



XVIII SIBEE

# XVIII SIBEE

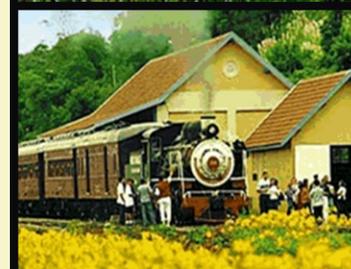
**SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

**28/Agosto a 01/Setembro de 2011**

**BENTO GONÇALVES - RS - BRASIL**

**(Dall'Onder Grande Hotel)**

**Anais do XVIII Simpósio  
Brasileiro de Eletroquímica e  
Eletroanalítica - SIBEE**



Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.)

# **Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE**

1ª edição

 EDITORA  
UNIVATES

Lajeado, agosto de 2011

---

S612a

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (18. : 2011 : Lajeado, RS)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica/ Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.) – Lajeado : Ed. da Univates, 2011.  
1983 p.:

ISBN 978-85-98611-98-3

1. Eletroquímica 2. Eletroanalítica 3. Química física I. Título

CDU: 544:061.3

---

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Hilgemann Mendel CRB-10/1459



Coordenação e Revisão Final: Ivete Maria Hammes

Editoração: Bruno Henrique Braun e Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Tallini, 171 - Bairro Universitário - Cx. Postal 155 - CEP 95900-000,  
Lajeado - RS, Brasil Fone: (51) 3714-7024 / Fone/Fax: (51) 3714-7000  
E-mail [editora@univates.br](mailto:editora@univates.br) / <http://www.univates.br/editora>

**As opiniões e os conceitos emitidos no livro, bem como a exatidão, adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.**

# EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ATMP NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DA LIGA AA2024 REVESTIDA COM TEOS/ATMP

V. Dalmoro, J.H.Z. dos Santos, D.S. Azambuja

Instituto de Química - UFRGS, Porto Alegre - RS - Brasil;

*RESUMO:* Filmes provenientes do processo sol-gel têm sido propostos como pré-tratamentos anticorrosivos e como sistema de ancoragem para pinturas. Filmes de tetraetilortosilicato (TEOS) não apresentam um desempenho satisfatório contra a corrosão, pois são hidrofílicos, assim na busca por um melhoramento são necessários aditivos. Este trabalho investiga o efeito da incorporação do ácido aminotrimetileno-fosfônico (ATMP) em filmes sol-gel baseados em TEOS para a proteção contra a corrosão da liga de alumínio AA2024. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica realizados ao longo do tempo de imersão em solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl mostraram que os maiores valores de impedância total são obtidos com adição de  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ATMP. O efeito sinérgico entre o TEOS e o ATMP pode ser atribuído à formação de ligações Al-O-P e Al-O-Si conferindo maior hidrofobicidade, quando comparado ao revestimento com TEOS.

**Palavras-chave:** alumínio, ácido fosfônico, sol-gel, corrosão

## INTRODUÇÃO

A liga de alumínio AA2024 é amplamente usada na indústria aeroespacial, devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Entretanto, a presença de partículas intermetálicas associadas ao Cu pode gerar na superfície da liga células galvânicas de ação local acentuando a corrosão por pites e estimulando a taxa de dissolução da matriz de alumínio. Assim esta liga necessita de pré-tratamentos, os quais devem aumentar a resistência à corrosão e a adesão do tratamento de pintura posterior. Pesquisas anteriores reportaram o uso de silanos como uma opção ambientalmente correta para a cromatização [1,2]. Geralmente os filmes produzidos devido as ligações entre os silanos e o substrato metálico (ligações metalosiloxanos) e entre as moléculas de silano (ligações siloxano) contém defeitos. Nos defeitos dos filmes de silano o eletrólito pode penetrar acarretando um aumento da corrosão. Com o intuito de retardar este efeito são adicionados inibidores. Os ácidos fosfônicos são efetivos inibidores para o aço e o alumínio [3].

Nesse trabalho filmes de TEOS dopados com ácido aminotrimetileno-fosfônico (ATMP) foram estudados como sistema de proteção da liga AA2024. A influência da concentração de ATMP no desempenho dos filmes foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Corpos de prova de liga de alumínio AA2024-T3 foram submetidos ao polimento mecânico com lixas de carbo de silício até granulometria 1200 seguido por enxágüe com água destilada e secagem com ar quente. Após foram imersos por 5 minutos em ácido acético  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  enxaguados com água destilada e secos com ar quente.

