

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

SUELEN WEIMER CENDRON

**REVESTIMENTOS À BASE DE TEOS COMO TRATAMENTO ANTICORROSIVO
PARA A LIGA AA2024-T3**

PORTO ALEGRE, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

SUELEN WEIMER CENDRON

**REVESTIMENTOS À BASE DE TEOS COMO TRATAMENTO ANTICORROSIVO
PARA A LIGA AA2024-T3**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Denise Schermann Azambuja
Orientadora

PORTO ALEGRE, 2013

À meus pais: meus maiores amores!

AGRADECIMENTOS

À meus pais, sempre presentes, pelo apoio incondicional e por serem meus modelos de vida. À minha irmã, minha companheira de todos os momentos pelo apoio em todos os momentos de dúvida sempre me fazendo acreditar que era possível.

Aos amigos Danielle, Daniel, Dimi, Tainá e Nathalia pelos melhores momentos vividos nesses cinco anos de graduação.

À Bá pelos 11 anos de apoio e amizade.

Aos colegas do laboratório K125, em especial á Vivi pelo acolhimento, ensinamentos e pelos momentos de café que tanto contribuíram para a minha vida acadêmica.

À Talita pelo incentivo tão importante para a conclusão deste trabalho.

Ao Professor Daniel Weibel e ao Matheus Titton pelas análises de ângulo de contato.

E à professora Denise pela oportunidade de ingressar na vida científica, pela orientação, compreensão e ensinamentos.

RESUMO

O alumínio é um metal largamente utilizado em diversos setores da indústria e forma um óxido estável quando exposto ao ar, porém sofre corrosão por pites quando exposto a meios contendo cloretos. A liga AA2024 apresenta elevada resistência mecânica, mas devido à presença de elementos de liga (tais como Cu, Mg e Mn) sua resistência à corrosão é baixa. A fim de melhorar suas propriedades anticorrosivas tratamentos superficiais se fazem necessários. O uso de silanos é uma alternativa ambientalmente correta àqueles métodos contendo Cr(VI). O presente trabalho objetivou avaliar o desempenho anticorrosivo de filmes de tetraetilortosilicato (TEOS) obtidos a partir de banhos preparados seguindo as proporções volumétricas 70% etanol 26% água 4% TEOS; 80% etanol 16% água 4% TEOS e 90% etanol 6% água 4% TEOS, sem a adição de ácido octadecilfosfônico (ODPA) e com a adição de ODPA nas concentrações de 5×10^{-4} e 5×10^{-5} mol L⁻¹. Observou-se que filmes obtidos a partir dos banhos contendo 5×10^{-5} mol L⁻¹ de ODPA apresentaram melhor desempenho anticorrosivo nas proporções contendo 90% e 80% etanol. Já quando o banho era preparado a partir de 70% de etanol a adição de ácido octadecilfosfônico não conferiu melhora ao revestimento. Ainda, como parte deste estudo, avaliou-se a influência da adição de (3-trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM) aos banhos contendo 90% etanol. Foi possível observar que a adição de TMSPM melhora as propriedades anticorrosivas do revestimento, sendo esta melhora dependente da proporção volumétrica TEOS:TMSPM. A proporção 1TEOS:3TMSPM apresentou o melhor desempenho. A comparação entre o desempenho dos revestimentos de TEOS com adição de ácido octadecilfosfônico e 1TEOS:3TMSPM mostrou que o composto fosfônico permitiu a formação de filmes que apresentaram maior estabilidade com o tempo de imersão.

Palavras-chave: Alumínio, Corrosão, Silanos, Ácidos Fosfônicos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo de quebra de uma película passiva.....	13
Figura 2 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio.....	14
Figura 3 – Esquema de redistribuição de Cu por dissolução dos intermetálicos nas ligas de alumínio AA2024-T3.	16
Figura 4 – Estrutura de uma molécula de (a) monossilano e (b) bissilano.....	17
Figura 5 - Desenho esquemático da deposição de um silano sobre a liga AA2024-T3.....	17
Figura 6 – Estrutura molecular do TEOS.....	18
Figura 7 – Estrutura molecular do ácido octadecilfosfônico.....	19
Figura 8 – Esquema da interação de um ácido fosfônico sobre a superfície de óxido de alumínio.....	19
Figura 9 - Representações de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	21
Figura 10 - Ilustração do equilíbrio entre γ_{la} , γ_{sa} e γ_{sl} para uma gota de água sobre uma superfície sólida.....	22
Figura 11 - Superfícies com alta molhabilidade ($\theta < 90^\circ$) e baixa molhabilidade ($\theta > 90^\circ$).....	22
Figura 12 - Estrutura molecular do (3-trimetoxisilil)propil metacrilato.....	26
Figura 13 - Diagramas de Nyquist da liga AA 2024- T3 revestida com TEOS para as diferentes proporções etanol:água após 24h de imersão em NaCl 0,05mol/L.....	27
Figura 14 - Diagramas de Nyquist obtidos para 70et (a), 80et(b) e 90et (c) após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol/L.....	29
Figura 15 - Diagramas de Nyquist obtidos para 70et sem ODPA e com ODPA nas concentrações de 5×10^{-5} mol/L e 5×10^{-4} mol/L após imersão por 48 horas em NaCl 0,05 mol/L.....	30

Figura 16 - Diagramas de Nyquist obtidos para 80et sem ODPA e com ODPA nas concentrações de 5×10^{-5} mol/L e 5×10^{-4} mol/L após imersão por 48 horas em NaCl 0,05 mol/L.....	31
Figura 17 - Diagramas de Nyquist obtidos para 90et sem ODPA e com ODPA nas concentrações de 5×10^{-5} mol/L e 5×10^{-4} mol/L após imersão por 48 horas em NaCl 0,05 mol/L.....	31
Figura 18 – Diagramas de Nyquist obtidos para 90et 5×10^{-5} mol/L ODPA (a) e 90et 5×10^{-4} mol/L ODPA (b) após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol/L.....	32
Figura 19 - Diagramas de Nyquist obtidos após 48 horas de imersão em NaCl 0,05mol/L....	33
Figura 20 - Diagramas de Nyquist obtidos após 168 horas de imersão em NaCl 0,05mol/L..	33
Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as diferentes proporções água:etanol na ausência e presença de ODPA na concentração de 5×10^{-5} mol/L após 1h de imersão em NaCl 0,05 mol/L.....	34
Figura 22 - Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024-T3 polida.....	35
Figura 23 - Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024 revestida com 90et(a), 80et(b) e 70et(c).....	36
Figura 24 - Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024 revestida com 90et 5×10^{-5} ODPA (a), 80et 5×10^{-5} ODPA (b) e 70et 5×10^{-5} ODPA (c).....	36
Figura 25 – Diagramas de Nyquist obtidos após 24 (a), 48 (b) e 72 (c) horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L.....	38
Figura 26 – Diagramas de Nyquist obtidos para as proporções TEOS:TMSPM após 168(a) e 360(b) horas de imersão em NaCl 0,05M.....	39
Figura 27 – Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as diferentes proporções de TMSPM após 1h de imersão em NaCl 0,05 mol/L.....	40
Figura 28- Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024 revestida com 90et 1TMSPM (a), 90et 2TMSPM (b) e 90et 3TMSPM (c).....	41

Figura 29 - Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024 revestida com 90et 4TMSPM.....	42
Figura 30 - Diagramas de Nyquist obtidos após 24 horas de imersão em NaCl 0,05mol/L....	43
Figura 31 - Diagramas de Nyquist obtidos após 72 horas de imersão em NaCl 0,05mol/L....	44
Figura 32 - Diagramas de Nyquist obtidos após 360 horas de imersão em NaCl 0,05mol/L..	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição em massa da liga AA2024-T3.....	15
Tabela 2 - Composição volumétrica dos banhos em diferentes proporções etanol:água.....	25
Tabela 3 - Composição volumétrica dos banhos em diferentes proporções TEOS:TMSPM...26	
Tabela 4 – Valores $R_{10\text{mHz}}$ para os revestimentos obtidos a partir de TEOS e TEOS 5×10^{-5} ODPa após 48 e 168h de imersão em NaCl 0,05 M.....	34
Tabela 5 - Valores de E_{corr} e J_{corr} observados para os diferentes revestimentos estudados..	35
Tabela 6 - Ângulos de contato obtidos para a liga nua e para os revestimentos contendo ou não ODPa.....	37
Tabela 7 - Valores de $R_{10\text{mHz}}$ obtidos em diferentes tempos de imersão para os revestimentos estudados.....	39
Tabela 8 - Valores de E_{corr} e J_{corr} observados para os diferentes revestimentos estudados..	41
Tabela 9 - Ângulos de contato obtidos para a os revestimentos obtidos a partir das diferentes proporções TEOS:TMSPM.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS

AA2024 –T3	Liga de alumínio 2024-T3
ATMP	Ácido aminotrimetilenofosfônico
Ecorr	Potencial de corrosão
EDTPO	Ácido etilenodiaminotetrametilenofosfônico
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
GPTMS	Glicidoxipropiltrimetoxissilano
Jcorr	Densidade de corrente
ODPA	Ácido octadecilfosfônico
R10mHz	Resistência na frequência de 10mHz
Rp	Resistência de polarização
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMSPM	(3-trimetoxisilil)propil metacrilato
VTES	Viniltrióxissilano
WCA	Ângulo de contato em água

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	CORROSÃO.....	12
2.1.1	Alumínio e suas Ligas.....	13
2.2	USO DE SILANOS COMO TRATAMENTOS ANTICORROSIVOS.....	16
2.2.1	Revestimentos à base de TEOS.....	18
2.3	ÁCIDOS FOSFÔNICOS.....	19
2.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	20
2.5	ÂNGULO DE CONTATO EM ÁGUA.....	21
3	OBJETIVOS.....	23
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
4.1	MATERIAL.....	24
4.2	REAGENTES.....	24
4.3	PROCESSO DE REVESTIMENTO.....	24
4.4	PREPARAÇÃO DOS BANHOS SILANIZANTES.....	24
4.5	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	26
4.6	ÂNGULO DE CONTATO EM ÁGUA.....	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5.1	ADIÇÃO DE ODPA AOS FILMES DE TEOS.....	27
5.1.1	Técnicas Eletroquímicas.....	27
5.1.2	Ângulo de Contato em Água.....	35
5.2	ADIÇÃO DE TMSPM AOS FILMES DE TEOS.....	37
5.2.1	Técnicas Eletroquímicas.....	37
5.2.2	Ângulo de Contato em Água.....	41
5.3	COMPARAÇÃO ENTRE OS REVESTIMENTOS TEOS-TMSPM E TEOS-ODPA.....	44
6	CONCLUSÕES.....	45
	REFERÊNCIAS.....	46

1. INTRODUÇÃO

Corrosão é um fenômeno que consiste na deterioração de um material, geralmente metálico, por ação do meio ambiente associado ou não a esforços mecânicos. Os problemas de corrosão são frequentes e estão presentes nas mais variadas atividades, sendo de interesse seu estudo, uma vez que estes problemas resultam em perdas devido aos custos associados à substituição de peças ou equipamentos que sofreram corrosão.

O alumínio é o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre e forma uma camada de óxido estável em pH entre 4,5 e 9,0 o que lhe confere resistência à corrosão, porém quando exposto a meios agressivos pode sofrer corrosão localizada ou corrosão por pites. A liga AA2024 é uma liga de alumínio da série 2XXX, onde o principal elemento de liga é o cobre. As ligas da série 2XXX apresentam elevada resistência mecânica, porém devido à presença de elementos de liga possuem baixa resistência à corrosão, fazendo-se necessário o emprego de tratamentos de proteção superficial.

Cromatização é um dos tratamentos superficiais mais largamente utilizados, porém o seu uso gera resíduos de Cr(VI) que são tóxicos e carcinogênicos. Pesquisas têm sido feitas a fim de encontrar alternativas ambientalmente corretas àqueles pré-tratamentos contendo Cr(VI). Dentre essas alternativas destacam-se o uso de compostos híbridos orgânico-inorgânico como silanos e o uso de polímeros condutores.

Revestimentos à base de silanos atuam como uma barreira à água e conseqüentemente aos íons agressivos presentes no meio melhorando assim o desempenho do metal frente à corrosão. Bons resultados têm sido alcançados quando silanos são utilizados no tratamento de diversos metais como alumínio, cobre e magnésio. A fim de melhorar o desempenho do revestimento pode-se realizar a adição de inibidores de corrosão. Trabalhos anteriores realizados no laboratório, demonstraram que a adição de ácidos fosfônicos como o ácido aminotrimetilenofosfônico (ATMP) e o ácido etilenodiaminotetrametilenofosfônico (EDTPO) a revestimentos a base de tetraetilortosilicato (TEOS) melhoram seu desempenho corrosivo. No presente trabalho avaliou-se comparativamente a proteção anticorrosiva obtida com dois diferentes revestimentos à base de TEOS sobre a liga AA2024-T3. O primeiro deles, consiste de TEOS com incorporação de ácido octadecilfosfônico (ODPA) e o segundo de uma mistura de TEOS e (3-trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM) .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

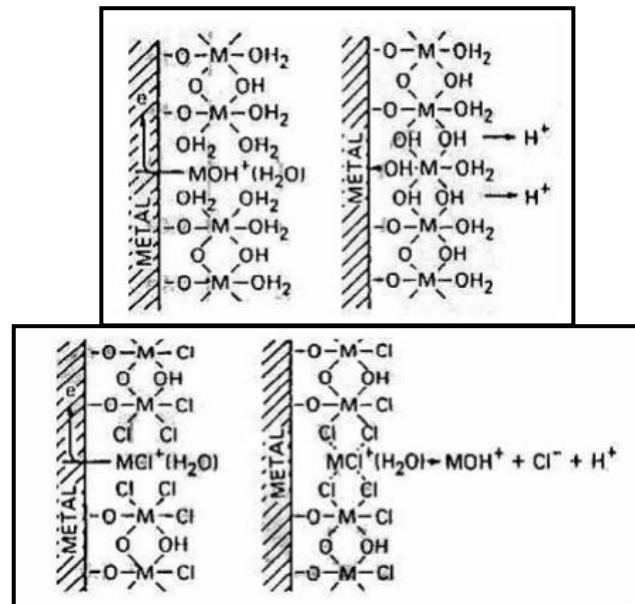
2.1 CORROSÃO

Processos de corrosão são reações de oxidação do metal, isto é, o metal age como um redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Corrosão é, portanto um modo de destruição do metal que se inicia na superfície e progride pelo material.

