

## FILME DE SAM COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 2024

A.Viomar<sup>a</sup>; A.C. Lopes<sup>a</sup>; I. Costa<sup>b</sup>; M.T. da Cunha<sup>a</sup>; P. R. P. Rodrigues<sup>a</sup>; E. P. Banczek<sup>a</sup>;

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química- Rua Camargo Varela de Sá, 03, Vila Carli - CEP 85040-080-Guarapuava – PR- Brasil. E-mail: alineviomar@gmail.com

<sup>b</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP/CCTM.

### RESUMO

*Filmes de moléculas auto-organizáveis (SAM) do grupo dos alcanodifosfonados vêm sendo estudados como inibidores de corrosão do alumínio em substituição da cromatização. Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a proteção contra a corrosão promovida por (SAM) para a liga de alumínio AA 2024-T3 em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> (pH = 4,0) e 100 mg L<sup>-1</sup> de íons Cl<sup>-</sup>. Para referência revestimentos de conversão de cromo (+3) e (6+) foram usados. Fora utilizadas técnicas como microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica anódica utilizando uma Os resultados mostraram que o SAM aumenta a proteção contra a corrosão do alumínio, porém não é superior ao tratamento com Cr (+3) e Cr (+6).*

Palavras-Chave: monocamada auto - organizável, sulfato de sódio, cloreto.

### INTRODUÇÃO

O conceito de moléculas organizadas<sup>1</sup> ou camadas auto-organizadas SAM (*Self-Assembled Monolayers*) não é novo, têm sido descrito<sup>3,4</sup> como agregados moleculares organizados com afinidade específica (adsorção) por superfícies metálicas, exemplos de ordenação de átomos e moléculas têm sido mostrados na biologia, na química e na física. SAM tipo anfifílico pode se organizar em diferentes interfases: líquido-líquido, líquido-ar, líquido-sólido e sólido-ar<sup>2</sup>.

A utilização de camadas auto-organizadas tem crescido constantemente no decorrer dos últimos anos<sup>5,6</sup>. Esta técnica utiliza a adsorção irreversível, ordenada,

de alcanos funcionalizados sobre superfícies metálicas. Apesar de uma grande variedade de alcanos funcionalizados e de diferentes superfícies metálicas terem sido examinadas, o grupo mais empregado é o grupo de tióis sobre superfícies de ouro<sup>7,8</sup>. Mais recentemente, SAM têm sido usados como inibidores de corrosão<sup>9-14</sup> e como potenciais substitutos para processos de cromatização do alumínio<sup>14,15</sup>. É de conhecimento que as SAM apresentam afinidade pelo óxido de alumínio, mas nem sempre a interação entre o óxido e a camada auto-organizada é forte para resistir à corrosão.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a proteção contra a corrosão promovida por filmes de moléculas de SAM formados sobre a liga de alumínio AA 2024-T3 e comparar os resultados obtidos com revestimentos de cromo comerciais.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Preparação da superfície

O alumínio AA 2024-T3 foi usado como substrato metálico. As amostras foram lixadas com lixas de SiC de #600 e #1200, desengraxadas com etanol e água e secadas com ar aquecido.

O filme de (SAM) sobre a liga AA 2024-T3 foi obtido por imersão por 5 minutos em solução de 90 mg.L<sup>-1</sup> de alcanodifosfonado [PO(OH)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-PO(OH)<sub>2</sub>], a 50 °C.

Os revestimentos de cromo (+3) e (+6) foram obtidos por imersão em uma solução comercial, com o seguinte procedimento: imersão por 3 minutos em solução 20% (v/v) de 600 e 650 Chromical TCP (Surtec) a 40 °C seguida por secagem.

### Caracterização das amostras

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos com um espectrômetro NICOLET IR 200, a partir do SAM sólido e do Al 2024-T3 tratado com SAM 90 mg/L.

A caracterização superficial da liga de alumínio AA 2024-T3 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Philips XL30®.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma solução 0,5 molL<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 100 mg.L<sup>-1</sup> de NaCl preparada utilizando como solvente a solução tampão de biftalato de potássio e hidróxido de sódio em pH = 4.

