

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ARARAQUARA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo eletroquímico de revestimentos ambientalmente amigáveis  
aplicados para proteção da liga de alumínio 1200**

**JÉSSICA VERGER NARDELI**

**Dissertação de Mestrado  
2014**

Araraquara  
2014

**JÉSSICA VERGER NARDELI**

**Estudo eletroquímico de revestimentos ambientalmente amigáveis  
aplicados para proteção da liga de alumínio 1200**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista – UNESP, como  
parte dos requisitos para obtenção do Título de  
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti  
Coorientador: Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara

Araraquara  
2014

## DADOS CURRICULARES

### Dados pessoais

**Nome:** Jéssica Verger Nardeli

**Nome em citações bibliográficas:** NARDELI, J. V., Nardeli, Jéssica V.

**Filiação:** Cleder Marcos Nardeli e Nadir Verger

**Nascimento:** 24/12/1990

**Nacionalidade:** Brasileira

**Naturalidade:** Catanduva – SP

**Estado civil:** Solteira

**Endereço profissional:** Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química de Araraquara, Rua Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha – 14800-060 - Araraquara – SP, Brasil. Telefone +55 (16) 3301-9782 URL da home page: <http://www.iq.unesp.br/>

**E-mail para contato:** [jessicanardeli@iq.unesp.br](mailto:jessicanardeli@iq.unesp.br)

### Formação acadêmica/titulação

#### **2012 – 2014 Mestrado em Química (Conceito CAPES 6) com período sanduíche**

Instituto de Química, UNESP, Brasil e Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal  
Título: Estudo eletroquímico de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados para proteção da liga de alumínio 1200.

Orientador: Assis Vicente Benedetti

Coorientador: Cecilio Sadao Fugivara

Bolsista: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP

#### **2008 – 2012 Graduação em Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas**

Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, Dourados, Brasil

Título: Síntese, caracterização físico-química e biológica de acetatos básicos de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o controle de *Aedes Aegypti* (Diptera: Culicidae)

Orientador: Eduardo José de Arruda

Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

### Formação complementar

**2014**

Mestrado Sanduíche.

Instituto Superior Técnico de Lisboa, IST, Portugal.

Bolsista: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

- 2013 - 2013** Curso Escola de impedância eletroquímica.  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 2013** Cromatografia e Extração.  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 2013** Espectrometria de Massas em Análises Quantitativas.  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 2013** Soluções para preparo de amostras em matrizes.  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 2013** Curso de curta duração em Cromatografia de Ultra Performance.  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil (2013)

## **Produção bibliográfica**

### **Trabalhos publicados em anais de evento (completo)**

NARDELI, J. V.; SUEGAMA, P. H.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; PINTO, E. P.; MESSADDEC, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Estudo eletroquímico do recobrimento de ligas de alumínio. **InterCorr**, 2014, Fortaleza, CE, Brasil.

NARDELI, J. V.; HAIASHI, M. F.; ARRUDA, E. J. Inclusão de acetatos básicos de Cu (II) e/ou Fe (III) como ativos larvicidas em cerâmica para estratégias de controle do *Aedes aegypti*. **3º Encontro de Ensino de Graduação, 5º Encontro de Pós-Graduação, 6º Encontro de Iniciação Científica e 6º Encontro de Extensão – ENEPE UFGD**, 2012, Dourados, MS, Brasil.

### **Trabalhos publicados em anais de evento (resumo)**

NARDELI, J. V.; FUGIVARA, C. S.; MONTEMOR, M. F. G.; SNIHIROVA, D.; RUZGUS, E. P.; MESSADD, Y.; RIBEIRO, S.; BENEDETTI, A. V. Revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre ligas de alumínio. **XIX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica - SIBAE**, 2014, La Serena. Resumo online e CD-ROM. Chile: SIBAE, 2014.

NARDELI, J. V.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Environmentally Friendly Coatings Applied on Aluminum Alloy ASTM 1200. **64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry - ISE**, 2013, Santiago de Querétaro, México. Surface treatments. Switzerland, Suíça: International Society of Electrochemistry, 2013. v.01. p.01 – 184.

NARDELI, J. V.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S. Environmentally friendly coatings applied on aluminum alloys. **XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE**, 2013, Campos do Jordão, SP, Brasil.

NARDELI, J. V.; HAIASHI, M. F.; CARVALHO, C. T.; ARRUDA, E. J. Síntese, caracterização e atividade biológica de acetatos de cobre (II) e ferro (III) para controle de *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). 53º Congresso Brasileiro de Química. Química: Ampliando Fronteiras, 2013, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

NARDELI, J. V.; NEIVA, A. M.; LAZARI, G. G.; CAPATO, C. F.; SILVA, W. M. Métodos de análise de tecido vegetal utilizados na Embrapa Agropecuária Oeste. **Jornada de Iniciação à Pesquisa da EMBRAPA**, 2012, Dourados, MS, Brasil.

### **Apresentação de trabalho e/ou palestra**

NARDELI, J. V.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S. **Environmentally friendly coatings applied on aluminum alloys**. Evento: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 01 a 05 de abril de 2013. Campos do Jordão, SP, Brasil.

### **Participação em eventos científicos**

64th ISE: Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry realizado em Querétaro/México (2013).

XIX SIBEE: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica realizado em Campos do Jordão/SP (2013).

Escola de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Araraquara/SP oferecido pelo Instituto de Química *Campus* de Araraquara (2013).

Seminário “Tecnologia e Inovação” em Araraquara/SP oferecido pela Waters Technologies do Brasil Ltda (2013).

43ª Semana de Química no Instituto de Química *Campus* de Araraquara (2013).

Workshop 2012 dos Programas de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia do Instituto de Química *Campus* de Araraquara (2012).

Workshop Fronteiras em Araraquara/SP oferecido pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara – UNESP (2012).

### **Organização de evento**

Membro da comissão Organizadora – Congresso: XLIII Semana da Química “As diversas faces da Química” – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, SP, Brasil. Araraquara, 2013.

## DEDICATÓRIA

*À Deus, que durante todo esse trabalho e minha vida, tem me acompanhado e iluminado. Dedico também a meus pais e irmãs, com todo meu amor e gratidão, por tudo o que fizeram e fazem por mim.*

## AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por sempre me conceder forças para continuar rompendo os obstáculos do cotidiano.

A meus pais, **Marcos** e **Nadir**, minhas bases, por estarem sempre ao meu lado me apoiando, e por simplesmente terem me feito existir, por tudo o que eu sou, por terem me proporcionado educação e amor pelos estudos.

A minhas irmãs, **Marielle** e **Fernanda**, pelo apoio e incentivo prestados.

Ao **Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti**, pela orientação, paciência, disposição e ensinamentos que possibilitaram meu amadurecimento científico e pessoal pela confiança em minha capacidade.

Ao **Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara** pela disposição, ensinamentos e apoio no laboratório.

A **Profa. Dr<sup>a</sup>. Fátima Montemor**, do Instituto Superior Técnico pelo acolhimento e ensinamento durante o período de estágio em Lisboa, Portugal.

Ao grupo de Química Inorgânica: **Dr<sup>a</sup>. Elaine Ruzgus Pereira Pinto**, **Prof. Dr. Younès Messaddeq** e **Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro**, que contribuíram com as amostras dos revestimentos para o estudo eletroquímico.

A todos os funcionários: **Wennia**, **Sandra**, **Célia**, **Ana Paula** e **Cíntia** da Seção Técnica de Pós-Graduação do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, pelos prestados e pela atenção.

A todos os funcionários da biblioteca do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, pelo auxílio nas correções das referências.

A banca da qualificação composta por **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patricia Hatsue Suegama** e **Prof. Dr. Sidney Ribeiro**, que enriqueceram esse estudo com suas relevantes contribuições.

À banca de defesa desse trabalho, que contribuirão com sugestões importantes para a finalização do trabalho.

A todos os amigos da Unesp de Araraquara e aos membros do **Grupo de eletroquímica e Materiais – GEMAT** do Instituto de Química pelo apoio e amizade.

A todos os amigos do **Grupo de Estudos de Corrosão e Efeitos Ambientais - GECEA** do Instituto Superior Técnico de Lisboa pelo acompanhamento durante o estágio, apoio, amizade e contato.

Enfim a todas as pessoas que contribuíram de forma direta e indireta para realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - **FAPESP**, pela bolsa de mestrado concedida, processo 2012/22431-0 e 2013/23060-9.

Aos órgãos de fomento à pesquisa, FAPESP, CAPES e CNPq.

*“Mudam-se os tempos, mudam-se as vontades,  
Muda-se o ser, muda-se a confiança;  
Todo o mundo é composto de mudança,  
Tomando sempre novas qualidades<sup>(1)</sup>.  
A persistência é o menor caminho do êxito<sup>(2)</sup>”*

**Luís de Camões<sup>(1)</sup> e Charles Chaplin<sup>(2)</sup>**

**RESUMO**

---

---

## RESUMO

Nesse trabalho realizou-se a caracterização por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e ATR e o estudo eletroquímico e de corrosão de filmes orgânicos aplicados sobre ligas de alumínio **AA1200 H14** com a finalidade de proteção contra a corrosão em meios agressivos, visto que esta liga sofre corrosão em contato com soluções salinas. Os revestimentos foram designados genericamente por PEC1 e PEC2. PEC1 e PEC2 significam poliésteres sintetizados a partir do óleo de crambe, misturados nas proporções de 1:2 e 1:3 com **H3** (pré-polímero com hexadietilenodisocianato (HDI) e solventes oxigenados tais como acetato de etila + acetato de etilglicol). A função desses revestimentos é proteger o substrato contra corrosão, riscos ou lesões do meio ambiente e melhorar a estética da superfície da liga de alumínio. A eficiência dessa proteção depende da qualidade do revestimento, características do substrato, interface revestimento/substrato e ambiente ou meio a que serão submetidos. A resposta eletroquímica e a resistência à corrosão, principalmente em NaCl 3,5%, foram estudadas por medidas de potencial em circuito aberto ( $E_{oc}$ ), curvas de polarização linear (LP) e cíclica (CP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e localizada (LEIS), e pela técnica de varredura por eletrodo vibrante (SVET). As diferenças encontradas nos revestimentos foram relacionadas com a formulação utilizada na síntese dos poliésteres e proporção de pré-polímero que influenciou também na espessura e nas suas propriedades eletroquímicas. O revestimento mais espesso (23,0  $\mu\text{m}$ ) foi o PEC1 H3 1:2, seguido do PEC1 H3 1:3 com 14,5  $\mu\text{m}$ . O revestimento PEC1 H3 1:3 sem defeito artificial na superfície mostrou a maior resistência à corrosão tendo mantido a proteção do substrato por aproximadamente 250 dias em NaCl 3,5% ( $\approx 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) em circuito aberto. Na presença de um defeito na superfície, o revestimento PEC1 H3 1:2 garantiu melhor proteção durante 24 horas de ensaio em solução de NaCl 0,05  $\text{mol L}^{-1}$ , e foi capaz de regenerar o revestimento na região do defeito artificial durante a imersão devido sua composição e/ou por ser mais espesso. Os nossos resultados sugerem que estes revestimentos orgânicos podem ser aplicados para proteger a liga de alumínio AA1200 contra a corrosão em ambientes agressivos e abrem a possibilidade de serem usados também para proteger outras ligas de alumínio.

**Palavras-chave:** Liga de alumínio AA1200. Corrosão. Revestimentos orgânicos. EIS. SVET.

**ABSTRACT**

---

---

## ABSTRACT

In this work, we performed the characterization by infrared spectroscopy with Fourier Transform (FT-IR) and (ATR), and electrochemical and corrosion studies of organic films applied on aluminum alloy **AA1200 H14** for the purpose of corrosion protection in aggressive environments, since this alloy undergoes corrosion in contact with sodium chloride solutions. The coatings were generally designated by PEC1 and PEC2. PEC1 and PEC2 mean polyesters synthesized from crambe oil, mixed in proportions of 1:2 and 1:3 with **H3** (hexadietileno prepolymer with diisocyanate (HDI) and oxygenated solvents such as ethyl acetate + acetate of ethyl glycol). The function of these coatings is to protect the substrate from corrosion, scratches or damage in the environment and improve the aesthetics of the surface of the aluminum alloy. The efficiency of this protection depends on the quality of the coating, substrate characteristics, coating / substrate interface and environment or medium where it will be submitted. The electrochemical response and resistance to corrosion, especially in NaCl 3.5% were evaluated by open circuit potential ( $E_{oc}$ ) measurements, linear polarization (LP) and cyclic (CP) curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and localized (LEIS), and scanning vibrant electrode technique (SVET). The differences in the coatings were attributed to the formulation used in the synthesis of polyesters and proportion of prepolymer which have also influenced the thickness and the electrochemical properties. The thickest film (23.0  $\mu\text{m}$ ) was PEC1 H3 1:2, followed by PEC1 H3 1:3 with 14.5  $\mu\text{m}$ . The coating PEC1 H3 1:3 without an artificial scratch on the surface showed the highest corrosion resistance, and it has maintained the protection of the substrate for approximately 250 days in 3.5% NaCl ( $\approx 0.6 \text{ mol L}^{-1}$ ) in air and unstirred solution at open circuit potential. In the presence of an artificial defect on the surface, the coating PEC1 H3 1:2 has ensured better protection during 24 hours of test in  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl solution, and it was able of regenerating the coating on the region of artificial scratching during immersion due to its composition and / or higher thickness. Our results suggest that these organic coatings can be applied to protect the AA1200 aluminum alloy against corrosion in aggressive environments and open the possibility to be also used to protect other aluminum alloys.

**Keywords:** AA1200 aluminum alloy. Corrosion. Organic coatings. EIS. SVET.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas: (1) Eletrodo de trabalho (liga de alumínio ASTM 1200 revestido e não revestido); (2) Eletrodo de referência (Ag AgCl KCl <sub>3M</sub> ); (3) Eletrodo auxiliar (rede de Pt). (Laboratório GEMAT, IQ-UNESP).....	37
<b>Figura 2.</b> Instrumentação utilizada na medida de LEIS. (Laboratório IST, Lisboa)...	39
<b>Figura 3.</b> Instrumentação utilizada na medida de LEIS. (Laboratório IST, Lisboa)...	40
<b>Figura 4.</b> Instrumentação utilizada na medida de SVET: (a) eletrodo vibrante (b) eletrodo fixo. (Laboratório IST, Lisboa). ....	41
<b>Figura 5.</b> Imagens SEM usadas na determinação da espessura no SEM para os revestimentos PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3 .....	45
<b>Figura 6.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do substrato (liga de Al 1200), onde (A): Liga Al antes da imersão; (B): Liga Al após EIS durante 3 h de imersão; (C): Liga Al após polarização durante 1,5 h de imersão .....	46
<b>Figura 7.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do revestimento PEC1 H3 1:2, onde (A): Antes da imersão; (B): Após EIS durante 7 dias de imersão; (C): Após polarização durante 1,5 h de imersão .....	47
<b>Figura 8.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do revestimento PEC1 H3 1:3, onde (A): Antes da imersão; (B): Após EIS durante 340 dias de imersão; (C): Após polarização durante 1,5 h de imersão .....	48
<b>Figura 9.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do revestimento PEC2 H3 1:2, onde (A): Antes da imersão; (B): Após EIS durante 30 h de imersão; (C): Após polarização durante 1,5 h de imersão .....	48
<b>Figura 10.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do revestimento PEC2 H3 1:3, onde (A): Antes da imersão; (B): Após EIS durante 30 h de imersão; (C): Após polarização durante 1,5 h de imersão.....	49
<b>Figura 11.</b> Micrografia óptica obtida após o desbaste da liga de Al ASTM 1200 antes da aplicação do revestimento ou da imersão em solução. Magnificação: 40x .....	51
<b>Figura 12.</b> Microscopia óptica obtida após a medida de $E_{oc}$ e EIS do substrato, permanecendo 3 h em contato com a solução do eletrólito NaCl 3,5%. Magnificação: 40x .....	52

<b>Figura 13.</b> Microscopia óptica obtida após a medida de polarização cíclica da liga de Al ASTM 1200, em solução eletrolítica de NaCl 3,5%. Magnificação: 40x. ...	53
<b>Figura 14.</b> Imagens da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:2: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por sete dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% por 1,5 h. Magnificação: 40x. ....	54
<b>Figura 15.</b> Imagens da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:3: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 340 dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% por 1,5 h. Magnificação: 40x. ....	55
<b>Figura 16.</b> Imagens da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC2 H3 1:2: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 30 h em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% por 1,5 h. Magnificação: 40x. ....	57
<b>Figura 17.</b> Imagens da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC2 H3 1:3: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 30 h em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% por 1,5 h. Magnificação: 40x. ....	58
<b>Figura 18.</b> Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga de Al ASTM 1200: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por sete dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% .....	61
<b>Figura 19.</b> Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:2: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 7 dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% .....	65
<b>Figura 20.</b> Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:3: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 7 dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% .....	69
<b>Figura 21.</b> Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC2 H3 1:2: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 30 horas em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% .....	73

<b>Figura 22.</b> Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC2 H3 1:3: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 30 horas em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% .....	77
<b>Figura 23.</b> $E_{oc}$ vs. tempo para as amostras liga de Al ASTM 1200, PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3 em NaCl 3,5% aquoso .....	79
<b>Figura 24.</b> Curva de polarização linear para a liga ASTM 1200 revestida com o polímero PEC1 H3 1:3, obtida em NaCl 3,5% aquoso a $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ .....	80
<b>Figura 25.</b> Curva de polarização cíclica para a liga ASTM 1200 e para os revestimentos após 1 h de imersão na solução 3,5% NaCl aquoso a $1 \text{ mV s}^{-1}$ .....	82
<b>Figura 26.</b> Diagrama de impedância para a liga de Al em 3 h de imersão .....	84
<b>Figura 27.</b> Circuito elétrico equivalente que ajusta os dados experimentais de impedância obtidos para a liga de Al após 3 h de imersão. ....	85
<b>Figura 28.</b> Medidas de $E_{oc}$ vs. tempo para o revestimento PEC1 H3 1:2 .....	86
<b>Figura 29.</b> Diagrama de impedância para a amostra PEC1 H3 1:2 em 7 dias de imersão .....	87
<b>Figura 30.</b> Esquematização do sistema revestimento antes e após imersão em NaCl .....	88
<b>Figura 31.</b> Circuito elétrico equivalente ajustado para amostra PEC1 H3 1:2 imersa em NaCl 3,5% .....	89
<b>Figura 32.</b> Gráfico de $R_1$ vs. $R_2$ componentes dos CEE para o revestimento PEC1 H3 1:2 em 7 dias de imersão.....	91
<b>Figura 33.</b> Medidas de $E_{oc}$ vs. tempo para o revestimento PEC1 H3 1:3 .....	93
<b>Figura 34.</b> Diagrama de impedância para a amostra PEC1 H3 1:3 em até 340 dias de imersão.....	96
<b>Figura 35.</b> Circuito elétrico equivalente ajustado para a amostra PEC1 H3 1:3 imersa em NaCl 3,5%: (A) $1 \text{ h} < t < 32 \text{ dias}$ , e $t > 243 \text{ dias}$ ; (B) $76 \text{ dias} < t < 243 \text{ dias}$ .....	97
<b>Figura 36.</b> Gráfico de $R_1$ vs. $R_2$ componentes dos CEE para o revestimento PEC1 H3 1:3 em 340 dias de imersão.....	101
<b>Figura 37.</b> Medidas de $E_{oc}$ vs. tempo para o revestimento PEC2 H3 1:2 .....	102
<b>Figura 38.</b> Diagramas de impedância para a amostra PEC2 H3 1:2 em 30 h de imersão .....	103

<b>Figura 39.</b> Circuito elétrico equivalente ajustado para amostra PEC2 H3 1:2 imersa em NaCl 3,5% .....	104
<b>Figura 40.</b> Medidas de $E_{oc}$ vs. tempo para o revestimento PEC2 H3 1:3 .....	105
<b>Figura 41.</b> Diagramas de impedância para a amostra PEC2 H3 1:3 em 30 h de imersão .....	106
<b>Figura 42.</b> Circuito elétrico equivalente ajustado para amostra PEC2 H3 1:3 imersa em NaCl 3,5%: (A) 1 a 5 horas de imersão; (B) 30 horas de imersão.....	106
<b>Figura 43.</b> Imagens obtidas da superfície do revestimento PEC1 H3 1:2 antes da imersão em NaCl 0,005 mol L <sup>-1</sup> . Magnificação: 0,75x e 6x .....	108
<b>Figura 44.</b> Imagens obtidas da superfície do revestimento PEC1 H3 1:2 após imersão em NaCl 0,005 mol L <sup>-1</sup> por 25 h. Magnificação: 0,75x e 6x .....	108
<b>Figura 45.</b> Representação da varredura na medida de área escaneada.....	109
<b>Figura 46.</b> Representação dos mapas de LEIS para o revestimento PEC1 H3 1:2 em solução de NaCl 0,005 mol L <sup>-1</sup> por 25 h.....	110
<b>Figura 47.</b> Análise SEM após a medida de LEIS para o revestimento PEC1 H3 1:2. Magnificação: 75x, 190x e 130x.....	111
<b>Figura 48.</b> Imagens obtidas da superfície do revestimento PEC1 H3 1:3 antes da imersão em NaCl 0,005 mol L <sup>-1</sup> . Magnificação: 0,75x e 6x .....	112
<b>Figura 49.</b> Imagens obtidas da superfície do revestimento PEC1 H3 1:3 após imersão em NaCl 0,005 mol L <sup>-1</sup> por 25 h. Magnificação: 0,75x e 6x .....	112
<b>Figura 50.</b> Representação da varredura na medida de área escaneada.....	112
<b>Figura 51.</b> Representação dos mapas de LEIS para o revestimento PEC1 H3 1:3 em solução de NaCl 0,005 mol L <sup>-1</sup> por 25 h.....	113
<b>Figura 52.</b> Análise SEM após a medida de LEIS para o revestimento PEC1 H3 1:3. Magnificação: 75x, 130x e 190x.....	114
<b>Figura 53.</b> Mapas SVET de correntes iônicas medida 100 μm da superfície do defeito no revestimento PEC1 H3 1:2 imerso em NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> . Escala de densidade de corrente em μA/cm <sup>2</sup> . Área delimitada com resina ≈1 x 1 mm <sup>2</sup> . Também são apresentadas imagens micro-vídeo referente à área da amostra correspondente .....	117
<b>Figura 54.</b> Evolução da corrosão da liga de Al recoberta com revestimento PEC1 H3 1:2 em 24 h de imersão em 0,05 mol L <sup>-1</sup> . Magnificação: 0,75x e 6x .....	118

<b>Figura 55.</b> Imagens SEM da superfície da liga ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:2 após medida de SVET. Magnificação: 60x, 130x e 150x. .....	118
<b>Figura 56.</b> Mapas SVET de correntes iônicas medida 100 μm da superfície do defeito no revestimento PEC1 H3 1:3 imerso em NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> . Escala de densidade de corrente em μA/cm <sup>2</sup> . Área delimitada com resina ≈1 x 1 mm <sup>2</sup> . Também são apresentadas imagens micro-vídeo referente à área da amostra correspondente. .....	121
<b>Figura 57.</b> Evolução da corrosão da liga de Al recoberta com revestimento PEC1 H3 1:3 em 24 h de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> . Magnificação: 0,75x e 6x. .....	122
<b>Figura 58.</b> Imagens SEM da superfície da liga ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:3 após medida de SVET. Magnificação: 60x, 130x e 150x .....	123

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Designação das ligas de alumínio.....	26
<b>Tabela 2.</b> Estrutura química dos compostos utilizados para obtenção do revestimento.....	35
<b>Tabela 3.</b> Amostras a serem estudadas com a proporção dos componentes básicos que formam os revestimentos .....	35
<b>Tabela 4.</b> Espessura média ( $\mu\text{m}$ ) para os revestimentos PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3 obtido no Elcometer. ....	45
<b>Tabela 5.</b> Dados espectroscópicos dos revestimentos e as respectivas atribuições do número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) das bandas observadas forte (F), média (M) e fraca (f). .	50
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros obtidos pelas curvas de polarização linear obtidas com 1 h de imersão .....	81
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros obtidos pelas curvas de polarização cíclica .....	83
<b>Tabela 8.</b> Valores obtidos para os elementos do circuito elétrico equivalente que ajustam os dados experimentais de EIS obtidos para as amostras de liga de alumínio.....	85
<b>Tabela 9.</b> Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra PEC1 H3 1:2 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.. ..	90
<b>Tabela 10.</b> Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra PEC1 H3 1:3 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.. ..	99
<b>Tabela 11.</b> Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra PEC2 H3 1:2 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% .....	104
<b>Tabela 12.</b> Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra PEC2 H3 1:3 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% .....	107

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% At.	Porcentagem atômica
Z	Módulo de impedância
$\mu$	Micro
A	Ampère
AF	Anidrido ftálico
ass	Assimétrica
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEE	Circuito elétrico equivalente
CP	Cyclic polarization
d.	Dias
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão
EDXS	Energy dispersive X-ray Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
$E_{\text{oc}}$	Potencial em circuito aberto
$E_{\text{pite}}$	Potencial de Pite
$E_{\text{rep}}$	Potencial de repassivação
f	Frequência ou fraça, dependendo do contexto
FT-IR	Fourier Transform – Infrared spectroscopy
h	Hora
HDI	Hexadietileno diisocianato
Hz	Hertz
i	Corrente
$i_{\text{corr}}$	Corrente de corrosão
kV	Kilovolt
LEIS	Localised Electrochemical Impedance Measurements
LP	Linear polarization
m	Metro, mili, ou muito fraça, dependendo do contexto
M	Mega ou média, dependendo do contexto
Massa %	Porcentagem em massa
OC	Óleo de crambe

OM	Optical microscopy
rms	Root Mean Square
$R_p$	Resistência a polarização
s	Simétrica ou segundos, dependendo do contexto
SEM	Scanning Electron Microscopy
SVET	Scanning Vibrating Electrode Technique
t	Tempo
TMP	Trimetilolpropano
$Z_{img}$	Impedância imaginária
$Z_{re}$	Impedância real
$\Omega$	Ohm
$\delta$	Deformação angular
v	Estiramento
.	Ponto é visto como vírgula nos eixos dos gráficos

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	25
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	32
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	34
<b>3.1 Preparação da superfície da liga de alumínio e aplicação do revestimento</b> .....	34
<b>3.2 Preparação dos filmes orgânicos</b> .....	34
<b>3.3 Análise dos revestimentos</b> .....	36
3.3.1 Caracterização morfológica: Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	36
3.3.2 Caracterização química do revestimento .....	36
3.3.3 Caracterização eletroquímica.....	36
3.3.3.1 Célula eletroquímica.....	36
3.3.3.2 Medidas eletroquímicas .....	37
3.3.3.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto - $E_{oc}$ , Polarização linear - LP, Polarização cíclica - CPP e Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS .....	37
3.3.3.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica localizada - LEIS .....	38
3.3.3.2.3 Técnica de varredura com eletrodo vibrante - SVET.....	41
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
<b>4.1 Determinação da espessura dos filmes</b> .....	44
<b>4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Refletância Total Atenuada     (ATR)</b> .....	46
<b>4.3 Microscopia óptica - efeito da perturbação do potencial</b> .....	51
<b>4.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microanálise por dispersão     de energia de raios X (EDXS)</b> .....	59

<b>4.5 Estudo eletroquímico</b> .....	78
4.5.1 Medidas de potencial em circuito aberto - $E_{oc}$ , Polarização linear - LP e Polarização cíclica - CP .....	78
4.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS .....	83
4.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica localizada - LEIS .....	107
4.5.4 Técnica de varredura com eletrodo vibrante - SVET.....	115
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	125
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	128

# **INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

---

## 1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre (elemento metálico) produzido a partir do minério da bauxita. O alumínio é um metal não tóxico e pode ser transformado por meio de vários processos de trabalho com metal em vários materiais que possuem inúmeras aplicações. O alumínio é um material muito versátil, leve, pois apresenta baixa densidade ( $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ ), maleável, dúctil, apto para a fundição e mecanização, possui alta resistência mecânica, muito boa resistência à corrosão atmosférica e à ação de alguns compostos químicos, excelente condutividade térmica e elétrica, habilidade de refletir luz e irradiar calor. Apresenta-se na cor cinza prateado, e devido a uma fina camada de óxido que se forma espontaneamente quando exposto ao ar possui excelente resistência à corrosão e durabilidade, e adquire aspecto fosco (ALCOA, 2011). O Al tem estrutura cristalina cúbica centrada na face (CFC); sua baixa densidade torna-o atrativo em certas aplicações (carroceria de automóvel, ônibus rodoviário com lateral de chapas de alumínio); sua capacidade em conduzir eletricidade aumenta as possibilidades de aplicação, no entanto, é muito sensível às mudanças na composição química e ao tratamento térmico; apresenta resistência à corrosão maior que a maioria dos outros metais; sua afinidade por oxigênio é extremamente importante, pois à temperatura ambiente em condições normais de pressão, há a formação de uma película passiva de óxido na sua superfície que protege o metal especialmente contra a corrosão (MINATEL, R., 2009).

Apesar de o alumínio puro ser maleável e frágil, suas ligas com pequenas quantidades de cobre, magnésio, manganês, silício e outros elementos químicos apresentam características adequadas às mais diversas aplicações. As ligas constituem o material principal para a produção de muitos componentes dos aviões e foguetes (ALCOA, 2011). O alumínio pode ser fornecido sob a forma de lingotes, tubos, barras, chapas, placas e folhas finas. O alumínio e suas ligas são utilizados em diversos setores: **como material estrutural** - aviões, barcos, automóveis, tanques e blindagens; **embalagens** - papel de alumínio, latas e outras; **na construção civil** - janelas, portas, divisórias, grades e outros; **como bens de uso** - utensílios de cozinha, ferramentas e outros (MUNDIALLI METAIS, 2009).

A classificação do alumínio e suas ligas (por composição), segundo ABNT (Associação brasileira de normas técnicas), baseia-se em um sistema de quatro dígitos (XXXX) (POSTAL, M., 1999) que foi inicialmente proposto pela Associação de Alumínio (AA) (GOMES & BRESCIANI, 1987; HATCH, 1984). O primeiro dígito indica o grupo dos elementos que determinam as características da liga.

**Tabela 1.** Designação das ligas de alumínio (DAVIS, 1993).

Série	1xxx	2xxx	3xxx	4xxx	5xxx	6xxx	7xxx	8xxx
2º elem. majoritário	Al	Cu	Mn	Si	Mg	Mg, Si	Mg, Zn	outros

**Série 1xxx.** Alumínio  $\geq 99.00\%$ . Caracteriza-se pela excelente resistência à corrosão generalizada, alta condutividade térmica e elétrica, baixa resistência mecânica e excelente usinabilidade.

**Série 2xxx.** O cobre é o principal elemento de liga, tendo o magnésio como segundo elemento adicional. A resistência à corrosão é menor do que as demais ligas. As ligas 2xxx são usadas para rodas de caminhões e aeronaves e fuselagem de aeronaves.

**Série 3xxx.** O manganês é o segundo componente majoritário de liga, pertence ao grupo de ligas não tratáveis termicamente, mas possui resistência mecânica em média 20% maior do que as ligas da série 1xxx, devido a conter ao redor de 1,5% Mn.

**Série 4xxx.** O silício é o principal elemento depois do Al. A porcentagem de silício pode ser de até 12% diminuindo o ponto de fusão da liga. Por esta razão, este tipo de liga é usado para soldas.

**Série 5xxx.** Tem o magnésio como componente majoritário depois do alumínio. Possui boas características para solda e boa resistência à corrosão, inclusive em ambiente marítimo, e por isso pode ser usada em casco de navios e barcos.

**Série 6xxx.** Possui silício e magnésio aproximadamente nas proporções de formação de  $Mg_2Si$ , o que a torna termicamente tratável. Possui resistência mecânica média (menor que as séries 2xxx e 7xxx), possui boa resistência à corrosão e pode ser usada para soldas.

**Série 7xxx.** O zinco, principal componente depois do Al, pode variar de 1 a 8%. A adição de pequena porcentagem de Mg torna possível o tratamento térmico, que

promove melhor combinação de resistência mecânica e à corrosão, e tenacidade à fratura.

**Série 8xxx.** A liga 8xxx possui grande variedade de elementos em sua composição, mas frequentemente caracteriza-se por possuir de 2,4 a 2,8% de lítio. Essa liga tem como aplicação o desenvolvimento de estrutura de aviões e aeronaves espaciais.

A liga de nosso interesse pertence à série 1XXX, cujas propriedades são: alta condutividade térmica e elétrica, baixa resistência mecânica e excelente resistência à corrosão em algumas condições (MINATEL, R., 2009). Consideradas alumínio comercialmente puro, é dúctil, não tratável termicamente contendo no mínimo 99,0% de alumínio. Outros elementos encontrados são Fe e Si. Essas ligas aplicam-se tipicamente em indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias, utensílios domésticos e refrigeração, por exemplo, em trocadores e defletores de calor (POSTAL, M., 1999), condutores elétricos e aplicações que exigem elevada capacidade de conformação. Alguns valores limites de propriedades importantes da liga AA1200 são: limite mínimo de resistência à tração 75 -110 N/mm<sup>2</sup>, limite máximo de resistência à tração 105 -145 N/mm<sup>2</sup>, limite mínimo de escoamento 25-95 N/mm<sup>2</sup>, alongamento mínimo 50 mm e dureza Brinell (HB) 23-32.

As têmperas do alumínio são definidas de acordo com a deformação plástica a frio ou a quente, com o tratamento térmico ou combinação de ambos (grau de têmpera aplicado ao alumínio bruto ou alumínio ligado). As designações básicas para os produtos laminados nas ligas da **série 1XXX e 3XXX** são H1X e H2X.

Neste caso enfatizam-se para a liga de interesse AA1200 H14, onde as têmperas H1X designam produtos encruados, nos quais a resistência mecânica de interesse é obtida pelo grau de deformação a frio e aplica-se aos produtos que passam por deformação plástica a frio. Esta têmpera é utilizada em ligas não tratáveis termicamente, e a letra "H" é sempre seguida de dois ou mais dígitos. Esses se constituem nas subdivisões da têmpera "H": H1, H2 e H3. Sendo que H1 significa deformação plástica a frio e indica o grau de deformação: H1x. O segundo dígito, x, indica o grau final de deformação: x= 4 significa 1/2 duro (MUNDIALLI METAIS, 2009). Portanto, a têmpera H14 é considerada de resistência mecânica intermediária (MINATEL, R., 2009).

As ligas de alumínio em geral perdem apenas para o aço em termos de consumo pela engenharia mundial (SMITH, W., 1993), o que se deve às

propriedades do alumínio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007), inclusive de dissolver metais quando fundido, gerando, no resfriamento, ligas com resistência mecânica similar a dos aços estruturais.

No entanto, o alumínio e suas ligas são bastante suscetíveis à corrosão em meio contendo cloreto e necessitam obrigatoriamente de um revestimento que as proteja contra esse processo deletério. A preparação da superfície de ligas de alumínio envolve processos de limpeza e o uso de técnicas de proteção contra a corrosão. A limpeza melhora o acabamento retirando marcas de laminação, riscos, óxidos e facilita a aderência de revestimentos e pinturas. As técnicas de proteção buscam impedir a degradação de revestimentos e a entrada de espécies que originam a corrosão como cloreto, água, nitrato, sulfato, oriundos de atmosfera salina, principalmente de regiões litorâneas ou de ambientes industriais (VARGEL, C., 2004; TEIXEIRA, D. G., 2010).

Desta forma, os revestimentos previamente sintetizados e aplicados por PINTO (PINTO, E. R. P., 2012) são provenientes de óleos vegetais (óleo de crambe) e se constituem em matéria-prima interessante para várias aplicações em função de serem renováveis, de baixo custo e ampla utilização na síntese de novos materiais em substituição às matérias-primas oriundas do petróleo.

A função de um revestimento é fornecer uma melhor estética ao substrato e protegê-lo contra corrosão, riscos ou lesões quando em contato com o meio ambiente. A eficiência da proteção do substrato contra qualquer deterioração natural depende de fatores como a qualidade do revestimento, características do substrato, interface revestimento/substrato e os ambientes de corrosão a que serão submetidos. Além dessas prerrogativas, necessárias a qualquer revestimento, é extremamente desejável que o mesmo utilize precursores naturais, que sua preparação se pautem pelos princípios da química verde, e que sua aplicação e degradação não resultem em uma fonte de poluição ou contaminação do ambiente.

Razões energéticas e ambientais estão impulsionando diferentes setores, motivando indústrias e pesquisadores a direcionar suas pesquisas de forma a obter produtos de matéria prima sustentável.

A crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma oleaginosa pertencente à família das crucíferas e os triglicerídeos provenientes destas fontes de óleos se compõem de diferentes ácidos graxos com propriedades específicas, ausentes em

outras matérias-primas, resultam em produtos biocompatíveis e biodegradáveis. A utilização desses materiais para preparar filmes que possam ser empregados como revestimentos agrega valor aos mesmos e abre um campo de aplicação na engenharia de materiais. A aplicação como revestimentos protege a superfície metálica contra a corrosão com um material não tóxico e ambientalmente amigável. Esses revestimentos são obtidos a partir de produtos naturais e preparados obedecendo, em grande parte, aos princípios da química verde. A síntese, condições de reação, e caracterização dos precursores dos filmes de poliuretano obtidos a partir de matérias-primas de origem vegetal (óleo de crambe e ácido ricinolêico) e de origem animal (óleo de peixe) foram descritas recentemente (PINTO, E. R. P., 2012).

A grande versatilidade de revestimentos à base de poliuretano reside na natureza e nas características moleculares dos reagentes: poliols e isocianatos. Na produção industrial de PU (poliuretano) utiliza-se geralmente poliéster de base petroquímica, de poliéter, e polióis acrílicos. Em geral, poliésteres e polióis acrílicos produzem filmes de poliuretanos com grande resistência quando curados de forma adequada, sendo utilizados como revestimentos de alto desempenho (IONESCU, M., 2005). No entanto, devido a grande variação nos preços e acordos internacionais de diminuição de utilização de derivados de petróleo, vem sendo amplamente incentivado o uso de produtos que possuem uma fonte renovável em sua composição. O que também se justifica por ser o petróleo esgotável e com preços variáveis e elevados. Como consequência o uso de matérias-primas sustentáveis e ambientalmente amigáveis vem ganhando cada vez mais destaque, gerando assim uma excelente oportunidade para polióis derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais, entrarem no mercado de poliuretanos (IONESCU, M., 2005; SZYCHER, M., 1999).

Diversos autores estudaram poliuretanos sintetizados utilizando fontes naturais como óleos: Tung (*Aleurites Fordii*) (ARANGUREN, I. M., GONZÁLEZ, F. J., MOSIEWICKI M. A., 2012), Canola, Girassol e Camelina (*Camelina sativa*) (LOPES, R. V. V., et al. 2013), linhaça e maracujá (LOPES, R. V. V., et al. 2012) e ricinoleico (VALERO, M. F., 2013) entre outros. As aplicações dessas resinas são as mais variadas possíveis, seja como revestimentos, como verniz que auxilia na biodegradabilidade de materiais, e testes de novas resinas. A aplicação desses

materiais ambientalmente amigáveis como protetores dos metais e ligas metálicas contra a corrosão ainda está no início e são encontrados poucos trabalhos com essa aplicação. Ainda menos estudos são encontrados empregando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para avaliar o caráter protetor dessas resinas evidenciando assim a originalidade e importância do trabalho.