A corrosão pode ocorrer de diferentes formas, considerando-se a aparência ou forma de ataque, as diferentes causas e mecanismos e ainda fatores mecânicos. De acordo com a morfologia a corrosão pode se dar de forma uniforme, por placas, alveolar, puntiforme (ou por pites), intra ou intergranular e filiforme (GENTIL, 2012).

Corrosão por pites é um ataque localizado de uma superfície passiva devido à presença de íons agressivos no eletrólito. Manifesta-se em certos pontos da superfície, pela formação de pequenas cavidades (GEMELLI, 2001). O mecanismo de corrosão por pites pode ser dividido em duas fases. A fase I, chamada de iniciação, se dá pelo ataque de íons agressivos, como halogenetos, que destroem a camada passiva, através da formação de complexos metálicos, que são bastante solúveis. O crescimento ou propagação do pite (fase II) se inicia assim que a camada passiva é destruída. Em contato com o eletrólito regiões onde essa camada foi destruída funcionam como pequenos ânodos. Como a destruição acontece de maneira localizada ocorre a existência de uma grande superfície catódica, comparada a pequenas áreas anódicas, o que favorece o desenvolvimento de atividade corrosiva. Desta forma, ocorre o surgimento de pontos sobre a superfície metálica onde a corrosão é mais intensa, denominados “pites”. Um modelo da destruição local da camada passiva é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Modelo de quebra de uma película passiva.



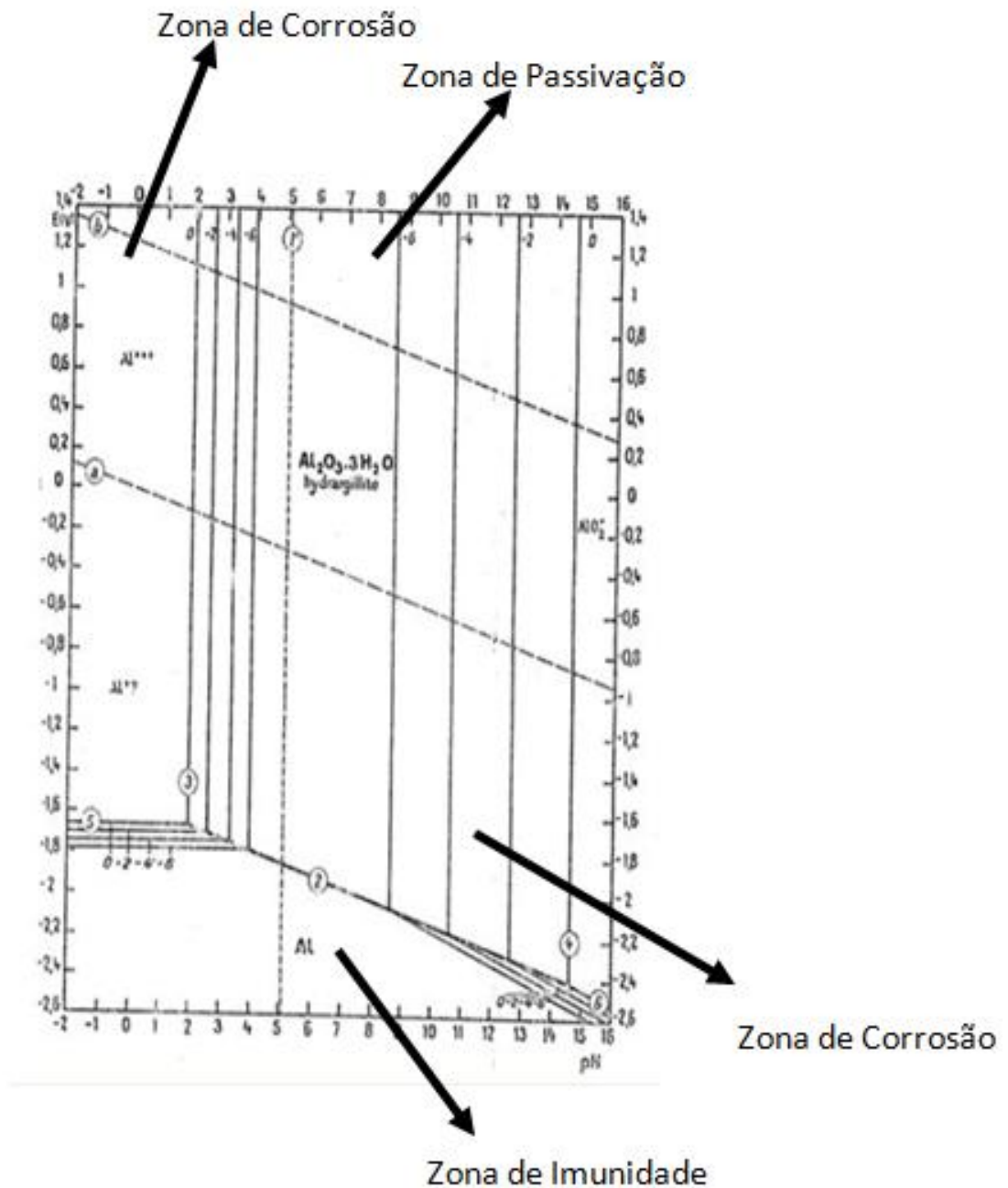
Fonte: SEDRIKS 1986.

Essa forma de corrosão não acarreta na perda de grande quantidade de metal, porém a existência de pites na estrutura metálica a torna frágil, sendo de extrema importância a monitoração deste tipo de corrosão, uma vez que a fragilidade imposta pelos defeitos (pites) pode resultar no comprometimento da estrutura.

2.1.1 Alumínio e suas Ligas

O alumínio é o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre e forma um óxido estável quando exposto ao ar, o que lhe confere resistência à corrosão, porém em meios agressivos este metal sofre corrosão por pites. A Figura 2 apresenta o diagrama de Pourbaix, que é um diagrama que relaciona o potencial com o pH indicando as fases termodinamicamente estáveis para o alumínio em água. Pode-se observar a existência de quatro diferentes regiões: a região de imunidade, onde o metal permanece em sua forma metálica; a zona de passivação (em pH 4,5 a 9,0) onde é formado o óxido de alumínio (Al_2O_3) com características protetoras; e duas regiões de corrosão (pH inferior a 4,5 e superior a 9,0) onde ocorre a dissolução do metal.

Figura 2 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio.



FONTE: adaptado de POURBAIX et al. 1963.

Propriedades como leveza e resistência à corrosão tornam este metal atrativo para a indústria, porém a baixa resistência mecânica limita sua aplicação em alguns setores.

Ligas da série 2XXX são ligas de alumínio que tem como principal elemento de liga o cobre. Estas ligas apresentam elevada resistência mecânica e encontram sua maior aplicabilidade na indústria aeronáutica. A liga AA2024-T3, cuja composição é apresentada

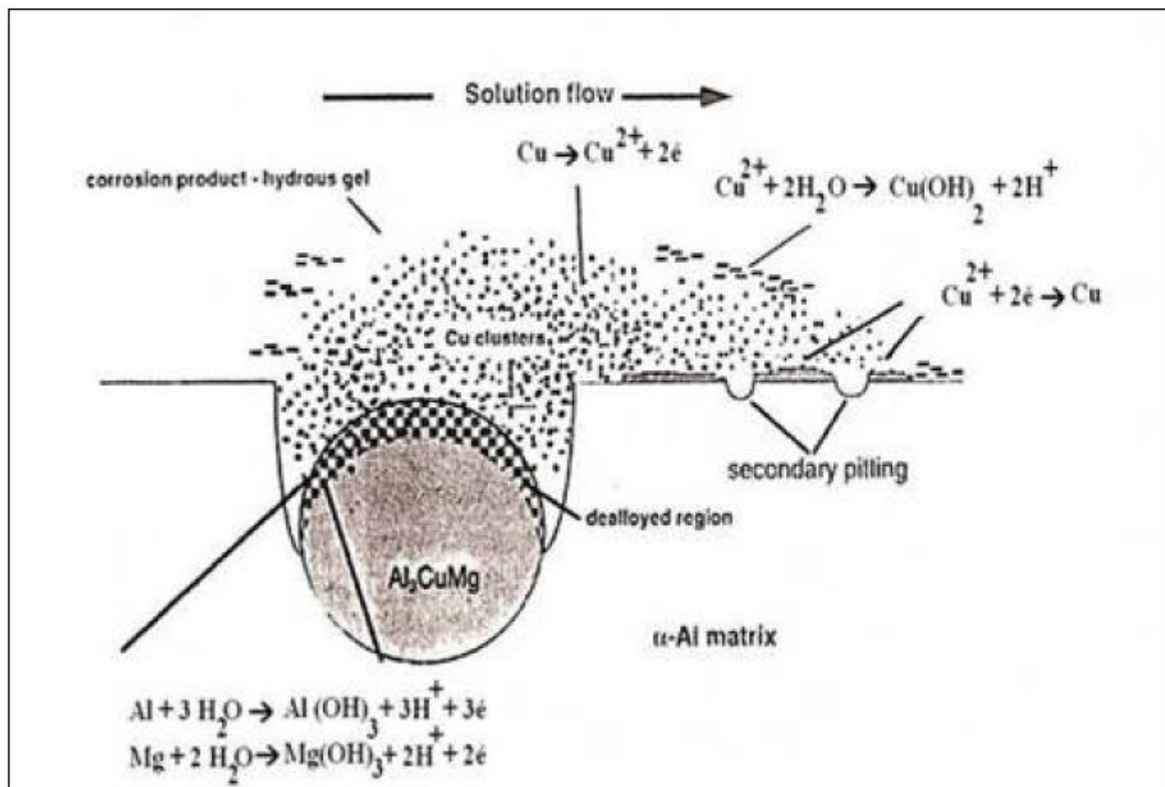
na Tabela 1, é uma liga desta série. O símbolo T3 indica o tratamento térmico ao qual a liga foi submetida: solubilizada por aquecimento, resfriada a frio e envelhecida naturalmente.

Tabela 1- Composição em massa da liga AA2024-T3.

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

A liga AA2024-T3 apresenta alta resistência mecânica, porém baixa resistência a corrosão devido à presença de intermetálicos de cobre, sendo o principal Al_2CuMg (fase S). Em soluções contendo cloreto, ocorre a dissolução preferencial do alumínio e magnésio presentes no intermetálico, enriquecendo assim a superfície em Cu. Regiões ricas em cobre atuam como sítios catódicos uma vez que esse metal apresenta um potencial nobre com relação à matriz, e a diferença de potencial que se estabelece resulta na formação de pequenas células galvânicas que induzem a corrosão da matriz ao seu redor (BUCHHEIT et al., 1997). Ainda foram observados para a liga AA2024-T3 pites secundários. O enriquecimento da superfície em Cu faz com que “clusters” deste metal sejam formados. Estes “clusters” podem se mover pela superfície por ação mecânica através do movimento da solução ou podem se mover juntamente com o produto de corrosão. Um esquema deste processo é apresentado na Figura 3. Quando ocorre uma ruptura nesta estrutura e o Cu perde contato com a liga sofre oxidação devido ao oxigênio dissolvido na solução. Em contato com a matriz de alumínio a espécie Cu^{2+} reduz-se à Cu^0 causando a dissolução do alumínio, formando uma célula galvânica e, portanto resultando no surgimento desses pites secundários (BUCHHEIT; MATINEZ; MONTES, 2000).

Figura 3 – Esquema de redistribuição de Cu por dissolução dos intermetálicos nas ligas de alumínio AA2024-T3.



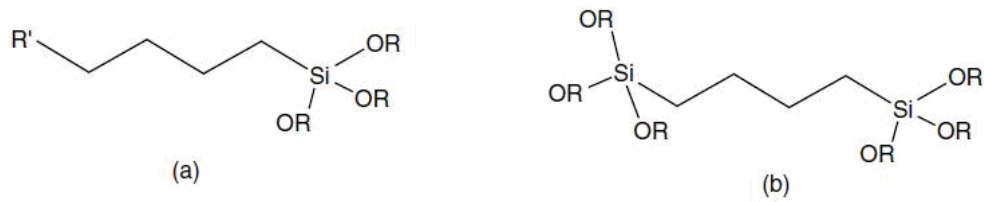
FONTE: BUCHHEIT; MATINEZ; MONTES, 2000.

