



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Estudo do comportamento eletroquímico e propriedades superficiais de filmes eletrodepositados de carbono tipo diamante (DLC - *Diamond-Like Carbon*) com 3,5-difenilisoxazol sobre a liga de alumínio AA2024-T3

Amanda de Moura Petersen

Tese de Doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Sílvia Margonei Mesquita Tamborim

Coorientador: Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

Porto Alegre, Novembro de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AMANDA DE MOURA PETERSEN**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E PROPRIEDADES  
SUPERFICIAIS DE FILMES ELETRODEPOSITADOS DE CARBONO TIPO  
DIAMANTE (DLC - *DIAMOND-LIKE CARBON*)  
COM 3,5 DIFENILISOXAZOL SOBRE A LIGA DE ALUMÍNIO AA2024-T3**

Tese apresentada como requisito parcial para  
a obtenção do grau de Doutora em Química

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sílvia Margonei Mesquita Tamborim  
Orientadora

Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo  
Coorientador

Porto Alegre, Novembro de 2022

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (08/2017) e (11/2022), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Sílvia Margonei Mesquita Tamborim e Coorientação do Professor Doutor Aloir Antonio Merlo. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão examinadora:**

---

Profa. Dra. Anelise Marlene Schmidt

---

Profa. Dra. Aline Tabarelli

---

Profa. Dra. Lívia Streit

---

Profa. Dra. Nathália Marcolin Simon

---

Orientadora: Prof. Dra. Sílvia  
Margonei Mesquita Tamborim

---

Coorientador: Prof. Dr. Aloir Antonio  
Merlo

---

Aluna: Amanda de Moura Petersen

Petersen, Amanda de Moura

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE FILMES ELETRODEPOSITADOS DE CARBONO TIPO DIAMANTE (DLC - *DIAMOND-LIKE CARBON*) COM 3,5-DIFENILISOXAZOL SOBRE A LIGA DE ALUMÍNIO AA2024-T3.

85 f.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sílvia Margonei Mesquita Tamborim.

Coorientador: Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. DLC. 2. Corrosão. 3. Liga de alumínio

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela concretização deste objetivo e por estar sempre comigo.

A orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Sílvia Tamborim pela sua orientação, experiência e oportunidade de atuar neste trabalho.

Ao coorientador Prof. Dr. Aloir Merlo pela cooperação neste estudo e colaboração com seus conhecimentos na química orgânica.

Ao meu pai pelo incentivo e por acreditar em mim.

A minha mãe (*in memoriam*) por tudo o que fez por mim ao longo da vida.

A toda minha família e pessoas que me apoiaram na realização desta conquista.

Ao Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) pelas análises de rugosidade e ângulo de contato.

Ao laboratório de Laser e Filmes Finos pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes (LASOMI) pela síntese do 3,5-difenilisoxazol e suporte em demais análises.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento químico por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LABECORR) pela disponibilidade, equipamentos e aprendizado ao longo da minha trajetória na pós-graduação em Química.

A todos colegas do K127 que me auxiliaram com seus conhecimentos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo investimento na pesquisa.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) pela estrutura e oportunidade de atuar neste projeto.

A mim pela dedicação, por persistir e nunca desistir, buscando a profissionalização da minha carreira.

Aos que direta ou indiretamente contribuíram neste trabalho.

*"Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade."*

Marie Curie

# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>1.1 Alumínio e suas ligas</b> .....	18
1.1.1 <i>A liga de alumínio AA2024-T3</i> .....	21
<b>1.2 Revestimento de <i>Diamond-Like Carbon (DLC)</i></b> .....	24
<b>1.3 O uso de moléculas com propriedades protetoras contra a corrosão</b> .....	29
<b>2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS</b> .....	32
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
<b>3.1 Síntese do 3,5-difenilisoxazol</b> .....	33
<b>3.2 Métodos de pré-tratamento das amostras AA2024-T3</b> .....	34
3.2.1 <i>Pré-tratamento mecânico – lixamento</i> .....	34
3.2.2 <i>Pré-tratamento químico</i> .....	35
<b>3.3 Métodos de tratamento das amostras AA2024-T3</b> .....	36
3.3.1 <i>Eletrodeposição do filme de DLC sobre a liga AA2024-T3</i> .....	37
3.3.2 <i>Eletrodeposição do 3,5-difenilisoxazol sobre a liga AA2024-T3</i> .....	38
<b>3.4 Testes eletroquímicos</b> .....	39
<b>3.5 Análises de superfície</b> .....	40
3.5.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento químico por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i> .....	40
3.5.2 <i>Rugosidade</i> .....	41
3.5.3 <i>Ângulo de contato</i> .....	41
3.5.4 <i>Espectroscopia Raman</i> .....	42
<b>3.6 Isoterma de adsorção</b> .....	44
<b>3.7 Metodologia</b> .....	47
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	49
<b>4.1 Rugosidade</b> .....	49
<b>4.2 Ângulo de contato</b> .....	55
<b>4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</b> .....	57
<b>4.4 Voltametria cíclica</b> .....	65
<b>4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	67

<b>4.6 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>72</b>
<b>4.7 Isoterma de adsorção.....</b>	<b>73</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>85</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio potencial (vs EPH) – pH para o sistema alumínio - água a 25°C.....	19
Figura 2 - Diagrama de seleção de materiais (adaptado).....	22
Figura 3 - Gráfico da contagem de publicações <i>versus</i> ano no site <i>Web of Science</i> com os termos de pesquisa AA2024-T3 AND <i>corrosion inhibition</i> .....	23
Figura 4 - Diagrama de fase ternário dos tipos de ligações nas ligas amorfas carbono-hidrogênio (adaptado).....	25
Figura 5 - Esquema da célula de eletrodeposição do DLC (adaptado).....	26
Figura 6 – Estruturas da tetrazina.....	30
Figura 7 - Fórmula estrutural do 3,5-difenilisoxazol.....	30
Figura 8 - Fotografia do produto obtido da síntese do 3,5-difenilisoxazol e sua rota de síntese.....	33
Figura 9 - Esquema dos tratamentos das amostras.....	36
Figura 10 - Representação esquemática da célula de eletrodeposição de DLC.....	37
Figura 11 - Voltametria cíclica do 3,5-difenilisoxazol 0,05 mol.L <sup>-1</sup> em solução de acetonitrila e TBATFB 0,01 mol.L <sup>-1</sup> a 1 mV.s <sup>-1</sup> .....	39
Figura 12 – Comparação dos espectros Raman típicos dos carbonos (adaptado).....	43
Figura 13 – Modos D (a) e G (b) do movimento das ligações atômicas do carbono.....	43
Figura 14 – Exemplos de isotermas de adsorção: (a) Langmuir e (b) Freundlich.....	45
Figura 15 - Esquema da logística do desenvolvimento do trabalho.....	47
Figura 16 - Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log  Z  x Log f e (b) ângulo de fase x log f, durante 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	57
Figura 17 - Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log  Z  x Log f e (b) ângulo de fase x log f, durante 3 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	58
Figura 18 - Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) AA2024-T3, (b) AA2024-T3 com 3,5-difenilisoxazol, (c) AA2024-T3	

revestida com DLC e (d) AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoaxazol, para 1 hora e 3 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	59
Figura 19 - Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log  Z  x Log f e (b) ângulo de fase x log f, durante 7 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	60
Figura 20 - Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log  Z  x Log f e (b) ângulo de fase x log f, durante 18 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	61
Figura 21 - Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log  Z  x Log f e (b) ângulo de fase x log f, durante 24 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	62
Figura 22 - Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log  Z  x Log f e (b) ângulo de fase x log f, durante 28 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	62
Figura 23 - Gráfico das medidas de potencial de circuito aberto (OCP) das amostras da liga de alumínio AA2024-T3 onde: (●) AA2024-T3, (○) AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol, (■) AA2024-T3 revestida com DLC, (□) AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoaxazol nos tempos de 1 hora, 3, 7, 18, 24 e 28 dias.....	64
Figura 24 - Estruturas de ressonância (a e b) da molécula de 3,5-difenilisoaxazol.....	64
Figura 25 - Voltametria cíclica de +4 V a -4V em diferentes velocidades de varredura, utilizando como eletrodo de referência fio de platina, como contra eletrodo uma rede de platina e eletrodo de trabalho o microeletrodo de platina.....	65
Figura 26 - Voltametria cíclica de -4 V a +4 V em diferentes velocidades de varredura, utilizando como eletrodo de referência fio de platina, como contra eletrodo uma rede de platina e eletrodo de trabalho o microeletrodo de platina.....	66
Figura 27 - Imagens de MEV das amostras: (a) AA2024-T3; b) AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol eletrodepositado; c) AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoaxazol eletrodepositado por 20 minutos.....	67

Figura 28 - Imagens de MEV sem mapeamento (a) e com mapeamento químico por EDS dos elementos (b) Alumínio e (c) Carbono presentes na liga AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoazol eletrodepositado por 20 minutos.....	68
Figura 29 - Imagens de MEV sem mapeamento (a) e com mapeamento químico por EDS dos elementos b) Alumínio, c) Carbono e d) Cobre presentes na liga AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoazol eletrodepositado por 1 hora.....	69
Figura 30 - Imagens de MEV sem mapeamento (a) e com mapeamento químico por EDS dos elementos b) Alumínio, c) Oxigênio, d) Alumínio e Oxigênio presentes na liga AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoazol imerso em NaCl 0,1 M por 2 dias.....	70
Figura 31 - Imagens de MEV sem mapeamento (a) e com mapeamento químico por EDS dos elementos b) Alumínio c) Carbono presentes na liga AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5 difenilisoazol imerso em NaCl 0,1 M por 45 dias.....	71
Figura 32 - Espectro Raman do filme de DLC eletrodepositado sobre a liga de alumínio AA2024-T3 utilizando etanol.....	72
Figura 33 - Isoterma de adsorção do 3,5-difenilisoazol em alumínio AA2024-T3 com filme de DLC.....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Sistema de designação das ligas de alumínio forjadas.....	20
Tabela 2 - Composição da liga de alumínio AA2024-T3.....	21
Tabela 3 - Composição da liga de alumínio AA2024-T3 utilizada.....	34
Tabela 4 - Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com pré-tratamento mecânico de 1 µm.....	50
Tabela 5 - Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com pré-tratamento mecânico de 3-6 µm.....	50
Tabela 6 - Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com pré-tratamento químico.....	51
Tabela 7 - Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com filme de DLC com pré-tratamento mecânico de 1 µm.....	52
Tabela 8 - Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com filme de DLC com pré-tratamento mecânico de 3-6 µm.....	52
Tabela 9 - Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com filme de DLC sob pré-tratamento químico.....	52
Tabela 10 - Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com filme de DLC e 3,5-difenilisoxazol.....	53
Tabela 11 - Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 recoberta com 3,5-difenilisoxazol.....	54
Tabela 12 - Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3.....	55
Tabela 13 - Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 recoberta com 3,5-difenilisoxazol.....	55
Tabela 14 - Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 com filme de DLC.....	55
Tabela 15 - Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 com filme de DLC e 3,5-difenilisoxazol.....	55
Tabela 16 - Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 sob pré-tratamento químico.....	56

Tabela 17 - Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 com filme de DLC sob pré-tratamento químico.....	56
Tabela 18 - Dados obtidos através das medidas de EIE das amostras AA2024-T3, AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol, AA2024-T3 com DLC e AA2024-T3 com DLC e 3,5-difenilisoaxazol em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	63
Tabela 19 - Dados da concentração do 3,5-difenilisoaxazol nas amostras de alumínio AA2024-T3 com filme de DLC e corrente máxima.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS

AA2024-T3 – Liga de Alumínio 2024-T3

Al – Alumínio

DLC – *Diamond-Like Carbon*

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

$F_{\text{máx}}$  - frequência do máximo do ângulo de fase

Hz – Hertz

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

$\log |Z|$  - logaritmo da impedância imaginária

mHz - Milihertz

mV – Milivolts

NaCl – Cloreto de Sódio

OCP – Potencial de Circuito aberto

Ra – Desvio aritmético médio do perfil

Rp – Altura máxima do pico

Rq – inclinação quadrática média do perfil

Rt – Altura total do perfil

Rv – Vale mais profundo no comprimento da amostragem

$R^{10}$  - resistência da menor frequência de 10 mHz

Sk<sub>u</sub> – parâmetros de amplitude (Kurtosis)

Sk<sub>s</sub> – parâmetros de amplitude como Sk<sub>u</sub> (skewness)

T – Temperatura

TBATFB - Tetrafluorborato de tetrabutilamônio

V – Volts

VC – Voltametria Cíclica

$|-Z''|$  - Impedância imaginária

## RESUMO

A liga de alumínio AA2024-T3 foi pré-tratada de diversas formas, a fim de estudar o efeito na superfície e assim verificar qual preparo pode aumentar a adesão do filme a ser depositado. Para selecionar o tratamento mais adequado, foram analisados diversos parâmetros de rugosidade. As propriedades dos filmes de carbono tipo diamante (DLC) com adição do 3,5-difenilisoaxazol sobre a liga AA2024-T3 foram avaliados através de estudos eletroquímicos como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Potencial de Circuito aberto (OCP) e Voltametria Cíclica (VC) e de superfície como Microscopia Eletrônica de Varredura com mapeamento químico por Espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS), ângulo de contato e Espectroscopia Raman. A isoterma de adsorção foi estudada através do monitoramento da corrente máxima durante a eletrodeposição do 3,5-difenilisoaxazol na superfície da liga AA2024-T3 com DLC em  $-2,8$  V, de acordo com diferentes concentrações de 3,5-difenilisoaxazol de  $0,0017$ ;  $0,0180$ ;  $0,0500$ ;  $0,0600$  e  $0,1000$  mol.L<sup>-1</sup>, a fim de avaliar se a adsorção do 3,5-difenilisoaxazol ocorreu de forma efetiva na liga de alumínio com DLC. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os filmes de DLC possuem microtrincas, e que a eletrodeposição do composto 3,5-difenilisoaxazol sintetizado em laboratório foi possível selar estas imperfeições. Medidas de EIE se mostraram eficientes no monitoramento do fenômeno corrosivo em meio contendo NaCl  $0,1$  mol.L<sup>-1</sup> em 1 hora, 3, 7, 18, 24 e 28 dias. As análises de MEV-EDS e de rugosidade detectaram a eletrodeposição do 3,5-difenilisoaxazol, as medidas de ângulo de contato mostraram que a amostra sob tratamento mecânico apresentou maior eficiência contra a corrosão com filmes de DLC. A análise de isoterma de adsorção mostrou a presença de uma monocamada na superfície metálica segundo Langmuir.

Palavras-chave: DLC, Corrosão, Liga de alumínio.

## ABSTRACT

The AA2024-T3 aluminum alloy was pre-treated in different ways, in order to study the effect on the surface and thus verify which preparation can increase the adhesion of the film to be deposited. To select the most appropriate treatment, several roughness parameters were analyzed. The properties of Diamond-Like Carbon (DLC) films with the addition of 3,5-diphenylisoxazole on the AA2024-T3 alloy were evaluated through electrochemical studies such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Open Circuit Potential (OCP) and Cyclic Voltammetry (CV) and surface as Scanning Electron Microscopy with chemical mapping by Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), contact angle and Raman Spectroscopy. The adsorption isotherm was studied by monitoring the maximum current during the electrodeposition of 3,5-diphenylisoxazole on the surface of the AA2024-T3 alloy with DLC at  $-2.8$  V, according to different concentrations of 3,5-diphenylisoxazole from 0.0017; 0.0180; 0.0500; 0.0600 and 0.1000 mol.L<sup>-1</sup>, in order to evaluate whether the adsorption of 3,5-diphenylisoxazole occurred effectively in the aluminum alloy with DLC. Scanning electron microscopy images showed that the DLC films have microcracks, and that the electrodeposition of the compound 3,5-diphenylisoxazole synthesized in the laboratory was able to seal these imperfections. EIE measurements were efficient in monitoring the corrosive phenomenon in a medium containing 0.1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl in 1 hour, 3, 7, 18, 24 and 28 days. SEM-EDS and roughness analyzes detected electrodeposition of 3,5-diphenylisoxazole, contact angle measurements showed that the sample under mechanical treatment showed greater efficiency against corrosion with DLC films. The adsorption isotherm analysis showed the presence of a monolayer on the metallic surface according to Langmuir.

Keywords: DLC, Corrosion, Aluminium alloy.



## INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas são materiais amplamente aplicados nas indústrias devido as suas propriedades como densidade relativamente baixa, condutividade térmica e elétrica elevadas, e resistência a corrosão em alguns ambientes. A resistência mecânica deste material pode ser aumentada através da formação de ligas, como a liga AA2024-T3, porém este processo tende a diminuir a resistência a corrosão.

O uso de revestimentos pode atenuar o processo corrosivo desta liga metálica, neste trabalho foi utilizado o filme de carbono tipo diamante (DLC), que têm sido amplamente aplicado devido às suas excelentes características, como alta dureza. Em particular, há uma crescente demanda pelo seu uso como películas protetoras para peças mecânicas devido à sua excelente resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito.

Para depositar este filme de forma eficiente é necessário um pré-tratamento da superfície, como o pré-tratamento mecânico, neste estudo foi realizado o lixamento da amostra utilizando lixas d'água com diferentes granulometrias a fim de obter uma superfície mais homogênea. Outro exemplo de pré-tratamento que pode ser realizado é o químico, onde o material é imerso em uma solução ácida que remove tanto os óxidos quanto os intermetálicos.

Existem diversas formas de depositar o DLC, mas muitas delas consomem muita energia elétrica e necessitam de condições e equipamentos com custo elevado, sendo assim este filme foi eletrodepositado utilizando fonte de alto potencial. Conforme estudos prévios, foi possível observar o uso de solventes altamente tóxicos, desta forma foi proposto o etanol por ser um solvente mais ecológico.

No estudo, um dos objetivos foi a eletrodeposição do filme de DLC sobre a liga de alumínio AA2024-T3, sendo mais desafiador no sentido da análise dielétrica que é apontada como menor com velocidade de deposição reduzida em relação aos solventes anteriormente estudados.

Após a deposição do filme de DLC, foi observado a presença de microtrincas através de análises como microscopia de varredura (MEV) o que motivou o uso de uma molécula orgânica como o 3,5-difenilisoxazol para a selagem destas superfícies.