O estudo eletroquímico dos revestimentos produzidos a partir de fontes renováveis permite maior abrangência de informações sobre o sistema, levando à compreensão da estabilidade do revestimento quando imerso em solução de NaCl 3,5% e em diferentes tempos de imersão conforme foram descritos recentemente (NARDELI, J. V., 2013A). Juntamente com a compreensão geral do sistema obtido por um estudo eletroquímico convencional, torna-se relevante atribuir os fenômenos individualmente e evidenciar as características que levam a melhor proteção do substrato contra a corrosão, conforme descrito recentemente (NARDELI, J. V. *et al.*, 2014B) pela aplicação de técnicas eletroquímicas localizadas. Essas técnicas permitiram acompanhar o processo de corrosão desde seu início até o momento em que cessa.

Convém salientar ainda que esses revestimentos mantêm a aparência prévia do alumínio ou da liga de alumínio por serem transparentes. Outro aspecto importante deste trabalho é o fato de se iniciar com um material mais simples, ou seja, a liga ASTM 1200, no sentido de ser mais homogêneo, e serve como base para ser aplicado sobre ligas de alumínio mais críticas do ponto de vista de corrosão localizada, como as ligas de alumínio ASTM 2024, ASTM 7075 e aços.

## **OBJETIVOS**

---

---

## **2. OBJETIVOS**

No presente estudo, os objetivos foram identificar os principais grupos funcionais que compõem os revestimentos orgânicos, caracterizar a morfologia da superfície antes e após os ensaios eletroquímicos e investigar por técnicas eletroquímicas convencionais e por técnicas eletroquímicas localizadas as interfaces AA1200 / solução NaCl e AA1200 / revestimentos orgânicos / solução NaCl. A partir dos resultados, avaliar a eficiência e a longevidade desses revestimentos na proteção da liga de alumínio contra a corrosão.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

---

---

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Nesta pesquisa estudou-se a resposta eletroquímica dos revestimentos previamente sintetizados, aplicados sobre a liga ASTM 1200 e fornecidas pelo grupo de química inorgânica da mesma instituição UNESP/IQ (PINTO, E. R. P., 2012).

#### 3.1 Preparação da superfície da liga de alumínio e aplicação do revestimento

Essa liga apresenta a seguinte composição química (% em peso): 0,05 Cu, (Fe + Si + Mg + Cr = 0), 0,05 Mn, 0,05 Ti, 0,10 Zn, outros 0,05 - 0,15, balanço de alumínio. A liga ASTM 1200 têmpera H14 foi fornecida pela BELMETAL. O pré-tratamento das placas de alumínio ASTM 1200 (10 x 10 cm), antes da aplicação dos revestimentos, consistiu de desbaste com lixas de granulometria decrescente (#280, #400, #1200, #2400) e lavagens com água e acetona após cada desbaste.

#### 3.2 Preparação dos filmes orgânicos

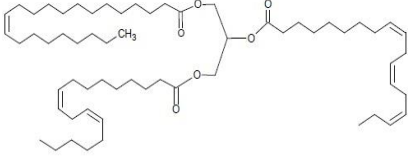
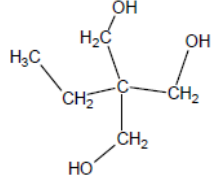
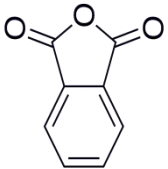
Os filmes orgânicos foram preparados e aplicados sobre o substrato conforme descrito na literatura (PINTO, E. R. P., 2012) e concedidos pelo grupo de química inorgânica para o estudo eletroquímico. Os filmes de poliuretano foram obtidos pela mistura de poliésteres hidroxilados (formadores de ligação) com os pré-polímeros **H3** (pré-polímero com hexadietileno diisocianato (HDI) e solventes oxigenados tais como acetato de etila + acetato de etilglicol) em diferentes proporções.

Os revestimentos em estudo foram denominados por, PEC1 e PEC2 que significam poliésteres sintetizados a partir do óleo de crambe, misturados nas proporções 1:2 e 1:3 com **H3**. O estudo consiste em analisar a capacidade de proteção das proporções 1:2 e 1:3, sendo 2 e 3 referentes ao **H3**.

Na **Tabela 2** encontram-se os principais componentes dos poliésteres e suas proporções, sendo **AF** - Anidrido ftálico; **TMP** - Trimetilolpropano; **PEC1/PEC2** - Poliésteres sintetizados a partir do óleo de crambe e juntamente com as respectivas estruturas químicas dos componentes dos revestimentos. Na **Tabela 4** é ilustrada a nomenclatura adotada para cada revestimento.

Os revestimentos orgânicos denominados PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3 foram aplicados sobre a liga AA1200 H14 com auxílio de um extensômetro para produzir um revestimento de aproximadamente 100 µm de espessura. A cura foi realizada em atmosfera ambiente por 48 h.

**Tabela 2.** Estrutura química dos compostos utilizados para obtenção do revestimento. Fonte: PINTO, E. R. P., 2012.

<b>Óleo de crambe (OC)</b>	<b>Trimetilpropano (TMP)</b>	<b>Hexadietileno diisocianato (HDI)</b>	<b>Anidrido ftálico (AF)</b>
		$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$	

**Tabela 3.** Amostras a serem estudadas com a proporção dos componentes básicos que formam os revestimentos. Fonte: PINTO, E. R. P., 2012.

<b>H3</b>	
<b>ASTM 1200 H14</b>	-
PEC1	PEC1 H3 1:2
PEC1	PEC1 H3 1:3
PEC2	PEC2 H3 1:2
PEC2	PEC2 H3 1:3

Previamente ao estudo de corrosão localizada determinou-se a espessura dos revestimentos, em µm, por meio de um aparelho Elcometer modelo 355 Coating thickness Gauge.

### **3.3 Análise dos revestimentos**

#### **3.3.1 Caracterização morfológica: Microscopia óptica (OM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

Micrografias de regiões da superfície da liga Al ASTM 1200 com e sem revestimento foram obtidas utilizando um microscópio óptico KOZO modelo DCMC310, com magnificação de 40x e um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 7500F (emissão de campo) dotado de um sistema de microanálise Thermo Scientific. As micrografias foram obtidas em regiões das amostras antes e após cada medida eletroquímica: medidas de potencial em circuito aberto ( $E_{oc}$ ), EIS ou curvas de polarização (CP). As micrografias foram obtidas em diferentes aumentos com energia de 2 kV e as microanálises EDXS foram realizadas inicialmente com 15 kV e depois com 10 kV para não danificar o filme orgânico.

Para a determinação das espessuras dos revestimentos utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Hitachi (SEM / S240) e medidor de espessuras (*Coating Thickness Gauge Elcometer<sup>®</sup>* com modelo 355) com uma sonda para alumínio e com os seus padrões de espessura (*Elcometer<sup>®</sup> Certified Thickness Standards*) fazendo 10 medidas ao longo da amostra.

#### **3.3.2 Caracterização química do revestimento**

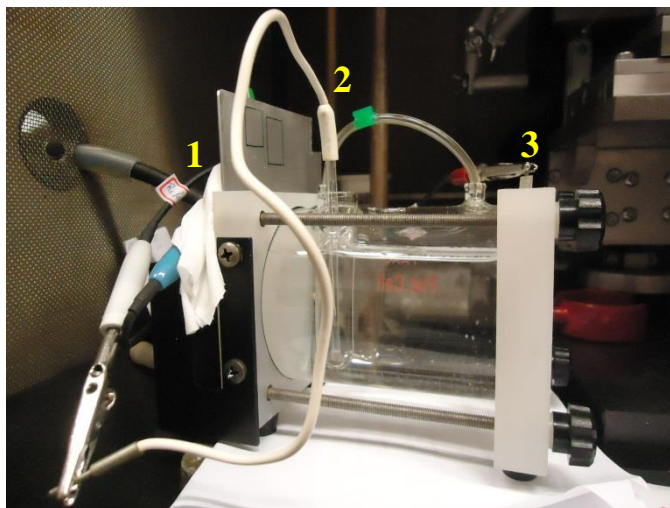
As medições de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foram realizadas no Espectrômetro Nicolet IS5 no modo Refletância Total Atenuada ou espectroscopia de Reflexão Interna (ATR - Attenuated Total Reflectance) com acessório de germânio (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com 32 varreduras e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ ) e por microanálise EDXS.

#### **3.3.3 Caracterização eletroquímica**

##### **3.3.3.1 Célula eletroquímica**

Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma célula de corrosão para eletrodos planos Modelo K0235 conforme ilustrado na **Figura 1**. Usualmente

destina-se este modelo de célula a estudos de corrosão e/ou revestimentos. Pode acomodar uma ampla variedade de tamanhos de eletrodo, dispensando a utilização de maquinagem ou procedimentos mecânicos especiais, e opera com um volume de eletrólito de 250 mL (PRINCETON A APPLIED RESEARCH, 2012). Durante o desenvolvimento do trabalho foi construída uma célula similar visando ampliar o número de amostras em estudo. A célula eletroquímica possuía: (A) paralelo ao eletrodo de trabalho um orifício onde um anel de Viton impede vazamento de solução e expõe à solução uma área de 1 cm<sup>2</sup> do eletrodo de trabalho; (B) um compartimento onde é inserido o eletrodo de referência e termina em um capilar de Luggin que se estende até próximo à superfície do eletrodo de trabalho; (C) um orifício onde é adaptado o eletrodo auxiliar.



**Figura 1.** Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas: (1) Eletrodo de trabalho (liga de alumínio ASTM 1200 revestido e não revestido); (2) Eletrodo de referência (Ag|AgCl|KCl<sub>3M</sub>); (3) Eletrodo auxiliar (rede de Pt). (Laboratório GEMAT, IQ-UNESP). Fonte: AUTORA, 2014.

### 3.3.3.2 Medidas eletroquímicas

#### 3.3.3.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto - $E_{oc}$ , Polarização linear - LP, Polarização cíclica - CPP e Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

As medidas eletroquímicas foram realizadas em soluções de NaCl 3,5% (m/V). As medidas de potencial em circuito aberto ( $E_{oc}$ ), curva de polarização linear

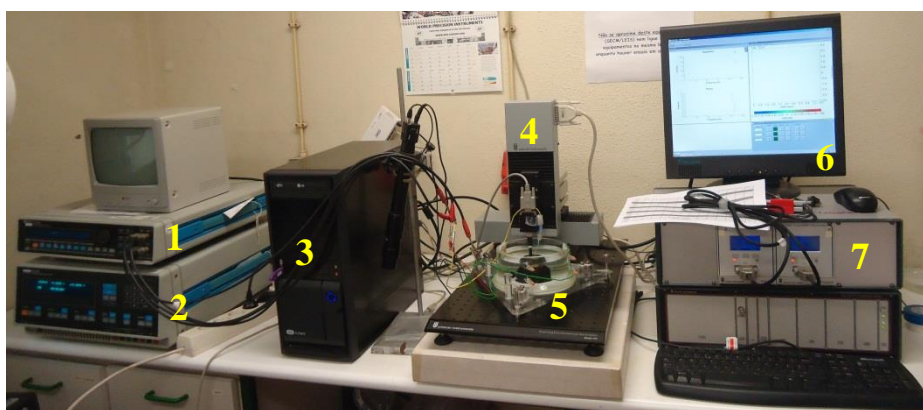
(LP) e cíclica (CP), e, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato GAMRY Reference 600. As curvas de polarização linear foram obtidas com velocidade de varredura de potencial de  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$  (ASTM G59-97) no intervalo de  $\pm 20 \text{ mV}/E_{oc}$  após 0,5 horas de imersão. As curvas de polarização cíclica foram obtidas com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  iniciando-se em  $-50 \text{ mV}/E_{oc}$  e varrendo no sentido de potenciais positivos até  $+700 \text{ mV}/E_{oc}$  e no sentido de potenciais negativos até  $-1500 \text{ mV}/E_{oc}$  após 1 hora de imersão. As medidas de impedância eletroquímica foram obtidas no intervalo de frequência de 300 kHz a 5 mHz, aplicando uma amplitude de sinal senoidal de 10 mV rms sobre  $E_{oc}$ , e registrando 10 pontos/década de frequência. Os espectros de impedância foram registrados em função do tempo de imersão até se observar a degradação da amostra, o que variou significativamente dependendo da composição do revestimento.

### **3.3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica localizada - LEIS**

O estudo de impedância eletroquímica localizada foi realizado utilizando um Potenciostato Solartron 1286 acoplado a um analisador de frequência Schlumberger SI 1250 juntamente com uma estação eletroquímica Uniscan. Essa medida é realizada com o objetivo de examinar a resposta do revestimento frente a um defeito produzido por um bisturi de diamante e consiste em mapear a região que compreende o defeito. Para o mapeamento LEIS, um bi-eletrodo (sonda) percorreu uma área bem definida da amostra. As dimensões da área digitalizada (comprimento x largura) foram definidas individualmente para cada amostra, conforme especificado no item Resultados e discussão. Para o mapeamento LEIS foi utilizada uma frequência de excitação de 5 kHz para observar as respostas do revestimento e da interface revestimento / substrato. Essa frequência foi escolhida com base nos experimentos de point scan que consistem na obtenção do espectro de impedância na representação de Bode ( $|Z|$  e ângulo de fase  $\theta$  vs. frequência). A distância entre as extremidades dos dois bi-eletrodos era 1,5 mm e a distância entre o bi-eletrodo e a superfície da amostra era a menor possível considerando que a aproximação do bi-eletrodo à superfície era controlada visualmente. Essa distância era fixa para todos os experimentos com a mesma amostra inclusive para o point scan. Porém, ao

trocar de amostra, embora se utilizasse o mesmo procedimento, não é possível garantir que essa distância era a mesma para todas as amostras. Nas medidas de LEIS a condutividade da solução era 0,000602 S/cm (NaCl 0,005 mol L<sup>-1</sup>), portanto, solução diluída em relação as medidas eletroquímicas descritas no item **3.3.3.2.1**, para garantir que não se alcance o limite de resolução do aparelho e que o processo de corrosão ainda seja detectável no tempo da medida.

Na **Figura 2** ilustra-se o equipamento utilizado e a inserção da amostra na célula é representado na **Figura 3**.

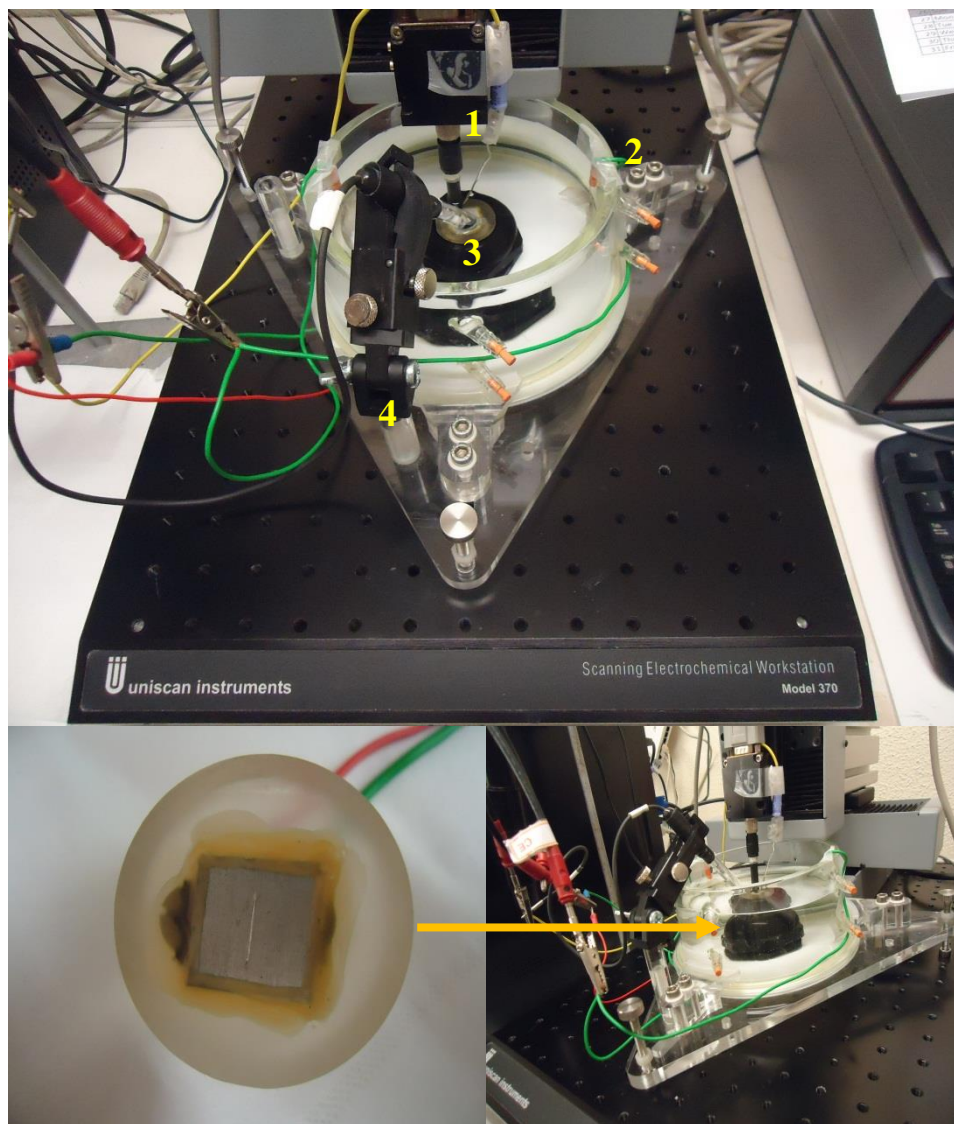


**Figura 2.** Instrumentação utilizada na medida de LEIS. (Laboratório IST, Lisboa)  
Fonte: AUTORA, 2014.

As numerações indicam o nome de cada equipamento.

- 1) Potenciostato Solartron SI 1286 Electrochemical interface
- 2) Analisador de frequência Schlumberger SI 1250 Frequency response analyzer
- 3) CPU
- 4) Bi-eletródo
- 5) Célula Uniscan instruments
- 6) Monitor
- 7) Sistema de registro

Os componentes da célula (item 5) são descritos na **Figura 3**.



**Figura 3.** Instrumentação utilizada na medida de LEIS. (Laboratório IST, Lisboa)  
Fonte: AUTORA, 2014.

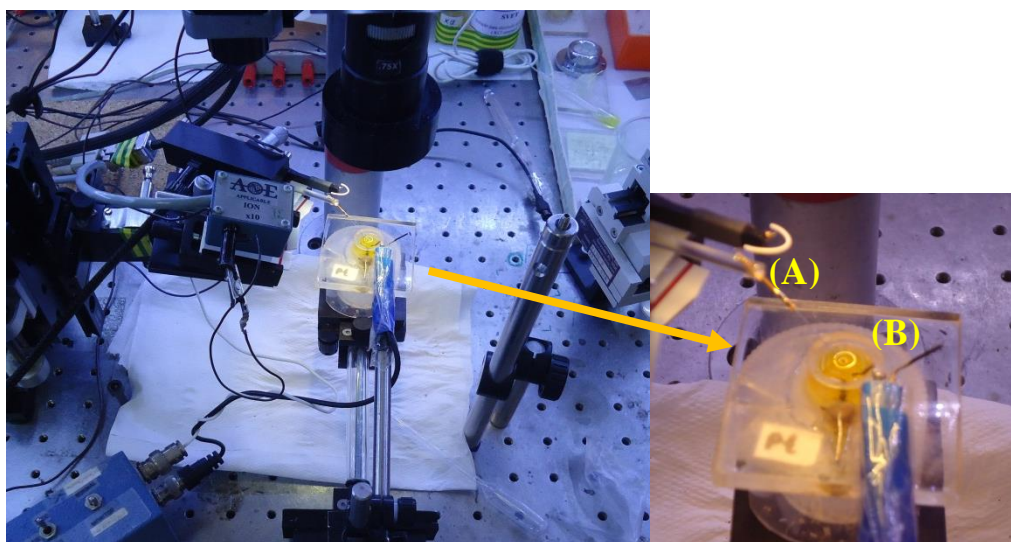
- 1) Bi-eletrodo
- 2) Contra eletrodo (duas redes de platina colocadas em paralelo, uma em cada extremidade da célula)
- 3) Eletrodo de trabalho (liga de alumínio revestido embutida num suporte de resina e com contato elétrico)
- 4) Eletrodo de referência de calomelano inserido em um compartimento e próximo ao eletrodo de trabalho. Dentro da célula foi utilizado uma solução de  $\text{NaCl } 0,005 \text{ mol L}^{-1}$

### 3.3.3.2.3 Técnica de varredura com eletrodo vibrante - SVET

Um aparelho comercial da Eletrônica Aplicável, controlado pelo programa ASET (Science wares), foi usado para realizar as medições SVET. Duas sondas isoladas de Pt-Ir (Microsonda, Inc.), uma fixa e outra vibrante que é recoberta com negro de platina na forma de ponta esférica de 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro, foram utilizadas como eletrodos para o sistema de SVET. A microsonda foi colocada 100  $\mu\text{m}$  acima da superfície da amostra, vibrando nos planos perpendiculares (Z) e paralelos (X) à superfície da amostra (**Figura 4**). Somente foi utilizada a componente vertical de corrente.

A amostra em estudo foi colocada em um suporte e fixada com resina, a qual também foi utilizada para limitar a área exposta (área útil) nas medidas de SVET.

Para assegurar que o aparecimento da corrosão inicia-se exatamente ao mesmo tempo para todos os revestimentos, um defeito de aproximadamente 0,5 mm de comprimento foi feito com um Micro Indenter utilizando um peso de 550 g (5,4 N). Uma solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> foi usada neste caso, pois em solução concentrada se perde resolução lateral e, em solução muito diluída os processos ocorrerão lentamente, levando mais tempo para ter-se informação sobre o sistema.



**Figura 4.** Instrumentação utilizada na medida de SVET: (A) eletrodo vibrante (B) eletrodo fixo. (Laboratório IST, Lisboa) Fonte: AUTORA, 2014.

A SVET é uma técnica parecida com LEIS, entretanto pode ser vista como uma técnica de visualização da corrosão e poder-se-ia argumentar que o mesmo é conseguido simplesmente com uma câmara que registre a evolução do processo ao longo do tempo (BASTOS, A. C., 2013). Nesta técnica mede-se a diferença de densidade de corrente entre os íons do eletrólito e a superfície do eletrodo de trabalho, neste caso o scratch é bem menor do que o realizado para medida de LEIS. Aqui se utiliza mais ou menos uma dimensão de 0,5 mm de comprimento e na LEIS o scratch é 6 mm de comprimento. No SVET se utiliza uma solução de NaCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e a amostra foi analisada num período de 24 h de imersão.

Nos mapas de SVET, em geral, as regiões com tonalidades de azul referem as correntes catódicas, as regiões com tonalidades que variam de vermelho a amarelo referem as correntes anódicas e as áreas verdes indicam correntes próximas de zero.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

---

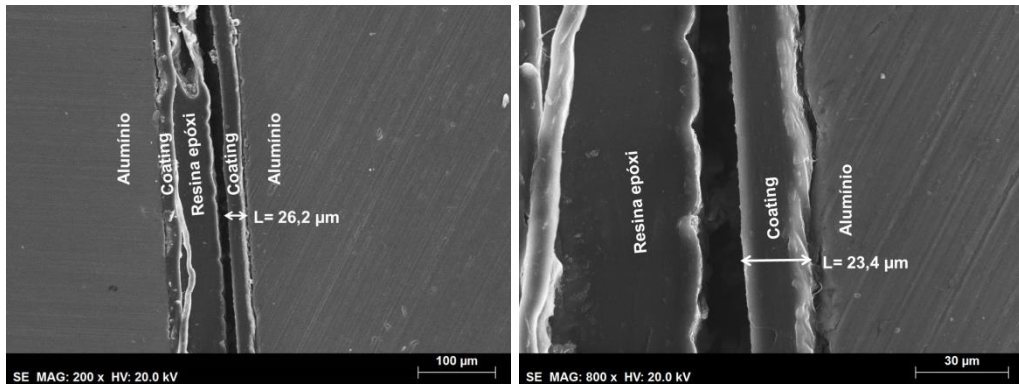
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Determinação da espessura dos filmes

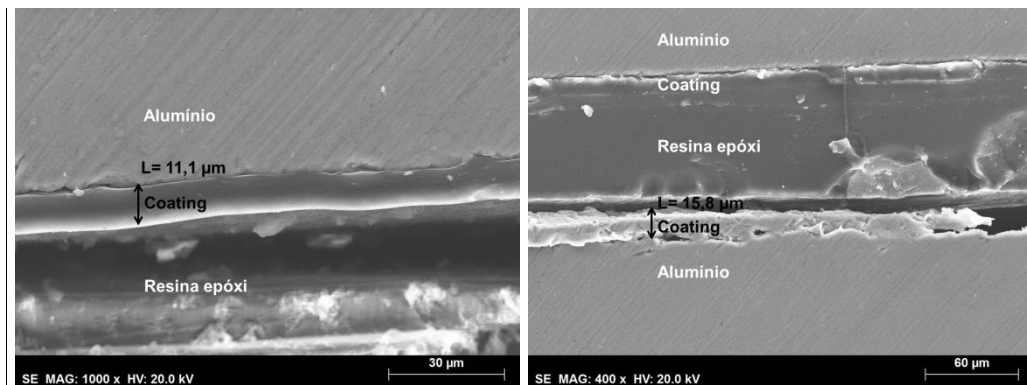
Na **Figura 5** apresentam-se as micrografias da seção transversal da amostra que permitiram estimar as espessuras dos revestimentos obtidos a partir das imagens SEM na transversal. Nota-se que em diferentes regiões o revestimento apresenta ligeiras variações de espessura.

A espessura obtida no SEM para o revestimento PEC1 H3 1:2 foi 26,2 e 23,4  $\mu\text{m}$  e para o PEC1 H3 1:3 foi de 11,1 e 15,8  $\mu\text{m}$ . Embora o revestimento tenha sido aplicado na superfície do substrato com um extensômetro de 100  $\mu\text{m}$ , a espessura final do revestimento foi bem menor, filme mais compacto. Essa diminuição é associada à evaporação de solventes durante a aplicação do mesmo na superfície do substrato e ao processo de cura à temperatura ambiente. No entanto, o revestimento PEC1 H3 1:2 mostra-se mais espesso que o PEC1 H3 1:3, o que sugere ser este último o mais compacto.

### Revestimento PEC1 H3 1:2



### Revestimento PEC1 H3 1:3



**Figura 5.** Imagens SEM usadas na determinação da espessura no SEM para os revestimentos PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3. Fonte: AUTORA, 2014.

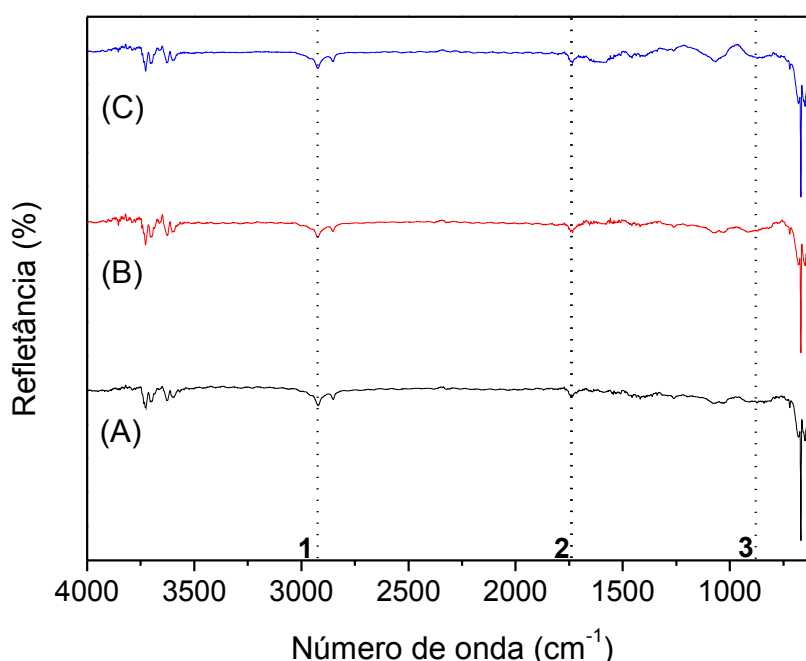
**Tabela 4.** Espessura média ( $\mu\text{m}$ ) para os revestimentos PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3 obtido no Elcometer.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média ( $\mu\text{m}$ )
1:2	24,5	24,8	20,0	20,9	21,6	22,7	23,0	23,5	24,1	24,3	23,0
1:3	20,8	15,0	16,9	11,9	12,3	13,1	15,8	11,4	15,8	12,3	14,5

As espessuras obtidas pelo SEM (**Figura 5**) e Elcometer (**Tabela 4**) coincidem entre si permitindo considerar estes valores como reais.

## 4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Refletância Total Atenuada (ATR)

As medidas de ATR foram realizadas para o substrato (liga de Al) e os revestimentos PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3 e os espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) estão apresentados nas **Figuras 6 a 10**. Na **Figura 6** apresenta-se o espectro de FT-IR realizado para caracterizar a formação dos produtos de corrosão na superfície da amostra (liga de Al ASTM 1200).

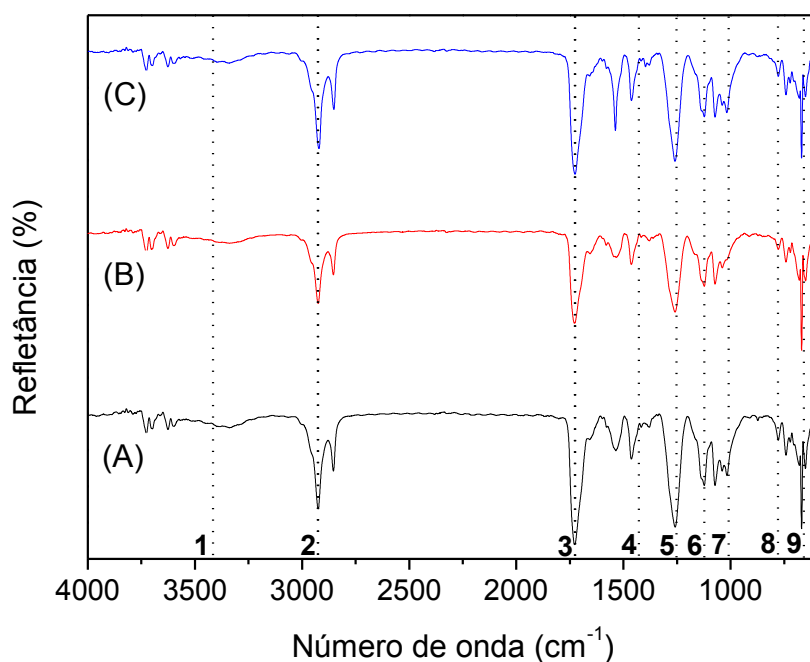


**Figura 6.** Espectros de absorção na região do infravermelho do substrato (liga de Al 1200), onde (A): Liga Al antes da imersão; (B): Liga Al após EIS durante 3 h de imersão; (C): Liga Al após polarização durante 1,5 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

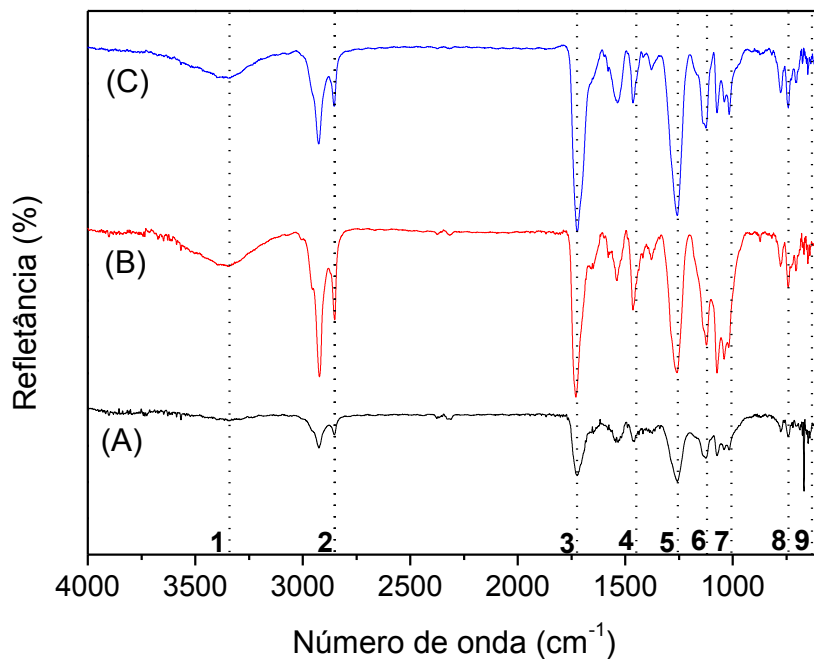
As bandas (**Figura 6**) foram numeradas e respectivamente referem-se: a banda em  $2901\text{ cm}^{-1}$  (ponto 1) é atribuída indiretamente à formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  (ponto 2) e  $842\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à formação de  $\text{AlCl}_3$  (WANG, B., *et al*, 2007). Portanto, os resultados acima comprovam que os compostos principais existentes em produtos de corrosão na liga de alumínio incluem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{AlCl}_3$  ambos encontradas nos três espectros (antes da imersão em NaCl e após imersão) evidenciando que a formação ocorre naturalmente. A banda

em  $730\text{ cm}^{-1}$  presente em todos os espectros refere-se a ruído de  $\text{CO}_2$  durante a realização da medida.

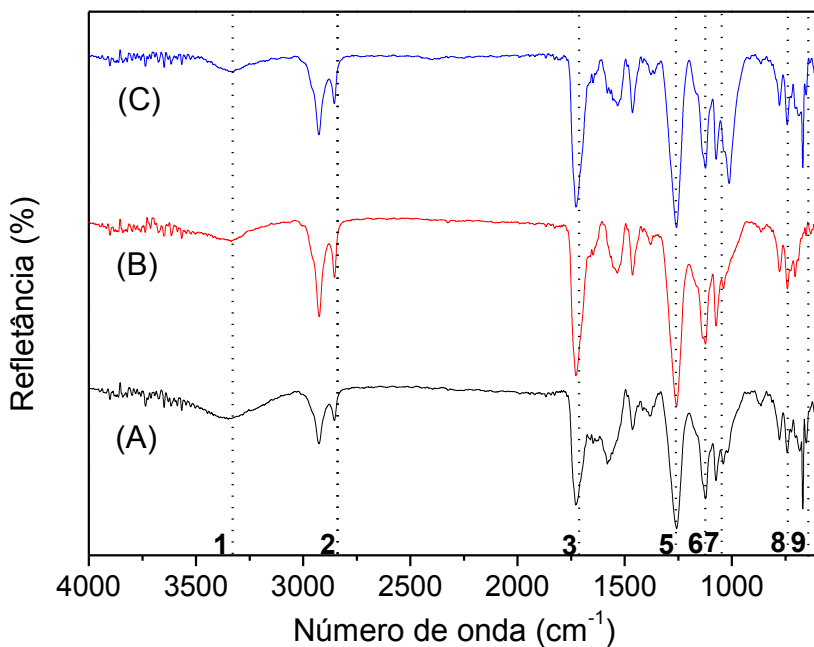
A partir da **Figura 7 a 10** são apresentados os espectros de ATR da liga de Al recoberta com os revestimentos PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3. As bandas foram numeradas aleatoriamente para identificação da presença dos grupos funcionais. A **Tabela 7** mostra os números de onda em que são observadas as bandas dos espectros de infravermelho.



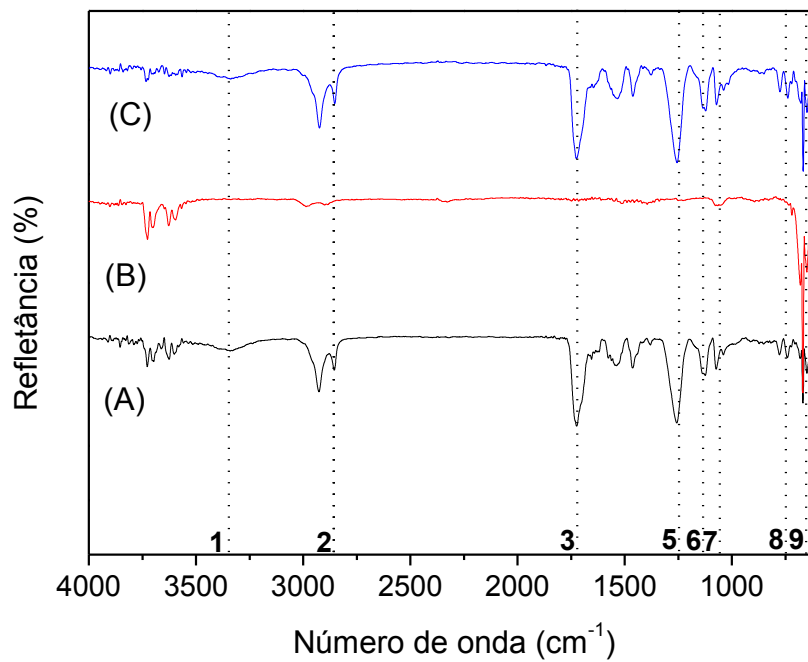
**Figura 7.** Espectros de absorção na região do infravermelho do revestimento PEC1 H3 1:2, onde (A): Antes da imersão; (B): Após EIS durante 7 dias de imersão; (C): Após polarização durante 1,5 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.



**Figura 8.** Espectros de absorção na região do infravermelho do revestimento PEC1 H3 1:3, onde (A): Antes da imersão; (B): Após EIS durante 340 dias de imersão; (C): Após polarização durante 1,5 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.



**Figura 9.** Espectros de absorção na região do infravermelho do revestimento PEC2 H3 1:2, onde (A): Antes da imersão; (B): Após EIS durante 30 h de imersão; (C): Após polarização durante 1,5 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.



**Figura 10.** Espectros de absorção na região do infravermelho do revestimento PEC2 H3 1:3, onde (A): Antes da imersão; (B): Após EIS durante 30 h de imersão; (C): Após polarização durante 1,5 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

Os dados obtidos a partir dos espectros de infravermelho dos revestimentos PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3 estão apresentados na **Tabela 5**.

**Tabela 5.** Dados espectroscópicos dos revestimentos e as respectivas atribuições do número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) das bandas observadas forte (F), média (M) e fraca (f).

