



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUANA SANTANA DOS SANTOS

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE LIGAS METÁLICAS
ALUMÍNIO - SILÍCIO EM MEIO ÁCIDO

BELÉM

2012

LUANA SANTANA DOS SANTOS

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE LIGAS METÁLICAS ALUMÍNIO – SILÍCIO
EM MEIO ÁCIDO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho

BELÉM

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Santos, Luana Santana dos

Estudo eletroquímico de ligas metálicas alumínio-silício em meio ácido / Luana Santana dos Santos; orientador, José Carlos Cardoso Filho. – Belém - 2012

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012

1. Ligas de alumínio 2. Eletroquímica 3. Silício I. Título

CDD 22.ed. 620.16

LUANA SANTANA DOS SANTOS

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE LIGAS METÁLICAS ALUMÍNIO - SILÍCIO EM
MEIO ÁCIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre.

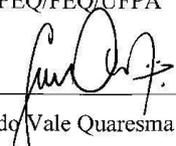
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Inorgânicos

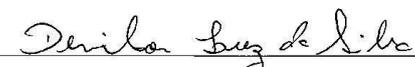
DATA DA AVALIAÇÃO: 30 / 03 / 2012

CONCEITO APROVADO

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho (Orientador)
PPEQ/FEQ/UFPA


Prof. Dr. José Maria do Vale Quaresma (Membro)
PPGEM/FEM/UFPA


Prof. Dr. Denilson Luz da Silva (Membro)
PPEQ/FEQ/UFPA

Dedico este trabalho a minha mãe, Carmen, aos meus avós Argemira e Francisco por todo amor, carinho, dedicação e incentivo que me permitiram alcançar este objetivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me protegido e conduzido durante o caminho percorrido na conquista deste sonho e ter me concedido forças para superar todas as dificuldades.

A minha mãe Carmen Rute, minha grande amiga e fonte de amor e coragem.

Aos meus avós Argemira e Francisco Santana (*in memoriam*), que sempre incentivaram e acreditaram em meus projetos.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho, pela orientação, amizade e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Maria do Vale Quaresma e ao seu grupo GPEMAT pelo fornecimento das ligas utilizadas na parte experimental deste trabalho.

Aos meus irmãos Layane, Igor e Liliane, as minhas sobrinhas Ariela e Letícia e aos familiares que torceram pelo meu sucesso.

Ao meu namorado Sergio, pelo apoio e incentivo durante esta caminhada.

Aos amigos do LC Aline, Felipe, Letícia, Luiza, Marcelo e Suellen pela disposição e paciência em ajudar e pela contribuição ao êxito deste trabalho.

As minhas amigas Adriana, Adrielle, Danielly, Elizabeth, Gabriela, Klaissa, Lorena, Marluce e Raquel, por todo apoio, carinho e amizade.

Aos amigos André, Álvaro, Aurismar, Cesar, Elen, Ezequiel, Garcia, Gerson, Ivaneide, Kívia, Liliane, Regina, Sandra, Valdecir, Vera, pela paciência, bondade e força, que colaboraram muito desde a graduação.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

As ligas a base de alumínio-silício apresentam baixo peso específico, boa resistência mecânica e resistência à corrosão, têm sido amplamente utilizadas como substitutas de algumas ligas ferrosas na fabricação de peças em diversos segmentos industriais. Nesta pesquisa estudou-se o comportamento eletroquímico do alumínio e suas ligas alumínio-silício 0,3 e 0,7% em massa, em eletrólitos de ácido sulfúrico e ácido clorídrico, ambos a 0,1 mol/L. Os resultados das técnicas eletroquímicas mostraram que o Si provocou um deslocamento para valores mais positivos do potencial de corrosão, observou-se uma região de passividade nas curvas anódicas dos eletrodos em ácido sulfúrico, este fenômeno de passivação não ocorreu em ácido clorídrico. Os diagramas de Nyquist apresentaram dois arcos, um capacitivo na região de altas frequências, relacionado à formação da camada óxida e, um indutivo em baixas frequências, atribuído a adsorção de ânions na superfície metálica, as semelhanças nos diagramas mostram que os fenômenos eletroquímicos são idênticos e independentes da adição de Si. Os diagramas de impedância, também, mostraram menor resistência de polarização das ligas Al-Si. Considerando, apenas, os estudos eletroquímicos pode-se afirmar que os eletrodos não apresentaram diferenças relevantes entre si e a suscetibilidade a corrosão nestas soluções ácidas não implica em uma característica desfavorável a sua aplicação.

Palavras-chave: Alumínio, ligas Al-Si, técnicas eletroquímicas.

ABSTRACT

The alloys based on aluminum-silicon have low specific weight, good mechanical strength and corrosion resistance, have been widely used as substitutes for some ferrous alloys in manufacturing parts for various industries. In this research we studied the electrochemical behavior of aluminum and aluminum-silicon alloys 0.3 and 0.7% by mass in electrolytes sulfuric acid and hydrochloric acid, both at 0.1 mol/L. The results of electrochemical techniques showed that the Si caused a shift to more positive values corrosion potential was observed a region of passivity anodic curves of the electrodes in sulfuric acid, this phenomenon was not observed in hydrochloric acid. The Nyquist diagrams show two arcs, a capacitive region of high frequencies related to the formation of the layer oxidizes and an inductive at low frequencies attributed to adsorption of anions on the metal surface, the similarities in the diagrams show that the electrochemical phenomena are identical and independent addition of Si. The impedance diagrams also showed low polarization resistance of the alloys Al-Si. Considering only the electrochemical studies it can be stated that the electrodes did not show significant differences between themselves and susceptibility to corrosion in these acidic solutions does not imply a negative feature to your application.

Keywords: Aluminium, Al-Si alloys, electrochemical techniques.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Gráfico 1-Distribuição dos elementos na crosta terrestre.....	19
Gráfico 2-Consumo de alumínio.....	19
Figura 1-Estrutura cristalina do alumínio.....	20
Gráfico 3- Diagrama de equilíbrio Al-Si.....	24
Figura 2-Reações eletroquímicas na interface metal-solução	26
Figura 3-Modelo proposto de dupla camada elétrica	27
Figura 4- Crescimento óxido na superfície do alumínio	29
Figura 5- Estrutura do filme óxido formado no alumínio	31
Gráfico 4-Diagrama de equilíbrio potencial-pH, para o sistema alumínio-água.....	34
Gráfico 5 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema alumínio-água a 25°C.....	35
Figura 6- Polarização anódica e catódica de um eletrodo	38
Gráfico 6- Curva de polarização anódica (i_a), catódica (i_c) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação do valor da taxa de corrosão (i_{CORR}).....	39
Gráfico 7- Formas de onda para um potencial aplicado e uma corrente resultante.....	41
Quadro 1-Equações de impedância para elementos de circuito equivalente.....	42
Figura 7 - Circuito elétrico de Randles.....	43
Gráfico 8- Diagrama de Nyquist para uma típica célula simplificada de Randles.....	44
Gráfico 9-Forma de onda do sinal	45
Gráfico 10-Resposta do sistema.....	45
Figura 8 - Seccionamento do CP.....	48
Fotografia 1- Seccionamento do CP.....	48
Figura 9- Seccionamento em chapas.....	48
Fotografia 2-Seccionamento em chapas.....	48
Fotografia 3-CP embutido na resina polimérica.	49
Fotografia 4- VF da célula eletroquímica.....	50
Fotografia 5-VS da célula eletroquímica.....	50
Gráfico 11- Potencial de circuito aberto do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em H ₂ SO ₄	52
Gráfico 12- Potencial de circuito aberto do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em HCl.....	53
Gráfico 13- Curvas de polarização do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em H ₂ SO ₄	54
Gráfico 14- Curvas de polarização do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em HCl.....	55
Gráfico 15- Curvas Cronoamperométricas do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em H ₂ SO ₄	56
Gráfico 16- Diagramas de impedância do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em H ₂ SO ₄	57
Gráfico 17- Diagramas de impedância do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em HCl.....	58

Figura 10- Modelo de circuito equivalente para a simulação dos resultados de impedância...	59
Gráfico 18- Diagramas experimentais e simulados de IEI dos ET em H ₂ SO ₄	60
Gráfico 19- Diagramas experimentais e simulados de IEI dos ET em HCl.....	61
Gráfico 20- Comparação dos valores de resistências simulados dos ET nos dois eletrólitos.....	63
Figura 11- Fluxograma da metodologia experimental.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades da alumina	32
Tabela 2- Composição em massa de silício nas ligas	47
Tabela 3-Resistências experimentais e simuladas do Al, Al-0,3Si e Al-0,7Si em H ₂ SO ₄	62
Tabela 4- Resistências experimentais e simuladas do Al, Al-0,3Si e Al-0,7Si em HCl	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E_a	Potencial anódico (V)
E_c	Potencial catódico (V)
E_0	Amplitude da senóide do potencial elétrico em um circuito AC (V)
E_{CORR}	Potencial de corrosão
E_i	Potencial inicial
E_f	Potencial final
AC	Corrente alternada
DC	Corrente contínua
CE	Contra eletrodo
CP	Corpo de prova
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
ESS	Eletrodo de sulfato saturado
E_e	Potencial de equilíbrio
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ET	Eletrodo de trabalho
Al	Liga base de Alumínio
Al-0,7Si	Liga base de Alumínio com 0,7% de silício
Al-0,3Si	Liga base de Alumínio com 0,3% de silício
$i(t)$	Corrente em um tempo t
n	Número de elétrons
F	Constante de Faraday
A	Área de eletrodo

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Potencial elétrico ou voltagem (V)
b_a, b_c	Parâmetros ou inclinação das retas de Tafel, anódica e catódica
C_{dl}	Capacitância de dupla camada
f	Frequência de oscilação em um circuito AC Hertz (Hz)
i_a	Densidade de corrente de troca anódica
i_c	Densidade de corrente de troca catódica
I	Corrente em ampere (A)
I_0	Módulo da corrente.
I_{CORR}	Densidade de corrente de corrosão ou taxa de corrosão
j	Unidade imaginária ($j = \sqrt{-1}$)
pH	Potencial do hidrogênio
R	Resistência elétrica (Ω).
R_p	Resistência de polarização
R_s	Resistência da solução (ohm)
R_{tc}	Resistência de transferência de carga (ohm)
R_Q	Resistência do eletrólito (ohm)
Z	Impedância elétrica (ohm. cm ²)
$ Z $	Módulo da impedância (ohm. cm ²)
Z_{IMAG}	Componente imaginário da impedância (ohm. cm ²)
Z_{REAL}	Componente real da impedância (ohm. cm ²)
ϕ	Ângulo de fase (grau)
ω	Velocidade angular (rad/s)
$\omega_{máx}$	Frequência máxima
η_a	Sobretensão anódica
η_c	Sobretensão catódica
D	Coefficiente de difusão das espécies oxidadas
C	Concentração das espécies oxidada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 ALUMÍNIO	18
2.1.1 Propriedades do alumínio	19
2.1.1.1 Estrutura cristalina	20
2.1.1.2 Densidade	20
2.1.1.3 Condutividade térmica	20
2.1.1.4 Condutividade elétrica	21
2.1.1.5 Resistência a corrosão	21
2.1.1.6 Refletância ou refletividade	21
2.1.1.7 Expansão térmica e temperatura de fusão	22
2.1.1.8 Reciclabilidade e atoxidade	22
2.2 LIGAS DE ALUMÍNIO	22
2.2.1 Ligas de alumínio e silício	23
2.2.1.1 Diagrama de equilíbrio Al-Si	24
2.3 CORROSÃO	24
2.3.1 Definição	24
2.3.2 Corrosão de metais	25
2.3.3 Corrosão do alumínio e suas ligas	28
2.3.3.1 A estrutura do filme óxido	31
2.3.3.2 Diagrama de Pourbaix	33
2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	36
2.4.1 Potencial de corrosão	36
2.4.2 Polarização potenciodinâmica	37
2.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica	39
2.4.3.1 Definição de espectroscopia de impedância eletroquímica	40
2.4.3.2 Elementos do circuito equivalente	42
2.4.3.3 Representações gráficas de dados de impedância	43
2.4.4 Cronoamperometria	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO	47
3.2 CORPOS DE PROVA	47
3.3 SECCIONAMENTO DOS CORPOS DE PROVA	47

3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	48
3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	49
3.5.1 Potencial de corrosão	50
3.5.2 Curvas de polarização	50
3.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica	51
3.5.4 Cronoamperometria	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 POTENCIAL DE CORROSÃO (E_{CORR})	52
4.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO	53
4.3 CRONOAMPEROMETRIA	57
4.4 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	57
4.4.1 Modelagem dos dados experimentais de impedância eletroquímica	59
5 CONCLUSÕES	62
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
REFERÊNCIAS	66
APÊNDICE A	70

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o alumínio e suas ligas são os metais não ferrosos mais utilizados pela engenharia, pois podem ser empregados em muitos segmentos econômicos como, transportes, construção civil e dispositivos eletrônicos, devido apresentar características favoráveis que incluem boa condutividade elétrica e térmica, baixa densidade e resistência à corrosão combinadas com a durabilidade, potencial de reciclagem, além de grande disponibilidade de matéria-prima para sua produção.

O alumínio puro tem uma excelente resistência à corrosão, mas possui uma resistência mecânica baixa, por isso outros elementos químicos, chamados elementos de ligas, são adicionados para melhorar tal propriedade. Dependendo da finalidade da liga produzida outras propriedades específicas podem ser modificadas de acordo com o elemento adicionado, os elementos mais comumente adicionados são silício, cobre, magnésio, manganês e zinco.

As ligas a base de alumínio-silício são as mais utilizadas comercialmente, principalmente por causa de suas boas características de fundição, resistência mecânica e resistência à corrosão, estas ligas tem sido amplamente utilizadas como substitutas de algumas ligas ferrosas, pois também apresentam baixo peso específico, sendo importantes para fabricação de peças fundidas para a indústria automotiva e aeroespacial (LI *et al.*, 2004).

Sabe-se que a resistência à corrosão do metal puro advém da formação de uma película protetora de pequena espessura formada pela reação do metal com o oxigênio presente no ambiente, esta camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) atua na proteção do metal. Nas ligas de alumínio também há formação desta película, mas geralmente a camada apresenta defeitos causando perda da resistência destes materiais no meio oxidante, já que as ligas também contêm impurezas, adições de liga e precipitados intermetálicos nas soluções sólidas.

Diante do exposto, neste trabalho investigou-se o comportamento eletroquímico do alumínio e suas ligas Al-Si com diferentes teores (0,3 e 0,7% em massa) de silício, em soluções aquosas de ácido sulfúrico e ácido clorídrico, através das técnicas eletroquímicas de monitoramento do potencial de corrosão, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronoamperometria, objetivando-se o entendimento dos processos corrosivos nesses materiais metálicos para sua utilização na transmissão e distribuição de energia elétrica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ALUMÍNIO

Em 1761, Luis Guyton de Morveau (1736-1816), um químico colaborador de Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) foi quem atribuiu o nome “alumine”, palavra derivada do latim *alumen*. Em 1787, o próprio Lavoisier identificou o óxido deste metal, que em 1807 teria seu nome proposto por Sir Humprey Davy como sendo aluminium, designação generalizada por todo o mundo. O alumínio (Al) por ser muito reativo não está disponível naturalmente na forma metálica, mas na forma de óxidos ou de silicatos. Foi obtido impuro em 1825 pelo físico-químico Hans Christian Orsted (1777-1851), o isolamento do metal puro foi realizado em 1827 por Friedrich Wöhler (1800-1882) (ABAL, 2012).

Os óxidos de alumínio podem ser encontrados em muitas argilas, rochas e outros minerais, mas sua obtenção a partir dessas matérias-primas não apresenta viabilidade econômica quando comparadas com a bauxita, principal fonte de obtenção de alumínio metálico (FONTANA, 2007). A bauxita é um minério constituído por um complexo de óxidos metálicos, predominantemente oxi-hidróxidos de alumínio com teores de 35% a 55% de alumina (Al_2O_3), formada pela erosão de rochas ricas neste elemento como a nefelina, feldspato, serpentina, argilas, entres outras (SAMPAIO; ANDRADE; DUTRA, 2005).

A primeira obtenção industrial do alumínio foi realizada por Sainte-Claire Deville (1817-1881) em 1854, que teve seu processo químico substituído pelos processos Bayer e Hall-Héroul, em 1886, o primeiro consiste na lixiviação da bauxita em soda cáustica na qual é obtida a alumina que é, em seguida, dissolvida em sais fundentes e decomposta eletroliticamente produzindo o alumínio metálico, esta última etapa corresponde ao processo desenvolvido simultaneamente por Charles Martin Hall (1863-1914), nos Estados Unidos e na França por Paul Louis Toussaint Héroult (1863-1914), a aplicação conjunta destes dois processos diminuiu os custos e simplificou a extração do alumínio a partir da bauxita permitindo a extensão de sua produção e uso (ABAL, 2012).

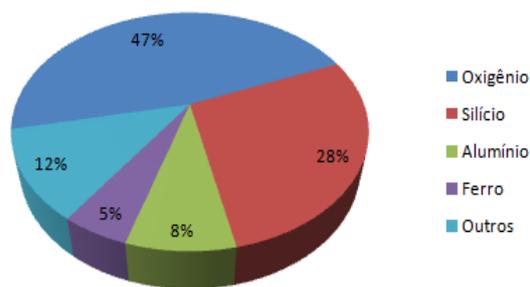
As maiores jazidas de bauxita foram encontradas em regiões de clima tropical e subtropical, na Guiné, Austrália, Brasil e Jamaica. No Brasil, as primeiras referências à bauxita datam 1928 e a primeira utilização desse minério para a produção de alumínio em escala industrial foi feita pela Elquisa (Eletro Química Brasileira S/A), em 1944, durante a 2ª Guerra Mundial. Mas apenas a partir dos anos de 1980 que o país passou a exportar o metal, com o surgimento das plantas de produção no Rio de Janeiro, Maranhão e Pará. O Brasil

possui um conjunto de fatores que propiciam vantagem para a produção de alumínio, possui grandes reservas encontradas principalmente nos estados de Minas Gerais e Pará, é um grande produtor mundial de bauxita e na maioria dos lugares o minério está embaixo de camadas de 5 a 20 metros de rochas e argilas, enquanto no nosso país é encontrada na superfície facilitando sua extração (ABAL, 2008).

O alumínio é um dos elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre (DAVIS, 1993), como mostra o Gráfico 1. Suas excelentes propriedades físico-químicas atraem vários setores de produção, por exemplo, devido a sua baixa densidade, é muito aplicado na fabricação de equipamentos de transporte, pela sua condutividade térmica e elétrica é utilizado em trocadores de calor e fios condutores de eletricidade etc. Também é usado na produção de embalagens - para alimentos e medicamentos- de máquinas, de bens de consumo e em materiais para construção civil, como mostrado no Gráfico 2.