2.2 USO DE SILANOS COMO TRATAMENTOS ANTICORROSIVOS

A fim de melhorar o tempo de vida de um material metálico, tratamentos anticorrosivos se fazem necessários. Cromatização é um processo largamente utilizado, porém tem sido restringido por legislações ambientais devido à alta toxicidade e carcinogenicidade do cromo hexavalente. Tratamentos com silanos têm sido estudados como uma alternativa àqueles contendo Cr (VI). Em geral essa tecnologia inclui benefícios como: não agredir ao meio-ambiente, apresentar um bom desempenho anticorrosivo e, no caso de silanos funcionalizados, promover uma melhor adesão de tintas ao substrato metálico (ZHU; VAN OOIJ, 2003a).

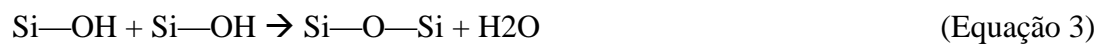
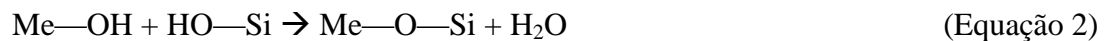
Silanos são híbridos orgânico-inorgânicos que apresentam fórmula geral $\text{R}'(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$, quando monossilanos, e $(\text{OR})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{R}'(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$ quando bissilanos. A Figura 4 apresenta as estruturas de um mono e um bissilano (ZHU; VAN OOIJ, 2003b).

Figura 4 – Estrutura de uma molécula de (a) monossilano e (b) bissilano.



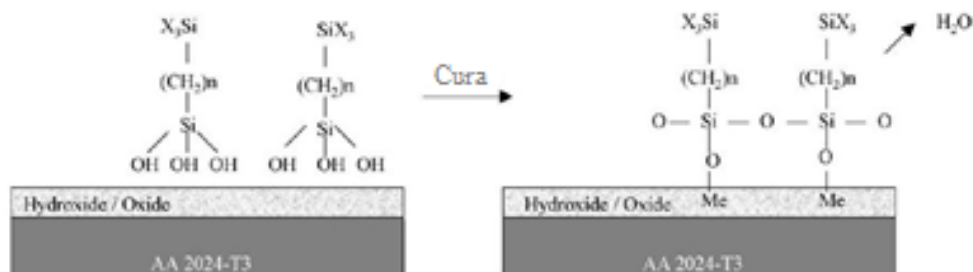
Fonte: ZHU; VAN OOIJ, 2003b.

A formação do revestimento protetor a base de silano envolve três etapas: a hidrólise, etapa na qual os grupos silanóis (SiOH) são formados (Equação 1); a etapa de formação das ligações metalo-siloxano como apresentado na Equação 2; por fim a condensação entre os grupos silanóis ligados ao metal para a formação das ligações siloxano (Equação 3).



A Figura 5 apresenta um esquema da formação de um revestimento de silano sobre a liga AA2024-T3. Primeiramente, com os grupos silanóis já formados, ocorre a interação destes com o hidróxido presente na superfície metálica através de ligações de hidrogênio. Pela eliminação de água, ligações covalentes Me—O—Si e Si—O—Si são formadas.

Figura 5 - Desenho esquemático da deposição de um silano sobre a liga AA2024-T3

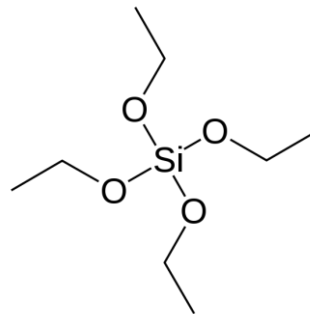


Fonte: CABRAL et al., 2005.

2.2.1 Revestimentos à base de TEOS

Tetraetilortossilicato (TEOS), cuja estrutura é apresentada na Figura 6, é um monossilano não-funcionalizado, ou seja, contém quatro grupamentos (OR) o que lhe confere hidrofiliabilidade. Como alternativa a essa hidrofiliabilidade tem sido estudada a adição de inibidores de corrosão ao TEOS e também a utilização de filmes de silano contendo TEOS associado a outros silanos. Dalmoro e colaboradores (2012) investigaram o comportamento da liga AA2024-T3 revestida com TEOS em presença de ácidos fosfônicos. Foi observado que a liga AA2024 revestida apenas com TEOS não apresenta bom comportamento frente à corrosão quando exposta a meio contendo cloretos. Entretanto com uso de TEOS em presença de ATMP (ácido aminotrimetilenofosfônico) ou EDTPO (ácido 1,2-diaminoetanotetrametilenofosfônico) foi verificada redução na taxa de corrosão da liga.

Figura 6 – Estrutura molecular do TEOS.

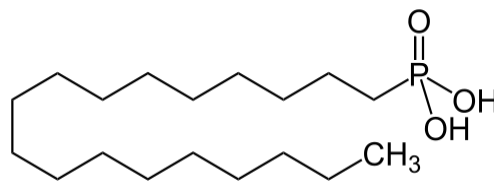


Hu e colaboradores (2008) estudaram revestimentos à base de TEOS e da mistura TEOS:VTES (viniltrióxissilano) para a liga AZ91D. Os pesquisadores observaram que ambos os revestimentos melhoraram o desempenho anticorrosivo da liga, sendo esta melhora mais pronunciada quando se utiliza a mistura VTES-TEOS. A adição de silanos funcionalizados aos revestimentos de TEOS também foi estudado por Guo e An (2010). Os autores avaliaram o comportamento anticorrosivo de revestimentos obtidos a partir da mistura TEOS: GPTMS (glicidoxipropiltrimetoxissilano) e obtiveram bons resultados para revestimentos obtidos a partir da proporção GPTMS:TEOS 3:1 sobre a liga de magnésio AZ31B.

2.3 ÁCIDOS FOSFÔNICOS

Ácidos alquilfosfônicos são moléculas que contém um grupo alquila ligado ao fósforo que por sua vez ainda encontra-se ligado a dois grupos hidroxila e a uma carbonila. O ODPA é um ácido fosfônico composto de uma cadeia carbônica simples contendo 18 átomos de carbono. A estrutura molecular do ODPA é apresentada na Figura 7.

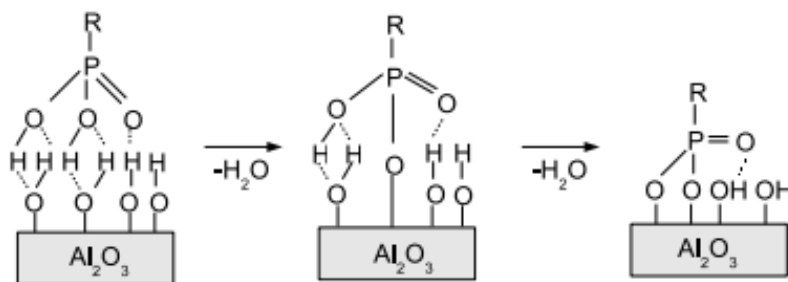
Figura 7 – Estrutura molecular do ácido octadecilfosfônico.



Os ácidos fosfônicos adsorvem-se preferencialmente sobre superfícies metálicas recobertas com óxidos e /ou hidróxidos, sendo um dos grupos mais efetivos na formação de camadas hidrofóbicas .

A adsorção de um ácido alquilfosfônico sobre óxido de alumínio se dá via mecanismo de condensação ácido base. A Figura 8 apresenta um esquema da interação de um ácido fosfônico sobre a superfície de óxido de alumínio. Os grupos P—OH presentes no ácido reagem com os grupos hidroxila da superfície, formando as ligações P—O—M através da liberação de água. A interação do grupo carbonila com os hidróxidos da superfície ocorre via ligação de hidrogênio, e a cadeia orgânica presente na molécula alinha-se perpendicularmente à superfície (LUSCHTINETZ et al, 2008).

Figura 8 – Esquema da interação de um ácido fosfônico sobre a superfície de óxido de alumínio.



2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (WOLYNEC, 2003)

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica na qual, ao invés de aplicar um potencial de corrente contínua se aplica um potencial de corrente alternada. Essa técnica mede a resposta em corrente dada por um eletrodo quando a este é aplicado um potencial de corrente alternada com diferentes frequências.

Sabendo que o potencial alternado varia com o tempo t de acordo com a equação:

$$E(t) = A \cos(2\pi f.t) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde $E(t)$ é o potencial de corrente alternada e f é a frequência em que a corrente oscila.

A resposta em corrente à esta oscilação de potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \sin(2\pi f.t + \phi) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde ϕ é o ângulo de fase.

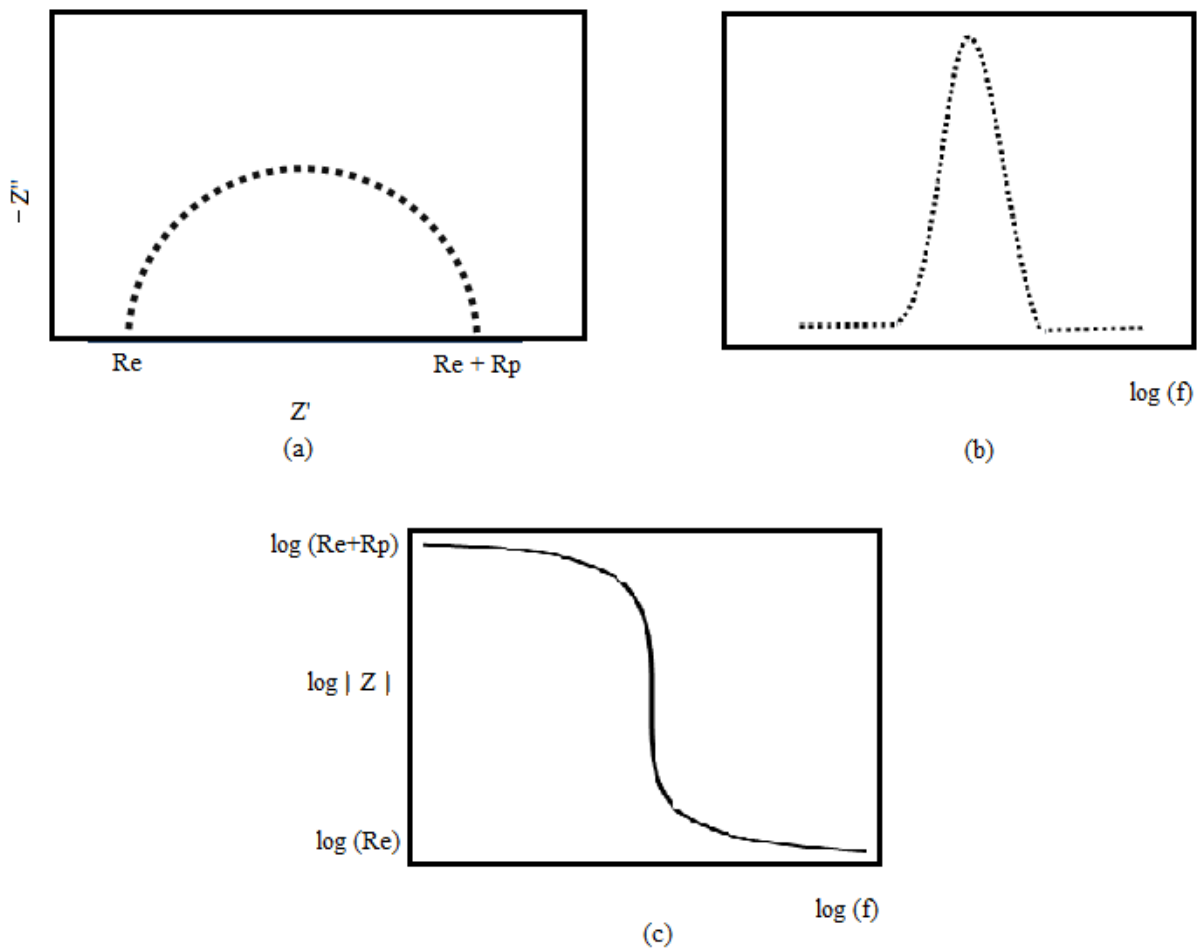
A relação entre $E(t)$ e $I(t)$ é dada por:

$$E(t) = Z I(t) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde Z é a impedância do sistema, que apresenta uma porção real e uma porção imaginária.

Uma forma de representar os resultados obtidos pela técnica é através de diagramas de Nyquist. Esses diagramas relacionam a componente real da impedância (Z') com a componente imaginária (Z''). Outro modo de representar graficamente os resultados é através do diagrama de Bode. O diagrama de Bode apresenta a variação do logaritmo do módulo da impedância com o logaritmo da frequência e a variação do ângulo de fase com o logaritmo da frequência. A Figura 9 apresenta as representações de Nyquist e Bode para a impedância.

Figura 9 - Representações de Nyquist (a) e Bode (b) e (c) para a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.



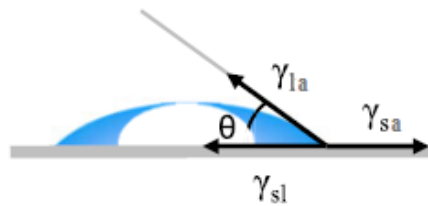
Como pode ser observado nas Figuras 9(a) e 9(c) a resistência de polarização (R_p) do eletrodo de trabalho pode ser obtida através de ambas as representações, sendo, no diagrama de Nyquist, obtida pela medida do diâmetro do arco. Quanto maior o seu valor menor a tendência do metal a corroer na solução teste e vice-versa. Ainda, conforme Palavani (2003), Tamborim (2008) e Dalmoro (2009) a impedância no limite da baixa frequência é um parâmetro usado para avaliar a resistência à corrosão de superfícies metálicas revestidas.