Número da banda	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição
	PEC1	PEC2	
1	3356M	3356f	$\nu$ OH
	3150M	3150f	$\nu$ NH
2	2929F	2929f	$\nu_{\text{ass}}$ CH e $\text{CH}_2$
	2858M	2858f	( $\text{CH}_2\text{OH}$ )
3	1718F	1718f	$\nu_{\text{ass}}$ C=O (éster)
4	1542F	-	$\delta$ aromático
5	1250F	1250f	$\nu$ C-O (éter)
6	1120F	1120f	$\delta$ C-O-H e CH
7	1040M	1040f	$\nu$ -C-O-C (éster)
8	725f	725f	C=C (cis)
9	580M	580f	- $\text{CH}_3$ -C (alifático)
-	550M	550F	- $\text{CH}_2$ (geral)

$\delta$ = def. angular;  $\nu$  = estiramento; s = simétrica; ass = assimétrica. Fonte: (SILVERSTEIN *et al.*, 2000).

A ausência da absorbância em torno de  $2267 \text{ cm}^{-1}$  mostrou que os grupos NCO livre do pré-polímero foram consumidos na reação de extensão de cadeia (AYRES, E.; ORÉFICE, R. L., 2007).

Para os revestimentos PEC1 H3 1:3 e 1:2 que continham o AF - anidrido ftálico (**Figuras 7 e 8**) na composição é possível observar as bandas características da presença do anel aromático ( $1542$  e  $1718 \text{ cm}^{-1}$ ). Outras bandas aparecem na região entre  $1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  que se refere aos movimentos vibracionais das ligações C-O e H-O-C e C-O-C, também presentes em todos os óleos e poliésteres (PINTO, E. R. P., 2012).

O espectro de FT-IR das amostras PEC1 (**Figuras 7 e 8**) quando comparadas com os espectros das amostras PEC2 (**Figuras 9 e 10**) aparecem com maior intensidade; sugere-se que isso ocorre devido à forma como os grupos estão polimerizando.

O estudo foi focado principalmente nas bandas características dos compostos presentes no revestimento. A principal banda presente nos poliésteres é a banda da

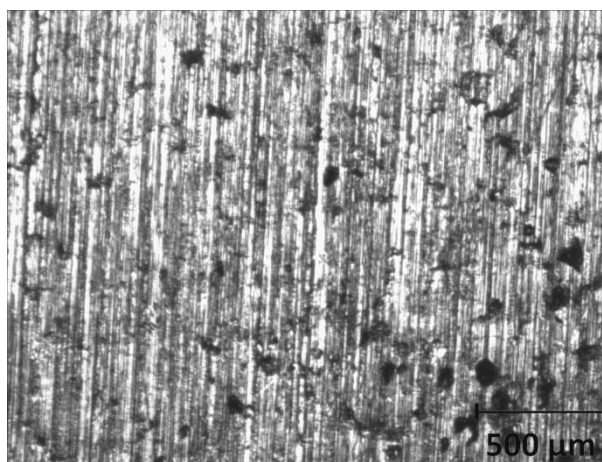
hidroxila (-OH). Essa banda aparece larga ( $3300 - 3356 \text{ cm}^{-1}$ ) e é característica da formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas presentes na própria amostra (PAINTER *et al.*, 1988).

A análise dos espectros revela grande semelhança entre os revestimentos antes e após o estudo eletroquímico. Assim sugere-se que mesmo após a imersão em NaCl 3,5% e uma perturbação externa o revestimento permanece com as mesmas características funcionais.

No entanto, quando se compara o espectro do revestimento PEC1 e PEC2 torna-se nitidamente explícito que a amostra PEC1 apresenta bandas de maior intensidade, pois, apresentam mais solventes em sua composição, óleo de crambe, TMP - trimetilolpropano e AF - anidrido ftálico e pré-polímero que confere maior entrecruzamento durante a polimerização. Enquanto que os revestimentos PEC2 apresentam em sua composição somente óleo de crambe e pré-polímero.

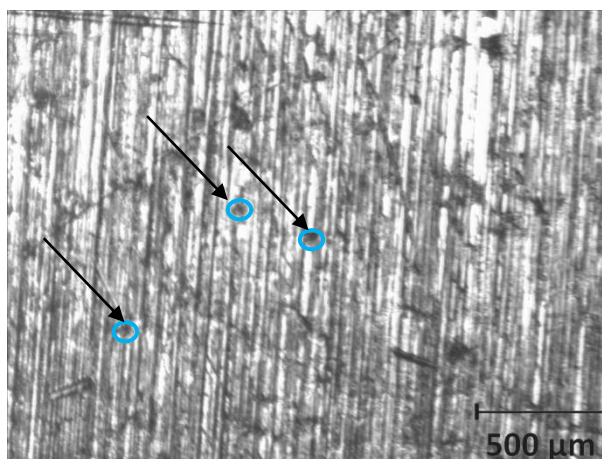
### 4.3 Microscopia óptica - efeito da perturbação do potencial

Na **Figura 11** ilustra-se a imagem de microscopia óptica para o substrato ASTM 1200 antes da imersão em solução. Observam-se alguns pontos mais escuros, que podem ser devido à formação de óxidos na superfície do material, ou impurezas presentes na superfície.



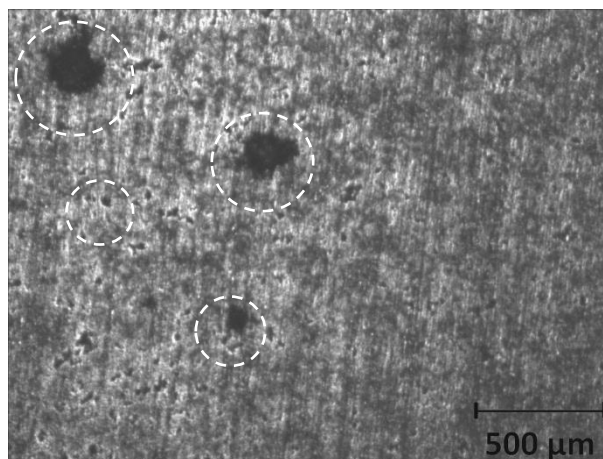
**Figura 11.** Micrografia óptica obtida após o desbaste da liga de Al ASTM 1200 antes da aplicação do revestimento ou da imersão em solução. Magnificação: 40x. Fonte: AUTORA, 2014.

Após 1 hora de imersão no eletrólito em circuito aberto realizou-se a medida de EIS (3 h), posteriormente, obteve-se a micrografia da **Figura 12**. Nota-se a diminuição das regiões mais escuras, sugerindo que as impurezas passaram da superfície para a solução ou que parte dos óxidos se dissolveu. Durante este período de 3 horas não ficou nítida a formação de pites na superfície do eletrodo, embora possam existir conforme sugerido pelas oscilações de potencial em circuito aberto (ver **Figura 23**).



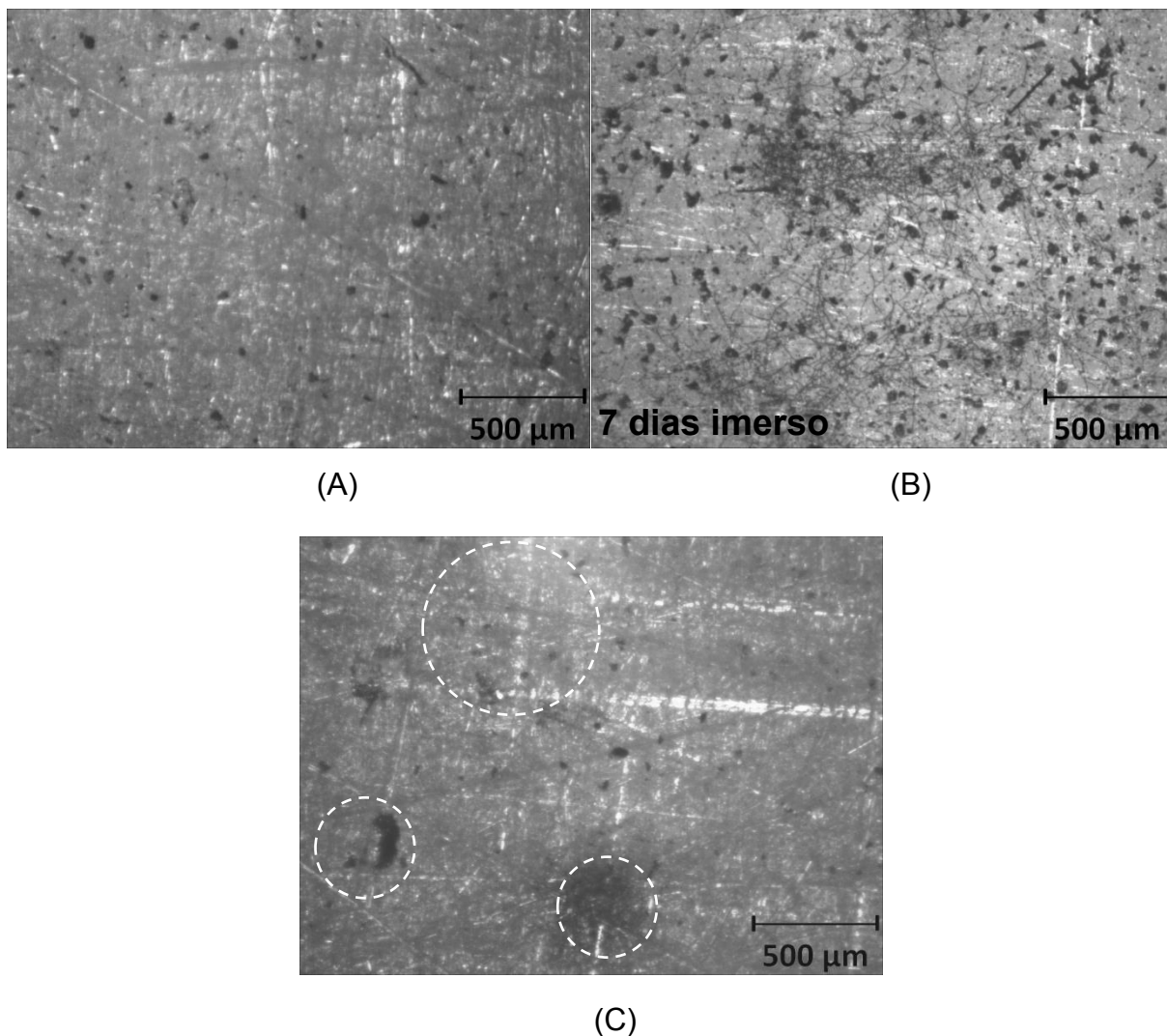
**Figura 12.** Microscopia óptica obtida após a medida de  $E_{oc}$  e EIS do substrato, permanecendo 3 h em contato com a solução do eletrólito NaCl 3,5%. Magnificação: 40x. Fonte: AUTORA, 2014.

A **Figura 13** mostra a superfície do substrato liga de Al ASTM 1200 após a medida de polarização cíclica (1 hora em  $E_{oc}$  e 54 minutos de CP) onde é evidente a formação de pites conforme indicado pelas regiões circundadas. A formação de pite está associada à perturbação de potencial aplicada que leva à ruptura do filme de óxido.



**Figura 13.** Microscopia óptica obtida após a medida de polarização cíclica da liga de Al ASTM 1200, em solução eletrolítica de NaCl 3,5%. Magnificação: 40x. Fonte: AUTORA, 2014

Nas **Figuras 14 a 17** apresentam-se as micrografias ópticas das amostras PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3. PEC1 H3 1:2, respectivamente, nas regiões sem contato com eletrólito (A); onde se realizou a medida de EIS (B) e onde se realizou a CP (C).

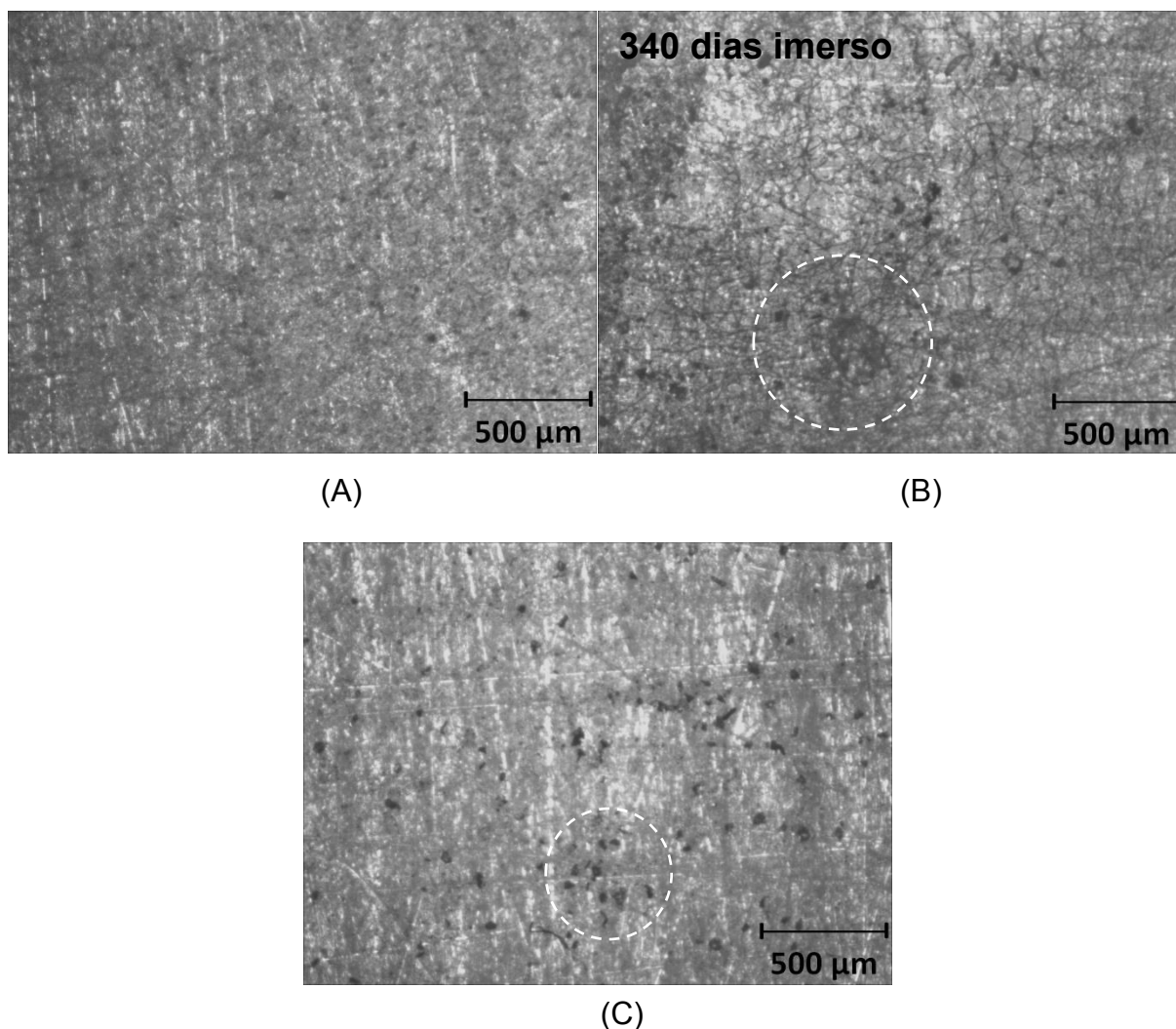


**Figura 14.** Imagens da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:2: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por sete dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% por 1,5 h. Magnificação: 40x. Fonte: AUTORA, 2014.

Na **Figura 14A** observa-se a superfície do revestimento PEC1 H3 1:2 antes do contato com o eletrólito, onde se verifica a presença de um filme na superfície com alguns pontos escuros que podem ser devidos a presença de óxidos de alumínio na superfície do substrato. Na **Figura 14B** nota-se o aparecimento de “trincas” na superfície do revestimento, evidenciando que ocorreu a entrada do eletrólito através do filme, ou seja, o *uptake* de eletrólito que resulta no entumescimento do filme e aparecimento de trincas. Ressalta-se que a composição deste revestimento PEC1 H3 1:2 é formada por 1 fração de poliéster (óleo de crambe misturado com anidrido ftálico (AF) e trimetilolpropano (TMP)) e 2 do pré-

polímero H3 (hexadietileno diisocianato (HDI), e solventes oxigenados tais como acetato de etila + acetato de etilenoglicol). Essas misturas viabilizam o aumento da cadeia polimérica, contribuindo para aumentar a resistência do filme e seu efeito barreira. A **Figura 14C** mostra a superfície do revestimento após a polarização cíclica e evidencia a formação de pites (regiões marcadas) devido a polarização anódica do eletrodo que leva à ruptura do filme.

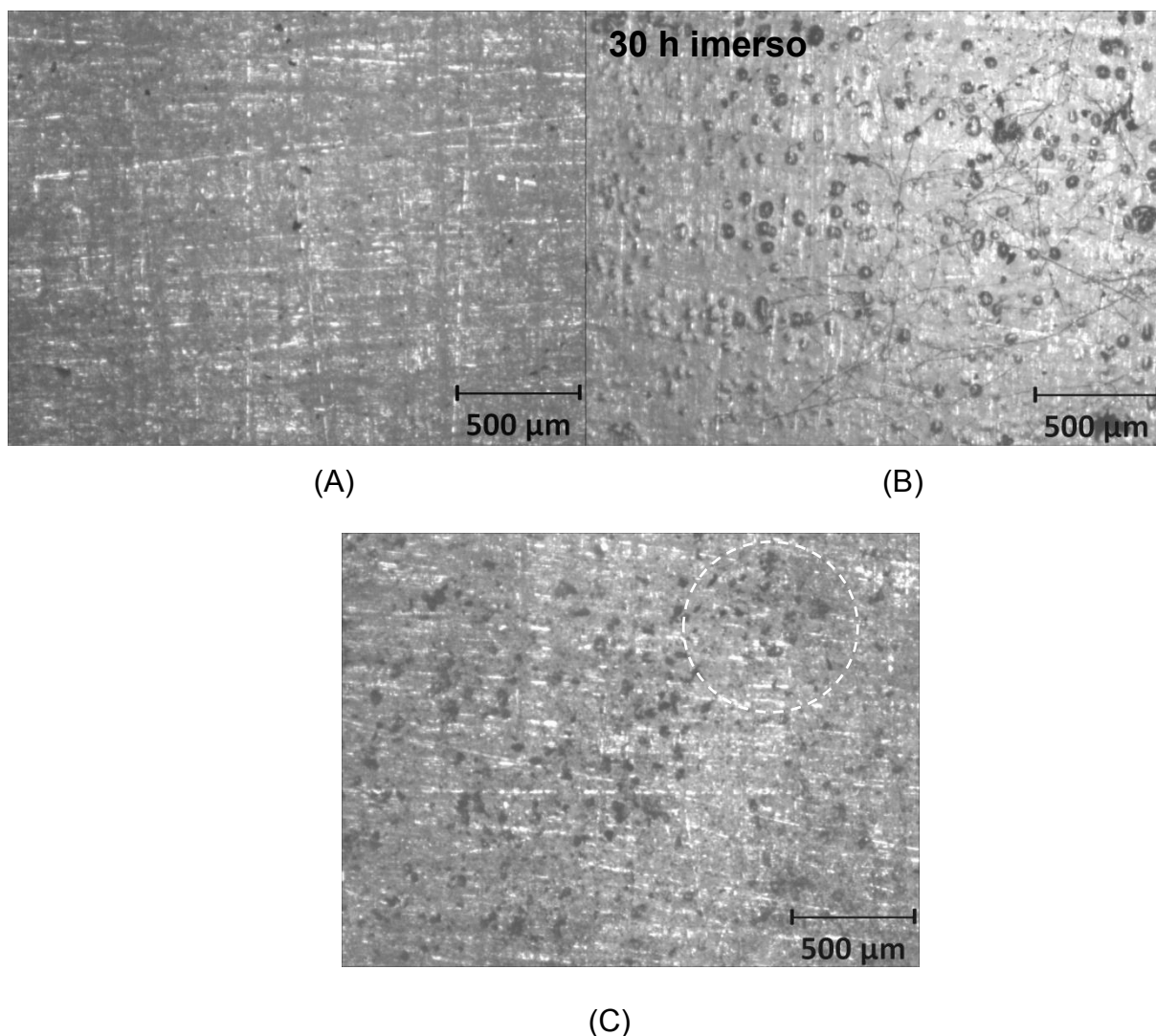
Na **Figura 15** apresentam-se as micrografias ópticas da amostra PEC1 H3 1:3 nas regiões sem contato com o eletrólito (A); região onde se realizou a EIS (B) e a polarização cíclica (C).



**Figura 15.** Imagens da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:3: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 340 dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% por 1,5 h. Magnificação: 40x. Fonte: AUTORA, 2014.

Na **Figura 15A** observa-se a superfície do revestimento PEC1 H3 1:3 antes do contato com o eletrólito, onde se verifica a presença de um filme sem defeito na superfície. Na **Figura 15B** observa-se a superfície após 340 dias de imersão e acompanhamento com medidas de EIS, nota-se o aparecimento de “trincas” na superfície do revestimento somente após longo tempo de exposição a solução agressiva de NaCl 3,5%, evidenciando que ocorreu a entrada do eletrólito através do filme, ou seja, o *uptake* de eletrólito com entumescimento do filme e formação de trincas. Ressalta-se que a composição deste revestimento PEC1 H3 1:3 contém 1 fração de poliéster (óleo de crambe misturado com anidrido ftálico (AF) e trimetilolpropano (TMP)) e 3 do pré-polímero H3 (hexadietileno diisocianato (HDI), e solventes oxigenados tais como acetato de etila + acetato de etilenoglicol). Essas misturas viabilizam um aumento ainda maior da cadeia polimérica, contribuindo para aumentar a resistência do filme e seu efeito barreira o que pode resultar num filme mais compacto. A **Figura 15C** mostra a superfície do revestimento após a polarização cíclica e evidencia a formação de pites (regiões marcadas) devido a polarização anódica do eletrodo que leva à ruptura do filme.

Na **Figura 16** apresentam-se as micrografias ópticas da amostra PEC2 H3 1:2 nas regiões sem contato com o eletrólito (A); região onde se realizou a EIS (B) e a polarização cíclica (C).

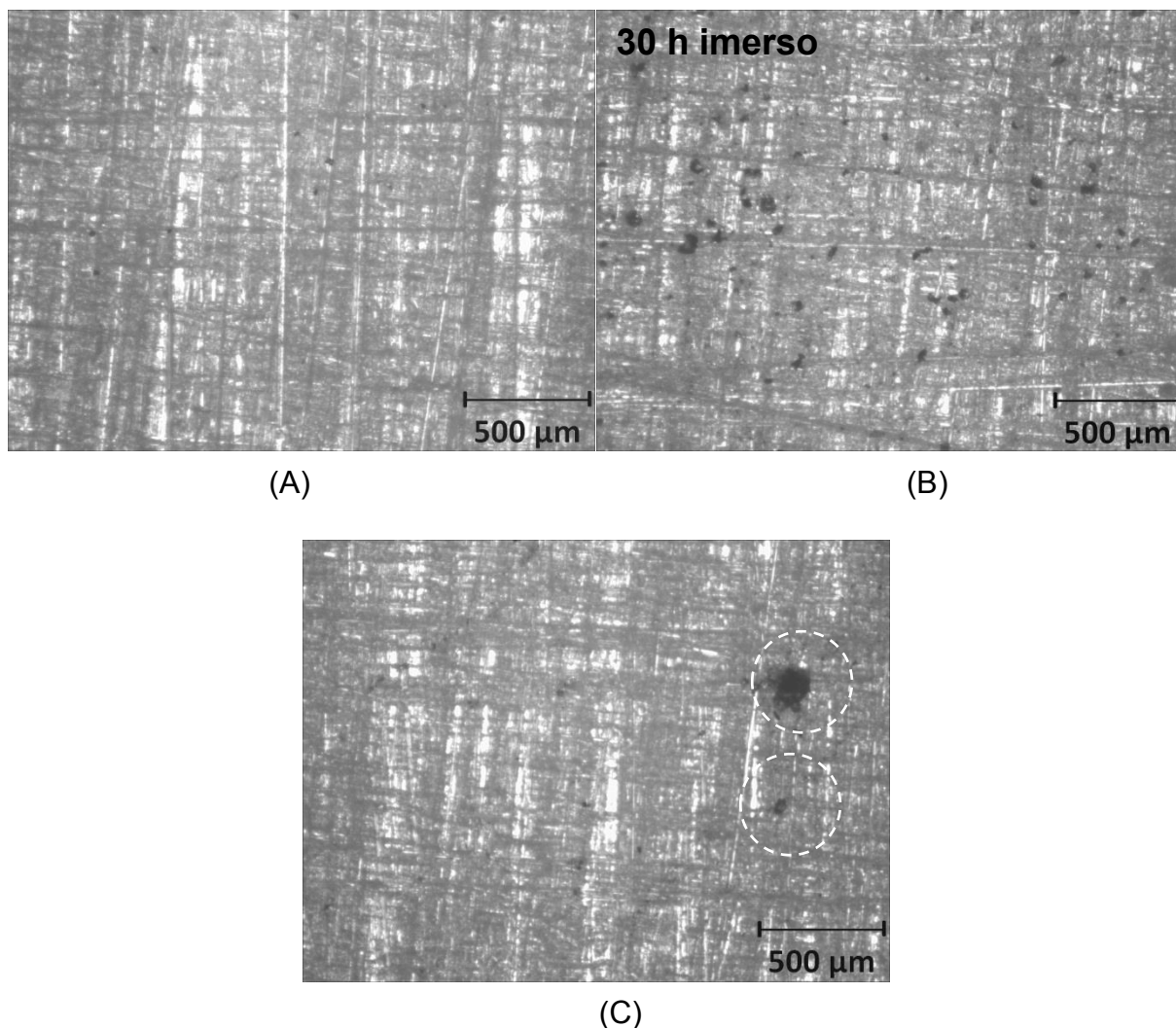


**Figura 16.** Imagens da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC2 H3 1:2: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 30 h em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% por 1,5 h. Magnificação: 40x. Fonte: AUTORA, 2014.

A superfície dessa amostra é bastante similar à observada na **Figura 15** com a diferença que o revestimento apresenta trincas com apenas 30 horas de imersão no eletrólito (**Figura 16B**). Nota-se o aparecimento de regiões mais escuras associada a formação de óxidos após a imersão (**Figura 16B**) e o aparecimento das trincas espalhadas pela superfície do revestimento após 30 horas de imersão está associada à diferença de composição deste revestimento em relação ao anterior. O PEC2 H3 1:2 é constituído de 1 parte de poliéster (óleo de crambe, neste caso sem anidrido ftálico (AF) e sem trimetilolpropano (TMP)) e 2 partes do pré-polímero H3 (hexadietileno diisocianato (HDI) e solventes oxigenados tais como acetato de etila + acetato de etilglicol). A ausência de AF e TMP, responsáveis pelo aumento da

cadeia e, possivelmente, pela formação de um filme mais compacto levou à formação de um filme de menor efeito barreira.

Na **Figura 17** apresentam-se as micrografias ópticas da amostra PEC2 H3 1:3, cuja composição é a mesma que a PEC2 H3 1:2, porém foi alterada a proporção de poliéster e do pré-polímero H3, ou seja, foi aumentado o pré-polímero (HDI e solventes oxigenados tais como acetato de etila + acetato de etilglicol).



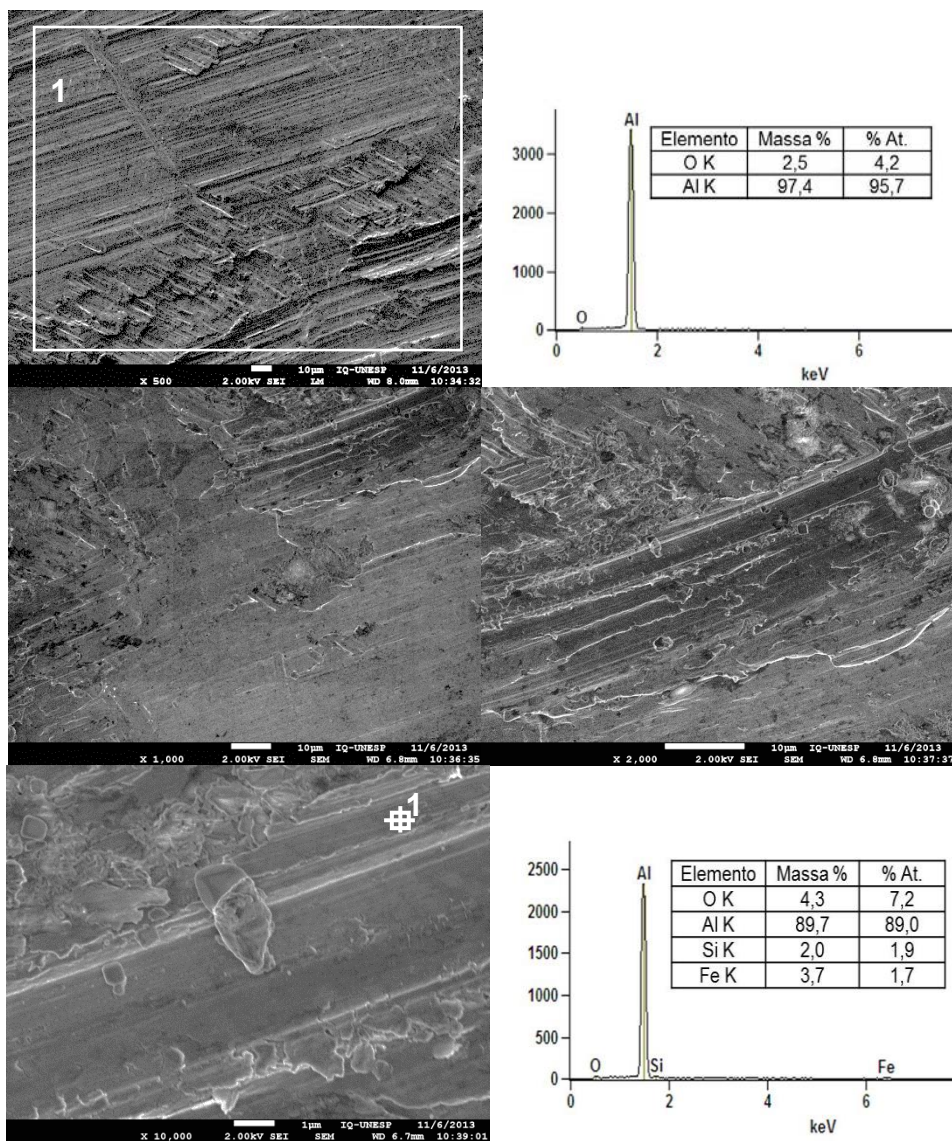
**Figura 17.** Imagens da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC2 H3 1:3: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 30 h em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5% por 1,5 h. Magnificação: 40x. Fonte: AUTORA, 2014.

Após as medidas eletroquímicas, a superfície se mostrou bastante similar à obtida para o revestimento PEC2 H3 1:2, de modo que fica evidente a importância dos componentes TMP e AF na formulação de um filme com maior efeito barreira, e,

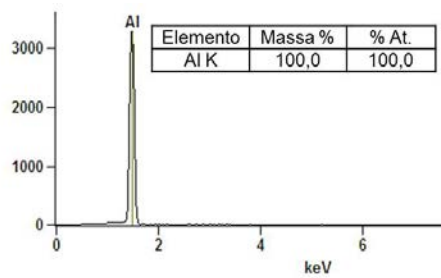
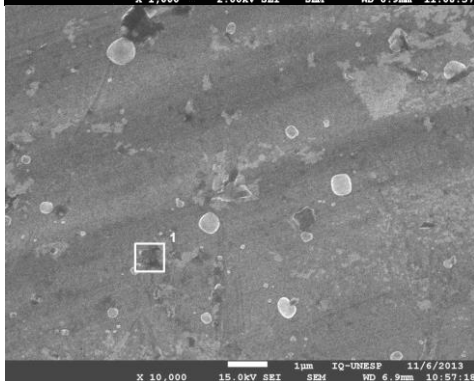
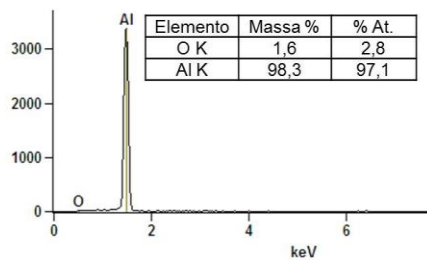
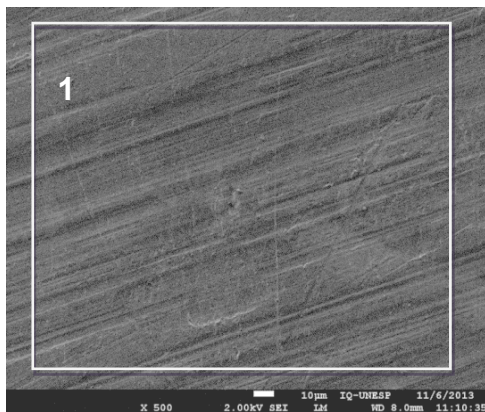
portanto, com maior possibilidade de proteger o substrato contra a corrosão em meio agressivo.

#### 4.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microanálise por dispersão de energia de raios X (EDXS)

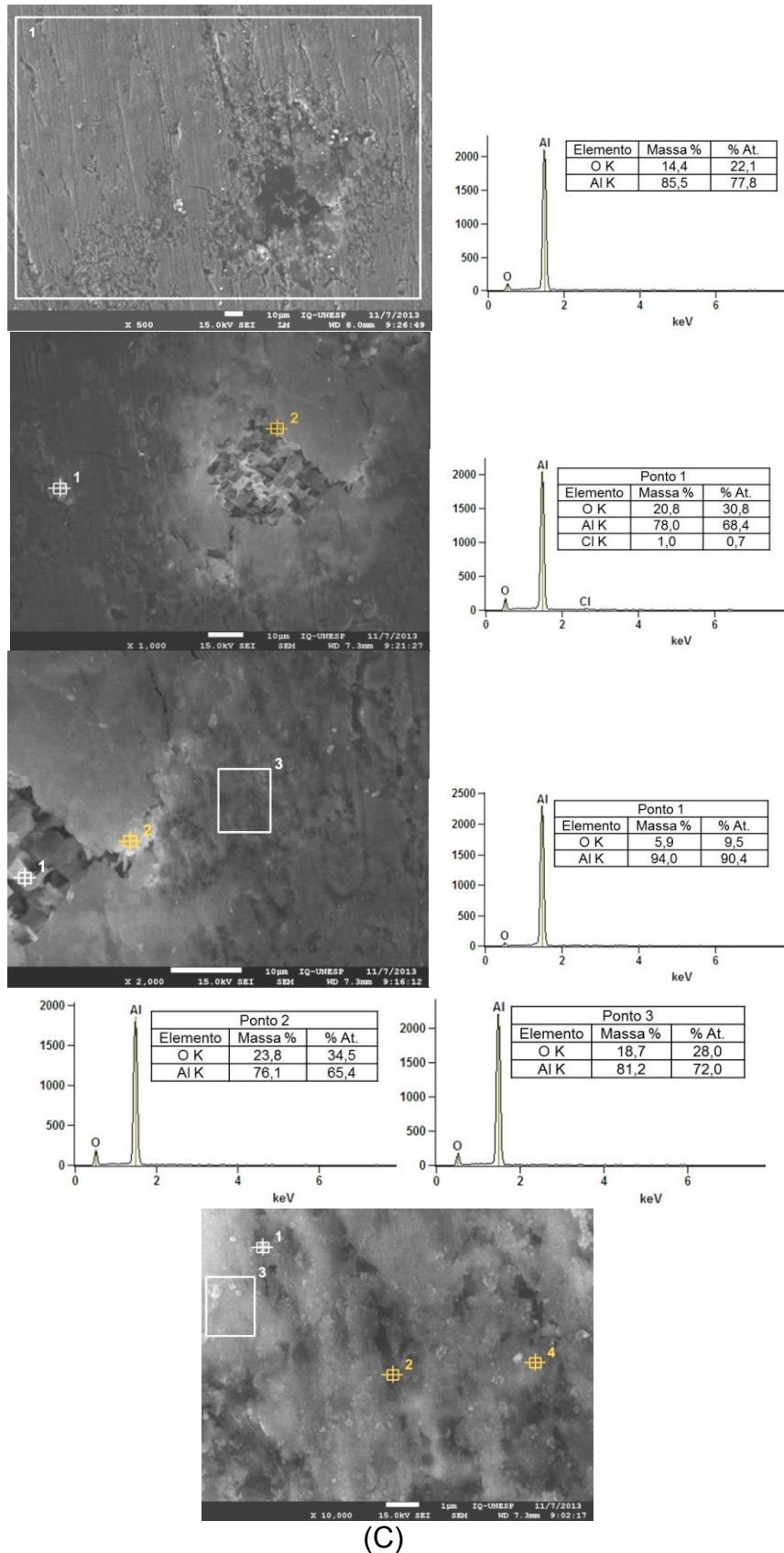
As **Figuras 18 e 19** mostram as micrografias SEM e os espectros de EDXS com as respectivas composições elementares relativas para a liga de Al ASTM 1200 sem e com o revestimento PEC1 H3 1:2 em três regiões: (A) antes do contato com a solução; (B) após a medida de EIS e (C) após a obtenção da CP.



