

## Avaliação Eletroquímica do Efeito da Adição de Nanopartículas no Polimento Químico da Liga AA6062T5

Bruna Soares Dos Reis Aranha<sup>a</sup>, Cecílio Sadao Fugivara<sup>b</sup>, Assis Vicente Benedetti<sup>b</sup>, Dilton Gonçalves Teixeira<sup>c</sup>, Patricia Hatsue Suegama<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahum, Km 12, CEP 79804-970, Dourados – MS, Brasil.

<sup>b</sup>Instituto de Química, UNESP, Araraquara, Rua Prof. Francisco Degni, 55 – Quintandinha, CEP 14800-060, Araraquara – SP, Brasil.

<sup>c</sup>Universidade Estadual de Alagoas, Rua Governador Luis Cavalcante, s/n – Alto Cruzeiro, CEP 57312-270, Arapiraca – AL, Brasil.

**Article history:** Received: 30 September 2015; revised: 07 March 2016; accepted: 29 March 2016. Available online: 31 March 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v8i2.796>

**Abstract:** The chemical surface preparation process aims to eliminate rolling marks or scratches providing a smoother surface. Eleven solutions for chemical polishing of aluminium alloy AA6062T5 were used aiming to get the best aesthetic condition without losing corrosion resistance. These solutions were combinations of NaOH, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and HNO<sub>3</sub> and different amount of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in these solutions. The samples submitted to these solutions were analysed by electrochemical measurements such as: potential monitoring in open circuit and electrochemical impedance spectroscopy using NaCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> as electrolyte. The sample subjected to treatment with a mixture of all reagents and with the addition of 1000 ppm SiO<sub>2</sub>, followed by cleaning with nitric acid solution showed the highest corrosion resistance.

**Keywords:** chemical polishing; electrochemical impedance spectroscopy; aluminum alloys; silica nanoparticles

### 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho foi preparado um banho químico para tratamento da superfície da liga de alumínio da série 6xxx tal que poderá ser aplicado também a outras ligas de alumínio pelo simples controle das variáveis correspondentes às condições de tratamento: temperatura e tempo. Vários ensaios estão em progresso em nossos laboratórios e mostram a viabilidade do banho aqui descrito para aplicação a outras ligas de alumínio [1-3].

As ligas de alumínio da série 6xxx têm vasta aplicação na construção civil, indústria automotiva e aeronáutica [4] devido à facilidade de serem tratadas termicamente resultando em excelente resistência mecânica, facilidade de união e solda, de adquirir diferentes conformações e aparência atrativa após anodização e pintura. Essas ligas contêm magnésio e silício na proporção 2:1, elementos majoritários depois do Al e formam precipitados de Mg<sub>2</sub>Si, cuja formação e distribuição, e adição de elementos secundários produzem, após os processos de

solubilização, tratamento térmico e solidificação, uma quantidade de compostos intermetálicos e fases que influem significativamente nas propriedades da liga [3]. Nas ligas de alumínio da série 6xxx podem ser encontradas várias fases como CuAl<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Si, CuMgAl<sub>2</sub>, assim como β-Al<sub>5</sub>FeSi ou α-Al<sub>12</sub>FeSi e com adição de elementos como Mn, Cr, Mo que podem ser sucedâneos do Fe e estabilizar a formação das fases α-Al<sub>12</sub>(FeMn)<sub>3</sub>Si ou α-Al<sub>12</sub>(FeMn)<sub>3</sub>Si [5, 6].

Um dos campos mais ativos de pesquisa no domínio da preparação de superfícies de alumínio é centrado no desenvolvimento de métodos novos e eficazes de pré-tratamento com especial atenção à proteção e não contaminação do meio ambiente. Os tratamentos são classificados em mecânicos, eletrolíticos e químicos sendo os dois primeiros, tradicionalmente mais eficazes [3, 7]. Os processos mecânicos requerem equipamentos de alto custo, produzem incrustações de partículas, resíduos em pó na superfície da liga, e em alguns casos como no jateamento podem ser danosos à saúde do operador.

\* Corresponding author. E-mail: [patricia.suegama@ufgd.edu.br](mailto:patricia.suegama@ufgd.edu.br)

Já o processo eletrolítico demanda alto consumo de energia elétrica e a instalação da planta industrial é muito complexa [7, 8], enquanto a planta para os tratamentos químicos é menos dispendiosa e não necessita de corrente elétrica. O tratamento químico mais utilizado industrialmente usa solução de hidróxido de sódio [7, 8] para atacar a superfície da liga ou do alumínio, porém, para clarear e tornar a superfície mais uniforme se adiciona aditivos ao banho como fluoretos e complexantes que agrideem o ambiente e oneram o processo de tratamento de efluentes. Os efeitos desses tratamentos algumas vezes forneceram resultados contraditórios: Olfield [8] relatou que a susceptibilidade à corrosão localizada é aumentada pelo aumento do grau de polimento enquanto Verner & Weiland [9] têm reportado resultados na direção oposta. O mecanismo de corrosão do alumínio em solução alcalina se inicia com a dissolução do filme passivo, transferência de carga na superfície do eletrodo, formação de produtos de corrosão e geração de hidrogênio [10].

Em função dos inconvenientes mencionados para os tratamentos mecânicos e eletrolíticos e das incertezas quanto ao tratamento químico à base de hidróxido de sódio com aditivos como fluoretos e complexantes, alternativas mais eficazes devem ser desenvolvidas. Esta necessidade promoveu novas abordagens em que os investigadores tentam associar diferentes procedimentos de melhoramento de superfícies sem perder a eficiência contra a corrosão. Huang *et al.* [11] estudaram dois processos de anodização das ligas de alumínio em meio de NaCl, cujos resultados indicaram uma superfície eficiente contra a corrosão se comparada ao alumínio sem tratamento químico. Outro método é o polimento químico-mecânico que envolve simultaneamente uma reação química e abrasão mecânica [12], em que uma pasta é preparada à base de ácido fosfórico contendo alumina como agente abrasivo e uma substância

oxidante, geralmente  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $KIO_3$ ,  $K_3Fe(CN)_6$  ou  $K_2Cr_2O_7$ . Porém, o custo desse tratamento é muito elevado e inviabiliza seu uso em um ambiente industrial, sendo utilizado apenas em polimentos mais nobres.

Com base nos resultados de pré-tratamentos alcalinos, que são alguns dos mais promissores substitutos para os polimentos mecânicos e eletrolíticos, foi formulado um banho e adicionado nanopartículas de sílica que atuaram como abrasivo durante o polimento químico e permitiram obter uma superfície mais homogênea. Esse banho não tem o inconveniente da adição de aditivos nocivos ao meio ambiente, utiliza reagentes de baixo custo, resultando numa planta de tratamento químico mais econômico.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação da Superfície

O substrato da liga de alumínio AA6062T5 (3 cm × 2 cm × 0,3 cm) foi lavado em acetona por 120 segundos a 25 °C e posteriormente seco ao ar (nomeada de amostra B). Todos os produtos químicos foram utilizados sem qualquer purificação prévia e são encontrados comercialmente: hidróxido de sódio (Qhemis®), cloreto de sódio (Sigma Aldrich®), sulfato de sódio (Qhemis®) e ácido nítrico (Nuclear®), nanopartículas de  $SiO_2$  (CAB-O-SIL TS-610). A solução de ataque alcalino consistiu em uma mistura de duas ou mais soluções de  $NaOH$  1 mol  $L^{-1}$ ,  $NaCl$  3 mol  $L^{-1}$  e  $Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$  (Tabela 1). Essa solução foi deixada reagir com a superfície da liga de alumínio por 30 minutos com agitação e a 25 °C, e, em seguida, lavada com água destilada. Na sequência, em outro recipiente, a amostra da liga de alumínio era imersa em uma solução de  $HNO_3$  3,2 mol  $L^{-1}$  por 1 minuto, lavada com água destilada e seca à temperatura ambiente.