2.5 ÂNGULO DE CONTATO EM ÁGUA

A técnica de ângulo de contato em água, como o nome indica, baseia-se na medida do ângulo de contato de uma gota de água com a superfície de interesse. Segundo Yuan e Lee (2013) ângulos de contato menores que 90° correspondem à alta molhabilidade da superfície, enquanto que ângulos de contato maiores que 90° à baixa molhabilidade.

Descrito por Thomas Young em 1805 o ângulo de contato de uma gota de líquido em uma superfície sólida é definido através do equilíbrio entre três diferentes tensões como apresentado na Figura 10, onde γ_{la} é a tensão interfacial líquido-ar, γ_{sa} é a tensão interfacial sólido-ar e γ_{sl} é a tensão interfacial sólido líquido. A equação de Young (equação 7) fornece a relação entre as tensões e o ângulo de contato (θ).

Figura 10: Ilustração do equilíbrio entre γ_{la} , γ_{sa} e γ_{sl} para uma gota de água sobre uma superfície sólida.

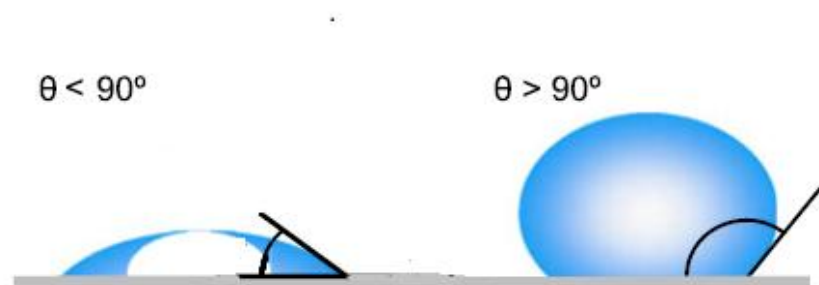


FONTE: YUAN E LEE, 2013

$$\gamma_{la} (\cos \theta) = \gamma_{sa} - \gamma_{sl} \quad (\text{Equação 7})$$

Portanto observa-se através da equação de Young que $\theta > 90^\circ$ resulta em $\gamma_{la} (\cos \theta)$ menor que zero e a tensão interfacial sólido-ar é menor que a tensão sólido-líquido. Como consequência o líquido não se espalha pela superfície sólida, resultando em uma superfície com baixa molhabilidade. Já para $\theta < 90^\circ$ o termo $\gamma_{la} (\cos \theta)$ é maior que zero, sendo portanto a tensão interfacial sólido-ar maior que a tensão sólido-líquido. O líquido, tendendo a diminuição das tensões, espalha-se pela superfície sólida, e diz-se que esta superfície apresenta alta molhabilidade. A Figura 11 ilustra superfícies com alta molhabilidade ($\theta < 90^\circ$) e baixa molhabilidade ($\theta > 90^\circ$).

Figura 11 - superfícies com alta molhabilidade ($\theta < 90^\circ$) e baixa molhabilidade ($\theta > 90^\circ$).



FONTE: YUAN E LEE, 2013.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo geral avaliar comparativamente duas diferentes alternativas a fim de melhorar a proteção anticorrosiva de filmes à base de TEOS. A primeira delas consiste na adição de ODPA (ácido octadecilfosfônico) à matriz de TEOS e a segunda, é a utilização de uma mistura de dois silanos formada por TEOS e TMSPM (3-trimetoxisililpropil metacrilato)

Como objetivos específicos pretende-se avaliar a influência:

- da proporção água:etanol nos banhos de preparação dos revestimentos de TEOS .
- da concentração de ODPA nos revestimentos de TEOS.
- da proporção TEOS:TMSPM nos revestimentos de silano.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAL

A liga de alumínio utilizada neste trabalho foi a AA 2024-T3 comercial, cuja composição se encontra na Tabela 1.

4.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados para a preparação dos banhos de silanos foram:

- Etanol absoluto (Nuclear 99,5%)
- ODPA (Sigma-Aldrich)
- TEOS (Acros Organics 98%)
- TMSPM (Sigma-Aldrich 98%)

Para a realização das análises eletroquímicas utilizou-se NaCl P.A. obtido da Fmaia.

4.3 PROCESSO DE REVESTIMENTO

Corpos de prova da liga AA2024-T3 foram preparados com lixas de granulometria 280, 600 e 1200 seguido de lavagem com água deionizada e secagem sob ar quente. Após isso realizou-se um pré-tratamento ácido que consistiu na imersão por 5 minutos dos corpos de prova em solução de ácido acético na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ seguido de lavagem com água e secagem sob ar quente. (DALMORO et al., 2012b)

Após pré-tratamento os corpos de prova foram transferidos para o banho de silano, deixados em agitação por 30 minutos seguido de processo de cura de 1 hora a $90 - 100^\circ\text{C}$.

4.4 PREPARAÇÃO DOS BANHOS SILANIZANTES

A fim de avaliar a influência da diminuição da proporção etanol:água nos banhos, bem como o efeito da adição de ODPA foram preparadas soluções contendo TEOS em diferentes proporções água:álcool e contendo ou não ácido octadecilfosfônico em diferentes concentrações de acordo com a Tabela 2. As misturas foram deixadas em agitação por 1h seguido de 72h de repouso.

Tabela 2 - Composição volumétrica dos banhos em diferentes proporções etanol:água.

Banho	Composição Volumétrica
90et	90% etanol 6% água deionizada 4% TEOS
90et 5×10^{-5} ODPa	90% etanol 6% água deionizada 4% TEOS e ODPa de modo que a concentração no banho fosse de 5×10^{-5} mol L ⁻¹ .
90et 5×10^{-4} ODPa	90% etanol 6% água deionizada 4% TEOS e ODPa de modo que a concentração no banho fosse de 5×10^{-4} mol L ⁻¹ .
80et	80% etanol 16% água deionizada 4% TEOS
80et 5×10^{-5} ODPa	80% etanol 16% água deionizada 4% TEOS e ODPa de modo que a concentração no banho fosse de 5×10^{-5} mol L ⁻¹ .
80et 5×10^{-4} ODPa	80% etanol 16% água deionizada 4% TEOS e ODPa de modo que a concentração no banho fosse de 5×10^{-4} mol L ⁻¹ .
70et	70% etanol 26% água deionizada 4% TEOS
70et 5×10^{-5} ODPa	70% etanol 26% água deionizada 4% TEOS e ODPa de modo que a concentração no banho fosse de 5×10^{-5} mol L ⁻¹ .
70et 5×10^{-4} ODPa	70% etanol 26% água deionizada 4% TEOS e ODPa de modo que a concentração no banho fosse de 5×10^{-4} mol L ⁻¹ .

Para avaliar o efeito da adição de TMSPM aos revestimentos de TEOS foram preparadas soluções contendo diferentes proporções TMSPM : TEOS cujas composições são apresentadas na Tabela 3. As soluções foram deixadas em agitação por 1h seguido de 72h de repouso. A Figura 12 apresenta a estrutura molecular do TMSPM.

Figura 12 – Estrutura molecular do (3-trimetoxisilil)propil metacrilato.

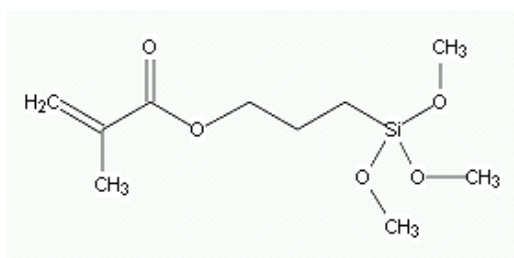


Tabela 3 - Composição volumétrica dos banhos em diferentes proporções TEOS:TMSPM.

Banho	Composição Volumétrica
90et 1TMSPM	90% etanol 6% água deionizada 3%TEOS 1% TMSPM
90et 2TMSPM	90% etanol 6% água deionizada 2%TEOS 2% TMSPM
90et 3TMSPM	90% etanol 6% água deionizada 1%TEOS 3% TMSPM
90et 4TMSPM	90% etanol 6% água deionizada 4% TMSPM

4.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula de três eletrodos na qual o eletrodo de trabalho consistia na liga AA2024-T3 com e sem revestimento com área exposta de 1cm^2 , o eletrodo de referência utilizado foi eletrodo de calomelano saturado e contra eletrodo de platina. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas no aparelho PGSTAT 30 da AUTOLAB em solução $0,05\text{ mol L}^{-1}$ NaCl. Os ensaios de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 100 kHz - 10 mHz com amplitude de voltagem senoidal de 10mV em diferentes tempos de imersão. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram realizadas a 2mV/s após 1h de imersão das amostras na solução de NaCl variando-se o potencial de -750 mV à 250 mV.

4.6 ÂNGULO DE CONTATO EM ÁGUA

A análise da hidrofobicidade da superfície foi realizada através de medidas do ângulo de contato em água. As medidas foram realizadas em um microscópio digital da marca Digital Blue, modelo QXS com auxílio do software Surf tens.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

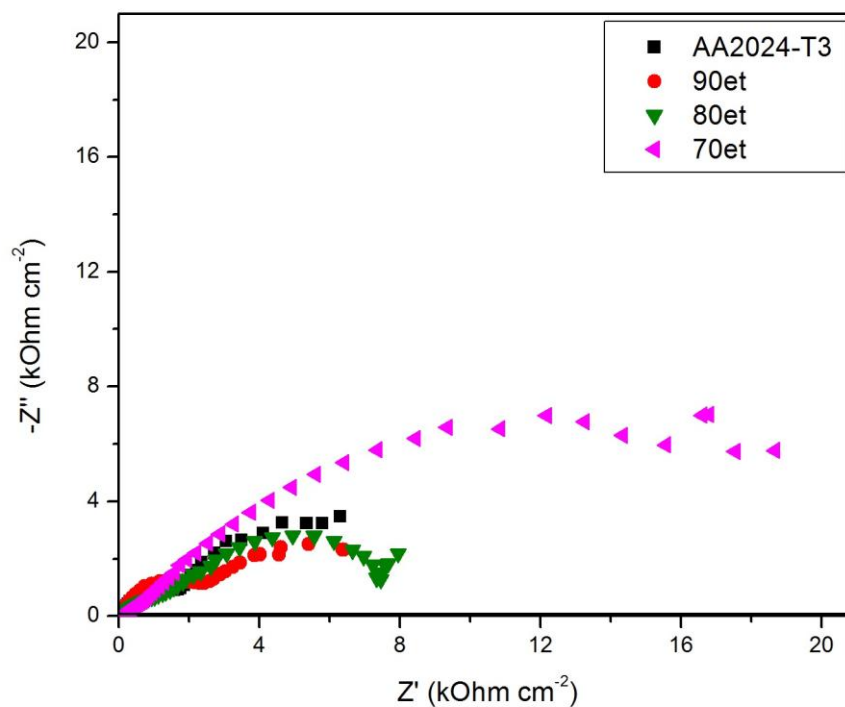
5.1 ADIÇÃO DE ODPA AOS FILMES DE TEOS

5.1.1 Técnicas Eletroquímicas

Técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica foram utilizadas para avaliar o comportamento eletroquímico dos revestimentos de TEOS obtidos a partir das diferentes proporções água: álcool em ausência e presença de ODPA.