(A)



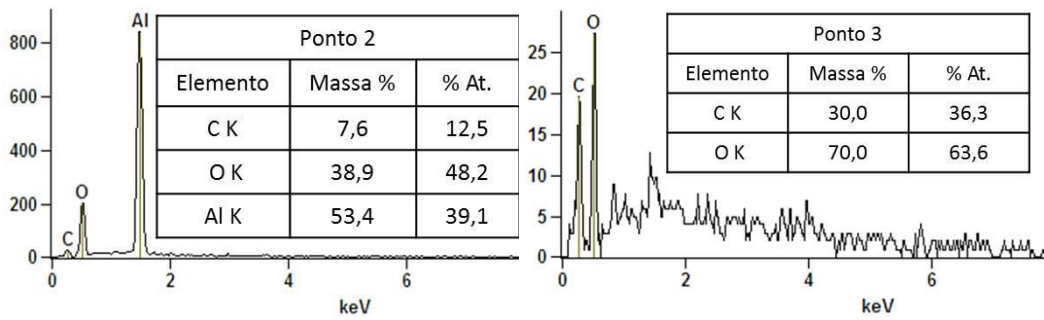
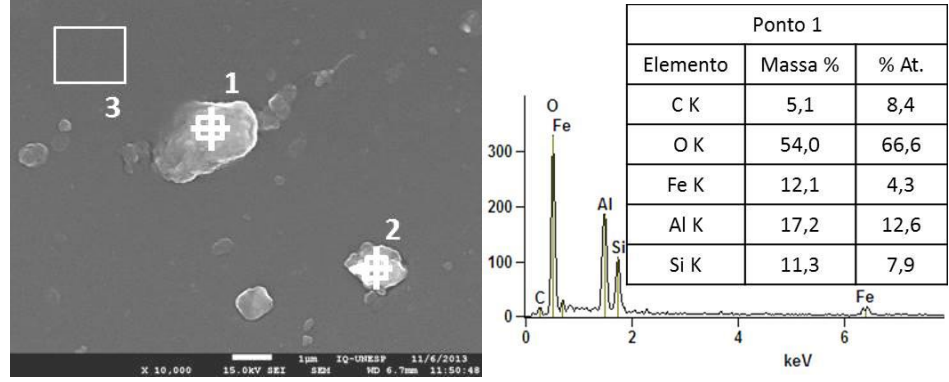
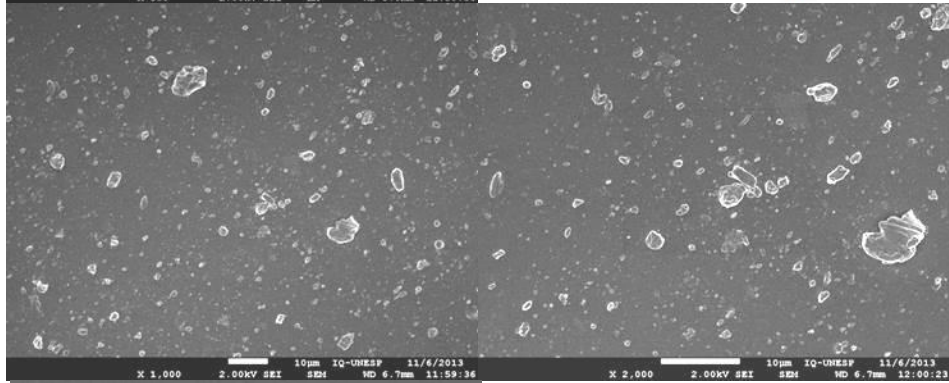
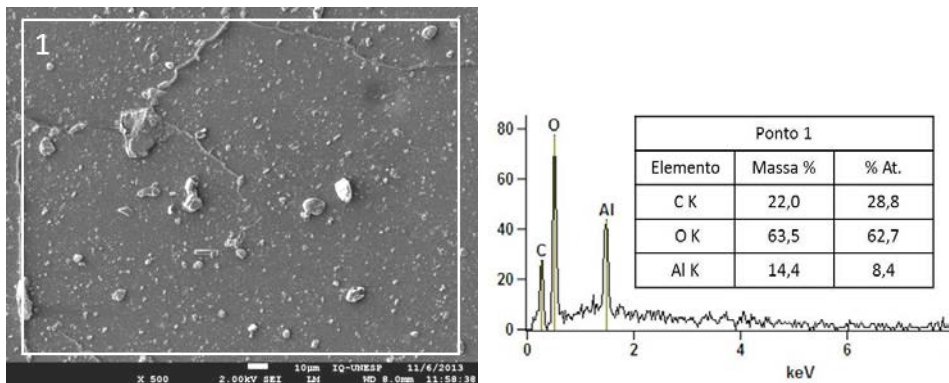
(B)



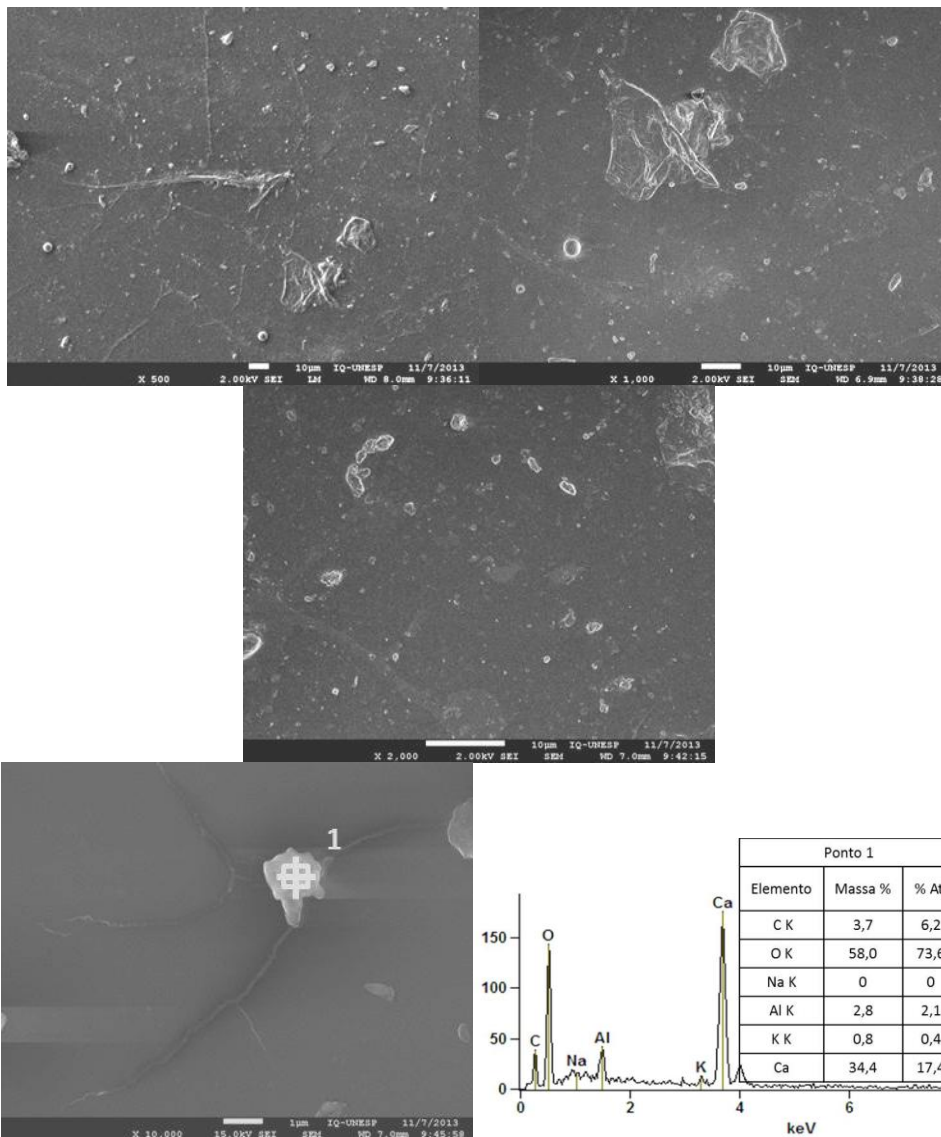
**Figura 18.** Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga de Al ASTM 1200: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por sete dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5%. Fonte: AUTORA, 2014.

A **Figura 18A** mostra a imagem da superfície da liga antes do contato com o eletrólito, a qual apresenta marcas de laminação e defeitos introduzidos no processo de desbaste. Os elementos encontrados por EDXS são Al (95,7 at.%) e O (4,2 at.%) indicando que a liga é praticamente Al com um filme fino de óxido de alumínio na superfície, conforme esperado para este material em contato com o ar. Em algumas regiões da superfície o teor de O aumenta para 7,2 at.% e são detectados Si (1,9 at.%) e Fe (1.7 at.%) o que pode estar relacionado com a contaminação do alumínio. Após algumas horas de contato com o eletrólito (**Figura 18B**) se observam pites por toda a superfície da liga, menor concentração de oxigênio na amostra indicando que o eletrólito atacou o filme de óxido de alumínio e a superfície da liga removendo parte das marcas produzidas pelo desbaste. Após as curvas de polarização cíclica (**Figura 18C**) se observa um grande aumento no teor de oxigênio, a formação de pites de grande magnitude e a presença de cloreto em algumas regiões, porém, não foi detectado Na, o que significa que o  $\text{Cl}^-$  está adsorvido na superfície do alumínio ou faz parte de algum hidróxi-oxicloreto desse metal.

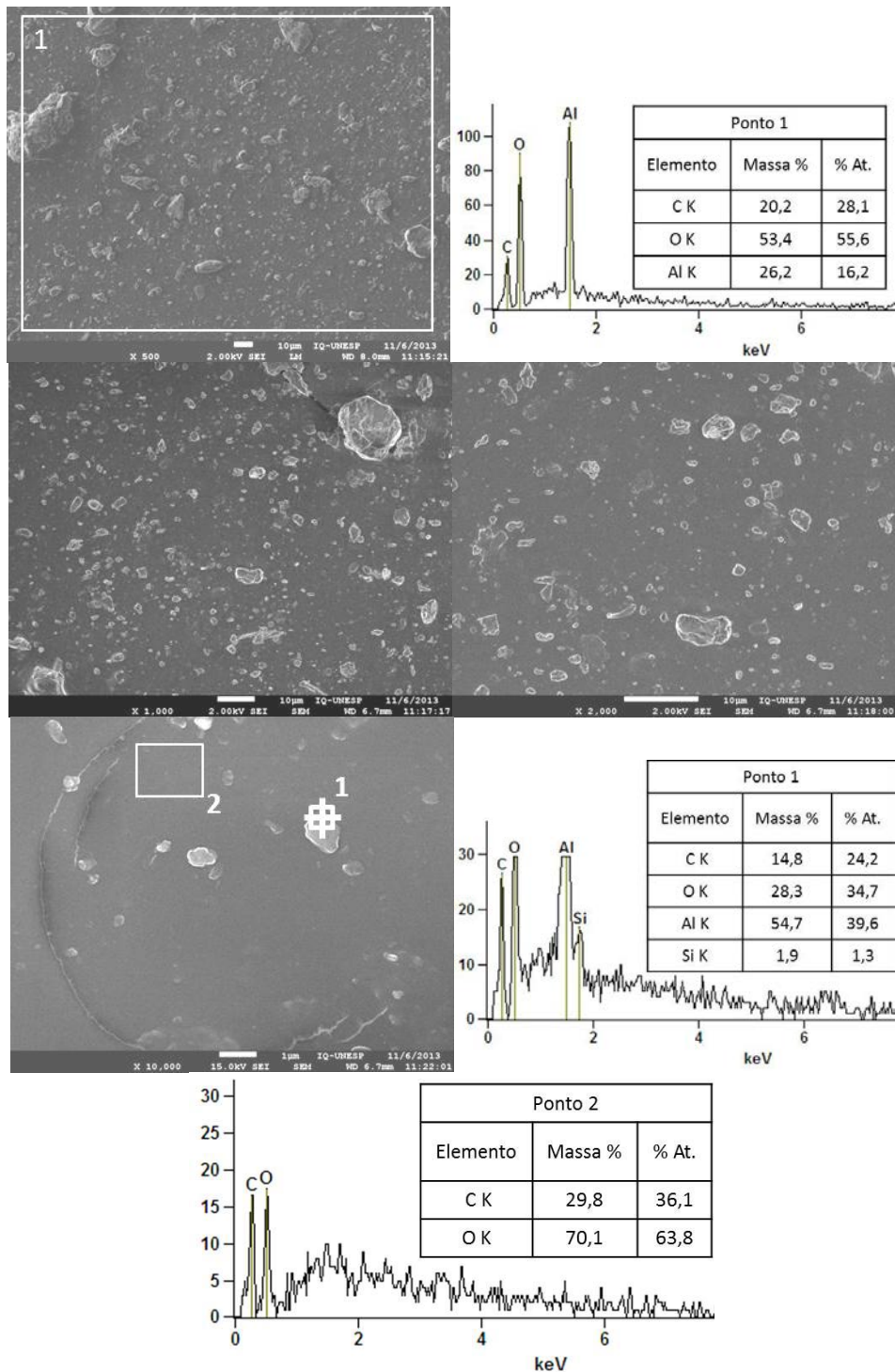
Na **Figura 19** mostram-se as micrografias SEM e os espectros de EDXS com as respectivas composições elementares relativas para o revestimento PEC1 H3 1:2 em três regiões: (A) antes do contato com a solução; (B) após a medida de EIS e (C) após a obtenção da CP. Na **Figura 19A** não se observam marcas de laminação ou de desbaste da superfície da liga de alumínio porque o filme polimérico cobriu toda a superfície, dando uma aparência de superfície lisa. Na superfície do filme observam-se partículas de diferentes tamanhos e morfologias que correspondem ao polímero constituinte do revestimento.



(A)



(B)



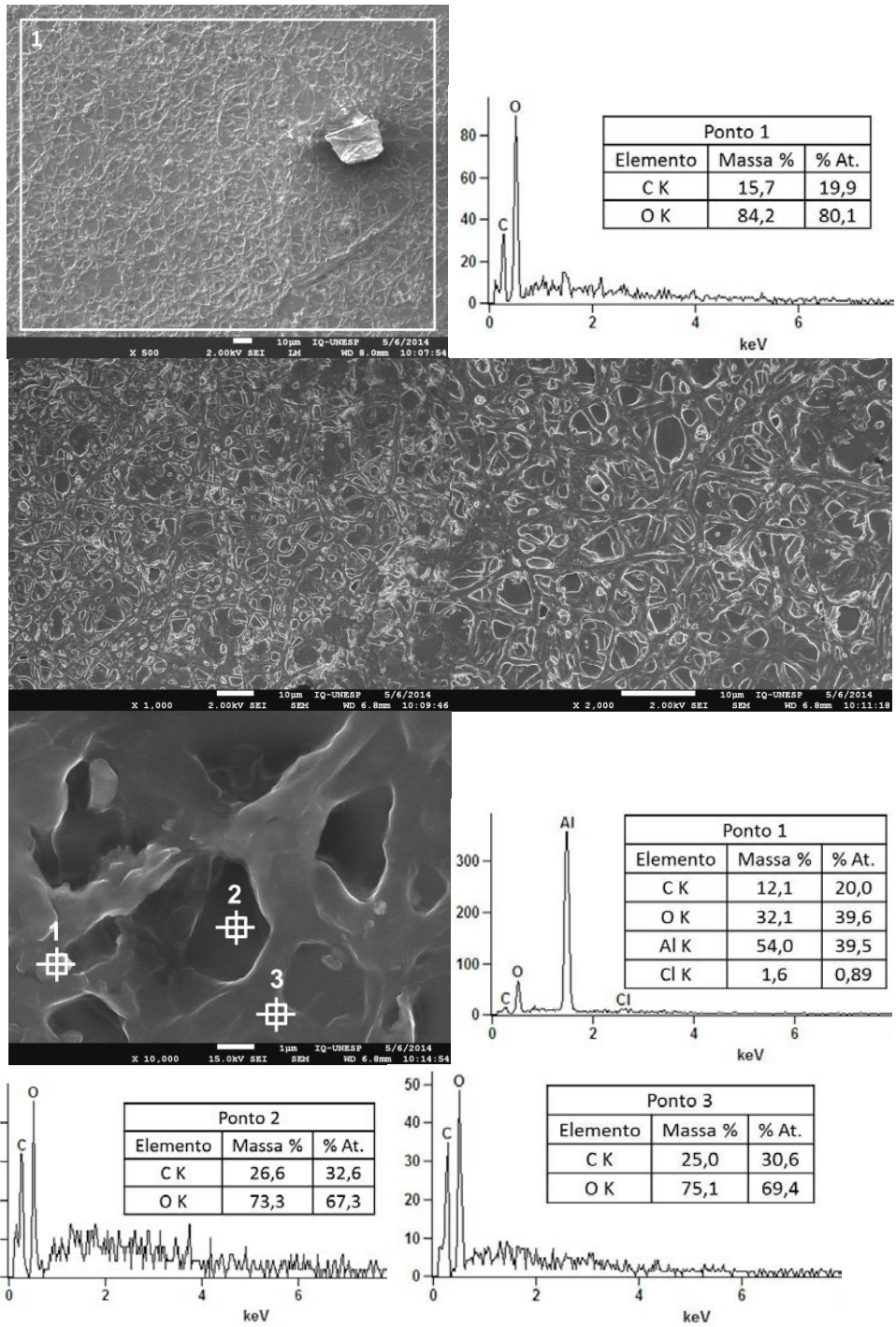
(C)

**Figura 19.** Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:2: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 7 dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5%. Fonte: AUTORA, 2014.

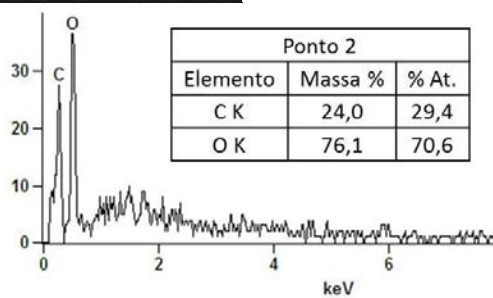
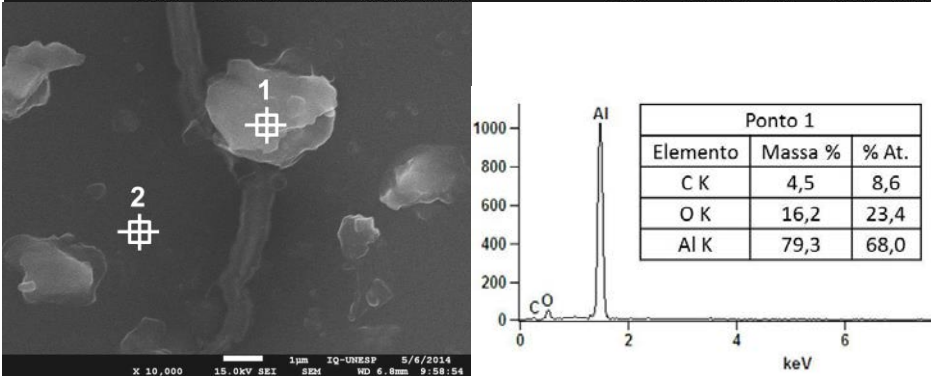
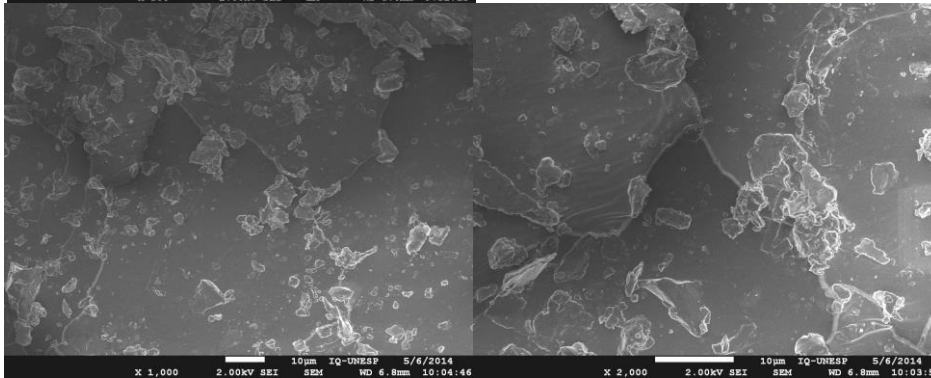
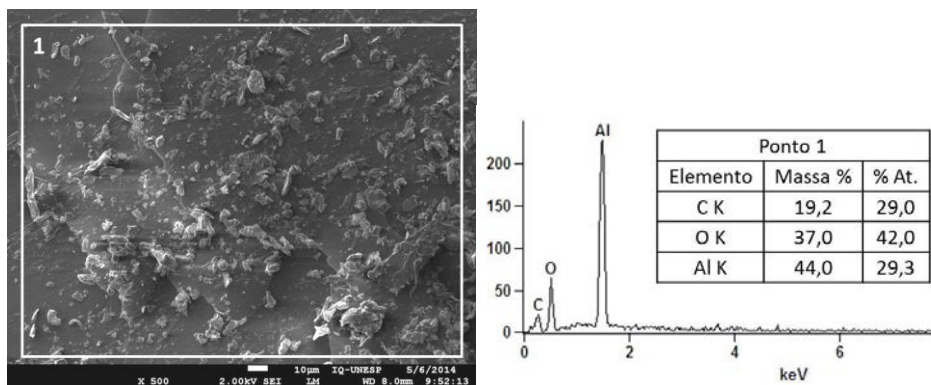
A análise geral da região não atacada mostra grande quantidade de oxigênio e carbono na superfície, o que é um indicativo de que o filme é relativamente

espesso. Nas análises pontuais observa-se alta concentração de O, além de Al, Fe, C e Si (ponto 1), O, Al e C (ponto 2), e O e C (ponto 3), neste caso, somente o revestimento foi detectado na condição de análise. A presença de Al, Si e Fe são indicativos de um filme menos espesso em determinados pontos da superfície. Após as medidas de EIS (7 dias, **Figura 19B**) são observadas trincas no filme que se devem ao intumescimento pela absorção de eletrólito, razão pela qual ocorre a corrosão do substrato. Nas imagens obtidas após a curva de polarização cíclica (**Figura 19C**) não é observada a remoção total do filme, nem um processo avançado de corrosão, provavelmente porque neste tempo de imersão ( $\approx 2$  h) não houve penetração de grande quantidade de eletrólito, e, portanto, não houve formação de pites estáveis. Embora a aplicação do potencial pudesse representar grande perturbação do sistema, aqui não se observa seu efeito em função da pouca penetração de eletrólito. A composição da superfície é similar a das regiões não expostas ao eletrólito. Em grandes aumentos (**Figuras 19B e 19C**) observa-se o efeito da energia do feixe de elétrons utilizada na microanálise (15 kV) que resulta em pequenas fissuras do filme orgânico.

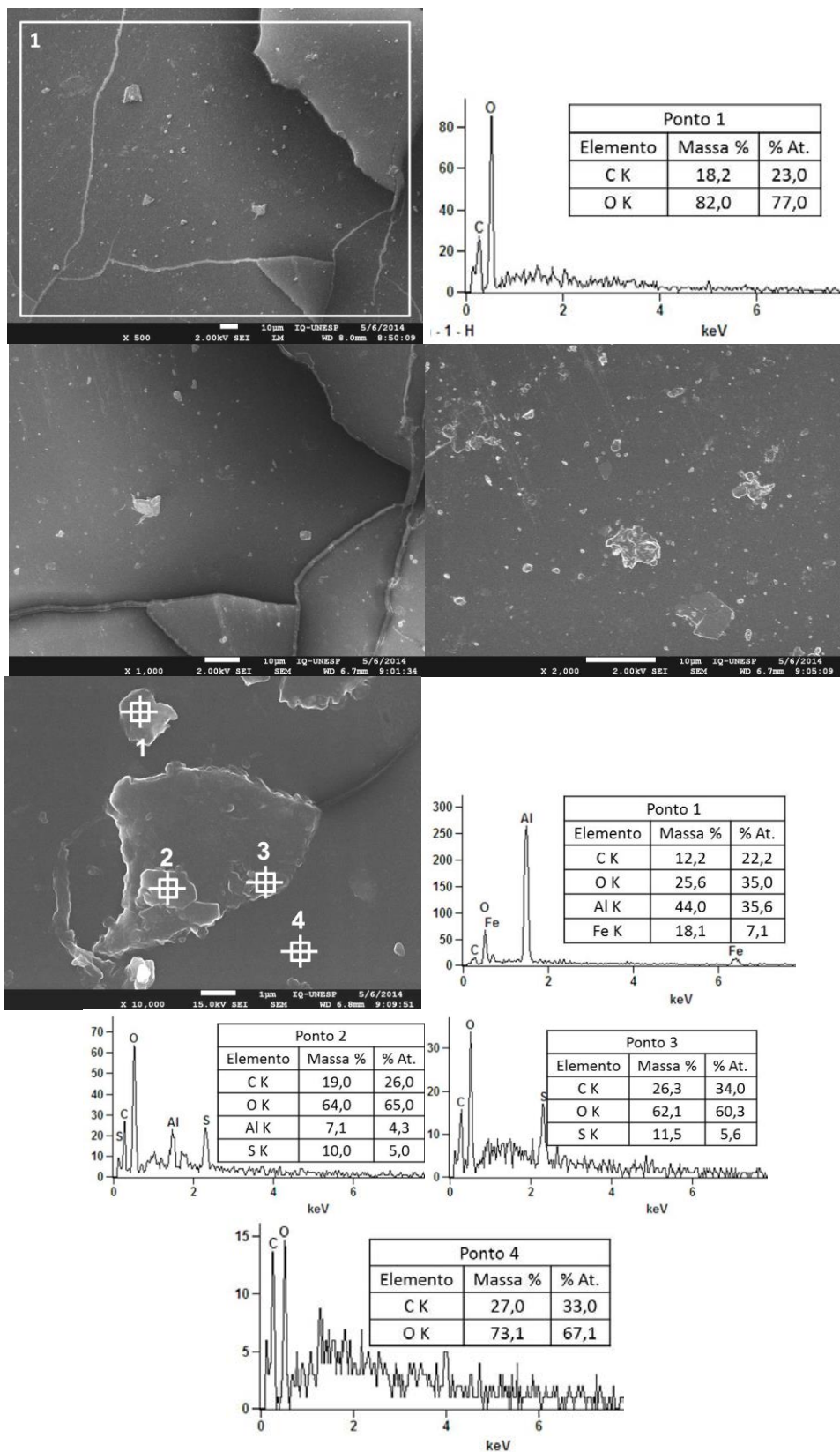
Nas micrografias da **Figura 20** não se observam marcas de desgaste da superfície da liga de alumínio porque o filme polimérico PEC1 H3 1:3 está cobrindo toda a superfície do substrato, dando uma aparência de superfície lisa. Na superfície do filme observam-se partículas de diferentes tamanhos e morfologias que correspondem ao polímero constituinte do revestimento.



(A)



(B)

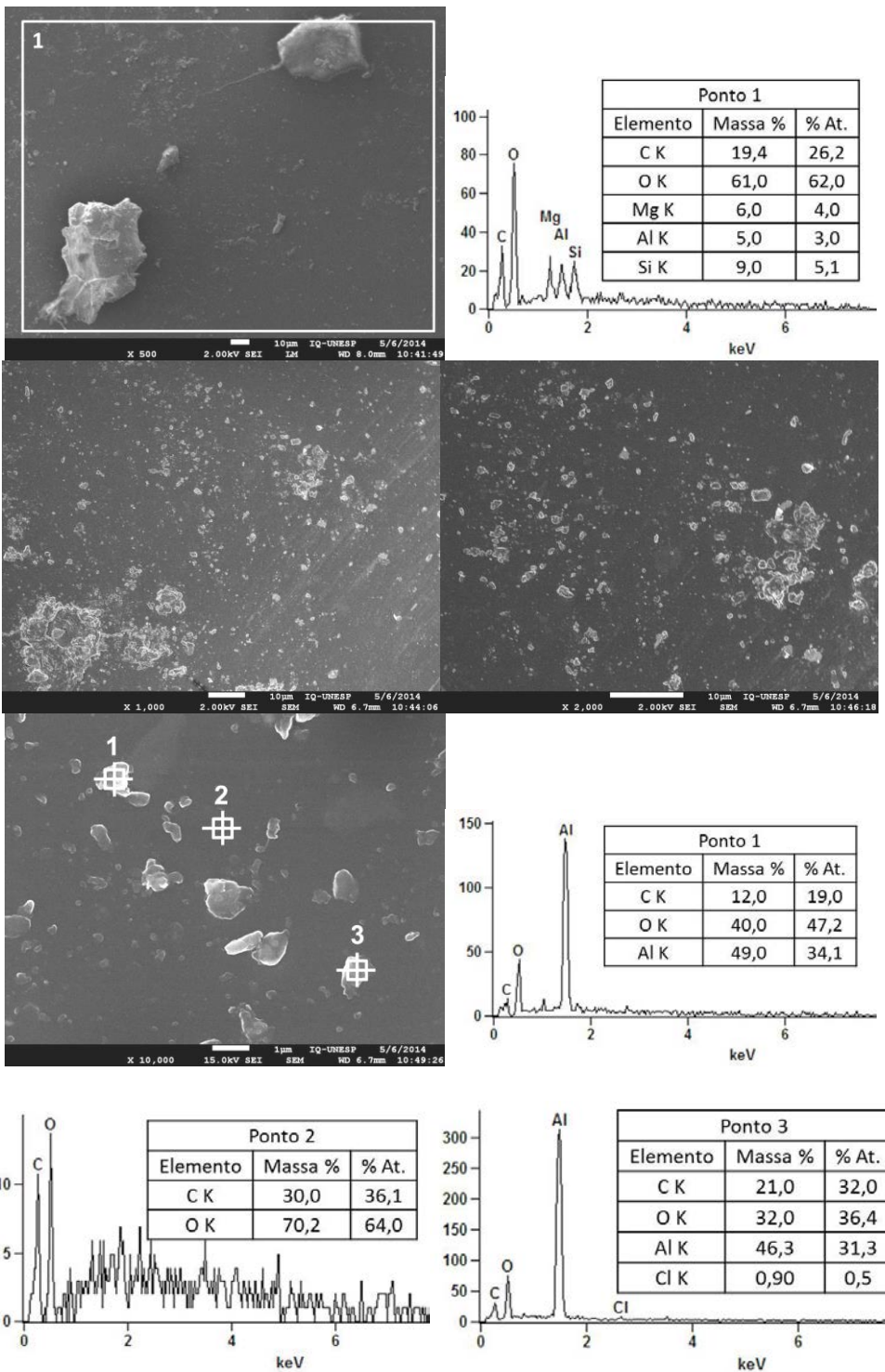


(C)

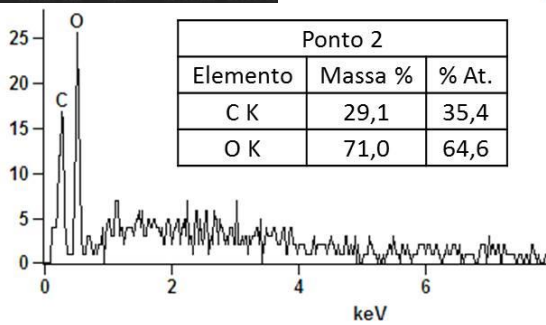
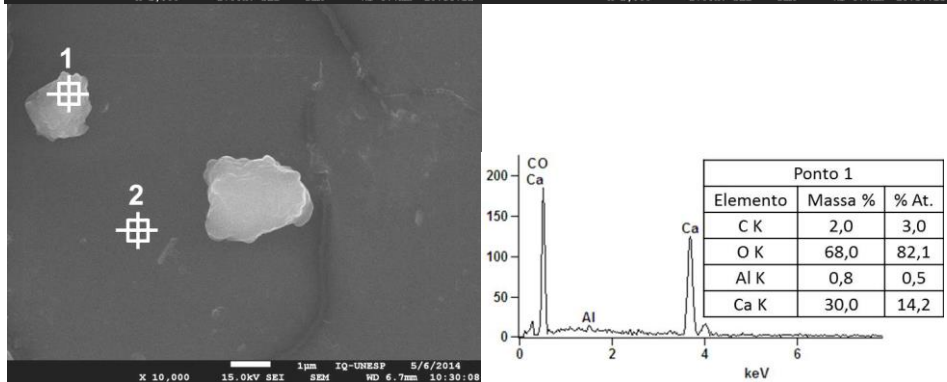
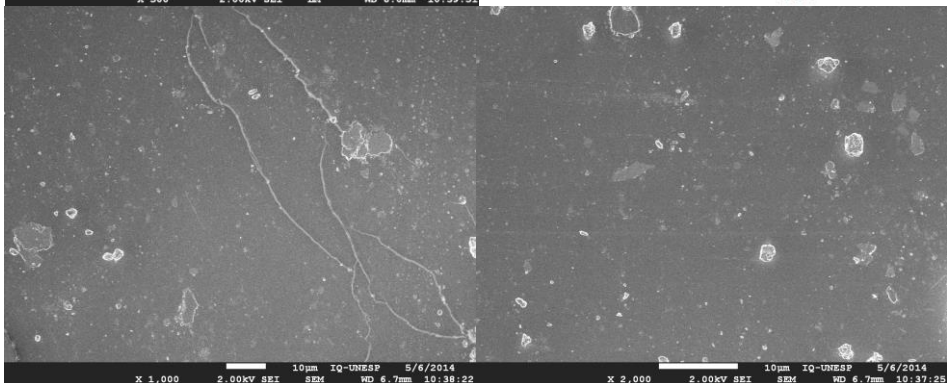
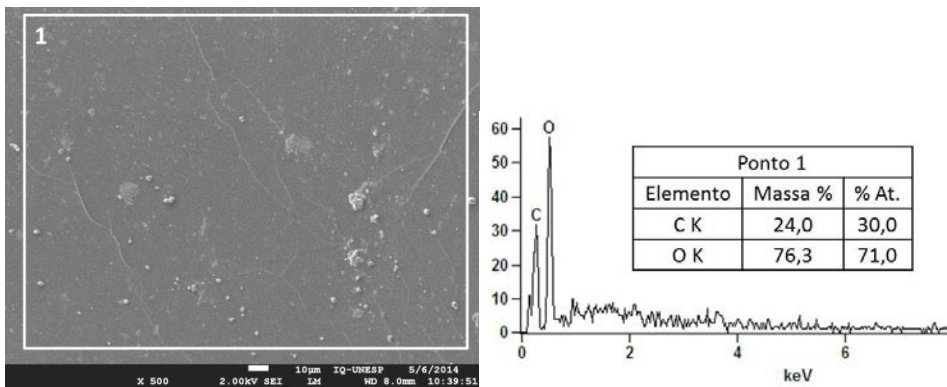
**Figura 20.** Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:3: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 7 dias em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5%. Fonte: AUTORA, 2014.

A análise geral da região não atacada (**Figura 20A**) mostra grande quantidade de oxigênio e carbono na superfície indicativo de que o filme é relativamente espesso ( $\approx 14,5 \mu\text{m}$ ), fibroso e nas análises pontuais observa-se alta concentração de C, além de O, Al e Cl (ponto 1), C e O (ponto 2) e C e O (ponto 3), neste caso, somente o revestimento foi detectado na condição de análise. A presença de Al e Cl indica um filme menos espesso em determinados pontos da superfície. Após as medidas de EIS (340 dias, **Figura 20B**) é observado nas análises pontuais uma alta concentração de Al, e diminuição na concentração de O (ponto 1). No entanto, nota-se que embora em algumas regiões a concentração de Al é maior ainda é possível dizer que o revestimento continua aderido e continua protegendo o substrato. Trincas são observadas no filme que se devem ao intumescimento do mesmo pela absorção de eletrólito, razão pela qual ocorre a corrosão do substrato. Nas imagens obtidas após a curva de polarização cíclica (**Figura 20C**) não é observada a remoção total do filme, nem um processo avançado de corrosão, provavelmente porque neste tempo de imersão ( $\approx 2 \text{ h}$ ) não houve total desprendimento do filme da superfície da liga, nem mesmo a formação de pites estáveis. Embora a aplicação do potencial pudesse representar grande perturbação do sistema, aqui não se observa seu efeito em função da aderência do filme à superfície da liga, o que dificulta a corrosão do substrato. A composição da superfície é similar a das regiões não expostas ao eletrólito. Em grandes aumentos (**Figuras 20B e 20C**) observa-se o efeito da energia do feixe de elétrons utilizada na microanálise (15 kV) que resulta em pequenas fissuras do filme orgânico.

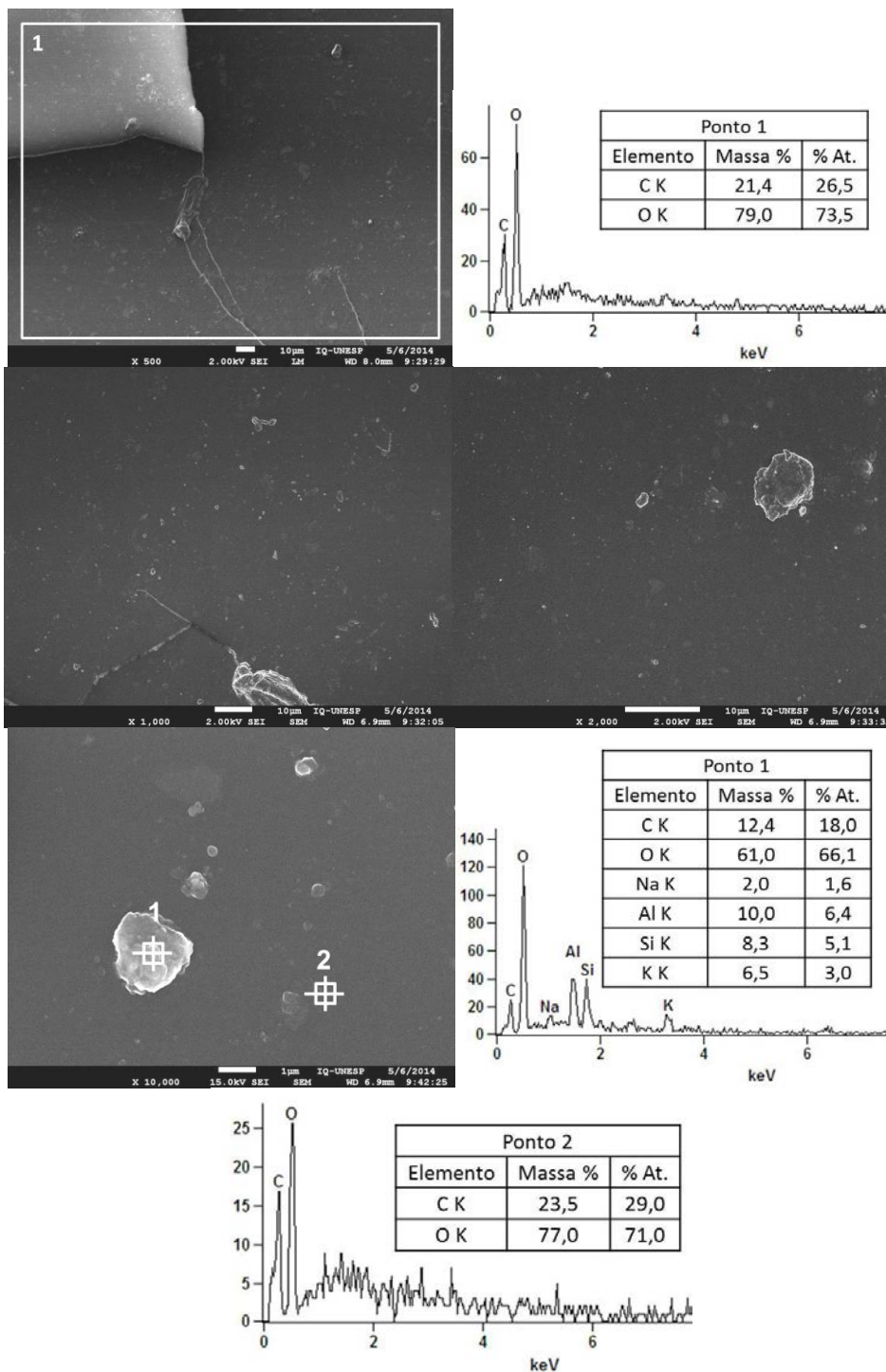
As micrografias da **Figura 21** da amostra PEC2 H3 1:2 não mostram marcas de laminação ou de desbaste da superfície da liga de alumínio porque o filme polimérico cobriu toda a superfície dando uma aparência de superfície lisa. Na superfície do filme observam-se partículas de diferentes tamanhos e morfologias que correspondem ao polímero constituinte do revestimento.