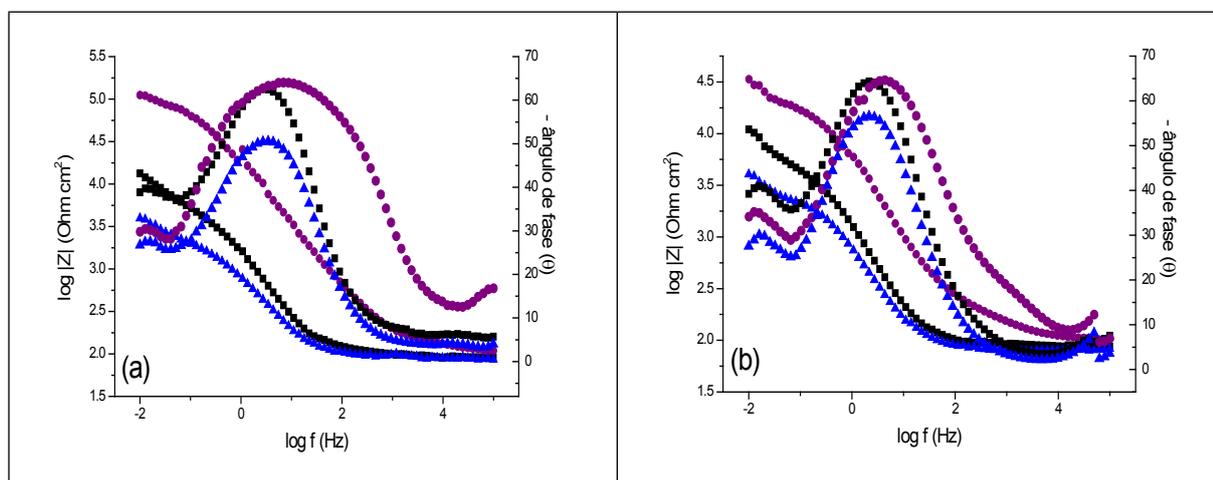
Os banhos de silanização foram preparados através da mistura de tetraetilortosilicato (TEOS), etanol e água deionizada na proporção 4:90:6 (v/v) com dissolução de diferentes quantidades de ATMP no banho, de modo que concentração final de ATMP no banho fosse  $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ATMP e os revestimentos foram denominados TEOS/ATMP5, TEOS/ATMP4 e TEOS/ATMP3, respectivamente. Os banhos foram submetidos à agitação por 1h e deixados em repouso por três dias. Então os corpos de prova foram imersos por 30 min e processo de cura ocorreu em estufa a 90-100 °C por 1h.

Os experimentos eletroquímicos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e a temperatura ambiente em solução aquosa  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl. Utilizando a tradicional célula eletroquímica de três eletrodos: como eletrodo de trabalho foi usado placas de AA2024-T3 com área exposta de  $1 \text{ cm}^2$ , como contra-eletrodo utilizou-se uma tela de platina e como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os potenciais no texto são relativos ao ECS. Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados no potencial de circuito aberto (PCA), utilizando um aparelho AUTOLAB-PGSTAT 30, sob controle potenciostático com uma amplitude de 10mV e no intervalo de frequências de 100 kHz até 10 mHz.

A superfície foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O equipamento utilizado para o MEV-EDS foi um JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração de 20 kV. As imagens de MEV apresentadas no trabalho foram obtidas por elétrons retroespalhados e as placas foram metalizadas com carbono antes da análise.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento corrosivo da liga AA2024-T3 revestida com os filmes de TEOS/ATMP foi monitorado através de EIE em função do tempo de imersão em solução aerada de  $0,05\text{mol L}^{-1}\text{NaCl}$ . Os diagramas de Bode para a liga com os revestimentos TEOS/ATMP5, TEOS/ATMP4 e TEOS/ATMP3 após 24h e 72h encontram-se na Figura 1. Observa-se um significativo aumento do nível de proteção com o filme TEOS/ATMP4, o qual possui os maiores valores de impedância total nos dois tempos de imersão. Após 24h a liga revestida com TEOS/ATMP4 apresenta uma curva de ângulo de fase ampla no intervalo de 1 kHz -100 mHz, indicando a sobreposição de duas constantes de tempo. As amostras revestidas com TEOS/ATMP5 e TEOS/ATMP3 apresentam um espectro similar com duas constantes de tempo. O maior ângulo de fase para TEOS/ATMP4 comparado a TEOS/ATMP5 e TEOS/ATMP3 sugere que a contribuição difusional é menor para TEOS/ATMP4.