**Tabela 1.** Soluções usadas nos tratamentos químicos da liga de alumínio e nomenclatura das amostras.

	Sem etapa com $HNO_3$	Com etapa com $HNO_3$ (3,2 mol $L^{-1}$ )
$NaOH$ (3 mol $L^{-1}$ ) + $NaCl$ (1 mol $L^{-1}$ )	B1	B2
$NaOH$ (3 mol $L^{-1}$ ) + $Na_2SO_4$ (0,5 mol $L^{-1}$ )	B3	B4
$NaCl$ (1 mol $L^{-1}$ ) + $Na_2SO_4$ (0,5 mol $L^{-1}$ )	B5	B6
$NaOH$ (3 mol $L^{-1}$ ) + $NaCl$ (1 mol $L^{-1}$ ) + $Na_2SO_4$ (0,5 mol $L^{-1}$ )	B7	B8

### Adição de Nanopartículas de $SiO_2$

A segunda fase do estudo foi realizada a partir

da melhor condição obtida na primeira parte do trabalho (B8). Foram adicionadas ao polimento químico (B8), 500, 1000 ou 5000 ppm de

n nanopartículas de sílica, e as amostras correspondentes foram denominadas B9, B10 e B11, respectivamente.

As condições e nomenclatura das amostras são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Soluções de tratamentos químicos efetuados na liga de alumínio com adição de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> e nomenclatura das amostras.

	500 ppm SiO <sub>2</sub>	1000 ppm SiO <sub>2</sub>	5000 ppm SiO <sub>2</sub>
NaOH (3 mol L <sup>-1</sup> ) + NaCl (1 mol L <sup>-1</sup> ) + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 mol L <sup>-1</sup> )	B9		
NaOH (3 mol L <sup>-1</sup> ) + NaCl (1 mol L <sup>-1</sup> ) + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 mol L <sup>-1</sup> )		B10	
NaOH (3 mol L <sup>-1</sup> ) + NaCl (1 mol L <sup>-1</sup> ) + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 mol L <sup>-1</sup> )			B11

### Técnicas Eletroquímicas

A resistência à corrosão da liga de alumínio foi avaliada por meio de medidas eletroquímicas a 25 °C em solução aquosa contendo NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Todos os ensaios foram realizados em uma célula vertical com capacidade de 70 mL de eletrólito. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Ag|AgCl|KCl<sub>3mol L<sup>-1</sup></sub>, disposto em um compartimento de vidro cuja extremidade inferior terminava em forma de capilar de Luggin colocado próximo a superfície do eletrodo de trabalho [13]. Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma rede de platina e como eletrodo de trabalho uma amostra da liga de Al tratada em uma das soluções de polimento, expondo 1 cm<sup>2</sup> de área à solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As medidas de potencial em circuito aberto (E<sub>CA</sub>), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica foram realizadas utilizando um potenciosístato-galvanostato AUTOLAB, PGSTAT302N equipado com módulo de impedância. As medições de EIE foram realizadas após 1 h de imersão, aplicando um sinal senoidal de perturbação (25 mV rms) sobre E<sub>CA</sub>, varrendo de  $5 \times 10^4$  a  $1 \times 10^{-2}$  Hz com 10 pontos por década frequência.

### Análise de Superfície

As imagens de microscopia óptica (MO) foram adquiridas utilizando um microscópio óptico Pantec controlado por um computador. As imagens foram adquiridas antes e após cada polimento químico.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

#### Tratamento Químico

A Figura 1 mostra os diagramas de impedância no plano complexo das amostras da liga de alumínio

sem nenhum polimento químico (amostra B, Fig. 1A) e após os 8 polimentos propostos (Fig. 1B-II).

No diagrama de impedância no plano complexo da amostra sem tratamento (Figura 1A), na primeira hora de imersão, observam-se 2 arcos capacitivos: o primeiro arco capacitivo com diâmetro de aproximadamente 69 kΩ cm<sup>2</sup> quando projetado o último ponto no eixo x e o segundo arco capacitivo é um semicírculo de  $Z_{real} = 177$  kΩ cm<sup>2</sup> na frequência de 0,1 Hz. Após 48 horas de imersão observa-se que a segunda constante de tempo apresenta  $Z_{real}$  de, aproximadamente, 222 kΩ cm<sup>2</sup>. Com o aumento do tempo de imersão os dois arcos capacitivos se sobrepõem. O primeiro arco capacitivo pode ser atribuído à camada passiva de óxido de alumínio e / ou a uma camada de óxido formada espontaneamente ao ar. Na presença de cloreto, essa camada vai sendo modificada para se formar uma camada de sal. O segundo arco capacitivo é associado aos processos interfaciais como a reação de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica.

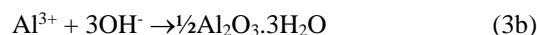
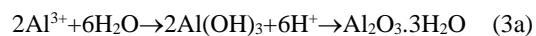
A camada protetiva de óxido de alumínio é alterada pela presença de íons cloreto como ocorre nos ambientes marinhos devido ao fenômeno de corrosão por pites [14, 15]. O pH da solução também influiu bastante nos produtos formados na oxidação do alumínio ou dos intermetálicos presentes na liga de Al, podendo formar óxidos de Al hidratados, ou hidróxido-complexos solúveis [16], ou quando pites são formados pode ser gerada uma segunda camada de um sal [17]. A permeabilidade dessa camada de sal e a porosidade do filme de óxido são responsáveis por determinar a velocidade de corrosão [18].

A corrosão do alumínio ou de suas ligas na presença de cloreto inicia pela adsorção química de cloreto na superfície do óxido que age como reagente que facilita a dissolução via formação de complexos de oxicloreto de alumínio [19]. Mais recentemente, a teoria das filas inclui a penetração do cloreto até o

interior do filme e sua reação com o metal [20]. Os processos interfaciais globais de transferência de carga envolvendo oxidação do alumínio resultam na formação da espécie  $\text{Al}^{3+}$ :



Essa reação na presença de um filme fino de óxido de alumínio pode ocorrer na interface metal/filme através da migração por efeito de campo elétrico ( $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ ) e na interface filme/solução ( $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 2\text{e}^-$ ) [21]. A preferência de dissolução dos óxidos ocorre nos defeitos do filme de óxido, na diferença de espessura do filme ou ao redor dos intermetálicos, especialmente aqueles que atuam como cátodo favorecendo, neste caso, a reação de redução do oxigênio. Na base dos pites  $\text{AlCl}_3$  pode ser formado, e, este reage com outro íon cloreto para formar o ânion complexo  $\text{AlCl}_4^-$  que se difunde para fora do pite. O ingresso de água através do filme de sal pode cessar a corrosão por pite, dependendo da concentração de cloreto no meio [22]. As principais reações catódicas, dependendo do pH do meio, envolvem a redução de oxigênio (eq. 2). Reações químicas também podem ocorrer como a formação de óxidos (eq. 3), de aluminato (eq. 4) e tetracloroaluminato (eq. 5)



Os diagramas de Nyquist das amostras B1 e B2 (Figura 1B e 1C) mostram arcos capacitivos menores do que a liga de alumínio sem tratamento (B) químico, o que pode ser atribuído à exposição da amostra ao meio de NaOH, que remove a camada de óxido natural de alta resistência [7]. O aumento do módulo de impedância e dos arcos capacitivos após o polimento B2, em relação ao tratamento B1, é devido ao uso do banho de  $\text{HNO}_3$  que serve para clarificar a superfície e remover as partículas finas de óxidos de alumínio formados durante o tratamento químico com a solução salina e melhora o filme de óxido devido a ação oxidante do ácido nítrico [23, 24]. A solução de ácido nítrico também aumenta a refletância do metal