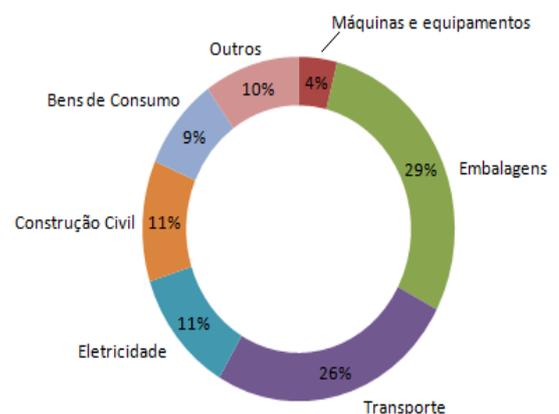
Este amplo campo de aplicações faz do alumínio o líder na metalurgia dos metais não ferrosos, sua produção é de, aproximadamente, 30 Mt/ano: a segunda maior entre os metais ficando atrás apenas da produção do aço de, aproximadamente, 1000 Mt/ano (REBOUL; BAROUX, 2011). Este metal também apresenta boa ductilidade, formabilidade e é facilmente reciclável, além de não ser tóxico.

Gráfico 1- Distribuição dos elementos da crosta terrestre



Fonte: EAA, 2011.

Gráfico 2- Consumo de alumínio



Fonte: ABAL, 2009.

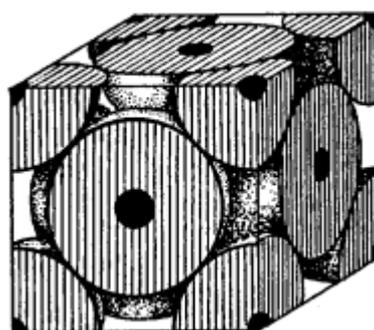
2.1.1 Propriedades do alumínio

As propriedades físicas mais importantes deste metal são mostradas nas próximas seções.

2.1.1.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina do alumínio puro, representada pela Figura 1, é do tipo Cúbica de Face Centrada – CFC. Isto significa que os átomos formam as extremidades de um cubo, com um átomo no centro de cada face (VAN VLACK, 2007).

Figura 1-Estrutura cristalina do alumínio



Fonte: Van Vlack, 2007.

2.1.1.2 Densidade

O alumínio apresenta um peso específico menor que qualquer outro metal, sua densidade é 2700 Kg/m^3 que é quase três vezes menor que a densidade do aço ou do cobre. Esta é uma de suas propriedades mais relevantes, tanto que por um longo tempo o termo “liga leve” foi usado para o que é agora chamado de “ligas de alumínio”. As densidades das ligas de alumínio estão no intervalo de 2600 a 2800 Kg/m^3 . Experiências têm mostrado que uma estrutura produzida com liga de alumínio pode ser até 50% mais leve que seu equivalente feito a partir do aço carbono ou inoxidável. Várias áreas da tecnologia tiram vantagens desta propriedade do alumínio como, por exemplo, transporte, engenharia mecânica e transmissão de energia (VARGEL, 2004).

2.1.1.3 Condutividade térmica

A condutividade térmica do alumínio é $244 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ para 99,99% de pureza na faixa de 0 - $100 \text{ } ^\circ\text{C}$. A condutividade térmica é reduzida com a adição de elementos de liga (COBDEN, 1994). O Al é um excelente condutor de calor com aproximadamente 60% da condutividade térmica do cobre, apresentando um ótimo desempenho entre os metais mais

utilizados em engenharia. A condutividade das ligas de alumínio depende da sua composição e têmpera metalúrgica. Há muitas aplica es de trocadores de calor de alumínio em carros, refrigeradores, dispositivos eletrônicos etc.

2.1.1.4 Condutividade elétrica

Segundo a norma da International Annealed Copper Standard, o alumínio com 99,99% de pureza a 20  C apresenta uma condutividade elétrica de 64,94% IACS. Devido sua baixa densidade a condutividade elétrica por massa   o dobro da condutividade do cobre, e superior a de qualquer outro metal. A resistividade a 20  C   2,69 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. A condutividade elétrica, que   o inverso da resistividade,   uma das propriedades mais sensíveis do alumínio sendo afetada por ambos, as mudanças na composi o e o tratamento térmico. A adi o de outros metais em ligas de alumínio diminui a condutividade elétrica, no caso do silício, por exemplo, há um aumento médio na resistividade de 1,02 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. O alumínio   empregado em linhas de transmissão de energia e na prote o de cabos de telefone subterrâneos e submersos (COBDEN, 1994).

2.1.1.5 Resistência   corrosão

Sua resistência   maior que a maioria dos outros metais, devido   forma o de uma película de óxido de alumínio (Al_2O_3) superficial ou película passivadora, quando o alumínio   exposto ao oxig nio, água ou outro meio oxidante, a temperatura ambiente em condi es normais. O alumínio   um elemento químico muito reativo e sua resistência   corrosão depende da abrangência com que a película de óxido impede a rea o entre o metal e o meio (COBDEN, 1994; HATCH, 2005).

2.1.1.6 Refletância ou refletividade

O alumínio plano reflete cerca de 75% da luz e 90% da radia o do calor que incide sobre ele. A emissividade da mesma peça  , portanto, baixa (menos de 10% de um corpo negro   mesma temperatura). Devido a combina o destas propriedades a folha de alumínio pode ser aplicada como um meio de isolamento reflexivo (COBDEN, 1994).

2.1.1.7 Expansão térmica e temperatura de fusão

O coeficiente de expansão térmica é considerado constante entre 20 e 100 °C, sendo afetado pela presença de outros constituintes, por exemplo, o silício e o cobre reduzem a dilatação, enquanto o magnésio aumenta. Os coeficientes das ligas comerciais são próximos de $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. O ponto de fusão do alumínio puro é de 660 °C, mas diminui para 635 °C com 99,5% de pureza. A adição de elementos de liga pode reduzir esta temperatura para até 500 °C, no caso das ligas com magnésio (COBDEN, 1994).

2.1.1.8 Reciclabilidade e atoxidade

O alumínio pode ser reciclado infinitas vezes sem perder as características básicas como metal, em razão desta propriedade há redução do impacto ambiental, economia de energia e investimento significativamente inferior, em relação à produção de alumínio primário. O alumínio não possui características tóxicas, o que permite seu uso em utensílios domésticos, em embalagens e em equipamentos que entram em contato com alimentos sem nenhum efeito nocivo ao organismo humano (ABAL, 2009).

2.2 LIGAS DE ALUMÍNIO

Apesar das excelentes propriedades do metal puro, o alumínio possui baixa resistência mecânica, devido a essa característica ligas de alumínio de alta resistência podem ser produzidas através da adição de vários elementos com a finalidade de melhorar esta e outras propriedades do metal.

Os elementos mais importantes para conferir propriedades específicas ao alumínio são silício (Si), magnésio (Mg), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn). O fato de o metal aceitar vários elementos possibilita a obtenção de ligas diversificadas. As principais propriedades modificadas pela adição destes elementos são propriedades mecânicas, fusibilidade, usinabilidade, resistência ao calor, à corrosão e à tração, formabilidade, soldabilidade dentre outras (GOMES; BRESCIANI FILHO, 1976).

2.2.1 Ligas de alumínio e silício

O silício é o elemento mais utilizado nas ligas, sua adição melhora as características de fundição, propriedades mecânicas em uma ampla gama de temperaturas. Este elemento confere um ponto de fusão baixo, reduz o coeficiente de expansão térmica e melhora a soldabilidade. Além de aumentar a fluidez do alumínio promovendo uma melhor movimentação do líquido através de cavidades do molde de fundição, também propicia a redução da contração da liga durante o resfriamento, baixa susceptibilidade ao trincamento e reduz a porosidade nas peças fundidas (GOMES; BRESCIANI FILHO, 1976; APELIAN, 2009).

As ligas a base de Al-Si também apresentam boa resistência à corrosão, são aplicadas na confecção desde blocos de motor até a produção de peças estruturais em diversos setores industriais, sejam eles em indústrias marítimas, automobilísticas, elétricas, alimentícias ou de aviação (KORI; MURTY; CHAKRABORTY, 2000).

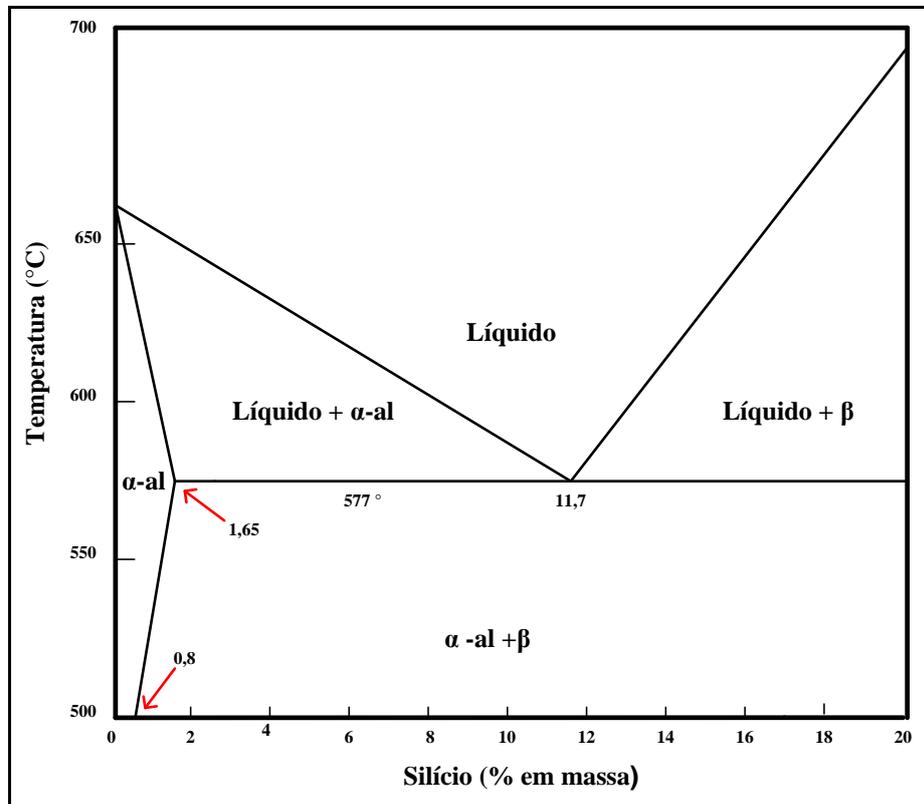
As ligas industriais baseadas neste sistema binário são divididas em três grupos: hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas. As ligas Al-Si são denominadas como ligas eutéticas quando a quantidade de silício é 11-13%, ligas hipoeutéticas para conteúdos de Si menores que 11% e ligas hipereutéticas quando a porcentagem for maior que 13%, em peso (HATCH, 2005). As ligas eutéticas e hipoeutéticas são caracterizadas pela boa fluidez e resistência à corrosão, enquanto as ligas hipereutéticas, apresentam excelente resistência ao desgaste e baixo coeficiente de expansão térmica, sua usinabilidade é melhorada quando as partículas de silício tornam-se mais finas e mais uniformemente distribuídas (EJIOFOR; REEDY, 1997).

O teor de silício em ligas comerciais está no intervalo de 5-23% em peso. As propriedades da liga específica podem ser atribuídas às propriedades físicas individuais de seus principais componentes microestruturais (solução sólida de α -alumina e cristais de silício, fase β , distribuída na matriz de alumínio), a fração de volume e morfologia destes componentes (WARMUZEK, 2004). As ligas de interesse no presente trabalho são as ligas classificadas comercialmente como ligas puras de Al-Si, que possuem uma ampla fração primária de α -alumina em sua microestrutura e contém menor número de cristais de silício.

2.2.1.1 Diagrama de equilíbrio Al-Si

O diagrama de fases da liga Al-Si (Gráfico 3) mostra que, durante a solidificação do metal líquido, a α -alumina solidifica em primeiro lugar como uma liga hipoeutética e partículas de silício primárias como liga hipereutética. Posteriormente, com o contínuo decréscimo da temperatura, a mistura eutética de alumínio-silício, por fim, torna-se sólida por completo. A reação eutética ocorre em 577 °C em um teor de silício de 11,7% (porcentagem em peso). Nesta temperatura, a solubilidade do silício em alumínio atinge um máximo em 1,65% (DWIVEDI, 2010).

Gráfico 3- Diagrama de equilíbrio Al-Si



Fonte: King, 1987.

2.3 CORROSÃO

2.3.1 Definição

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Este

processo comumente envolve reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo (GENTIL, 2007). Em outras palavras, é a tendência natural do metal de retornar à sua forma mais estável termodinamicamente. Para a maioria dos materiais metálicos, isto significa a formação de óxidos, sulfetos ou outros compostos metálicos (SCHWEITZER, 2007).

De acordo com Shreir, Jarman e Burstein (1998), é a indesejável deterioração de um metal ou liga provocada pela interação do metal com o ambiente que resulta na degradação do metal e de suas propriedades, esta definição pode ser aplicada a materiais não-metálicos como, vidro, concreto entre outros.

Este processo de degradação pode ser encontrado em vários meios como, por exemplo: o ar e misturas; água doce e do mar; solos; solventes; madeira; polímeros; orgânicos; as atmosferas rural, urbana e industrial; gases (amônia, dióxido de enxofre, dióxido de carbono etc.); produtos químicos como ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico e produtos alcalinos como hidróxido de sódio (BARDAL, 2004). Para a maioria dos materiais metálicos, somente atmosferas inertes e o vácuo podem ser considerados livres de corrosão.

2.3.2 Corrosão de metais

Segundo Bard, Stratman e Frankell (2003), a corrosão de metais é causada pela reação eletroquímica entre o metal (ou liga) e uma fase aquosa (solução) que envolve a oxidação de átomos do metal para formar espécies iônicas com maior estado de oxidação, através da liberação de elétrons.

A semi-reação de oxidação é resultado da perda de elétrons, que para um determinado metal pode ser dada pela Reação 1:

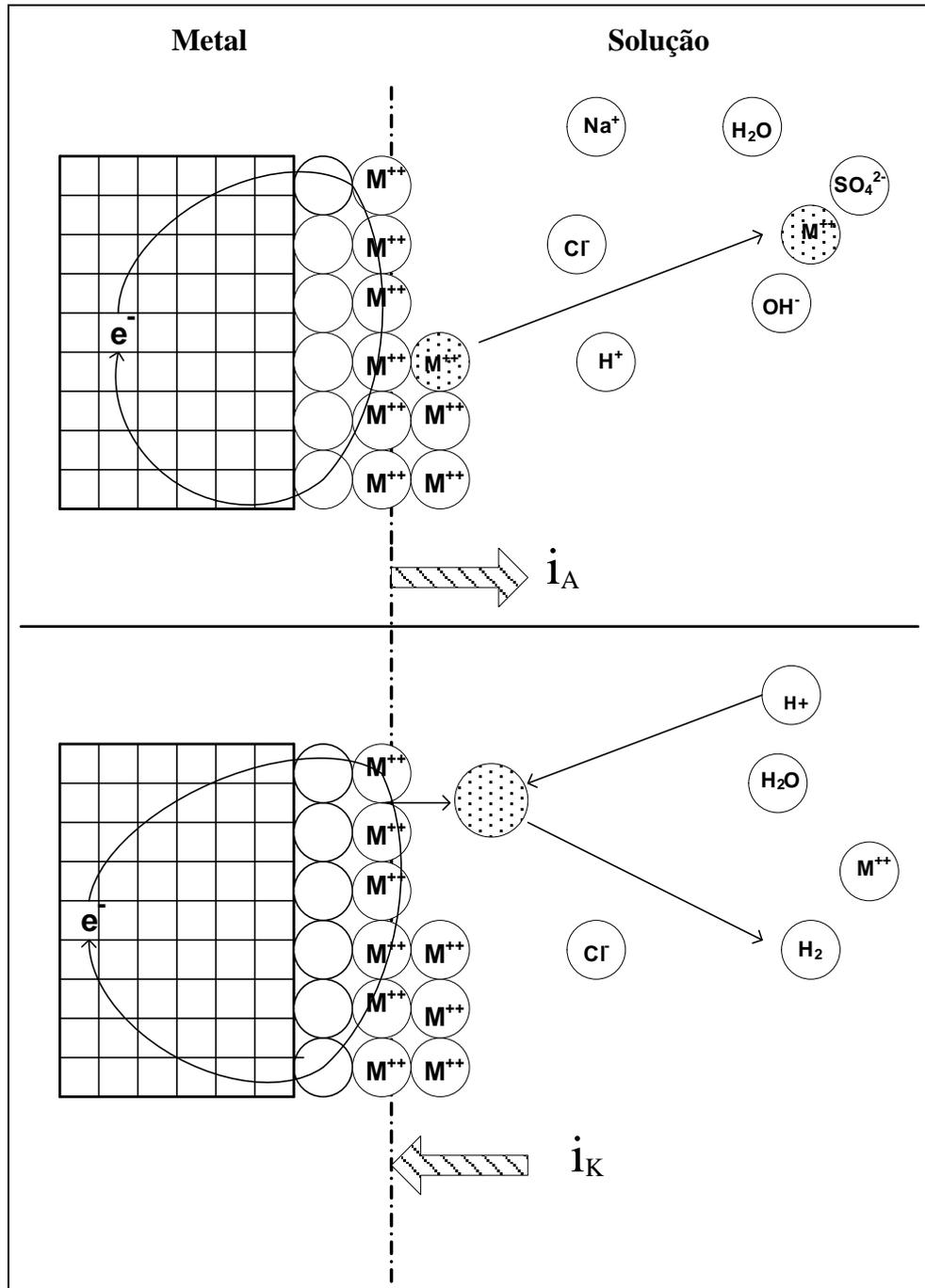


O átomo do metal é oxidado e forma íons M^{n+} que são liberados na solução. Este processo cria um fluxo de elétrons no interior do metal, na direção solução \rightarrow metal, resultando em um fluxo de corrente de oxidação (i_A) do metal para solução. E a semi-reação de redução que consome os elétrons liberados pela reação de oxidação é mostrada na Reação 2, quando o eletrólito é ácido há formação de hidrogênio.



Os íons ou moléculas da solução são reduzidos, isto significa que eles ganham elétrons do metal e se transformam em outra espécie química. Isto cria um fluxo de elétrons dentro do metal na direção metal \rightarrow solução e a corrente resultante catódica (i_K) flui da solução para o metal. Estes dois processos podem ser demonstrados pela Figura 2.

Figura 2-Reações eletroquímicas na interface metal-solução

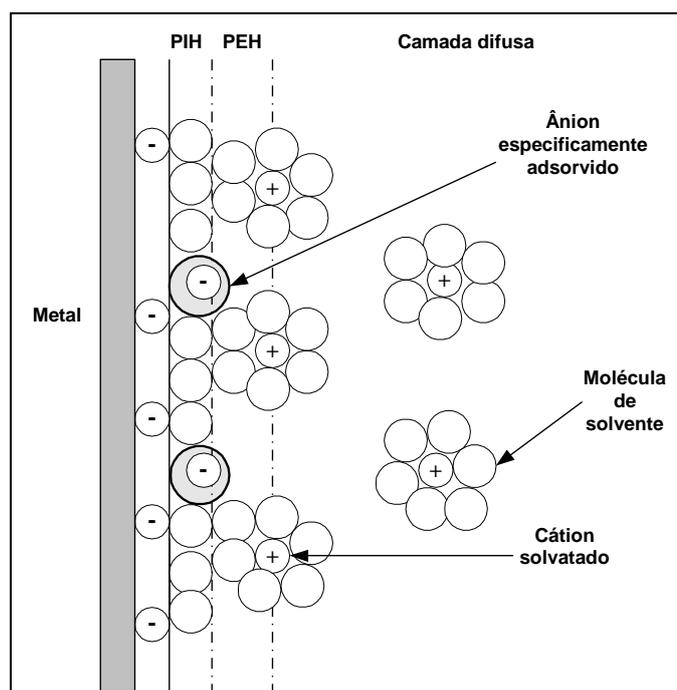


Fonte: Crolet, 1979 *apud* Vargel, 2004.