**Figura 1:** Diagramas de Bode para a liga AA2024 com os filmes TEOS/ATMP5 (■), TEOS/ATMP4 (●) e TEOS/ATMP3 (▲) após 24h (a) e 72h (b) de imersão em  $0,05\text{mol L}^{-1}\text{NaCl}$ .

Os espectros de EIE apresentados na Figura 1 foram fitados utilizando um circuito equivalente composto por duas constantes de tempo. O circuito proposto é  $R_1(CPE_{AF}[R_{AF}(CPE_{BF}R_{BF})])$ , onde  $R_1$  representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência,  $CPE_{AF}$  e  $R_{AF}$  representam a capacitância e resistência na alta frequência relacionada com o revestimento e  $CPE_{BF}$  e  $R_{BF}$  representam a capacitância e resistência na baixa frequência da camada interfacial, a qual é afetada pela presença de poros e defeitos no revestimento que permitem a entrada de eletrólito até a superfície do metal [2].

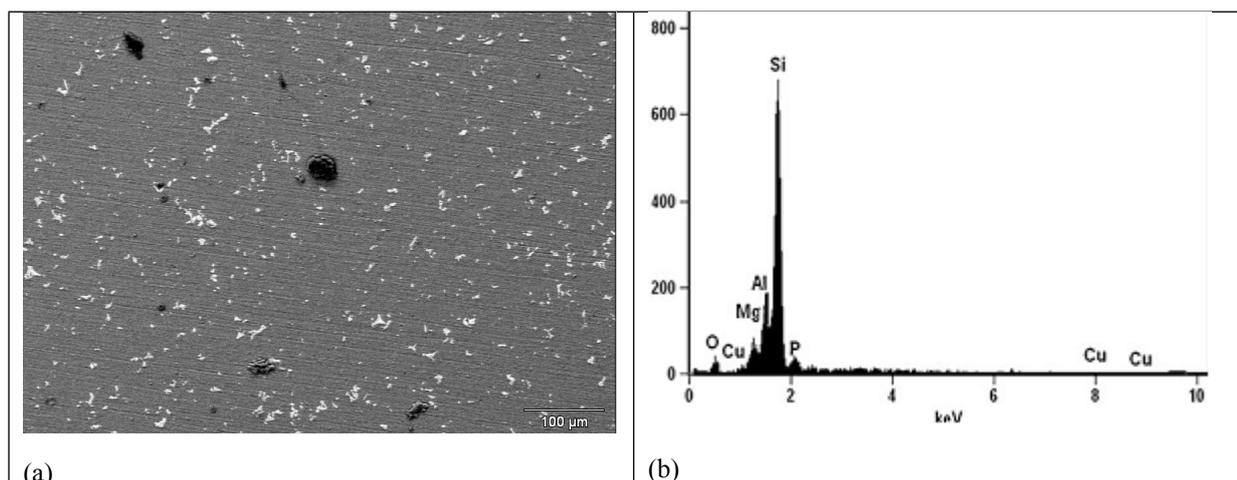
**Tabela 1:** Dados ajustados a partir do circuito equivalente para as medidas de EIE da liga AA2024 com os filmes TEOS/ATMP5, TEOS/ATMP4 e TEOS/ATMP3 após 24h e 72h de imersão em  $\text{NaCl } 0,05\text{ mol L}^{-1}$

	TEOS/ATMP5 (24h)	TEOS/ATMP4 (24h)	TEOS/ATMP3 (24h)	TEOS/ATMP5 (72h)	TEOS/ATMP4 (72h)	TEOS/ATMP3 (72h)
$R_1$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	70,6	115,7	77,9	69,8	113,0	78,1
$R_{AF}$ ( $\text{k}\Omega\text{ cm}^2$ )	7,57	115,3	2,44	6,28	25,99	2,70
$CPE_{AF}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	144,1	13,3	286,6	168,7	42,81	271,1
$n_{AF}$	0,79	0,74	0,74	0,82	0,74	0,78
$R_{BF}$ ( $\text{k}\Omega\text{ cm}^2$ )	32,66	112,3	5,02	21,83	84,9	4,22
$CPE_{BF}$ ( $\text{mF cm}^{-2}$ )	0,12	0,10	2,28	0,75	0,25	3,14
$n_{BF}$	0,67	0,79	0,79	0,80	0,93	0,76