[25, 26]. Os diagramas de impedância das amostras B3 e B4 (Figura 1D e 1E) mostram arcos capacitivos de  $79 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  e  $50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , respectivamente. A diminuição no valor de  $Z_{\text{real}}$  em relação às amostras B1 e B2 (Fig. 1B e 1C) foi atribuído à exposição das amostras B3 e B4 ao meio contendo NaOH, que dissolve o filme de óxido natural [25] e o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que pode repassivar a superfície [27]. Nos diagramas de Nyquist para as amostras B5 e B6 (Fig. 1F e 1G) obtém-se valores de  $Z_{\text{real}}$  de  $105 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  e  $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  após 48 horas de imersão em NaCl, na frequência de 100 mHz. A diminuição do arco capacitivo em relação à amostra sem tratamento químico pode ser atribuída à exposição da liga aos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ; ambos são responsáveis pela formação de pites expondo sempre uma área superficial nova [27, 28]. Para as amostras que foram submetidas ao polimento químico com o banho alcalino-salino completo, verificou-se que a amostra B7 (Figura 1H) mostrou dispersão em baixa frequência, devido à formação de pites e ativação da superfície. Os diagramas de Nyquist, (Figura 1A, 1H e 1I) mostraram o aumento do diâmetro do arco capacitivo na ordem: B8 > B7 > B, além de possuir aspecto de anodizado fosco. Isso pode ser atribuído à formação de uma camada de óxido que favorece o efeito barreira e melhora a aparência superficial do metal.

### Adição de Nanopartículas

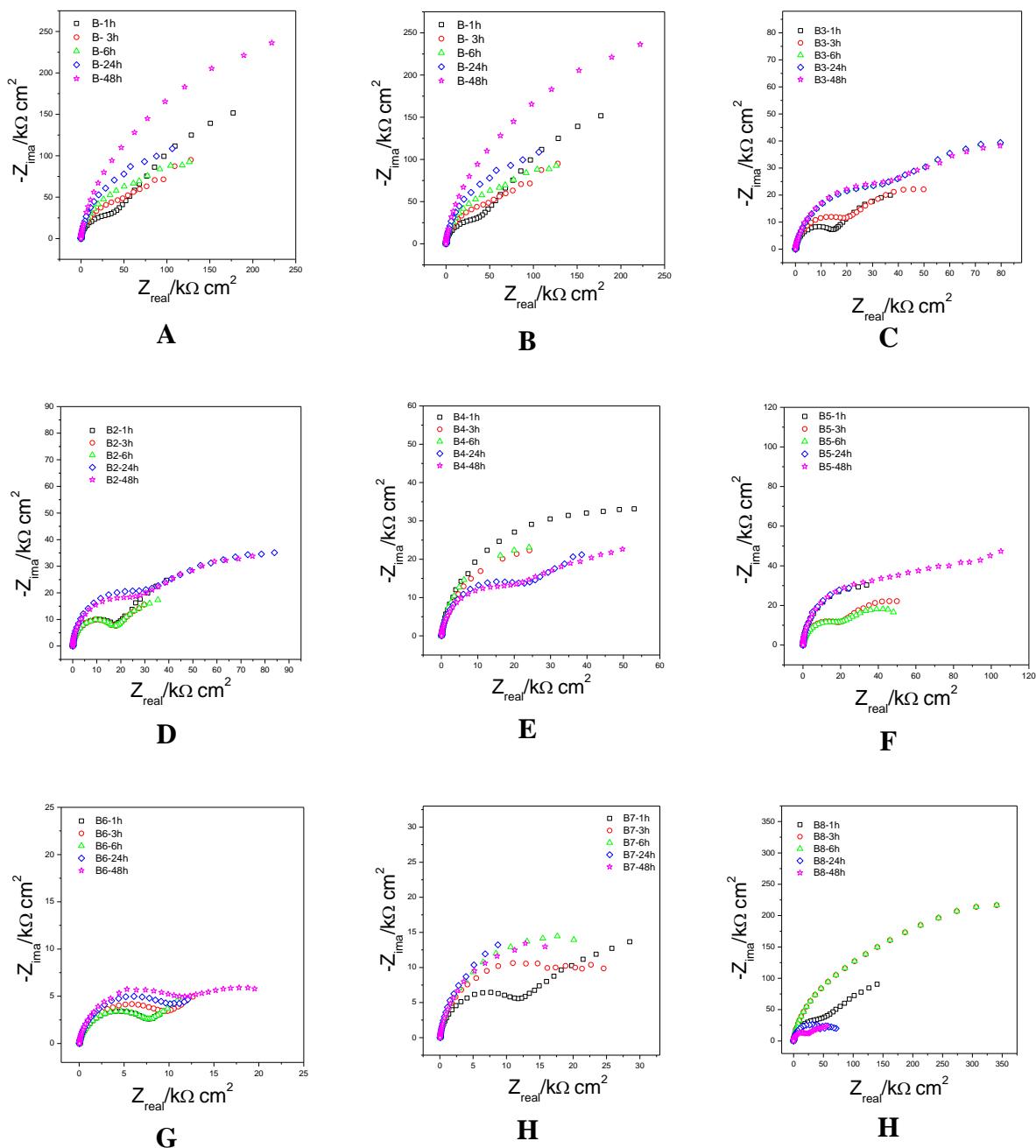
Devido à baixa proteção contra corrosão do tratamento B8, foi proposta a adição de nanopartículas durante o polimento químico para aumentar a resistência contra a corrosão da superfície. Após a adição gradativa de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  ao polimento químico B8, o sistema foi monitorado por 1, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 e 240 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Para a amostra que foi submetida ao pré-tratamento químico com adição de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , observa-se no diagrama de Nyquist (Figura 2A) um aumento gradativo do arco capacitivo com o aumento do tempo de imersão. O diagrama de Bode ângulo de fase mostra um aumento do caráter capacitivo (Figura 2B), no qual o ângulo de fase para a amostra B9 diminuiu de  $-77^\circ$  na primeira hora para  $-82^\circ$  em 240 horas. O valor de módulo de impedância  $|Z|$  em 15 mHz foi igual a  $110 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , que indica a formação de produtos de corrosão com caráter mais resistivo.

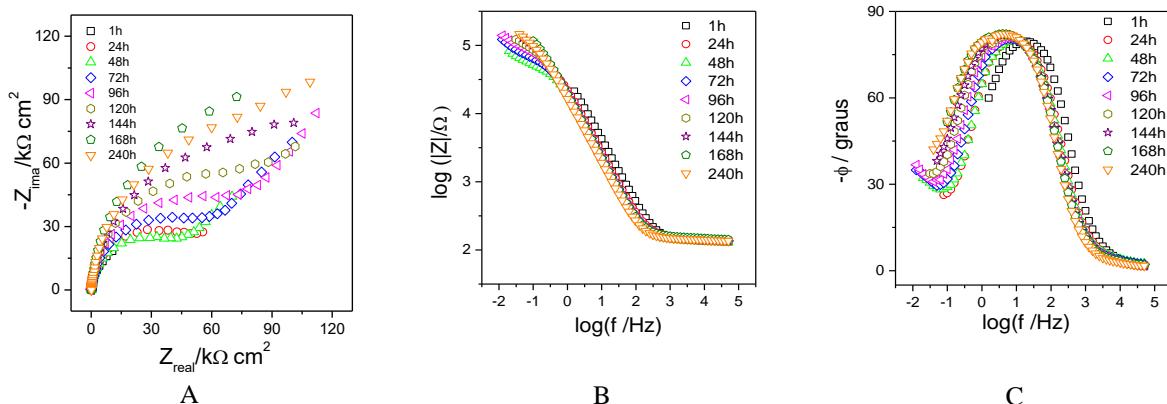
Após o pré-tratamento químico com adição de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de nanopartículas de sílica (B10, Figura