A corrosão é resultado das reações simultâneas de transferência de cargas elétricas entre as fases químicas na interface metal/solução que estão no equilíbrio elétrico, ocorre entre um condutor eletrônico (um eletrodo) e um condutor iônico (eletrólito). A reação química global que ocorre em uma célula é composta de duas semi-reações independentes que descrevem as mudanças químicas reais nos dois eletrodos. As reações de oxidação e redução ocorrem em locais distintos da superfície do metal, o lugar onde acontece a oxidação é chamado de ânodo e o local onde há redução é chamado de cátodo. Os produtos de corrosão que se formam são óxidos e hidróxidos metálicos que funcionam como cátodos em relação aos metais de origem (GENTIL, 2007).

Todas as reações eletroquímicas resultam das correntes elétricas que dependem da diferença de potencial entre as duas fases (metal e fase aquosa). Estas reações ocorrem na interface, chamada dupla camada elétrica (BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 3-Modelo proposto de dupla camada elétrica



Fonte: Bard e Faulkner, 2001.

A dupla camada é constituída de três camadas (Figura 3): a camada compacta de Stern ou plano interno de Helmholtz (PIH), constituído de moléculas de solvente e ânions especificamente adsorvidos; o plano externo de Helmholtz (PEH), na qual podem ser encontrados cátions solvatados (íons rodeados por moléculas de água) e a região difusa de Gouy-Chapman, que se estende desde a camada compacta de Stern até a solução, cuja

espessura depende da concentração iônica total na solução, para concentrações superiores a 10^{-2} M, a espessura é inferior a 100 Å (BARD; FAULKNER, 2001).

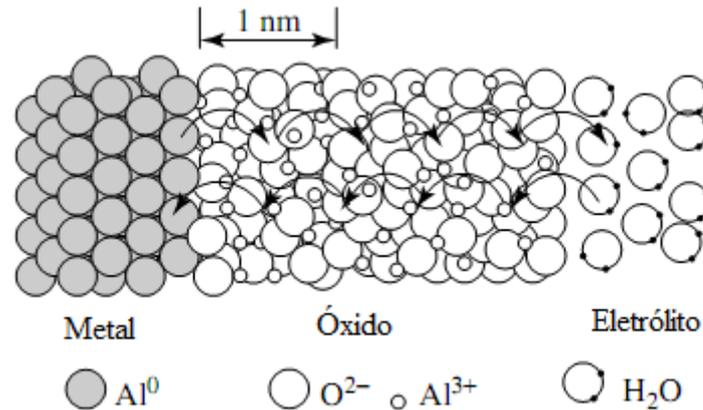
Na fase aquosa, podem ser encontradas espécies como íons positivos (cátions), íons negativos (ânions) e moléculas neutras, tais como água e vários componentes não dissociados, a composição do eletrólito influencia o processo de corrosão. Os eletrólitos devem ter condutividade suficiente para permitir a passagem de corrente de corrosão do ânodo para o cátodo, que ocorre como resultado do transporte de íons, os eletrólitos mais utilizados são líquidos em soluções contendo espécies iônicas como, H^+ , Na^+ e Cl^- em água ou um solvente não-aquoso. Eletrólitos menos convencionais incluem sais fundidos, polímeros ionicamente condutores e eletrólitos sólidos, por exemplo, sódio e alumina (BARD; FAULKNER, 2001).

2.3.3 Corrosão do alumínio e suas ligas

A posição do alumínio na série termodinâmica dos elementos está entre aquelas com afinidade de oxidação. Como um metal instável, o alumínio tende a retornar a sua forma óxida estável justificando sua passividade, que é a inibição, pela formação de um filme óxido de condutividade iônica limitada, da dissolução do metal. Desta maneira, a superfície metálica se torna mais estável ao meio corrosivo. O alumínio apresenta uma camada passivadora de óxido de alumínio- formada a temperatura ambiente em condições normais de pressão, no intervalo de pH de, aproximadamente, 4 a 8,5- muito compacta com 4 a 10 nm de espessura, se formada a altas temperaturas ou na presença de água ou seu vapor essa camada será mais espessa (SCHWEITZER, 2007; REBOUL; BAROUX, 2011). O crescimento do filme óxido requer um transporte de ânions ou cátions ou ambos através do filme já existente, a Figura 4 representa este processo no alumínio (HASSEL; THESIS, 1997 *apud* BARD; STRATTMAN; FRANKELL, 2003).

O óxido de alumínio é inerte à maioria dos ambientes e uma grande variedade de agentes químicos, fazendo do alumínio um material altamente resistente a estes meios. Na maioria dos ambientes, a taxa de corrosão do alumínio diminui rapidamente com o tempo. A taxa de corrosão aumenta com tempo apenas em soluções aquosas com altas temperaturas e pressões (SHEIR; JARMAN; BURSTEIN, 1998).

Figura 4- Crescimento óxido na superfície do alumínio



Fonte: Hassel; Thesis, 1997 *apud* Bard; Stratman; Frankell, 2003.

Como a definição de corrosão envolve ambiente e metal, a resistência à corrosão de uma liga de Al depende tanto dos ambientes químico e físico bem como das propriedades da própria liga. A influência química do ambiente depende de sua composição e presença de impurezas, tais como íons de metais pesados. Enquanto as variáveis físicas são temperatura, grau de movimento, agitação e pressão.

Outra variável física que pode causar a corrosão do alumínio é a presença de corrente elétrica (AC ou DC). Outras propriedades que afetam a corrosão são a composição e a fabricação, pois estas determinam o tamanho, a quantidade, a localização de microconstituintes na liga e o potencial destes em relação à matriz da solução sólida do alumínio (HATCH, 2005).

A película de óxido de alumínio também é a responsável pela resistência à corrosão das ligas. Estas são, em geral, menos resistentes que o metal puro, pois o comportamento protetor do óxido pode ser prejudicado por impurezas- como adições de liga nas soluções sólidas e precipitados intermetálicos- pela possível formação de defeitos nesta película (REBOUL; BAROUX, 2011). No caso das ligas com silício, as imperfeições podem ser resultado da baixa solubilidade deste elemento no alumínio.

As ligas de alumínio-magnésio são as de mais alta resistência à corrosão, as ligas de Al-Si vêm em seguida e as ligas com cobre ou cobre-zinco são as que possuem menor resistência (GOMES; BRESCIANI FILHO, 1976). A adição de elementos modifica o potencial eletroquímico da liga que afeta a resistência à corrosão. O zinco e o magnésio tendem a deslocar o potencial significativamente na direção anódica. Enquanto o silício tem

menor efeito anódico, a adição de cobre causa deslocamento catódico. Estas modificações nos locais anódico e catódico influenciam o tipo e a taxa de corrosão.

Não há forma de corrosão específica do alumínio e suas ligas podem ocorrer diferentes tipos, tais como corrosão uniforme, corrosão por pite, corrosão sob tensão entre outros. O tipo de corrosão irá depender de alguns fatores intrínsecos ao metal, ao meio e as condições de uso.

As ligas Al-Mg e Al-Mn são resistentes a corrosão por pite, estas ligas e mais as ligas Al-Mg-Si são resistentes a maioria dos danos causados pela corrosão por esfoliação ou sob tensão (BABOIAN, 2005). As ligas Al-Si tem boa resistência à corrosão atmosférica, a profundidade do pite não ultrapassa 200 µm em 10 anos de exposição a atmosferas industriais e marinhas. Devido ao seu amplo campo de aplicações, pesquisam-se métodos para melhorar as características de resistência à corrosão destas ligas.

Osório, Goulart e Garcia (2008) mostraram que, em ligas hipoeutéticas de alumínio-silício, o aumento no teor deste elemento irá aumentar a fração eutética que é distribuída por toda a microestrutura, proporcionando assim um efeito prejudicial sobre a resistência à corrosão eletroquímica destas ligas. Outros trabalhos estudaram o efeito da concentração de Si sobre a resistência à corrosão como Seri e Furuya (1992) que, concluíram que a diminuição da resistência é devido à dispersão de uma fase intermetálica, esta resulta do aumento da concentração de Si na liga.

Segundo Kori e Chandrashekharaiyah (2007), a resistência ao desgaste das ligas Al-Si hipoeutéticas e eutéticas aumentam com a adição de refinador de grão e/ou modificador, em comparação com a ausência dos mesmos.

As ligas de alumínio são resistentes a vários meios, como água, atmosfera e a uma ampla variedade de compostos orgânicos incluindo aldeídos, ésteres, éteres, hidrocarbonetos, cetonas, mercaptanas e outros compostos que contenham enxofre e compostos de nitro. Essas ligas são também resistentes a maioria dos ácidos orgânicos, aos álcoois e aos fenóis (SCHWEITZER, 2007). E, assim como o metal não ligado, são susceptíveis a corrosão por pite na região de $4 < \text{pH} > 9$ quando em presença de íons de cloretos, de brometos, de iodetos, de percloratos, de tiocianatos e de nitrato solúveis. Estes íons destroem o filme óxido ao interagir com o mesmo e, assim, impedem a respectiva proteção do metal. A corrosão por pite também ocorre em regiões de estagnação do eletrólito, em frestas onde pode ocorrer gradientes de pH e, conseqüentemente, corrosão nas regiões de pH muito ácido ou muito alcalino (AGUIAR, 1988).

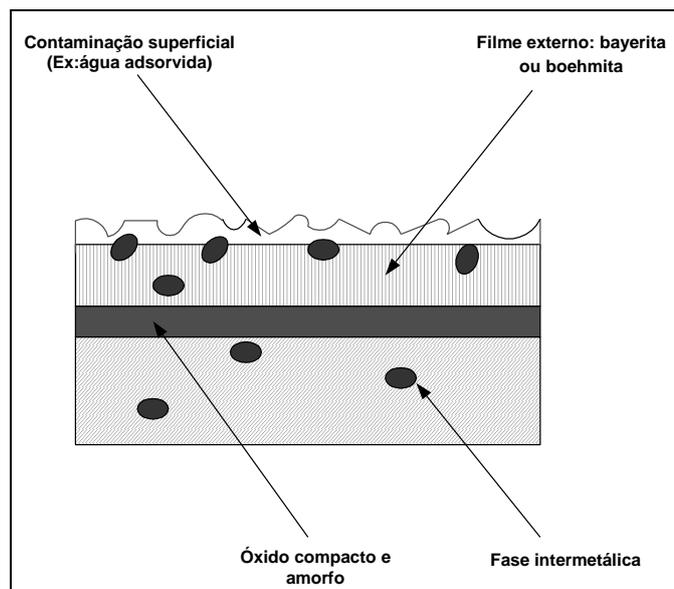
As propriedades anticorrosivas do alumínio e suas ligas são melhoradas pelo processo de anodização, este processo é feito em ácido sulfúrico, em ácido crômico ou em uma mistura dos dois. A espessura da camada óxida pode ser aumentada por polarização anódica- que consiste na aplicação de um potencial à amostra de alumínio, ânodo do processo eletrolítico, imerso em um eletrólito apropriado- provocando o crescimento de uma película de óxido homogênea e cinco vezes mais espessa que a formada naturalmente. Existem vários estudos para melhorar este processo de crescimento óxido, como a realização do processo de anodização na presença de inibidores de corrosão (MOUTARLIER *et al.*, 2005).

2.3.3.1 A estrutura do filme óxido

O filme óxido natural é incolor e não homogêneo, constituído de duas camadas sobrepostas, como representada na Figura 5.

A primeira camada em contato com o metal é compacta, amorfa e não porosa, chamada camada de barreira irá se formar logo que o metal entrar em contato com o líquido, ar ou com o meio oxidante. O crescimento do filme segue uma cinética parabólica acima de 350 – 400 °C e começa ser linear em temperaturas maiores, isso ocorre pela migração de íons Al^{3+} através da camada, a máxima espessura que esta camada atinge é 4 nm (MOUTARLIER *et al.*, 2005; VARGEL, 2004).

Figura 5- Estrutura do filme óxido formado no alumínio



Fonte: Dunlop; Benmalek, 1996 *apud* Vargel, 2004.

A segunda camada apresenta poros e cresce na parte superior da primeira, pela reação com o ambiente exterior, a camada de óxido dissolve parcialmente em alguns locais, estas falhas são mais reativas que o meio circundante e dissolvem-se mais rápido enquanto um novo óxido é formado em toda a superfície abaixo da camada existente. Como resultado, os poros pequenos são formados e são regularmente distribuídos na superfície. A taxa de formação de óxido, taxa de dissolução do metal e da migração no fundo dos poros dependem do tipo e concentração do eletrólito. A resistência à corrosão da camada porosa é melhorada pelo tratamento térmico chamado selagem, pois este processo reduz a porosidade desta camada (MOUTARLIER *et al.*, 2005; BARD; STRATTMAN; FRANKELL, 2003).

Várias modificações alotrópicas da alumina podem ser apresentadas no filme óxido como, por exemplo, alumina amorfa, bayerita e boehmita dependendo das condições de formação, e especialmente da temperatura e do meio. Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades deste óxido.

Tabela 1- Propriedades da alumina

Propriedade	Valor
Ponto de Fusão	2054 ± 6 °C
Ponto de Ebulição	3530 °C
Coefficiente de Expansão Linear (25 °C)	7,1 x 10 ⁻⁶ K
Condutividade Térmica (25 °C)	0,46 J.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .K ⁻¹
Calor Específico (25 °C)	0,753 J.g ⁻¹ .K ⁻¹
Constante Dielétrica (25 °C)	10,6
Resistividade Elétrica (14 °C)	10 ¹⁹ Ω.cm ⁻¹

Fonte: Vargel, 2004.

Segundo Vargel (2004) a camada óxida também influencia no comportamento eletroquímico do alumínio, quando medimos seu potencial, esta medida não corresponde ao potencial do metal, e sim da mistura entre o potencial do metal e da camada. O potencial do metal não pode ser medido, por que no meio oxidante a formação da camada é instantânea.

O potencial de dissolução do Al na maioria dos meios aquosos é de ordem de -500 mV com relação ao eletrodo de hidrogênio, enquanto seu potencial de eletrodo padrão com relação a este mesmo eletrodo é cerca de -1660 mV. Por causa deste potencial eletronegativo alto, o Al é um dos metais mais fáceis para oxidar. A energia livre desta reação de oxidação é 1675 kJ, é uma das mais altas, que explica a alta afinidade do Al pelo oxigênio.

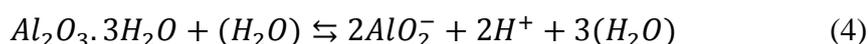
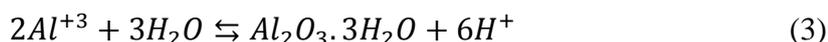
Entretanto, o alumínio se comporta como um metal muito estável, especialmente em meios como ar e água.

2.3.3.2 Diagrama de Pourbaix

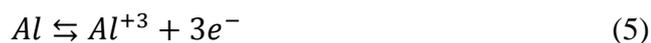
Pourbaix desenvolveu um método gráfico, relacionando potencial eletroquímico e pH, onde os parâmetros potencial do eletrodo, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (E_H), e pH são representados para os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido. A representação gráfica é em coordenadas cartesianas, tendo E_H como ordenada e pH como abscissa, este gráfico representa a estabilidade termodinâmica das espécies químicas em determinados ambientes aquosos, estes dados termodinâmicos permitem identificar as condições sob as quais podem-se ter corrosão, passividade ou imunidade sem, entretanto, fornecer dados cinético sobre essas reações (ROBERGE,1999).

O Gráfico 4 é o diagrama de Pourbaix para o Al com a representação das possíveis reações a 25 °C e sob pressão de 1 atm entre o metal e a água.

As reações que só dependem do pH são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das ordenadas, tais como as retas 1 e 2, que correspondem as reações 3 e 4.



As reações que só dependem do potencial são representadas por um conjunto de paralelas ao eixo das abscissas, correspondem às reações onde há troca de elétrons (reta 3) representada pela Reação 5, reação de corrosão do alumínio em soluções ácidas.



As reações que dependem do pH e do potencial são representadas por um conjunto de retas inclinadas em relação aos eixos coordenados, representadas pelas retas 4 e 5 e correspondem as reações 6 e 7 que são, respectivamente, as reações de formação de óxido de alumínio e corrosão em soluções alcalinas. As equações dessas retas decorrem da aplicação da equação de Nernst às reações em questão.

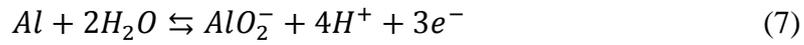
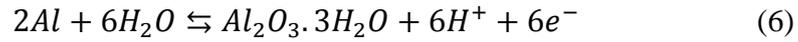
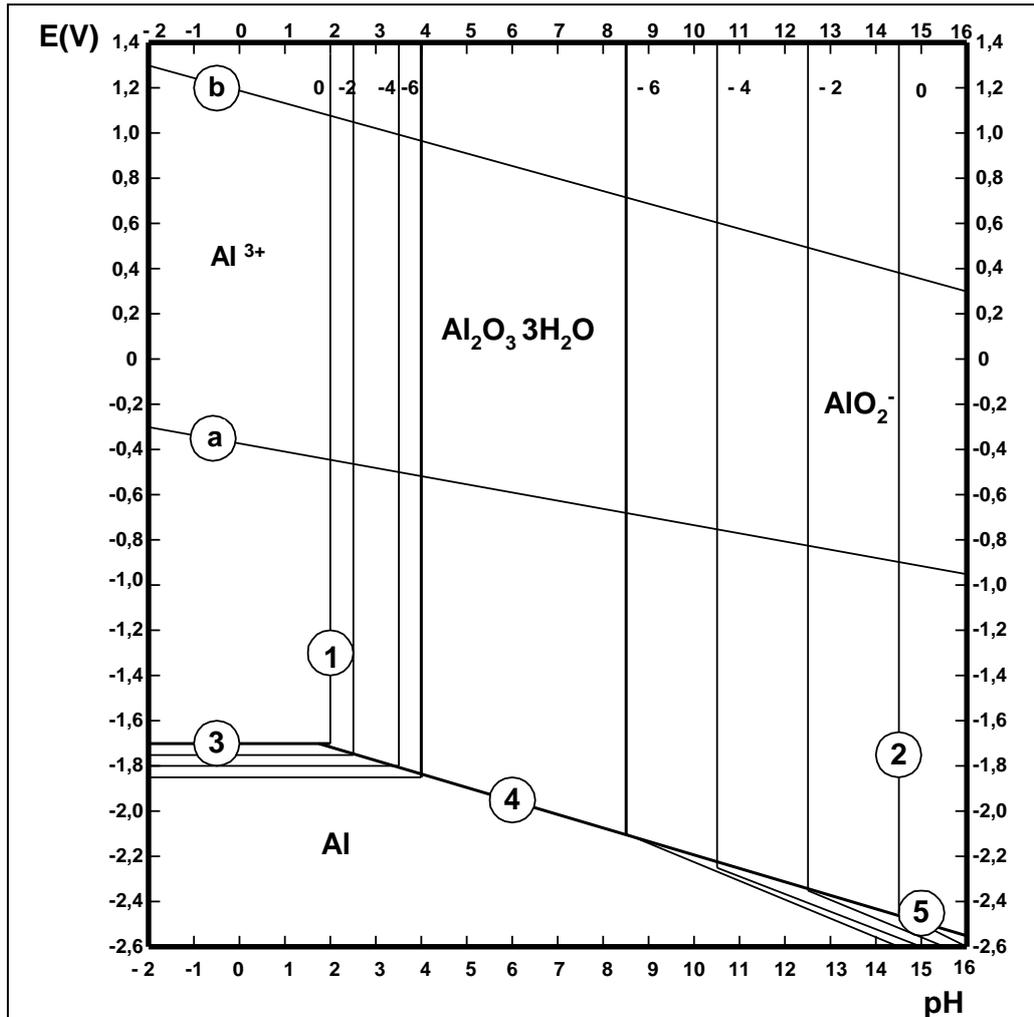


Gráfico 4-Diagrama de equilíbrio potencial-pH, para o sistema alumínio-água



Fonte: Pourbaix, 1966.