(A)



(B)



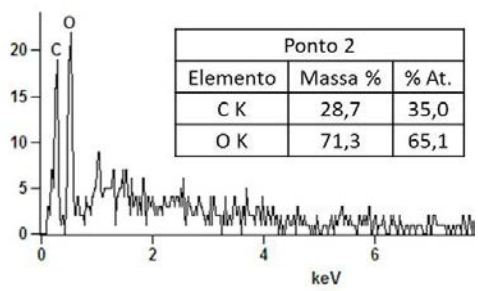
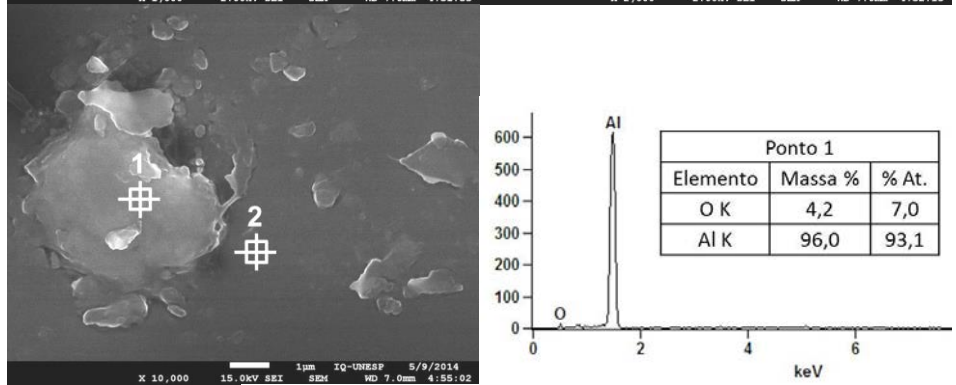
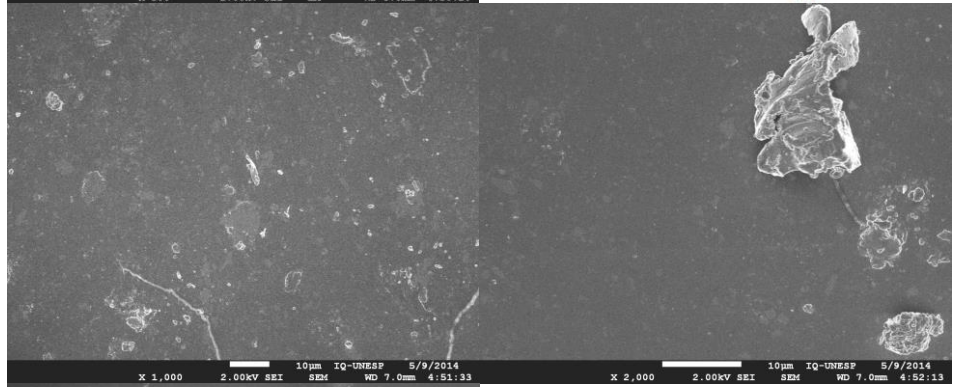
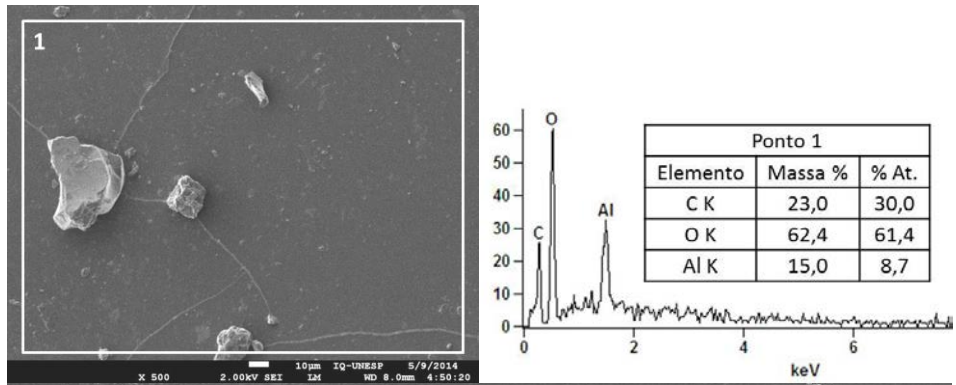
(C)

**Figura 21.** Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC2 H3 1:2: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 30 horas em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5%. Fonte: AUTORA, 2014.

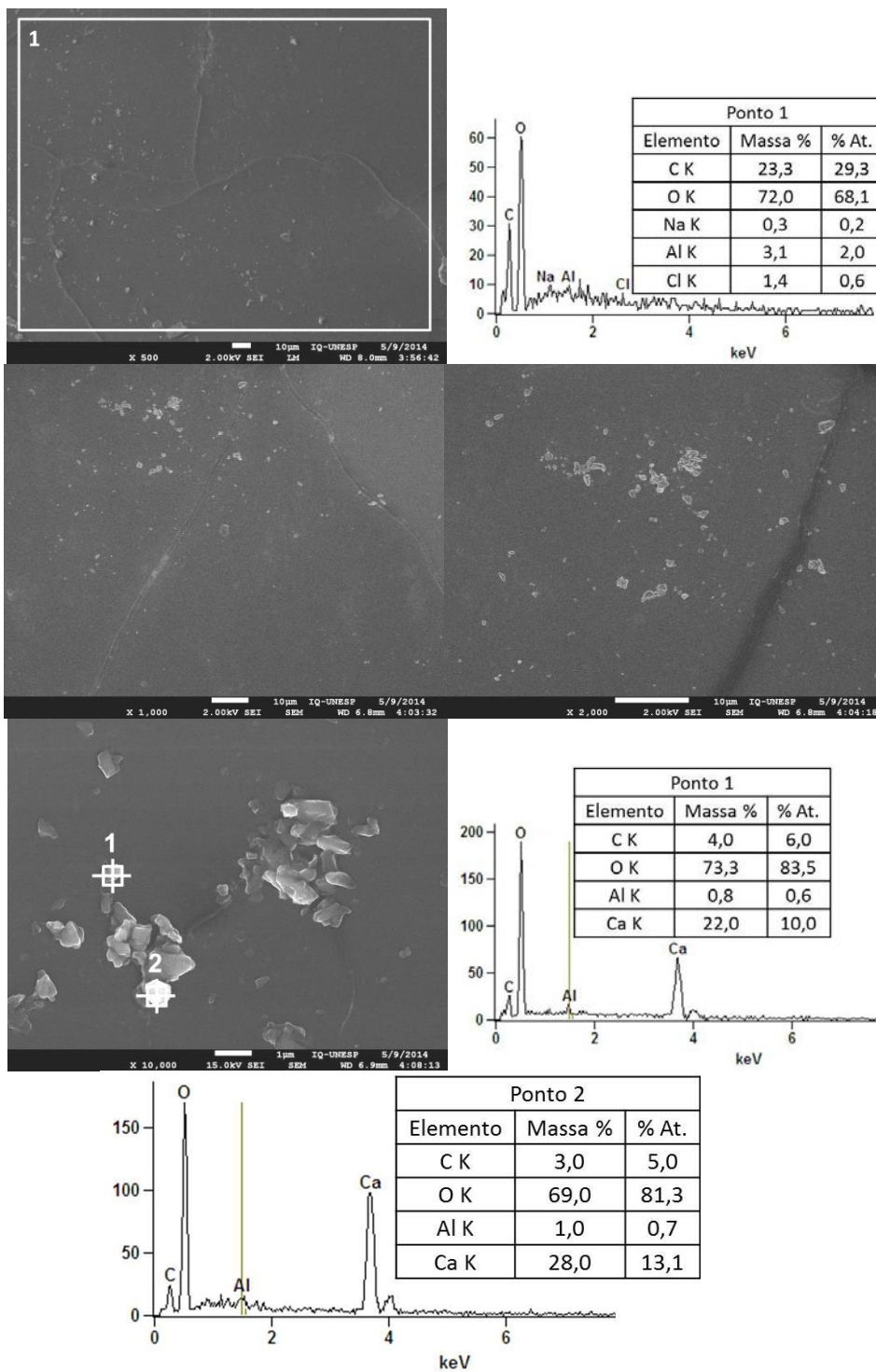
A análise geral da região não atacada (**Figura 21A**) mostra grande quantidade de C, O, Mg, Al e Si na superfície, o que indica que o filme é

relativamente fino e nas análises pontuais observa-se alta concentração de C, além de O e Al (ponto 1), C e O (ponto 2) e C, O, Al e Cl (ponto 3). No ponto 2 somente o revestimento foi detectado na condição de análise. A presença de Cl indica que permeou solução de NaCl durante o ensaio eletroquímico. Após as medidas de EIS (2 dias, **Figura 21B**) é observada, nas análises pontuais, alta concentração de Al e O (ponto 1), no entanto, nota-se que embora em algumas regiões a concentração de Al é maior ainda pode-se dizer que o revestimento continua aderido e protegendo o substrato. Trincas são observadas no filme que se devem ao intumescimento pela absorção de eletrólito, razão pela qual ocorre a corrosão do substrato. Nas imagens obtidas após a curva de polarização cíclica (**Figura 21C**) não é observada a remoção total do filme, nem um processo avançado de corrosão, provavelmente porque neste tempo de imersão (2 horas) não houve penetração de grande quantidade de eletrólito, e, portanto, não houve formação de pites estáveis. A aplicação do potencial que perturba o sistema não mostrou seu efeito sobre a liga em função da pouca penetração de eletrólito. A composição da superfície é similar a das regiões não expostas ao eletrólito.

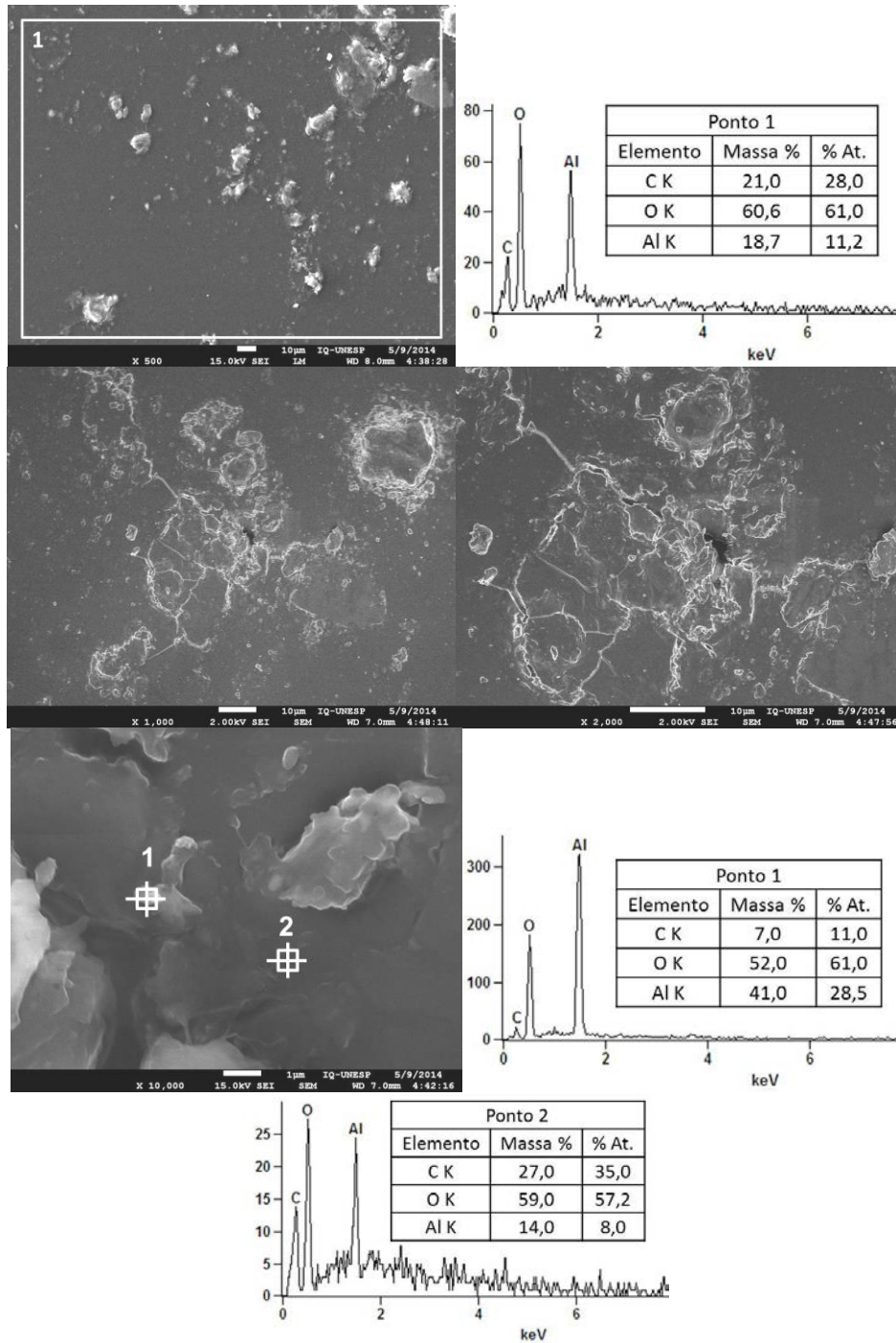
Nas micrografias da **Figura 22**, referem-se à amostra PEC2 H3 1:3, não se observam marcas de laminação ou de desbaste da superfície da liga de alumínio devido à presença do filme polimérico cobrindo toda a superfície. Na superfície do filme observam-se partículas de diferentes tamanhos e morfologias que correspondem ao polímero constituinte do revestimento.



(A)



(B)



(C)

**Figura 22.** Imagens SEM e espectros EDXS da superfície da liga de Al ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC2 H3 1:3: (A) antes das medidas eletroquímicas, (B) após a medida de EIS por 30 horas em meio de NaCl 3,5%, (C) após o ensaio de CP em NaCl 3,5%. Fonte: AUTORA, 2014.

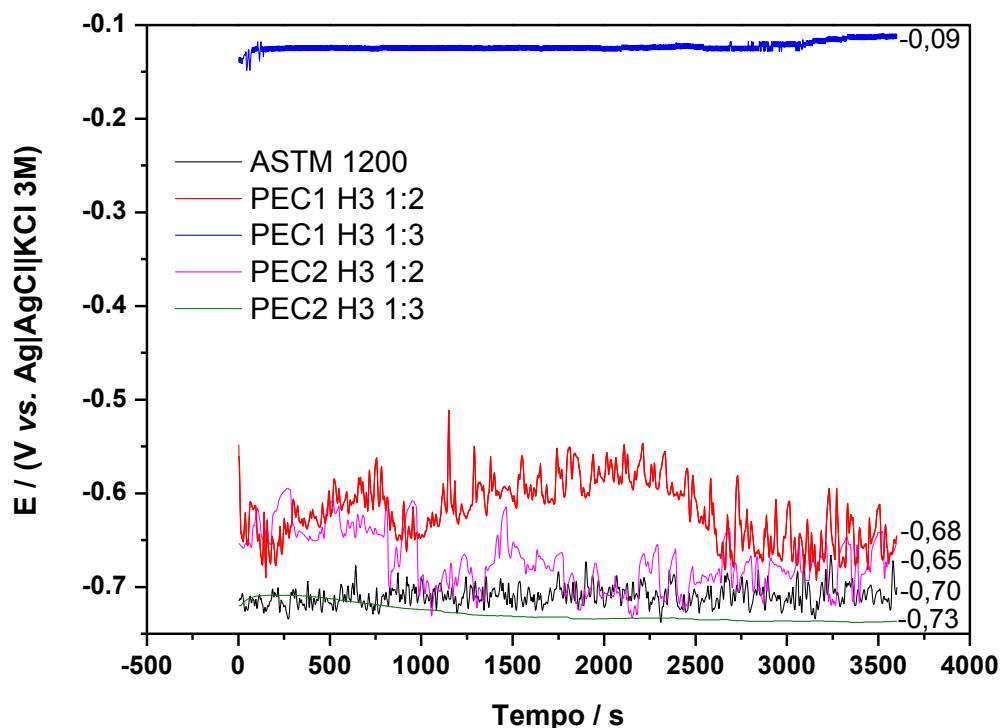
A análise geral da região não atacada mostra grande quantidade de oxigênio e carbono na superfície indica que o filme é relativamente espesso. Nas análises pontuais observa-se alta concentração de Al e baixa concentração de O (ponto 1), O

e C são apresentados em elevada concentração (ponto 2), neste caso, verifica-se que a superfície do revestimento não é totalmente homogênea em determinados pontos da superfície. A presença de Al, Cl e Na são indicativos de um filme menos espesso em determinados pontos da superfície. Após as medidas de EIS (30 horas, **Figura 22B**) são observadas trincas no filme que se devem ao intumescimento pela absorção de eletrólito, seguindo-se a corrosão do substrato. Nas imagens obtidas após a curva de polarização cíclica (**Figura 22C**) observa-se a formação de trincas, e propagação localizada da corrosão durante o tempo de imersão (30 horas). A análise por EDXS mostra elevada concentração de Al, evidenciando que o eletrólito atingiu o substrato.

## **4.5 Estudo eletroquímico**

### **4.5.1 Medidas de potencial em circuito aberto - $E_{oc}$ , Polarização linear - LP e Polarização cíclica - CP**

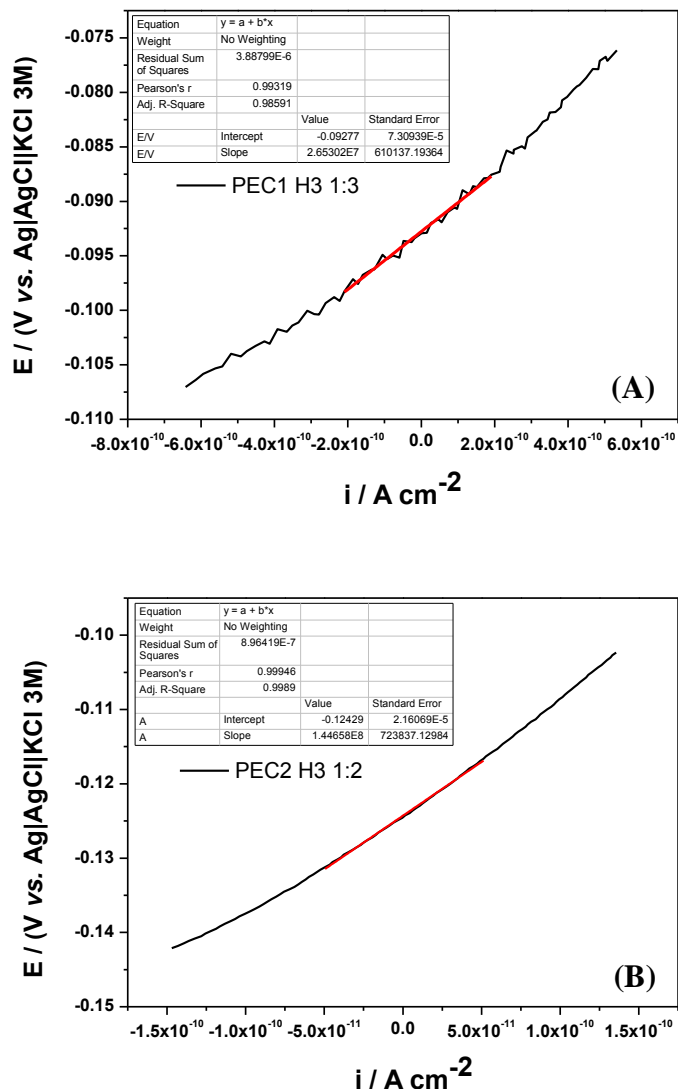
A **Figura 23** apresenta as curvas de potencial em circuito aberto para as amostras liga ASTM 1200, PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3 em meio de NaCl 3,5%, durante o tempo de 1 hora de imersão. Verifica-se que os valores de potencial para a liga e para as amostras revestidas com PEC2 são praticamente os mesmos e são sempre inferiores  $\approx -0,6$  V, indicando que o revestimento deve ser poroso de modo a permitir o ingresso de eletrólito até atingir o substrato. No caso dos revestimentos PEC1 o potencial é bem mais elevado, especialmente para o PEC1 H3 1:3 que se manteve aproximadamente constante em  $-0,09$  V. Essa diferença para o PEC1 H3 1:2 e PEC1 H3 1:3 vs. o substrato está relacionada ao aumento da cadeia polimérica pela presença de TMP e AF na composição do revestimento. A diferença entre os PEC1 se deve a maior proporção do pré-polímero, o que permite a formação de um filme mais compacto ou com menos defeitos no caso do PEC1 H3 1:3.



**Figura 23.**  $E_{oc}$  vs. tempo para as amostras liga de Al ASTM 1200, PEC1 H3 1:2, PEC1 H3 1:3, PEC2 H3 1:2 e PEC2 H3 1:3 em NaCl 3,5% aquoso. Fonte: AUTORA, 2014.

A **Figura 24** ilustra uma curva de polarização linear obtida para o revestimento PEC1 H3 1:3 após 1 h de imersão no eletrólito e a forma como foram obtidos os valores da resistência de polarização ( $R_p$ ) e o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). As curvas de polarização linear foram obtidas no intervalo de potencial de  $\pm 20$  mV vs.  $E_{oc}$  com velocidade de varredura de  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$  em meio de NaCl 3,5% (m/v). O valor de  $R_p$  foi obtido a partir da tangente no valor de corrente igual à zero (lei de Ohm) e o  $E_{corr}$  é o valor correspondente no eixo y quando a corrente, no eixo x, é zero. Na **Tabela 6** representam-se os valores dos parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização linear para o substrato (liga de Al ASTM 1200) e revestimentos. A resistência de polarização da liga de Al ASTM 1200 é da ordem de  $4 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$  enquanto que a resistência de polarização para os revestimentos é cerca de 4 ordens de grandeza maior:  $2,6 \times 10^7$  e  $5,2 \times 10^7$  respectivamente para PEC1 H3 1:3 e PEC2 H3 1:3. Esse resultado mostra que o filme orgânico protege o

substrato contra uma corrosão generalizada. Na liga, após 1 hora de imersão, já se observa a formação de pites.



**Figura 24.** Curvas de polarização linear para a liga ASTM 1200 revestida com o polímero PEC1 H3 1:3 (A), e PEC2 H3 1:3 (B) obtidas em NaCl 3,5% aquoso a  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ . Fonte: AUTORA, 2014.

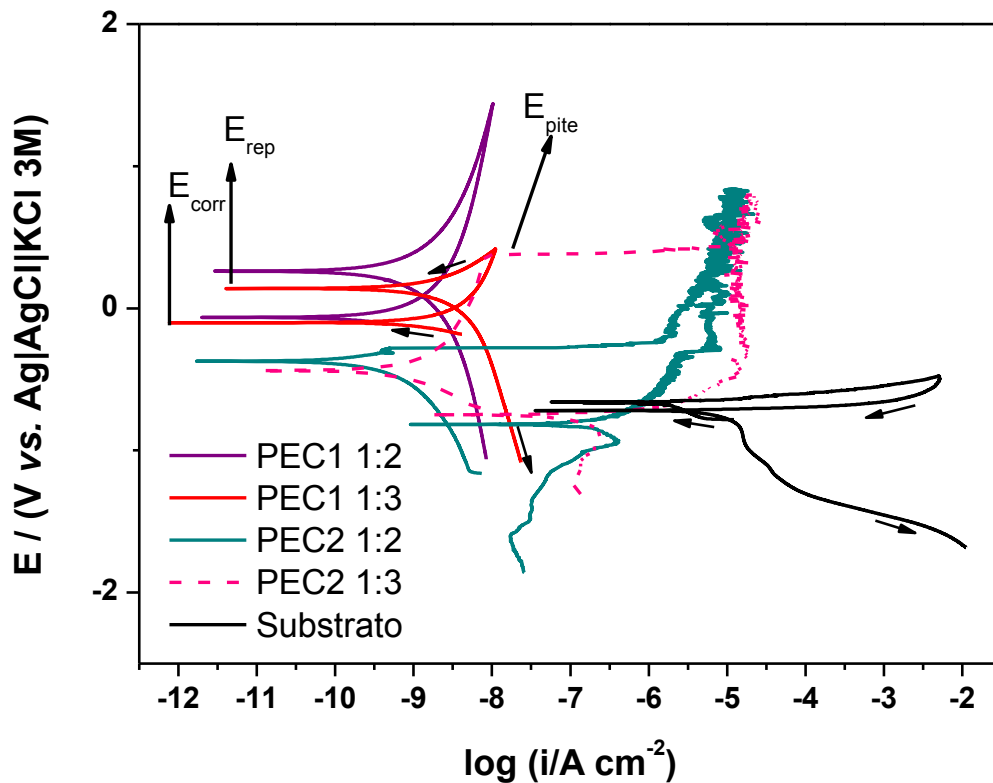
Conclusão semelhante pode ser obtida a partir dos valores do potencial de corrosão que são da ordem de 0,6 V maior que a liga para o PEC1 H3 1:3, e 0,3 para o PEC2 H3 1:3. A diferença de potencial entre a PEC1 e PEC2 é atribuída à diferença na composição dos revestimentos. O PEC1 apresenta o TMP e AF que estendem a cadeia polimérica conferindo maior resistividade e estabilidade ao filme, enquanto a PEC2 apresenta somente óleo de crambe e o pré-polímero em sua

composição. Os revestimentos PEC1 e PEC2 na proporção 1:2 resultam em curvas de polarização similares às obtidas para liga metálica, isto é, apresentam grande oscilação de corrente ao redor do potencial de corrosão devido à formação de pites. Essa resposta pode estar relacionada ao fato de que nestes revestimentos a proporção de óleo de crambe é maior do que nos revestimentos PEC1 e PEC2 1:3, o que deve resultar em menor entrecruzamento e, portanto, menor extensão da cadeia polimérica. Na condição de 1 hora de imersão o revestimento PEC2 H3 1:3 apresentou uma resistência de polarização ligeiramente superior ao PEC1 H3 1:2 e 1:3, porém, com o aumento do tempo de imersão este revestimento é menos protetor do que o PEC1 1:2 e 1:3, como será demonstrado posteriormente. O revestimento PEC1 H3 1:2 também mostrou  $R_p$  ligeiramente superior ao PEC1 H3 1:3 o que não confirmou nos ensaios de longa duração.

**Tabela 6.** Parâmetros obtidos pelas curvas de polarização linear obtidas com 1 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

<b>Resistência de polarização, <math>R_p</math> / <math>\Omega</math> cm<sup>2</sup></b>				
<b>Amostra</b>	<b>Região 1</b>	<b>Região 2</b>	<b>Região 3</b>	<b>Média <math>\pm</math> DP</b>
<b>ASTM 1200</b>	4,632x10 <sup>3</sup>	3,888x10 <sup>3</sup>	3,727x10 <sup>3</sup>	(4,0x10 <sup>3</sup> $\pm$ 0,5x10 <sup>3</sup> )
<b>PEC1 H3 1:2</b>	1,128x10 <sup>8</sup>	1,104x10 <sup>8</sup>	1,074x10 <sup>8</sup>	(1,10x10 <sup>8</sup> $\pm$ 0,02)
<b>PEC1 H3 1:3</b>	2,653x10 <sup>7</sup>	2,675x10 <sup>7</sup>	2,604x10 <sup>7</sup>	(2,64x10 <sup>7</sup> $\pm$ 0,03)
<b>PEC2 H3 1:2</b>	1,446x10 <sup>8</sup>	1,441x10 <sup>8</sup>	1,446x10 <sup>8</sup>	(1,44x10 <sup>8</sup> $\pm$ 0,003)
<b>PEC2 H3 1:3</b>	4,761x10 <sup>7</sup>	4,806x10 <sup>7</sup>	6,125x10 <sup>7</sup>	(5,2x10 <sup>7</sup> $\pm$ 0,8x10 <sup>7</sup> )
<b>Potencial de corrosão, <math>E_{corr}</math> / (V vs. Ag AgCl KCl 3M)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Região 1</b>	<b>Região 2</b>	<b>Região 3</b>	<b>Média <math>\pm</math> DP</b>
<b>ASTM 1200</b>	-0,683	-0,684	-0,684	(0,68 $\pm$ 0,0006)
<b>PEC1 H3 1:2</b>	-0,0714	-0,0668	-0,0652	(0,067 $\pm$ 0,003)
<b>PEC1 H3 1:3</b>	-0,0927	-0,0909	-0,0895	(0,090 $\pm$ 0,002)
<b>PEC2 H3 1:2</b>	-0,1242	-0,1240	-0,1241	(-0,1241 $\pm$ 0,0001)
<b>PEC2 H3 1:3</b>	-0,3773	-0,3819	-0,3763	(0,370 $\pm$ 0,005)

A obtenção dos parâmetros de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e potencial de repassivação ( $E_{rep}$ ), quando for o caso, se ilustra na **Figura 25** e os valores estão na **Tabela 7**.



**Figura 25.** Curva de polarização cíclica para a liga ASTM 1200 e para os revestimentos após 1 h de imersão na solução 3,5% NaCl aquoso a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Fonte: AUTORA, 2014.

Pelos parâmetros obtidos das curvas de polarização cíclica (**Tabela 7**) apenas os revestimentos PEC1 mostraram potencial de repassivação enquanto os demais apresentaram um potencial mais negativo após a inversão do sentido da varredura, o que indica que houve a formação de pites estáveis ou a ruptura do revestimento. A corrente de corrosão para os revestimentos é cerca de 5 ordens de grandeza menor do que para o substrato e os potenciais de corrosão para os revestimentos são muito superiores ao do substrato indicando boa proteção contra a corrosão em solução de NaCl após 1 hora de imersão.

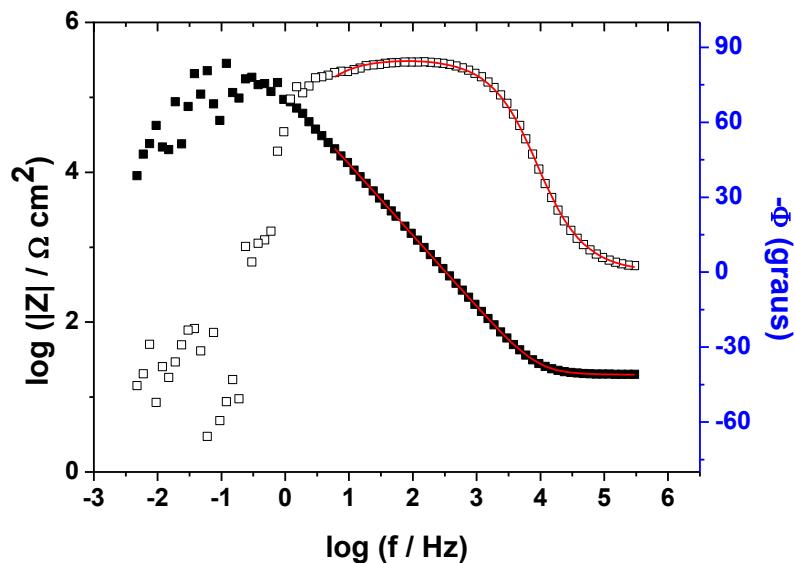
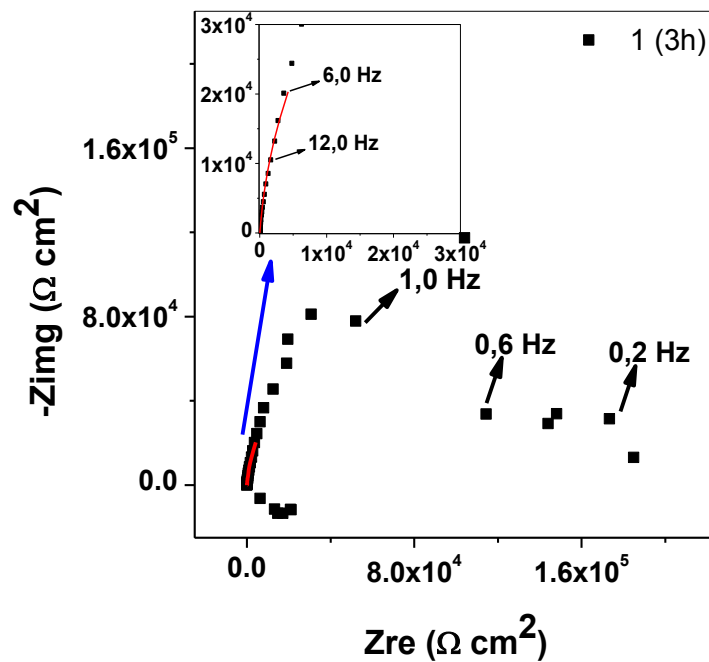
**Tabela 7.** Parâmetros obtidos pelas curvas de polarização cíclica. Fonte: AUTORA, 2014.

Amostra	$i_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}} /$ (V/Ag AgCl KCl <sub>3M</sub> )	$E_{\text{rep}} /$ (V/Ag AgCl KCl <sub>3M</sub> )	$E_{\text{corrsubst}} /$ (V/Ag AgCl KCl <sub>3M</sub> )
<b>ASTM 1200</b>	$1 \times 10^{-5}$	-0,725	-	$\approx -0,8$
<b>PEC1 H3 1:2</b>	$2,5 \times 10^{-10}$	-0,069	0,258	-
<b>PEC1 H3 1:3</b>	$5,0 \times 10^{-10}$	-0,093	0,139	-
<b>PEC2 H3 1:2</b>	$2,0 \times 10^{-10}$	-0,364	-	-0,811
<b>PEC2 H3 1:3</b>	$5,0 \times 10^{-10}$	-0,420	-	-0,758

#### 4.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

A **Figura 26** mostra os diagramas de impedância para a liga de alumínio, onde se observa dispersão em média e baixa frequência ( $f \leq 10$  Hz), indicando que o sistema não é estável no tempo de medida. Essa instabilidade é devida ao processo de corrosão. Isso significa que ocorre a formação de pites não podendo ser tratados os dados nessa região de frequência. Já na região de alta frequência onde não há dispersão de pontos é possível fazer o tratamento desses dados usando um ajuste de circuito elétrico equivalente com uma constante de tempo. Observa-se ainda nesta região de frequências que o ângulo de fase é -90 graus, o que indica ser um sistema bastante capacitivo correspondente ao de óxido de alumínio projetando uma resistência muito elevada.

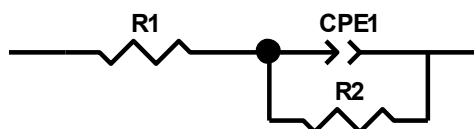
Observa-se na **Figura 26**, no diagrama de Nyquist, que a liga de alumínio apresenta um arco capacitivo incompleto e menor do que o observado nas amostras revestidas (**Figuras 29, 34, 38 e 41**). Isso evidencia que o revestimento oferece certa proteção à superfície da amostra contra a corrosão.



**Figura 26.** Diagrama de impedância para a liga de Al em 3 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

A **Figura 27** representa o circuito elétrico equivalente que ajusta os dados experimentais de impedância (até 1 Hz) obtidos para a liga de alumínio após 3 horas de imersão em NaCl 3,5%, e os resultados obtidos no ajuste estão na **Tabela 8**. Este é o circuito elétrico equivalente que forneceu bom ajuste, menores erros relativos de cada parâmetro, menor  $\chi^2$ , e está coerente com a natureza química e física do sistema que pode ser observada na região de alta frequência, que

corresponde à resposta do óxido de alumínio e onde não há dispersão de pontos. Este ajuste representa o alumínio com o filme de óxido na superfície.



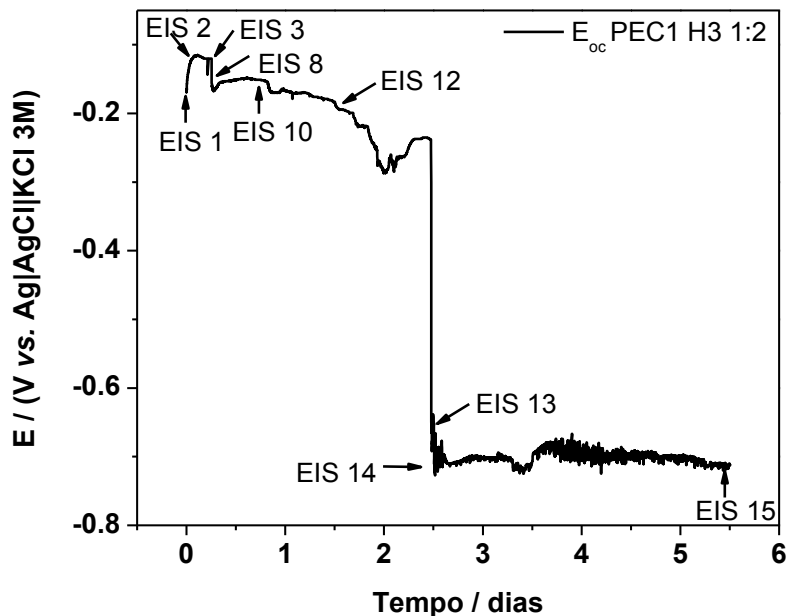
**Figura 27.** Circuito elétrico equivalente que ajusta os dados experimentais de impedância obtidos para a liga de Al após 3 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

**Tabela 8.** Valores obtidos para os elementos do circuito elétrico equivalente que ajustam os dados experimentais de EIS obtidos para as amostras de liga de alumínio. Fonte: AUTORA, 2014.

Elementos	Valores
$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	19,86 (0,22)
$CPE1-T / S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$	$1,49 \times 10^{-6}$ (0,48)
$CPE1-P (= \alpha)$	0,95 (0,06)
$R_2 / \Omega \text{ cm}^2$	$1,57 \times 10^5$ (4,19)
$\chi^2$	$4,69 \times 10^{-4}$

### Revestimento PEC1 H3 1:2

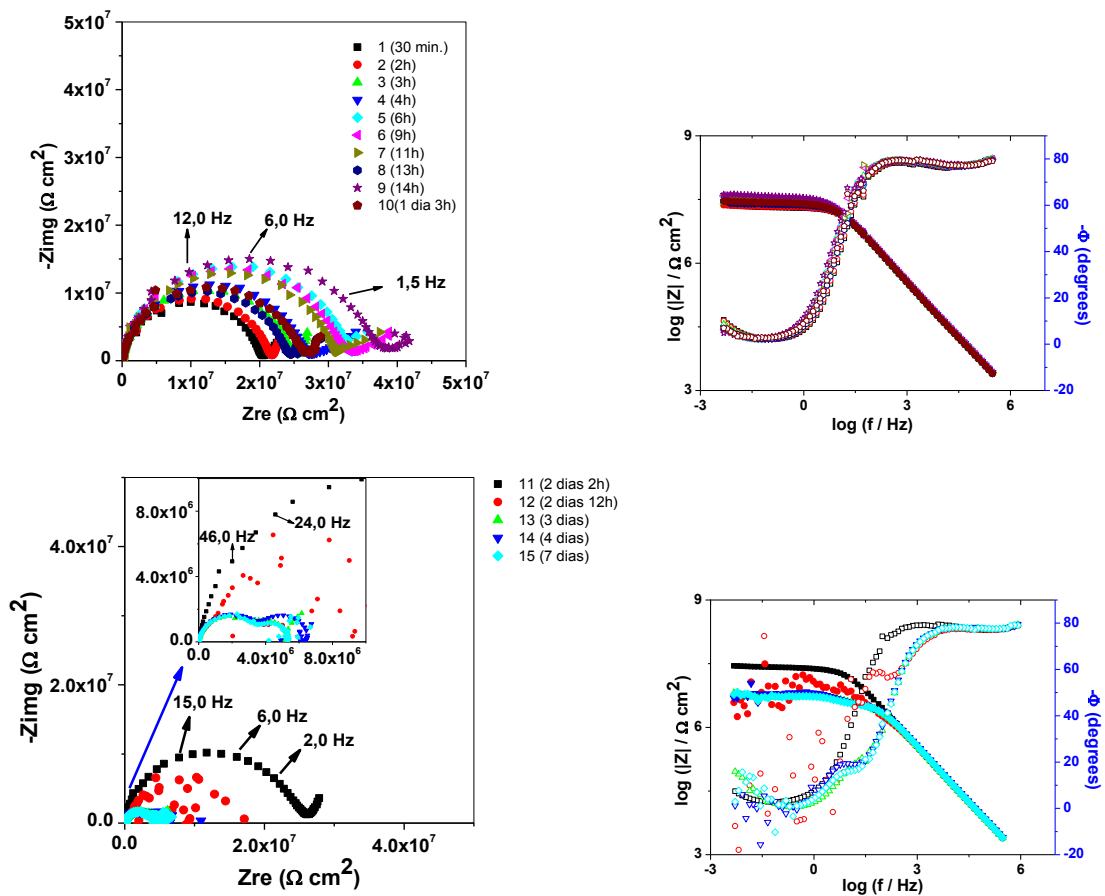
Durante as medidas de impedância, entre uma medida e outra registrou-se o potencial antes e após a medida para ter-se um estudo completo sobre as mudanças e/ou variações nos valores de potencial. Na **Figura 28** ilustra-se a curva de potencial tempo para o revestimento PEC1 H3 1:2. Nota-se que após o segundo dia de imersão ocorre uma queda no valor de potencial para aproximadamente -0,7 V sendo este o potencial característico da liga de Al em solução oxigenada (CABOT *et al.*, 1994).