Utilizou-se um arranjo experimental de três eletrodos, constituído por um fio de platina como contra eletrodo, eletrodo sulfato mercurioso Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ESM) como referência e o eletrodo de trabalho foi da liga de alumínio AA 2024-T3. As medidas

eletroquímicas foram realizadas em um analisador de resposta em frequências (Gamry modelo EIS 300®), acoplado a um potenciostato da Gamry PCI4/300® e consistiram de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmica anódica. Os diagramas de impedância foram obtidos na faixa de 10 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) e com uma taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década. As curvas de polarização potenciodinâmica anódicas (PPA) foram obtidas com velocidade de varredura de 1 mVs<sup>-1</sup>. Todos os experimentos foram feitos em triplicata, as medidas foram realizadas em sala climatizada a 25 ± 2 °C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectroscopia no infravermelho

Medidas de espectroscopia no IV foram realizadas e os resultados desta caracterização são apresentados na Figura 1.

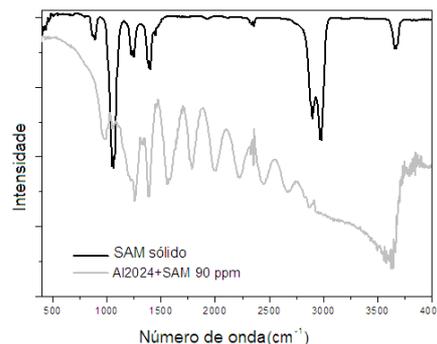


Figura 1. Espectros no infravermelho de SAM sólido e Al 2024 + 90 mgL<sup>-1</sup> de SAM.

O espectro de IV do alcanodifosfonados utilizado experimentalmente no estado sólido mostra uma banda próxima a 800 cm<sup>-1</sup> que é característica da vibração das ligações  $\nu$ P-C<sup>16</sup>. Entre 1135 e 1350 cm<sup>-1</sup>, existem outras três bandas que estão relacionadas com a vibração da ligação  $\nu$ P=O<sup>16</sup>. Outras ligações estão presentes e são caracterizadas por vibrações das ligações tipo  $\nu$ P-H e  $\nu$ OH, observadas na região<sup>16</sup> de 2400 a 2450 cm<sup>-1</sup> e 2575 a 2800 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. No espectro da Figura 1 esta banda aparece próxima a 2500 cm<sup>-1</sup>. A banda observada em 3000 cm<sup>-1</sup> é típica do estiramento simétrico e assimétrico de C-H em cadeias carbônicas saturadas.

A presença das moléculas de SAM na superfície da liga de alumínio AA 2024 pode ser observada devido à presença das bandas de vibrações das ligações  $\nu$ P-C

em  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu\text{P=O}$  em  $1135$  a  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas para o SAM adsorvido foram menos intensas, indicando que a adsorção do SAM sobre a superfície do alumínio altera o padrão de vibração e comprova a presença das mesmas na superfície da liga de alumínio AA 2024 – T3.

### Microscopia eletrônica de varredura

A superfície da liga de alumínio AA 2024 –T3 foi observada por meio de MEV e os resultados são apresentados na Figura 2.

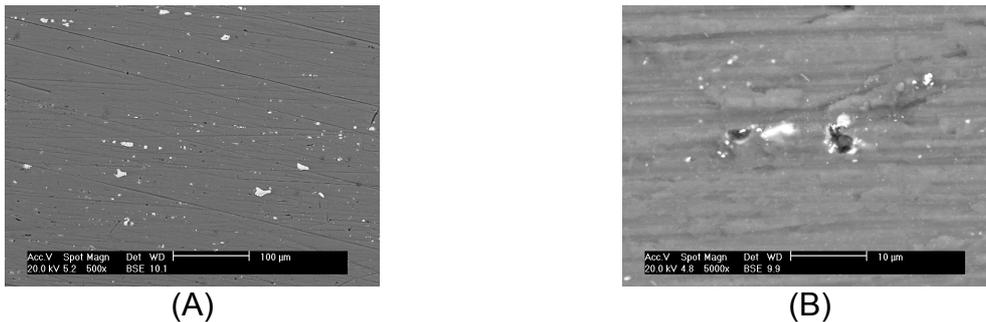


Figura 2. Micrografia da superfície da liga de alumínio: (A) sem e (B) com SAM.

Observa-se a presença de grande quantidade de precipitados na Figura 2 (A) provavelmente ricos em Mg. Na Figura 2 (B) observa-se ataque corrosivo em alguns precipitados pequenos.