As linhas paralelas a e b, representam os limites de estabilidade da água. Acima da linha b, a água tende a se decompor por oxidação. E abaixo da linha a, a água tende a se decompor por redução, segundo as seguintes reações, de dissociação da água em meio ácido (Reação 8) e redução dos prótons em meio ácido (Reação 9). A região entre estas linhas representa a estabilidade termodinâmica da água

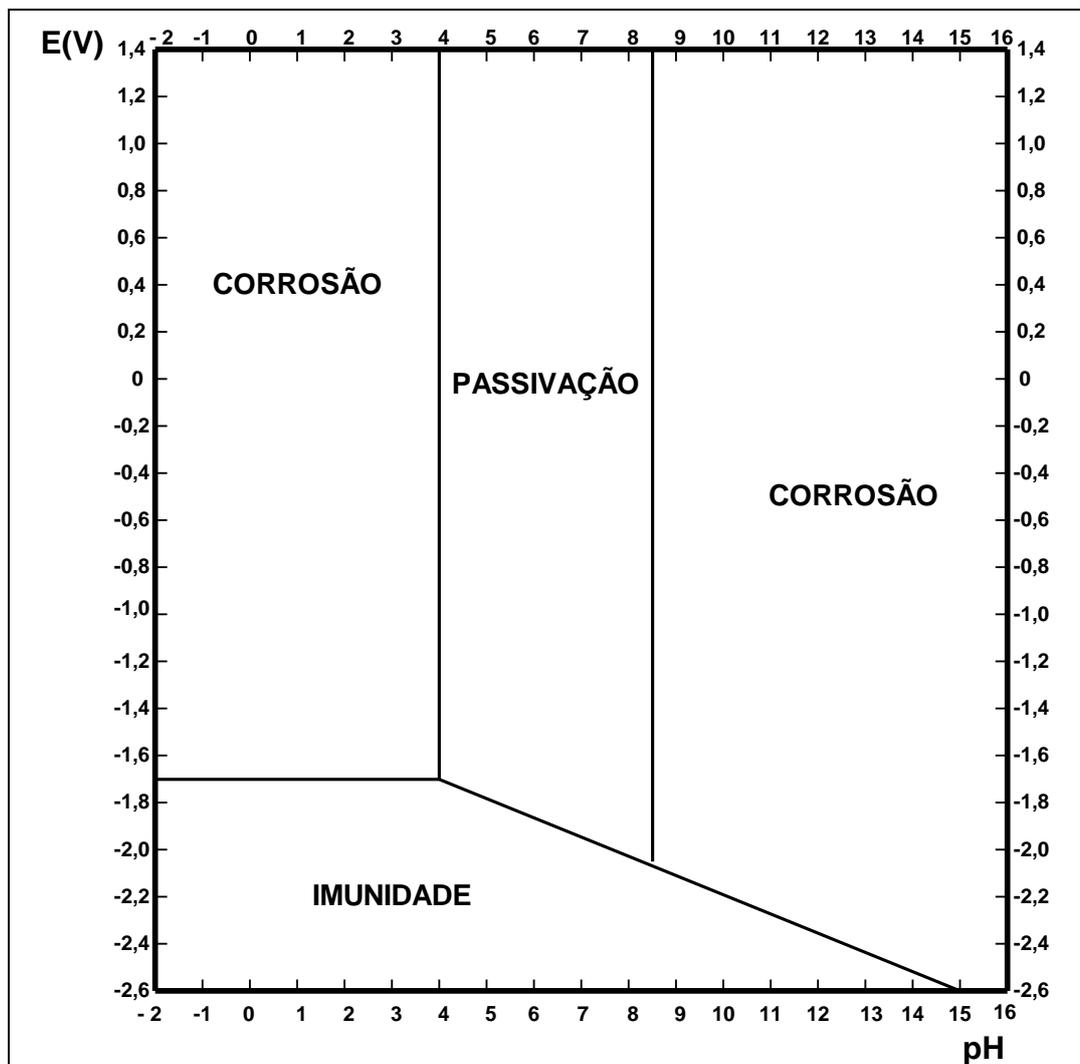




Podemos observar através do diagrama que em presença de soluções ácidas, o Al decompõe água com evolução de hidrogênio, dissolvendo-se sob forma de Al^{+3} . Em soluções alcalinas ele decompõe a água com desprendimento de hidrogênio dissolvendo-se como íons AlO_2^- (AGUIAR, 1988)

O Gráfico 5 é o diagrama de Pourbaix simplificado para o Al, observamos três regiões que indicam as circunstâncias teóricas nas quais ocorrem corrosão, passivação ou imunidade do alumínio.

Gráfico 5 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema alumínio-água a 25°C



Fonte: Pourbaix, 1966.

-Corrosão: Pourbaix definiu a concentração de 10^{-6} M (o que equivale a 0,027 mg/L para o Al) como o limite máximo acima do qual pode ser assumido que ocorra corrosão. As regiões de corrosão são onde as espécies dissolvidas, o cátion Al^{+3} e o oxi-ânion AlO_2^- , são as fases estáveis.

-Imunidade: Região onde o alumínio metálico é a fase estável, a concentração de íons Al^{+3} é menor que 10^{-6} M, ocorre normalmente em potenciais baixos;

-Passivação: Região em que a substância estável é um óxido sólido ou hidróxido formado na superfície do metal;

Em soluções de pH entre 4 e 9, o filme óxido é estável tornando-o passivo numa faixa extensa de potencial e a taxa de corrosão é baixa devido a insolubilidade do filme, entretanto sua dissolução é muito rápida em eletrólitos de pH fora deste intervalo. Com algumas exceções, como o ácido nítrico concentrado (pH 1) e hidróxido de amônio concentrado (pH 13) em ambos os casos, o filme de óxido é estável (SCHWEITZER, 2007).

Em meios ácidos ou básicos a camada passiva pode consistir em diferentes modificações do óxido Al_2O_3 como, por exemplo, hidróxido $Al(OH)_3$ ou o oxi-hidróxido ($AlOOH$). Estes tipos de óxido são formados em soluções que dissolvem óxido de alumínio como as soluções de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. Esta taxa de dissolução depende da concentração, temperatura e tempo de contato (BARD; STRATTMAN; FRANKELL, 2003).

O diagrama de Pourbaix não deve sofrer grandes alterações quando o meio contém íons como cloretos, sulfatos e carbonato ou quando se adiciona pequenos teores de elementos de liga (AGUIAR, 1988).

2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Esta seção irá discutir de maneira simplificada uma série de diferentes técnicas eletroquímicas usadas para determinação da resistência à corrosão ou da taxa de corrosão.

2.4.1 Potencial de corrosão

O potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto é o potencial assumido por um determinado metal imerso em uma solução. O valor deste potencial depende tanto da natureza dos processos anódico e catódico, quanto das atividades das espécies envolvidas, ou seja, depende das reações interfaciais na superfície do metal. Alguns fatores como, formação ou

dissolução das camadas adsorvidas na superfície do metal, alteração morfológica destas camadas, preenchimento de poros, variação da composição da solução podem modificar estas condições ao longo do tempo (WOLYNEC, 2003).

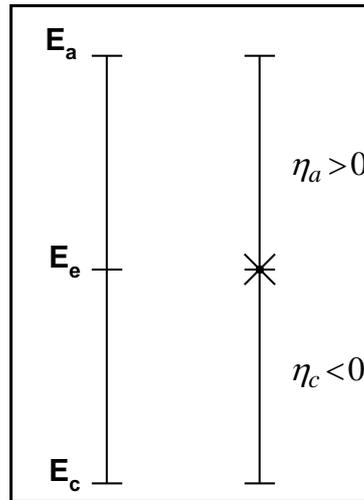
Como o potencial de circuito aberto é assumido pelo metal sua medida pode ser realizada diretamente em relação a um eletrodo de referência e seu monitoramento com o tempo deve ser feito no início dos ensaios eletroquímicos, devido às modificações sofridas pelo metal durante o tempo de imersão na solução. O monitoramento do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes para a investigação de métodos de proteção como, por exemplo, revestimentos, inibidores e proteção catódica ou ainda sobre o desempenho de resistência à corrosão do metal (AQUINO, 2006).

2.4.2 Polarização potenciodinâmica

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica procede tanto no sentido da oxidação e da redução com a mesma velocidade e se estabelece um potencial de equilíbrio característico desta reação. Se há desvios do equilíbrio devido à passagem de uma corrente elétrica através da célula eletroquímica causando uma mudança no potencial do eletrodo de trabalho, ocorre fenômeno eletroquímico referido como polarização. Neste processo, o desvio do equilíbrio provoca uma diferença de potencial elétrico entre o potencial polarizado e o potencial de equilíbrio do eletrodo, esta medida é o sobrepotencial ou sobretensão (PEREZ, 2004; WOLYNEC, 2003).

Quando o processo de corrosão ocorre em uma superfície, o potencial real adota um valor entre o potencial de equilíbrio das reações anódicas e catódicas, como mostrado na Figura 6. A sobretensão pode ser calculada pelas equações 1 e 2, para o cálculo da sobretensão catódica e anódica, respectivamente (BARDAL, 2004).

Figura 6- Polarização anódica e catódica de um eletrodo



Fonte: Bardal, 2004.

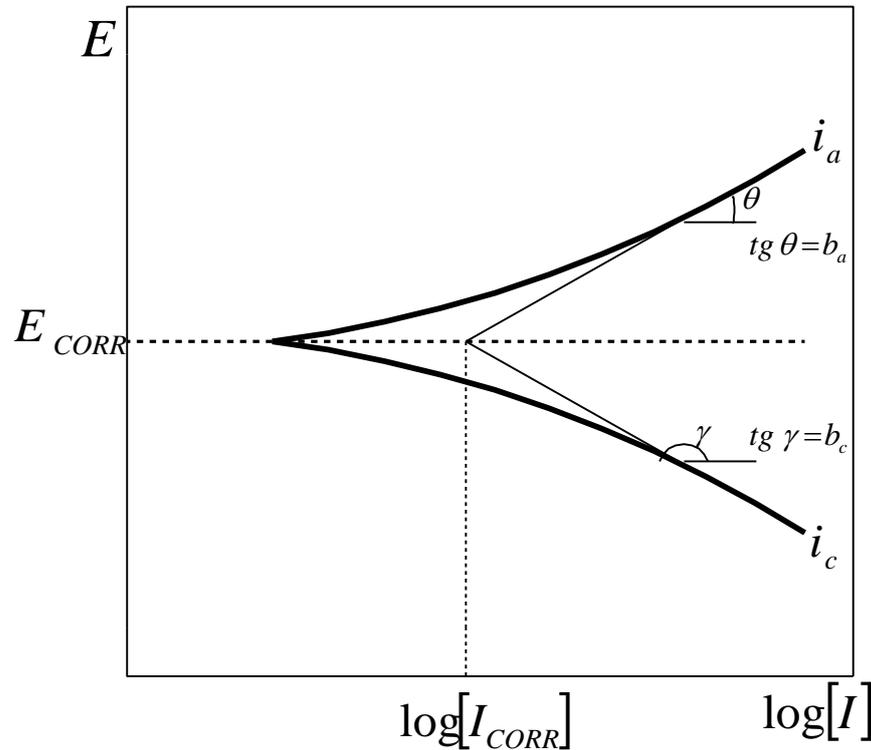
$$\eta_c = E_c - E_e \quad (1)$$

$$\eta_a = E_a - E_e \quad (2)$$

Através da técnica de polarização, é possível visualizar a influência da polarização sobre a densidade de corrente e conhecer a tendência de um metal de permanecer ativo ou a passivar-se num dado meio, este comportamento eletroquímico é representado pela construção de curvas de corrente versus potencial (i vs E) ou vice-versa, chamadas de curvas de polarização (RODRIGUEZ, 2003).

A relação entre corrente e potencial em uma interface eletrodo/eletrolito pode ser determinada por controle do potencial e medição da corrente ou através do controle da corrente e medição do potencial. Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, geralmente essas curvas são mostradas como E versus $\log i$, com o gráfico neste formato é possível determinar os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, a densidade de corrente de corrosão i_{corr} obtida da extrapolação da reta de Tafel até o E_{CORR} , conforme indicado no Gráfico 6 (WOLYNEC, 2003).

Gráfico 6- Curva de polarização anódica (i_a), catódica (i_c) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação do valor da taxa de corrosão (i_{CORR})



Fonte: Wolynech, 2003.

2.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) fornece uma visão detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, a espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo, ou seja, é uma técnica de estado estacionário. A EIE é utilizada em uma ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, por exemplo, processos que ocorrem em células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

A EIE é uma técnica utilizada de forma que um potencial de corrente alternada é aplicada em diferentes valores de frequência. Uma das vantagens deste método é atribuída à utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo. É útil na caracterização do comportamento de corrosão deste eletrodo incluindo a determinação da resistência de polarização, taxa de corrosão e mecanismo eletroquímico (FONTANA, 2007; PEREZ, 2004). Segundo Bonora *et al.* (1996), esta técnica permite a identificação dos

processos que acontecem na interface metal/eletrólito como adsorção, resistência à transferência de carga, difusão etc. A partir dos diagramas de impedância é possível quantificar os parâmetros envolvidos o que normalmente é feito através da modelagem dos circuitos elétricos equivalentes, que é a combinação de elementos elétricos equivalentes como, capacitâncias (C), resistências (R), resistências difusionais (R_{dif}) ou resistências de Warburg (W), elementos de fase constante etc. Estes circuitos elétricos devem possuir a mesma impedância do sistema medido.

2.4.3.1 Definição de espectroscopia de impedância eletroquímica

A habilidade de um elemento de circuito de resistir à passagem de uma corrente elétrica é chamada de resistência elétrica (R). Em um circuito de corrente contínua (DC), a lei de Ohm define resistência em termos de uma relação entre a voltagem ou potencial elétrico (E) e corrente (I), dada pela Equação 3.

$$R = \frac{E}{I} \quad (3)$$

Os valores de potencial são medidos em volts (V), a corrente em ampéres (A) e a resistência em ohms (Ω). Enquanto esta é uma relação bem conhecida, seu uso é limitado a um único elemento de circuito – o resistor ideal. Um resistor ideal tem várias propriedades: (GAMRY, 2010).

- ✓ Segue a lei de Ohm em todos os níveis de corrente e tensão;
- ✓ Seu valor de resistência é independente da frequência;
- ✓ Os sinais de corrente e tensão através de um resistor estão em fase um com o outro.

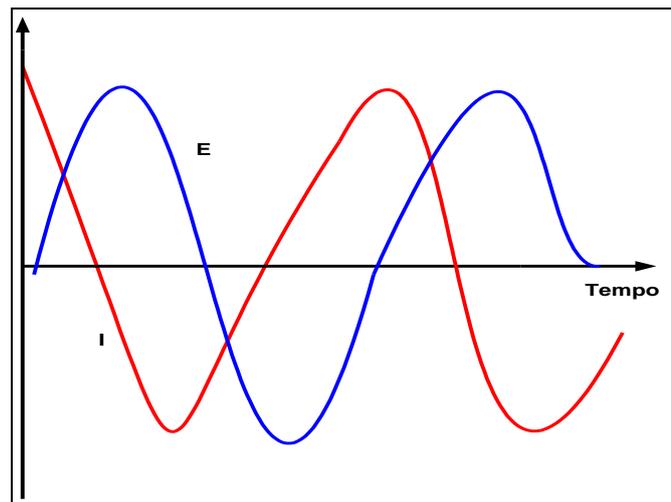
Entretanto, há outros elementos de circuito que exibem um comportamento muito mais complexo que o resistor ideal e não podemos utilizar o conceito de resistência. Neste caso, usamos a impedância, que é um parâmetro do circuito mais geral. Assim como a resistência, a impedância é uma medida da capacidade de um circuito de resistir ao fluxo da corrente elétrica. E ao contrário da resistência, a impedância não é limitada pelas propriedades simplificadoras listadas acima (GAMRY, 2010).

A impedância eletroquímica é geralmente medida pela aplicação de um potencial de corrente alternada (AC), em uma célula eletroquímica, e medindo a corrente através da célula, que analogamente à lei de Ohm, é dada pela Equação 4 (GAMRY, 2010).

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (4)$$

Sendo Z também medido em ohms (Ω). A impedância eletroquímica normalmente é medida usando um pequeno sinal de excitação (sinal de voltagem senoidal – E). A resposta da corrente para um potencial senoidal será uma senóide na mesma frequência, mas com atraso de fase (Gráfico 7).

Gráfico 7- Formas de onda para um potencial aplicado e uma corrente resultante



Fonte: Princeton applied research, 2010.

Como a razão entre E e I é a impedância (Z) na frequência escolhida, de acordo com a lei de Ohm (Equação 5).

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (5)$$

Onde:

ω – Velocidade angular (rad/s), $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$;

f – Frequência de oscilação da corrente alternada (Hz);

ϕ – Ângulo de fase (defasagem da corrente com o respectivo potencial);

I_0 – Módulo da corrente;

Em geral, a impedância pode ser representada como um número complexo Z com um componente real (Z_{REAL}) e outro imaginário (Z_{IMAG}) dado pela Equação 6 (GAMRY, 2010).

$$Z = Z_{REAL} - jZ_{IMAG} \quad (6)$$

2.4.3.2 Elementos do circuito equivalente

Em um circuito de corrente alternada há, além dos resistores, outros componentes que impedem o fluxo de elétrons pelo circuito como os capacitores, indutores, entre outros. O Quadro 1 mostra alguns elementos de circuito e suas respectivas equações de impedância.

Quadro 1-Equações de impedância para elementos de circuito equivalente

Componente do circuito	Equação de impedância
Resistor 	$Z = R$
Capacitor 	$Z = \frac{-1}{j \cdot \omega \cdot C}$
Indutor 	$Z = j \cdot \omega \cdot L$

Fonte: Princeton applied research, 2010.