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica serão apresentados os principais temas relacionados com o trabalho desenvolvido, iniciando pelos conceitos e caracterização do alumínio e suas ligas. Também serão abordadas as propriedades dos filmes de DLC e principais métodos de obtenção. Além disso, explicar o uso de diferentes moléculas com propriedades protetoras contra a corrosão em metais.

## 1.1 Alumínio e suas ligas

O alumínio e suas ligas são extremamente utilizados devido a uma série de propriedades como [1]–[3]:

- baixa densidade ( $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ );
- excelente condutor de calor e eletricidade;
- elevada ductilidade;
- alta resistência a corrosão;
- baixa toxicidade, podendo ser utilizado na indústria de alimentos e bebidas.

Panossian (1993) associa a grande tendência do alumínio para sofrer oxidação devido ao seu potencial de equilíbrio ser de  $-1,67 \text{ V vs EPH}$  ( $\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}^0$ ). O alumínio polido recentemente é oxidado quando exposto na maioria dos meios naturais. O óxido de alumínio, que normalmente é o produto desta reação de oxidação, forma uma camada fina, compacta e aderente, praticamente invisível a olho nu, ocorre a passivação do alumínio, onde há formação de uma barreira protetora entre o metal e o meio, conseqüentemente o alumínio apresenta alta resistência contra o processo corrosivo [2].

O diagrama de Pourbaix na figura 1 apresenta as espécies químicas em equilíbrio de acordo com as variações de pH e de potencial (vs EPH) em água pura. É possível observar a ampla região de passivação do alumínio que está associada a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trihidratado (hidrargilite).

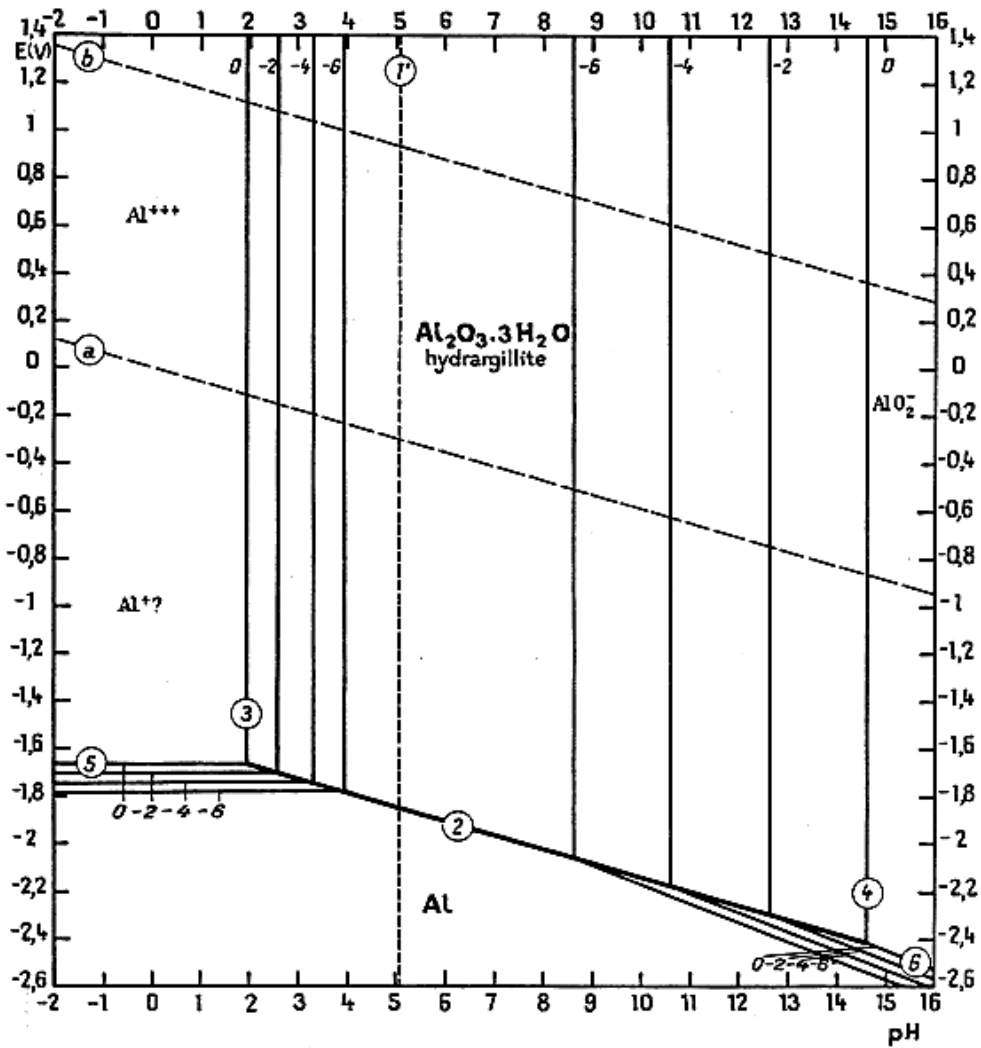


Figura 1 – Diagrama de equilíbrio potencial (vs EPH) - pH para o sistema alumínio - água a 25°C [4].

O alumínio puro possui baixa resistência mecânica, que pode ser aumentada através de deformação plástica a frio e mediante a formação de ligas, entretanto estes processos tendem a diminuir a resistência contra a corrosão [2].

As ligas de alumínio geralmente enfrentam sérios problemas de corrosão no ambiente marinho, e a corrosão é uma das principais razões que resulta em enormes danos.

Estas ligas de alumínio são aplicadas mais comumente em latas de bebidas, peças de aeronaves, carcaças de ônibus e peças automotivas (pistões, blocos do motor e tubos de distribuição) [1].

Entre os principais elementos das ligas de alumínio estão o cobre, magnésio, silício, manganês e zinco. Existem ligas que não são tratáveis termicamente, as quais consistem em uma única fase e o aumento da resistência é obtido pelo endurecimento através da solução sólida, e as tratadas termicamente, que são endurecidas através do tratamento térmico [1], [5]–[9].

No Brasil, a variedade de ligas de alumínio é imensa, cada uma apresenta propriedades específicas e adequadas para cada uso. Geralmente, as ligas de alumínio são classificadas como ligas fundidas ou forjadas, ambas as composições são designadas por um número com quatro dígitos conforme a *Aluminum Association* (AA), que indica as principais impurezas, e dependendo do caso até o nível da pureza [1].

Para as ligas de alumínio forjadas, como tubos, chapas, barras e fios, há 8 grupos diferentes de ligas, conforme o principal elemento da liga conforme a tabela 1 [10].

Tabela 1: Sistema de designação das ligas de alumínio forjadas [10]

<b>Grupo</b>	<b>Principal elemento da liga</b>
<b>1XXX</b>	Alumínio (pureza mínima de 99,00%)
<b>2XXX</b>	Cobre
<b>3XXX</b>	Manganês
<b>4XXX</b>	Silício
<b>5XXX</b>	Magnésio
<b>6XXX</b>	Magnésio e Silício
<b>7XXX</b>	Zinco
<b>8XXX</b>	Outros elementos

O alumínio comercialmente puro é representado pela série 1XXX, possui diversos graus de pureza que vão desde 99% (denominado 1000) até 99,99% (1099). Já

as ligas das séries 2XXX e 8XXX possuem em sua composição outros elementos químicos como cobre, manganês, zinco, entre outros.

Após os dígitos, há um hífen e a indicação de revenimento básica – uma letra e provavelmente, um número de um a três dígitos, identificando o trabalho mecânico e o térmico que a liga foi submetida.

Por exemplo, a liga de alumínio AA2024-T3 utilizada neste estudo, possui cobre como principal elemento da liga, T3 significa que a liga foi tratada termicamente por solubilização, trabalhado a frio e endurecida naturalmente por envelhecimento.

### *1.1.1 A liga de alumínio AA2024-T3*

A liga de alumínio AA2024-T3 consiste em material estrutural de engenharia avançada amplamente utilizada no setor industrial. Trata-se de uma liga que contém cerca de 4% de cobre; 1,5% de magnésio e 0,6% de manganês conforme a tabela 2 [11], onde a simples introdução destes elementos eleva a resistência à tração de 9,1 kg/mm (alumínio comercialmente puro) para 18 Kg/mm.

Tabela 2: Composição da liga de alumínio AA2024-T3 [12]

Elemento	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Cr
% m/m	92,15 – 93,5	4,4	1,5	0,6	≤0,5	≤0,5	≤0,25	≤0,1

A figura 2 apresenta o diagrama de seleção de materiais da resistência em função da densidade, o alumínio puro possui 180 MPa de resistência mecânica e com a adição do cobre passa a ter um aumento significativo ultrapassando 300 Mpa, justificando o uso da liga AA2024-T3 nos setores automobilístico e aeronáutico.

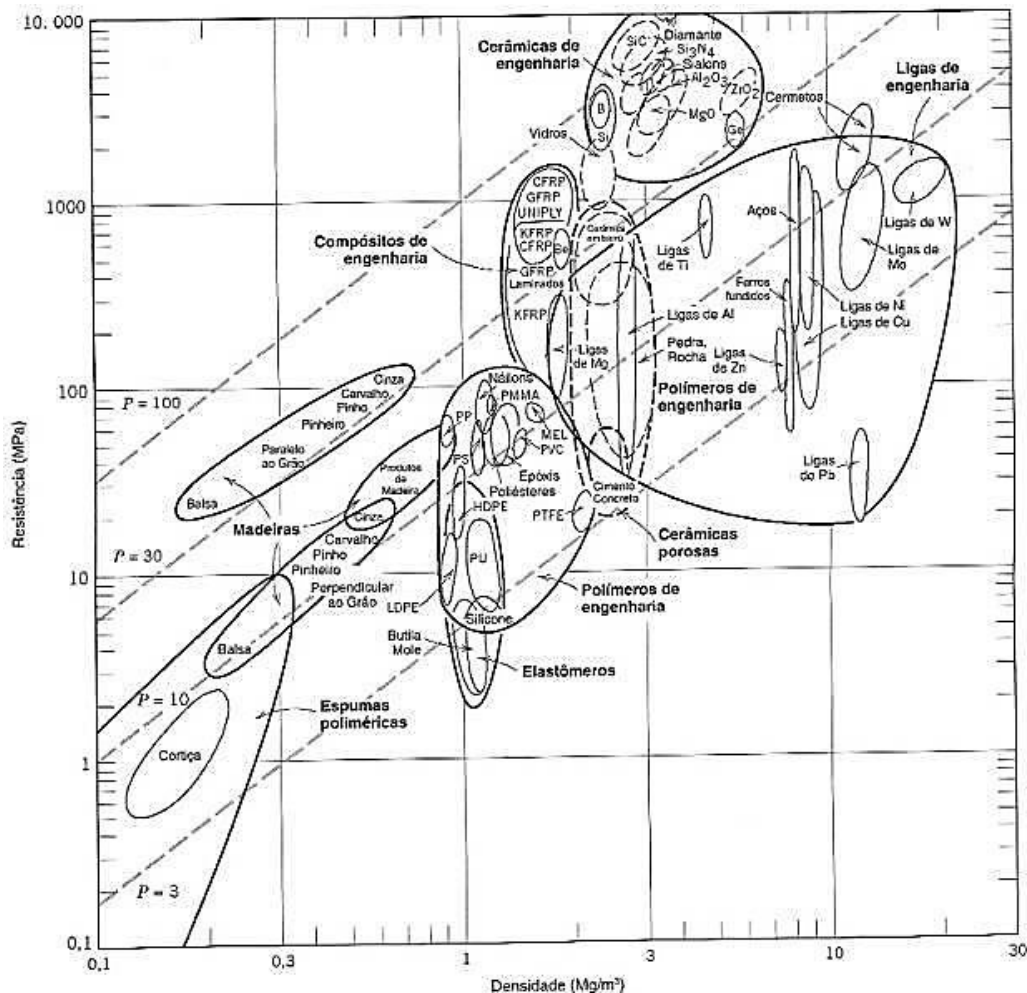


Figura 2: Diagrama de seleção de materiais (adaptado) [13].

Esta liga é de fácil obtenção, possui baixo custo e é reciclável, sendo muito aplicada nas indústrias aeronáuticas e automobilística [11], [14].

As ligas contendo alumínio-cobre normalmente possuem baixa resistência contra a corrosão [15] devido a três fatores:

- Diferença de potencial entre as fases de intermetálicos e a fase matriz [16], [11];
- Surgimento de interações galvânicas entre as diferentes fases no decorrer da evolução do processo corrosivo. Primeiramente quando a liga é atacada são formados

tanto íons de alumínio quanto de cobre, estes se depositam sobre as ligas através do deslocamento galvânico, que determina a corrosão galvânica da liga, já que compõe sítios favoráveis para a ocorrência das reações catódicas [17],[18].

Diversos estudos mostram que a fase S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) possui papel fundamental na corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 [12], [14], [17]–[19]. De acordo Boag e colaboradores [19] a suscetibilidade à corrosão deste material é proveniente da existência de dois grupos principais de intermetálicos existentes na liga como  $\text{AlCuFeMn}$ , que é mais nobre que a matriz atuando como cátodo, e  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , que é menos nobre que a matriz atuando como ânodo.

A escolha por proteger a liga AA2024-T3 da corrosão se deve ao fato dela possuir uma ampla gama de aplicações industriais e pela grande probabilidade de sofrer trincas intergranulares em soluções contendo água do mar [16], [2], [15].

Sendo assim, muitos estudos estão sendo realizados com o objetivo de mitigar e/ou retardar a corrosão desta liga utilizando inibidores de corrosão ambientalmente corretos [11], [20], revestimentos com ácido fosfônico e sílica [21], [22] ou outros revestimentos [23], [24] conforme mostra o gráfico resultante da pesquisa realizada no site *Web of Science* na figura 3.

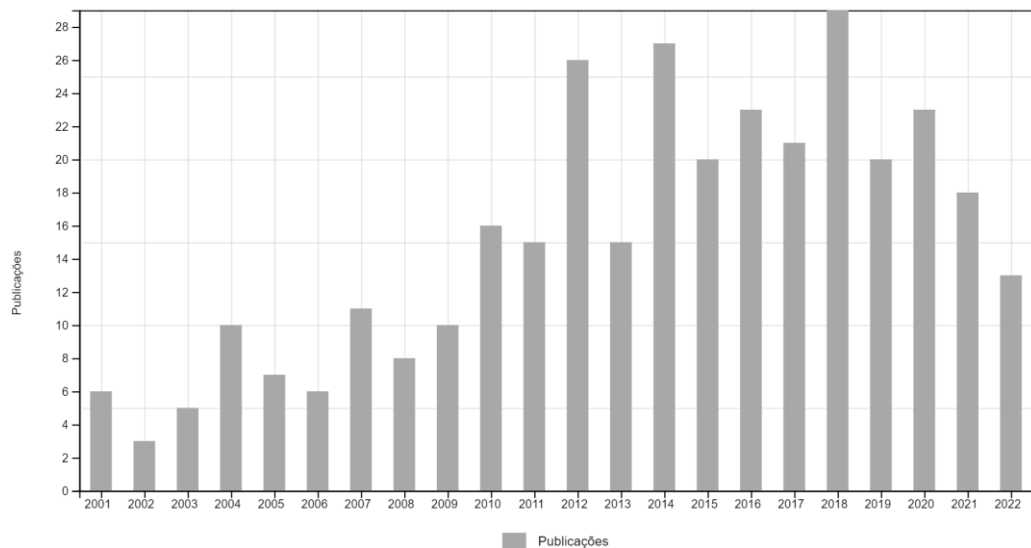


Figura 3: Gráfico da contagem de publicações *versus* ano no site *Web of Science* com os termos de pesquisa AA2024-T3 AND *corrosion inhibition* [25].

## 1.2 Revestimento de *Diamond-Like Carbon* (DLC)

Um revestimento nada mais é que uma barreira física entre o substrato metálico e o meio corrosivo, com o objetivo da proteção contra a corrosão dos artefatos desenvolvidos com metais [26].

A eficiência do revestimento dependerá do pré-tratamento da superfície, como limpeza, cuidados com umidade, graxa, oxidação, e também da adesão, porosidade, defeitos [27].

Além do aspecto de barreira de um revestimento, é importante ter a capacidade de inibir as reações de corrosão quando as espécies corrosivas finalmente atingirem o substrato [7,8], ou no caso de sofrerem danos mecânicos.

Existem revestimentos como os filmes de *Diamond Like Carbon* (DLC), que são muito aplicados em diversas áreas da engenharia, como na produção de biomateriais, ferramentas automotivas e de corte, discos magnéticos, entre outros [16], [28]–[33].

O filme de carbono tipo diamante (DLC) designa uma classe de materiais carbônicos que têm por característica a mistura de carbonos  $sp^3$  e  $sp^2$  em uma rede desordenada. O tratamento superficial de DLC tem atraído grande interesse tanto de pesquisadores quanto no ambiente industrial e tecnológico devido a importantes propriedades conferidas por ele quando usado em revestimentos, como alta dureza, baixo coeficiente de atrito, resistência ao desgaste e à corrosão [34]–[40].

Geralmente, os filmes DLC são homogêneos, entretanto podem ocorrer algumas estruturas nano e microcristalina comumente encontradas na matriz amorfa. Os átomos de carbono podem se combinar na superfície durante a deposição do filme nas ligações  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  e nas configurações trigonal ( $sp^2$ ) como no grafite e tetraédrica ( $sp^3$ ) como no diamante, conformando uma estrutura proporcionalmente mais próxima do grafite ou do diamante [28].



O DLC consiste não apenas nos carbonos amorfos (a-C), mas também nas ligas hidrogenadas a-C:H.

É possível exibir as composições das várias formas das ligas C-H amorfas no diagrama de fase ternário na figura 4, como carbono amorfo (aC); carbono amorfo tetraédrico (ta-C); carbono amorfo hidrogenado (aC:H) e carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) sendo a forma metaestável de carbono amorfo com maior proporção de ligação  $sp^3$  [28], [41].