**Figura 28.** Medidas de  $E_{oc}$  vs. tempo para o revestimento PEC1 H3 1:2. Fonte: AUTORA, 2014.

A **Figura 29** apresenta os diagramas de Nyquist e Bode para o revestimento PEC1 H3 1:2 obtidos durante diversos tempos de imersão. No diagrama de Nyquist nas 4 horas iniciais de imersão em NaCl 3,5% notam-se pelo menos duas constantes de tempo, a primeira bem definida relacionada ao filme orgânico com um grande arco capacitivo e a segunda atribuída ao processo de corrosão do substrato, observada em baixas frequências e contendo poucos pontos, o que dificulta sua análise. A impedância deste sistema aumenta ligeiramente e depois diminui, mantendo este comportamento oscilatório, sempre com impedância relativamente elevada. Este comportamento oscilatório pode ser devido à: (A) presença de poros no filme que são bloqueados por produtos de corrosão; (B) continuidade de reações secundárias por ação do eletrólito com reações de hidrólise dentro dos poros desestabilizando o filme; (C) penetração de eletrólito no filme que modifica a condutividade e a permissividade do mesmo e que ao chegar ao substrato na base dos poros produz, até certo tempo, o fenômeno de repassivação do substrato. Para tempos longos ocorre a formação de pites estáveis com ataque significativo da interface filme orgânico/óxido de alumínio/liga de alumínio. Observando em mais detalhe o gráfico de Bode ângulo de fase se verifica, em bem alta frequência ( $\approx 10^5$

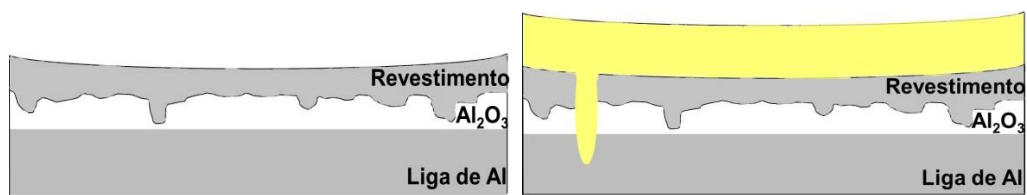
Hz), que há indícios de uma nova constante de tempo e que, assim como será verificado para o revestimento PEC1 H3 1:3, esta constante praticamente desaparece após 76 dias de imersão. Estas últimas duas suposições ganham importância quando se observa que em tempos curtos nenhum revestimento mostra formação de pites. Para este revestimento (PEC1 H3 1:2), a partir do segundo dia de imersão a impedância diminui continuamente, evidenciando que predomina a penetração do eletrólito nos poros com degradação do substrato por um ataque localizado na superfície. A dispersão de pontos evidencia que já ocorreu o ataque do substrato em tempos iniciais de imersão. Por este motivo que se registra a curva de potencial tempo no decorrer dos dias em imersão, pois o potencial deve diminuir. No entanto, pelos resultados iniciais de potencial em circuito aberto e curvas de polarização linear e cíclica, este revestimento parecia ser o melhor para proteção contra corrosão, entretanto com o tempo de imersão (total de 7 dias) em NaCl 3,5%, o revestimento degradou-se pela penetração do eletrólito até o substrato, ataque ao filme de óxido de alumínio e à liga metálica.



**Figura 29.** Diagrama de impedância para a amostra PEC1 H3 1:2 em 7 dias de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

Para análise dos resultados da amostra PEC1 H3 1:2 em todos os tempos de imersão, tentou-se ajustar, por meio do programa Z-View, alguns circuitos simples com diferente distribuição dos elementos. Porém, o ajuste até a degradação do revestimento se limitou à região de alta e média frequência, onde ainda não se detectava o processo de corrosão, marcado pela instabilidade do sistema devido à formação de pites/repassivação ou simplesmente a degradação do revestimento e ataque da solução agressiva à liga metálica.

Para o ajuste pelo modelo de circuito elétrico equivalente (CEE), o sistema estudado foi esquematicamente representado pela **Figura 30**.

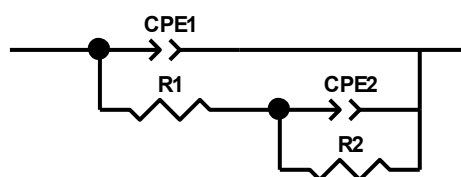


**Figura 30.** Esquematização do sistema revestimento antes e após imersão em NaCl. Fonte: AUTORA, 2014.

Pelo esquema da **Figura 30**, o revestimento apresenta poros e é provável que continue sofrendo o processo de cura em temperatura ambiente ou de envelhecimento (hidrólise e formação de novas ligações) após contato com água. Em contato com o eletrólito os poros do revestimento são preenchidos aumentando a área do revestimento molhada pelo eletrólito. Imagina-se que o eletrólito penetra nos poros e alcança pequenas regiões do filme de óxido atacando-o, inclusive a própria liga que se repassiva. A resposta de impedância do eletrólito nos poros e do filme orgânico seria responsável pelo aparecimento da constante de tempo em muito alta frequência. Para esse outro revestimento melhor essa constante de tempo desloca para mais altas frequências com o aumento do tempo de imersão (**Figura 34** - PEC1 H3 1:3). A segunda constante de tempo foi atribuída à resposta do filme compacto juntamente com o óxido de alumínio também compacto. Num tempo intermediário pode ocorrer o bloqueio dos poros por produtos de corrosão, de modo que a resposta pode ser de uma única constante de tempo medida no intervalo de altas frequências. Para frequências da ordem de 100 mHz ou menores ocorre a dispersão de pontos devido a instabilidade provocada pelo processo de dissolução do óxido e da liga, e sua repassivação numa escala de tempo menor, ou formação

de pites que evoluem degradando o revestimento para tempos maiores. Quando há a degradação do revestimento a capacitância aumenta, a impedância diminui e podem surgir mais arcos capacitivos que aparecem separados. O CEE que melhor representa o sistema em estudo é constituído por duas constantes de tempo dispostas em cascata e sem a contribuição da resistência da solução porque não pode ser medida neste sistema a partir dos espectros de EIS.

A qualidade dos ajustes realizados com base em modelos CEE foi estimada, inicialmente, pelos valores de Chi-Squared ( $\chi^2$ ) e pelos erros de cada parâmetro, comparando-se os resultados experimentais e calculados pelo circuito. Chi-Squared ( $\chi^2$ ) representa a soma dos desvios quadráticos entre os dados calculados e experimentais. Na **Figura 31** representa-se o modelo de circuito escolhido, que pode ser usado satisfatoriamente nos ajustes dos espectros de EIS obtidos em diferentes períodos de imersão em NaCl 3,5%.



**Figura 31.** Circuito elétrico equivalente ajustado para amostra PEC1 H3 1:2 imersa em NaCl 3,5%. Fonte: AUTORA, 2014.

Os elementos incluídos neste circuito representam:

CPE1: elemento de fase constante formado por dois elementos: CPE1-T relacionado à capacitância do filme orgânico; CPE-P ou expoente que está relacionado com a distribuição de propriedades dielétricas e elétricas do filme orgânico (JORCIN, J. B., *et al*, 2006).

R<sub>1</sub>: Resistência da solução nos poros e do filme orgânico;

CPE2: elemento de fase constante associado ao filme orgânico e de óxido de alumínio não poroso: CPE2-T está relacionado à capacitância desses filmes; CPE2-P está associado à distribuição das propriedades elétricas do filme. Também não foi incluída a resistência da solução no CEE porque ela não é acessada no intervalo de frequências de trabalho, ângulo de fase em alta frequência não se aproxima de zero.

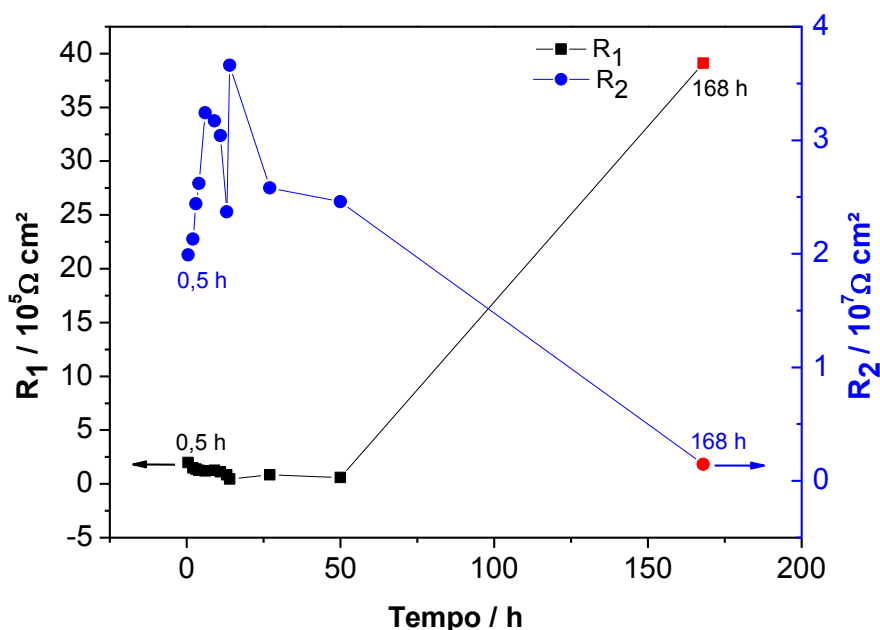
R<sub>2</sub>: Resistência elétrica do revestimento juntamente com o filme compacto do material orgânico e de óxido de alumínio.

A região de baixa frequência, onde ocorrem os processos de corrosão da liga de alumínio não foi analisada por CEE devido à instabilidade produzida pela corrosão localizada.

A **Tabela 9** apresenta os resultados dos ajustes do circuito ilustrado na **Figura 31**. Na **Figura 32** apresenta-se o gráfico de  $R_1$  vs.  $R_2$  componentes dos CEE para o revestimento PEC1 H3 1:2 em 7 dias de imersão.

**Tabela 9.** Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra PEC1 H3 1:2 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.  
Fonte: AUTORA, 2014.

Amostra	Elementos						
	CPE1-T/ $10^{-10}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup>α</sup> )	CPE1-P (=α)	$R_1$ / $10^5$ (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE2-T/ $10^{-10}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup>α</sup> )	CPE2-P (=α)	$R_2$ / $10^7$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$\chi^2$ / $10^{-3}$
<b>1 (30 min.)</b> (%Erro)	8,95 (9,34)	0,89 (0,73)	1,99 (26,4)	1,61 (47,1)	0,91 (3,74)	1,99 (0,54)	1,2
<b>2 (2 h)</b> (%Erro)	8,69 (10,8)	0,89 (0,83)	1,47 (28,4)	1,80 (50,0)	0,90 (3,78)	2,13 (0,42)	1,2
<b>3 (3 h)</b> (%Erro)	8,32 (9,84)	0,90 (0,75)	1,36 (24,8)	1,75 (44,4)	0,91 (3,33)	2,44 (1,01)	0,84
<b>4 (4h)</b> (%Erro)	8,20 (12,7)	0,90 (0,97)	1,27 (31,8)	1,72 (57,6)	0,91 (4,29)	2,62 (0,49)	1,3
<b>5 (6 h)</b> (%Erro)	7,89 (18,1)	0,90 (1,37)	1,21 (45,4)	1,74 (80,4)	0,90 (5,84)	3,24 (0,70)	2,0
<b>6 (9 h)</b> (%Erro)	8,27 (15,1)	0,90 (1,15)	1,25 (40,3)	1,76 (70,3)	0,90 (5,08)	3,17 (0,58)	1,3
<b>7 (11 h)</b> (%Erro)	8,03 (12,9)	0,90 (0,97)	1,12 (31,5)	1,87 (55,0)	0,90 (3,94)	3,04 (0,47)	0,91
<b>8 (13 h)</b> (%Erro)	7,94 (15,8)	0,90 (1,18)	0,84 (33,9)	2,05 (60,9)	0,90 (4,29)	2,37 (0,47)	1,0
<b>9 (14 h)</b> (%Erro)	6,15 (15,79)	0,92 (1,14)	0,45 (23,7)	4,84 (24,8)	0,83 (0,96)	3,66 (0,57)	1,4
<b>10 (1 dia 3 h)</b> (%Erro)	8,59 (25,3)	0,90 (1,89)	0,84 (62,0)	2,00 (110,78)	0,89 (7,63)	2,58 (0,57)	1,9
<b>11 (2 dia 2 h)</b> (%Erro)	7,91 (17,4)	0,90 (1,29)	0,59 (33,2)	3,34 (47,4)	0,85 (2,72)	2,46 (0,48)	0,91
<b>15 (7 dias)</b> (%Erro)	12,3 (1,11)	0,88 (0,11)	39,1 (0,70)	242,0 (8,85)	1,08 (2,84)	0,146 (3,56)	1,2



**Figura 32.** Gráfico de  $R_1$  vs.  $R_2$  componentes dos CEE para o revestimento PEC1 H3 1:2 em 7 dias de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

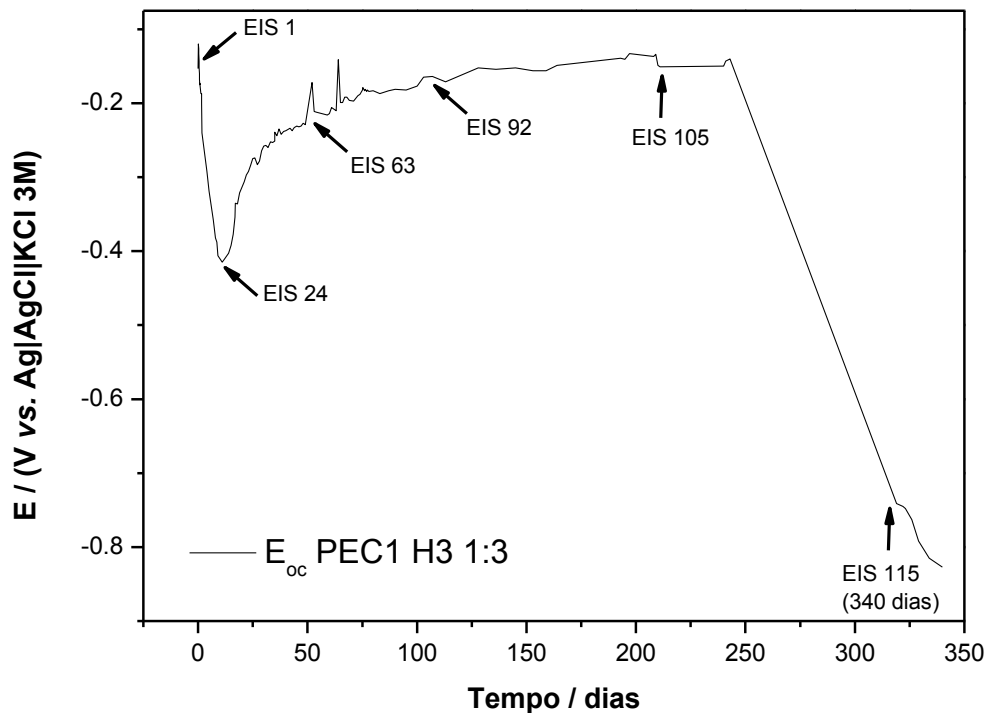
Não foi possível o ajuste de CEE para tempo de imersão de 2 - 4 dias, pois como se observa na **Figura 28** houve uma diminuição brusca do potencial neste tempo de imersão (-0,25 V para -0,7 V), característico da perda das propriedades protetoras do filme orgânico e ataque à superfície do substrato. A instabilidade é nítida também no diagrama de impedância da **Figura 29** onde nota-se uma dispersão de pontos decorrente da instabilidade. Já no último tempo de imersão (7 dias) o sistema reestabelece a estabilidade quando se espera um tempo após atingir a superfície da liga de Al, o que permite o ajuste no circuito proposto, porém os valores dos parâmetros, especialmente da segunda constante de tempo se referem ao substrato e não ao filme orgânico/óxido de alumínio compacto.

Verifica-se que a capacitância do filme orgânico se manteve baixa e praticamente constante ( $\approx 10^{-9}$  S cm<sup>-2</sup> s<sup>α</sup>) nos primeiros dois dias e aumentou para o 7º dia de imersão ( $\approx 10^{-8}$  S cm<sup>-2</sup> s<sup>α</sup>). O valor de CPE1-P ou  $\alpha$  também se manteve praticamente constante, ao redor de 0,90 até dois dias de imersão, sugerindo uma distribuição uniforme das propriedades elétricas e dielétricas do filme. A resistência da solução nos poros e no filme orgânico foi da ordem  $10^5$  Ω cm<sup>2</sup> nas primeiras 11 h

e depois diminuiu ligeiramente até dois dias de imersão. No 7º dia de imersão essa resistência foi cerca de 30 vezes menor. O valor de  $\alpha$  se mantém ao redor de 0,9 enquanto CPE2-T é praticamente constante e da ordem de  $10^{-10} \text{ S cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$  nas primeiras 11 h e aumenta até dois dias de imersão. No 7º dia aumenta em duas ordens de magnitude e se refere à capacitância da dupla camada elétrica na região de ataque localizado. O valor de  $R_2$  se mantém na ordem de  $10^7 \Omega \text{ cm}^2$  durante os dois primeiros dias de imersão e no 7º dia é da ordem de  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$  e corresponde ao processo de transferência de carga no substrato.

### **Revestimento PEC1 H3 1:3**

A **Figura 33** mostra a evolução do potencial de acordo com o tempo de imersão e observa-se que não foi significativa a diferença no potencial medido antes e após as medidas de cada EIS, e para este revestimento o potencial não teve grandes alterações ao longo do tempo de imersão até 250 dias. O parâmetro que indica a estabilidade do revestimento é o valor de  $E_{oc}$  (-0,153 V após 1 h de imersão e -0,134 V após  $\approx 195$  dias). Há uma variação maior do potencial no início das medidas que pode indicar que o sistema ainda não esteja estável e depois se mantém estável por um período mais longo num potencial de  $\approx -0,20$  V. No entanto, ao redor de 250 dias de imersão o sistema apresentou uma diminuição brusca no potencial ( $\approx -0,80$  V), valor esperado para o alumínio em solução oxigenada contendo da ordem de 3,5% de NaCl. Portanto, tem-se o ataque localizado no substrato de modo que o filme orgânico não mostra mais as propriedades barreiras de proteção do substrato.



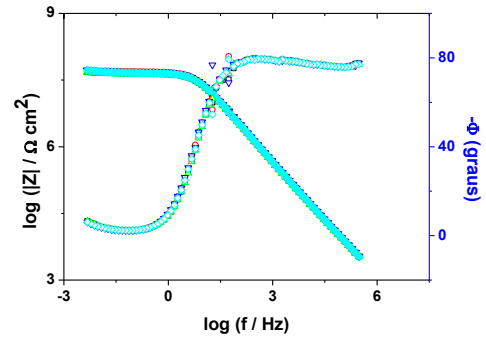
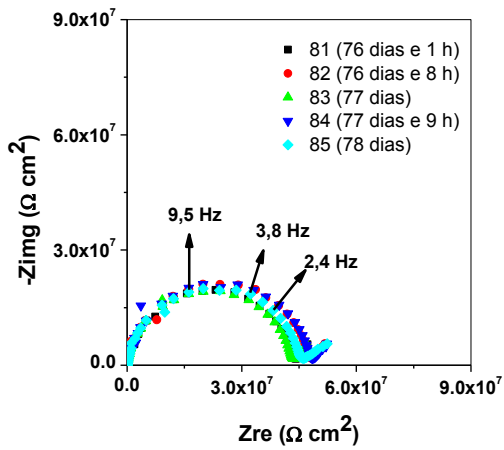
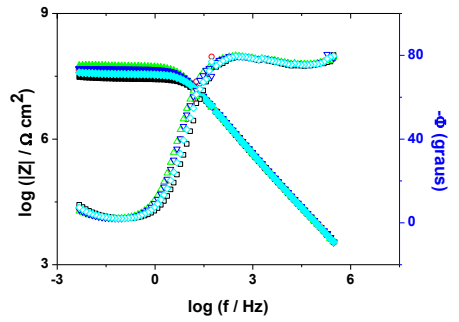
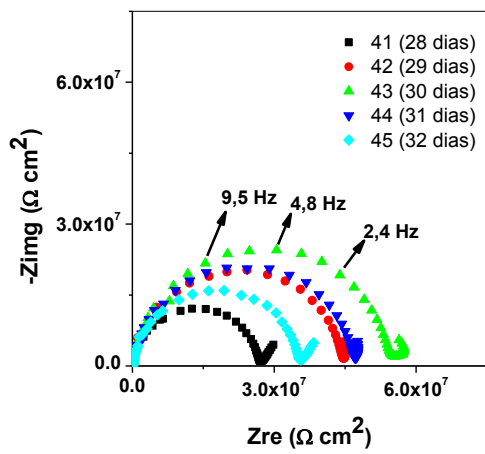
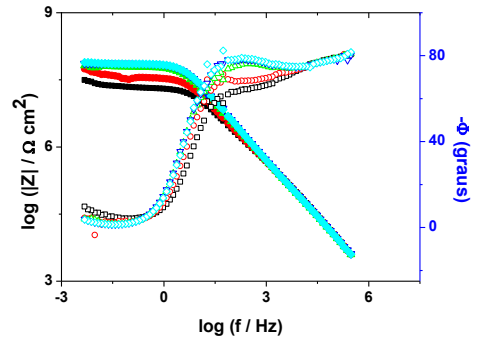
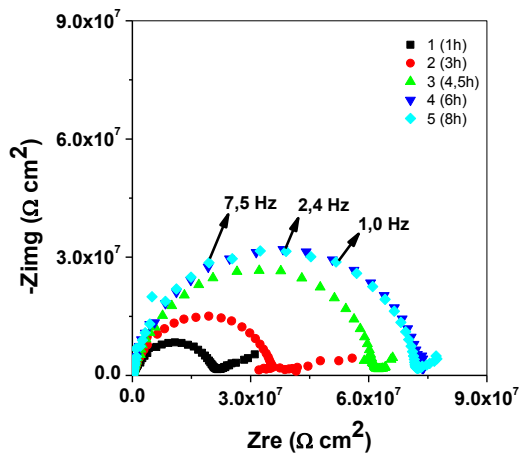
**Figura 33.** Medidas de  $E_{oc}$  vs. tempo para o revestimento PEC1 H3 1:3. Fonte: AUTORA, 2014.

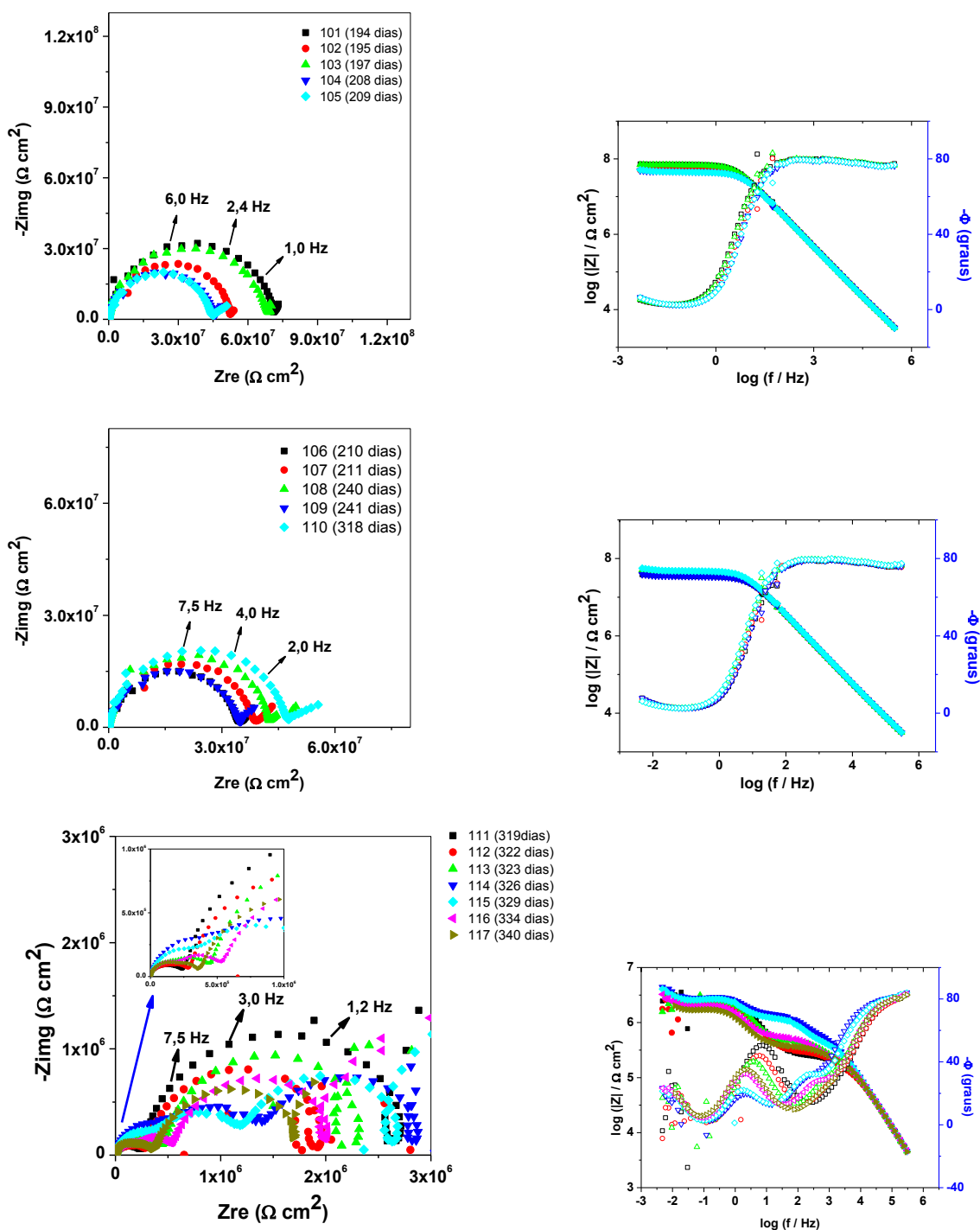
A **Figura 34** mostra os diagramas de impedância para o revestimento PEC1 H3 1:3, onde se ilustram algumas das medidas realizadas no decorrer dos primeiros dias de imersão até os últimos dias de imersão (totalizando 340 dias). Durante os 250 dias iniciais de imersão não houve nenhuma mudança significativa nos diagramas de EIS, tal informação também é notada no gráfico de potencial tempo registrado antes e após as medidas de EIS.

No diagrama do plano complexo (**Figura 34**), os valores de impedância são da ordem de  $3 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ . O tamanho do arco capacitivo oscilou aumentando e diminuindo, no entanto, o valor da impedância permanece sempre na ordem de  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ . Esses resultados indicam que esse revestimento apresenta elevado efeito barreira e pode proteger o substrato por muito tempo em meio agressivo. No diagrama de Bode nota-se que os valores de  $|Z|$  oscilam ao redor do valor de  $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ , significando que a resistência do filme é bastante elevada, muito mais do que o da liga de alumínio. Vale ressaltar que o estudo foi baseado numa região de  $1 \text{ cm}^2$  na liga, podendo ser estendido a outras regiões do filme para se verificar e/ou

confirmar se este comportamento prevalece em outras regiões. Alguns ensaios foram realizados em outras regiões e verificou-se comportamento semelhante, como foi observado com a espessura do filme que foi mais ou menos uniforme. O que diferencia esse revestimento dos demais, assim como as propriedades eletroquímicas é sua composição que apresenta maior proporção de trimetilpropano (TMP) e anidrido ftálico (AF) responsáveis por aumentar a cadeia polimérica e entrecruzar os grupos funcionais, levando a uma maior rigidez do revestimento. O resultado é que este filme é bem mais fino (muito mais compacto) do que o revestimento examinado anteriormente (PEC 1H3 1:2).

A análise dos diagramas de EIS foi feita com base no esquema da **Figura 30** e considerou: (1) a existência de uma região altamente capacitiva onde predominam as propriedades do filme orgânico e do óxido de alumínio naturalmente formado ou crescido durante a imersão no eletrólito na região interfásica revestimento/liga metálica. Esse filme orgânico possui poros e na base dos poros pode ocorrer o ataque pelo eletrólito à medida que este penetra o filme; (2) uma região em baixa frequência ( $f < 0,1$  Hz) onde se detecta o processo de corrosão do substrato seguido de repassivação da liga de alumínio até cerca de 250 dias e um ataque mais agressivo com formação de pites estáveis para maiores tempos de imersão. Essa região de baixa frequência (especialmente 100 - 10 mHz) e tempo  $< 250$  dias é marcada muitas vezes por uma certa dispersão, de modo que uma análise desta região, por exemplo, pelo modelo de CEE se torna impossível. Para tempos  $> 250$  dias o arco capacitivo em alta frequência diminui consideravelmente e a partir de 10 Hz se observam duas constantes de tempo que são atribuídas aos processos de corrosão do substrato sem passivação. O revestimento, embora ainda esteja presente na superfície, já perdeu sua função de proteger o substrato e torna-se possível aplicar o modelo de CEE.



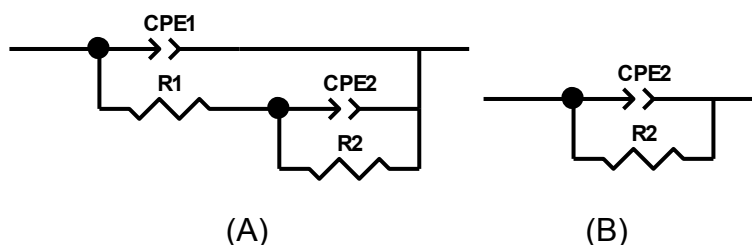


**Figura 34.** Diagrama de impedância para a amostra PEC1 H3 1:3 em até 340 dias de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

O diagrama de Bode ângulo de fase mostra de forma bem nítida pelo menos uma constante de tempo em altas frequências com ângulo de fase ao redor de -80 graus e que se estende até uma frequência da ordem de 100 mHz. Neste intervalo de frequência e principalmente em tempos mais curtos ( $\approx 40$  dias) é possível

observar uma constante de tempo mal definida em muito alta frequência ( $\approx 10^5$  Hz) que com o tempo de imersão se desloca para mais altas frequências até não ser mais detectada no intervalo de frequências estudado. Esse comportamento se mantém até que ocorra a degradação do efeito barreira do revestimento (ao redor de 250 dias de teste) após 318 dias de imersão, a solução de NaCl foi retirada da célula e após 3 meses retornou a mesma para continuidade do estudo. Na região de frequências entre 100 e 0,1 Hz tem-se principalmente os efeitos da camada de óxido somado ao revestimento orgânico compacto que garantem a prolongada proteção da liga de alumínio.

Na **Figura 35** representa-se o modelo de circuito escolhido, que pode ser usado satisfatoriamente nos ajustes dos espectros obtidos em diferentes períodos de imersão em NaCl 3,5%. O circuito A tem o mesmo significado já descrito para o revestimento PEC1 H3 1:2 e o circuito B descreve o sistema num intervalo de tempo onde se observa as características do filme compacto de óxido de alumínio somado ao filme orgânico e não se observa a constante de tempo ao redor de  $10^5$  Hz.



**Figura 35.** Circuito elétrico equivalente ajustado para a amostra PEC1 H3 1:3 imersa em NaCl 3,5%: (A)  $1 \text{ h} < t < 32$  dias, e  $t > 243$  dias; (B)  $76 \text{ dias} < t < 243$  dias. Fonte: AUTORA, 2014.

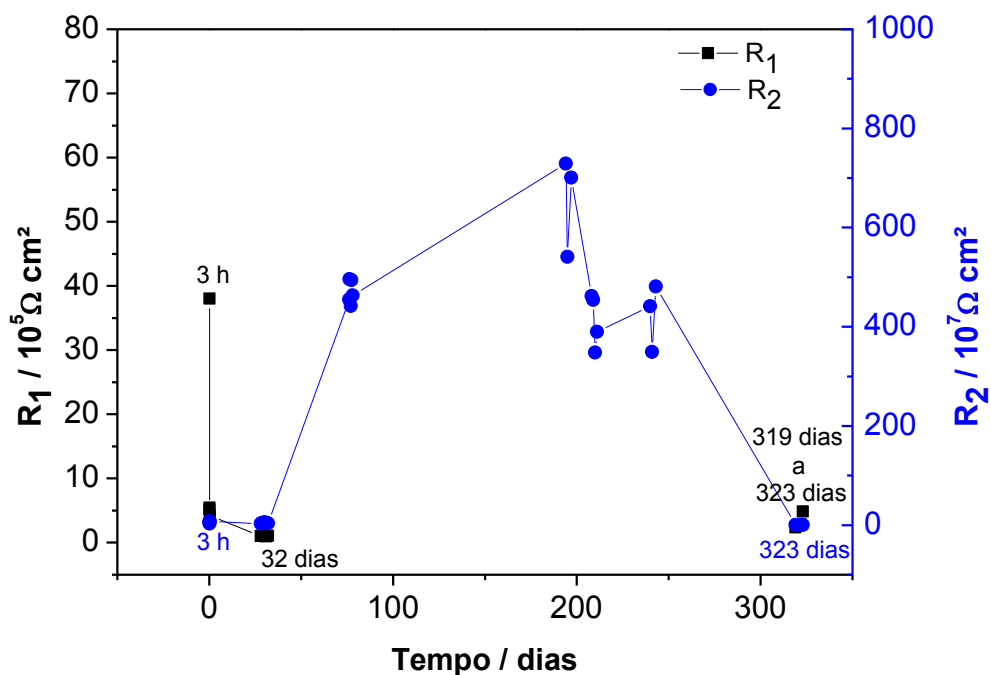
A **Tabela 10** apresenta os resultados dos ajustes do circuito ilustrado na **Figura 35**, variando-se o tempo de imersão, observa-se que o  $R_2$  se mantém na ordem de  $10^7 \Omega \text{ cm}^2$  até 40 dias e depois a partir de 76 dias até 243 dias é duas ordens de grandeza maior, provavelmente porque grande parte dos poros do filme foi bloqueado com produtos de corrosão. Após esse tempo tem-se novamente o sistema representado por pelo menos duas constantes de tempo e sendo a constante em mais alta frequência associada ao filme degradado com óxido de alumínio e a em média frequência relativa ao processo de corrosão. Por isso,

mudam o significado e o valor dos parâmetros nestes tempos de imersão. Os valores de  $\alpha$  são da ordem de 0,9 para as duas constantes de tempo, de modo similar ao observado anteriormente e os valores de CPE1-T e CPE2-T aumentam em uma e duas ordens de grandeza respectivamente, a partir de 243 dias de imersão. Na **Figura 36** apresenta-se o gráfico de  $R_1$  vs.  $R_2$  componentes dos CEE para o revestimento PEC1 H3 1:3 em 340 dias de imersão.

**Tabela 10.** Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra PEC1 H3 1:3 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.  
Fonte: AUTORA, 2014.