3) observam-se duas constantes de tempo, uma em alta frequência e outra menos proeminente em baixa frequência. Os diagramas de Nyquist (Figura 3A) mostraram um arco capacitivo bem definido em alta frequência e um segundo arco em frequências menores, inicialmente com característica de difusão, que assumiu caráter mais capacitivo com o tempo de imersão. Após 240 horas de imersão, o diagrama de Nyquist apresentou valores de  $Z_{\text{real}}$  mais altos do que as amostras B7 e B8, que foram obtidas sem adição de

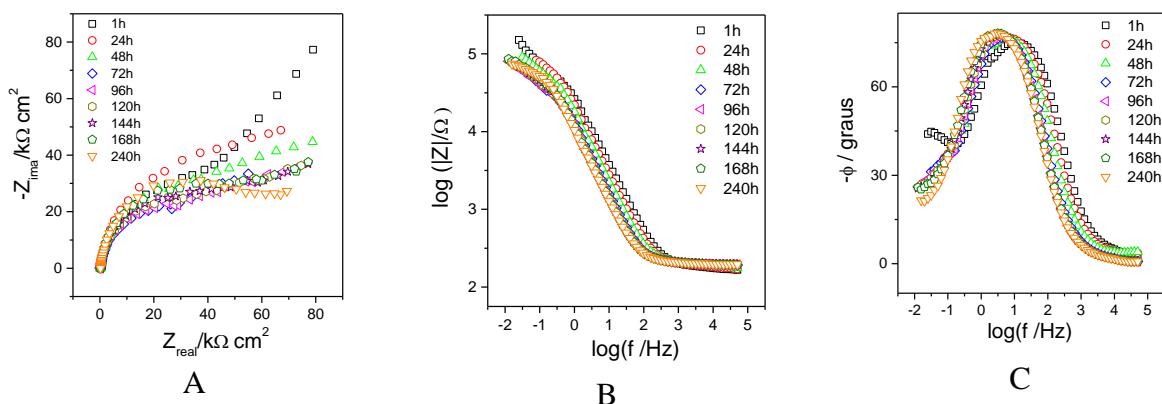
nanopartículas no polimento químico, porém, a amostra B10 apresentou também melhor aparência estética após o tratamento. A primeira constante de tempo foi atribuída à formação do óxido e a segunda a processos interfaciais. Já o diagrama de Bode ângulo de fase (Figura 3B) apresentou duas constantes de tempo bem definidas na primeira hora de imersão e um alargamento do ângulo de fase após 24 horas de imersão, indicando a sobreposição de duas constantes de tempo.



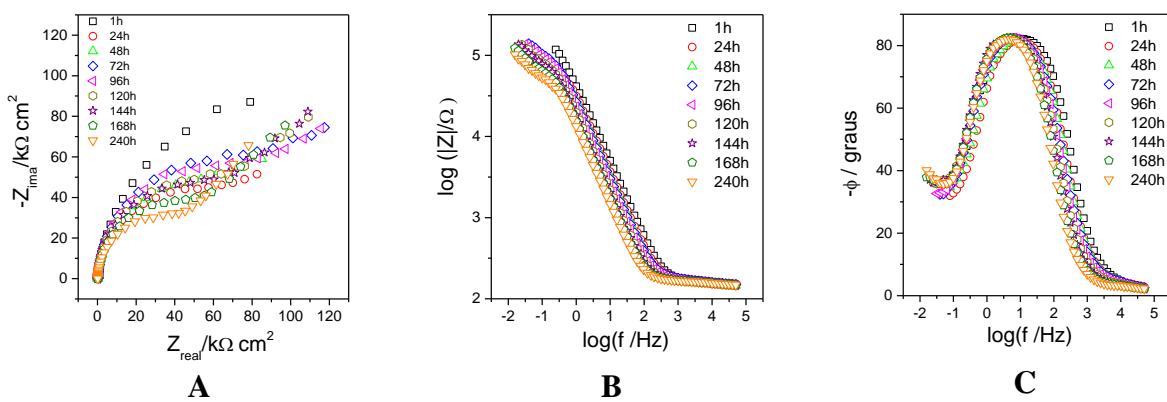
**Figura 1.** Diagramas de impedância no plano complexo da liga de alumínio após os polimentos químicos: A) B, B) B1, C) B2, D) B3, E) B4, F) B5, G) B6, H) B7 e I) B8.



**Figura 2.** Resposta de EIS após o polimento químico B9 (500 mg/L SiO<sub>2</sub>): A) Nyquist, B)  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  e C)  $-\phi$  vs.  $\log f$  obtidos em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>



**Figura 3.** Diagramas de EIE após o polimento B10: A) Nyquist, B)  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  e C)  $-\phi$  vs.  $\log f$  obtidos em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>



**Figura 4.** Diagramas de impedância da liga de alumínio após o tratamento B11: A) Nyquist, B)  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  e C)  $-\phi$  vs.  $\log f$  obtidos em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

No diagrama de Nyquist (Figura 4A, tratamento B11) com uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi observado a presença

de um arco capacitivo com valor de  $Z_{\text{real}}$  de aproximadamente 80 k $\Omega$  cm<sup>2</sup> na frequência de 19 Hz. Após 240 horas de imersão em NaCl, a amostra B11

apresentou menor valor de  $Z_{\text{real}}$  que as amostras B7 e B8. Na Figura 4B, o diagrama de Bode-ângulo de fase mostrou apenas uma constante de tempo em 1 h de imersão e duas constantes de tempo em tempos mais longos. O diagrama de Bode-módulo de impedância (Figura 4C) diminuiu ligeiramente com o tempo de imersão. A superfície da amostra submetida a esse tratamento não mostrou melhora na aparência, o que foi atribuído à incorporação de grande número de nanopartículas na superfície das amostras.

O tratamento B10 forneceu amostras que apresentaram melhores resultados contra corrosão entre todos os procedimentos de polimento químico utilizados neste trabalho, provavelmente como consequência da inserção moderada de nanopartículas na superfície da liga de alumínio durante o polimento químico.

### Análise da Superfície

A Figura 5 mostra fotos da superfície das amostras antes e após os tratamentos químicos B a B8. Já na Figura 6 são mostradas as micrografias ópticas com magnificação de 400x das amostras antes e após os tratamentos químicos, podendo ser observadas as modificações da superfície em cada tratamento.

Nas Figuras 5A e 6A, sem tratamento, amostra B, é possível observar marcas de laminação e riscos, possivelmente, causados pelo manuseio. As Figuras 5B e 6B mostram as imagens da superfície da amostra B1, e nas Figuras 5C e 6C têm-se as imagens da superfície da amostra B2; ambas foram submetidas ao tratamento químico com solução contendo íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$ . Porém, a amostra B2 foi submetida também a um banho de ácido nítrico, que aumentou o brilho ou a refletância do metal [26, 27]. As amostras B1 e B2 apresentaram um bom aspecto visual. Porém, foram observados resquícios das marcas de laminação devido à ausência de ânions que exercem a função de controlar a taxa de ataque, tornando a superfície mais plana devido ao efeito de nucleação de pites na superfície externa e dissolução na extremidade dos túneis de óxidos [26, 27].

As Figuras 5D e 6D mostram a superfície da amostra B3 e nas Figuras 5E e 6E a superfície da amostra B4, onde foi observada a influência dos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre a aparência da superfície das ligas. Estas amostras apresentaram uma superfície menos

rugosa e mais homogênea devido à ausência dos íons  $\text{Cl}^-$ . Isso pode ser devido ao fato do íon cloreto ser responsável pelo aumento da velocidade de ataque por pites, o que torna a superfície mais rugosa [27].