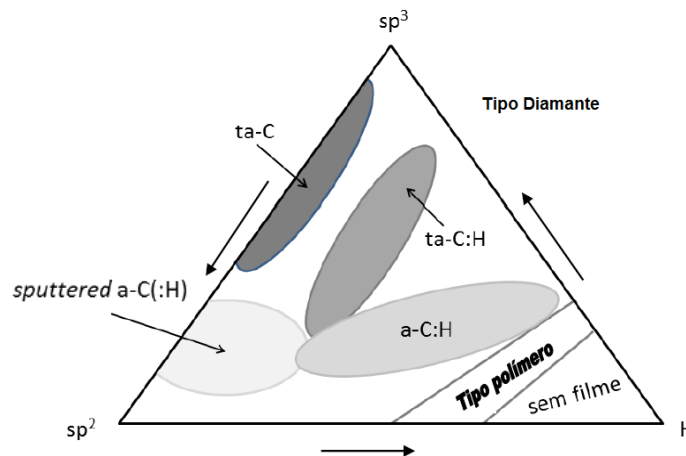


Figura 4: Diagrama de fase ternário dos tipos de ligações nas ligas amorfas carbono-hidrogênio (adaptado) [28]

O filme de DLC geralmente segue uma cinética de formação em três etapas: nucleação, crescimento e espessamento do filme [42].

Filmes de carbono amorfo foram amplamente encontrados com distribuição não uniforme com filmes de DLC depositados por vários métodos por Ohtake [43]. O DLC pode ser depositado à temperatura ambiente, sem o uso de um catalisador [44]. Essa camada pode ser depositada por diferentes técnicas em substratos metálicos, por exemplo, através da deposição por *Magnetron Sputtering* (MS) sobre a liga nitretada  $Ti_6Al_4V$  [40], por Deposição por Laser Pulsado (PLD) em Si - (100) [45], pela deposição química de vapor assistido por plasma (PACVD) em aço AISI 52100 dopado com Si [46], por deposição de vapor químico (CVD) em molibdênio [47] e deposição física de vapor (PVD) em aço AISI D2 [48]. No entanto, a maioria dessas técnicas faz uso de um elevado consumo de energia devido à alta tensão utilizada e monitoramento das condições de alto vácuo durante o processo de deposição [49].

A técnica de eletrodeposição ainda está em desenvolvimento desde 1992, quando o primeiro trabalho de Namba [50] mostrou que filme de carbono tipo diamante cresce eficientemente em solução de etanol sobre substrato de silício na temperatura de 70°C, entretanto mais estudos devem ser realizados objetivando a produção em larga escala [51].

Nos últimos anos, a eletrodeposição atraiu grande interesse na engenharia devido a muitas vantagens, como a possibilidade de deposição em grandes áreas, baixa temperatura de deposição, baixo custo, técnica simples, não necessita de vácuo, comparado a técnicas como CVD, PVD [29], [35], [52].

Para eletrodepositar o filme de DLC, a célula de eletrodeposição contém dois tipos de eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o substrato que é a própria amostra onde o filme será depositado, e o contra eletrodo uma barra de grafite, conforme o esquema da figura 5. A solução orgânica é utilizada como eletrólito e fonte de carbono, através da fonte de alta tensão ocorre a polarização das moléculas desta solução, sendo o cátodo o substrato e o eletrodo de grafite o ânodo. Geralmente é utilizado um banho termostático para manter a temperatura da deposição [53], [54].

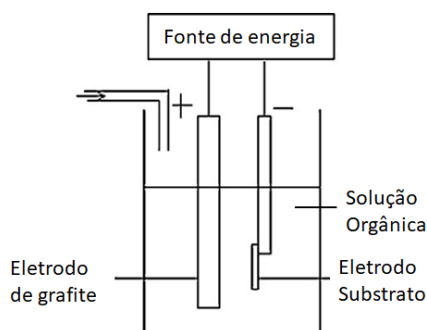
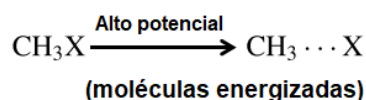


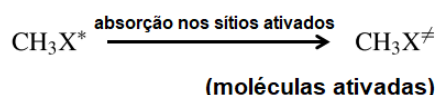
Figura 5: Esquema da célula de eletrodeposição do DLC (adaptado) [52].

A reação de deposição do DLC segue um mecanismo de reação de polarização que pode ser simplificado em três etapas [55]:

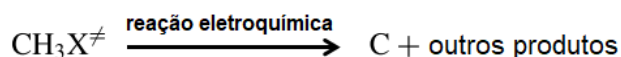
1) Sob altos potenciais, as moléculas são induzidas a polarizar, a estrutura eletrônica se altera ainda mais, a distância entre os centros de carga se torna maior e as moléculas se transformam em moléculas energizadas.



2) Quando o alto potencial é aplicado na superfície do eletrodo, esta superfície é ativada e se torna um sítio de reação ativado.



3) As moléculas ocasionam reações de redução-oxidação no eletrodo formando carbono e outros produtos.



Ocorrendo a formação de filmes contínuos de carbono na superfície do eletrodo.

Para selecionar o solvente orgânico como eletrólito, é analisada sua constante dielétrica ( $\epsilon$ ), momento dipolar ( $\mu$ ) e coeficiente de viscosidade. A constante dielétrica governa o campo elétrico máximo que pode ser aplicado e o momento dipolar indica o caso com o qual uma determinada molécula se alinha em relação ao campo [52].

Ambos os parâmetros apresentam grande influência nas características do filme. A densidade de corrente depende da constante dielétrica. Nota-se que a densidade de corrente representa um papel importante na deposição de filme de um líquido orgânico. Uma constante dielétrica mais alta indica que as partículas de carga mais polarizadas se movem do líquido para o eletrodo, podendo ter um efeito positivo na taxa de crescimento do filme. Sendo assim, as taxas de crescimento dos filmes depositados aumentam com o crescimento dos valores de  $\epsilon$  dos líquidos.

É possível observar que o etanol apresenta constante dielétrica menor ( $\epsilon = 24,55$ ) comparado aos demais (metanol  $\epsilon = 32,66$ ; acetonitrila  $\epsilon = 35,94$ ; DMF  $\epsilon = 36,71$ ) reduzindo a velocidade de deposição comparada aos demais solventes orgânicos, sendo um dos desafios deste trabalho [52], [56].

Diferentemente de alguns estudos prévios sobre a eletrodeposição de DLC em demais substratos, que utilizam solventes como fonte de carbono que apresentam maior

toxicidade, como acetonitrila ou dimetilformamida proposta por Manhabosco em 2013 [35] e Falcade em 2017 [54] ou até mesmo metanol proposto por Zang, ou ácido acético proposto por Manhabosco em 2009 [57] foi utilizado na proposta um solvente com menor impacto ambiental e classificado como ambientalmente correto. Tal conduta corrobora com pesquisas como, por exemplo, Raid et al (2019) [58] que utilizou frações volumétricas de etanol de até 30% em metanol a fim de obter filmes de DLC por eletrodeposição.

Outras composições também têm sido amplamente difundidas como a utilizada por Zhang et al (2021) [59] (etanol – 316 mL, ácido acético 4 mL, água deionizada 30 mL, cloreto de níquel 0,09 g e ácido bórico 0,03 g), Xiao et al utilizou como banho do processo de eletrodeposição: etanol (310 mL), ácido acético glacial (5 mL), água deionizada (35 mL) e nanopartículas de Cério em diferentes quantidades (0,01-0,09 g) [60]. Sahay et al (2019) eletrodepositou DLC através de um banho eletrolítico com solução de ácido acético e água deionizada (1% v/v) [29].

Para obter filmes de carbono com características amorfas, muitos autores relataram a aplicação de uma tensão elétrica de -1200 V [54].

Morfologicamente os filmes de DLC podem apresentar imperfeições, heterogeneidades e microtrincas como no estudo do Hassannejad et al. no aço carbono em ácido acético [49], que expõem áreas frágeis na superfície da liga e promovem a corrosão do substrato [26]. Desta forma, foi estudado no presente trabalho o efeito das microtrincas no filme de DLC sobre o mecanismo de corrosão da liga de alumínio AA2024-T3.

A natureza do substrato desempenha um papel principal sobre a eficiência da deposição promovendo uma aderência satisfatória ou não do filme ao substrato. Neste sentido, se justificam pós-tratamentos a fim de corrigir possíveis imperfeições e /ou microtrincas presentes no revestimento. Tal procedimento é bastante comum nas indústrias em revestimentos do tipo: fosfatização no alumínio AA2024 [16], zinco, magnésio e suas ligas [26], anodização em alumínio 6061 [61] e AA2024 [16], nitretação no aço inoxidável austenítico AISI 316 [62] e processos nos quais um pós-tratamento do tipo selagem ou acabamento se fazem presentes.

Geralmente, filmes de DLC e/ou carbono amorfo são caracterizados conforme sua estrutura físico-química, como por exemplo, sua composição química pode ser analisada por espectroscopia Raman e estrutura física por microscopia eletrônica de varredura com ou sem energia dispersiva de raio-X [16], [63]–[65].

Neste sentido, processos de transformação que ocorrem na superfície dos filmes de carbono amorfo podem ser detectados por espectroscopia Raman, como por exemplo, a conversão de camadas de DLC em grafite nanocristalina, os quais é consenso na literatura que ocorrem por geração de calor, produzidas por estresse ou fricção mecânica, gerando então a grafitização da superfície [64]. Enquanto isso, as propriedades contra a corrosão podem ser monitoradas satisfatoriamente através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) [16], [66].

### **1.3 O uso de moléculas com propriedades protetoras contra a corrosão**

Existem substâncias amplamente utilizadas a fim de proteger a superfície metálica de possíveis processos corrosivos, as quais são denominadas inibidores [67], [68]. Podem ser classificados de acordo com sua composição (orgânicos e inorgânicos); e pelo seu comportamento (anódicos, catódicos, mistos e de adsorção) [27], [69]–[71].

Os inibidores de corrosão podem ser utilizados de duas formas: no meio corrosivo, como no estudo realizado com antocianinas, onde foi observado o comportamento inibidor da molécula sobre a superfície do alumínio AA2024-T3 [72]; ou inserido num filme híbrido, como no filme orgânico epóxi dopado com polianilina em alumínio AA5082 [73].

Neste sentido, foram realizados diversos estudos do uso dos inibidores de corrosão no alumínio, como por exemplo, Halambek et al em 2013 que investigaram a aplicação do óleo essencial de *Ocimum basilicum L.* no alumínio puro em meio ácido HCl 0,5 M, foi observada a formação de uma camada protetora na superfície metálica [74], e Plawecka et al que testaram o inibidor 2-Mercaptobenzotiazol (MBT) em revestimentos epóxi aplicado em substrato de alumínio AA5083 em meio salino [75].

Pesquisas efetuadas há 10 anos no alumínio AA2024-T3 apresentaram resultados promissores no uso de inibidores contra a corrosão deste substrato, como por exemplo, na camada sol-gel com silano 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e tetra-n-propoxizircônio (TPOZ) [76], uso de moléculas de dietilditiocarbamato de sódio e cátions  $Ce^{3+}$  em revestimento epóxi [77], utilização do inibidor malato de cério em

$\text{Al}_2\text{Cu-Al}_2\text{CuMg-Al}$  e  $\text{Al}_2\text{Cu-Al}$  [67] e o uso de ânions vanadato e permanganato na Camada de Hidróxido Duplo (LDH) [78].

Conforme estudos prévios, o inibidor orgânico é muito utilizado contra a corrosão do alumínio AA2024-T3, o qual possui heterociclos com nitrogênio, como por exemplo, a tetrazina (Figura 6) que foi adicionada na solução sol-gel 0,1-10% (m/v) [79].

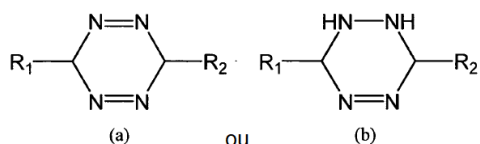


Figura 6: Estruturas da tetrazina [79]

Outro exemplo de inibidor orgânico é o conhecido como base de Schiff, que possui anéis benzênicos e heteroátomo como nitrogênio, que induz maior adsorção do composto na superfície metálica promovendo inibição efetiva, como em 2019 no estudo desta molécula no alumínio em  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl [80].

Uma classe muito importante de inibidor orgânico utilizado no alumínio AA2024-T3 é o isoxazol [79]. Além das suas propriedades como inibidor de corrosão, foi proposto neste trabalho o uso do isoxazol 3,5-difenilisoxazol para selar as microtrincas no filme de DLC.

O 3,5-difenilisoxazol é composto por dois anéis benzênicos e um heterociclo de 5 membros conforme a figura 7. Os heteroátomos oxigênio e nitrogênio contêm pares de elétrons livres não ligantes, o que o torna um material interessante para inibidores de corrosão nos metais e compreende os inibidores ecologicamente corretos. Inibidores orgânicos adequados incluem compostos heterocíclicos ricos em nitrogênio que podem passar por um processo de redução facilmente, formando um produto inerte na superfície do metal, preferencialmente nos sítios mais ativos, onde são encontrados os níveis mais altos de intermetálicos [79].

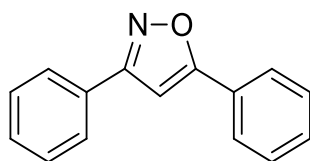


Figura 7: Fórmula estrutural do 3,5-difenilisoxazol [81].

Os isoxazóis possuem outras aplicações, como na indústria de medicamentos devido a amplas propriedades biológicas, e além disso podem ser utilizados como intermediários na síntese orgânica, como exemplo na síntese de cristais líquidos [82]–[86].

## 2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o comportamento eletroquímico da liga de alumínio AA2024-T3 com filme de DLC e 3,5-difenilisoaxazol.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar e analisar o comportamento eletroquímico de diversas amostras: AA2024-T3, AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol, AA2024-T3 revestida com DLC e AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoaxazol, através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução contendo cloreto ( $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).
- Eletrodepositar filmes de DLC sobre a liga de alumínio através do solvente etanol absoluto (99,5% em peso) em - 1200 V no tempo de 24 horas.
- Propor um método de selagem dos possíveis defeitos e/ou microtrincas presentes no filme de DLC utilizando 3,5-difenilisoaxazol sintetizado.
- Avaliar as propriedades superficiais através de medidas de rugosidade, ângulo de contato, MEV-EDS e Espectroscopia Raman.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi metodologicamente dividido em: síntese do 3,5-difenilisoazol, pré-tratamento e tratamento das amostras, eletrodeposição do DLC e do 3,5-difenilisoazol, análises eletroquímicas e de superfície.

#### 3.1 Síntese do 3,5-difenilisoazol

A síntese do 3,5-difenilisoazol foi reproduzida de acordo com a metodologia implantada pelo Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes (LaSOMI) [87] conforme a rota sintética mostrada na figura 8 e confirmações de eficiência de síntese pelos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  estão no Anexo 1.

A síntese de oxima 2 foi obtida pela adição de benzaldeído 1 (0,04 mol) em uma solução de etanol (150 mL) e cloridrato de hidroxilamina (2,76 g), então, acetato de sódio (3,28 g) foi adicionado em 70 mL de água. A mistura foi aquecida sob refluxo durante 1 hora. A mistura de reação foi resfriada e os cristais brancos foram filtrados, lavados com 50 mL da mistura de EtOH/H<sub>2</sub>O (15:35 mL) e secos sob pressão reduzida, produzindo um sólido branco 2 em 95%.

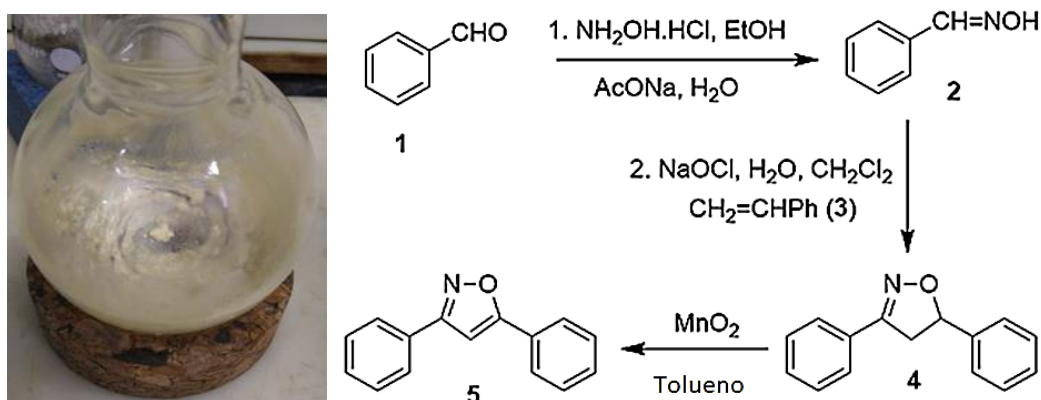


Figura 8: Fotografia do produto obtido da síntese do 3,5-difenilisoazol e sua rota de síntese.

A etapa 2 descreve a cicloadição [3+2] 1,3-dipolar do óxido de arilnitrila obtido *in situ* pela oxidação da oxima 2 em solução aquosa de NaOCl (5%) na presença do

estireno 3. Para isso, a oxima 2 (10 mmol) e diclorometano, DCM, (40 mL) foram misturados até a dissolução completa. O estireno dipolarófilo (10 mmol) foi então adicionado. Sob agitação vigorosa, a solução aquosa de hipoclorito de sódio (5%) foi adicionada gota a gota. A reação foi agitada à temperatura ambiente durante 30 min. A solução foi lavada com água (1 x 50 mL) e salmoura (2 x 50 mL) e seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O DCM foi evaporado sob pressão reduzida e o produto bruto foi purificado pela recristalização de etanol. O sólido branco 4 foi obtido com 77% de rendimento. A etapa final foi a oxidação da isoxazolina 4 a isoxazol 5.

A um frasco adaptado com um Dean-Stark foram adicionados a isoxazolina (1,2 mmol), tolueno (25 ml) e MnO<sub>2</sub> (28,7 mmol). A mistura foi aquecida sob refluxo durante 10 horas. Depois de resfriada, a mistura reacional foi filtrada com celite, lavada com DCM e o solvente foi removido. O produto bruto foi recristalizado com etanol para obter o produto puro como um sólido branco em 99%.

O composto sintetizado foi utilizado com o objetivo de selar as microtrincas presentes no filme de DLC sobre a liga de alumínio.