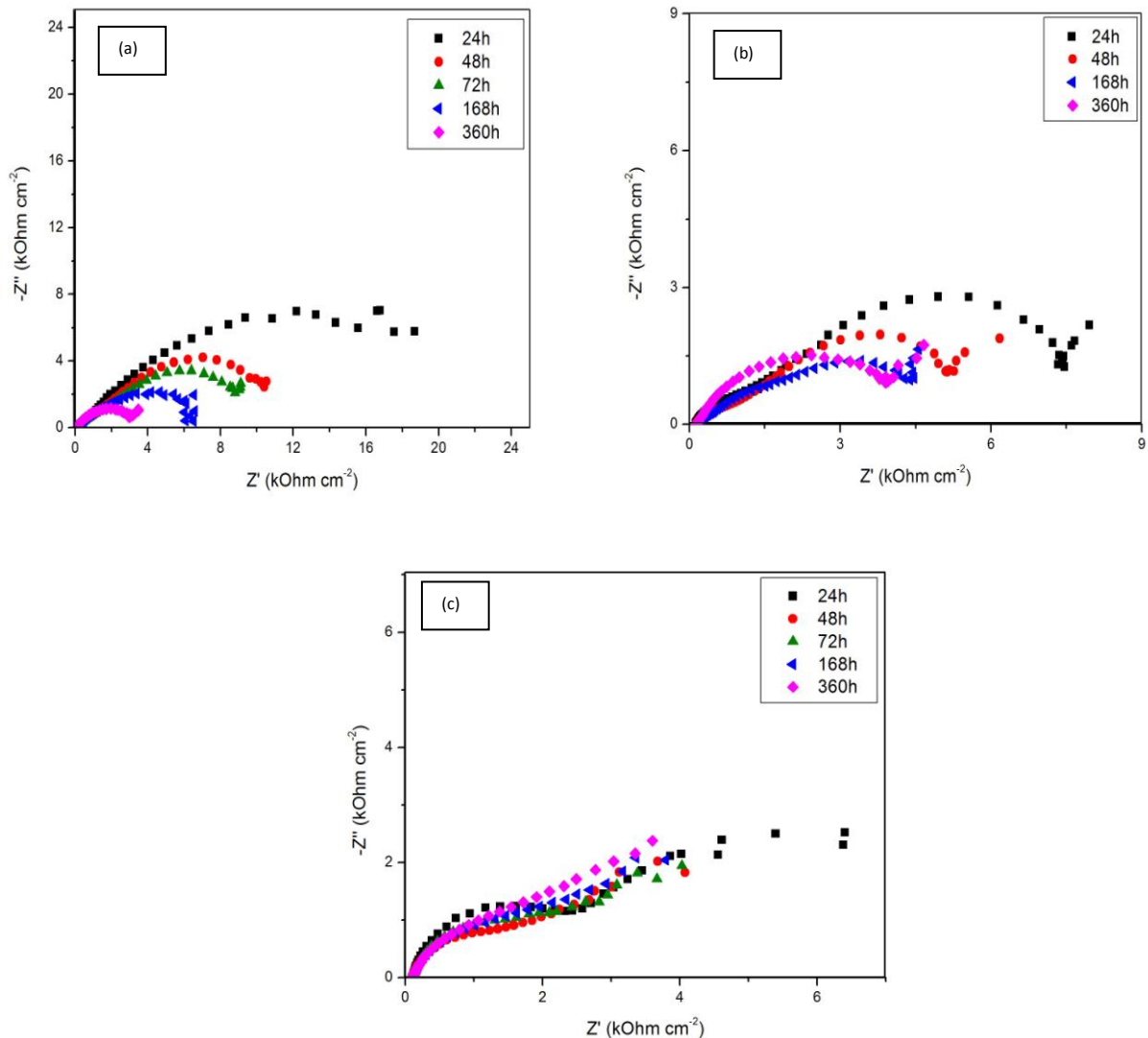
A Figura 13 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para a liga e para os revestimentos de TEOS em diferentes proporções etanol:água após 24 horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L. É possível observar que os revestimentos 90et e 80et não conferiram melhora considerável ao desempenho anticorrosivo da liga. O filme obtido a partir de 70et aumentou consideravelmente a resistência de polarização da liga.

Figura 13 – Diagramas de Nyquist da liga AA 2024- T3 revestida com TEOS para as diferentes proporções etanol:água após 24h de imersão em NaCl 0,05mol/L.



A figura 14 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para 70et, 80et e 90et após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 0,05mol/L. Neste trabalho a menor frequência utilizada foi de 10mHz e o valor da resistência nesta frequência ($R_{10\text{mHz}}$) foi utilizado para comparar o desempenho anticorrosivo das amostras. É possível observar que a $R_{10\text{mHz}}$ do revestimento obtido a partir de 70et diminui consideravelmente com o tempo de imersão (de 16,41 kOhm/cm² em 24h para 3,47 kOhm/cm² em 360h). Isto se deve, possivelmente à presença de poros existentes no filme pelos quais o eletrólito penetra promovendo a corrosão da liga. Também é observada queda no valor de $R_{10\text{mHz}}$ com o aumento do tempo de imersão para o revestimento obtido a partir de 80et sendo $R_{10\text{mHz}}$ após 24h igual a 8,53 kOhm/cm² e $R_{10\text{mHz}}$ após 168h igual a 4,56 kOhm/cm². Para esse revestimento não se observa grande variação na resistência quando o tempo de imersão varia de 168h (4,56 kOhm/cm²) para 360h (4,66 kOhm/cm²). Esse fato pode estar relacionado com produtos de corrosão que se depositam nos poros do filme impedindo o contato do eletrólito com o metal e, portanto funcionam como uma barreira à corrosão. Filmes obtidos a partir de 90et apresentam maior estabilidade com o tempo, sendo $R_{10\text{mHz}}$ igual a 6,40 em 24h e 4,06 kOhm/cm² em 360h.

Figura 14 – Diagramas de Nyquist obtidos para 70et (a), 80et(b) e 90et (c) após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

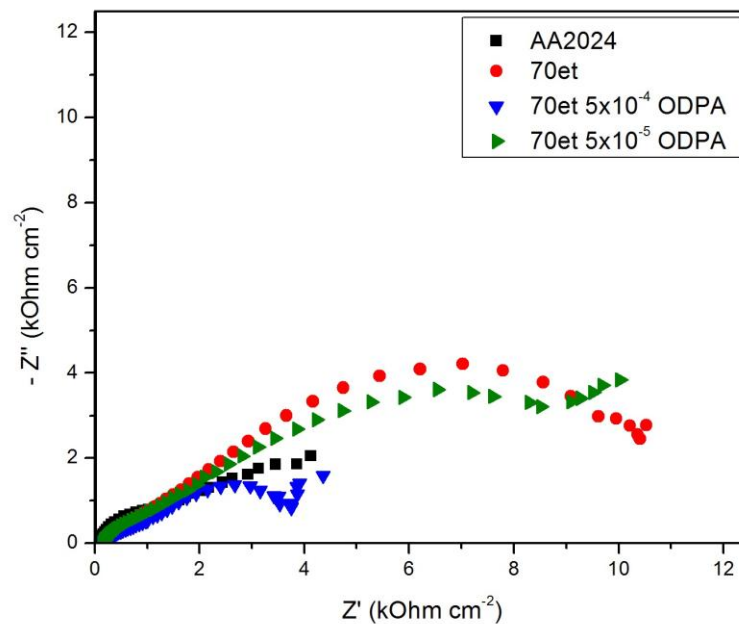


A maior estabilidade do filme formado a partir de 90et pode ser explicada pela morfologia dos filmes formados. Segundo Balbyshev e colaboradores (2003) a razão em mol entre água e alcóxido define uma razão R ($R = \text{mol água/mol alcóxido}$) que quando é aproximadamente igual a 4 propicia a formação de estruturas lineares, capazes de formar filmes mais densos. Quando $R \sim 10$ ocorre a formação de cadeias circulares de siloxanos o que dá origem a estruturas porosas. E por fim quando $R \sim 20$ é formada uma estrutura tridimensional particulada. O excesso de água acelera as reações de hidrólise e retarda as reações de condensação, uma vez que água é produzida nestas, existindo um maior número de monômeros hidrolisados antes que as reações de condensação ocorram de forma significativa. E assim, a condensação de espécies quase totalmente hidrolisadas favorece o estabelecimento

de ligações de siloxano cíclicas ou ramificadas e o crescimento de estruturas particuladas. Filmes obtidos a partir de 90et apresentam $R \sim 4$, filmes obtidos a partir de 80et apresentam $R \sim 12$ e filmes obtidos a partir de 70et foram obtidos a partir de $R \sim 20$.

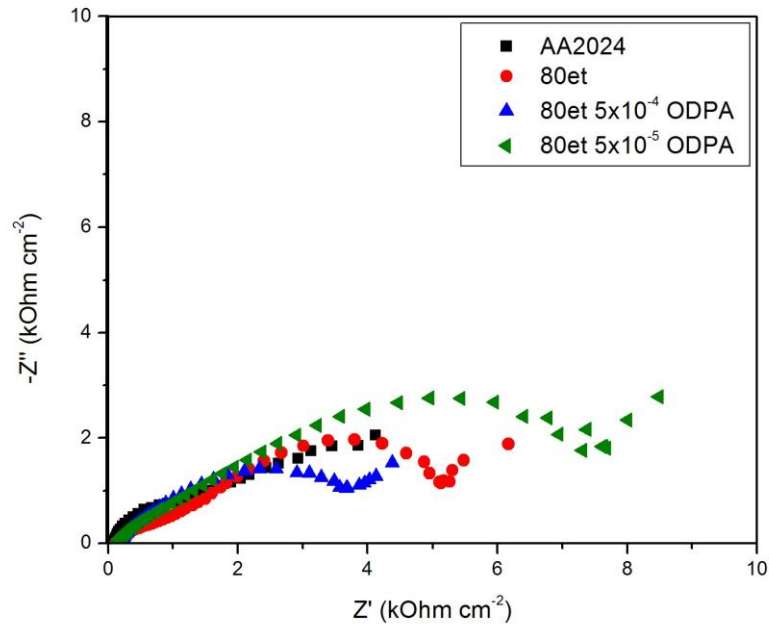
A partir de resultados da literatura (Dalmoro, 2012) foram testadas duas concentrações de ODPa: 5×10^{-5} e 5×10^{-4} mol/L.

Figura 15 – Diagramas de Nyquist obtidos para 70et sem ODPa e com ODPa nas concentrações de 5×10^{-5} mol/L e 5×10^{-4} mol/L após imersão por 48 horas em NaCl 0,05 mol/L.



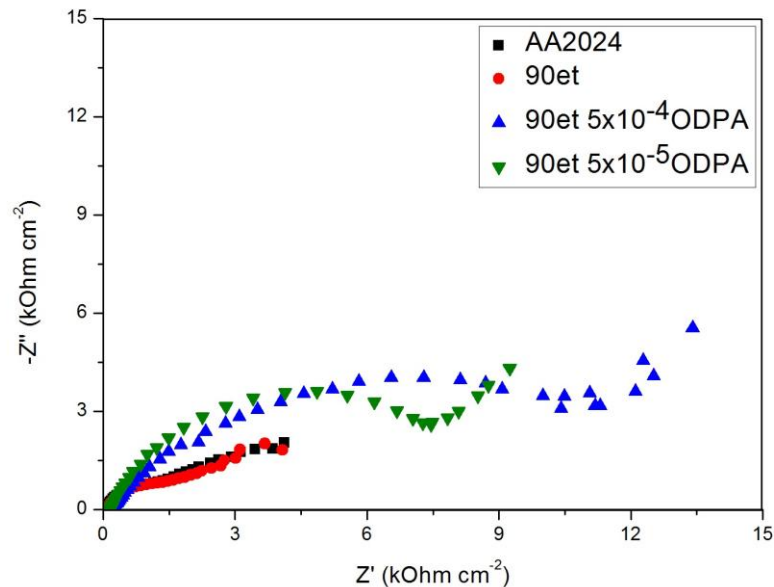
A Figura 15 por sua vez apresenta filmes contendo 70% de etanol com e sem a adição de ODPa após 48h de imersão em NaCl 0,05 mol/L. A adição de ODPa ao banho silanzante na concentração de 5×10^{-5} mol/L não conferiu melhora ao filme. A adição do ácido fosfônico na concentração de 5×10^{-4} mol/L acarretou a diminuição da resistência de polarização quando comparado ao filme sem ODPa. Segundo Yasakau e colaboradores (2008) quando em grandes quantidades o inibidor pode prejudicar a reticulação do filme de silano, resultando em filmes mal formados e suscetíveis ao ataque do eletrólito. Comportamento semelhante é apresentado na figura 16 que mostra os diagramas de Nyquist obtidos a partir de 80et com e sem a adição de ODPa após 48h de imersão em solução de NaCl. Neste caso a adição de ODPa na concentração de 5×10^{-5} mol/L conferiu melhora ao revestimento como pode ser observado pelo maior diâmetro de arco apresentado por esse revestimento.

Figura 16 – Diagramas de Nyquist obtidos para 80et sem ODPA e com ODPA nas concentrações de 5×10^{-5} mol/L e 5×10^{-4} mol/L após imersão por 48 horas em NaCl 0,05 mol/L.



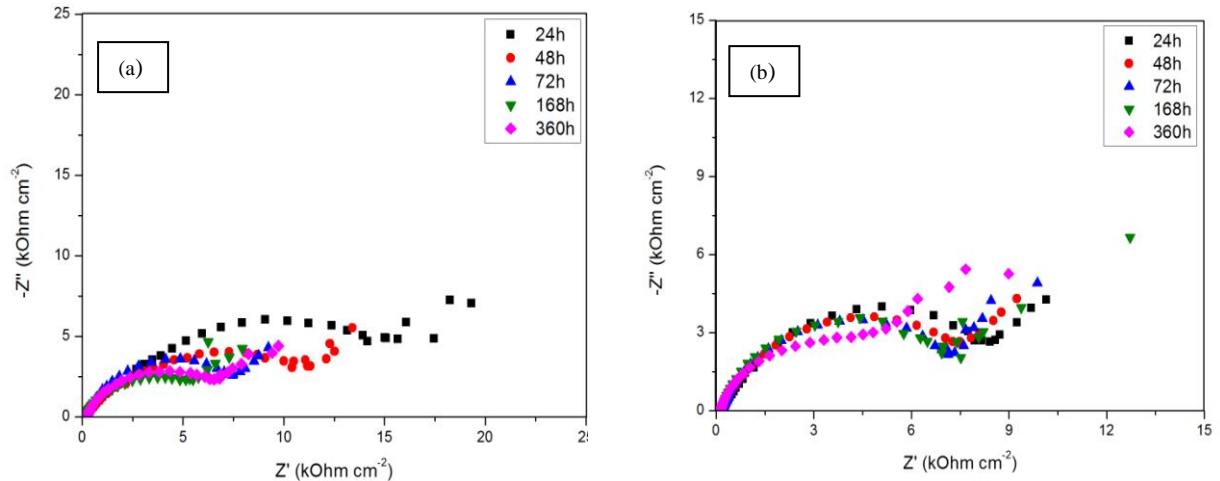
Para filmes obtidos a partir de 90et ambas as concentrações de ODPA conferiram melhora ao desempenho anticorrosivo da liga conforme apresentado na Figura 17. É possível observar que, para 48 horas de imersão o filme que apresenta maior diâmetro de arco, e, portanto maior resistência de polarização (R_p) é aquele formado a partir de 90et 5×10^{-4} mol/L ODPA.