Tempo	Elementos						
	CPE1-T/ $10^{-10}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup>α</sup> )	CPE1-P (=α)	R <sub>1</sub> / $10^5$ (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE2-T/ $10^{-10}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup>α</sup> )	CPE2-P (=α)	R <sub>2</sub> / $10^7$ (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup> / $10^{-3}$
<b>1 (1 h)</b> (%Erro)	-						
<b>2 (3 h)</b> (%Erro)	12,2 (4,36)	0,84 (0,45)	38,0 (11,9)	2,14 (20,3)	0,97 (2,80)	3,29 (1,48)	1,4
<b>3 (4,5 h)</b> (%Erro)	6,98 (5,54)	0,88 (0,45)	5,15 (15,3)	3,18 (14,3)	0,83 (1,13)	6,36 (0,66)	0,91
<b>4 (6 h)</b> (%Erro)	6,73 (6,64)	0,88 (0,54)	5,46 (18,8)	1,16 (33,0)	0,93 (2,93)	7,40 (0,69)	1,6
<b>5 (8 h)</b> (%Erro)	5,85 (10,3)	0,89 (0,84)	4,19 (22,7)	1,41 (38,3)	0,93 (3,33)	7,32 (1,01)	3,8
<b>41 (28 dias)</b> (%Erro)	5,98 (18,7)	0,90 (1,42)	1,00 (27,7)	2,16 (49,5)	0,91 (3,70)	2,73 (0,68)	2,6
<b>42 (29 dias)</b> (%Erro)	5,97 (20,3)	0,90 (1,54)	1,08 (33,6)	2,02 (58,8)	0,90 (4,28)	4,58 (0,83)	2,5
<b>43 (30 dias)</b> (%Erro)	5,93 (18,4)	0,90 (1,40)	1,11 (32,4)	1,89 (56,7)	0,90 (4,10)	5,60 (0,75)	1,9
<b>44 (31 dias)</b> (%Erro)	5,65 (19,2)	0,90 (1,45)	0,95 (29,2)	2,31 (48,2)	0,89 (3,36)	4,81 (0,71)	1,8
<b>45 (32 dias)</b> (%Erro)	5,86 (17,8)	0,90 (1,35)	1,06 (27,9)	2,13 (48,0)	0,90 (3,50)	3,61 (0,72)	2,1
<b>81 (76 d. 1 h)</b> (%Erro)				8,74 (1,55)	0,89 (0,19)	455,0 (1,27)	4,7
<b>82 (76 d. 8 h)</b> (%Erro)				9,10 (1,72)	0,88 (0,19)	496,0 (1,36)	8,4
<b>83 (77 dias)</b> (%Erro)				8,02 (2,10)	0,90 (0,27)	442,0 (1,30)	8,7
<b>84 (77 d. 9 h)</b> (%Erro)				8,30 (1,85)	0,89 (0,24)	494,0 (1,20)	6,7
<b>85 (78 dias)</b> (%Erro)				8,22 (1,82)	0,89 (0,24)	463,0 (1,14)	6,5
<b>101 (194 dias)</b> (%Erro)				7,67 (1,58)	0,90 (0,22)	729,0 (0,94)	5,6

Tempo	Elementos						
	CPE1-T/ $10^{-10}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup>α</sup> )	CPE1-P (=α)	R <sub>1</sub> / $10^5$ (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE2-T/ $10^{-10}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup>α</sup> )	CPE2-P (=α)	R <sub>2</sub> / $10^7$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$\chi^2$ / $10^{-3}$
<b>102 (195 dias)</b> (%Erro)				8,84 (1,52)	0,88 (0,17)	541,0 (1,05)	7,4
<b>103 (197 dias)</b> (%Erro)				8,42 (1,32)	0,89 (0,15)	701,0 (0,98)	6,0
<b>104 (208 dias)</b> (%Erro)				9,05 (1,53)	0,88 (0,17)	462,0 (1,01)	7,2
<b>105 (209 dias)</b> (%Erro)				9,03 (1,47)	0,88 (0,16)	454,0 (0,96)	6,6
<b>106 (210 dias)</b> (%Erro)				8,89 (1,52)	0,89 (0,20)	348,0 (0,92)	3,6
<b>107 (211 dias)</b> (%Erro)				8,37 (1,64)	0,89 (0,21)	390,0 (1,02)	4,4
<b>108 (240 dias)</b> (%Erro)				8,37 (1,43)	0,89 (0,19)	441,0 (0,95)	3,5
<b>109 (241 dias)</b> (%Erro)				8,59 (1,26)	0,89 (0,16)	349,0 (0,76)	2,5
<b>110 (243 dias)</b> (%Erro)				8,27 (1,28)	0,89 (0,16)	481,0 (0,74)	3,7
<b>111 (319 dias)</b> (%Erro)	6,63 (6,02)	0,87 (0,55)	2,38 (1,17)	447,0 (3,74)	0,87 (1,03)	0,270 (2,19)	4,4
<b>112 (322 dias)</b> (%Erro)	12,6 (11,0)	0,82 (1,12)	2,83 (2,07)	503,0 (7,73)	0,912 (2,16)	0,174 (3,72)	12,8
<b>113 (323 dias)</b> (%Erro)	44,6 (8,76)	0,70 (1,20)	4,86 (1,46)	535,0 (4,87)	0,94 (1,53)	0,201 (2,91)	3,0



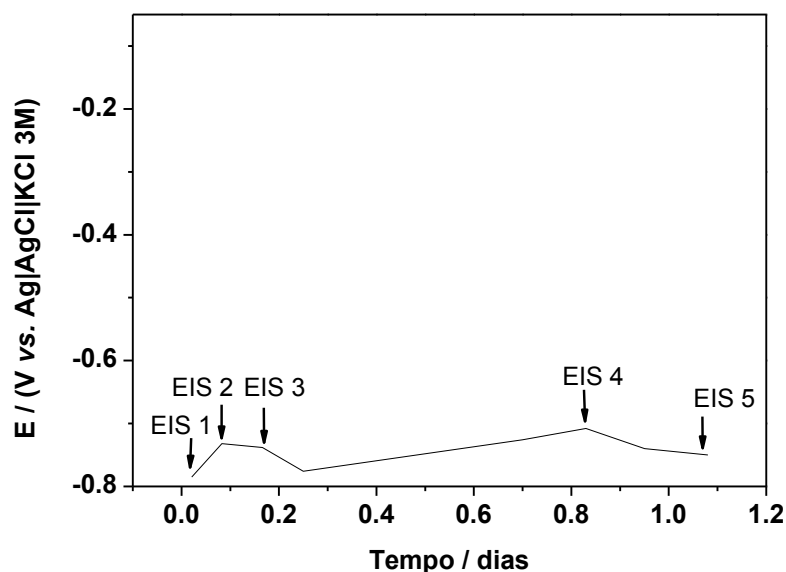
**Figura 36.** Gráfico de  $R_1$  vs.  $R_2$  componentes dos CEE para o revestimento PEC1 H3 1:3 em 340 dias de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

Não foi possível o ajuste de CEE para tempos de imersão de 250 dias a 310 dias, pois como se observa na **Figura 33** houve uma diminuição brusca do potencial neste tempo de imersão, causada pelo ataque localizado à superfície da liga de alumínio. Essa corrosão localizada (**Figura 15B**) é responsável pela instabilidade no sistema, pois produz variações de área ativa do eletrodo com o tempo. A instabilidade é nítida também no diagrama de impedância da **Figura 34** onde nota-se a dispersão de pontos.

Esse revestimento apresentou a melhor característica protetiva de todos os revestimentos estudados neste trabalho e essa boa resposta se deve à formação de um filme orgânico que devido sua formulação é o mais compacto devido ao entrecruzamento de cadeias orgânicas.

## Revestimento PEC2 H3 1:2

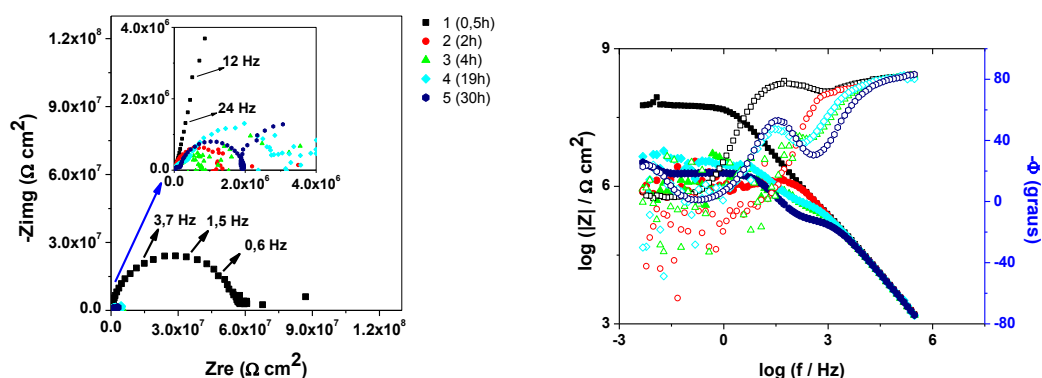
Na **Figura 37** ilustra-se a curva de potencial tempo realizada antes e após as medidas de EIS. Já nos primeiros instantes de imersão o revestimento apresentou comportamento similar ao da liga de alumínio em solução oxigenada com potencial de  $\approx -0,70$  V.



**Figura 37.** Medidas de  $E_{oc}$  vs. tempo para o revestimento PEC2 H3 1:2. Fonte: AUTORA, 2014.

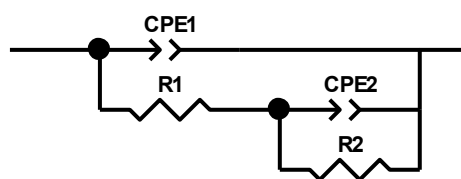
A **Figura 38** mostra os diagramas de impedância para o revestimento PEC2 H3 1:2 em alguns tempos de imersão em NaCl 3,5%. Os valores de impedância são da ordem de  $6 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  e oscilam ao redor desse valor com o tempo de imersão. O diagrama de Bode confirma o observado no diagrama de Nyquist, ambos apresentam dispersão em baixa frequência, evidenciando a degradação do revestimento. Vale lembrar que durante as medidas de  $E_{oc}$ , esta amostra apresentou potencial baixo desde o início da imersão do revestimento em NaCl 3,5%. Esses resultados indicam que esse filme apresenta pouco ou nenhum efeito barreira e pode proteger o substrato por menos tempo em meio agressivo quando comparado aos demais revestimentos. No diagrama de Bode nota-se que os valores do  $|Z|$  oscilam de  $10^7$  a  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , significando que a resistência está diminuindo e a

dispersão em baixa frequência indica que o sistema está instável no tempo de medida devido ao início do processo de corrosão. O que diferencia esse revestimento dos demais é sua composição, pois há somente óleo de crambe e a mistura de pré-polímero, enquanto que no revestimento PEC1 há outros compostos que contribuirão na extensão da cadeia polimérica fazendo com que as propriedades do filme, tais como aderência, rigidez e proteção contra corrosão não sejam as melhores.



**Figura 38.** Diagramas de impedância para a amostra PEC2 H3 1:2 em 30 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

Na **Figura 39** representa-se o modelo de circuito escolhido, que pode ser usado satisfatoriamente nos ajustes dos espectros obtidos em diferentes períodos de imersão em NaCl 3,5%, cujo o significado dos termos é o mesmo descrito anteriormente. Não foi possível o ajuste de CEE para o tempo de imersão de 4 horas, pois como se observa na **Figura 37** o potencial diminuiu neste tempo de imersão e observou-se grande dispersão associada à instabilidade do sistema decorrente do contato do eletrólito com uma nova superfície do substrato por meio das trincas que se formaram na superfície do revestimento. A instabilidade é nítida também no diagrama de impedância da **Figura 38**.



**Figura 39.** Circuito elétrico equivalente ajustado para amostra PEC2 H3 1:2 imersa em NaCl 3,5%. Fonte: AUTORA, 2014.

A **Tabela 11** apresenta os resultados dos ajustes do circuito ilustrado na **Figura 39**. Variando-se o tempo de imersão observa-se que o  $R_2$  se mantém sempre na ordem de  $10^6$  durante todo o período de imersão.

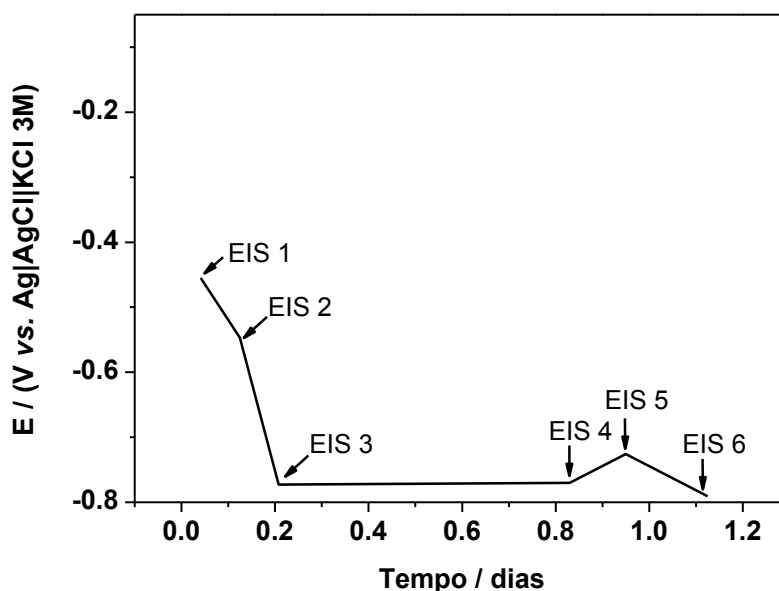
**Tabela 11.** Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra PEC2 H3 1:2 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%. Fonte: AUTORA, 2014.

Tempo	Elementos						
	CPE1-T/ $10^{-9}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup><math>\alpha</math></sup> )	CPE1-P (= $\alpha$ )	$R_1/10^5$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	CPE2-T/ $10^{-8}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup><math>\alpha</math></sup> )	CPE2-P (= $\alpha$ )	$R_2/10^6$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$\chi^2/10^{-3}$
<b>2 (2 h)</b> (%Erro)	1,23 (4,56)	0,90 (0,38)	2,98 (10,0)	0,019 (23,1)	1,00 (2,50)	1,13 (2,83)	0,45
<b>3 (4 h)</b> (%Erro)	<b>Queda de potencial</b>						
<b>4 (19 h)</b> (%Erro)	1,54 (2,19)	0,89 (0,20)	5,04 (1,47)	0,84 (5,80)	0,90 (1,23)	2,70 (2,82)	1,1
<b>5 (30 h)</b> (%Erro)	1,33 (1,47)	0,90 (0,13)	1,95 (0,54)	1,21 (1,67)	0,92 (0,33)	1,77 (0,60)	0,34

Verifica-se que os valores apresentados na **Tabela 11** parecem não evidenciar uma degradação significativa do filme de óxido de alumínio devido à presença do revestimento orgânico, embora este não exerça uma proteção eficaz, e ao pequeno tempo de exposição do eletrodo ao eletrólito. Mesmo que o eletrólito tenha atingido a liga de alumínio esse ataque ainda é mais bem refletido no valor de potencial do que nos valores diagramas de EIS.

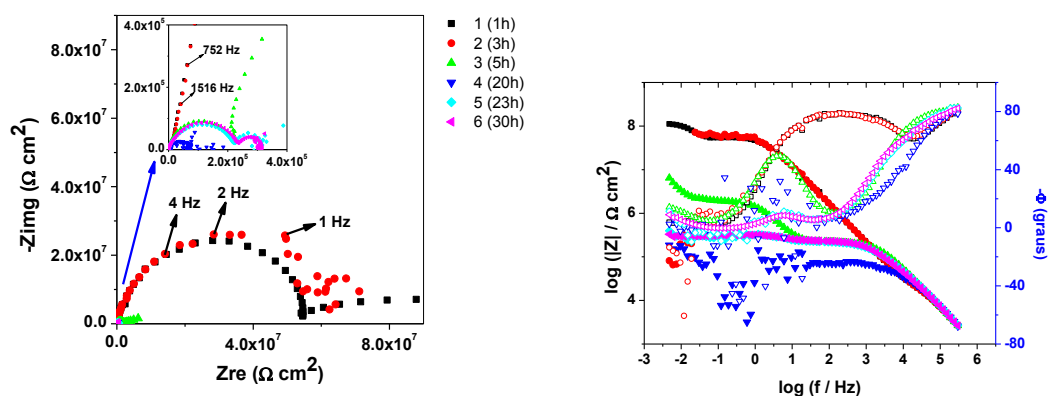
### Revestimento PEC2 H3 1:3

A **Figura 40** ilustra a curva de potencial tempo com valores dos potenciais medidos antes e após cada medida de EIS. O revestimento, já durante os primeiros instantes de imersão, apresenta comportamento similar ao da liga de alumínio em solução oxigenada, ou seja,  $E \approx -0,70$  V. Portanto, torna-se evidente que a quantidade de pré-polímero durante a formulação alterou significativamente as propriedades dos revestimentos, visto que os PEC1 protegeram o substrato por mais tempo do que o os PEC2.



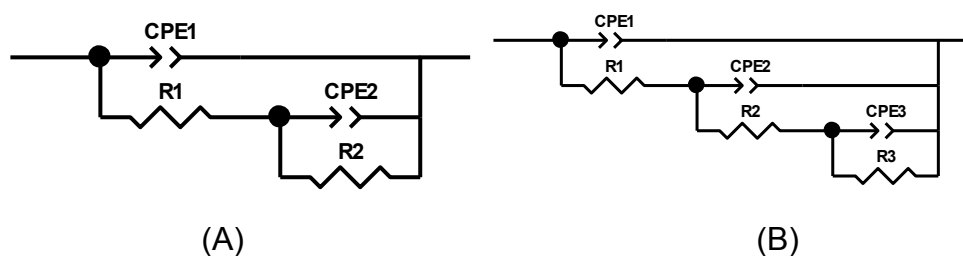
**Figura 40.** Medidas de  $E_{oc}$  vs. tempo para o revestimento PEC2 H3 1:3. Fonte: AUTORA, 2014.

A **Figura 41** mostra os diagramas de impedância para o revestimento PEC2 H3 1:3 em alguns tempos de imersão em NaCl 3,5%. Os valores de impedância diminuem com o tempo de imersão, similar ao observado na **Figura 38**. O diagrama de Bode confirma o observado no diagrama de Nyquist, ambos apresentam dispersão em baixas frequências, evidenciando a rápida penetração do eletrólito e a degradação do revestimento quando imerso em NaCl 3,5%. O que diferencia esse revestimento PEC2 H3 1:3 do PEC2 H3 1:2 é a proporção de pré-polímero na sua formulação, ou seja, o 1:3 apresenta maior quantidade de pré-polímero.



**Figura 41.** Diagramas de impedância para a amostra PEC2 H3 1:3 em 30 h de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

Na **Figura 42** representa-se o modelo de circuito escolhido, que pode ser usado satisfatoriamente nos ajustes dos espectros obtidos em diferentes períodos de imersão em NaCl 3,5%. Os parâmetros do circuito têm o significado já descrito anteriormente.



**Figura 42.** Circuito elétrico equivalente ajustado para amostra PEC2 H3 1:3 imersa em NaCl 3,5%: (A) 1 a 5 horas de imersão; (B) 30 horas de imersão. Fonte: AUTORA, 2014.

A **Tabela 12** apresenta os resultados dos ajustes do CEE (**Figura 42**). Não foi possível o ajuste de CEE para tempos de imersão de 20 e 23 horas devido à dispersão em médias e baixas frequências.

Para os tempos de 1-5 h de imersão, o ajuste foi possível apenas na região de alta (revestimento orgânico) e média (óxido de alumínio) frequências, empregando, portanto, o CEE (A). Todos os parâmetros mostrados na **Tabela 12** para tempos de 1 e 3 horas de imersão são praticamente os mesmos. Para 5 horas de imersão, os valores de CPE1-T e CPE2-T aumentaram e as resistências correspondentes diminuiram, indicando degradação do revestimento. Os valores de

$\alpha_1$  são 0,94 até 3 h de imersão, depois  $\alpha_1$  diminui para 0,89 em 5 h enquanto que o valor de  $\alpha_2$  é 0,86 (1 e 3 h), 0,95 (5 h). Já para 30 horas de imersão foi possível ajustar o CEE (B), onde o subcircuito (R3CPE3-T) foi associado ao processo de transferência de carga, ou seja, oxidação da liga de alumínio e admitância dupla camada elétrica. Da mesma forma que anteriormente os valores de CPE1-T e CPE2-T aumentaram, os de  $R_1$  e  $R_2$  diminuíram em relação aos obtidos até 3 h de imersão e os valores de  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  foram 0,93, 0,74 e 0,95 respectivamente.

**Tabela 12.** Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra PEC2 H3 1:3 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%. Fonte: AUTORA, 2014.

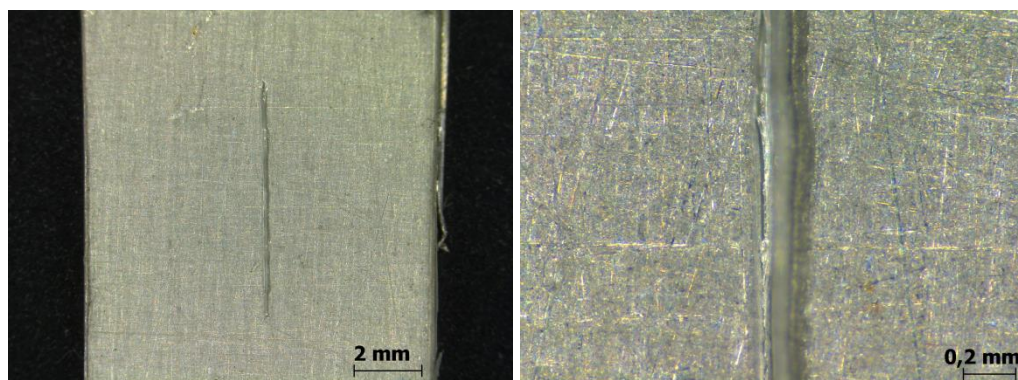
Tempo	Elementos									
	CPE1-T/ $10^{-10}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup><math>\alpha</math></sup> )	CPE1-P (= $\alpha_1$ )	$R_1$ / $10^5$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	CPE2-T/ $10^{-9}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup><math>\alpha</math></sup> )	CPE2-P (= $\alpha_2$ )	$R_2$ / $10^7$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	CPE3-T/ $10^{-7}$ (S cm <sup>-2</sup> s <sup><math>\alpha</math></sup> )	CPE3-P (= $\alpha_3$ )	$R_3$ / $10^4$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$\chi^2$ / $10^{-3}$
<b>1 (1 h)</b> (%Erro)	4,37 (11,3)	0,94 (0,84)	0,31 (4,70)	1,57 (4,00)	0,86 (0,27)	5,74 (0,78)				1,4
<b>2 (3 h)</b> (%Erro)	4,37 (11,3)	0,94 (0,84)	0,31 (4,70)	1,57 (4,00)	0,87 (0,26)	5,74 (0,78)				1,4
<b>3 (5 h)</b> (%Erro)	9,01 (2,34)	0,89 (0,22)	2,16 (0,40)	83,0 (1,33)	0,95 (0,40)	0,17 (0,68)				0,8
<b>6 (30 h)</b> (%Erro)	5,13 (3,35)	0,93 (0,25)	0,57 (3,60)	4,28 (4,70)	0,74 (0,77)	0,018 (1,33)	4,71 (4,60)	0,95 (1,46)	8,03 (2,00)	0,7

#### 4.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica localizada - LEIS

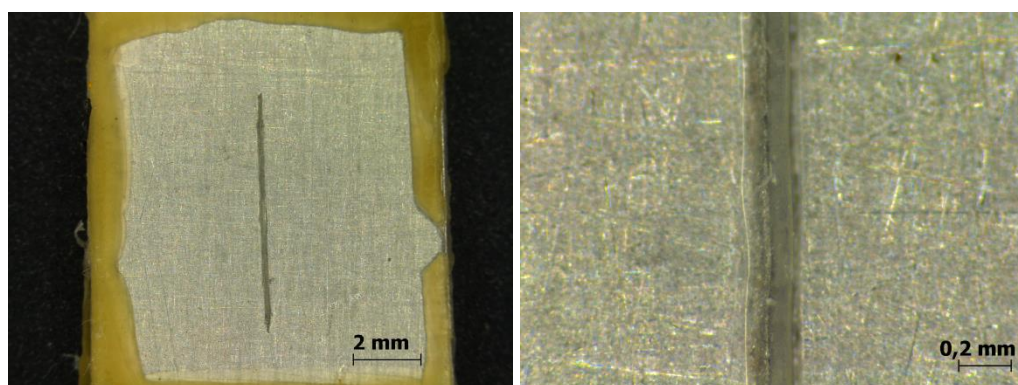
##### Revestimento PEC1 H3 1:2

As amostras foram submetidas à formação de um defeito realizado manualmente com um bisturi de diamante, sem controle da força aplicada. Antes do estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica localizada registrou-se a superfície da amostra antes da imersão em NaCl e após imersão com o intuito de verificar se o defeito foi capaz de atingir a superfície do substrato (liga de Al) e quais os efeitos causados na superfície após imersão. Posteriormente a amostra foi inserida na célula (**Figura 3**) juntamente com a solução eletrolítica. Na **Figura 43**

ilustra-se a micrografia óptica do revestimento PEC1 H3 1:2 antes da imersão em solução de NaCl e na **Figura 44** após o estudo de impedância localizada.

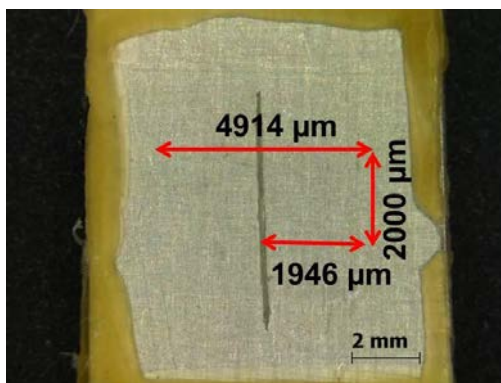


**Figura 43.** Imagens obtidas da superfície do revestimento PEC1 H3 1:2 antes da imersão em NaCl 0,005 mol L<sup>-1</sup>. Magnificação: 0,75x e 6x. Fonte: AUTORA, 2014.



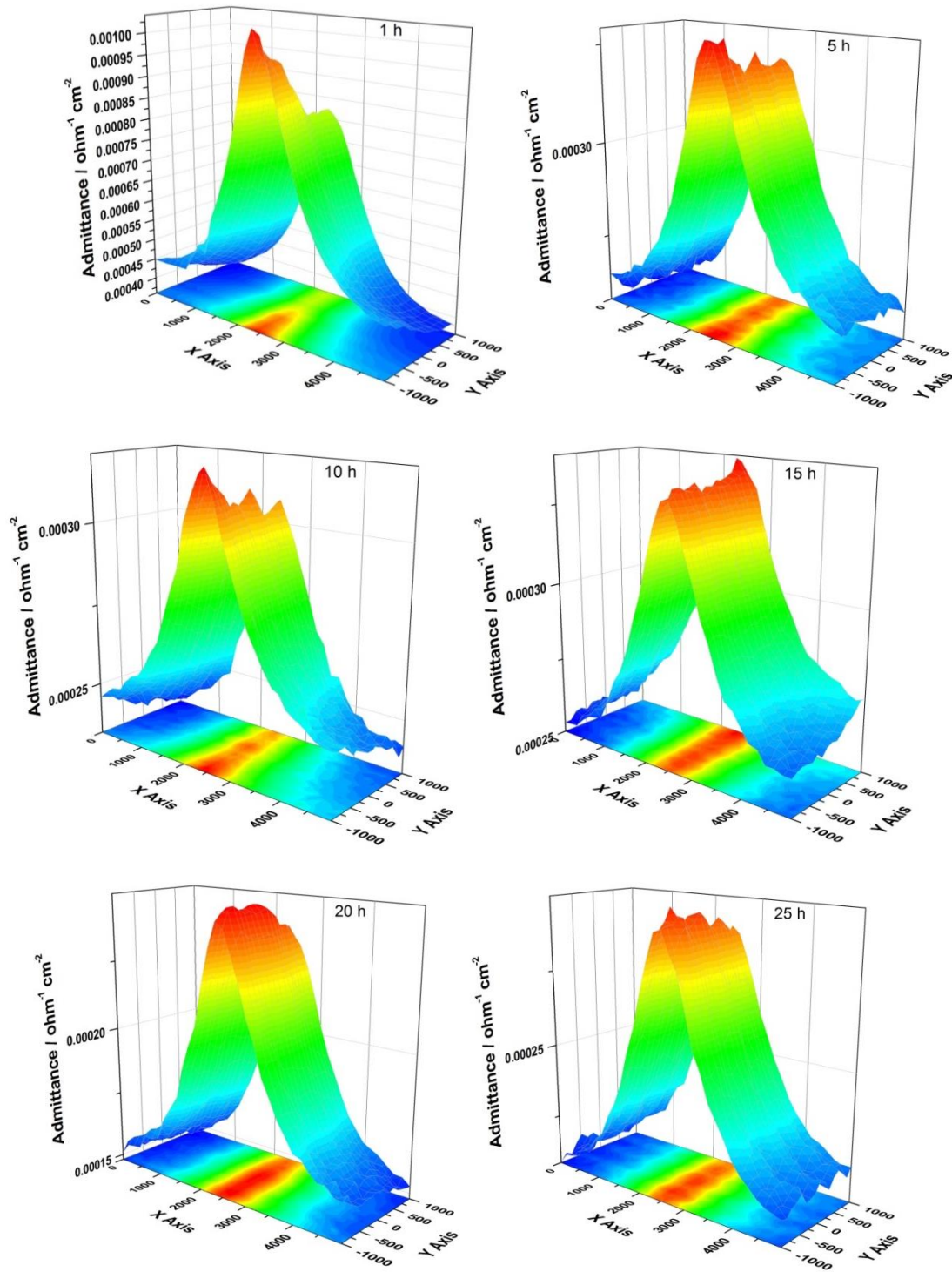
**Figura 44.** Imagens obtidas da superfície do revestimento PEC1 H3 1:2 após imersão em NaCl 0,005 mol L<sup>-1</sup> por 25 h. Magnificação: 0,75x e 6x. Fonte: AUTORA, 2014.

Representa-se na **Figura 45** como é delimitada a região onde se realiza a varredura na área escaneada. Os valores de X e Y definem a região a ser estudada e variam de uma amostra para outra, no entanto, abrangem tanto o revestimento como o defeito.



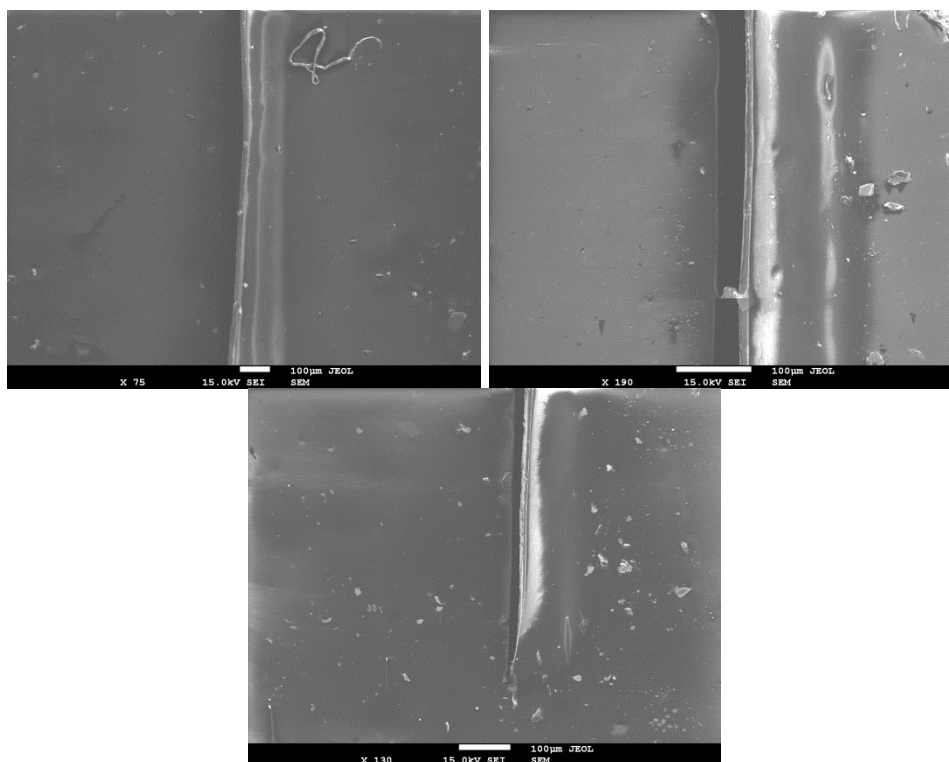
**Figura 45.** Representação da varredura na medida de área escaneada. Fonte: AUTORA, 2014.

Abaixo (**Figura 46**) são representados os mapas obtidos no experimento de área escaneada para a liga de Al recoberta com revestimento PEC1 H3 1:2, sendo que os mapas foram obtidos com  $X= 4914 \mu\text{m}$  e  $Y= 2000 \mu\text{m}$ .



**Figura 46.** Representação dos mapas de LEIS para o revestimento PEC1 H3 1:2 em solução de NaCl 0,005 mol L<sup>-1</sup> por 25 h. Fonte: AUTORA, 2014.

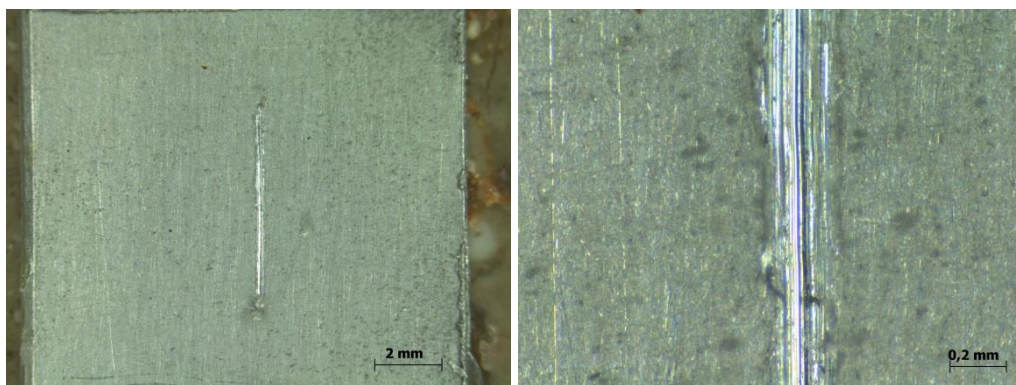
Após as medidas de LEIS analisou-se a superfície no SEM (**Figura 47**). Nota-se que o revestimento apresenta memória de forma (regenera-se), por isso mesmo regenerou-se e retornou a proteger a superfície contra corrosão.



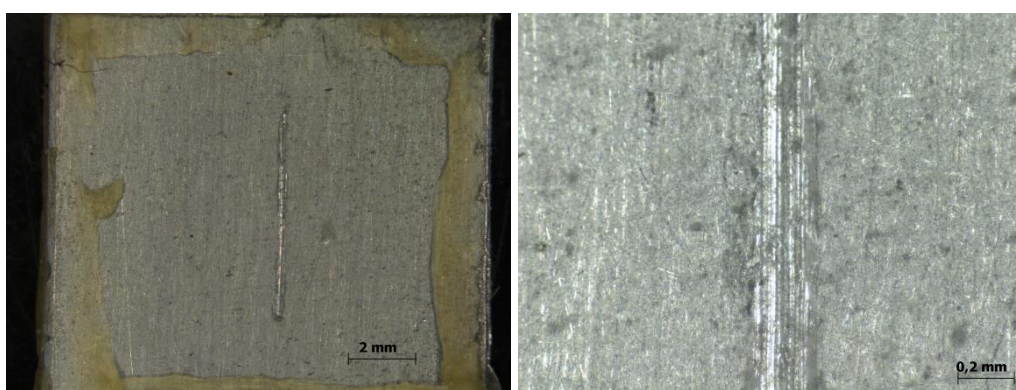
**Figura 47.** Análise SEM após a medida de LEIS para o revestimento PEC1 H3 1:2. Magnificação: 75x, 190x e 130x. Fonte: AUTORA, 2014.

### **Revestimento PEC1 H3 1:3**

As amostras foram submetidas a um defeito realizado manualmente com um bisturi de diamante, sem controle da força aplicada da mesma forma que para a amostra anterior. Os demais procedimentos e a solução de NaCl também foram idênticos e não serão novamente descritos para esta amostra. Na **Figura 48** ilustra-se a micrografia óptica do revestimento PEC1 H3 1:3 antes da imersão em solução de NaCl e na **Figura 49** após o estudo de impedância localizada.

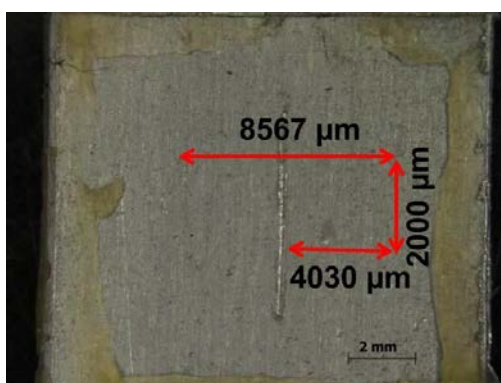


**Figura 48.** Imagens obtidas da superfície do revestimento PEC1 H3 1:3 antes da imersão em NaCl 0,005 mol L<sup>-1</sup>. Magnificação: 0,75x e 6x. Fonte: AUTORA, 2014.



**Figura 49.** Imagens obtidas da superfície do revestimento PEC1 H3 1:3 após imersão em NaCl 0,005 mol L<sup>-1</sup> por 25 h. Magnificação: 0,75x e 6x. Fonte: AUTORA, 2014.

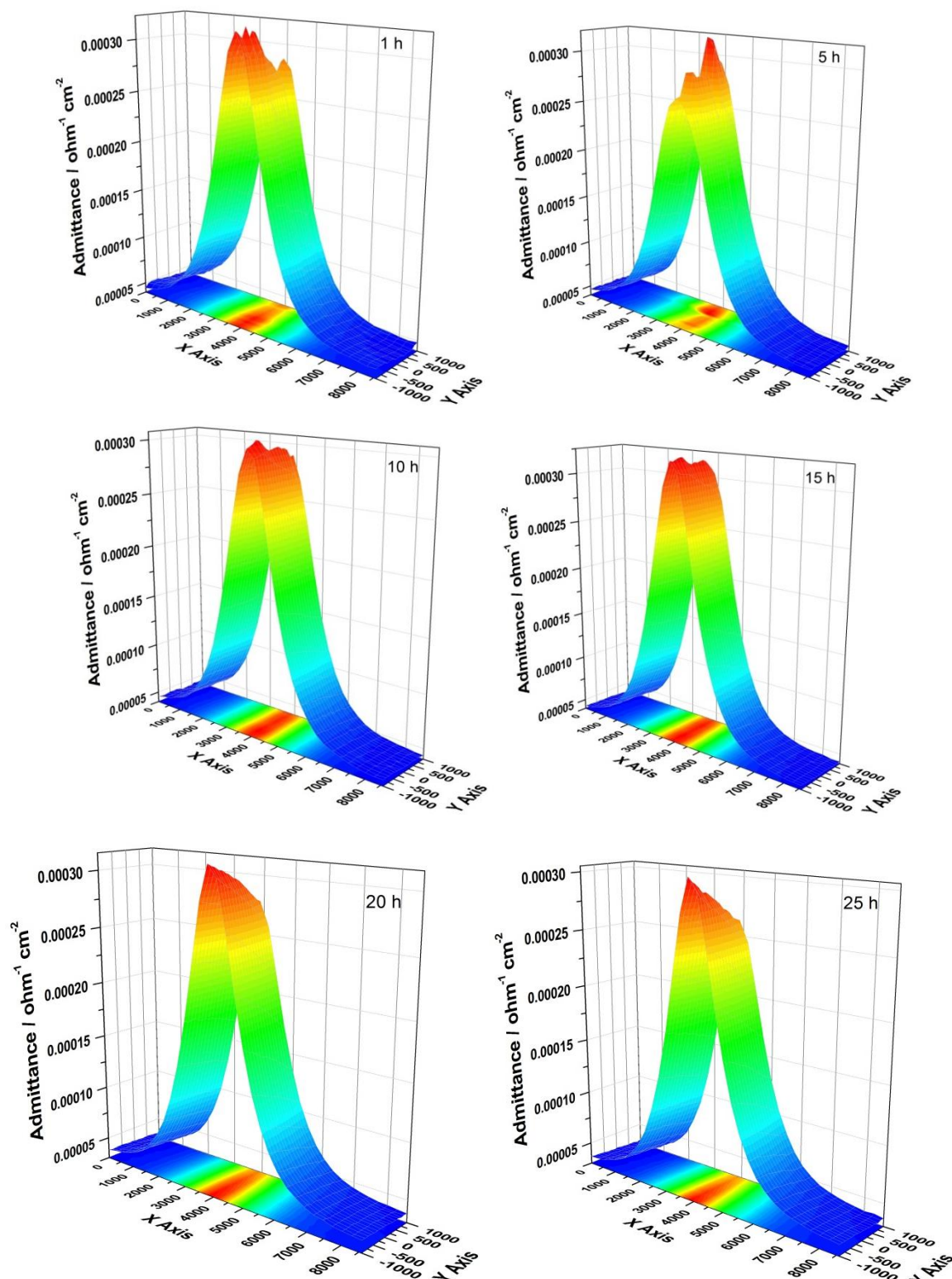
Representa-se na **Figura 50** a forma como é realizada a varredura na área escaneada e os valores de X e Y.