A superfície de amostras da liga de alumínio AA 20224-T3 tratadas com revestimento de conversão de cromo (3+) e (6+) foi também observada por MEV e os resultados são apresentados na Figura 3.

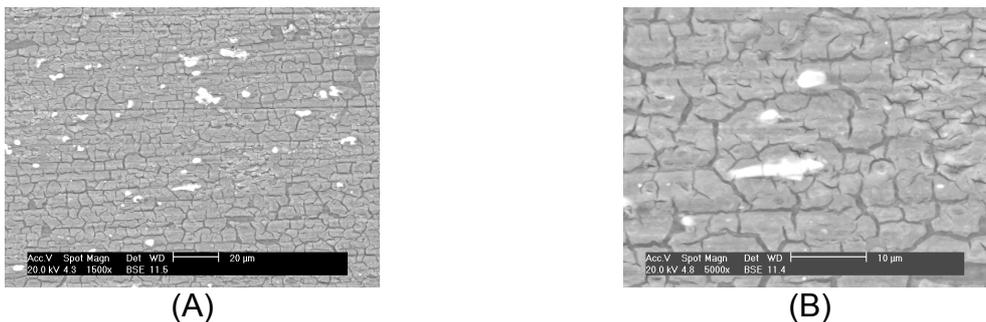


Figura 3. MEV da liga de alumínio AA 2024-T3 tratada com (a) Cr (+3) e (b) Cr (+6).

A comparação entre a micrografia da Figura 1 (B) com as micrografias da Figura 3 revelam que os revestimentos de cromo alteram a morfologia da superfície da liga de alumínio.

## Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os diagramas de EIE são apresentados na Figura 4.

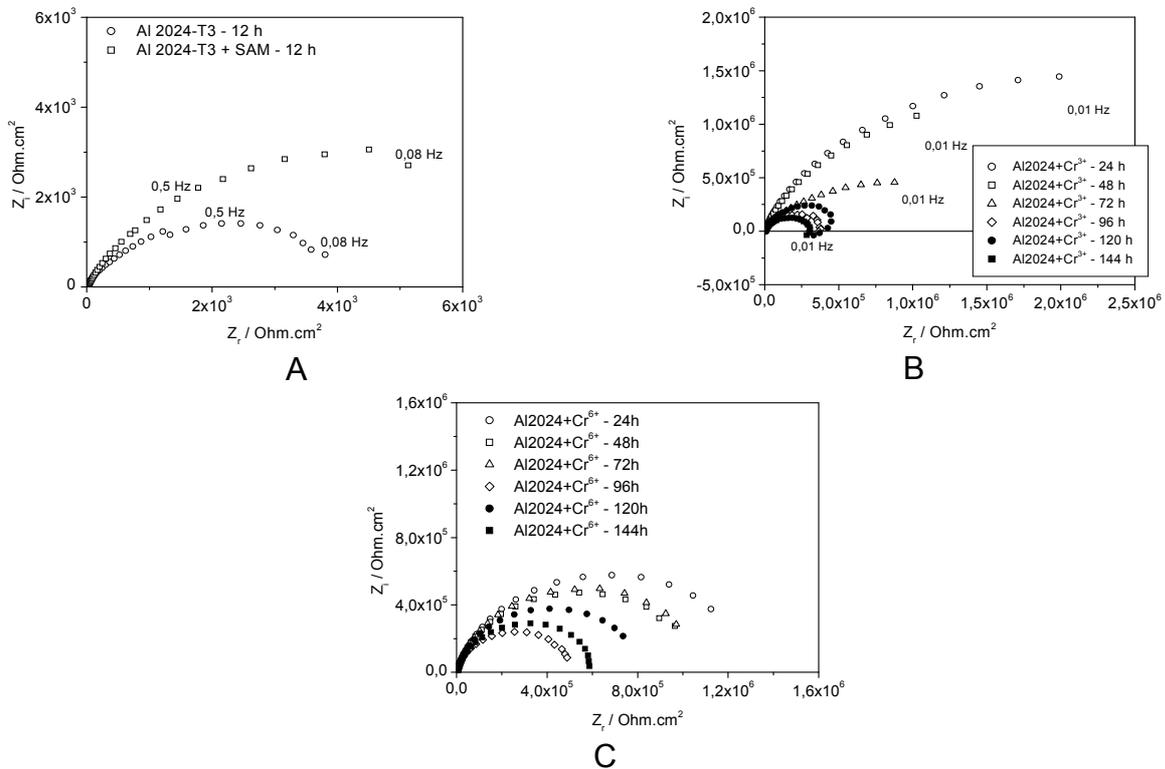


Figura 4 - Diagramas Nyquist do alumínio AA 2024-T3 (A) SAM; (B)  $\text{Cr}^{3+}$ ; e (C)  $\text{Cr}^{6+}$  em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de NaCl.