Figura 17 – Diagramas de Nyquist obtidos para 90et sem ODPA e com ODPA nas concentrações de 5×10^{-5} mol/L e 5×10^{-4} mol/L após imersão por 48 horas em NaCl 0,05 mol/L.



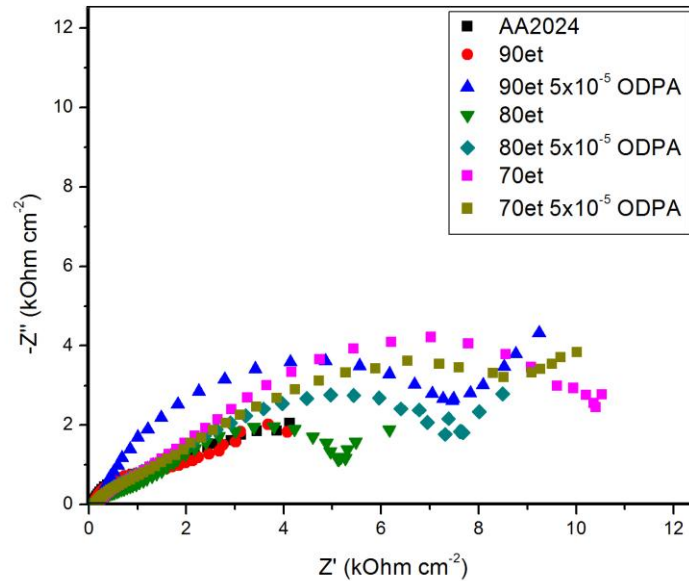
Uma vez que ambas as concentrações de inibidor conferiram melhora aos filmes 90et se fez necessária a comparação do desempenho desses revestimentos com o tempo de imersão, a fim de observar qual a concentração ótima de ODPA no banho contendo 90% etanol. A Figura 18 apresenta diagramas de Nyquist obtidos para os revestimentos 90et 5×10^{-5} ODPA(a) e 90 5×10^{-4} ODPA (b) após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol/L. É possível observar para os filmes obtidos a partir de 90et 5×10^{-5} ODPA que $R_{10\text{mHz}}$ varia de 10,15 kOhm/cm² em 24h para 8,99 kOhm/cm² em 360h, enquanto que para aqueles filmes obtidos a partir de 5×10^{-4} ODPA a $R_{10\text{mHz}}$ varia de 19,32 kOhm/cm² em 24h para 9,73 kOhm/cm² em 360h, portanto ainda que o filme 90et 5×10^{-4} ODPA apresente melhor desempenho nos tempos iniciais de imersão, dentre aqueles contendo 90et, em tempos superiores têm seu desempenho prejudicado. Pela maior estabilidade apresentada pelos filmes obtidos a partir de 90et 5×10^{-5} ODPA essa foi definida como a concentração ótima de ODPA no banho.

Figura 18 – Diagramas de Nyquist obtidos para 90et 5×10^{-4} mol/L ODPA (a) e 90et 5×10^{-5} mol/L ODPA (b) após diferentes tempos de imersão em NaCl 0,05 mol/L.



Avaliada a concentração ótima do ácido fosfônico se fez necessário a comparação de todas as proporções água:álcool estudadas contendo ou não 5×10^{-5} ODPA em diferentes tempos de imersão. A Figura 19 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos após 48h de imersão em NaCl 0,05 mol/L. É possível observar que para este tempo os maiores valores de R_p são observados para 70et, seguido de 70et 5×10^{-5} ODPA e 90et 5×10^{-5} ODPA.

Figura 19 – Diagramas de Nyquist obtidos após 48 horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L.



Porém, para tempos superiores, como 168h (Figura 20), o melhor desempenho anticorrosivo é observado para o filme obtido a partir de 90et 5×10^{-5} ODPa. A $R_{10\text{mHz}}$ do filme obtido a partir de 70et é de $6,50 \text{ kOhm/cm}^2$ para 168h, apresentando uma queda de $4,03 \text{ kOhm/cm}^2$ quando comparado à 48h. O mesmo acontece com filme obtido a partir de 70et 5×10^{-5} ODPa sendo a queda de $4,73 \text{ kOhm/cm}^2$ quando de 48 para 168h. O revestimento de 90et 5×10^{-5} ODPa apresentou $R_{10\text{mHz}}$ $9,24 \text{ kOhm/cm}^2$ em 48h e $12,72 \text{ kOhm/cm}^2$ em 168h. A Tabela 4 apresenta os valores $R_{10\text{mHz}}$ para os revestimentos estudados após 48h e 168h de imersão em NaCl 0,05 M.

Figura 20 – Diagramas de Nyquist obtidos após 168 horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

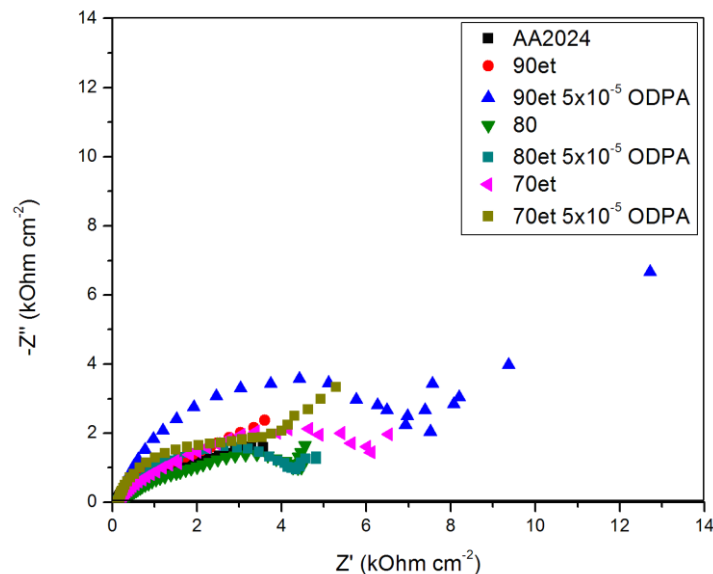


Tabela 4 – Valores $R_{10\text{mHz}}$ para os revestimentos obtidos a partir de TEOS e TEOS 5×10^{-5} ODPA após 48 e 168h de imersão em NaCl 0,05 M.

Revestimento	$R_{10\text{mHz}(48\text{h})}$ (kOhm/cm ²)	$R_{10\text{mHz}(168\text{h})}$ (kOhm/cm ²)
Liga Nua	4,12	3,57
90et	4,07	3,79
90et 5×10^{-5} ODPA	9,24	12,72
80et	5,28	4,56
80et 5×10^{-5} ODPA	8,49	4,82
70et	10,53	6,50
70et 5×10^{-5} ODPA	10,02	5,29

A Figura 21 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas para os filmes de TEOS obtidos a partir de diferentes proporções água:etanol na ausência e presença de ODPA na concentração de 5×10^{-5} mol/L. Os revestimentos que apresentaram menores valores de densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) foram aqueles obtidos a partir de 70et e 90et 5×10^{-5} ODPA, apesar dos valores de E_{corr} não sofrerem variação significativa. Os valores de E_{corr} e J_{corr} obtidos a partir das curvas de polarização são apresentados na Tabela 5.

Figura 21 – Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as diferentes proporções água:etanol na ausência e presença de ODPA na concentração de 5×10^{-5} mol/L após 1h de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

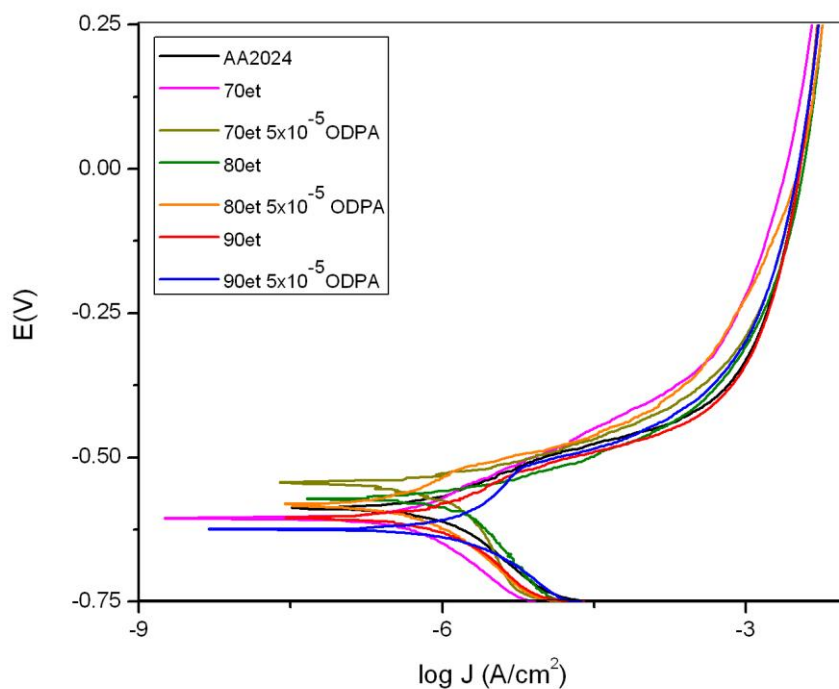


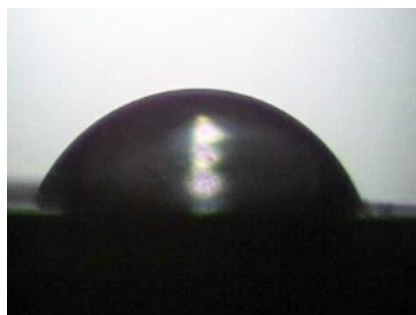
Tabela 5 - Valores de E_{corr} e J_{corr} observados para os diferentes revestimentos estudados.

Revestimento	E_{corr} (V)	J_{corr} (A cm^{-2})
Liga nua	-0,59	$5,0 \times 10^{-7}$
90et	-0,60	$3,6 \times 10^{-7}$
90et 5×10^{-5} ODPA	-0,62	$1,8 \times 10^{-7}$
80et	-0,57	$4,2 \times 10^{-7}$
80et 5×10^{-5} ODPA	-0,58	$2,4 \times 10^{-7}$
70et	-0,60	$1,3 \times 10^{-7}$
70et 5×10^{-5} ODPA	-0,54	$2,5 \times 10^{-7}$

5.1.2 Ângulo de Contato em Água

A Figura 22 apresenta a imagem de ângulo de contato em água obtida para a liga AA2024-T3 apenas polida. É possível observar que a gota se espalha sobre a liga, mostrando que a superfície é bastante hidrofílica. O ângulo de contato (θ) obtido para a liga foi de 63° .

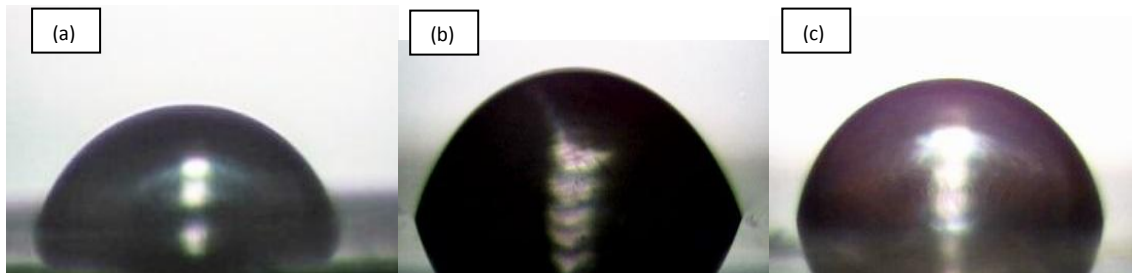
Figura 22 - Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024-T3 polida.



Ângulos de contato obtidos para a liga revestida com 90et, 80et e 70et são mostrados na figura 23. Os valores de ângulo obtidos foram 70° para 90et, 71° para 80et e 72° para 70et. Não foi possível observar diferença significativa na molhabilidade da superfície quando comparada à liga nua. Este resultado era esperado uma vez que TEOS é um silano não

funcionalizado, contendo quatro grupamentos etóxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ —), sendo bastante hidrofílico o que justifica os valores de ângulos de contato obtidos.

Figura 23- Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024 revestida com 90et(a), 80et(b) e 70et(c).



A figura 24 apresenta as imagens obtidas para água sobre a liga revestida com 90et 5×10^{-5} ODPA, 80et 5×10^{-5} ODPA e 70et 5×10^{-5} ODPA. Os valores de θ obtidos foram 97° para 90et 5×10^{-5} ODPA, 100° para 80et 5×10^{-5} ODPA e 102° para 70et 5×10^{-5} ODPA. A adição de ácido fosfônico aos revestimentos resulta no aumento dos valores de θ observados. Isto acontece devido à existência da cadeia orgânica contendo 18 átomos de carbono na estrutura do ácido que sendo bastante apolar confere ao filme maior hidrofobicidade. A Tabela 6 apresenta os valores de θ obtidos para as amostras analisadas.