As Figuras 5F e 5G mostram as fotos e Fig. 6F e 6G, micrografias ópticas das amostras B5 e B6, respectivamente. Ambas as amostras foram submetidas ao tratamento químico com solução contendo íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e a amostra B6 foi submetida posteriormente a uma limpeza com solução de ácido nítrico para aumentar a refletância do metal. Observa-se que houve formação de um fino filme branco, dando às peças aspecto não agradável. Não foram retiradas as marcas de laminação e os riscos das ligas submetidas a este banho, devido à ausência de íons  $\text{OH}^-$ , responsáveis pela remoção de impurezas e dissolução da superfície da liga e de elementos de liga da superfície [2].

Já nas Figuras 5H e 6H são mostradas as fotos e micrografias ópticas da amostra B7 e nas Figuras 5I e 6I as fotos e micrografias ópticas da amostra B8; ambas as amostras foram tratadas com solução contendo íons  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , porém, a amostra B8 foi submetida à limpeza com solução de  $\text{HNO}_3$ . As fotos mostram uma superfície homogênea e com bom aspecto superficial, e pelas micrografias ópticas nota-se ausência das marcas de laminação, riscos oriundos do manuseio e ausência da formação de grânulos.

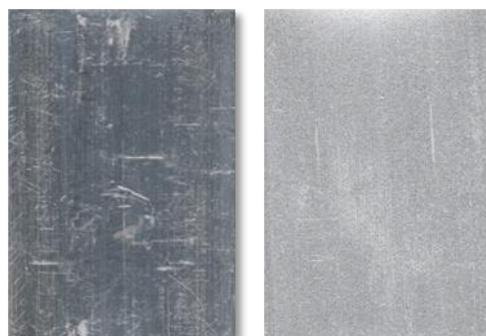
As Figuras 5J e 6J mostram as fotos e micrografias ópticas da amostra B9. Observa-se que a adição de 500 ppm de  $\text{SiO}_2$  na solução de tratamento químico melhorou a aparência da superfície, enquanto as micrografias ópticas mostraram o aspecto de barro rachado da superfície e alguns cristais esféricos. Já, a amostra B10, submetida ao tratamento químico com adição de 1000 ppm de  $\text{SiO}_2$  (Figuras 5K e 6K), mostrou uma superfície mais homogênea e com aspecto de anodizado fosco, características atribuídas às propriedades abrasivas das nanopartículas à sua incorporação à superfície. Com a adição de 5000 ppm de  $\text{SiO}_2$  ao pré-tratamento químico, Figuras 5L e 6L, observa-se que não foi obtida uma superfície com aspecto de anodizado fosco, e o aspecto visual da superfície não melhorou, devido à incorporação de nanopartículas na superfície. O aspecto de “barro rachado” da superfície, observado nas micrografias ópticas que mostram cristais, provavelmente são as nanopartículas. Essas observações definitivamente sugerem não ser viável o uso dessa concentração de nanopartículas.



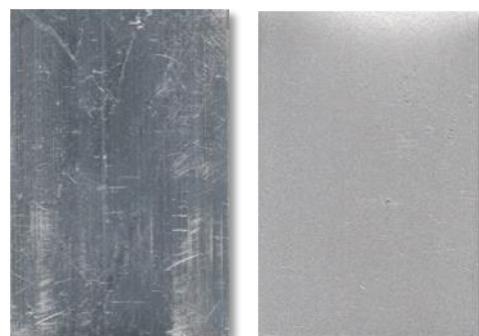
Amostra B (A)



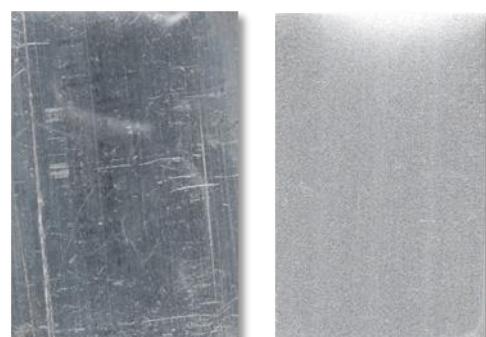
Amostra B1 (B)



Amostra B2 (C)



Amostra B3 (D)



Amostra B4 (E)



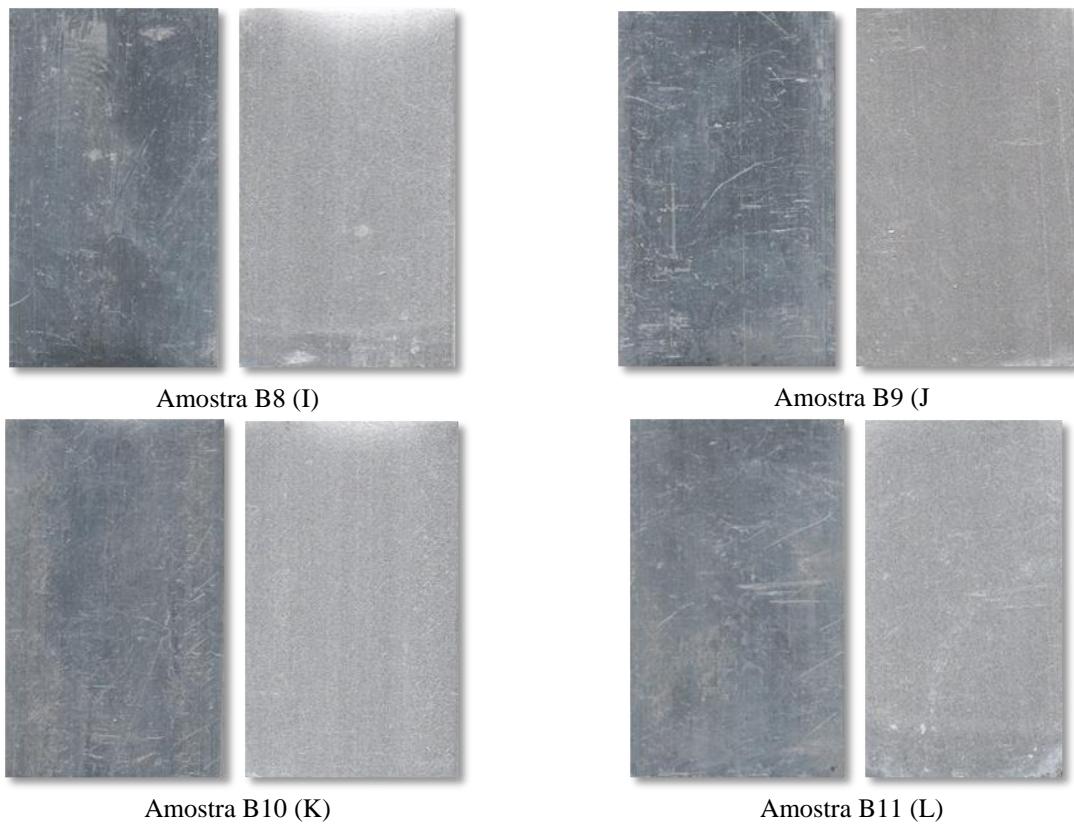
Amostra B5 (F)