Observa-se nos diagramas da figura 4 (A) a presença de um arco capacitivo achatado, para a amostra tratada e não tratada com SAM, sugerindo a interação de mais de uma constante de tempo, mas com menores valores de impedância para a amostra de Al 2024-T3. As maiores impedâncias medidas para o alumínio tratado com SAM indicam que as moléculas auto-organizáveis aumentam a resistência contra a corrosão do metal base. Na Figura 4 (B) são apresentados os diagramas e EIE em função do tempo de imersão para amostras da liga AA 2024-T3 com o revestimento de cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Observa-se que os diagramas de Nyquist apresentaram arcos capacitivos semelhantes e elevados valores de impedância até 72 horas e, com o aumento do tempo de imersão, observa-se um decréscimo nestes valores indicando a degradação da camada protetora. Já para as amostras tratadas com  $\text{Cr}^{6+}$ , cujo diagrama é apresentado na Figura 4(C), é possível observar apenas um arco capacitivo com valores de impedância da ordem de  $1,2 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$  para 24 horas de imersão. A impedância para este revestimento foi menor que para o

revestimento de cromo (3+) indicando que a camada de cromo (6+) é menos resistente do que a primeira.

A comparação das respostas de impedância para todos os sistemas é apresentada na Figura 5.

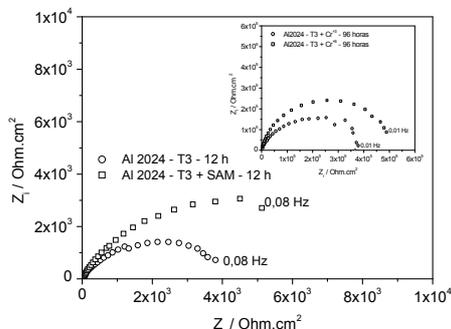


Figura 5. Diagramas de Nyquist para o alumínio sem e com SAM, (Cr<sup>3+</sup>) e Cr<sup>6+</sup> em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>, pH=4, 100 mgL<sup>-1</sup> de NaCl.

Os diagramas de Nyquist mostram que as amostras tratadas com Cr<sup>3+</sup> e Cr<sup>6+</sup> apresentaram elevados valores de impedância, chegando a 1x10<sup>6</sup> Ohm.cm<sup>2</sup>. A amostra com Cr<sup>6+</sup> mostrou-se muito resistente, sugerindo um rearranjo da camada de oxido provocada pelo meio agressivo que resulta em um recobrimento mais resistente. Os valores para a amostra tratada com SAM, cerca de 1x10<sup>3</sup> Ohm.cm<sup>2</sup>, ficaram abaixo dos valores observados para menores tempos de imersão, o que indica que o meio agressivo danificou o filme de moléculas auto-organizáveis promovendo o ataque do metal.

Curvas de polarização potenciodinâmica anódica

Os resultados de PPA são apresentados na Figura 6.

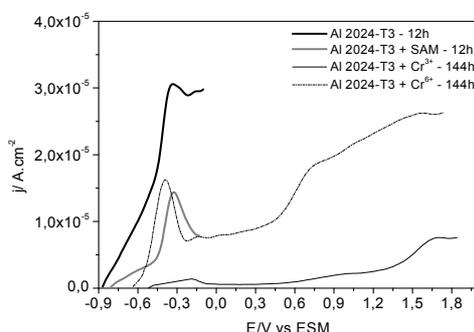


Figura 6. Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas para o alumínio AA 2024-T3, sem e com SAM, Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>3+</sup> em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 molL<sup>-1</sup>, pH=4, 100 mgL<sup>-1</sup> de NaCl

Observa-se pela Figura 6 que as amostras tratadas e polarizadas em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ , apresentaram densidades de correntes ( $j$ ) mais baixas em relação a amostra sem tratamento, na faixa de  $1 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ .

A amostra tratada SAM apresentou quebra de passividade próximo a  $-0,400 \text{ V}$ , e na faixa de potencial estudado apresentou baixa ( $j$ ), sugerindo que as moléculas auto-organizáveis melhoram as propriedades protetoras do óxido de alumínio. As amostras com revestimento de  $\text{Cr}^{6+}$  apresentaram valores de ( $j$ ) maiores que os valores para a amostra tratada com SAM, porém para a amostra com revestimento de  $\text{Cr}^{3+}$  permaneceu passivo na faixa estudada.

## CONCLUSÕES

- A SAM aumenta a resistência contra a corrosão da liga de alumínio AA 2024-T3 em uma larga faixa de potencial anódico;
- A SAM estudada apresentou resistência à corrosão inferior à dos tratamentos com  $\text{Cr}(+3)$  e  $\text{Cr}(+6)$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] WHITESIDES, G.M.; GRZYBOWSKI, B.A.; Self-assembly at all scales; **Science**, v. 295, p. 2418-2421, 2002.
- [2] SMITH, R.K.; LEWIS, P. A; WEISS, P.S.; Patterning self-assembled monolayers, **Progress in Surface Science**, v.75, p. 1-68, 2004.
- [3] FREIRE, R.S.; PESSOA, C.A.; KUBOTA, L.T.; Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 381-389, 2003.
- [4] SCHREIBER, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. **Progress in Surface Science**, v. 65, n. 5-8, p. 151-256, 2000.
- [5] ULMAN, A.; **Ultrathin Organic Films**, Academic Press: New York, 1991.
- [6] WINK, T.; VAN ZUILEN, S. J.; BULT, A.; VAN BENNEKON, W.P.; Self-assembled monolayers for biosensors, **Analyst**, v. 122 ,p. 43R- 40R, 1997.
- [7] CHAKI, N.K.; VIJAYAMOHANAN, K.; Self-assembled monolayer as a tunable platform for biosensor applications; **Biosensors and Bioelectronics**, v.17, p. 1-12, 2002.
- [8] GOODING, J. J.; HIBBERT, D. B.; The Application of alkanethiol self-assembled monolayers for enzyme electrodes, **Trends in Analytical Chemistry**, v.18, n.8, p. 525-536, 1999.
- [9] ARAMAKI, K.; SHIMURA, T.; Prevention of passive film breakdown on iron by coverage with one-dimensional polymer films of a carboxylate ion self-assembled monolayer modified with alkyltriethoxysilanes; **Corrosion Science**, v. 46, p. 2533-2548, 2004.
- [10] TELEGDI, J.; RIGÓ, T.; KÁLMÁN, E.; Molecular layers of hydroxamic acids in

copper corrosion inhibition; **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 582, p. 191 - 201, 2005.

[11] HINTZE, P.E.; CALLE, L.M. Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled mono-layers on aluminium 2024-T3. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8-9, p. 1761-66, 2006.

[12] FELHOSI, I.; Telegdi, J.; Palinkas, G.; Kalman, E.; Kinetics of self-assembled layer formation on iron, **Electrochimica Acta**, v 47, p. 2335-2340, 2002.

[13] NOZAWA, K.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K.; Chemical modification of alkanethiol monolayers for protecting iron against corrosion; **Corrosion Science**, v. 39, p. 1625-1639, 1997.

[14] REIS, F.M.; MELO, H.G.; COSTA, I. EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8-9, p. 1780-8, 2006.

[15] MAEGE, I. et al.; Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interface. **Progress In Organic Coatings**, v. 34, n. 1-4, p.1-12, 1998.

[16] BARBOSA, L. C. A.; **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**, UFV: Viçosa, 2007. p. 189

## **SAM FILMS AS A CORROSION INHIBITOR FOR ALUMINIUM ALLOY 2024**

### **ABSTRACT**

Films of molecules self-organizing (SAM) group of alkanediphosphonates have been studied as corrosion inhibitors for aluminum in place of the shading. In this study we evaluated the protection against corrosion promoted by (SAM) for the aluminum alloy AA 2024-T3  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 4.0$ ) and  $100 \text{ mg L}^{-1}$  of  $\text{Cl}^-$  ions. . For reference conversion coatings of chromium (+3) and (6 +) were used. The used techniques like: scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic anodic polarization. The results showed that SAM increases the corrosion protection of aluminum, but is not superior to treatment with Cr (+3) and Cr (+6).

Key-words: self assembled monolayer, sodium sulfate, chloride ion.