Figura 24 - Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024 revestida com 90et 5×10^{-5} ODPA (a), 80et 5×10^{-5} ODPA (b) e 70et 5×10^{-5} ODPA (c).

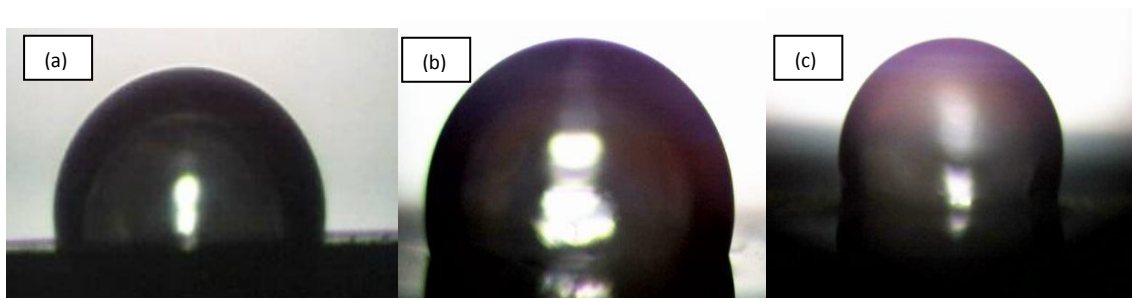


Tabela 6 - Ângulos de contato obtidos para a liga nua e para os revestimentos contendo ou não ODPA.

Amostra	Ângulo (°)
Liga Nua	63
90et	70
90et 5×10^{-5} ODPA	97
80et	71
80et 5×10^{-5} ODPA	100
70et	72
70et 5×10^{-5} ODPA	102

5.2 ADIÇÃO DE DIFERENTES PROPORÇÕES DE TMSPM AOS FILMES DE TEOS

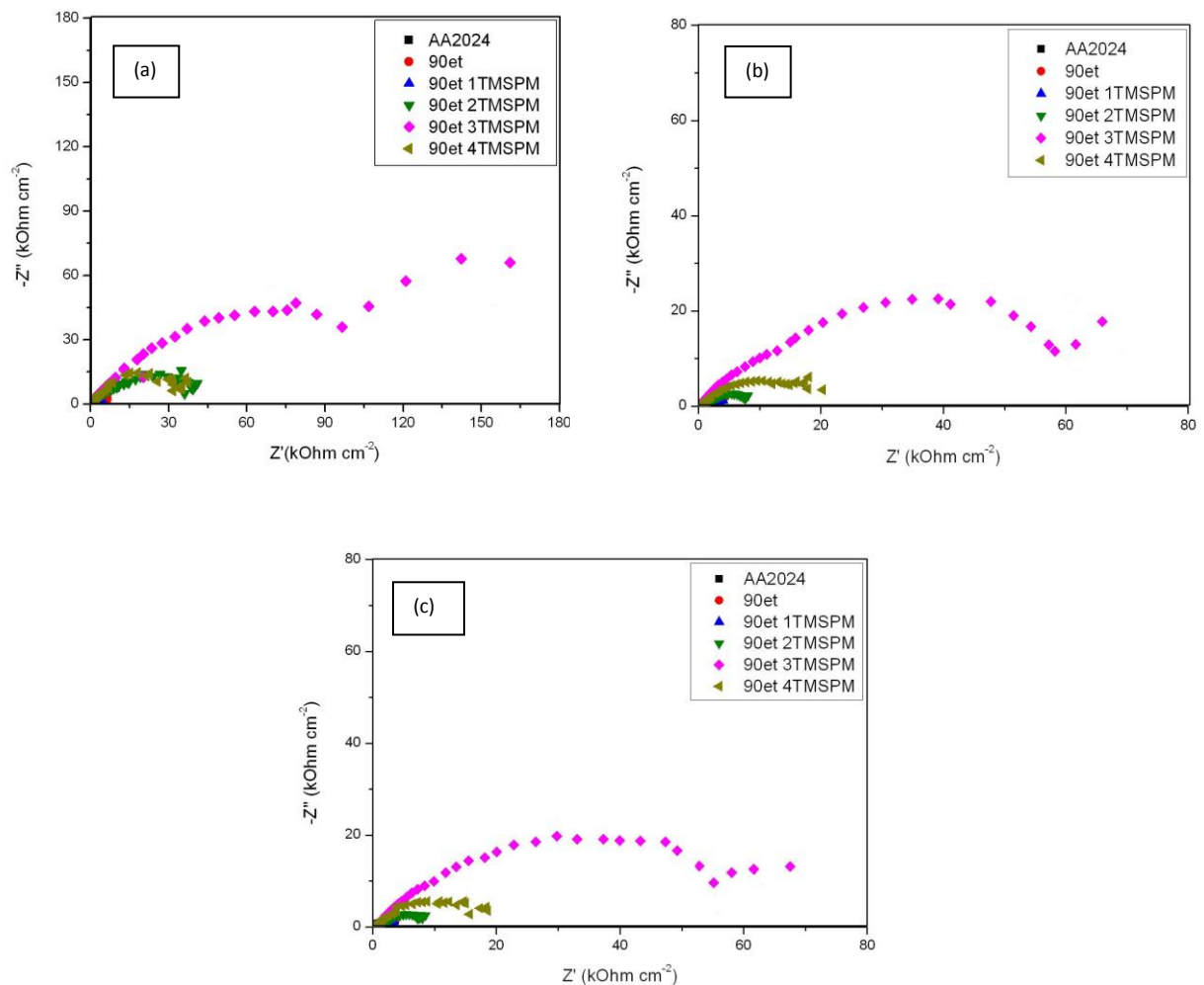
5.2.1 Técnicas Eletroquímicas

Os diagramas de Nyquist obtidos para as proporções TEOS:TMSPM em 24, 48 e 72 horas de imersão em NaCl são apresentados na Figura 25. É possível observar em (a) que após 24h de imersão os revestimentos obtidos a partir de 90et 2TMSPM, 90et 3TMSPM e 90et 4TMSPM apresentaram os melhores desempenhos anticorrosivos. O revestimento obtido a partir de 90et 3TMSPM foi o que apresentou maior R_p , indicando que a combinação entre TEOS:TMSPM na proporção 1:3 propicia a formação de revestimentos com maior reticulação e portanto, apresentando maiores propriedades barreira. Conforme apresentado anteriormente filmes obtidos a partir de 90et não conferem proteção significativa à liga. Filmes obtidos a partir 90et 1TMSPM também não conferiram proteção a liga, mostrando que a adição de 1% de TMSPM não é suficiente para modificar de maneira considerável as propriedades anticorrosivas do revestimento a base de TEOS.

Em (b) são apresentados os diagramas obtidos para 48h de imersão em cloreto. Ocorre uma diminuição nas propriedades anticorrosivas do filme obtido a partir de 90et 3TMSPM, porém este ainda é o que apresenta o melhor desempenho frente a outras proporções

TEOS:TMSPM. Ainda é possível observar que quando o tempo de imersão varia de 24h para 48h ocorre uma grande variação na resistência de polarização do filme obtido a partir de 90et 2TMSPM. O filme obtido a partir de 90et 4TMSPM não altera significativamente a sua resistência, desse modo após 48h de imersão apresenta melhor desempenho que aquele obtido a partir de 90et 2TMSPM. Ainda quando o tempo de imersão aumenta para 72h (c) o diâmetro dos arcos observados permanece constante, indicando que modificações significativas não são observadas no desempenho de nenhum dos revestimentos estudados.

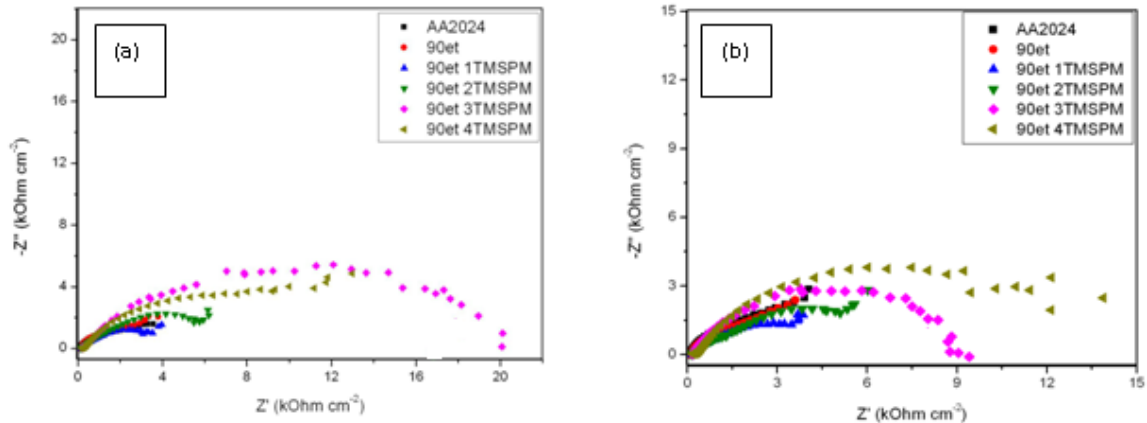
Figura 25 – Diagramas de Nyquist obtidos após 24 (a), 48 (b) e 72 (c) horas de imersão em NaCl 0,05mol/L.



A Figura 26 apresenta os diagramas obtidos após 168 e 360 horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L. É possível observar comportamento indutivo para a liga revestida com 90et

3TMSPM a partir de 168h de imersão. Em 360h de imersão o revestimento contendo 4% de TMSPM é o que apresenta melhor desempenho anticorrosivo.

Figura 26 – Diagramas de Nyquist obtidos para as proporções TEOS:TMSPM após 168(a) e 360(b) horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L.



A Tabela 7 apresenta os valores de $R_{10\text{mHz}}$ obtidos em diferentes tempos de imersão para os revestimentos estudados. Também são apresentados os valores de $R_{10\text{mHz}}$ obtidos para a liga nua.

Tabela 7 - Valores de $R_{10\text{mHz}}$ obtidos em diferentes tempos de imersão para os revestimentos estudados.

Revestimento	$R_{10\text{mHz}}(24\text{h})$ (kOhm/cm ²)	$R_{10\text{mHz}}(48\text{h})$ (kOhm/cm ²)	$R_{10\text{mHz}}(72\text{h})$ (kOhm/cm ²)	$R_{10\text{mHz}}(168\text{h})$ (kOhm/cm ²)	$R_{10\text{mHz}}(360\text{h})$ (kOhm/cm ²)
Liga nua	6,30	4,12	3,66	3,57	4,06
90et	6,40	4,08	4,03	3,79	3,60
90et 1TMSPM	4,47	4,04	3,39	3,96	3,86
90et 2TMSPM	4,10	8,28	8,49	6,20	6,01
90et 3TMSPM	161	70,15	67,50	19,14	9,40
90et 4TMSPM	37,43	20,28	18,56	12,98	13,88

A Figura 27 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as diferentes proporções de TMSPM após 1h de imersão em NaCl 0,05 mol/L. Menores densidades de corrente foram observadas para todas as amostras revestidas quando comparadas à liga nua, indicando que os revestimentos conferem proteção à liga em situação de polarização. O revestimento que apresentou menor densidade de corrente anódica, catódica e de corrosão (J_{corr}) foi aquele obtido a partir de 3% de TMSPM. O revestimento obtido a partir de 4% de TMSPM apresentou maior densidade de corrente que aquele obtido a partir de 3% TMSPM estando, portanto, de acordo com os resultados obtidos por EIE. Pequenas variações nos valores de potencial de corrosão (E_{corr}) foram observadas. Os valores de E_{corr} e J_{corr} são apresentados na Tabela 8

Figura 27 – Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as diferentes proporções de TMSPM após 1h de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

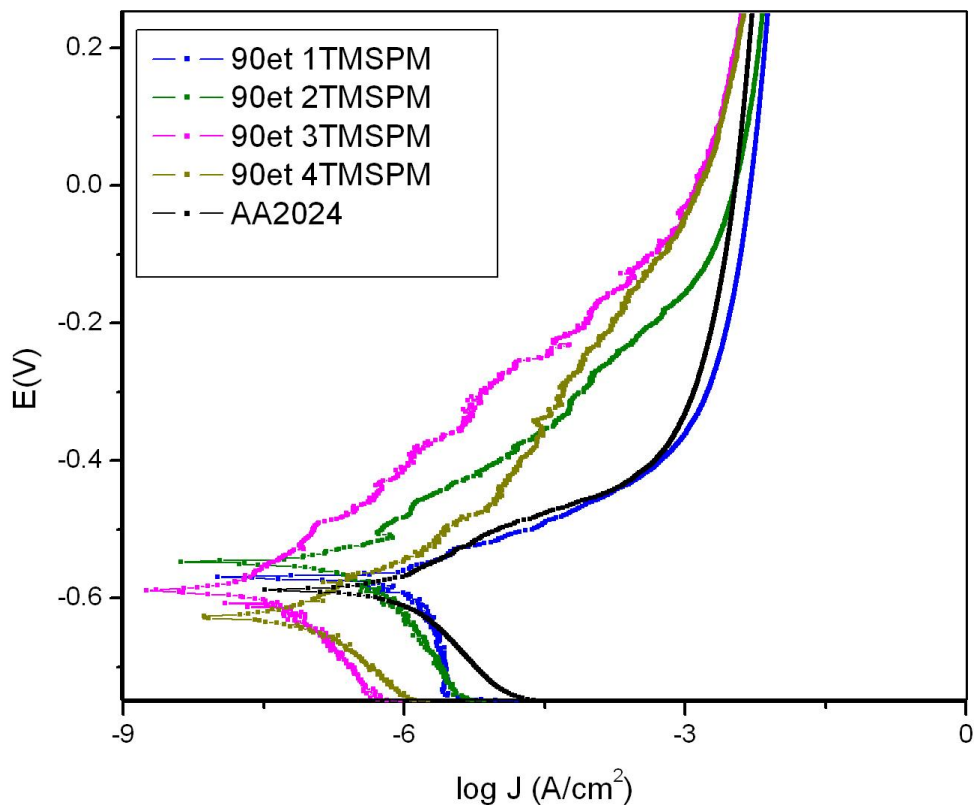


Tabela 8 - Valores de E_{corr} e J_{corr} observados para os diferentes revestimentos estudados.