Podemos observar que a impedância de um resistor não apresenta o componente imaginário. A mudança de fase é zero grau, ou seja, a corrente está em fase com a tensão. Tanto a corrente quanto a impedância são independentes da frequência. Enquanto a impedância do capacitor não possui componente real. Seu componente imaginário é uma função da capacitância e da frequência, a corrente através do capacitor está sempre 90° fora de fase com a tensão através dele. Sua impedância varia inversamente com a frequência, logo, em altas frequências um capacitor atua como um curto-circuito, sua impedância tende a zero. Em baixas frequências (aproximando-se de um circuito DC) o capacitor atua como um circuito aberto e a impedância tende ao infinito (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 2010).

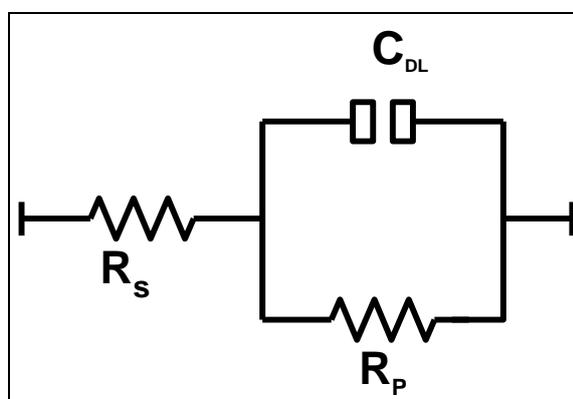
Outro elemento de circuito é o indutor, como no capacitor, a corrente através do indutor é sempre 90° fora de fase com a tensão através dele. Entretanto, a mudança de fase é

em direção oposta, a corrente fica atrás da voltagem. Também quando a frequência aumenta a impedância de um indutor aumenta. Ele atua como um curto-circuito em baixas frequências e apresenta uma grande impedância em altas frequências (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 2010).

Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos, seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar e, conseqüentemente, alterar a forma com que os mesmos são interconectados (LIMA, 2006).

Um dos modelos de circuito equivalente mais comum é a célula simplificada de Randles (Figura 7) e a partir deste modelo podemos obter outros modelos de circuitos equivalentes mais complexos. A célula de Randles apresenta uma resistência da solução (R_s), uma capacitância de dupla camada (C_{DL}) e uma transferência de carga ou resistência de polarização (R_p). A capacitância de dupla camada está em paralelo com a resistência de transferência de carga (GAMRY, 2010).

Figura 7 - Circuito elétrico de Randles



Fonte: Gamry, 2010.

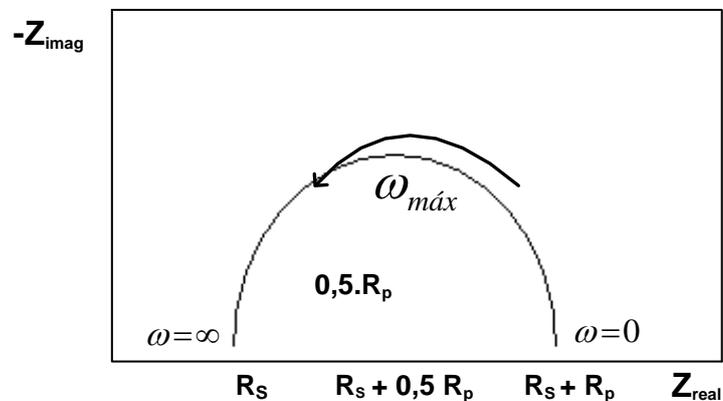
2.4.3.3 Representações gráficas de dados de impedância

Os resultados experimentais de impedância podem ser representados pelos gráficos de Bode e Nyquist, neste trabalho será mostrado um dos métodos mais utilizados, o gráfico de Nyquist, uma vez que o mesmo foi o utilizado na interpretação dos resultados experimentais.

Segundo Princeton Applied Research (2010) o gráfico de Nyquist, também chamado de cole-cole ou gráfico de plano complexo, possui seus valores experimentais do componente imaginário ($-Z_j$) plotado contra o componente real (Z_r), como mostrado no Gráfico 8. A

análise deste diagrama revela que a frequência tem seu máximo quando $\omega = \infty$ no final do semicírculo à esquerda, a impedância é criada pela resistência do eletrólito (R_{Ω}) ou resistência da solução (R_S), no intercepto com o eixo real (Z_{real}). E na outra extremidade do semicírculo temos o valor mínimo da frequência angular ($\omega = 0$) e neste ponto a impedância é criada pela resistência de polarização (R_P) ou resistência de transferência de carga (R_{tc}), que representa as características da interface metal/solução. Quanto maior o valor de R_P , menor é a corrosão do metal. Quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência de um filme na interface e melhor o efeito protetor da película.

Gráfico 8- Diagrama de Nyquist para uma típica célula simplificada de Randles.



Fonte: Wolyneec, 2003.

O gráfico de Nyquist possui várias vantagens. Primeiramente, o formato do gráfico facilita a visualização dos efeitos da resistência ôhmica ou resistência do eletrólito. A forma da curva (geralmente um semicírculo) não varia quando a resistência ôhmica muda, conseqüentemente, é possível comparar os resultados de dois experimentos separados que se diferenciam apenas na posição do eletrodo de referência.

E como desvantagem desta representação pode-se citar a omissão dos valores da frequência, embora a resistência ôhmica e de polarização possam ser facilmente lidas diretamente no gráfico, a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente após ser conhecido o valor da frequência e, esta correspondente ao ponto máximo do semicírculo (ω_{MAX}), se o R_P for conhecido.

2.4.4 Cronoamperometria

É o estudo da variação da resposta de corrente com o tempo sob controle potencioestático. De acordo com Juliano (1991) a cronoamperometria é um método onde se faz o potencial do eletrodo mudar instantaneamente de um valor inicial E_i para um valor final E_f , monitorando-se o transiente i - t . Nos Gráficos 9 e 10 são mostradas, respectivamente, a forma do sinal de excitação e a resposta do sistema eletroquímico a este tipo de excitação.

Técnicas de salto de potencial não são muito eficientes para a investigação do mecanismo de reações químicas homogêneas na superfície do eletrodo. No entanto, se o mecanismo é conhecido, esta técnica oferece um método simples para obter dados quantitativos. Nesta técnica deve-se ter cuidado de escolher os potenciais entre os quais será realizado o salto, o potencial inicial deve ser suficientemente negativo para que nenhuma reação ocorra e que existam na solução e no eletrodo somente espécies reduzidas. Por outro lado, o potencial final deve ser suficientemente positivo para que a reação seja máxima e limitada pela difusão das espécies reduzidas, as quais são consumidas rapidamente. Deste modo a corrente é expressa pela equação de Cottrell (Equação 7).

Gráfico 9-Forma de onda do sinal

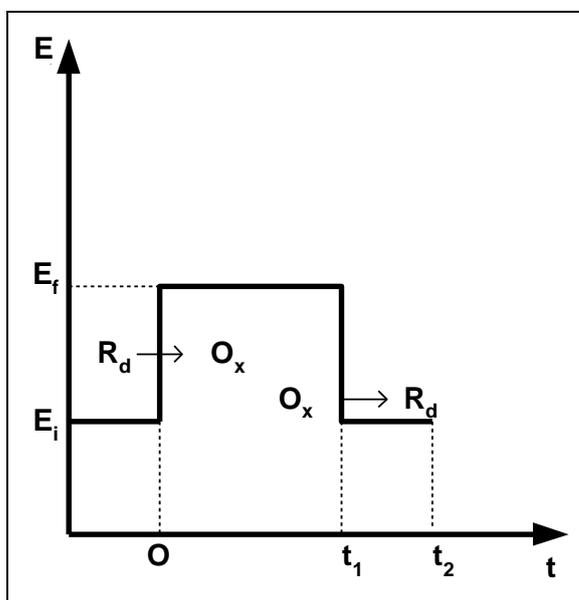
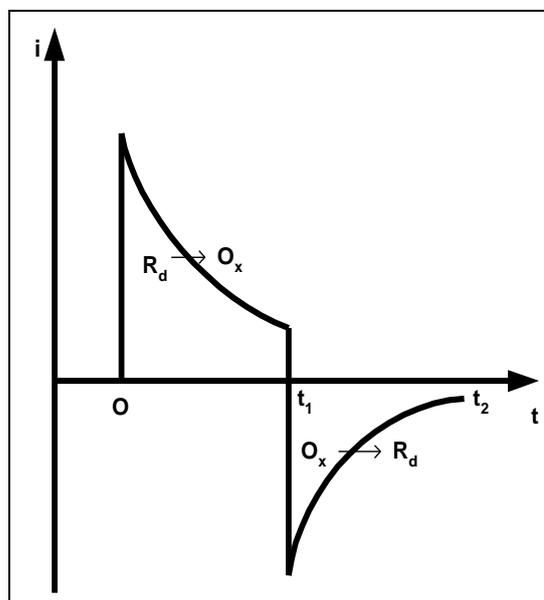


Gráfico 10-Resposta do sistema



Fonte: Juliano, 1991.

$$i(t) = i_d = \frac{C_n F A C D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \Rightarrow i = f(t^{-1/2}) \text{ ou } i(t) = kt^{-1/2} \quad (7)$$

Onde:

$i(t)$ – Corrente a um tempo t ;

n – Número de elétrons;

F – Constante de Faraday;

A – Área de eletrodo;

C – Concentração das espécies oxidadas;

D – Coeficiente de difusão das espécies oxidadas;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

As atividades de pesquisa foram realizadas no Laboratório de Corrosão (LC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA), visando investigar a resistência à corrosão, através do comportamento eletroquímico, de ligas de alumínio.

3.2 CORPOS DE PROVA

As ligas de alumínio foram obtidas a partir do alumínio ($\approx 97,78\%$), com diferentes teores de silício (Tabela 2) estas ligas foram produzidas e cedidas pelo Grupo de Pesquisa em Engenharia de Materiais (GPEMAT), da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UFPA.

Tabela 2- Composição em massa de silício nas ligas

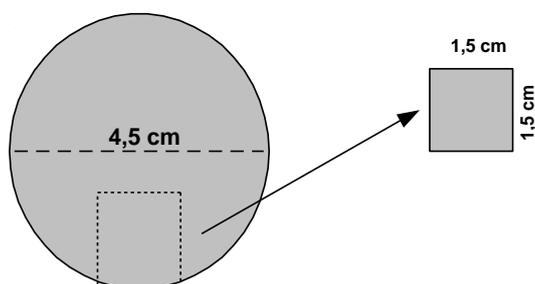
Ligas	%Si
Al	0,046
Al-0,3Si	0,32
Al-0,7Si	0,74

Fonte: Autor, 2012.

3.3 SECCIONAMENTO DOS CORPOS DE PROVA

Os três corpos de prova (CP) tinham um formato circular de aproximadamente 4,5 cm de diâmetro, de cada um deles retirou-se uma área de 1,5 x 1,5 cm, mostrada na Fotografia 1 e Figura 8.

Figura 8 – Seccionamento do CP



Fonte: Autor, 2012.

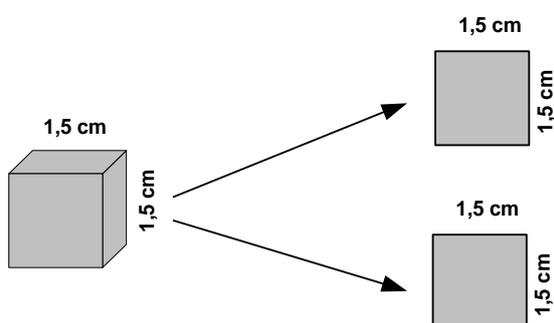
Fotografia 1- Seccionamento do CP



Fonte: Autor, 2012.

Este quadrado foi seccionado transversalmente, obtendo-se duas chapas de cada CP e uma dessas chapas foi utilizada nos ensaios eletroquímicos (Fotografia 2 e Figura 9).

Figura 9- Seccionamento em chapas



Fonte: Autor, 2012.

Fotografia 2-Seccionamento em chapas



Fonte: Autor, 2012.

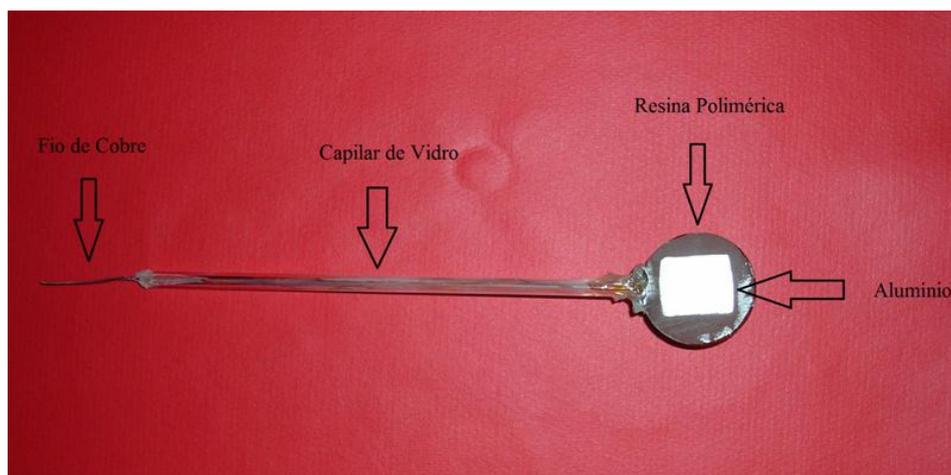
3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Foram soldadas hastes de cobre nas chapas metálicas para fornecer contato elétrico entre as mesmas e os terminais elétricos do Potenciostato/Galvanostato. Em seguida colocou-se um capilar de vidro de pequeno diâmetro para que a haste não tivesse contato com o meio corrosivo.

Então seguiu-se para a principal etapa, o embutimento dos eletrodos de trabalho (ET) em resina polimérica, realizado em uma forma plástica de formato circular. Após a secagem da resina, utilizaram-se lixas de mesh #120, #240, #320, #400, #600 e #1000 para retirar a

resina de uma das faces da chapa metálica e permitir sua exposição ao meio corrosivo, esse procedimento também foi realizado para remover defeitos metálicos, óxidos e impurezas da superfície ativa do ET. Os eletrodos de trabalho (Fotografia 3) possuem em média 18 cm de comprimento.

Fotografia 3-CP embutido na resina polimérica.



Fonte: Autor, 2012.

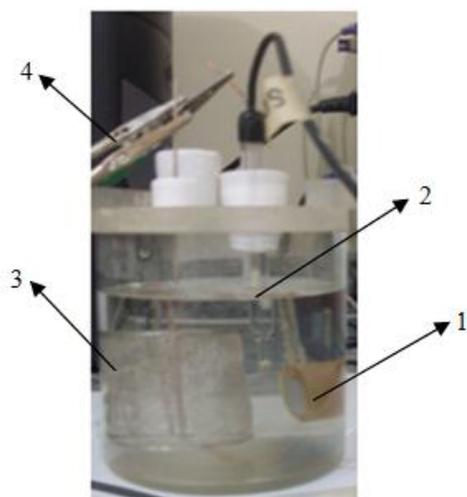
3.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Foram realizados em uma célula eletroquímica de 500 mL, os eletrólitos foram os ácidos sulfúrico e clorídrico (0,1 mol/L), os reagentes utilizados na preparação destas soluções são da marca Sigma-Aldrich. Nas medidas eletroquímicas um sistema de três eletrodos foi empregado, como eletrodo de referência utilizou-se, respectivamente, eletrodo de sulfato saturado (ESS) e de calomelano saturado (ECS) e como contra eletrodo, uma rede de platina, os eletrodos de trabalho foram mostrados na seção anterior. Após o preenchimento da célula com o eletrólito, os eletrodos foram conectados ao Potenciostato/Galvanostato, software ESA 400 da Gamry Instruments, ambos ligados ao microcomputador para obtenção e análise das curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, potencial de corrosão e cronoamperometria. Além da visualização, interpretação e ajuste dos diagramas de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. Para o tratamento dos dados experimentais através da plotagem dos gráficos utilizou-se o programa Microsoft Excel 2007.

Todos os experimentos empregando o alumínio e suas ligas foram conduzidos em meio naturalmente aerado, à temperatura ambiente (25 °C) e em repouso. Antes de cada ensaio, as superfícies dos eletrodos foram polidas por lixas #600 e #1000, desgorduradas

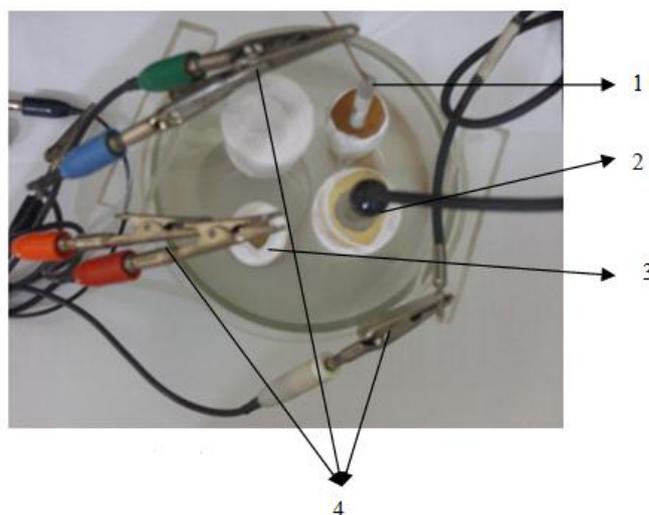
com etanol e lavadas em água destilada. As fotografias 4 e 5 mostram, respectivamente, a vista frontal (VF) e a superior (VS) da célula eletroquímica utilizada no procedimento experimental. A célula é constituída por eletrodo de trabalho, eletrodo de referência, contra eletrodo e terminais elétricos do Potenciostato/Galvanostato representados, respectivamente, pelos algarismos 1, 2, 3 e 4.

Fotografia 4-VF da célula eletroquímica



Fonte: Autor, 2012.

Fotografia 5-VS da célula eletroquímica



Fonte: Autor, 2012.

3.5.1 Potencial de corrosão

A primeira técnica eletroquímica realizada foi o monitoramento do potencial de corrosão (E_{CORR}) em função do tempo. O tempo de análise do E_{CORR} foi de 1 hora para os três eletrodos de trabalho em ácido sulfúrico (0,1 mol/L), e também de 1 hora para os mesmos eletrodos em ácido clorídrico na mesma concentração.

3.5.2 Curvas de polarização

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram obtidas após a estabilização do potencial de corrosão. A faixa de potencial (sobretensão) estudada foi -1,5 - +1,5 V, tanto para a região anódica como para a catódica, em relação ao E_{CORR} . A velocidade de varredura usada foi de 5 mV/s.

3.5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

O estudo por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi efetivado na faixa de frequência entre 10 kHz a 0,1 Hz, sendo realizadas 10 leituras por década logarítmica com amplitude de tensão de 7 mV, todos os diagramas de impedância foram obtidos em duplicata apresentando boa reprodutibilidade.

3.5.4 Cronoamperometria

Por esta técnica foi realizado o monitoramento da resposta de corrente em relação ao tempo, nos ensaios com a solução de ácido sulfúrico (0,1mol/L), a sobretensão de 1,0V foi aplicada durante 4000 s de experimento.