Os filmes TEOS/ATMP4 propiciam à liga maiores valores de  $R_{AF}$  e menores valores de  $CPE_{AF}$  que os filmes com as demais concentrações de ATMP. Como consequência da degradação do revestimento ao longo do tempo de imersão a  $CPE_{AF}$  aumentou e  $R_{AF}$  diminuiu. Na baixa frequência os efeitos são similares, os menores valores de capacitância para a liga revestida com TEOS/ATMP4 podem ser explicados por uma menor área exposta ao ataque do eletrólito, possivelmente devido à ação inibidora do ácido fosfônico impregnada na matriz TEOS. Soluções muito concentradas de ATMP apresentaram efeito deletério. Gunasekaran e colaboradores [4] afirmam que os ácidos fosfônicos quando

utilizados em soluções como inibidores em alta concentração podem dissolver o óxido de alumínio. Com a dissolução do óxido a proteção à corrosão é reduzida, visto que segundo Beccaria [5] a proteção a corrosão é um efeito sinérgico entre este óxido presente e a camada de silano. Além disso, altas concentrações podem desestabilizar a rede de silano [1].

A Figura 2 mostra a análise por MEV e EDS da liga revestida com TEOS/ATMP4. A presença de ranhuras devido ao polimento e aglomerados (Fig 2a). A análise de EDS da superfície exposta da liga com o filme TEOS/ATMP4 (Figura 2b) mostram uma maior quantidade de silício (cerca de 53%), seguido por oxigênio (35,4%) e baixas concentrações de alumínio (6,3%). Os dados de EDS revelam que os pontos brancos assim como na liga nua correspondem aos intermetálicos Al-Cu-Mn. A distribuição de Si e dos outros elementos varia em diferentes pontos da superfície da liga metálica revestida. Hu et al. propôs que a composição complexa dos intermetálicos na liga AA2024 pode dificultar a formação de um revestimento sol-gel uniforme [6].



**Figura 2:** MEV e EDS da liga AA2024 com o filme TEOS/ATMP4 antes da imersão.

## CONCLUSÕES

A concentração de ATMP tem papel decisivo na proteção contra a corrosão da liga AA2024. A partir dos resultados eletroquímicos pode-se concluir que a concentração de ATMP tem papel decisivo na proteção à corrosão do revestimento TEOS/ATMP. A concentração ótima foi  $5,00 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ATMP. O efeito sinérgico entre o TEOS e o ATMP pode ser atribuído à formação de ligações Al-O-P e Al-O-Si conferindo maior hidrofobicidade, quando comparado ao revestimento com TEOS.

**AGRADECIMENTOS:** CNPq e Capes.

## REFERÊNCIAS

- [1] QUINET M., NEVEU B., MOUTARLIER V., AUDEBERT P. and RICQ L., “Corrosion protection of sol-gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: chloranil” *Prog Org Coat* 58:46–53, 2007.
- [2] 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” *Surf Coat Technol* 202:5991–6001,2008.
- [3] STEFENEL M.M.,VUANO B.M., MAYER C.E., “Corrosion Inhibition of pure aluminum by morpholine-methylene-phosphonic in neutral chloride solution” *Corrosion* 57:898-903,2001.
- [4] BECCARIA A,M,, CHIARUTTINI L., “The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions” *Corros Sci* 41:885–889,1999.
- [5] GUNASEKARAN G., PALANISAMY N., APPA RAO B.V., MURALIDHARAN V.S., “Synergistic inhibition in low chloride media” *Electrochim Acta* 42:1427–1434,1997.
- [6] HU J-H., LIU L., ZHANG J-Q., NAO C-N. ‘Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1, 2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy” *Electrochim Acta* 51:3944–3949,2006.

# ESTUDO DO DESEMPENHO DOS FILMES PPy/OXA/SDBS/W NA PROTEÇÃO À CORROSÃO DA LIGA AA 1100

V. Dalmoro<sup>1</sup>, K.R.L. Castagno<sup>2</sup>, D.S. Azambuja<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química - UFRGS, Porto Alegre - RS - Brasil;

<sup>2</sup> Departamento de Química – IFSul – Campus Pelotas, Pelotas - RS - Brasil.