### 3.2 Métodos de pré-tratamento das amostras AA2024-T3

Neste trabalho foram utilizados discos da liga de alumínio AA2024-T3 da empresa Aeromot na dimensão de aproximadamente 1 cm de diâmetro, cuja composição informada pelo fabricante segue descrita na Tabela 3.

Tabela 3: Composição da liga de alumínio AA2024-T3 utilizada

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

#### 3.2.1 Pré-tratamento mecânico – lixamento

A liga alumínio AA2024-T3 foi lixada com lixas d'água de diferentes granulometrias: 280, 400, 600, 1200 e 2000 [20], [72], [88], após o lixamento as amostras foram lubrificadas com sabonete de glicerina ANN BOW.

A seguir foram realizados dois tipos de polimentos em politriz DP-10 Panambra em 600 RPM: com solução com diamantes monocristalinos Diadoublo Mono 1  $\mu\text{m}$  (AKASEL) por 10 minutos e com a pasta diamantada JP-4 (3-6  $\mu\text{m}$ ) (Christensen Roder) no tempo de até 2 horas.

A fim de simplificar a denominação destes dois pré-tratamentos mecânicos realizados, foi definido pré-tratamento mecânico 1  $\mu\text{m}$  e 3-6  $\mu\text{m}$ . Todas as amostras de alumínio foram desengorduradas com acetona comercial em banho de ultrassom MaxiClean 1600 A (Unique) por 10 minutos. Os discos de alumínio foram inseridos em suporte de teflon com área exposta aparente de 0,19  $\text{cm}^2$ .

### 3.2.2 Pré-tratamento químico

O pré-tratamento químico (decapagem) prepara a superfície metálica que vai receber um revestimento.

Podem ser utilizados diversos tipos de ácidos na decapagem química, como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorídrico, ácido nítrico, entre outros, o que vai determinar a seleção do ácido é o objetivo (remoção e/ou ataque) e o substrato metálico.

O objetivo neste trabalho foi remover os óxidos da superfície do alumínio juntamente com os intermetálicos.

Neste sentido, as amostras foram lixadas até a lixa 1200 e depois imersas por 15 segundos em solução de ácido nítrico 93% e ácido fluorídrico 7%, após foram lavadas com água destilada e por fim com álcool etílico [88].

### 3.3 Métodos de tratamento das amostras AA2024-T3

Após o pré-tratamento da liga AA2024-T3 as amostras foram tratadas com três tipos distintos conforme o esquema da figura 9, onde:

Tipo I: DLC eletrodepositado a -1200 V por 24 horas sobre a liga AA2024-T3;

Tipo II: 3,5-difenilisoaxazol eletrodepositado a -2,8 V por 20 minutos sobre a liga AA2024-T3;

Tipo III: Eletrodeposição de DLC a - 1200 V por 24 horas e após o 3,5-difenilisoaxazol eletrodepositado a -2,8 V por 20 min sobre a liga AA2024-T3.

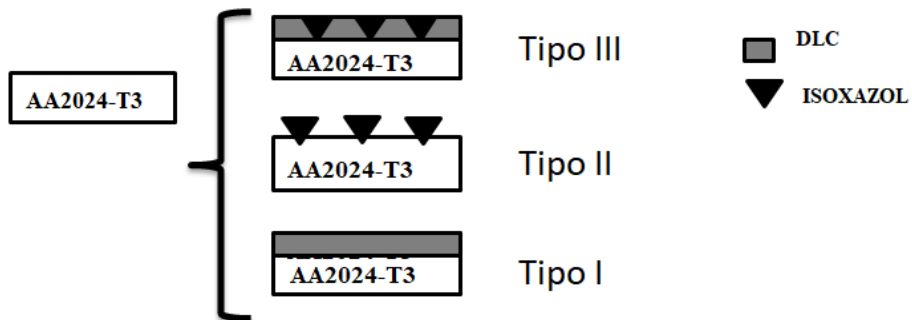


Figura 9: Esquema dos tratamentos das amostras

### 3.3.1 Eletrodeposição do filme de DLC sobre a liga AA2024-T3

O filme de DLC foi eletrodepositado através da fonte de alta tensão (empresa Faíscas) no potencial de - 1200 V no tempo de 24 horas.

A figura 10 mostra o desenho esquemático da eletrodeposição de DLC, foi utilizado um suporte de teflon contendo a amostra, um eletrodo de grafite nas dimensões de 15 x 1,5 x 0,5 cm e um termômetro, tudo isso no interior de uma célula de vidro que é conectada a um banho termostático na temperatura de 20° C.

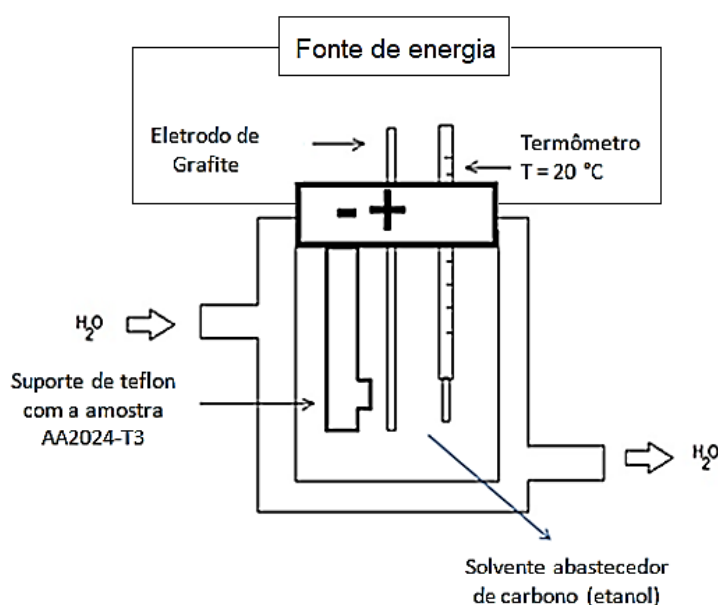


Figura 10: Representação esquemática da célula de eletrodeposição de DLC

O etanol absoluto P.A (99,5% de pureza), com constante dielétrica ( $\epsilon$ ) = 24,55 e momento dipolar ( $\mu$ ) =  $1,69 \times 10^{-18}$  esu, foi utilizado como eletrólito e fonte de carbono para formar o filme de DLC.

A corrente detectada no multímetro foi de aproximadamente -2,5 mA. Os dados de corrente *versus* tempo foram adquiridos através do software RS232 e do multímetro digital ET-2907 True RMS Minipa.

Através da variação de densidade de corrente de deposição do filme em função do tempo, é possível obter informações importantes sobre a formação de filmes eletrodepositados.

No anexo 2 podem ser visualizados alguns gráficos da densidade de corrente em função do tempo de 24 horas, das amostras da liga AA2024-T3 revestida com DLC sob

pré-tratamento mecânico e químico, o tratamento mecânico apresentou maior densidade de corrente comparado ao químico.

### *3.3.2 Eletrodeposição do 3,5-difenilisoxazol sobre a liga AA2024-T3*

Para selar as possíveis microtrincas e defeitos do filme de DLC foi realizado um procedimento de eletrodeposição na liga de alumínio, aplicando potencial de -2,8 V por 20 minutos em solução de acetonitrila com 3,5-difenilisoxazol 0,05 mol.L<sup>-1</sup> e tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBAFB) 0,01 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte.

Este processo foi realizado no potenciostato Autolab PGSTAT30 com o software Nova 2.0.

A acetonitrila foi utilizada considerando a solubilidade do 3,5-difenilisoxazol neste meio e também devido sua ampla janela eletroquímica de - 4 V a + 4 V.

Nos testes eletroquímicos, foi utilizada célula convencional com três eletrodos, sendo o microeletrodo de platina o eletrodo de referência (RE), a rede de platina o contra eletrodo (CE) e a liga AA2024-T3 o eletrodo de trabalho (WE), com área de exposição de 0,19 cm<sup>2</sup>.

O potencial de eletrodeposição foi selecionado com base na atividade eletroquímica do 3,5-difenilisoxazol, que foi observada por voltametria cíclica em acetonitrila com 3,5-difenilisoxazol  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e TBATFB  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ , que mostra atividade eletroquímica em  $-2,8\text{V}$  em referência a Pt conforme a figura 11.

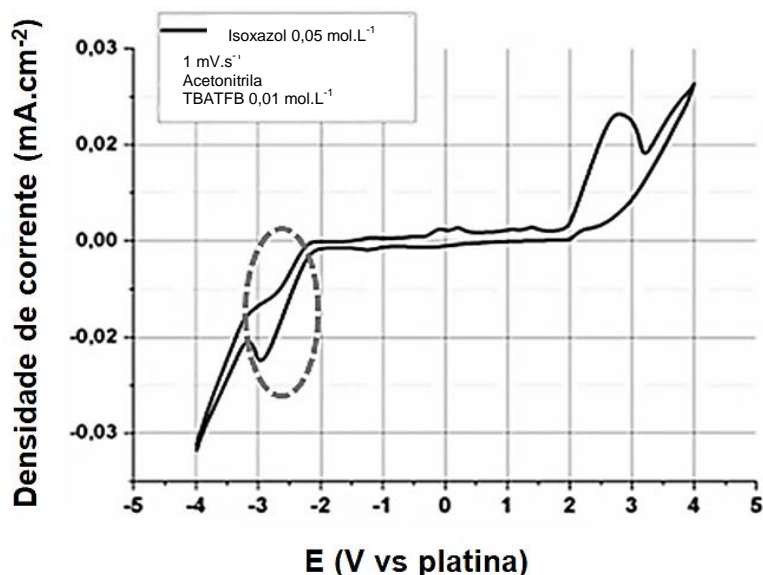


Figura 11: Voltametria cíclica do 3,5-difenilisoxazol  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  em solução de acetonitrila e TBATFB  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $1 \text{ mV.s}^{-1}$

Foram realizados 4 ciclos voltamétricos para evidenciar a estabilidade do composto tanto na altura dos picos quanto nos potenciais de meia onda, a figura 11 apresenta o 4º ciclo voltamétrico.

### 3.4 Testes eletroquímicos

Testes eletroquímicos como potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados para estudar o comportamento eletroquímico de filmes DLC na ausência e na presença de 3,5-difenilisoxazol. Estes testes eletroquímicos foram realizados no  $\mu$ Autolab III - FRA2 Metrohm.

A célula eletroquímica utilizada é composta por: eletrodo calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, rede de platina como contra eletrodo e liga AA2024-T3 como eletrodo de trabalho. Os experimentos de EIE foram realizados em

potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 100 kHz a 10 MHz com 10 pontos por década e uma perturbação de potencial senoidal de 10 mV em amplitude.

Os dados eletroquímicos foram adquiridos através dos softwares FRA e GPES. Os testes eletroquímicos de EIE e OCP para ensaios de corrosão foram realizados em solução com  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl.

As voltametrias cíclicas foram realizadas em potencial de +4 V até -4 V e de -4 V a +4 V, em acetonitrila com 3,5-difenilisoazol  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e TBATFB  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , com diferentes velocidades de varreduras entre 1 e  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  utilizando uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de referência é um fio de platina, como contra eletrodo uma rede de platina e eletrodo de trabalho o microeletrodo de platina, em solução de acetonitrila com  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de 3,5-difenilisoazol e TBATFB  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Experimentos de ciclos voltamétricos foram realizados para avaliar a reversibilidade do processo de oxidação e redução do 3,5-difenilisoazol.

### **3.5 Análises de superfície**

Análises de superfície como rugosidade, ângulo de contato, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento químico por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas na liga AA2024-T3 sob diversos tratamentos a fim de caracterizar a morfologia da camada de óxido que recobre a liga.

Mais ainda, definir um critério de seleção ou qualidade do pré-tratamento a fim de obter resultados promissores na adesão do filme ou da molécula orgânica testada.

A espectroscopia Raman foi realizada com o objetivo de caracterizar a camada de DLC.

#### *3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento químico por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)*

A análise por MEV-EDS permite a caracterização da composição química da superfície do substrato metálico [89] e também dos resíduos resultantes do processo de corrosão. As medidas de MEV-EDS foram realizadas no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) pelo equipamento Zeiss EVO MA10 com tensão de aceleração do feixe eletrônico de 20 kV.



### 3.5.2 Rugosidade

A estrutura da superfície metálica possui heterogeneidades e topografia muito variável, dessa forma foram monitoradas as modificações de superfície dos pré-tratamentos e também dos tratamentos das amostras.

A rugosidade (R) é o único elemento capaz de examinar este perfil, e pode ser determinada através das imagens de perfil do corte obtidas pelo perfilômetro.

Existem parâmetros definidos que fornecerão informações da rugosidade da superfície, conforme a ABNT NRB ISO 4287:2002 [90], como a altura máxima do pico do perfil ( $R_p$ ), altura total do perfil ( $R_t$ ), o vale mais profundo no comprimento da amostragem ( $R_v$ ), desvio aritmético médio do perfil avaliado ( $R_a$ ) e inclinação quadrática média do perfil ( $R_q$ ), e também parâmetros de amplitude como  $S_{ku}$  (Kurtosis) que é uma medida da assimetria dos desvios de superfície sobre o plano médio e o  $S_{sk}$  (skewness) que representa a distribuição de amplitude sobre a linha média do perfil.

Na formação do revestimento no alumínio, a rugosidade do substrato metálico influencia as propriedades finais da camada obtida. Com base em estudos anteriores do efeito da rugosidade na superfície da liga de alumínio, a rugosidade média ( $R_a$ ) foi controlada em torno de 100 nm [91].

As análises de rugosidade foram realizadas no laboratório LAMAS utilizando o equipamento Optical Profiler ContourGT - BRUKER. As medidas foram obtidas com objetiva 5X e luz monocromática verde para interferência. O método de medição utilizado foi o VSI (Vertical Scanning Interferometry), sendo mais adequado para superfícies rugosas. A área de medição em todas as amostras é de 1259,4  $\mu\text{m}$  x 944,6  $\mu\text{m}$ .

### 3.5.3 Ângulo de contato

O ângulo de contato é utilizado para verificar a hidrofobicidade da superfície, relacionado com sua mudança da natureza química/física. O processo de polimento, mecânico ou eletroquímico, altera ligeiramente o ângulo de contato das amostras provavelmente porque a superfície se torna mais rugosa (10 vezes mais). O caráter hidrofóbico ou hidrofílico dos filmes de DLC depende da composição do filme, técnica de deposição, parâmetros e condições de deposição [35].

As análises de ângulo de contato foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) com o equipamento Drop Shape Analyzer DSA100 (KRÜSS). As medidas foram obtidas com água deionizada como líquido, em Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTTP), utilizando o método de Laplace-Young para cálculo de ângulo de contato e o volume médio das gotas foi de 5  $\mu$ L.

#### *3.5.4 Espectroscopia Raman*

A espectroscopia Raman contribui muito na ciência dos materiais, seja sólido, líquido ou gás. É uma técnica não destrutiva, versátil e não necessita de preparação especial da amostra. Identifica qualitativamente a composição química, estrutura (formas cristalinas e amorfas), ligações moleculares e tensões residuais presentes em diversos materiais [63].

Destaca-se no amplo estudo de materiais carbonáceos, como por exemplo, diamante, grafites, nanotubos de carbono e revestimentos de DLC, sendo a melhor forma de obter as estruturas detalhadas das ligações químicas dos filmes de DLC [28], [63].

No espectro Raman, a intensidade das bandas pode ser analisada, cuja largura, altura e posição podem atribuir a diversas ligações moleculares. Geralmente é realizado o tratamento de deconvolução para identificar as bandas com mais clareza, que utiliza métodos matemáticos para separar os sinais sobrepostos [63].

O espectro dos revestimentos de DLC geralmente apresenta duas bandas bem definidas: a banda D (diamante) com intensidade em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  e a banda G (grafite) em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , como pode ser observado na figura 12, que mostra a comparação dos espectros Raman do diamante, grafite e alguns carbonos desordenados [41], [63].

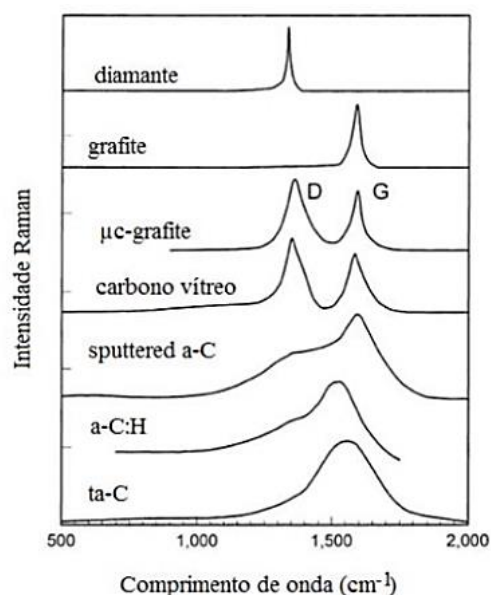


Figura 12: Comparação dos espectros Raman típicos dos carbonos (adaptado) [28]

Conforme mostrado na figura 13, a banda D representa um modo de vibração (modo D – Figura 13a) ativado por perturbações dos anéis hexagonais comumente atribuídos como uma característica de desordem do material devido ao efeito de distorção na rede cristalina do grafite. A banda G é atribuída ao alongamento das ligações (modo G – Figura 13b) em todos os pares de átomos  $sp^2$  localizados na estrutura cristalina do grafite [63].

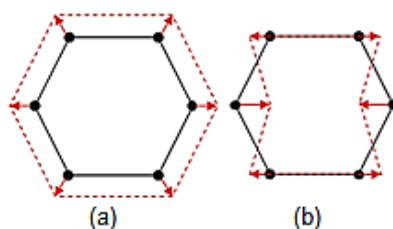


Figura 13: Modos D (a) e G (b) do movimento das ligações atômicas do carbono [63].

Basicamente, o estudo do DLC utilizando a espectroscopia Raman pode ser realizado através da razão de intensidade das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) e da largura a meia altura (FWHM). ( $I_D/I_G$ ) é um dos parâmetros mais importantes na caracterização da estrutura dos filmes de carbono amorfo [63].

Os espectros Raman foram obtidos através do equipamento LabRAM HR Evolution (Horiba Scientific), no laboratório de Laser e Filmes Finos no Instituto de Física – UFRGS, com radiação em 532 nm (laser de estado sólido), num micro Raman utilizando objetivas de 100 x com 10 s de aquisição e uma acumulação por espectro.