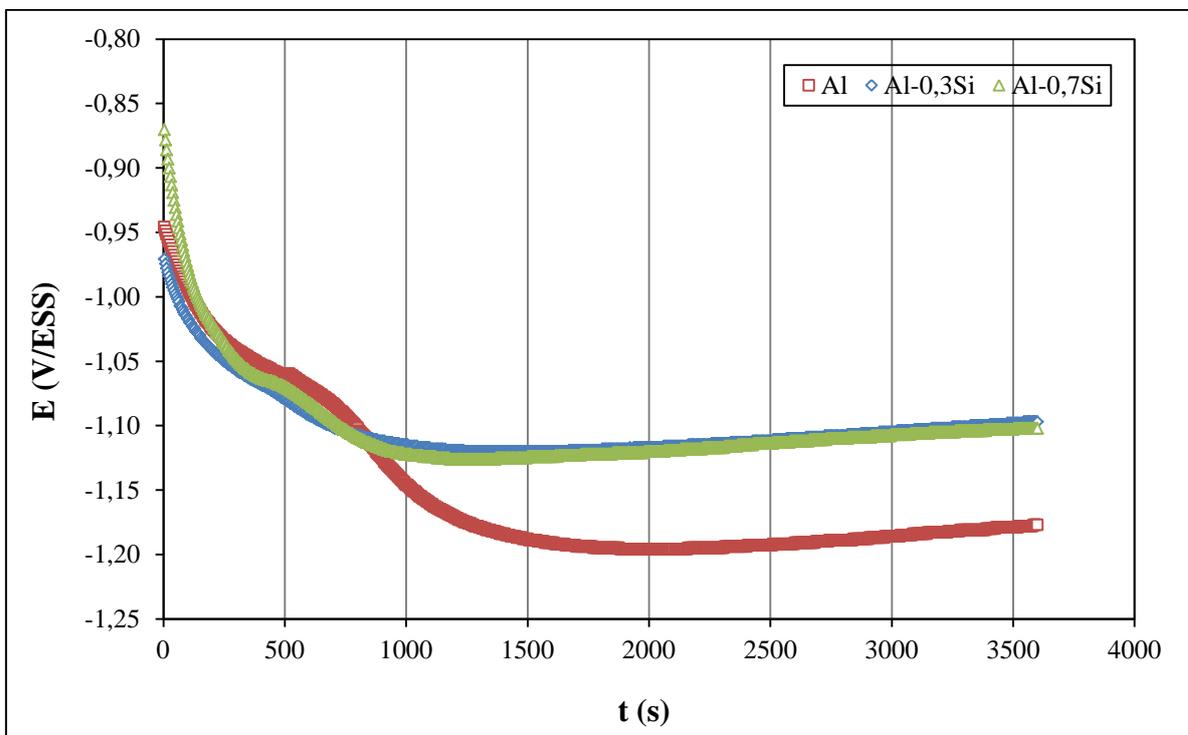
Devido à restrição técnica do Potenciostato/Galvanostato os ensaios com ácido clorídrico não puderam ser realizados nesta sobretensão, pois os valores de corrente obtidos neste meio foram superiores ao limite de corrente do equipamento (100 mA/cm²).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 POTENCIAL DE CORROSÃO (E_{CORR})

Os gráficos 11 e 12 mostram as curvas do potencial de corrosão (ou circuito aberto) em função do tempo do alumínio e das ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si, nas soluções H_2SO_4 e HCl, respectivamente.

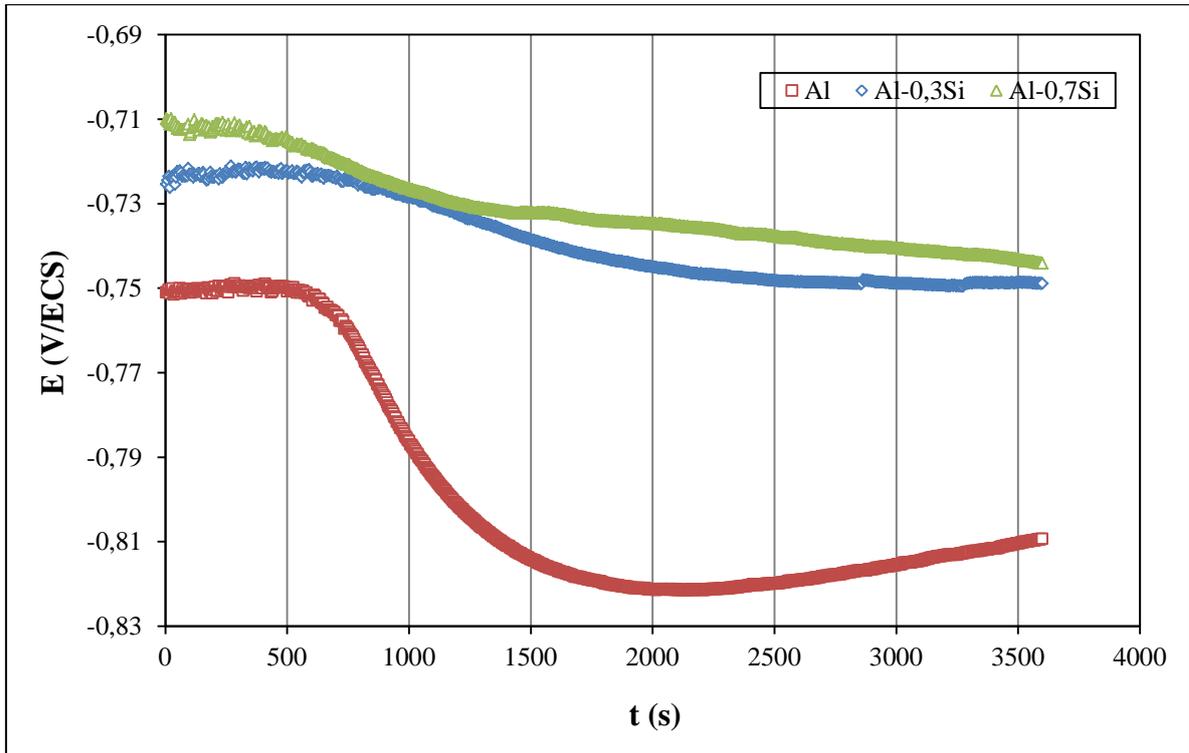
Gráfico 11- Potencial de circuito aberto do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em H_2SO_4



Fonte: Autor, 2012.

De acordo com o Gráfico 11, podem-se verificar formas semelhantes nas curvas apresentadas, porém a presença do silício ocasionou uma diferença de aproximadamente 100 mV no potencial de circuito aberto resultante na direção da região anódica. Em ambas as curvas são observadas a diminuição do potencial no início do ensaio, esta redução caracteriza a dissolução da camada de óxido na superfície do eletrodo. Após o intervalo de tempo aproximado de 1000 s para as ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si e 1300 s para o Al o potencial se estabiliza, apresentando os seguintes valores, respectivamente, $E_{CORR-Al-0,3} \cong -1100$ mV/ESS, $E_{CORR-Al-0,7} \cong -1100$ mV/ESS e $E_{CORR-Al} \cong -1200$ mV/ESS.

Gráfico 12- Potencial de circuito aberto do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em HCl

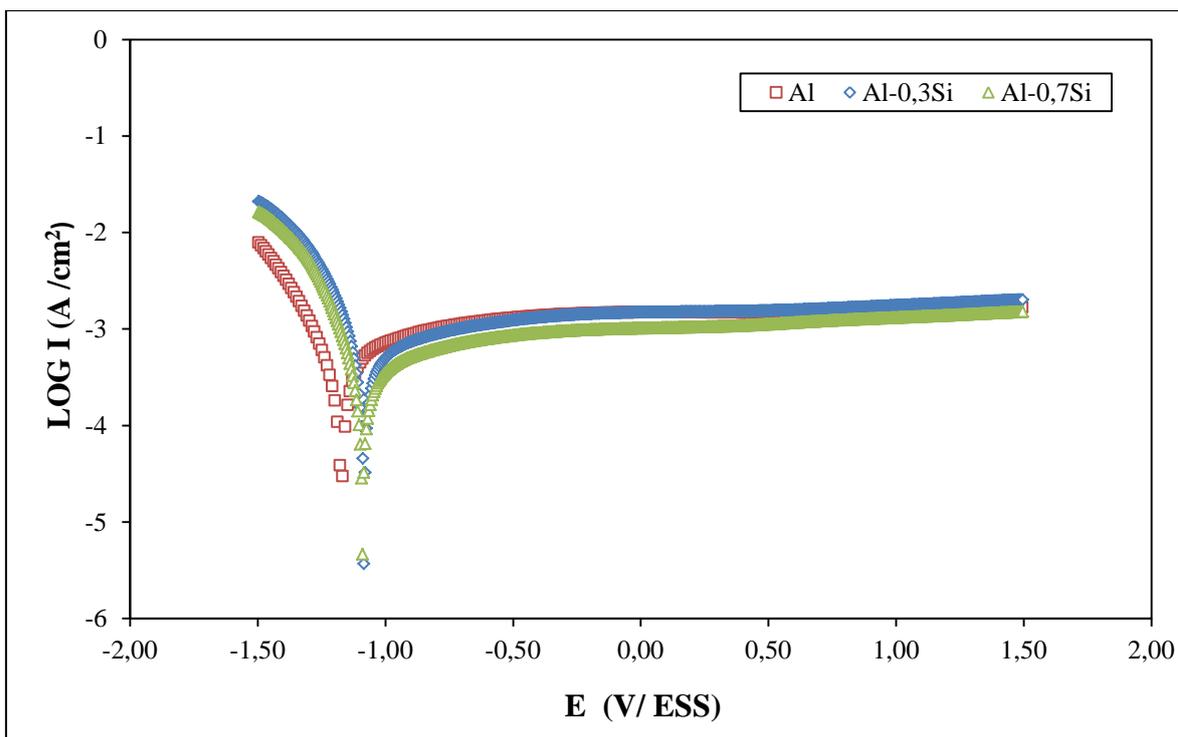


Fonte: Autor, 2012.

As curvas das ligas Al-Si apresentadas no Gráfico 12 mostram que o Si ocasionou um deslocamento de 70 mV no caso do Al-0,3Si, para a região anódica, enquanto para Al-0,7Si o deslocamento foi de 85 mV na mesma direção, em relação ao potencial de circuito aberto do Al. Em ambas as curvas são observadas a diminuição do potencial no início do ensaio, que se estabiliza após o intervalo de tempo aproximado de 2500 s no caso do Al, enquanto os potenciais das ligas se estabilizam em aproximadamente, 2000 s. Após esses intervalos de tempo os potenciais apresentados foram, respectivamente, $E_{\text{CORR-Al}} \cong -820 \text{ mV/ECS}$, $E_{\text{CORR-Al-0,3}} \cong -749 \text{ mV/ECS}$ e $E_{\text{CORR-Al-0,7}} \cong -735 \text{ mV/ECS}$.

4.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica foram obtidas, respectivamente, em H_2SO_4 (Gráfico 13) e HCl (Gráfico 14).

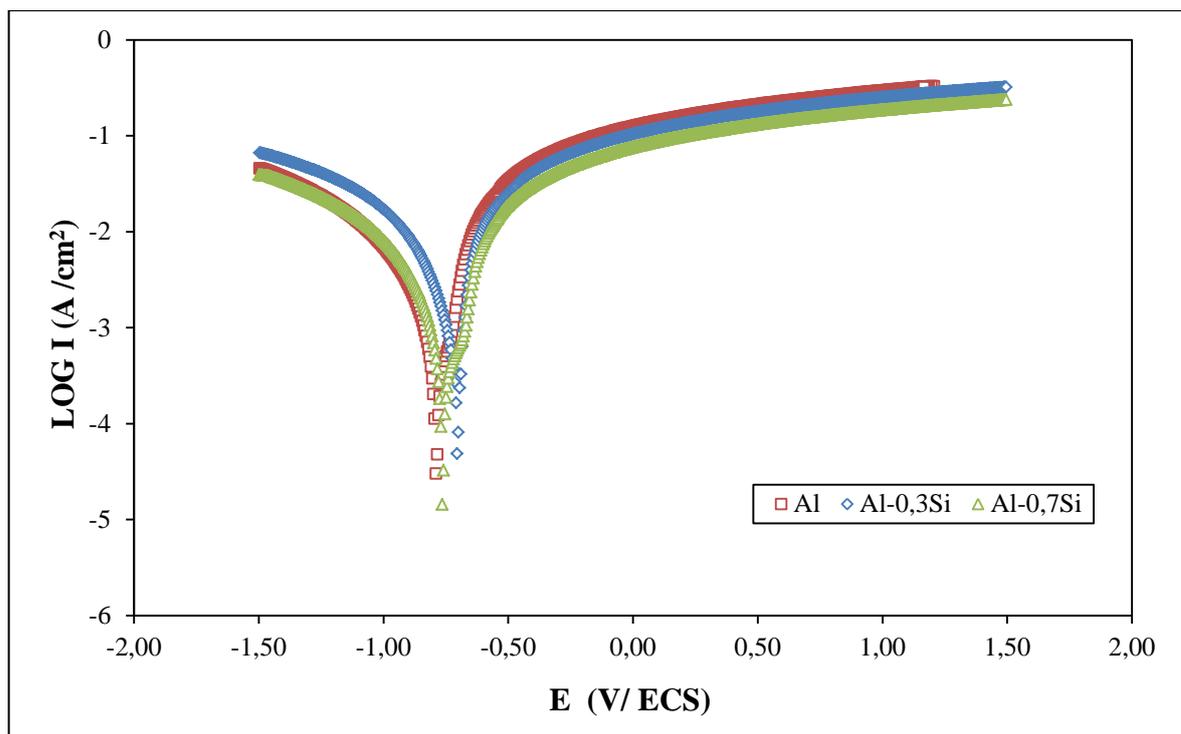
Gráfico 13- Curvas de polarização do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em H₂SO₄.

Fonte: Autor, 2012.

Através do Gráfico 13, pode-se verificar que o formato das curvas catódicas e anódicas não apresentam mudanças significativas quando se adiciona silício ao alumínio, as semelhanças entre as curvas indicam que os processos anódicos e catódicos são similares, porém um deslocamento do potencial de corrosão em aproximadamente 100 mV para um valor mais positivo é observado, assim como o constatado na análise da curva do potencial de circuito aberto mostrada no Gráfico 11.

Observa-se, também, uma região de passividade em todas as curvas anódicas, nesta região foi constatada uma densidade de corrente de aproximadamente 1,0 mA/cm² que pouco depende do potencial. Os valores de corrente elétrica das curvas de polarização para ambos os ET estão na faixa de miliampére, esses valores reduzidos e o formato da curva de polarização anódica dos eletrodos indicam à formação de uma camada de Al₂O₃ na superfície dos eletrodos de Al e Al-Si. Esta camada é a responsável pela redução da dissolução dos materiais quando em contato com este eletrólito, ou seja, torna os eletrodos de Al e Al-Si mais estáveis e, conseqüentemente, mais protegidos.

Gráfico 14- Curvas de polarização do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em HCl



Fonte: Autor, 2012.

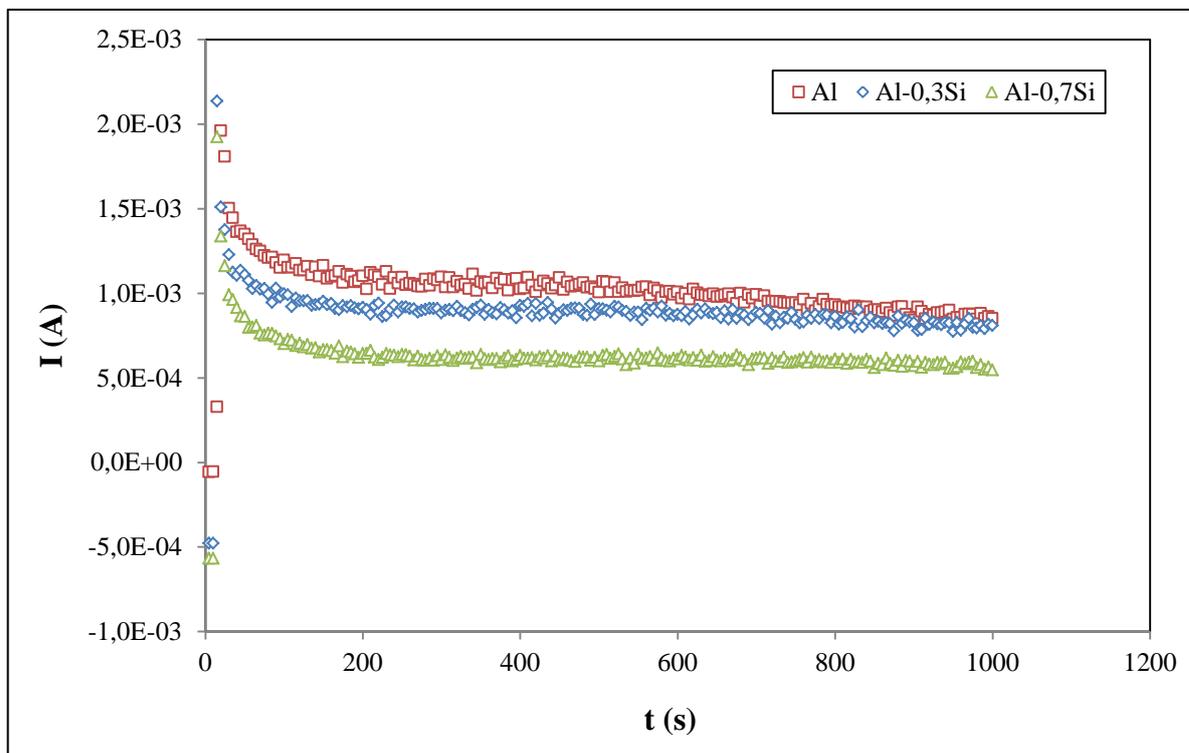
As formas das curvas catódicas e anódicas do Gráfico 14 são praticamente inalteradas, mostrando que os processos que ocorrem no alumínio e suas ligas, também, são semelhantes em HCl. O deslocamento do potencial de corrosão foi de, aproximadamente, 30 mV (Al-0,7Si) e 90 mV (Al-0,3Si) para valores mais positivo, em relação ao Al.

Em meio ao HCl o patamar de corrente observado está em $0,1 \text{ A/cm}^2$, ou seja, as curvas anódicas apresentam valores de densidade de corrente com vezes superior ao meio ácido de sulfato. Isto indica a ausência do fenômeno de passivação na interface metal/eletrólito, justificada pela adsorção do íon Cl^- pelo filme, este processo é o principal responsável pela quebra da camada passivadora em algumas regiões que favorecem o aparecimento de áreas suscetíveis à corrosão do metal. A falta da região de passividade mostra que o ácido clorídrico é um eletrólito que prejudica o efeito protetor do óxido formado na superfície do Al e suas ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si.

4.3 CRONOAMPEROMETRIA

As curvas de cronoamperometria em H_2SO_4 estão representadas no Gráfico 15.