**RESUMO:** A efetiva proteção do polipirrol (PPy) contra a corrosão tem sido avaliada sobre metais ferrosos e não ferrosos. Sabe-se que o tipo de dopante utilizado afeta o desempenho dos filmes de PPy na proteção a corrosão. Estudos mostram que filmes de polipirrol dopados com ânions oxalato e tungstato (PPy/OXA/W) e filmes de polipirrol dopados com ânions oxalato e dodecilbenzenosulfonato (PPy/OXA/DBS) aumentam a resistência a corrosão da liga AA 1100 em solução de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> NaCl. Filmes de polipirrol dopados com ácido de oxálico, dodecilbenzenosulfonato e tungstato (PPy/OXA/DBS/W) foram eletropolimerizados potenciostaticamente sobre a liga AA 1100. O desempenho dos filmes foi avaliado pelo acompanhamento do potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> NaCl. Os resultados obtidos mostraram que os filmes PPy/OXA/DBS/W oferecem proteção contra a corrosão da liga alumínio.

**Palavras-chave:** polipirrol, dodecilbenzenosulfonato, tungstato, alumínio, corrosão.

## INTRODUÇÃO

O uso de polímeros condutores (PC) como recobrimento protetor à corrosão de substratos metálicos é apontada por muitos pesquisadores como uma alternativa viável a substituição dos recobrimentos baseados no uso das propriedades inibidoras do Cr(VI). Dentre os PC's, o Polipirrol (PPy) tem sido muito estudado devido à sua elevada condutividade elétrica, estabilidade térmica e facilidade de síntese.

A eletrossíntese de PPy por oxidação anódica do monômero na presença de ânions com propriedades inibidoras da corrosão, como o ânion tungstato (W), mostra que os filmes obtidos são eficientes na proteção à corrosão do substrato metálico [1]. Já os filmes de PPy eletrosintetizados na presença de tensoativos aniônicos altamente anfífilos, como o ânion dodecilbenzenosulfonato (SDBS), apresentam boas propriedades mecânicas e alta condutividade elétrica, devido ao maior grau de cadeia polimérica ordenação obtida com estes dopantes [2-3]. O ácido oxálico (OXA) tem sido apontado como um eletrólito que propicia a obtenção de filmes de PPy homogêneos e de boa aderência.

A eletrodeposição de PC's sobre alumínio tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores, visto que esse metal é largamente utilizado na produção de bens e produtos. Usualmente, os estudos têm mostrado que a eletropolimerização sobre alumínio é acompanhada pela formação e crescimento de uma fina camada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície do metal que, muitas vezes, dificulta a nucleação e o crescimento do filme polimérico. A bibliografia mostra que o eletrólito/dopante utilizado na eletrodeposição de PPy sobre alumínio deve propiciar simultaneamente a formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a eletropolimerização do pirrol [4-5].

Nesse trabalho filmes de polipirrol dopados com ácido de oxálico, dodecilbenzenosulfonato e tungstato (PPy/OXA/DBS/W) foram eletropolimerizados potenciostaticamente sobre a liga AA1100. O desempenho dos filmes foi avaliado pelo acompanhamento do potencial de circuito aberto (ECA) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> NaCl.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Corpos de prova de AA1100, com 1cm<sup>2</sup> de área exposta, rede de platina e eletrodo de calomelano saturado (ECS), foram empregados, respectivamente, como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência. Os corpos de prova foram pré-tratados por ativação galvanostática a 27 mA cm<sup>-2</sup> por 120s em solução de 0,1mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> / 0,1mol L<sup>-1</sup> Py. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água deionizada e transferido à célula eletroquímica.

Os dopantes dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS), tungstato de sódio (W) e ácido oxálico (OXA) foram dissolvidos sob agitação magnética, sendo que o pirrol foi adicionado posteriormente. A solução foi, então, levada para a célula eletroquímica onde se procedeu a eletropolimerização potenciostática em 1V em presença de oxigênio dissolvido. Subseqüentemente, o filme foi enxaguado com água deionizada e deixado na presença de ar e na temperatura ambiente até a realização dos testes eletroquímicos.

As medidas eletroquímicas foram realizadas no aparelho AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2. Os experimentos foram executados na presença de oxigênio dissolvido e a temperatura ambiente de (24°C ± 6). Para avaliação da efetiva proteção do filme contra a corrosão da liga foram realizadas medidas de  $E_{CA}$  e EIE em solução de 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaCl. Os testes de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência 100 kHz-10 mHz com amplitude de voltagem senoidal de 10 mV.