### **3.6 Isoterma de adsorção**

A adsorção é o fenômeno observado quando uma substância se concentra em uma superfície.

Na adsorção distinguem-se duas fases: adsorvato, que é a substância que fica retida na superfície, e o adsorvente que é a substância na qual o adsorvato é adsorvido.

Existem dois tipos de adsorção: a física conhecida como fisissorção, que é quando o adsorvato é ligado na superfície pela interação de Van Der Waals e a química (quimissorção) onde ocorre a interação química entre sólido e fluido que pode ser líquido ou gás [92].

A Isoterma de adsorção indica a forma como o adsorvente adsorverá o produto de forma efetiva, é a proporção entre a quantidade de adsorvato ( $Q_e$ ) e a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $C_e$ ) [72].

A título de exemplo, segue um gráfico da isoterma de Langmuir de  $1.Q_e^{-1}$  em função de  $1.C_e^{-1}$  (Figura 14a), se os dados experimentais se apresentam na forma aproximada de uma reta conforme a equação 1, então todos os sítios de adsorção são equivalentes, a adsorção do adsorvato ocorre independentemente do outro adsorvato e a adsorção ocorre na forma de uma monocamada [92].

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q \cdot k_L} \cdot \frac{1}{C} \quad (1)$$

Onde:

$Q$ = quantidade adsorvida por massa de adsorvato ( $qe$ ) no equilíbrio;

$C$ = Concentração da solução no equilíbrio;

$K_L$ = constante de equilíbrio de adsorção,  $KL$ ;

$Q_{\max.}$ = quantidade máxima adsorvida por massa de sólido da isoterma de Langmuir.

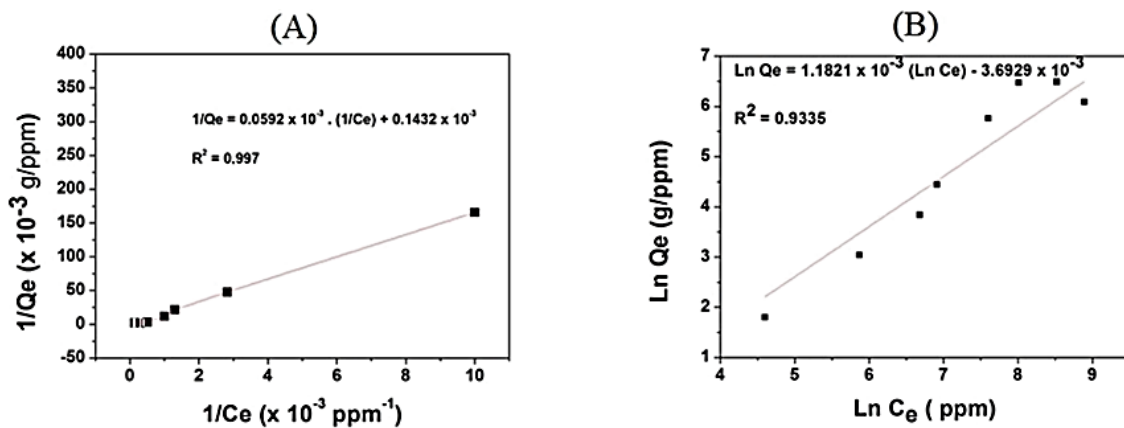


Figura 14: Exemplos de isothermas de adsorção: (a) Langmuir e (b) Freundlich [72]

Na isoterma de Freundlich onde  $\text{Ln } Q_e$  está em função de  $\text{Ln } C_e$  (figura 14b), se os dados experimentais se apresentam na forma aproximada de uma reta de acordo com a equação 2, então nem todos os sítios ativos no adsorvente são equivalentes e a adsorção ocorre na forma de multicamadas [72].

$$\text{Ln}.Q = \text{Ln}.k_F + n.\text{Ln}.C \quad (2)$$

Onde:

Q = quantidade adsorvida por massa de adsorvato (*qe*) no equilíbrio;

$k_F$  = constante de adsorção;

n = parâmetro empírico geralmente um número positivo e menor que 1;

C = Concentração da solução no equilíbrio.

Analisando os mesmos dados experimentais, esta isoterma segue Langmuir, pois o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) está mais próximo de 1, representando o melhor modelo linear.

Neste trabalho as análises de isotermas de adsorção foram realizadas a partir do monitoramento da corrente máxima durante a eletrodeposição do 3,5-difenilisoaxazol na superfície da liga AA2024-T3 com DLC no potencial de  $-2,8$  V de acordo com a concentração de 3,5-difenilisoaxazol.

A relação de corrente máxima com a concentração foi considerada para efeito de controle da área revestida [93].

Para os testes foram preparadas 5 amostras com diferentes concentrações de 3,5-difenilisoaxazol:  $0,0017 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,0180 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $0,0600 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 3.7 Metodologia

O trabalho foi distribuído da seguinte maneira conforme o diagrama esquemático mostrado na figura 15.

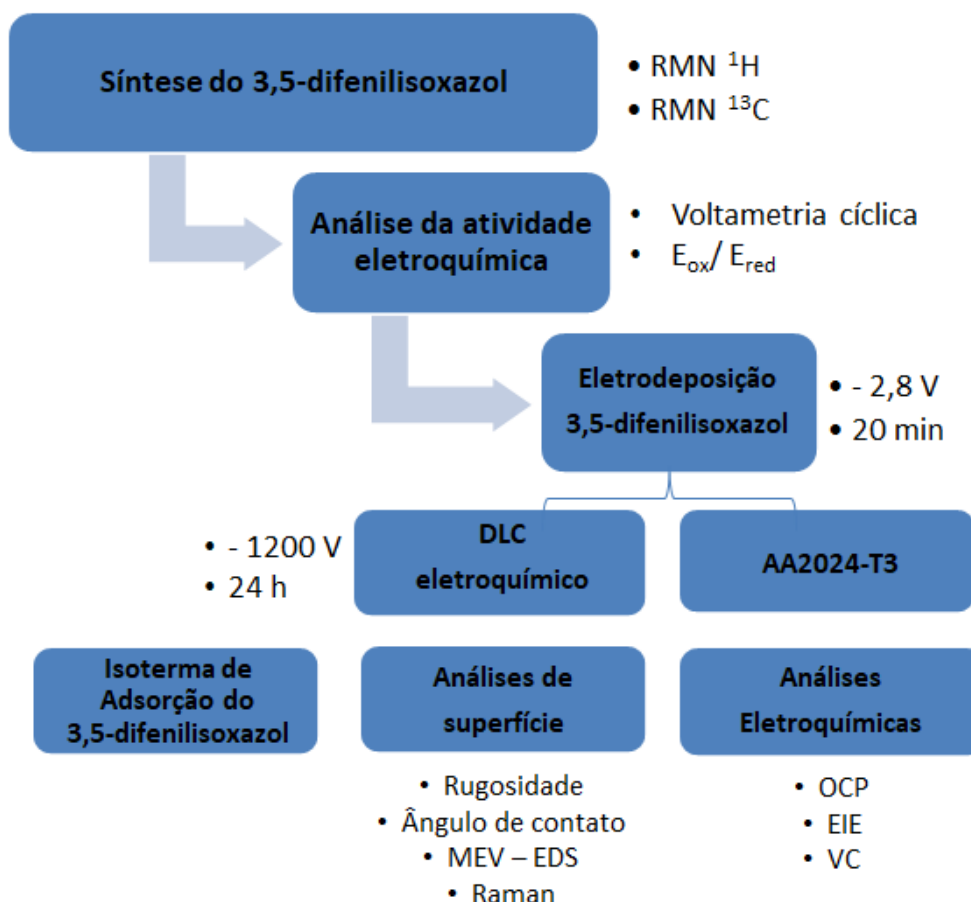


Figura 15: Esquema da logística do desenvolvimento do trabalho.

Primeiramente foi sintetizado o 3,5-difenilisoaxazol, e depois estudada a sua atividade eletroquímica. O processo de eletrodeposição foi realizado de duas formas: sobre a camada de DLC eletroquímico e na superfície do alumínio AA2024-T3.

Foi estudada a isoterma de adsorção do 3,5-difenilisoaxazol em amostras de alumínio com filme de DLC.

Foram realizadas análises de superfície nas amostras como Rugosidade, ângulo de contato, MEV-EDS e Raman bem como medidas eletroquímicas como OCP, EIE e VC.

A fim de implantar a rastreabilidade nas amostras, de modo a serem monitoradas, foram codificadas por letras de acordo com cada pré-tratamento e

tratamento na liga de alumínio AA2024-T3 (AA ou A), onde: pré-tratamento mecânico (M), pré – tratamento químico (Q), DLC eletrodepositado a -1200 V por 24 h (DLC1224), 3,5-difenilisoazol eletrodepositado (ISOX); e por número sequencial na medida em que foram preparadas.

As análises das amostras foram realizadas em triplicata para reduzir a margem de erros.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Rugosidade

O substrato da liga de alumínio foi pré-tratado de diversas formas, a fim de avaliar o efeito na superfície e assim verificar qual preparo pode aumentar a adesão do filme a ser depositado. Para constatar o tratamento mais adequado, foram analisados diversos parâmetros de rugosidade.

Nas tabelas 4, 5 e 6 estão informados os resultados das medidas de rugosidade da liga de alumínio com diferentes pré-tratamentos, sendo na tabela 4 especificados os parâmetros topográficos das amostras com pré-tratamento mecânico de 1  $\mu\text{m}$ , na tabela 5 com pré-tratamento mecânico de 3-6  $\mu\text{m}$  e na tabela 6 sob pré-tratamento químico.

É possível observar que há um decréscimo significativo da rugosidade média ( $R_a$ ) entre os pré-tratamentos mecânicos, sendo de 113,57 nm (desvio padrão de  $\pm 30,73$  em 1  $\mu\text{m}$ ) para 27,63 nm (desvio padrão de  $\pm 3,48$  em 3-6  $\mu\text{m}$ ), enquanto que no pré-tratamento químico aumenta para 227,94 nm (desvio padrão  $\pm 112,41$ ). Tal aumento provavelmente pode ser atribuído à distribuição heterogênea dos intermetálicos presentes, onde os ácidos nítrico e fluorídrico promovem a dissolução seletiva preferencialmente da fase S, tornando uma topografia muito variável e heterogênea.

O valor da altura máxima do pico ( $R_p$ ) também reduziu consideravelmente nos pré-tratamentos mecânicos de 9620 nm para 1105,90 nm, já no pré-tratamento químico aumentou foi 1964,86 nm.

A inclinação quadrática média ( $R_q$ ) diminuiu cerca de 4 vezes nos pré-tratamentos mecânicos de 181,80 nm (desvio padrão  $\pm 36,36$  em 1  $\mu\text{m}$ ) para 48,07 nm ( $\pm 17,15$  desvio padrão em 3-6  $\mu\text{m}$ ), já no tratamento químico teve aumento para 326,29 nm (desvio padrão  $\pm 139,07$ ).

A altura total do perfil ( $R_t$ ) segue tendência semelhante de redução do valor nos tratamentos mecânicos de 15001,8 nm (desvio padrão  $\pm 12632,96$  em 1  $\mu\text{m}$ ) para 3044,50 nm (desvio padrão de  $\pm 2151,40$  em 3-6  $\mu\text{m}$ ), enquanto que no tratamento químico houve aumento de 9291 nm (desvio padrão  $\pm 4302,96$ ).

$R_v$  como o vale mais profundo apresentou também decréscimo em módulo nos valores do tratamento mecânico de -4656,4 nm (desvio padrão  $\pm 3487,42$  em 1  $\mu\text{m}$ ) para

cerca de 2 vezes sendo - 2575,70 nm (desvio padrão  $\pm 2199,39$  em 3-6  $\mu\text{m}$ ), no químico o valor tornou mais negativo em -7326,14 nm (desvio padrão  $\pm 4215,22$ ).

Já os parâmetros de superfície como  $S_{ku}$  dos tratamentos mecânicos reduziu pela metade de 931,57nm (desvio padrão  $\pm 1777,56$  para 1  $\mu\text{m}$ ) para 494,03 nm (desvio padrão  $\pm 763,50$  em 3-6  $\mu\text{m}$ ), enquanto que no químico reduziu em torno de 30 vezes sendo 31,71 nm (desvio padrão  $\pm 34,74$ ).

O  $S_{sk}$  nos tratamentos mecânicos de 10,98nm (desvio padrão  $\pm 22,97$  para 1  $\mu\text{m}$ ) -9,40 nm (desvio padrão  $\pm 12,67$  em 3-6  $\mu\text{m}$ ) e no tratamento químico -1,43 nm (desvio padrão  $\pm 0,91$ ).

Tabela 4: Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com pré-tratamento mecânico de 1  $\mu\text{m}$ .

PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS	AMOSTRAS					MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	AAM16	AAM17	AAM18	AAM21	AAM22		
<b>Ra (nm)</b>	114	68,58	97,25	127	161	113,57	$\pm 30,73$
<b>Rp (nm)</b>	4949	28359	1549	10998	2245	9620	$\pm 9943,83$
<b>Rq (nm)</b>	148	218	134	184	225	181,80	$\pm 36,36$
<b>Rt (nm)</b>	10292	38651	5579	16663	3824	15001,8	$\pm 12632,96$
<b>Rv (nm)</b>	-5343	-10292	-403	-5665	-1579	-4656,4	$\pm 3487,42$
<b>Sk<sub>u</sub></b>	60,03	4486,39	32,71	72,83	5,89	931,57	$\pm 1777,56$
<b>Ssk</b>	-2,40	56,88	-0,49	0,6	0,32	10,98	$\pm 22,97$

Tabela 5: Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com pré-tratamento mecânico de 3-6  $\mu\text{m}$

PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS	AMOSTRAS										MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	AAM1	AAM2	AAM3	AAM4	AAM5	AAM6	AAM7	AAM8	AAM9	AAM10		
<b>Ra (nm)</b>	24,47	28,37	30,72	26,28	29,05	20,82	34,47	27,99	25,86	28,30	27,63	$\pm 3,48$
<b>Rp (nm)</b>	581	347	708	577	1096	3089	883	875	1261	1642	1105,90	$\pm 750,78$
<b>Rq (nm)</b>	41,33	36,88	43,05	36,23	43,71	38,54	97,01	46,14	42,06	55,75	48,07	$\pm 17,15$
<b>Rt (nm)</b>	7825	719	1608	1187	2358	5258	688	4263	3284	3255	3044,50	$\pm 2151,40$
<b>Rv (nm)</b>	-7244	-372	-900	-609	-1442	-2169	-5997	-3388	-2023	-1613	-2575,70	$\pm 2199,39$
<b>Sk<sub>u</sub></b>	2644,83	5,23	12,35	10,40	49,26	789,71	568,39	503,17	244,00	112,94	494,03	$\pm 763,50$
<b>Ssk</b>	-42,22	0,37	-0,17	0,48	0,64	-14,15	-17,88	-11,60	-6,30	-3,12	-9,40	$\pm 12,67$

Tabela 6: Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com pré-tratamento químico

PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS	AMOSTRAS							MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	AAQ4	AAQ5	AQ138	AQ139	AQ140	AQ141	AQ142		
<b>Ra (nm)</b>	86,68	85,92	258	436	246	283	200	227,94	±112,41
<b>Rp (nm)</b>	1878	2057	1891	2307	1781	2051	1789	1964,86	±173,49
<b>Rq (nm)</b>	141	147	383	559	342	425	287	326,29	±139,07
<b>Rt (nm)</b>	10353	5377	7650	12307	6638	17906	4806	9291,00	±4302,96
<b>Rv (nm)</b>	-8475	-3321	-5758	-10000	-4857	-15855	-3017	-7326,14	±4215,22
<b>Sku</b>	110,32	37,23	13,22	8,92	6,23	40,02	6,03	31,71	±34,74
<b>Ssk</b>	-2,71	-0,85	-1,59	-1,42	-0,43	-2,68	-0,34	-1,43	±0,91

Levando em consideração que um dos objetivos do trabalho é eletrodepositar um filme de DLC homogêneo, é plausível supor que o pré-tratamento que apresenta uma topografia menos variada favoreça o crescimento de uma camada de DLC mais homogênea.

Trabalhos prévios reportam que uma elevada densidade de picos na superfície metálica se comporta como um concentrador de corrente, promovendo o crescimento acelerado do filme nos picos, o que resulta no espessamento e na quebra do filme, resultando em filmes com uma topografia bastante variada e mais heterogênea [42].

Observou-se que a camada de DLC quando eletrodepositada sobre a liga metálica AA2024-T3 com o pré-tratamento mecânico de 3-6  $\mu\text{m}$  formou uma camada com rugosidade média menor ( $R_a = 65,51 \text{ nm}$  - tabela 8) comparado com o pré-tratamento mecânico de 1  $\mu\text{m}$  ( $R_a = 536 \text{ nm}$  – tabela 7).

Como esperado o filme de DLC eletrodepositado sobre uma topografia menos rugosa gerou uma camada mais homogênea, desta forma foi selecionado o pré-tratamento mecânico de 3-6  $\mu\text{m}$  dos testados para deposição de DLC.

O pré-tratamento selecionado para eletrodepositar DLC foi o mecânico ao invés do químico ( $R_a=568 \text{ nm}$  – tabela 9) este apresentou uma rugosidade média cerca de 8 vezes maior que o mecânico.