Gráfico 15- Curvas Cronoamperométricas do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em H_2SO_4



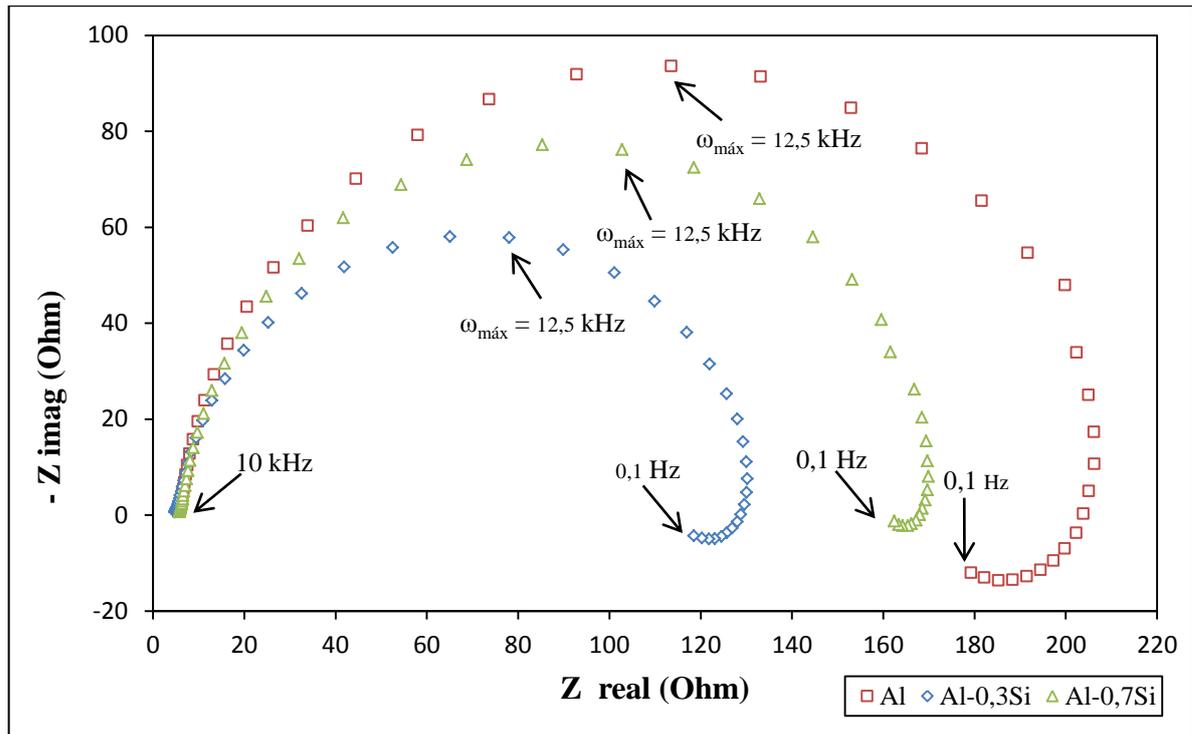
Fonte: Autor, 2012.

No Gráfico 15 observa-se um aumento na intensidade de corrente durante o contato inicial dos ET com a solução e posteriormente uma diminuição na passagem de corrente nos eletrodos de alumínio com o tempo até sua estabilização, mostrando um processo de passivação, devido à formação do óxido de alumínio na superfície do metal. Segundo Zor *et al.* (2010) esta diminuição nos valores de corrente é um resultado da redução no número de átomos de Al que dissolvem e passam para a solução como íons Al^{+3} , isto é manifestado como uma diminuição na taxa de corrosão. No intervalo de 1000 s a 4000 s, os valores de corrente não apresentam variação significativa e, os eletrodos Al, Al-0,3Si e Al-0,7Si possuem, respectivamente, os seguintes valores de intensidade de corrente $I_{Al} = 8,52 \times 10^{-4}$ A, $I_{Al-0,3Si} = 8,10 \times 10^{-4}$ A e $I_{Al-0,7Si} = 5,47 \times 10^{-4}$ A.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Os gráficos 16 e 17 representam, respectivamente, os diagramas de impedância em H_2SO_4 e HCl , do alumínio e de suas ligas com silício.

Gráfico 16- Diagramas de impedância do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em H_2SO_4



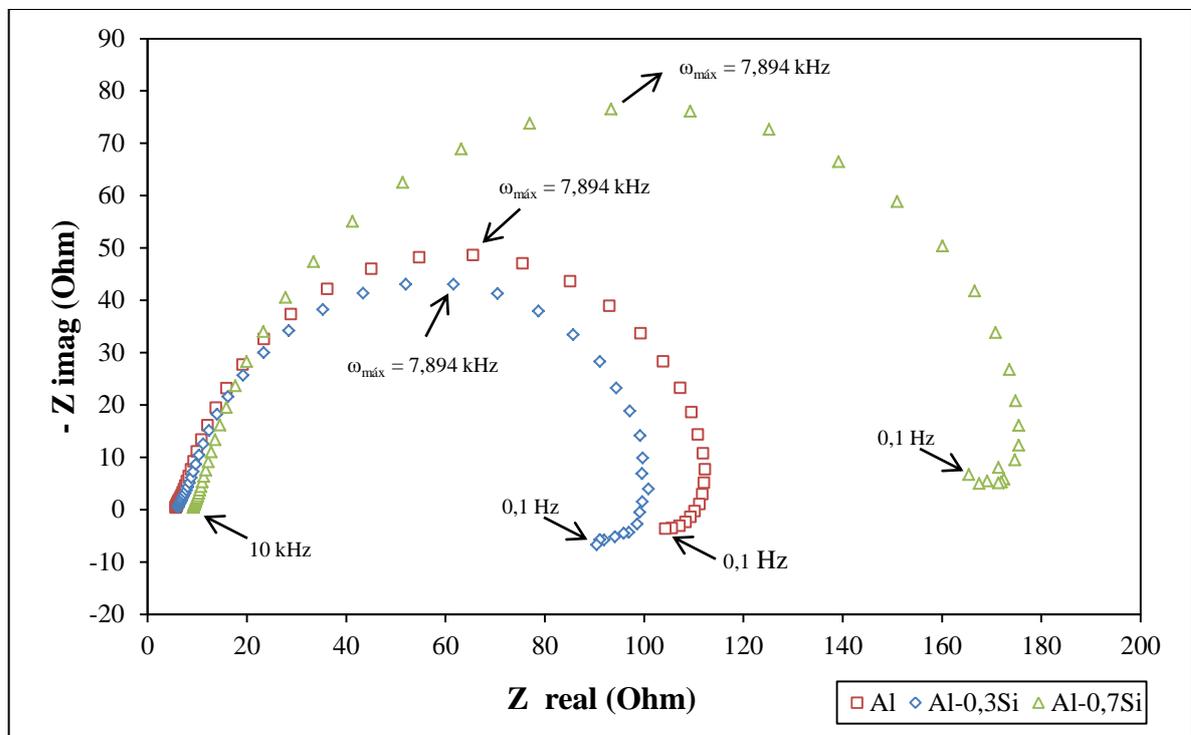
Fonte: Autor, 2012.

Na faixa de frequência utilizada nos ensaios experimentais (10^4 a 10^{-1} Hz), os diagramas de Nyquist, no Gráfico 16, apresentam um arco capacitivo na região de altas frequências atribuído à reação de oxidação na interface metal/eletrólito ou a formação da camada de óxido de alumínio (SINGH *et al.*, 2009). De acordo com Brett (1992) *apud* Pinto, Nayak e Shetty (2009) o processo de oxidação inclui a formação do íon Al^+ na interface metal/óxido e, posteriormente, sua migração através da interface óxido/solução onde são oxidados a Al^{3+} , outros íons também são formados como OH^- e O^{2-} .

É um arco indutivo em baixas frequências relacionado aos ânions adsorvidos na interface metal/solução, de acordo com Singh *et al.* (2009). Rehim, Hassan e Mohammed (2002) dizem que, o processo de adsorção e incorporação dos íons sulfato no filme óxido causam o loop indutivo.

No que se refere a forma dos diagramas, estes não apresentam mudanças importantes entre si, indicando que os processos eletroquímicos na interface metal/eletrólito são similares e independem da quantidade de silício. Outro fator que confirma esta semelhança é o valor de frequência máxima (12,5 kHz) apresentado por todos os arcos capacitivos, este dado influencia nos valores de capacitâncias dos ET que serão iguais, esta igualdade, também, sugere que o fenômeno de formação da dupla camada é o mesmo nas superfícies do Al e suas ligas. A principal diferença entre os diagramas é a diminuição no raio do semi-círculo dos eletrodos que possuem silício.

Gráfico 17- Diagramas de impedância do Al e ligas Al-0,3Si e Al-0,7Si em HCl



Fonte: Autor, 2012.

Os diagramas de Nyquist do Gráfico 17, também, apresentam um arco capacitivo na região de altas frequências e um arco indutivo em baixas frequências. A similaridade nos formatos destes arcos e a igualdade no valor da frequência máxima (7,894 kHz) dos semi-círculos dos ET, que implicará em um mesmo valor de capacitância da dupla camada, indicam que os processos eletroquímicos interfaciais que ocorrem no Al e Al-Si são semelhantes. Diferente do meio de sulfato, o valor no raio do semi-círculo, em relação ao Al, diminui quando a liga apresenta 0,3% de Si e aumenta quando a quantidade de Si é 0,7%.

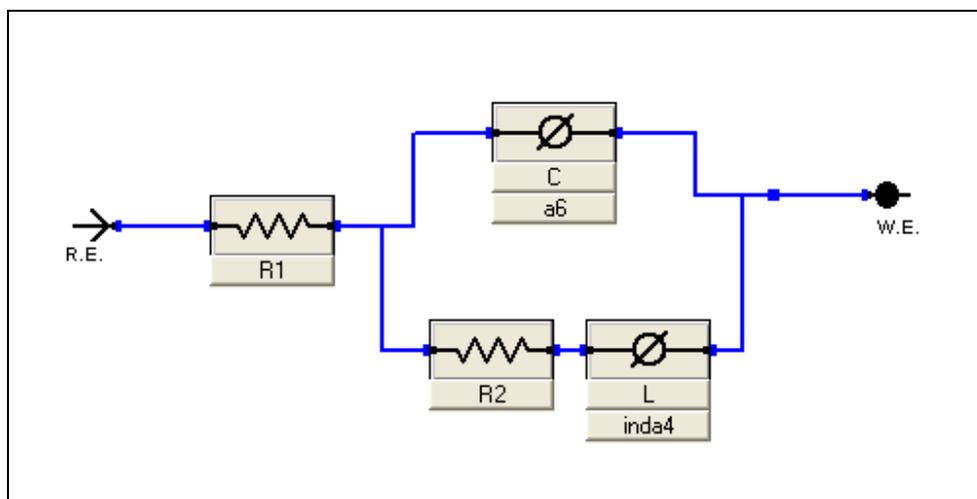
Segundo Brett (1992) *apud* Peng *et al.*(2010), o processo de corrosão é controlado pelas reações interfaciais, atribuídas ao arco capacitivo, em particular reações de oxidação na interface óxido/eletrólito, que originam os produtos de corrosão (Al_2O_3).

Segundo Rehim, Hassan e Mohammed (2002), o processo de adsorção e incorporação dos íons cloreto no filme óxido causam o loop indutivo, enquanto Keddam *et al.*(1997) indicam que o mais provável é que este loop indutivo seja formado pelo enfraquecimento da eficácia protetora da camada óxida.

4.4.1 Modelagem dos dados experimentais de impedância eletroquímica

A similaridade entre os diagramas nos dois eletrólitos sugere que ambos podem ser representados por um mesmo modelo de circuito equivalente para a interpretação do sistema eletroquímico. A melhor correlação entre circuito equivalente e dados experimentais foi obtida para o circuito equivalente simples mostrado na Figura 10, baseado no modelo proposto por Benedetti *et al.*(1995). Este modelo foi composto com o uso do software Model Editor (Versão 1.31-2003) da Gamry Instruments.

Figura 10- Modelo de circuito equivalente para a simulação dos resultados de impedância.



Fonte: Autor, 2012.

O bom ajuste deste circuito aos valores experimentais possibilitou a simulação e obtenção dos parâmetros que descrevem o comportamento dos eletrodos de trabalho. Porém a simulação revelou um melhor ajuste entre os valores experimentais e os dados teóricos com o uso do elemento de fase constante (EFC) em substituição aos capacitores e indutores, que é expressa como um expoente e afeta a componente imaginária de impedância.

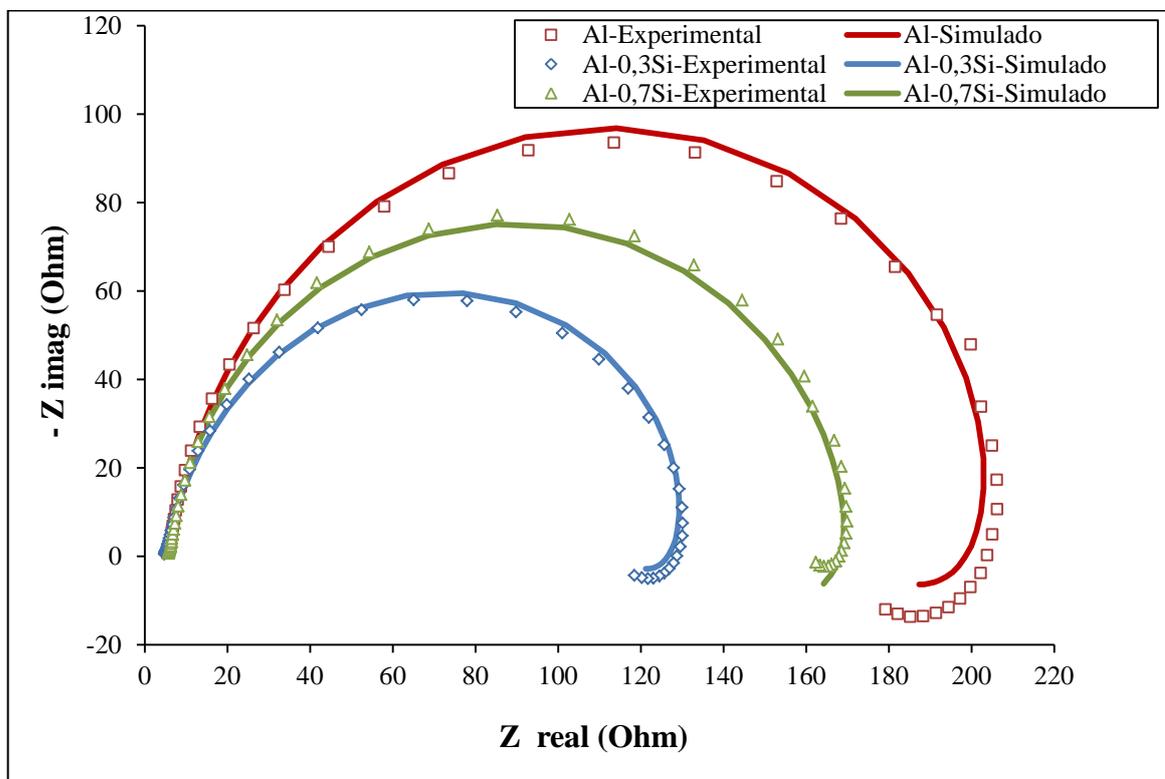
O *EFC* é um elemento de circuito não físico cuja característica é representar uma mudança de fase em uma larga faixa de frequência. A sua impedância em função da frequência é dada pela Equação 8:

$$Z_{EFC}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (8)$$

Onde Q é o elemento de fase constante e representa a capacitância. Q e α são independentes da frequência e a condição para α é $-1 \leq \alpha \leq 1$. O *EFC* descreve um capacitor ideal para $\alpha = 1$, um resistor para ideal $\alpha = 0$ e $\alpha = -1$ para um indutor puro (RAISTRICK *et al.*, 1987).

Os gráficos 18 e 19 apresentam, respectivamente, os diagramas de impedância em H_2SO_4 e HCl , do alumínio e suas ligas com silício obtidos experimentalmente e a simulação destes dados experimentais através do circuito equivalente da Figura 10.

Gráfico 18- Diagramas experimentais e simulados de IEI dos ET em H_2SO_4



Fonte: Autor, 2012.

O circuito apresenta além de dois elementos de fase constante, onde um se comporta como um capacitor e o outro tem um comportamento mais próximo ao indutor, há duas

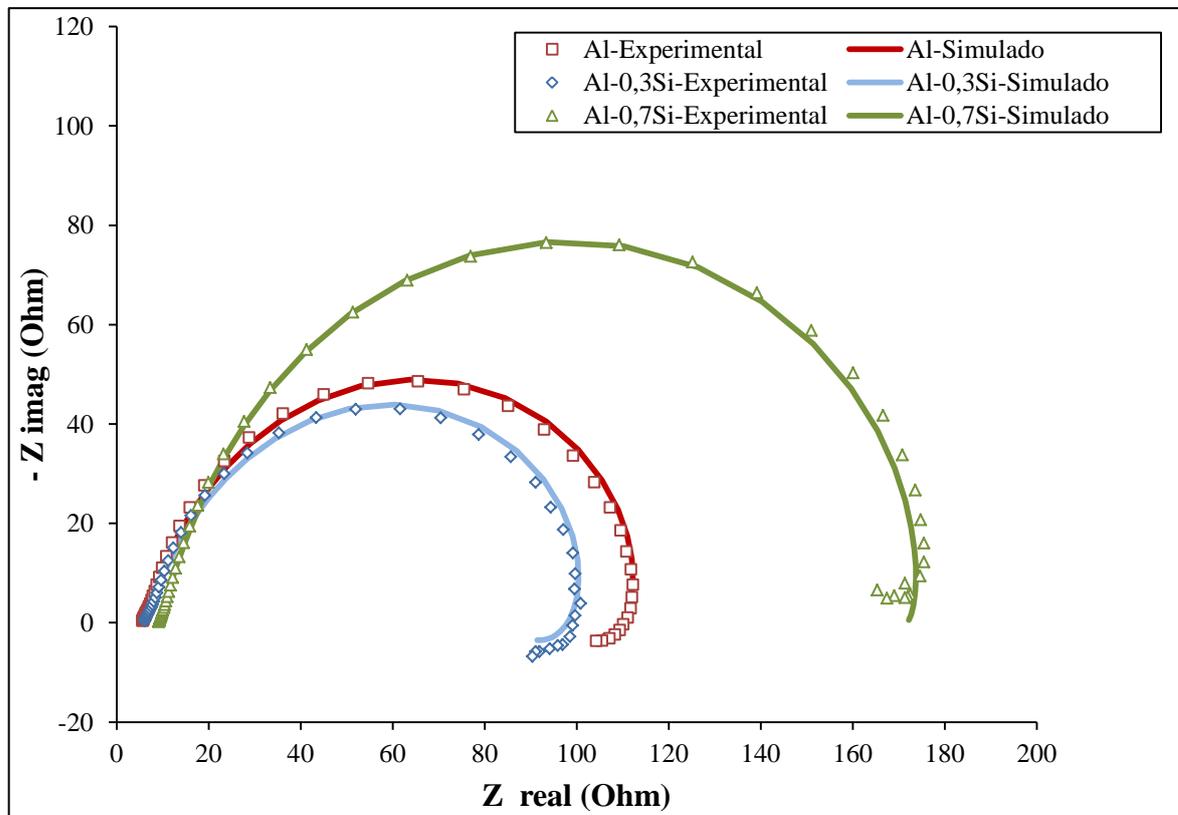
resistências. Através dos ajustes dos dados experimentais podemos afirmar que R1 corresponde à resistência da solução e R2 é a resistência de transferência de carga adicionada à R1. Os valores das resistências são obtidos pela extrapolação das curvas em direção ao eixo da componente real da impedância. Desta forma, R1 e R2 são lidas, respectivamente, nas extremidades esquerda e direita dos diagramas de Nyquist.