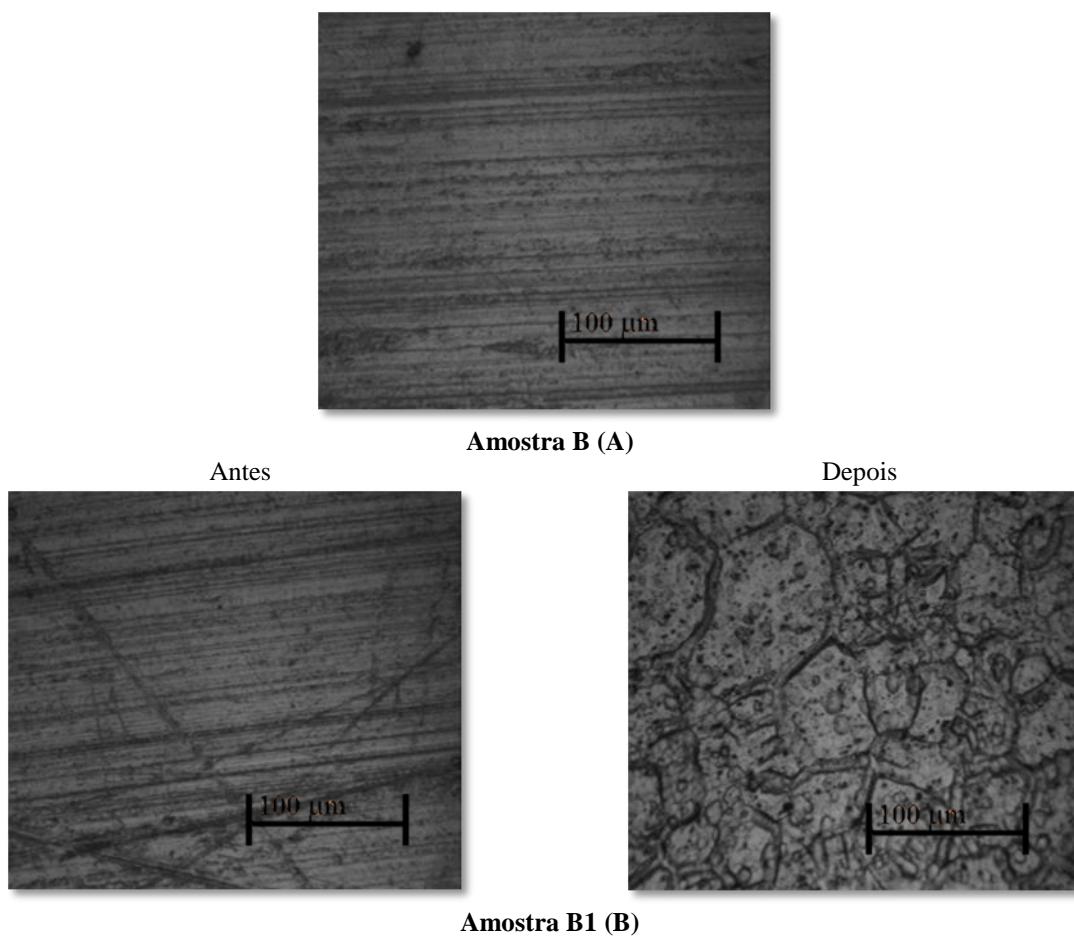
Amostra B6 (G)

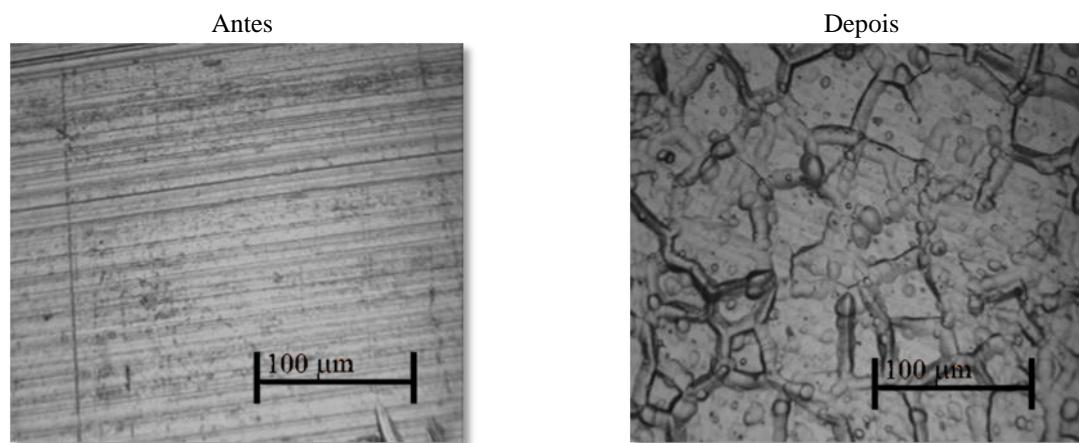
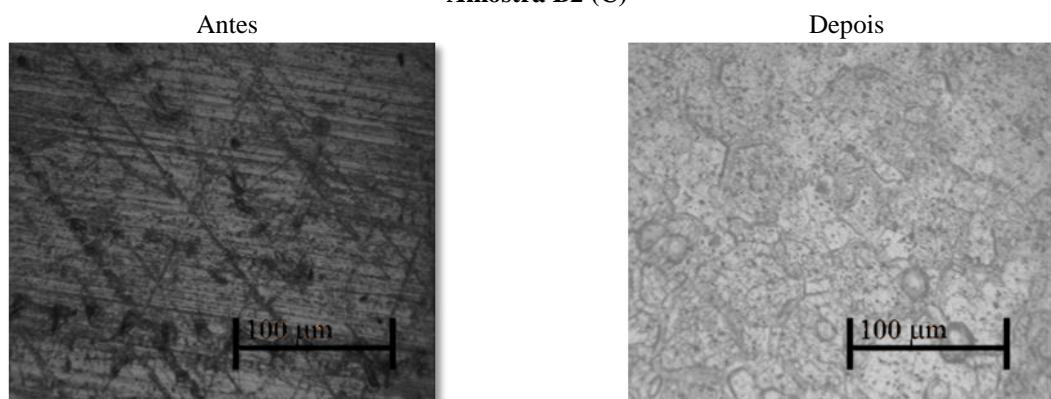
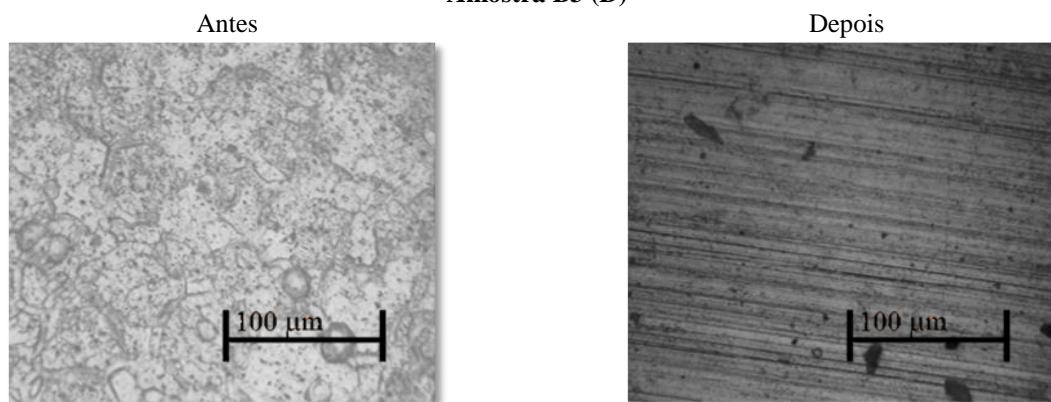
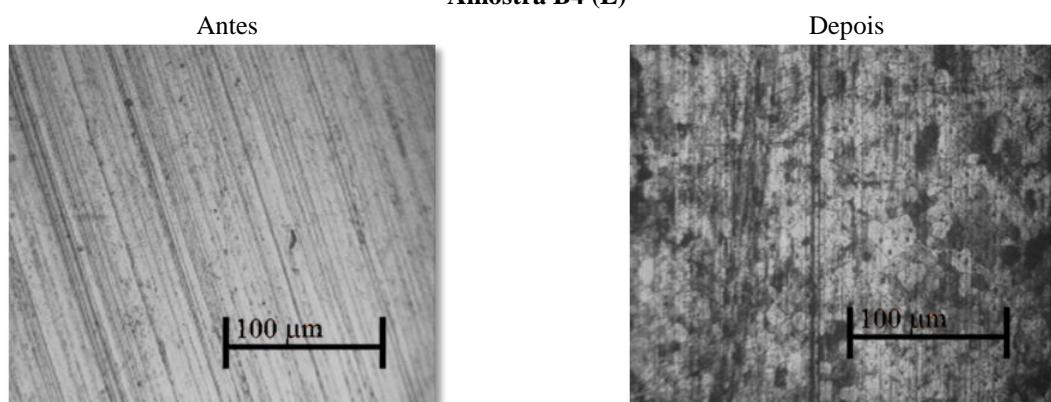