Tabela 7: Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com filme de DLC com pré-tratamento mecânico de 1 µm

PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS	AMOSTRAS					MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	AAM16DLC1224	AAM17DLC1224	AAM18DLC1224	AAM54DLC1224	AAM55DLC1224		
<b>Ra (nm)</b>	539	630	1135	172	204	536,00	±349,39
<b>Rp (nm)</b>	19846	46883	10131	9067	10749	19335,20	±14303,97
<b>Rq (nm)</b>	850	1043	1819	261	296	853,80	±570,96
<b>Rt (nm)</b>	29064	62458	26552	17773	14566	30082,60	±17052,63
<b>Rv (nm)</b>	-9217	-15575	-16421	-8706	-3817	-10747,20	±4691,17
<b>Sku</b>	35,51	203,52	10,58	85,55	78,42	82,72	±66,41
<b>Ssk</b>	2,07	-5,04	-2,71	0,01	2,06	-0,72	±2,78

Tabela 8: Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com filme de DLC com pré-tratamento mecânico de 3-6 µm

PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS	AMOSTRAS			MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	AAM1DLC1224	AAM2DLC1224	AAM3DLC1224		
<b>Ra (nm)</b>	65,19	86,05	45,29	65,51	±16,64
<b>Rp (nm)</b>	1192	1789	997	1326	±336,93
<b>Rq (nm)</b>	118	134	68,20	106,73	±28,02
<b>Rt (nm)</b>	3026	8572	2649	4749	±2707,65
<b>Rv (nm)</b>	-1835	-6783	-1652	-3423,33	±2376,82
<b>Sku</b>	22,93	76,51	32,43	43,96	±23,34
<b>Ssk</b>	-2,52	-1,50	-1,82	-1,95	±0,43

Tabela 9: Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com filme de DLC sob pré-tratamento químico

PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS	AMOSTRAS				MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	AQ139DLC1224	AQ140DLC1224	AQ141DLC1224	AQ142DLC1224		
<b>Ra (nm)</b>	512	584	830	346	568,00	±174,16
<b>Rp (nm)</b>	23352	50669	17099	2290	23352,50	±17528,02
<b>Rq (nm)</b>	795	997	1189	505	871,50	±253,34
<b>Rt (nm)</b>	34094	69791	35615	8803	37075,75	±21683,29
<b>Rv (nm)</b>	-10742	-19122	-18516	-6512	-13723,00	±5315,24
<b>Sku</b>	93,38	197,52	12,86	14,89	79,66	±75,39
<b>Ssk</b>	4,17	4,45	-1,78	-1,97	1,22	±3,09

Considerando que o tempo de preparo das amostras com pasta de diamante de 3-6  $\mu\text{m}$  foi superior a 1 hora por amostra para atingir uma rugosidade inferior a 30 nm, estipulou-se uma rugosidade inferior a 100 nm como satisfatória para deposição das camadas de DLC considerando a metodologia experimental utilizada. Desta forma todos os pré-tratamentos selecionados para a deposição das camadas de DLC se referem a uma rugosidade média inferior a 100 nm.

Comparando os resultados da tabela 10 com os resultados da tabela 8, observa-se que a presença de 3,5-difenilisoaxazol sobre o DLC apresenta uma rugosidade média de 828,33 nm enquanto que na ausência de 3,5-difenilisoaxazol é 65,51 nm. Portanto a presença de 3,5-difenilisoaxazol aumentou 12 vezes o valor de rugosidade média, entretanto os valores de desvio padrão são por demasiado altos na tabela 10 o que impede de caracterizar um comportamento padrão para as camadas de DLC com 3,5-difenilisoaxazol.

Tabela 10: Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 com filme de DLC e 3,5-difenilisoaxazol

PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS	AMOSTRAS			MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	AAM56DLCISOX	AAM58DLCISOX	AAM62DLCISOX		
<b>Ra (nm)</b>	1544	327	614	828,33	$\pm 519,44$
<b>Rp (nm)</b>	334	18596	26439	15123,00	$\pm 10936,61$
<b>Rq (nm)</b>	2265	484	1219	1322,67	$\pm 730,78$
<b>Rt (nm)</b>	46401	31516	96160	58025,67	$\pm 27641,29$
<b>Rv (nm)</b>	-13001	-12921	-69722	-31881,33	$\pm 26757,41$
<b>Sku</b>	11,06	60,78	175,92	82,59	$\pm 69,05$
<b>Ssk</b>	1,90	-0,32	3,38	1,65	$\pm 1,52$

O processo de eletrodeposição de 3,5-difenilisoazol sobre a liga metálica AA2024-T3 com o pré-tratamento mecânico de 3-6  $\mu\text{m}$  apresentou rugosidade média de 198,04 nm (tabela 11), ou seja, 7 vezes maior do que a liga somente pré-tratada.

Tabela 11: Parâmetros topográficos obtidos através das medidas de rugosidade da liga AA2024-T3 recoberta com 3,5-difenilisoazol

PARÂMETROS TOPOGRÁFICOS	AMOSTRAS			MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	AAM88ISOX	AAM90ISOX	AAM91ISOX		
<b>Ra (nm)</b>	434	77,97	82,14	198,04	$\pm 166,86$
<b>Rp (nm)</b>	6692	1745	1429	3288,67	$\pm 2409,97$
<b>Rq (nm)</b>	646	109	114	289,67	$\pm 251,97$
<b>Rt (nm)</b>	12468	3976	3810	5608,33	$\pm 5067,69$
<b>Rv (nm)</b>	-5775	-2231	-2381	-3462,33	$\pm 1636,45$
<b>Sku</b>	7,83	18,1	9,11	11,68	$\pm 4,57$
<b>Ssk</b>	0,38	-0,68	-0,43	-0,24	$\pm 0,45$

Desta forma é possível concluir parcialmente que: a molécula de 3,5-difenilisoazol aumenta a rugosidade da superfície cerca de 7 vezes quando depositada diretamente sobre a liga AA2024-T3 e cerca de 12 vezes quando depositada sobre a liga com camada de DLC. Considerando que a camada de DLC duplica a rugosidade da liga AA2024-T3 é nítido o efeito majoritário do 3,5-difenilisoazol sobre a rugosidade quando comparado com a camada de DLC.

## 4.2 Ângulo de contato

Foram analisados os ângulos de contato dos substratos metálicos da liga de alumínio AA2024-T3 com os diferentes tratamentos na superfície e com pré-tratamentos mecânico com pasta de diamante de 3-6  $\mu\text{m}$  e químico.

A liga AA2024-T3 está apresentada na tabela 12 com uma média de  $93,56^\circ$ .

Tabela 12: Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3

	AMOSTRAS				MÉDIA
	AAM1	AAM2	AAM3	AAM4	
Ângulo de contato ( $^\circ$ )	$93,27 \pm 0,43$	$94,87 \pm 0,17$	$94,00 \pm 0,40$	$92,10 \pm 0,53$	$93,56 \pm 0,38$

A liga recoberta com 3,5-difenilisoaxazol está apresentada na tabela 13 com uma média de  $78,10^\circ$ , enquanto que a liga com filme de DLC (tabela 14) apresenta uma média de  $103,65^\circ$  e a liga recoberta com DLC e 3,5-difenilisoaxazol (tabela 15) mostra uma média de  $83,67^\circ$ .

Tabela 13: Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 recoberta com 3,5-difenilisoaxazol

	AMOSTRAS			MÉDIA
	AAM88ISOX	AAM90ISOX	AAM91ISOX	
Ângulo de contato ( $^\circ$ )	$82,70 \pm 0,27$	$70,33 \pm 1,81$	$81,27 \pm 0,78$	$78,10 \pm 0,95$

Tabela 14: Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 com filme de DLC

	AMOSTRAS			MÉDIA
	AAM55DLC1224	AAM58DLC1224	AAM62DLC1224	
Ângulo de contato ( $^\circ$ )	$105,40 \pm 0,14$	$95,58 \pm 0,60$	$109,97 \pm 0,37$	$103,65 \pm 0,37$

Tabela 15: Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 com filme de DLC e 3,5-difenilisoaxazol

	AMOSTRA
	AAM56DLCISOX
Ângulo de contato ( $^\circ$ )	$83,67 \pm 4,19$

Os valores das amostras pré-tratadas quimicamente da liga de alumínio foram de 81,64° (tabela 16) e com filme de DLC de 15,92° (tabela 17).

Tabela 16: Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 sob pré-tratamento químico

	AMOSTRAS				MÉDIA
	AQ138	AQ139	AQ141	AQ142	
Ângulo de contato (°)	83,03±1,04	79,73±1,83	87,53±0,30	76,27±0,58	81,64 ± 0,94

Tabela 17: Dados experimentais obtidos através das medidas de ângulo de contato da liga AA2024-T3 com filme de DLC sob pré-tratamento químico

	AMOSTRAS			MÉDIA
	AQ139DLC1224	AQ140DLC1224	AQ141DLC1224	
Ângulo de contato (°)	12,95±1,90	15,85±0,45	18,95±1,5	15,92±1,28

O grau de hidrofobicidade da liga com os diferentes tratamentos superficiais testados segue a ordem abaixo:

$$\text{DLC}_{(\text{químico})} < 3,5\text{-difenilisoiazol}_{(\text{mecânico})} < \text{liga AA2024-T3}_{(\text{químico})} \\ < \text{DLC}+3,5\text{-difenilisoiazol}_{(\text{mecânico})} < \text{liga AA2024-T3}_{(\text{mecânico})} < \text{DLC}_{(\text{mecânico})}$$

Considerando que a hidrofobicidade é uma característica benéfica na mitigação de processos corrosivos, a camada de DLC com pré-tratamento mecânico foi considerada mais eficiente para a prevenção da entrada de eletrólito na liga.



### 4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Foi monitorado o comportamento eletroquímico dos diferentes tratamentos da superfície da liga de alumínio AA2024-T3 durante 1 hora, 3, 7, 18, 24 e 28 dias em meio salino de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Na Figura 16 (1 hora de imersão) é nítido que a liga AA2024-T3 possui um comportamento bastante difusional ( - ângulo de fase = 45° na região das mais altas frequências, log f = 1,2), enquanto que na região das mais baixas frequências há uma dispersão de pontos com valores de - ângulo de fase < 0 que pode ser associado a processos de corrosão localizada na superfície da liga.

Este comportamento indutivo na região das mais baixas frequências já foi reportado por Dalmoro et al [94] e Tamborim et al [95], e todos atribuem ao processo de corrosão da liga AA2024-T3 que está relacionado com a presença de intermetálicos como a fase S (Al<sub>2</sub>CuMg), que promove a dissolução seletiva do alumínio e magnésio ao redor do intermetálico, gerando o destacamento dos *nanoclusters* ricos em cobre os quais seguem o fluxo da solução, oxidam-se e quando se redepõem sobre a fase matriz de alumínio geram novos pontos de corrosão localizada [96], [97], [98] - [99].

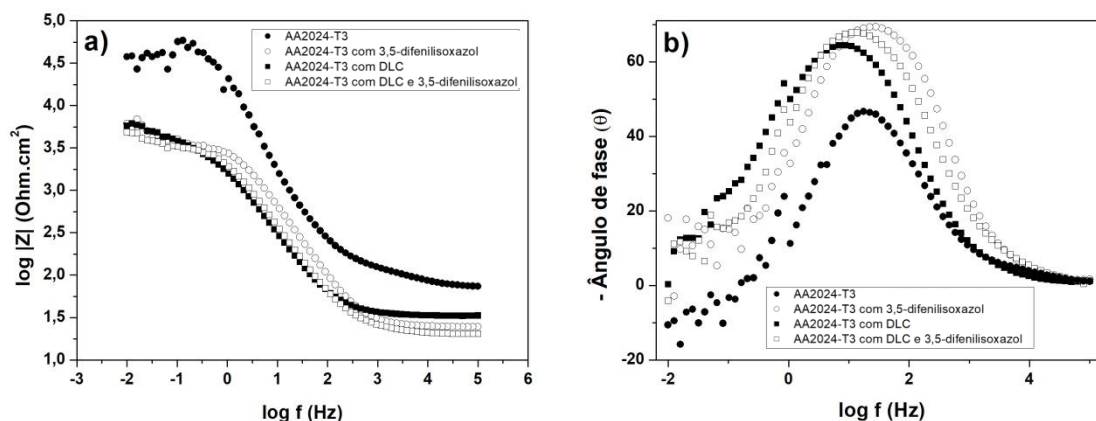


Figura 16: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log |Z| x Log f e (b) ângulo de fase x log f, durante 1 hora de imersão em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Apesar do valor da impedância total quando a frequência tende a zero (Figura 16a) ser maior para a liga AA2024-T3 comparada aos demais tratamentos para 1 hora de imersão, este valor sem a análise do gráfico – ângulo de fase x Log f (figura 16b) não reproduz o fenômeno de difusão e corrosão localizada que se faz presente na superfície da liga AA2024-T3, uma vez que somente Log Z x Log f apenas reproduz o aumento de resistência associado ao eletrólito nos poros e defeitos da camada de óxido que recobre a liga, já que o fenômeno da corrosão está instalado na superfície como indica a dispersão de pontos indutivos nas baixas frequências que não ocorre nos demais tratamentos superficiais.

Desta forma é possível constatar que todos os tratamentos superficiais suprimiram os pontos indutivos, sendo plausível supor que o processo de corrosão localizada foi mitigado para 1 hora de imersão.

Para 3 dias de imersão (figura 17) os ângulos de fase se deslocam para valores mais negativos aproximadamente  $-30^\circ$  (figura 17b) para a liga AA2024-T3.

A constante de tempo da alta frequência é relacionada com a presença de um filme de óxido de alumínio e com a presença de defeitos, e o comportamento indutivo é atribuído ao estado ativo da superfície da liga de alumínio danificada na presença do meio salino.

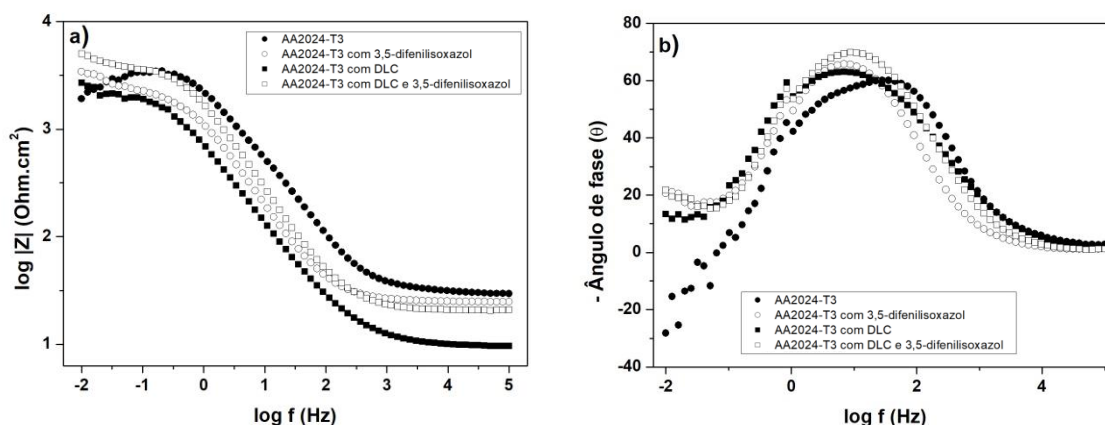


Figura 17: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log |Z| x Log f e (b) ângulo de fase x log f, durante 3 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

O valor de impedância total na região das mais baixas frequências decai bruscamente comparado com 1 hora de imersão, indicando não somente a continuidade

do efeito deletério da corrosão por íons cloreto, mas também o possível espessamento do produto de corrosão aderido sobre a liga AA2024-T3, como é perceptível através do alargamento dos picos da figura 18a de 1 hora de imersão para 3 dias de imersão (as medidas das amostras nos tempos de 1 hora e 3 dias foram sobrepostas na figura 18).

Já nas Figuras 18b, 18c e 18d ocorreu o estreitamento dos picos devido ao aumento resistência contra a corrosão do alumínio sob os tratamentos com DLC e 3,5-difenilisoaxazol.

Na figura 18d o tratamento superficial utilizando DLC e 3,5-difenilisoaxazol apresentou perfil praticamente inalterado em ambos tempos de imersão.

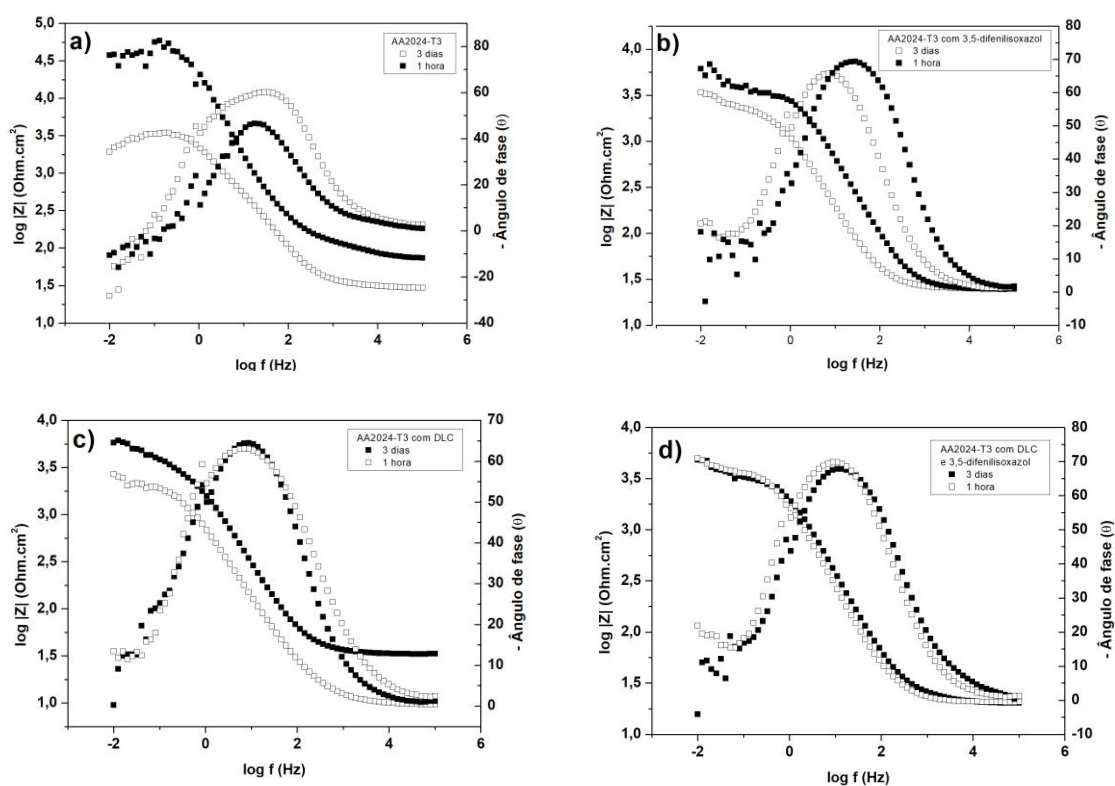


Figura 18: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) AA2024-T3, (b) AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol, (c) AA2024-T3 revestida com DLC e (d) AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoaxazol, para 1 hora e 3 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>

Em 7 dias de imersão foi observado o alargamento dos perfis de todas as curvas (figura 19b) para todos os tratamentos superficiais realizados. O ângulo de fase se mantém em cerca de  $70^\circ$  para liga revestida com DLC e 3,5-difenilisoaxazol e para a liga AA2024-T3, enquanto que para a liga com DLC e somente com 3,5-difenilisoaxazol se mantém em cerca de  $60^\circ$ , o que provavelmente está associado a diferença de rugosidade dos tratamentos (Figura 19).

