dos níveis mais externos. E na terceira e última etapa, para compensar o balanço energético dos processos descritos, dois fenômenos podem ocorrer, sendo eles: a fluorescência de raio-X ou a emissão de um terceiro elétron, o elétron Auger. No primeiro caso, o elétron de um nível de energia mais alto, ao ocupar a vaga deixada pelo fotoelétron emite um fóton de raio-X. Enquanto que no segundo caso, a energia emitida pelo elétron ao ocupar a vaga deixada pelo fotoelétron é absorvida por outro elétron, o elétron Auger, que também é liberado da superfície da amostra para o vácuo onde poderá ser detectado e sua energia mensurada.

Com a técnica XPS pode-se obter uma análise quantitativa ou qualitativa de uma determinada amostra de material. Sendo possível identificar quais elementos estão presentes na superfície da amostra e quantificá-los. A profundidade de análise do XPS é de aproximadamente 10 camadas atômicas da amostra (SILVA, 2007).

APÊNDICE B - Composição Química da Tinta Poliuretano

— COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS				
% by Weight	CAS Number	Ingredient	Units	Vapor Pressure
0.4	100-41-4	Ethylbenzene		
		ACGIH TLV	20 PPM	7.1 mm
		OSHA PEL	100 PPM	
		OSHA PEL	125 PPM STEL	
2	1330-20-7	Xylene		
		ACGIH TLV	100 PPM	5.9 mm
		ACGIH TLV	150 PPM STEL	
		OSHA PEL	100 PPM	
		OSHA PEL	150 PPM STEL	
3	78-93-3	Methyl Ethyl Ketone		
		ACGIH TLV	200 PPM	70 mm
		ACGIH TLV	300 PPM STEL	
		OSHA PEL	200 PPM	
		OSHA PEL	300 PPM STEL	
6	141-78-6	Ethyl Acetate		
		ACGIH TLV	400 PPM	86 mm
		OSHA PEL	400 PPM	
18	108-65-6	1-Methoxy-2-Propanol Acetate		
		ACGIH TLV	Not Available	1.8 mm
		OSHA PEL	Not Available	
1	88917-22-0	Methoxymethylethoxypropanol Acetate		
		ACGIH TLV	Not Available	
		OSHA PEL	Not Available	
40	13463-67-7	Titanium Dioxide		
		ACGIH TLV	10 mg/m3 as Dust	
		OSHA PEL	10 mg/m3 Total Dust	
		OSHA PEL	5 mg/m3 Respirable Fraction	

Fonte: Data Sheet (2012).

APRESENTAÇÕES EM CONFERÊNCIAS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

1. T.S.M. MUI, D.C. SILVA, L.L.G. SILVA, V. PRYSIAZHNYI, K.G. KOSTOV. **Surface modification of aluminium alloy by atmospheric plasma treatment.** XXXV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBRAVIC), 2014. Natal, RN.
2. D.C. SILVA, T.S.M. MUI, L.L.G. SILVA, K.G. KOSTOV. **Estudo da modificação da superfície de ligas de alumínio através de tratamentos a plasma para melhoria da propriedade de adesão a pintura.** VII Simpósio de Tecnologia da Fatec de Pindamonhangaba, 2014. Pindamonhangaba, SP.
3. T.S.M. MUI, L.L. GONÇALVES SILVA, V. PRYSIAZHNYI, K.G. KOSTOV. **Adhesion improvement between polyurethane paint and aluminium alloy AA1100 treated by atmospheric pressure plasma.** ISPC 2015 - 22th International Symposium on Plasma Chemistry, July 2015. University of Antwerp, Belgium.
4. T.S.M. MUI, L.L.G. SILVA, V. PRYSIAZHNYI, K.G. KOSTOV. **Atmospheric pressure plasma jet treatment on AA7075 Aluminium Alloy.** XXXVI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBRAVIC) / I Workshop de Tratamento e Modificações de Superfícies. 2015. Vitória - ES.
5. T.S.M. MUI, L.L.G. SILVA, V. PRYSIAZHNYI AND K.G. KOSTOV. **Modificação nas propriedades de adesão de ligas de alumínio após tratamentos por plasma atmosférico.** 2ª Jornada científica da pós-graduação em Engenharia Mecânica da UNESP - 2015. Outubro, 2015. Guaratinguetá -SP.
6. T.S.M. MUI, L.L.G. SILVA, V. PRYSIAZHNYI AND K.G. KOSTOV. **Surface modification by atmospheric pressure plasma for adhesion improvement of polyurethane coating on aluminium alloys.** PBII&D, 13th International Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, October 2015. Buenos Aires, Argentina.

PUBLICAÇÕES EM REVISTAS INTERNACIONAIS

1. T.S.M. MUI, L.L.G. SILVA, V. PRYSIAZHNYI AND K.G. KOSTOV. **Polyurethane Paint Adhesion Improvement on Aluminium Alloy Treated by Plasma Jet and Dielectric Barrier Discharge.** Journal of Adhesion Science and Technology, 1-12, 2015. DOI:10.1080/01694243.2015.1099863

ARTIGO QUE SERÁ SUBMETIDO EM FEV-MAR/2016

2. T.S.M. MUI, L.L.G. SILVA, V. PRYSIAZHNYI AND K.G. KOSTOV. **Surface modification by atmospheric pressure plasma for adhesion improvement of polyurethane coating on aluminium alloys.** Surface and Coating Technology (Volume especial da revista Surface and Coatings Technology, participantes do congresso PBIID 2015, Argentina).