Revestimento	E_{corr} (V)	J_{corr} (A cm^{-2})
Liga nua	-0,59	$5,0 \times 10^{-7}$
90et 1TMSPM	-0,58	$2,7 \times 10^{-7}$
90et 2TMSPM	-0,54	$8,7 \times 10^{-8}$
90et 3TMSPM	-0,59	$1,2 \times 10^{-8}$
90et 4TMSPM	-0,62	$5,3 \times 10^{-8}$

5.2.2 Ângulo de Contato em Água

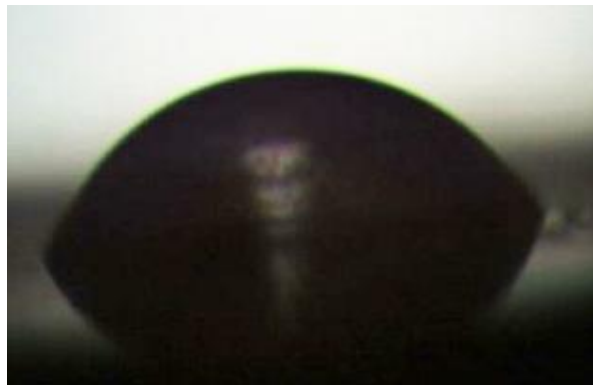
A fim de avaliar a hidrofobicidade da superfície da liga revestida com 90et 1TMSPM, 90et 2TMSPM, 90et 3TMSPM, 90et 4TMSPM realizou-se medidas de ângulo de contato em água. As imagens obtidas para as proporções TMSPM:TEOS são apresentadas na Figura 28. Diferença significativa no valor de ângulo de contato quando comparado ao filme obtido apenas a base de TEOS (70°) não foi observada. O silano TMSPM apresenta o grupamento metacrilato o que confere polaridade à estrutura, portanto, a mistura desse silano à TEOS não resulta em superfícies hidrofóbicas, já que ambos os silanos utilizados apresentam características hidrofílicas. Ângulos de 74° , 76° e 73° foram obtidos para os filmes 90et 1TMSPM, 90et 2TMSPM e 90et 3TMSPM respectivamente.

Figura 28- Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024 revestida com 90et 1TMSPM (a), 90et 2TMSPM (b) e 90et 3TMSPM (c).



A imagem de ângulo de contato obtida para o revestimento 90et 4TMSPM é apresentada na Figura 29. É possível observar que a gota se espalha sobre a superfície, mostrando que o revestimento tem características hidrofílicas. O ângulo obtido foi de 61°.

Figura 29- Imagem de ângulo de contato obtida para a liga AA2024 revestida com 90et 4TMSPM .



Estes resultados são indícios de que a melhora causada no desempenho dos filmes contendo TMSPM não está relacionada com a hidrofobicidade da superfície e sim com a formação de filmes com maior reticulação. Os valores de ângulo de contato observados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Ângulos de contato obtidos para a os revestimentos obtidos a partir das diferentes proporções TEOS:TMSPM.

Revestimento	Ângulo(°)
90et 1TMSPM	74
90et 2TMSPM	76
90et 3TMSPM	73
90et 4TMSPM	61

5.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS REVESTIMENTOS TEOS-TMSPM E TEOS-ODPA

Após a avaliação das melhores concentrações de adição de ODPA e TMSPM aos revestimentos a base de TEOS realizou-se a comparação entre os melhores revestimentos obtidos com o intuito de avaliar qual a melhor alternativa para melhora do revestimento de TEOS. As Figuras 30, 31 e 32 apresentam os diagramas de Nyquist obtidos para 90et 5×10^{-5} ODPA e 90et 3TMSPM após diferentes tempos de imersão. É possível observar que o revestimento contendo TMSPM apresenta maior resistência de polarização no tempo inicial (24 horas) e no tempo intermediário (72 horas), quando o tempo aumenta para 360 horas pode-se observar que o revestimento obtido a partir de 90et 5×10^{-5} ODPA é o que apresenta melhor desempenho, devido à estabilidade dos filmes obtidos com o ácido fosfônico e a degradação daqueles obtidos a partir de 90et 3TMSPM que perdem suas propriedades anticorrosivas com o passar do tempo. Em 360 horas de imersão ainda pode-se observar comportamento indutivo para a liga revestida com 90et 3TMSPM o que não é observado para o revestimento obtido a partir de 90et 5×10^{-5} ODPA. Este comportamento indutivo é associado à adsorção específica de íons cloretos que atacam a superfície metálica provocando o aparecimento de atividade corrosiva (WOLYNEC, 2003).

Figura 30 – Diagramas de Nyquist obtidos após 24 horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

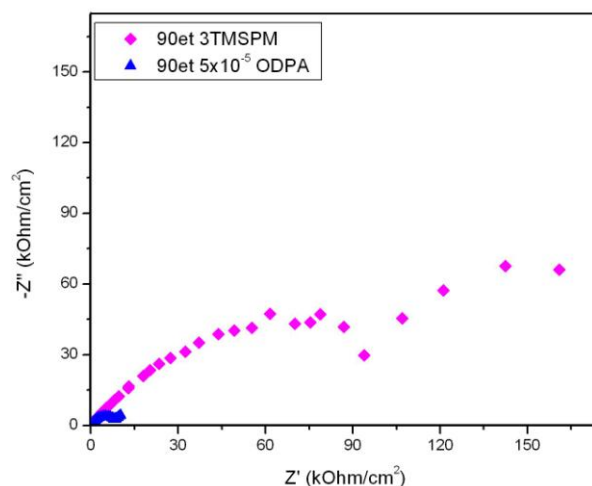


Figura 31 – Diagramas de Nyquist obtidos após 72 horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L.

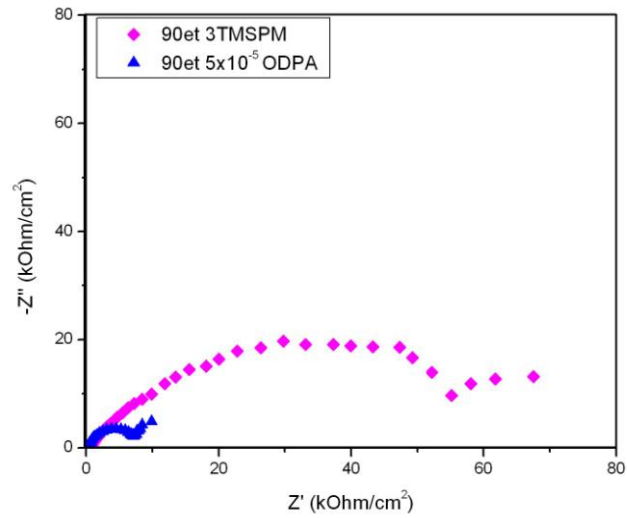
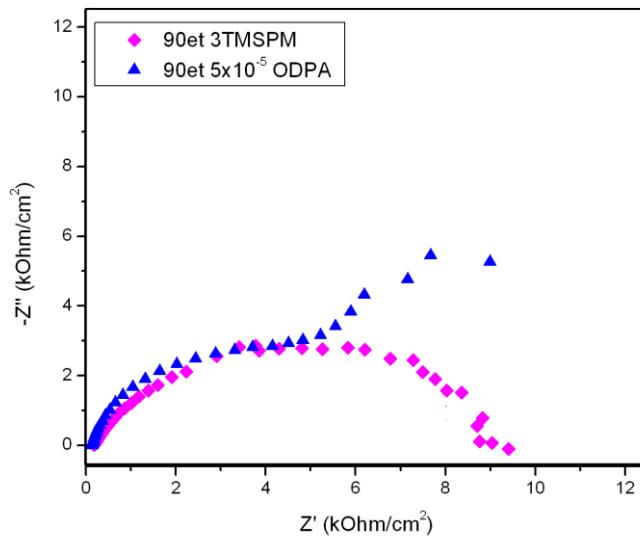


Figura 32 – Diagramas de Nyquist obtidos após 360 horas de imersão em NaCl 0,05 mol/L.



Portanto, devido à estabilidade do filme formado a adição de ODPa ao revestimento a base de TEOS é a melhor alternativa para melhorar suas propriedades anticorrosivas, uma vez que o filme 90et 5×10^{-5} ODPa apresenta bom desempenho anticorrosivo inclusive após longo tempo de imersão no meio agressivo.

6. CONCLUSÕES

O estudo realizado mostrou que revestimentos à base de TEOS podem ser utilizados a fim de melhorar as propriedades anticorrosivas da liga AA2024, e o desempenho destes filmes é dependente da proporção água:álcool utilizada nos banhos silanizantes, da natureza dos precursores e da adição de inibidores.

Dois tratamentos foram testados: TEOS-ODPA e TEOS-TMSPM. Ambos os tratamentos conferiram melhora no desempenho anticorrosivo da liga quando comparado aos revestimentos contendo apenas TEOS. A comparação dos resultados mostrou que o ácido fosfônico apresenta propriedades inibidoras permitindo a formação de um filme de maior resistência e maior hidrofobicidade.

REFERÊNCIAS

- BALBYSHEV, V. N.; ANDERSON, K. L.; SINSAWAT, A.; DONLEY, M. S. Modeling of nano-sized macromolecules in silane-based self-assembled nano-phase particle coatings, **Progress in Organic Coatings**, v.47, n. 3, p.227-341, Sep. 2003.
- BUCHHEIT, R. G.; GRANT, R. P.; HIAVA, P. F.; MCKENZIE B.; ZENDER, G. L. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. **Journal of the electrochemical society**, v.144, n.8, p. 2621 – 2628, Aug. 1997.
- BUCHHEIT, R. G.; MATINEZ, M.A.; MONTES, I.P.; Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al_2CuMg intermetallic compound in intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments. **Journal of Electrochemical Society**, v.147, n. 1, p. 119 – 124, 2000.
- CABRAL, A.M.; DUARTE, R.G.; MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions: Composition of the film formed. **Progress in organic coatings**, v.54, n.4, p. 322 – 331, Dec. 2005.
- DALMORO, V. **Revestimentos a base de TEOS com incorporação de ácidos fosfônicos como pré-tratamento para ligas de alumínio**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- DALMORO, V.; DOS SANTOS, J.H.Z.; ARMELIN, E.; ALEMAN, C.; AZAMBUJA, D. S. Phosphonic acid/silica-based films: a potential treatment for corrosion protection. **Corrosion science**, v.60, p. 173-180, July 2012b.
- DALMORO, V.; DOS SANTOS, J. H.; AZAMBUJA, D. S. Corrosion protection of AA2024-T3 alloy with phosphonate-containing TEOS. **Journal of solid state electrochemistry**, v.16, n.1, p. 403 – 414, Jan. 2012a.
- GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. 1.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183p.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 360p.
- GUO, X.; AN M. Experimental study of electrochemical corrosion behavior of bilayer on AZ31B Mg alloy. **Corrosion Science**, v.52, n.12, p- 4017-4027, Dec. 2010.
- HU, J.; LI, Q.; ZHONG, X.; KANG W. Novel anti-corrosion silicon dioxide coating prepared by sol-gel method for AZ91D magnesium alloy. **Progress in Organic Coatings**, v.63, n.1, p. 13-17, July 2008.
- LUSCHTINETZ, R.; OLIVEIRA A. F.; FRENZEL, J.; JOSWIG, J.; SEIFERT, G.; DUARTE, H. A. Adsorption of phosphonic and ethylphosphonic acid on aluminum oxide surfaces. **Surface Science**, v.602, n.7, p. 1347 -1359, April. 2008.

PALANIVEL, V.; ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 3, p. 384-392, Sep. 2003.

POURBAIX, M.; **Atlas D'Equilibres Electrochimiques**. Paris: Gauthier-Villars, 1963, 644p.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. **Corrosion**, v. 42, n. 7, p. 376-89, Jul. 1986.

TAMBORIM, S. M.; MAISONNAVE, A. P. Z.; AZAMBUJA, D. S.; ENGLERT, G. E. An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 24, p. 5991 - 6001, Aug. 2008.

YASAKAU, K. A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; KARAVAI, O. V.; FERREIRA, M. G. S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 3, p. 352-361, 2008.

YUAN, Y.; LEE, R.T. Contact angle and wetting properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. **Springer series in surface science**, 1.ed. Berlin: Springer-Verlag, 2013. Chap. 1, p. 3-34.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. **Corrosion science**, v.45, n.10, p. 2163 – 2175, Oct. 2003a.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion science**, v.45, n.10, p. 2177 – 2197, Oct. 2003b.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas**. 1.ed. São Paulo: Edusp, 2003. 166p.