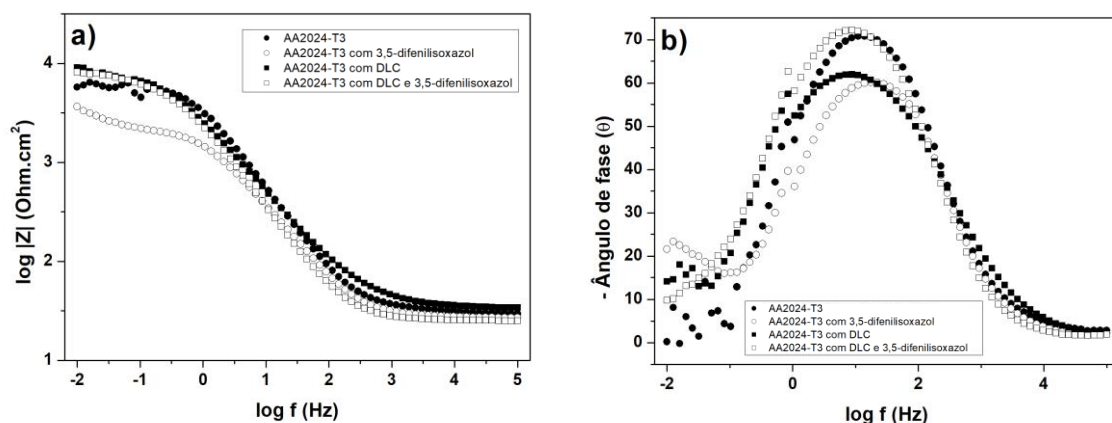


Figura 19: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a)  $\text{Log } |Z| \times \text{Log } f$  e (b)  $\text{ângulo de fase} \times \text{log } f$ , durante 7 dias de imersão em  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

O tratamento superficial da liga AA2024-T3 somente com 3,5-difenilisoaxazol começa a perder sua eficiência contra a corrosão com o aumento do tempo de imersão. Tal exposição da liga em meio salino promove um aumento da rugosidade e heterogeneidade superficial como é possível observar pela redução do ângulo de fase para  $60^\circ$ .

Em 18 dias de imersão os tratamentos superficiais começam a se diferenciar ainda mais entre si (figura 20).

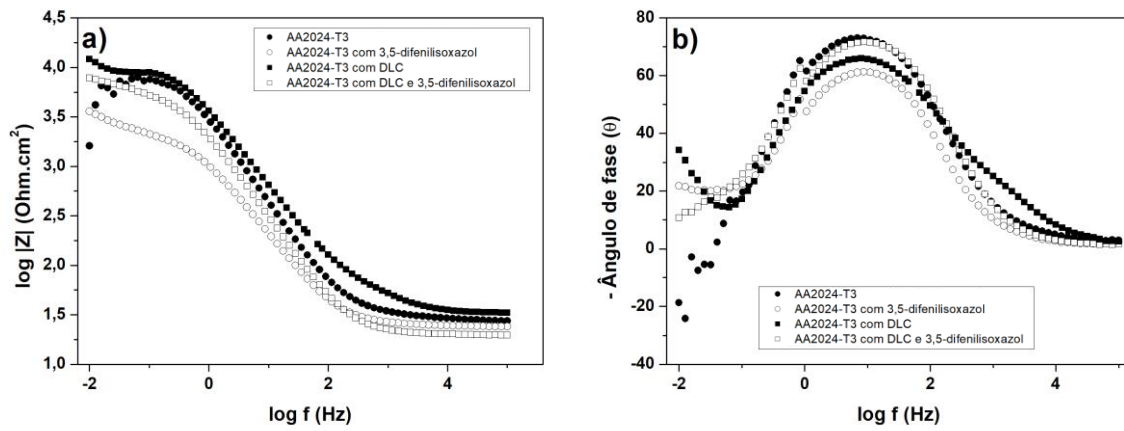


Figura 20: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log  $|Z|$  x Log f e (b) ângulo de fase x log f, durante 18 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

O tratamento da liga AA2024-T3 com camada de DLC e 3,5-difenilisoaxazol apresenta maior resistência comparado com as demais onde – ângulo de fase na região das mais baixas frequências tende a zero.

Para longos tempos de imersão como 24 (Figura 21) e 28 dias (Figura 22), o possível encharcamento dos poros na superfície da liga favorece o processo de corrosão de todos os tratamentos e da liga AA2024-T3.

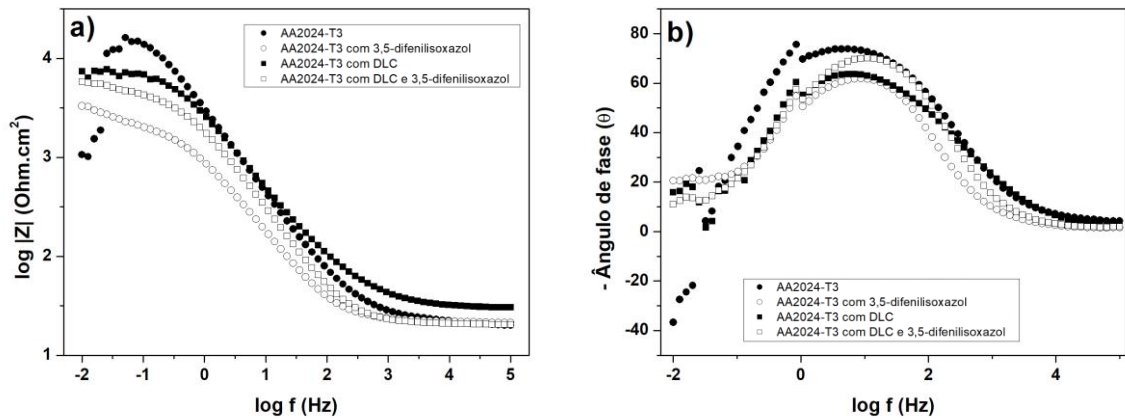


Figura 21: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log  $|Z|$  x Log  $f$  e (b) ângulo de fase x log  $f$ , durante 24 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

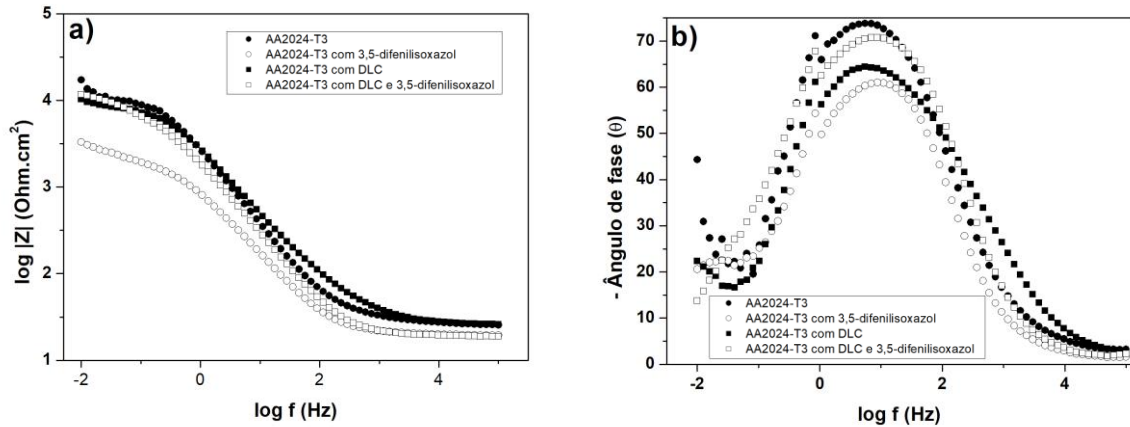


Figura 22: Diagramas de Bode da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos superficiais: (a) Log  $|Z|$  x Log  $f$  e (b) ângulo de fase x log  $f$ , durante 28 dias de imersão em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

A tabela 18 apresenta os dados fornecidos pelas medidas de EIE como: Potencial de circuito aberto (OCP), frequência do máximo do ângulo de fase ( $F_{\text{máx}}$ ), impedância imaginária ( $|-Z''|$ ) e o seu logaritmo ( $\log |Z|$ ), resistência da menor frequência de 10 mHz ( $R^{10}$ ) das amostras AA2024-T3, AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol, AA2024-T3 revestida com DLC e AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoaxazol nos tempos de 1 hora, 3, 7, 18, 24 dias.

Tabela 18: Dados obtidos através das medidas de EIE das amostras AA2024-T3, AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol, AA2024-T3 com DLC e AA2024-T3 com DLC e 3,5-difenilisoaxazol em diferentes tempos de imersão em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

TEMPO	Amostra	OCP (mV)	$F_{\text{MÁX}}$ (Hz)	$ -Z'' $ (kOhm.cm <sup>2</sup> )	$\log  Z $	$R^{10}$ (kOhm.cm <sup>2</sup> )
1 hora	AA2024-T3	-545	0,67	9,37	4,45	28,2
	AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol	-563	0,85	1,65	3,79	6,13
	AA2024-T3 com DLC	-559	0,26	1,65	3,76	5,81
	AA2024-T3 com DLC e 3,5-difenilisoaxazol	-567	0,85	1,56	3,69	4,86
3 dias	AA2024-T3	-548	0,67	1,71	3,28	1,92
	AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol	-727	0,53	1,01	3,53	3,42
	AA2024-T3 com DLC	-560	0,26	0,89	3,43	2,69
	AA2024-T3 com DLC e 3,5-difenilisoaxazol	-655	0,53	1,74	3,7	5,02
7 dias	AA2024-T3	-553	0,67	2,79	3,76	5,76
	AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol	-735	0,33	0,75	3,56	3,66
	AA2024-T3 com DLC	-565	0,33	3,08	3,96	9,09
	AA2024-T3 com DLC e 3,5-difenilisoaxazol	-691	0,26	2,93	3,91	8,18
18 dias	AA2024-T3	-560	0,33	3,98	3,21	1,61
	AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol	-754	0,53	0,92	3,55	3,58
	AA2024-T3 com DLC	-565	0,33	3,08	3,96	9,09
	AA2024-T3 com DLC e 3,5-difenilisoaxazol	-675	0,26	2,52	3,89	7,83
24 dias	AA2024-T3	-560	0,13	8,37	3,03	1,06
	AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol	-756	0,33	0,90	3,52	3,31
	AA2024-T3 com DLC	-563	0,33	3,19	3,87	7,42
	AA2024-T3 com DLC e 3,5-difenilisoaxazol	-675	0,42	1,95	3,76	5,81

As medidas de OCP da liga AA2024-T3 com diferentes tratamentos de superfície apresentados na figura 23 mostram o potencial deslocado para valores mais negativos nos tratamentos na presença do 3,5-difenilisoxazol.

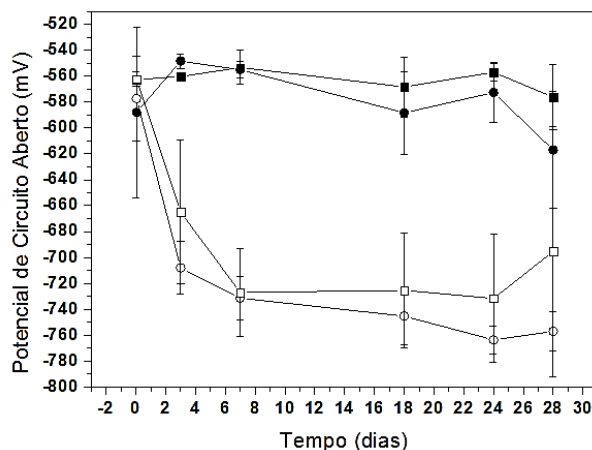


Figura 23: Gráfico das medidas de potencial de circuito aberto (OCP) das amostras da liga de alumínio AA2024-T3 onde:(●) AA2024-T3, (○) AA2024-T3 com 3,5-difenilisoxazol, (■) AA2024-T3 revestida com DLC, (□) AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoxazol nos tempos de 1 hora, 3, 7, 18, 24 e 28 dias.

O mecanismo de adsorção do 3,5-difenilisoxazol na superfície do alumínio AA2024-T3 provavelmente ocorre em regiões específicas caracterizando uma adsorção preferencial sobre os intermetálicos ricos em cobre. O que é plausível propor baseado nas formas de ressonância da estrutura do 3,5-difenilisoxazol (figura 24) que apresentam elétrons livres localizados.

O diagrama de voltametria cíclica da atividade eletroquímica do 3,5-difenilisoxazol apresentou um pico em -2,8 V referente a redução que forma o ânion radical e outro pico em +2,8 V associado a oxidação que é formado o cátion radical.

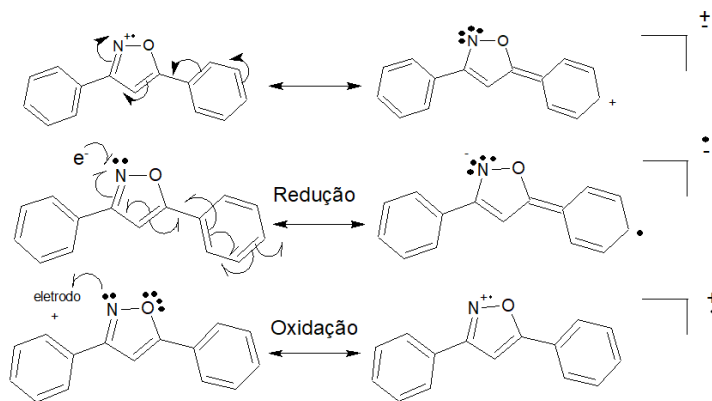


Figura 24: Estruturas de ressonância da molécula de 3,5-difenilisoxazol.



#### 4.4 Voltametria cíclica

Foram realizados 7 ciclos voltamétricos (1; 10; 20; 40; 60; 80 e 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) em solução de acetonitrila com  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de 3,5-difenilisoazol e TBATFB  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , iniciando pela velocidade de varredura mais rápida de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  até  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Observou-se um decréscimo da altura do pico a cada ciclo consecutivo com a diminuição da velocidade de varredura (Figura 25). O mesmo procedimento foi realizado no sentido da oxidação e também se observou a redução da altura do pico anódico com a diminuição da velocidade de varredura (Figura 26).

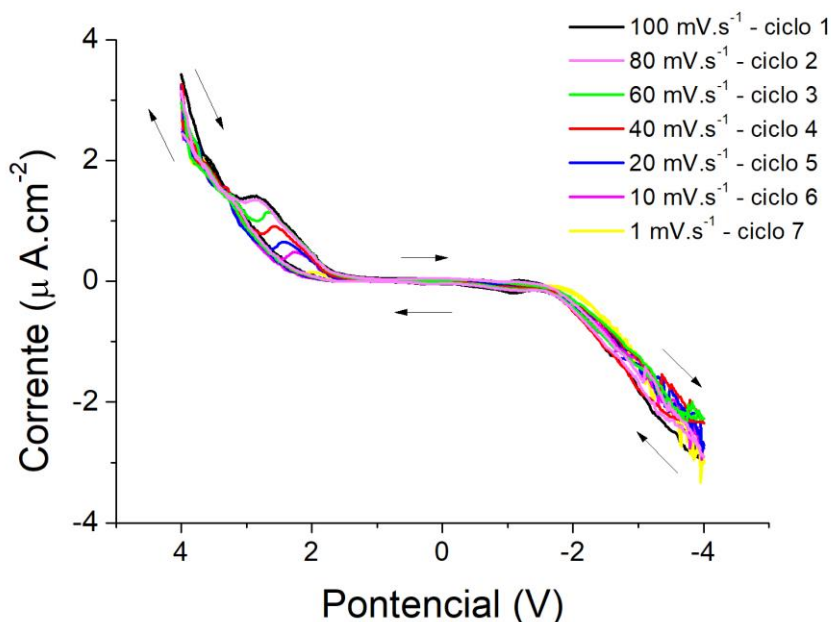


Figura 25: Voltametria cíclica de +4 V a -4V em diferentes velocidades de varredura, utilizando como eletrodo de referência fio de platina, como contra eletrodo uma rede de platina e eletrodo de trabalho o microeletrodo de platina

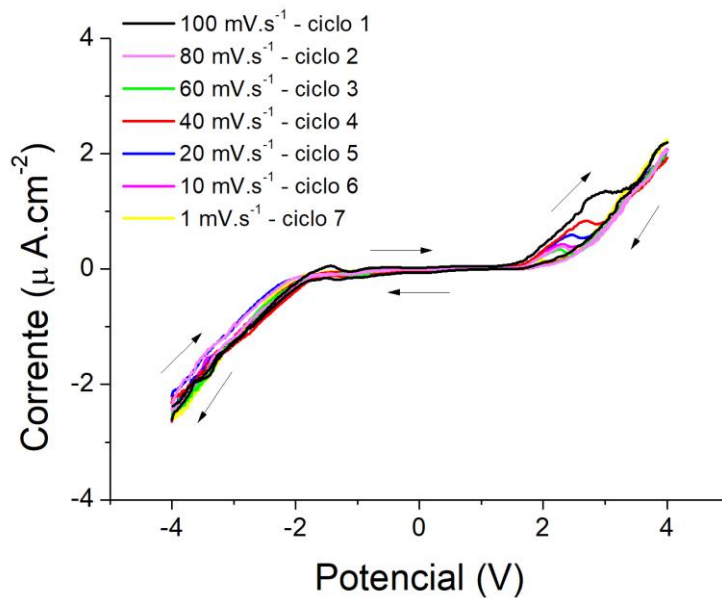


Figura 26: Voltametria cíclica de -4 V a +4 V em diferentes velocidades de varredura, utilizando como eletrodo de referência fio de platina, como contra eletrodo uma rede de platina e eletrodo de trabalho o microeletrodo de platina.