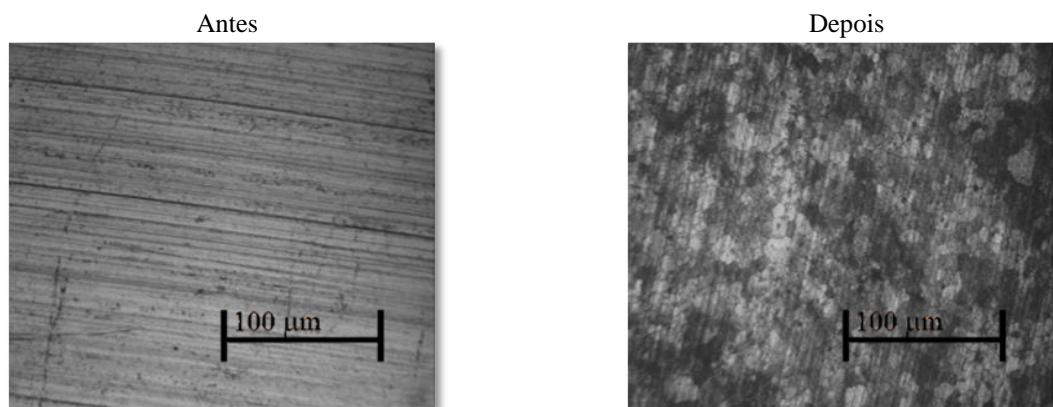
Amostra B7 (H)



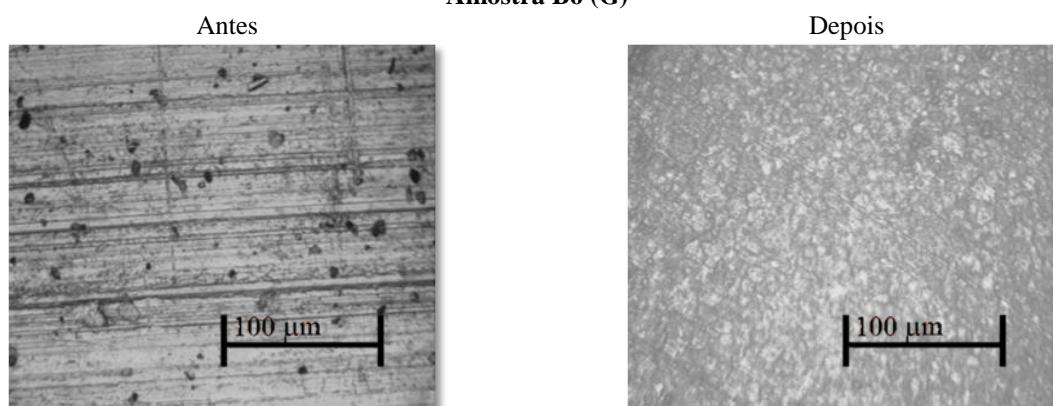
**Figura 5.** Fotos da superfície das amostras obtidas antes e após os tratamentos químicos: A) B, B) B1, C) B2, D) B3, E) B4, F) B5, G) B6, H) B7, I) B8, J) B9, K) B10 e L) B11.



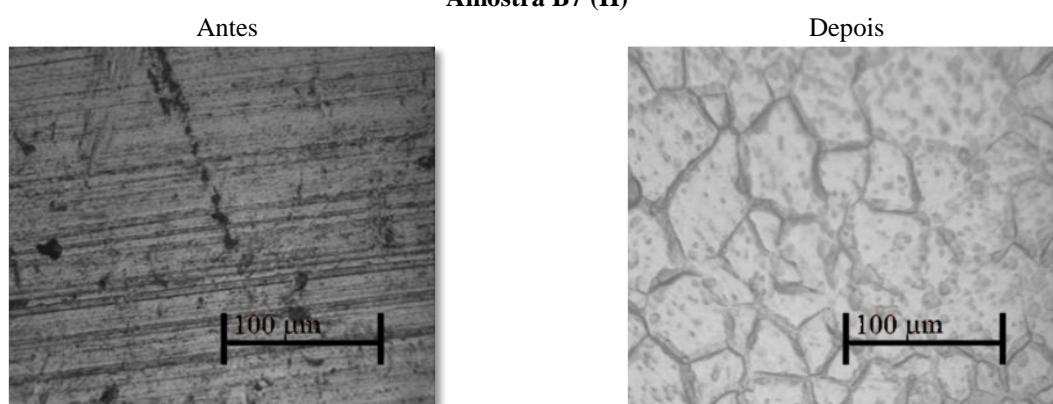
**Amostra B2 (C)****Amostra B3 (D)****Amostra B4 (E)****Amostra B5 (F)**



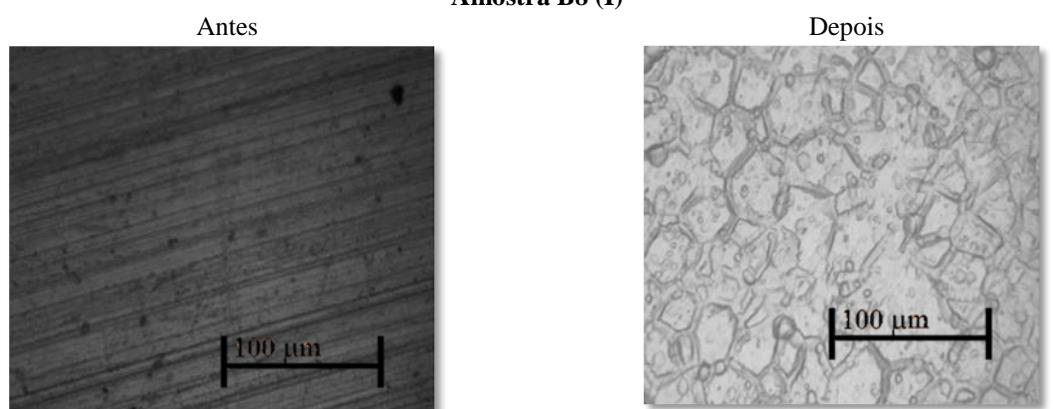
Amostra B6 (G)