O parâmetro resistência de polarização (R_p), também chamado de resistência da camada óxida, pode ser calculado pela Equação 9 e, esta resistência é associada às características da interface metal/solução.

$$R_p = R_2 - R_1 \quad \text{ou} \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} Z = R_p \quad (9)$$

Como observado nos gráficos 16 e 18 há uma redução do semi-círculo com a adição de silício e, conseqüentemente, a resistência de polarização (R_p) também é reduzida. Enquanto a resistência do eletrólito apresenta valores próximos para os três materiais analisados.

Gráfico 19- Diagramas experimentais e simulados de IEI dos ET em HCl



Fonte: Autor, 2012.

Através dos gráficos 17 e 19 observa-se a diminuição do raio do semi-círculo, em relação ao Al, apenas para a liga Al-0,3Si. Portanto, neste meio a liga Al-0,7Si apresenta maior resistência da camada óxida, seguida pelo Al e Al-0,3Si. A resistência da solução neste meio não apresenta diferenças relevantes entre os eletrodos pesquisados.

Os valores das resistências R1e R2 experimentais e simulados dos gráficos acima são mostrados nas tabelas 3 e 4, respectivamente, para os eletrólitos de H₂SO₄ e HCl.

Tabela 3-Resistências experimentais e simuladas do Al, Al-0,3Si e Al-0,7Si em H₂SO₄

Resistência	Al		Al-0,3Si		Al-0,7Si	
	R1(Ω)	R2(Ω)	R1(Ω)	R2(Ω)	R1(Ω)	R2(Ω)
Experimental	6	179	4	117	6	161
Simulada	6	160	5	110	6	170

Fonte: Autor, 2012.

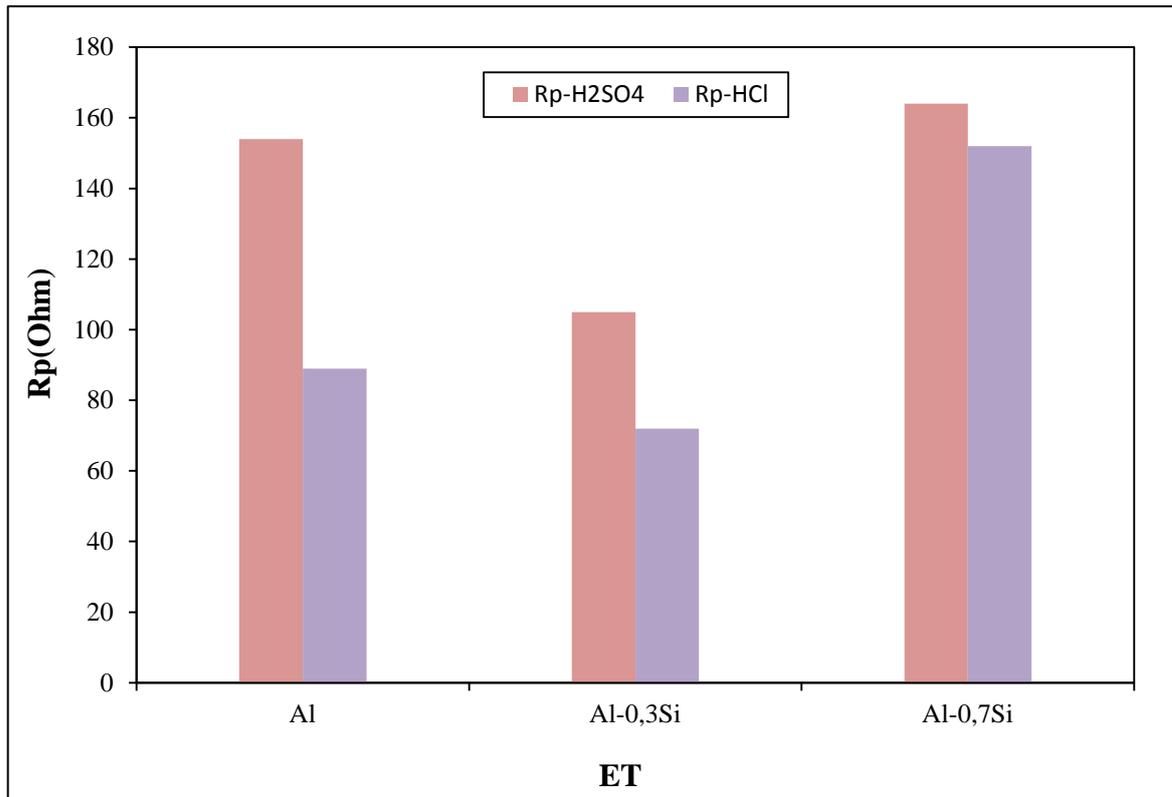
Tabela 4- Resistências experimentais e simuladas do Al, Al-0,3Si e Al-0,7Si em HCl

Resistência	Al		Al-0,3Si		Al-0,7Si	
	R1(Ω)	R2(Ω)	R1(Ω)	R2(Ω)	R1(Ω)	R2(Ω)
Experimental	5	104	6	91	8	166
Simulada	6	95	6	78	9	161

Fonte: Autor, 2012.

A partir dos dados fornecidos nas tabelas acima construímos o Gráfico 20, que nos mostra a variação do parâmetro resistência de polarização (Rp) dos eletrodos de alumínio nos dois eletrólitos.

Gráfico 20- Comparação dos valores de Rp simulados dos ET nos dois eletrólitos



Fonte: Autor, 2012.

Com base no que é observado no Gráfico 20, há uma redução nas resistências (R_p) no eletrólito de HCl comparada com as resistências em meio de sulfato. Os maiores valores de resistência são registrados para H_2SO_4 , pois de acordo com a literatura (VERA; DELGADO; ROSALES, 2006) (ZHANG; LI; WANG, 2007), (MOKADDEM *et al.*, 2010), os íons presentes neste meio são menos agressivos aos eletrodos de alumínio do que os íons formados no eletrólito de HCl. A perda da habilidade protetora está relacionada ao poder de penetração dos íons, neste caso o Cl^- tem raio iônico ($1,67 \cdot 10^{-12}$ m) menor que o SO_4^{2-} ($244 \cdot 10^{-12}$ m) e, conseqüentemente, tem maior poder de penetração da camada de óxido, reduzindo seu efeito protetor.

Os resultados de R_p mostram que o Al-0,3Si apresenta os menores valores quando comparados com os outros eletrodos de trabalho, tanto em meio de sulfato como em meio ácido de cloreto. Logo, a camada óxida desta liga possui menor efeito protetor entre os materiais analisados.

5 CONCLUSÕES

O potencial de corrosão das ligas é maior que o potencial do alumínio nas soluções de ácido sulfúrico e ácido clorídrico, as ligas com silício apresentaram um deslocamento anódico dos potenciais de corrosão em relação ao alumínio.

De acordo com as curvas de polarização a adição de silício deslocou o potencial de corrosão para o lado anódico. Em ácido sulfúrico estas curvas apresentaram uma corrente elétrica constante, mostrando o fenômeno de passivação na superfície do alumínio e de suas ligas. Enquanto em ácido clorídrico este fenômeno não ocorre, como visto pela forma das curvas anódicas nesta solução.

Quanto as densidades de corrente, a densidade de corrente catódica aumentou com a adição de silício nos dois meios estudados. Enquanto a densidade de corrente anódica diminuiu. Os valores da densidade de corrente anódica foram de, aproximadamente, $1,0 \text{ mA/cm}^2$ em sulfato e $0,1 \text{ A/cm}^2$ em cloreto, estes valores não apresentaram variação significativa com a adição de silício.

Os resultados da cronoamperometria mostraram que a liga Al-0,7Si apresentou menor densidade de corrente quando comparada com o Al e Al-0,3Si, indicando que a camada passivante do Al-0,7Si é menos condutora de corrente elétrica e,consequentemente, apresenta maior proteção ao material. Os valores de corrente decresceram na seguinte ordem $\text{Al} > \text{Al-0,3Si} > \text{Al-0,7Si}$. Nesta análise observou-se que todos os ET apresentaram passivação de sua superfície devido à formação de Al_2O_3 .

Os diagramas de EIE mostraram um arco capacitivo em altas frequências relacionado as reações interfaciais como a reação de oxidação na interface metal/eletrólito e um arco indutivo em baixas frequências ocasionado pelo enfraquecimento da eficácia protetora da camada óxida. O formato dos gráficos mostraram que o silício não influencia significativamente no comportameno eletroquímico na interface metal/eletrólito.

Na solução de ácido sulfúrico a adição do Si no eletrodo de trabalho proporcionou a diminuição do tamanho dos arcos capacitivos e indutivos dos diagramas, ou seja, diminuição da resistência de polarização. Esta diminuição indica uma redução na resistência a corrosão com a adição de silício. Enquanto na solução de ácido clorídrico a diminuição nos arcos ocorreu apenas no diagrama do Al-0,3Si, enquanto o Al-0,7Si apresentou maiores arcos capacitivos e indutivos neste meio, em relação ao Al.

O valor da resistência de polarização é maior em H_2SO_4 do que em HCl , indicando que a adição de silício foi mais efetiva neste meio contra a corrosão. A liga Al-0,3Si apresentou menor resistência à corrosão em ambos os meios.

A partir dos resultados mostrados pode-se inferir que o alumínio e suas ligas com 0,3 e 0,7% de silício são suscetíveis a corrosão na presença destas soluções ácidas, mas esta suscetibilidade não implica em uma característica prejudicial a aplicação destes materiais.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através da análise dos resultados do trabalho desenvolvido, são sugeridas linhas de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

- ✓ Realizar o processo de anodização nas ligas e, em seguida, aplicar as técnicas eletroquímicas.
- ✓ Identificar os produtos de corrosão através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✓ Estudar estas ligas em diferentes meios como, salinos ou alcalinos.
- ✓ Estudar as ligas por EIE em diferentes tempos de imersão (diariamente) para acompanhar o processo corrosivo.
- ✓ Investigar o comportamento da interface metal/solução em concentrações superiores a 0,1 mol/L.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. **A influência do teor de silício na corrosão localizada das ligas Al-Si em solução de NaCl 3,0%**. 1988. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- APELIAN, D. **Aluminum cast alloys: Enabling tools for improved performance**. NADCA, 2009. Disponível em: <http://www.diecasting.org/research/wwr/WWR_AluminumCastAlloys.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2011.
- AQUINO, I. A. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas**. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Alumínio para uma vida melhor**. São Paulo: ABAL, 2009. Disponível em: <http://www.abal.org.br/downloads/aluminio_para_uma_vida_melhor.pdf >. Acesso em: 04 abr. 2011
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Relatório de sustentabilidade da indústria do alumínio–2006/2007**. 3 ed. São Paulo: ABAL, 2008. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/downloads/Abal%20RA%202007.pdf>> Acesso em: 04 abr. 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **O Alumínio: História**. São Paulo: ABAL, 2012. Disponível em: < <http://www.abal.org.br/aluminio/historia.asp> >. Acesso em: 04 jan. 2012.
- BABOIAN, R. **Corrosion tests and standards: Application and interpretation**. 2 ed . West Conshohocken: ASTM International, 2005.
- BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BARD, A.J.; STRATTMAN, M.; FRANKEL, G.S. **Encyclopedia of electrochemical: Corrosion and oxide films**, Ed. Wiley – VCH, V. 4, 2003.
- BARDAL, E. **Corrosion and protection**. London: Springer, 2004.
- BENEDETTI, A.V.; SUMODJO, P.T.A.; NOBE, K.; CABOT, P.L.; PROUD, W.G. Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5M NaCl. **Electrochimica Acta**. v. 40, n. 16, p. 2657-2668, 1995.
- BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**. v. 41, n. 7-8, p. 1073-1082, 1996.

CARVALHO, L.A.; ANDRADE, A.R.; BUENO, P.R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

COBDEN, R. **Aluminium: Physical properties, characteristics and alloys**. TALAT, 1994. Disponível em: < <http://pt.scribd.com/doc/21293980/TALAT-Lecture-1501-Properties-Characteristics-and-Alloys-of-Aluminium>>. Acesso em: 11 mar.2011.

DAVIS, J.R. **Aluminum and aluminum alloys**. Ohio: ASM International, Materials Park, 1993.

DWIVEDI, D.K. Adhesive wear behaviour of cast aluminium–silicon alloys: Overview. **Materials and Design**, v.31, p. 2517–2531, 2010.

EJIOFOR, J.U.; REEDY, R.G. Developments in the processing and properties of particulate Al-Si composites. **JOM**, v.49, n.11 p. 31-37, 1997.

European Aluminium Association, 2009. Disponível em: <http://www.alueurope.eu/?page_id=139>. Acesso em: 03 jul. 2011.

FONTANA, A. **Utilização de polianilina como revestimento protetor contra a corrosão das ligas de alumínio 2014F, 2024T3 e 7075 O**. 2007. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Universidade Estadual de São Paulo. São Carlos.

GAMRY INSTRUMENTS. **Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy**, 2010. Disponível em: <<http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf>>. Acesso em: 04 ago. 2010.

GAMRY INSTRUMENTS. **Electrochemical impedance spectroscopy primer**, 2010 Disponível em: <http://www.gamry.com/app_notes/EIS_primer/EIS_primer.htm>. Acesso em: 04 ago. 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Revisada. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007.

GOMES, M.R.; BRESCIANI FILHO, E. **Propriedades e usos de metais não-ferrosos**. São Paulo: ABM, 1976.

HATCH, J.E. **Aluminium: properties and physical metallurgy**. 10 ed. Ohio: ASM International, Metal Park, 2005.

JULIANO, V.F. **Construção de equipamento para eletroquímica e caracterização de filmes de polipirrol**. 1991. 175f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

KEDDAM, M.; KUNTZ, C.; TAKENOUTI, H.; SCHUSTER, D.; ZUILI, D. Exfoliation corrosion of aluminium alloys examined by electrode impedance. **Electrochimica Acta**, v.42, n. 1, p. 97-97, 1997.

KING, F. **Aluminum and its alloys**. 1 ed. John Wiley e Sons, 1987.

KORI, S.A.; CHANDRASHEKHARAIHAH, T.M. Studies on the dry sliding wear behavior of hypoeutectic and eutectic Al–Si alloys. **Wear**, v.263, p. 745-755, 2007.

KORI, S.A.; MURTY, B.S.; CHAKRABORTY, M. Development of an efficient grain refiner for Al–7Si alloy and its modification with strontium. **Materials Science and Engineering A**, V. 283, p. 94-104, 2000.

LI, R. X.; LI, R. D.; ZHAO, Y. H.; HE, L. Z.; LI, C. X.; GUAN, H. R.; HU, Z.Q. Age-hardening behavior of cast Al-Si base alloy. **Materials Letters**, v. 58, n.15, p. 2096-2101, 2004.

LIMA, E. V. **Construção e calibração de uma célula de impinging jet para a investigação do comportamento eletroquímico do aço e de revestimento Ni-W-B em meio de NaCl (3%) saturado com CO₂**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém.

MOKADDEM, M.; VOLOVITCH, P.; RECHOU, F.; OLTRA, R.; OGLE, K. The anodic and cathodic dissolution of Al and Al–Cu–Mg alloy. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3779–3786, 2010.

MOUTARLIER, V.; GIGANDET, M.P.; NORMAND, B.; PAGETTI, J. EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. **Corrosion Science**, v. 47, p. 937–951, 2005.

OSÓRIO, W.R.; GOULART, P.R.; GARCIA, A. Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al–Si alloys. **Materials Letters**, v. 62, p. 365–369, 2008.

PENG, G.S.; CHEN, K.H.; FANG, H.C.; CHAO, H.; CHEN, S.Y. EIS study on pitting corrosion of 7150 aluminum alloy in sodium chloride and hydrochloric acid solution. **Materials and Corrosion**, v. 61, n.9, p. 783-789, 2010.

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

PINTO, G.M; NAYAK,J.; SHETTY, A.N. Corrosion behavior of 6061 al - 15vol. pct. sic composite and its base alloy in a mixture of 1:1 hydrochloric and sulphuric acid medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, p. 1452-1468, 2009.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Oxford: Pergamon Press, 1966.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Basics of electrochemical impedance spectroscopy**, 2010. Disponível em:< <http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>>. Acesso em: 04 ago. 2010.

RAISTRICK, I.D.; MACDONALD, J.R.; FRANCESCHETTI, D.R. In: J.R. Macdonald (Ed.). **Theory in impedance spectroscopy-emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley, 1987.

REBOUL, M. C.; BAROUX, B. Metallurgical aspects of corrosion resistance of aluminium alloys. **Materials and Corrosion**, v. 62, n.3, p.215-233, 2011.

REHIM, S.S.A.; HASSAN, H.H; MOHAMMED, A.A. Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys in sulphate solutions containing halide ions investigated by an impedance technique. **Applied Surface Science**, v.187, n.3-4, p.279-290, 2002.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1999.

RODRIGUEZ, R.M.H.P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspensão térmica**. 2003. 134f. Tese (Doutorado em Engenharia)- Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

SAMPAIO, J.A., ANDRADE, M.C.e DUTRA, A.J.B. Bauxita. In: LUZ, A.B. e LINS, F.A.F. (Editores). **Rochas e Minerais Industriais**. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/ Centro de Tecnologia Mineral, 2005, pp.279-304.

SCHWEITZER, P.A. **Fundamentals of metallic corrosion: Atmospheric and media corrosion of metals**. Boca Raton: CRCPress Taylor & Francis Group, 2007.

SERI, O., FURUYA, S. Effect of silicon content on the corrosion of Al-Si alloys in 0.1MNaCl solutions. **Aluminium**, v. 68, p. 1072-1076, 1992.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; G.T. BURSTEIN, G. T. **Corrosion**. 3 ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1998.

SINGH, I.B.; MANDAL, D.P.; SINGH, M.; DAS, S. Influence of SiC particles addition on the corrosion behavior of 2014 Al–Cu alloy in 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 51, p. 234-241, 2009.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2007.

VARGEL, C. **Corrosion of Aluminium**. Oxford: Elsevier, 2004.

VERA, R.; DELGADO, D.; ROSALES, B.M. Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors: Part 1. Aluminium and AA6201 alloy. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2882-2900, 2006.

WARMUZEK, M. **Aluminum-Silicon casting alloys- Atlas of microfractographs**. Ohio: ASM International, Materials Park, 2004.124p.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 3 ed. São Paulo: Edusp, 2003.

ZHANG, B.; LI, Y.; WANG, F. Electrochemical corrosion behaviour of microcrystalline aluminium in acidic solutions. **Corrosion Science** v. 49, p. 2071-2082, 2007.

ZOR, S.; ZEREN, M.; OZKAZANC, H.; KARAKULAK, E. Effect of Cu content on the corrosion of Al-Si eutectic alloys in acidic solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 57, n.4, p.185-191, 2010.

APÊNDICE A

Figura 11- Fluxograma da metodologia experimental