**Figura 50.** Representação da varredura na medida de área escaneada. Fonte: AUTORA, 2014.

Abaixo (**Figura 51**) são representados os mapas obtidos nos experimentos de área escaneada para a liga de Al recoberta com revestimento PEC1 H3 1:3. As

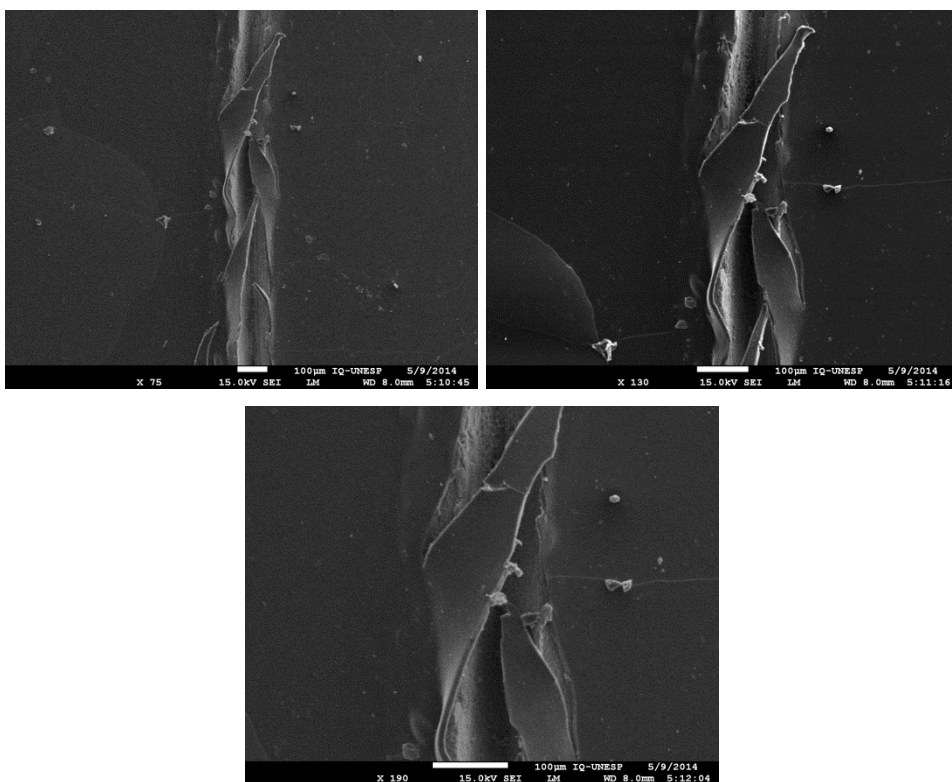
condições para obtenção dos mapas foram  $X= 8567 \mu\text{m}$  e  $Y= 2000 \mu\text{m}$ , e as demais condições foram idênticas as da amostra anterior.



**Figura 51.** Representação dos mapas de LEIS para o revestimento PEC1 H3 1:3 em solução de NaCl  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  por 25 h. Fonte: AUTORA, 2014.

A comparação dos resultados obtidos de LEIS entre uma amostra e outra, em termos da propagação da corrosão, indica que não há diferença significativa entre os revestimentos PEC1 H3 1:3 e PEC1 H3 1:2, pois a corrosão se propagou somente na área do defeito e nos espectros, embora a atividade diminua, é observada somente no risco. Logo, em termos de adesão e propagação de corrosão não há diferença. Ambos apresentaram resultado positivo em adesão e/ou aderência. Lembrando que no estudo de EIS este revestimento mostrou-se eficaz na proteção contra corrosão por até 250 dias de imersão em NaCl 3,5% ( $\approx 0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Após as medidas de LEIS analisou-se a superfície no SEM como mostra a **Figura 52**. Verifica-se que o revestimento regenerou-se, mas não completamente, e recobriu parte do defeito.



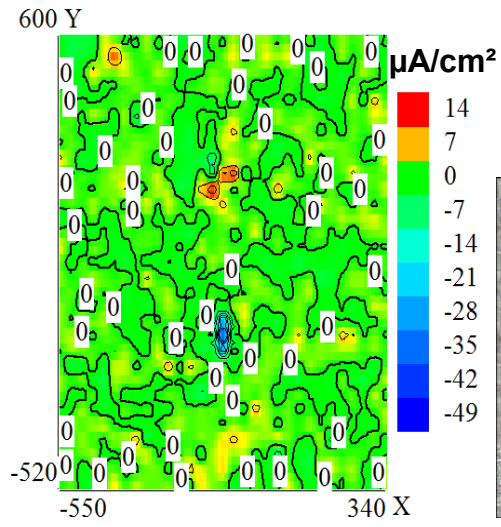
**Figura 52.** Análise SEM após a medida de LEIS para o revestimento PEC1 H3 1:3. Magnificação: 75x, 130x e 190x. Fonte: AUTORA, 2014.

#### 4.5.4 Técnica de varredura com eletrodo vibrante - SVET

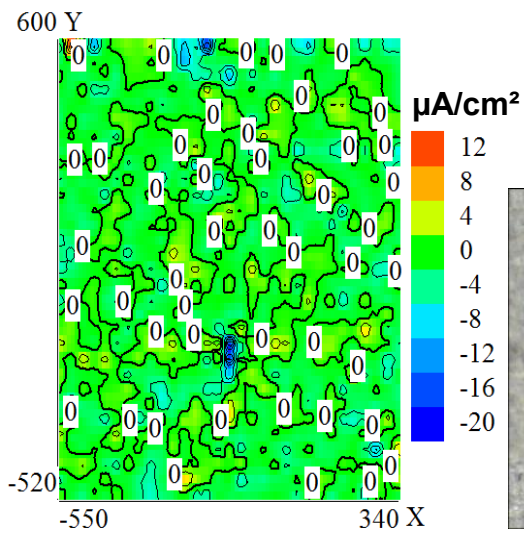
##### Revestimento PEC1 H3 1:2

Na **Figura 53** são apresentados os mapas da amostra PEC1 H3 1:2 juntamente com as imagens micro-vídeo obtidas seguindo cada medida de SVET. Nota-se que no tempo de imersão e na concentração de NaCl utilizada não se observou a formação de produtos de corrosão. Evidenciando que mesmo com o defeito o revestimento continua a proteger o substrato (liga de Al), pois não houve diferenciação entre as áreas catódicas e anódicas.

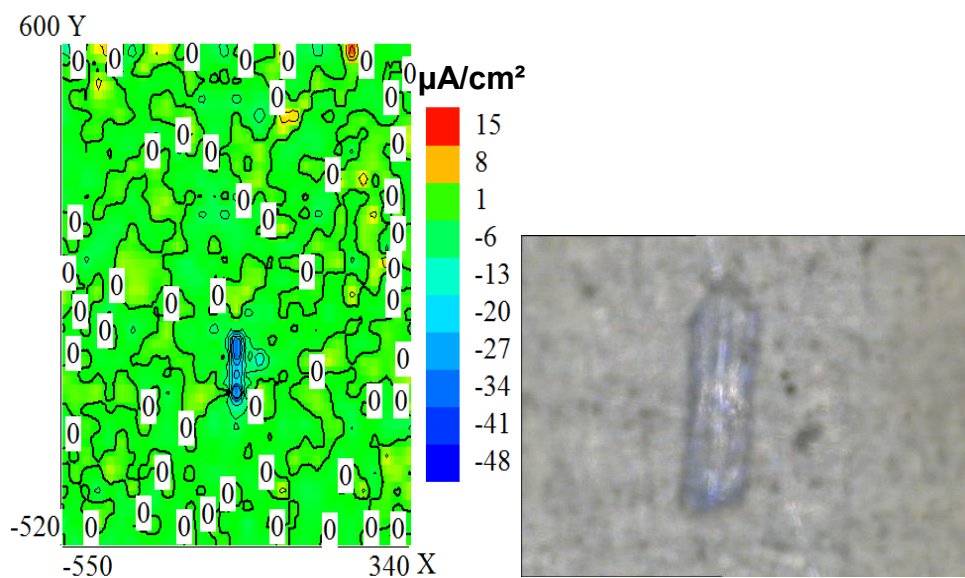
2 h



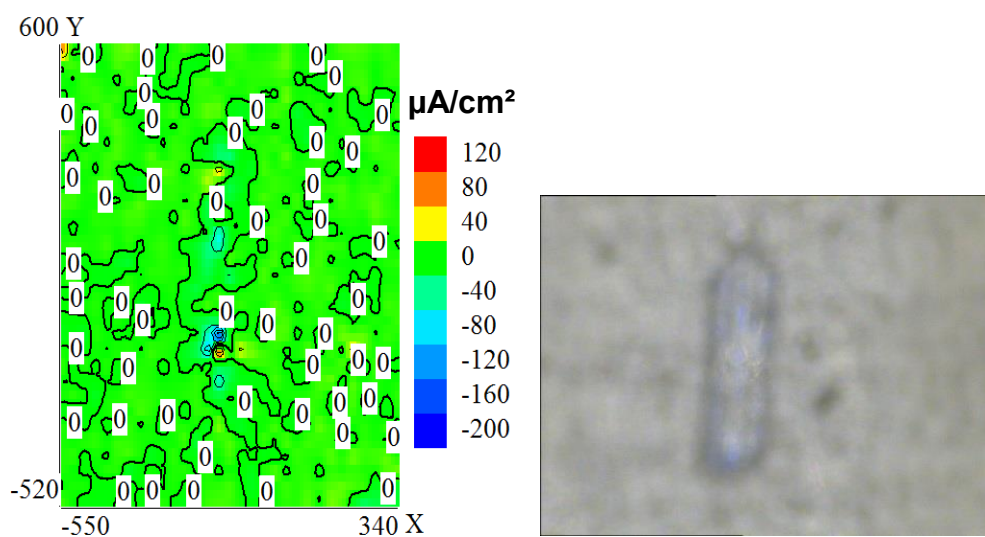
6 h



12 h

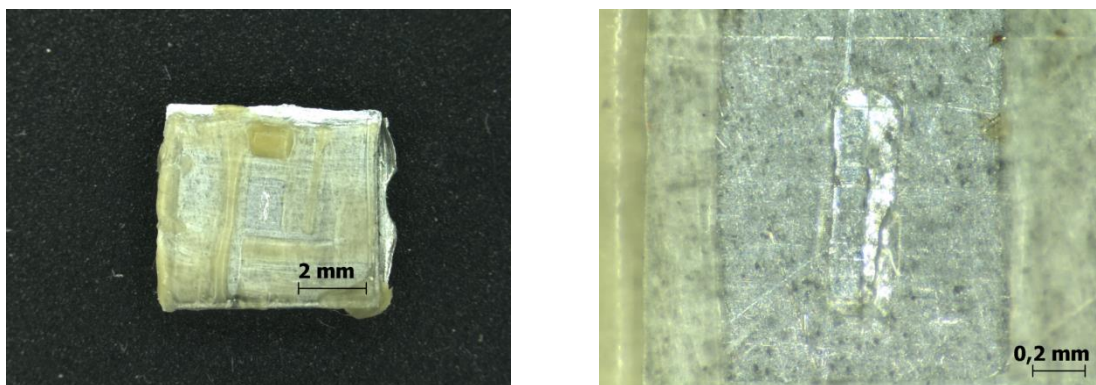


24 h



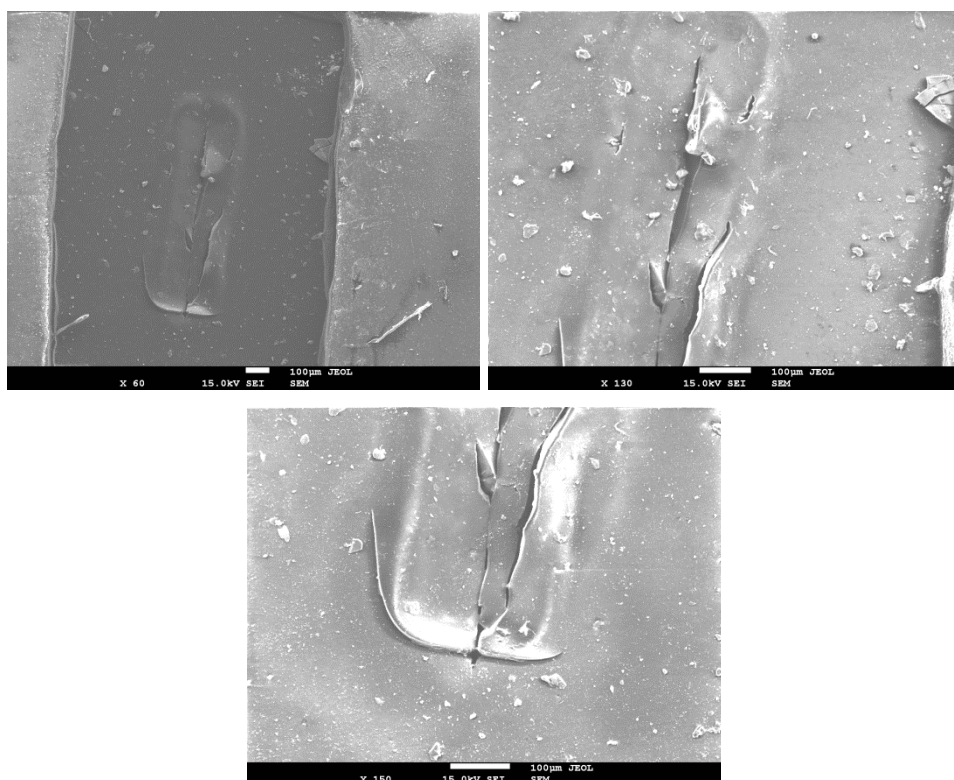
**Figura 53.** Mapas SVET de correntes iônicas medida 100  $\mu\text{m}$  da superfície do defeito no revestimento PEC1 H3 1:2 imerso em  $\text{NaCl}$  0,05  $\text{mol L}^{-1}$ . Escala de densidade de corrente em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Área delimitada com resina  $\approx 1 \times 1 \text{ mm}^2$ . Também são apresentadas imagens micro-vídeo referente à área da amostra correspondente. Fonte: AUTORA, 2014.

Na **Figura 54** mostra-se a micrografia óptica da superfície da liga contendo o revestimento PEC1 H3 1:2 antes e após 24 h imerso em 0,05  $\text{mol L}^{-1}$ .



**Figura 54.** Evolução da corrosão da liga de Al recoberta com revestimento PEC1 H3 1:2 em 24 h de imersão em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Magnificação: 0,75x e 6x. Fonte: AUTORA, 2014.

Após as medidas de SVET analisou-se a superfície por SEM para análise da superfície como mostra a **Figura 55**.



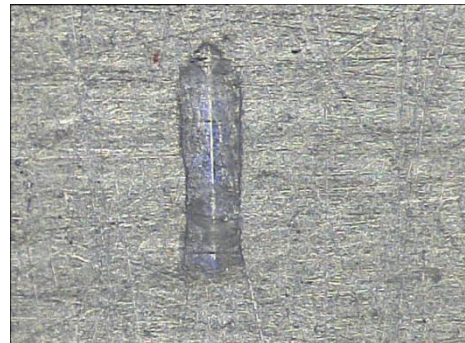
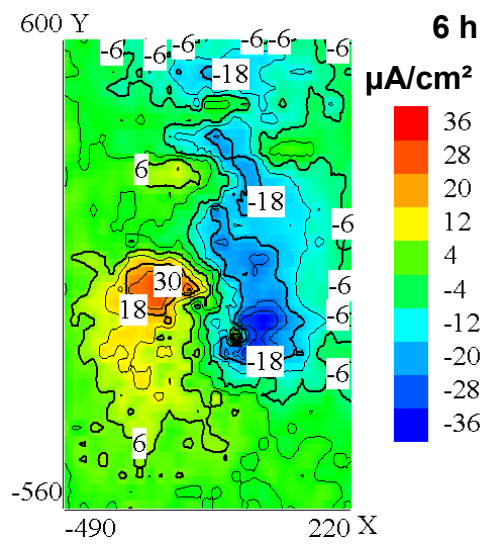
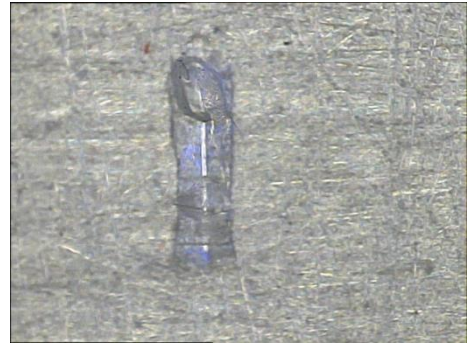
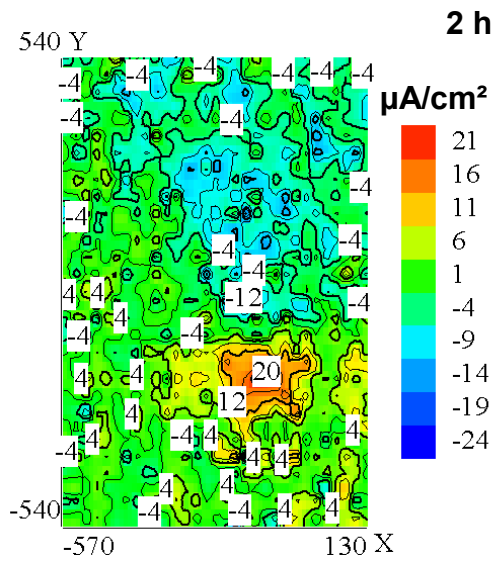
**Figura 55.** Imagens SEM da superfície da liga ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:2 após medida de SVET. Magnificação: 60x, 130x e 150x. Fonte: AUTORA, 2014.

As imagens SEM mostram que o revestimento recobriu o defeito indicando que mesmo após imersão em  $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 h, foi capaz de regenerar-se

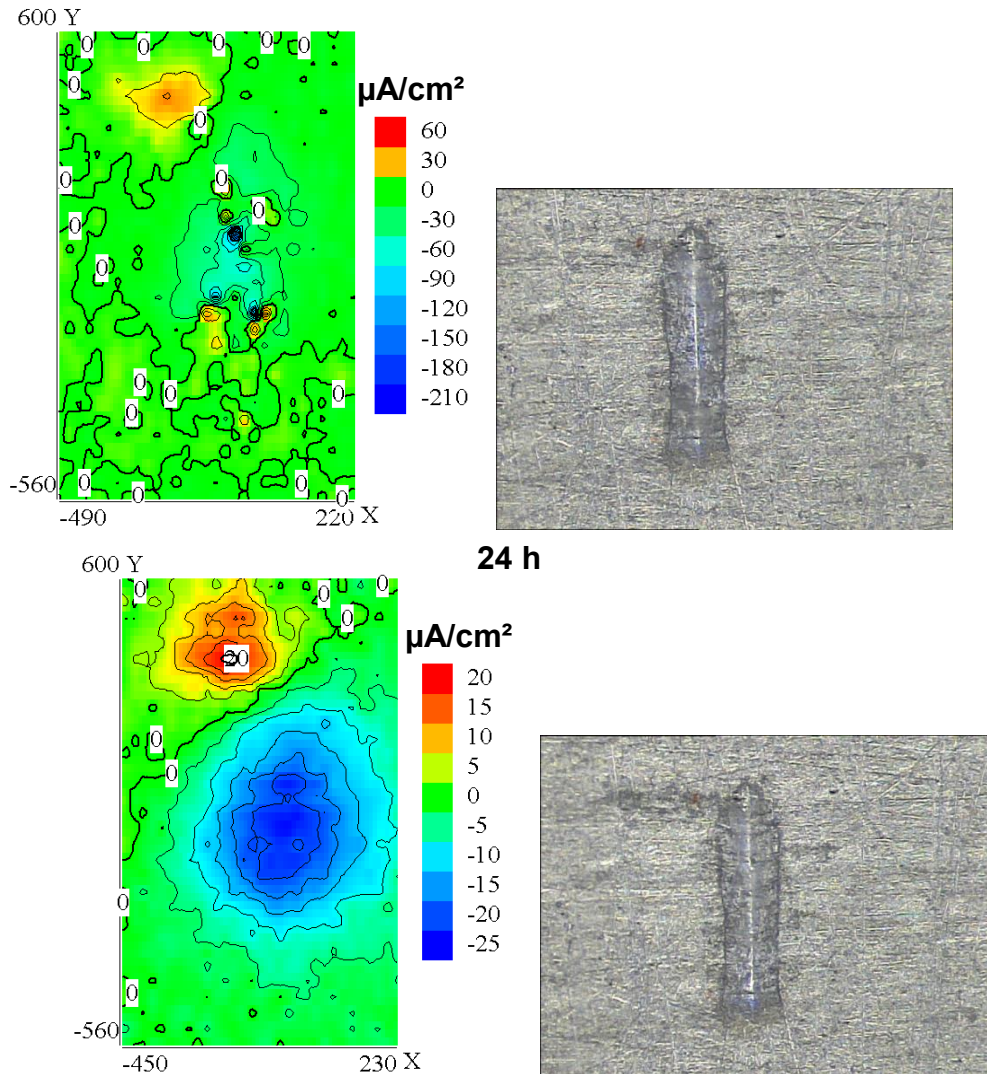
e continuar a proteger o substrato contra corrosão. Sugere-se que tal comportamento teve contribuição da espessura do filme de 26,2  $\mu\text{m}$ . Por este motivo os resultados do SVET implicam que este seria o melhor revestimento a ser aplicado quando se tem um defeito na superfície, lembrando que o estudo foi durante 24 h.

### **Revestimento PEC1 H3 1:3**

Nos mapas apresentados na **Figura 56** da amostra PEC1 H3 1:3 nota-se a formação de produtos de corrosão a partir de 12 h de imersão, e no tempo de 24 h de imersão observa-se a intensificação da formação dos produtos de corrosão. Assim observamos um forte ataque no substrato (liga de Al) com o tempo de imersão na solução de NaCl, principalmente em tempos maiores de imersão. Saliencia-se que é possível atribuir as respostas dos mapas de corrente às regiões onde a corrosão se propaga, por meio de regiões catódicas (azul) e regiões anódicas (vermelha). No tempo de 24 h de imersão a região azul refere-se aos processos catódicos que ocorreram na superfície do defeito, pois os problemas de corrosão do alumínio e suas ligas iniciam-se em condições nas quais a camada passiva de óxido não se autorregenera devido ao ambiente de exposição (neste caso solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>). Resulta assim no processo de corrosão, neste caso observou-se corrosão filiforme, cuja corrosão se processa na subcamada do revestimento, onde o eletrólito penetra por sob o revestimento e espalha-se sobre o substrato (mostrado no tempo de 24 h de imersão).

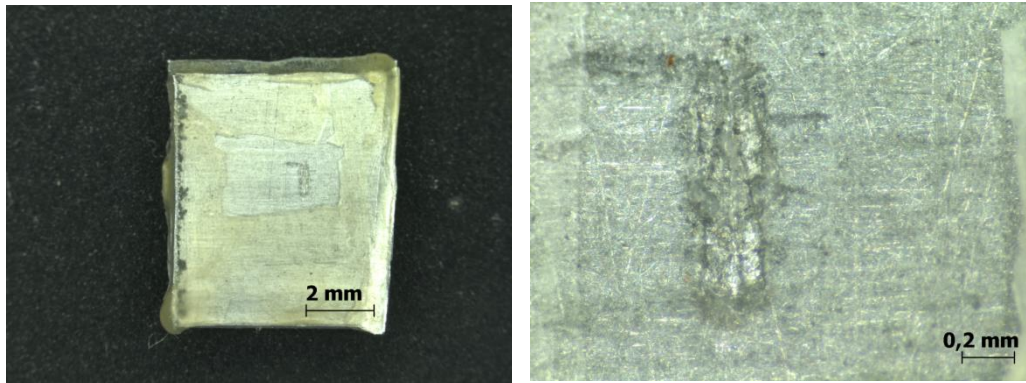


**12 h**



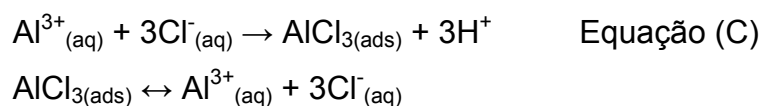
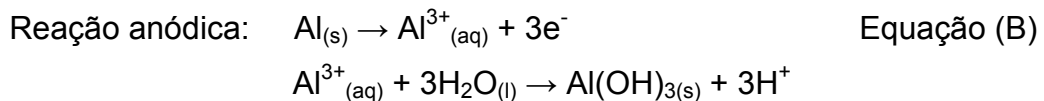
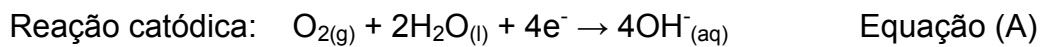
**Figura 56.** Mapas SVET de correntes iônicas medida 100  $\mu\text{m}$  da superfície do defeito no revestimento PEC1 H3 1:3 imerso em  $\text{NaCl}$  0,05  $\text{mol L}^{-1}$ . Escala de densidade de corrente em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Área delimitada com resina  $\approx 1 \times 1 \text{ mm}^2$ . Também são apresentadas imagens micro-vídeo referente à área da amostra correspondente. Fonte: AUTORA, 2014.

Na **Figura 57** mostram-se as micrografias ópticas da superfície da liga contendo o revestimento PEC1 H3 1:3 antes e após 24 h imerso em 0,05  $\text{mol L}^{-1}$ .

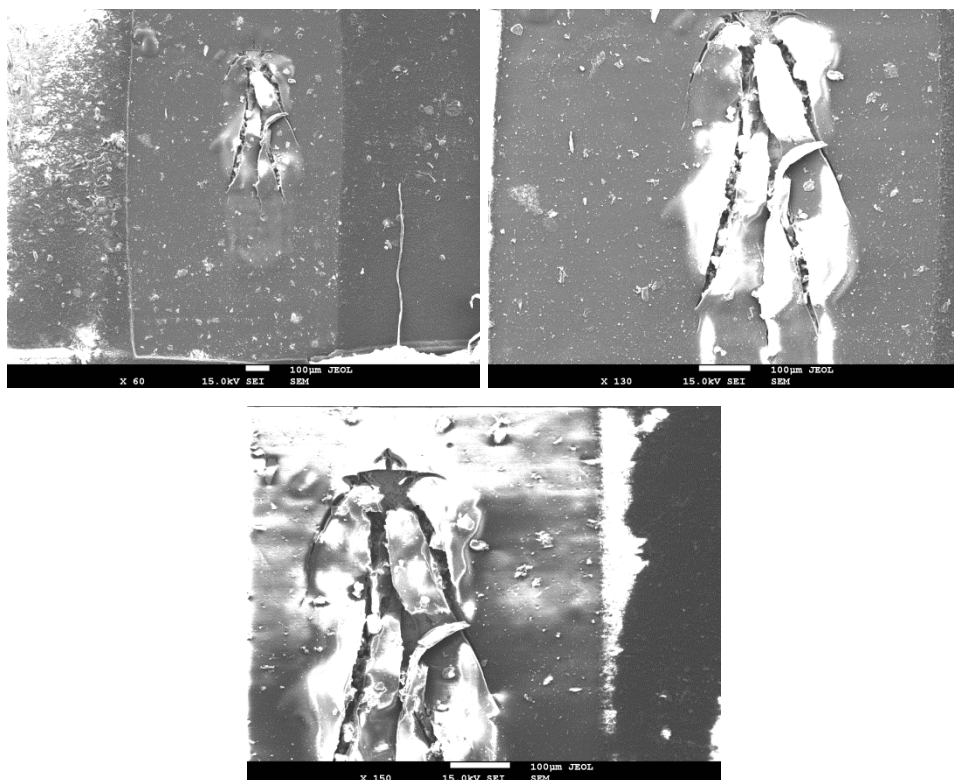


**Figura 57.** Evolução da corrosão da liga de Al recoberta com revestimento PEC1 H3 1:3 em 24 h de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Magnificação: 0,75x e 6x. Fonte: AUTORA, 2014.

Como o meio é exposto à atmosfera que contém oxigênio dissolvido, e a solução de NaCl é praticamente neutra, a reação que se processa na região catódica corresponde à redução de oxigênio (Equação (A)). E a reação de oxidação que ocorre na região anódica é a de dissolução do alumínio (Equação (B)).



A **Figura 58** mostra as imagens SEM obtidas para a superfície da amostra PEC1 H3 1:3 obtidas após as medidas de SVET em solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> durante 24 h.



**Figura 58.** Imagens SEM da superfície da liga ASTM 1200 coberta com o revestimento PEC1 H3 1:3 após medida de SVET. Magnificação: 60x, 130x e 150x. Fonte: AUTORA, 2014.

Por meio da análise da superfície no SEM (**Figura 58**) verificou-se que o revestimento regenerou-se na região do defeito, no entanto por ser um filme mais fino (11,1  $\mu\text{m}$ ) e rígido não recobriu eficientemente o defeito permitindo a propagação da corrosão por baixo do filme. Por este motivo, nas condições de ter-se um defeito na superfície, esse revestimento não protege como o PEC1 H3 1:2.

## **CONCLUSÃO**

---

---

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta dissertação permitem concluir:

- O filme polimérico melhora a aparência da superfície da liga de alumínio.
- Os revestimentos orgânicos denominados de PEC1 e PEC2 protegem a superfície da liga de alumínio AA1200 contra a corrosão em NaCl 3,5% aquoso.
- Os revestimentos denominados PEC1 protegem por maior tempo o substrato do que os PEC2 devido à composição química do revestimento PEC1 que apresenta cadeias mais longas e com maior ramificação, gerando um filme mais compacto.
- O revestimento PEC1 H3 1:3 é o mais efetivo na proteção do substrato quando não se gera nenhum defeito na superfície do revestimento, pois garantiu a proteção contra corrosão por 250 dias de imersão em NaCl 3,5% conforme demonstrado pelas medidas de EIS. O revestimento PEC1 H3 1:2 garantiu a proteção por pouco mais de 2 dias nas mesmas condições que o PEC1 H3 1:3. Esse resultado mostra que a proporção de pré-polímero utilizado na síntese também influencia nas propriedades eletroquímicas dos revestimentos. Já os demais revestimentos PEC2 H3 1:2 e 1:3 exibiram proteção por apenas algumas horas de imersão.
- Os revestimentos PEC2 exibiram menor proteção contra a corrosão da liga de AA1200 do que os revestimentos PEC1. Essa diferença se deve à formulação no preparo dos revestimentos PEC2 que não possuem trimetilolpropano e anidrido ftálico, impedindo assim um aumento do comprimento e entrecruzamento das cadeias
- Medidas de SVET com imagens de micro-vídeo em tempo real mostraram que o revestimento PEC1 H3 1:2 (24,8  $\mu\text{m}$  de espessura) quando submetido a um defeito com Micro Indenter na superfície garantiu boa proteção durante 24 horas de imersão em NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Não houve propagação da corrosão no revestimento, evidenciando maior efeito barreira, além de ter sido observada a regeneração do revestimento na região do defeito produzido pela ferramenta. O revestimento PEC1 H3 1:3 (13,4  $\mu\text{m}$  de espessura) exibiu menor proteção quando submetido a um

defeito, pois após 12 horas de imersão houve uma intensificação da formação dos produtos de corrosão na área do defeito com ataque na liga de alumínio e produção de corrosão filiforme.

- O acompanhamento por LEIS dos revestimentos PEC1 H3 1:2 e 1:3 quando submetidos a um defeito manual com bisturi de diamante não exibiram diferença entre si na proteção, pois a corrosão propagou-se somente na área do “scratch” e em ambos a diminuição da atividade em NaCl 0,005 mol L<sup>-1</sup> durante 25 horas foi gradativa.

- Esses revestimentos, dependendo da formulação utilizada na sua preparação, podem ser utilizados na proteção da liga AA1200 e, provavelmente, de outras ligas de alumínio ou outros materiais metálicos, contra a corrosão em soluções com pH ao redor de 7 em meio de cloreto.

## **REFERÊNCIAS**

---

---

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, P.; ORAZEM, M. E.; GARCIA-RUBIO, L. H. Measurement models for Electrochemical Impedance Spectroscopy I. Demonstration of applicability. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 7, p. 1917-1927, July 1992.
- AKITA, A. H.; BARRAGAN, C.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Desenvolvimento de microcélula eletroquímica para estudos de microrregiões. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 218-222, jun. 2012a.
- AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; AOKI, I. V.; BENEDETTI, A. V. Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy to characterize carbon steel in biodiesel medium. **ECS Transactions**, v. 43, n. 1, p. 71-77, Jan. 2012b.
- ARANGUREN, I. M.; GONZÁLEZ, F. J.; MOSIEWICKI M. A. Biodegradation of a vegetable oil based polyurethane and wood flour composites. **Polymer Testing**, v. 31, p. 7-15, Sept. 2012.
- AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Nanocompósitos derivados de dispersões aquosas de poliuretano e argila: influência da argila na morfologia e propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n. 4, p. 339-345, jan. 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Fundamentos e aplicações do alumínio**. São Paulo, 2007. (Acervo de publicações). Disponível em: <<http://www.abal.org.br/biblioteca/acervo-abal/>>. Acesso em: 02 jan. 2014.
- BASTOS, A. C.; DIAS, S. A. S.; DIAMANTINO, T. C.; FERREIRA, M. M. S. Uma introdução à técnica SVET. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 32, n. 2, p. 50-57, jun. 2013.
- BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1073-1082, May 1996.
- CABOT, P. L.; MOREIRA, A. H.; GARRIDO, J. A.; BENEDETTI, A. V.; PÉREZ, E. Electrochemical corrosion and microstructure of structural Al-Zn-Mg alloys. **Current Topics in Electrochemistry**, v. 3, p. 1-18, 1994.
- CARVALHO, L. A. de.; ANDRADE, A. R. de.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, set. 2006.
- COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. Poliuretanos como materiais de revestimento de superfície. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 1, p. 41-48, jan. 1999.
- DAVIS, J. R. **ASM specialty handbook: aluminum and aluminum alloys**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1993. Cap. 2, p. 1-31.

FERREIRA, A. A. P.; FUGIVARA, C. S.; YAMANAKA, H.; BENEDETTI, A. V. Preparation and characterization of immunosensors for disease diagnosis. In: SERRA, P. A. (Ed.). **Biosensors for health, environment and biosecurity**. Rijeka: InTech, 2011. v. 2, cap. 8, p. 183-214.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3rd ed. Singapore: McGraw-Hill, 2000. 465 p.

FORTUNA, A. O. **Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos**: conceitos básicos e aplicações. São Paulo: Ed. USP, 2000. 181 p.

GABRIELLI, C. **Identification of electrochemical processes by frequency response analysis**. Paris: Centre Nationale de la Recherche Scientifique, Université P. et M. Curie, 1998. (Technical Report, 004/83). Monograph commissioned by the *Solartron Electronics Group*.

HATCH, J. E. **Aluminum**: properties and physical metallurgy. Materials Park: American Society Metals, 1984. 320 p.

IONESCU, M. **Chemistry and technology of polyols for polyurethanes**. Shawbury: Rapra Technology, 2005. v. 1, cap. 2, p. 1-9.

KELLY, R. G.; SCULLY, J. R.; SHOESMITH, D. W.; BUCHHEIT, R. G. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. New York: Marcel Dekker, 2002. v. 13, 427 p.

LOPES, R. V. V.; OSORIO, L. F. B.; MARIA L.; SANTOS, M. L.; SALES, M. J. A. Characterization of polyurethanes from vegetable oils by TG/DTG, DMA and FT-IR. **Macromolecular Symposia**, v. 319, p. 173-178, Sept. 2012.

LOPES, R. V. V.; LOUREIRO, N. P. D.; PEZZIN, A. P. T.; GOMES, A. C. M.; RESCK, I. S.; SALES, M. J. A. Synthesis of polyols and polyurethanes from vegetable oils—kinetic and characterization. **Journal of Polymers**, v. 238, p. 1-9, Aug. 2013.

MINATEL, R. **Um estudo comparativo sobre a recristalização de chapas de alumínio AA1200 e AA3003 obtidas por lingotamento contínuo (*twin roll caster*) e por fundição de placas (*direct chill*)**. 2009. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MUNDIALLI METAIS. **Mundialli negócios internacionais e produtos alumínio**. Caxias do Sul, 2009. (Acervo técnico alumínio). Disponível em: <<http://www.mundialli.com.br/?conteudo=empresa>>. Acesso em: 02 jan. 2013.

NARDELI, J. V.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Environmentally Friendly coatings applied on aluminum alloy ASTM 1200. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 64th, 2013, Santiago de Querétaro. **Surface treatments**. Switzerland: International Society of Electrochemistry, 2013. v. 1, p. 01-184.

NARDELI, J. V.; FUGIVARA, C. S.; MONTEMOR, M. F. G.; SNIHIROVA, D.; RUZGUS, E. P.; MESSADD, Y.; RIBEIRO, S.; BENEDETTI, A. V. Revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre ligas de alumínio. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE IBEROAMERICANA DE ELETROQUÍMICA, 19., 2014, La Serena. **Resumos...** Chile: SIBAE, 2014.

NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, p. 706-723, Apr. 1964.

OLIVEIRA, P. C. A. de; BERTAZZOLI, R. Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: uso de microeletrodos para minimizar a queda ôhmica. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 325-329, nov. 2011.

PAINTER, P. C.; PARK, Y.; COLEMAN, M. M. Hydrogen-bonding in polymer blends. 2. Theory. **Macromolecules**, v. 21, n. 1, p. 66-72, 1988.

PINTO, E. R. P. **Modificação de óleos vegetais e de origem animal para síntese de poliésteres e poliuretanos com baixo teor de compostos orgânicos voláteis**. 2012. 203 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

POSTAL, M. **Materiais para construção mecânica**. Uberlândia: Centro Nacional de Tecnologia em Alimentos, “Fábio de Araújo Motta, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 1999. 98 p.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Electrochemical accessories, flat cell kit**. Oak Ridge, 2012. (Electrochemical accessories). Disponível em: <<http://www.princetonappliedresearch.com/Our-Products/Accessories/index.aspx>>. Acesso em: 02 jan. 2013.

SABIN, J. G.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 40, n. 3, p. 387-396, set. 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460 p.

SMITH, W. **Structure and properties of engineering alloys**. New York: McGraw-Hill, 1993. 630 p.

SNIHIROVA, D.; LIPHARDT, L.; GRUNDMEIER, G.; MONTEMOR, F. Electrochemical study of the corrosion inhibition ability of “smart” coatings applied on AA2024. **Journal Solid State Electrochemistry**, v. 17, p. 2183-2192, Jan. 2013.

SZYCHER, M. Rigid polyurethane foams. In: \_\_\_\_\_. **Szycher’s handbook of polyurethanes**. Boca Raton: CRC Press, 1999. Cap. 8.

TAIT, W. S. Using electrochemical measurements to estimate coating and polymer film durability. **Technology Forum**, v. 75, n. 942, p. 45-50, July 2003.

TEIXEIRA, D. G. **Estudos da preparação de superfície da liga AA6063T5 e do Desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva**. 2010. 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

VALERO, M. F. Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón químicamente modificados. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 657-662, mar. 2013.

VARGEL, C. **Corrosion aluminium**. Paris: Elsevier, 2004. 631 p.

WANG, B.; ZHANG, L.; SU, YAN.; XIAO, Y.; LIU, J. Corrosion behavior of 5A05 aluminum alloy in NaCl solution. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 26, n. 5, p. 581-587, Oct. 2013.

WOLINEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Ed. USP, 2002. 166 p.