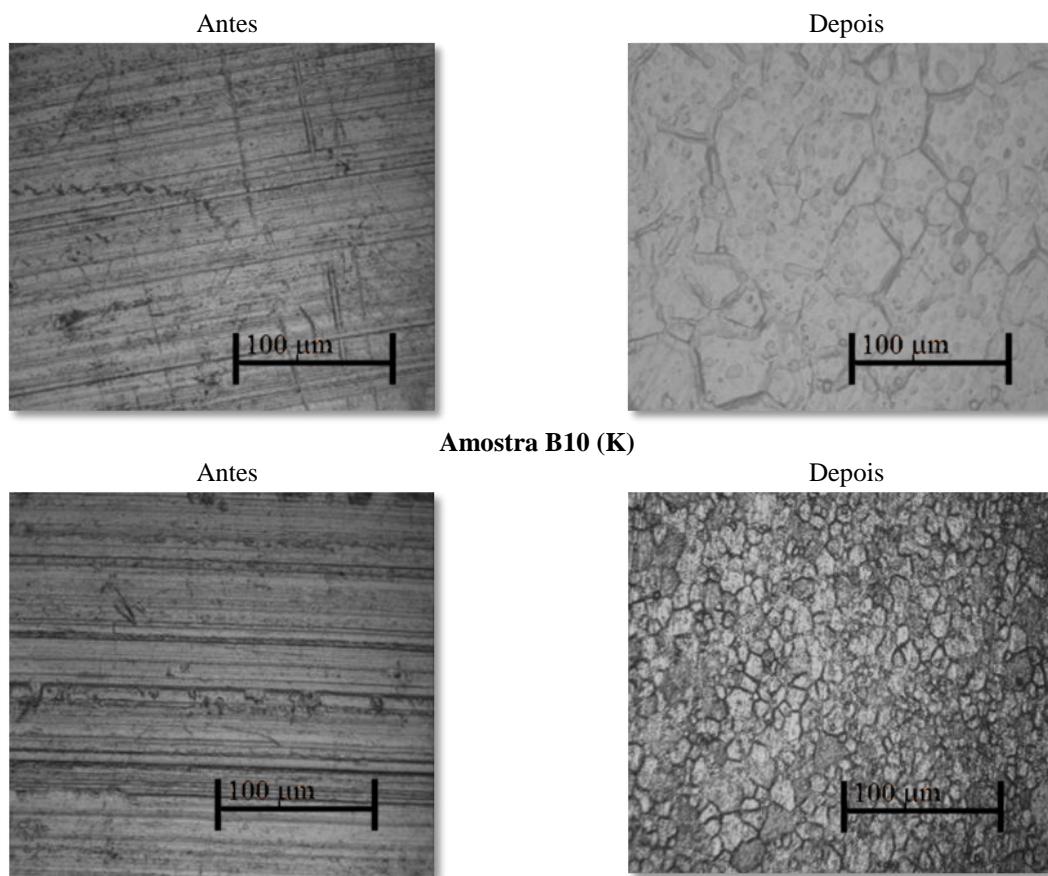
Amostra B7 (H)



Amostra B8 (I)



Amostra B9 (J)



**Figura 6.** Micrografias ópticas das amostras obtidas antes e após os tratamentos químicos com magnificação de 400x: A) B, B) B1, C) B2, D) B3, E) B4, F) B5, G) B6, H) B7, I) B8, J) B9, K) B10 e L) B11.

#### 4. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou ser possível adaptar o tratamento químico alcalino a base de NaOH, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> para ligas de alumínio da série 6000, otimizando a combinação dos reagentes e com adição de nanopartículas à solução de tratamento químico. Esse tratamento desenvolvido é simples e oferece perspectiva para aplicação em outras séries das ligas de alumínio, resultando em uma superfície homogênea e com aspecto de anodizado fosco.

Na ausência de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, o estado da superfície da liga depende do tratamento químico e a melhora da aparência foi obtida, principalmente, após o tratamento B8, solução com íons OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e HNO<sub>3</sub>.

A adição de 1000 mg L<sup>-1</sup> de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, tratamento B10, mostrou a melhor aparência da superfície e a maior resistência à corrosão, mesmo após 240 h de imersão em NaCl, entre todos os tratamentos químicos estudados neste trabalho.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq pelo apoio financeiro e à UNESP pela disponibilidade de equipamentos e espaço físico para a realização do projeto.

#### 6. REFERÊNCIAS

- [1] Moreira, A. H.; Cavalcante, E. Efeito do sulfato, nitrato e fosfato na estabilidade eletroquímica do alumínio e da liga de alumínio 6005-t5 em meio de cloreto, In: Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, **2002**, Araraquara, Anais, São Paulo: UNESP, p. 545-546.
- [2] Frankel, G. S. *Corros. Sci.* **1990**, *30*, 1203. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Wernick, S.; Pinner, R.; Shesaby, P. G. The Surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, finishing publications, 5<sup>th</sup> edition, v. 1, Finishing Publications Ltd. and ASM International, Teddington, 1987.
- [4] Mrowka-Novotnik, G. *J. Achievem. Mater. Manuf. Eng.* **2007**, *20*, 155.
- [5] Elangovan, K.; Balasubramanian, V. *Mater. Charact.* **2008**, *59*, 1168. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Warmuzek, M.; Mrowka-Novotnik, G.; Sieniawsk, J. *J. Mater. Process. Technol.* **2004**, *157-158*, 624. [\[CrossRef\]](#)

- [7] Critchlow, G. W.; Brewis, D. M. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1996**, *16*, 255. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Oldfield, J. W. *Bull. Electrochem.* **1987**, *3*, 597.
- [9] Werner, H.; Weiland, M. *Mater. Corros.* **1990**, *41*, 210. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Armstrong R. D.; Braham, J. *Corros. Sci.* **1996**, *38*, 1463. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Huang, Y.; Shih, H.; Daugherty, J.; Mansfeld, F. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2493. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Honshi, K.; Wen-Ta, K. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *69*, 53.
- [13] Sawyer, D. T.; Sobkowiak, A.; Roberts Jr, J. L.; *Electrochemistry for Chemists*, 2nd Ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995, p. 90-91 and 250-257.
- [14] Brett, C. M. A. *Corros. Sci.* **1992**, *33*, 203. [\[CrossRef\]](#)
- [15] Kaiser, M. S.; Dutta, S. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 52.
- [16] Shao, H. B.; Wang, J. M.; Zhang, Z.; Zhang, J. Q.; Cao, C. *N. J. Electroanal. Chem.* **2003**, *549*, 145. [\[CrossRef\]](#)
- [17] Beck, T. R. *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 1321. [\[CrossRef\]](#)
- [18] Sato, N. *Corrosion* **1989**, *45*, 354. [\[CrossRef\]](#)
- [19] Tomcsányi, L.; Varga, K.; Bartik, I.; Horanyi, G.; Maleczki, E. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 855. [\[CrossRef\]](#)
- [20] McCafferty, E. J. *J. Electrochem. Soc.*, **157**, *2010*, p.382-387. [\[CrossRef\]](#)
- [21] Drazic, D. M.; Zecevicr, S. K.; Atanosok, T.; Despic, A. R. *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 751. [\[CrossRef\]](#)
- [22] Moore, W. M.; Chia-Tien, C.; Shirn, G. A. *Corrosion* **1984**, *40*, 644. [\[CrossRef\]](#)
- [23] Wernick, S.; Pinner, R.; Shesaby, P. G. *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*, Teddington: Finishing Publications, 1987, p.607.
- [24] Malachesky, P. *Aluminium*. In: *The Encyclopedia of the electrochemistry of elements*, New York: Marcel Dekker, 13, 1976, p. 583-620.
- [25] Salomão, T. D.; *Tratamento químico de superfície de ligas à base de alumínio em soluções alcalinas*. 2005. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- [26] Clay, M.; Cui, Q. Z.; Sha, Y. Y.; Chen, J. H.; Rondinone, A. J.; Wu, Z. L.; Chen, J. L.; Gu, Z. Y. *Mater. Lett.* **2012**, *88*, 143. [\[CrossRef\]](#)
- [27] Yitan Wang, J. F.; Zhian Tan, H. W. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *60*, 218. [\[CrossRef\]](#)
- [28] Flis, J.; Kowalczyk, L. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 501. [\[CrossRef\]](#)