Não houve reversibilidade do processo de redução e oxidação, pois foi observada a ausência do pico catódico no sentido inverso durante a varredura [100].

#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV foram utilizadas para caracterizar a superfície da liga de alumínio AA2024-T3 com diversos tratamentos.

A figura 27 apresenta as imagens de imagem de MEV obtida para a liga de alumínio sendo: (a) liga AA2024-T3, (b) liga com 3,5-difenilisoaxazol, (c) liga revestida com DLC e 3,5-difenilisoaxazol.

A figura 27a mostra uma superfície aparentemente homogênea para esse grau de magnitude de imagem.

A figura 27b apresenta pequenas heterogeneidades.

Na figura 27c é possível observar a presença de um formato estriado que é proveniente do 3,5-difenilisoaxazol eletrodepositado, além de regiões pontuais mais escuras.

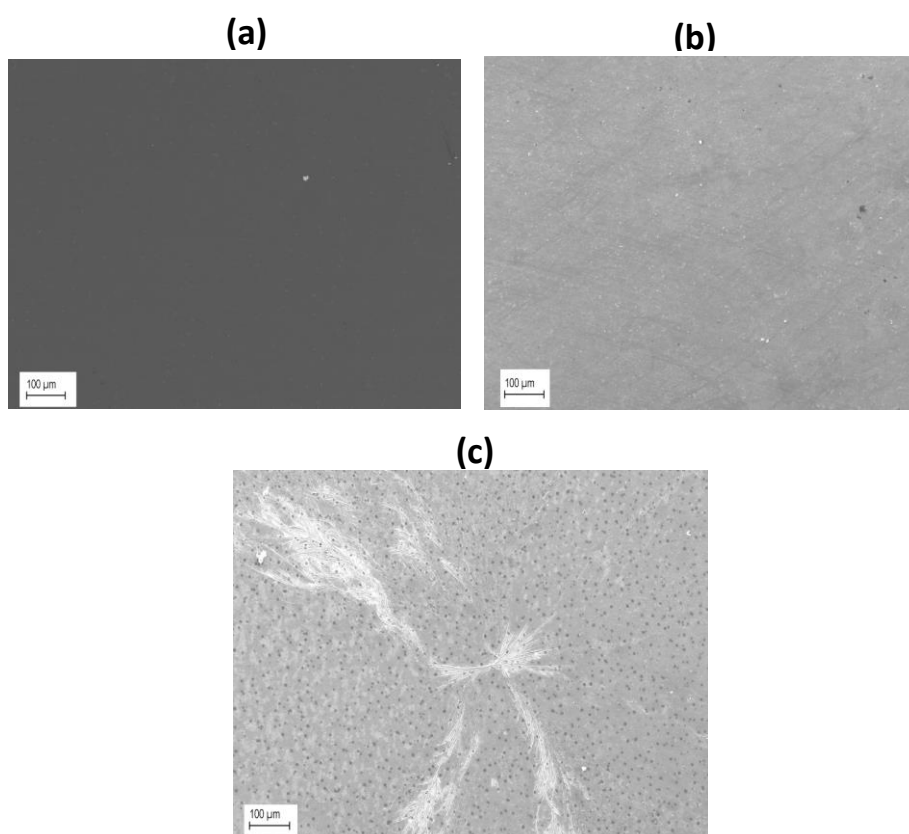


Figura 27: Imagens de MEV das amostras: (a) AA2024-T3; b) AA2024-T3 com 3,5-difenilisoaxazol eletrodepositado; c) AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoaxazol eletrodepositado por 20 minutos.

Na figura 28 as imagens de MEV com mapeamento químico por EDS da liga AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoxazol eletrodepositado por 20 minutos (figura 28a) mostram a distribuição qualitativa do alumínio (figura 28b) e do carbono (figura 28c).

É possível observar na figura 28b a presença de alumínio em maior proporção (em vermelho) devido a composição da liga, e a existência de pontos escuros oriundos da dissolução seletiva do  $\text{Al}^{3+}$  do substrato metálico [97].

A figura 28c mostra o carbono (representado pela cor azul) em uma região de formato estriado provavelmente associado ao 3,5-difenilisoxazol depositado na superfície do alumínio.

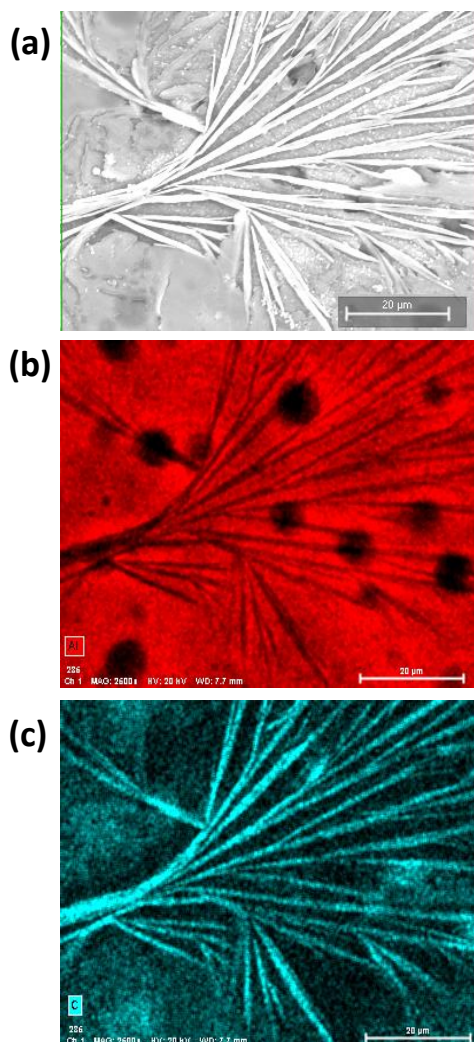


Figura 28: Imagens de MEV sem mapeamento (a) e com mapeamento químico por EDS dos elementos (b) Alumínio e (c) Carbono presentes na liga AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoxazol eletrodepositado por 20 minutos

A figura 29 apresenta as imagens de MEV com mapeamento químico por EDS da liga AA2024-T3 recoberta com DLC e 3,5-difenilisoazol eletrodepositado por 1 hora, onde na Figura 29b é mostrado o mapa do alumínio, onde a maior parte da liga está em vermelho e nos pontos escuros a ausência deste elemento, a Figura 29c mostra o mapa do carbono que está presente tanto na camada de DLC quanto no 3,5-difenilisoazol.

A figura 29d apresenta o mapa do cobre que está presente nos pontos verde claro, pois a liga é rica em intermetálicos de cobre  $Al_2CuMg$  [97].

Não foi possível observar a presença do formato associado estriado ao 3,5-difenilisoazol em maior tempo de eletrodeposição de 1 hora comparado com o tempo de 20 minutos na figura 28.

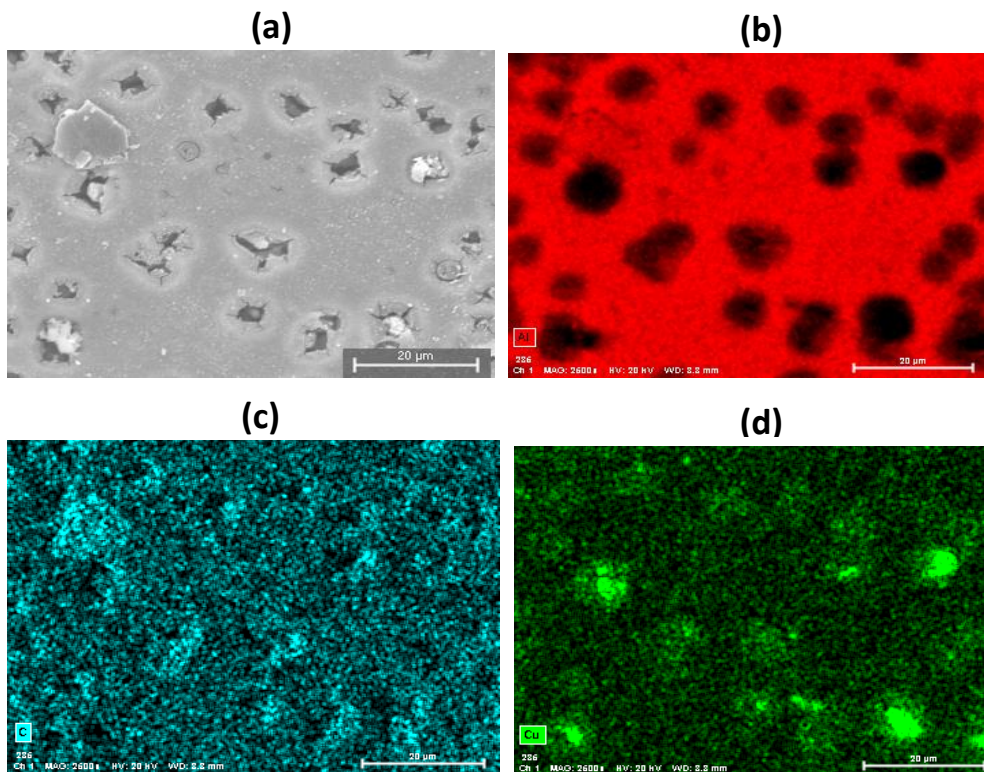


Figura 29: Imagens de MEV sem mapeamento (a) e com mapeamento químico por EDS dos elementos b) Alumínio, c) Carbono e d) Cobre presentes na liga AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoazol eletrodepositado por 1 hora.

A figura 30 mostra as imagens de MEV com mapeamento químico por EDS da liga de alumínio AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoxazol imerso em NaCl 0,1 M pelo período de 2 dias.

É possível visualizar na figura 30a a presença de microtrincas do filme de DLC quando exposto a meio salino conforme observado em literatura prévia [101],[102].

Nas figuras 30b e 30d a cor azul claro representa a presença do alumínio na liga que provavelmente está associado a exposição da liga devido as fissuras do filme de DLC.

Na figura 30c e 30d o elemento oxigênio está em amarelo, que é proveniente da formação da camada de óxido na superfície metálica devido ao processo de oxidação.

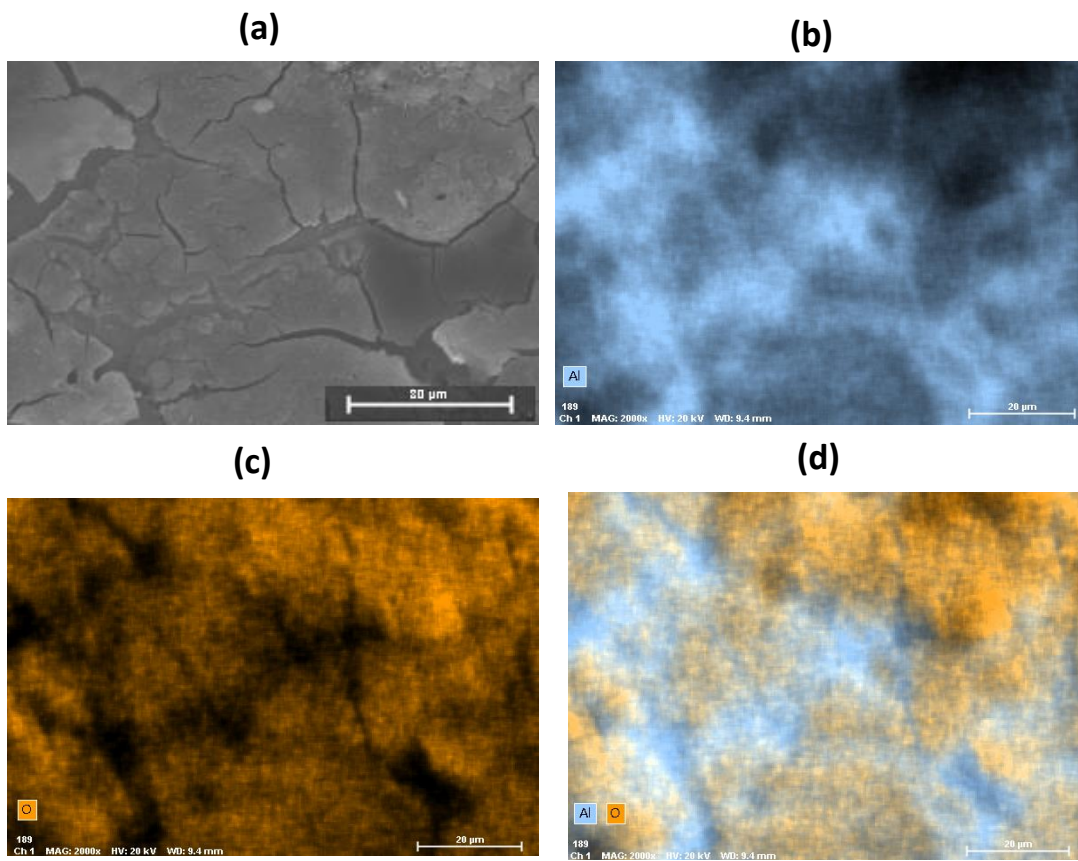


Figura 30: Imagens de MEV sem mapeamento (a) e com mapeamento químico por EDS dos elementos b) Alumínio, c) Oxigênio, d) Alumínio e Oxigênio presentes na liga AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5-difenilisoxazol imerso em NaCl 0,1 M por 2 dias.



A figura 31 apresenta imagens de MEV com mapeamento químico por EDS da liga de alumínio (figura 31a) revestida com DLC e 3,5-difenilisoxazol imerso em NaCl 0,1 M no período de 45 dias.

É possível observar na figura 31b a presença do alumínio da liga na cor vermelha e pontos escuros referentes a ausência deste elemento.

A figura 31c mostra a presença de carbono em azul claro que está presente tanto na camada de DLC quanto no 3,5-difenilisoxazol, e em azul escuro a ausência de carbono.

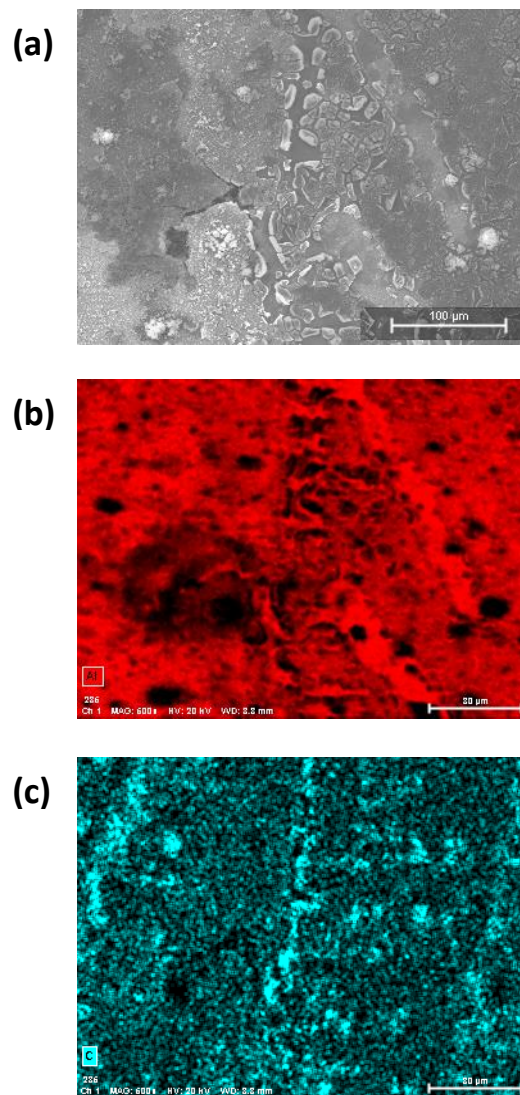


Figura 31: Imagens de MEV sem mapeamento (a) e com com mapeamento químico por EDS dos elementos b) Alumínio c) Carbono presentes na liga AA2024-T3 revestida com DLC e 3,5 difenilisoxazol imerso em NaCl 0,1 M por 45 dias.

## 4.6 Espectroscopia Raman

Foi calculada a intensidade da razão  $I_D/I_G$  através do espectro Raman da figura 32 para a amostra da liga de alumínio AA2024-T3 com pré-tratamento mecânico e filme de DLC utilizando etanol como eletrólito, sendo 0,62 estando de acordo com a literatura para filmes obtidos através da eletrodeposição com etanol em soluções aquosas que apresentam  $I_D/I_G$  entre 0,6 a 1,0 [52].

Foi possível observar duas bandas definidas no espectro entre  $1337\text{ cm}^{-1}$  e  $1582\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas a banda D (desordem angular das hibridizações  $sp^2$ ) e a banda G (grafite monocristalino), sugerindo que este filme é composto por uma mistura de hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ , que são características do carbono amorfo. Além disso, os espectros possuem um pico em aproximadamente  $1455\text{ cm}^{-1}$  que pode ser relacionado com a deformação simétrica das hibridizações  $sp^2$  nas ligações C-CH estipuladas pela presença de hibridizações  $sp^3$ .

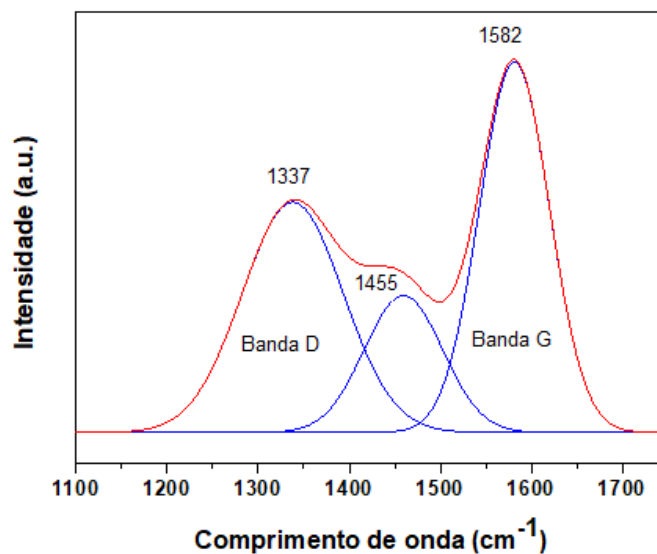


Figura 32: Espectro Raman do filme de DLC eletrodepositado sobre a liga de alumínio AA2024-T3 utilizando etanol



#### 4.7 Isoterma de adsorção

A construção da isoterma de adsorção do 3,5-difenilisoxazol na liga de alumínio AA2024-T3 com filme de DLC foi feita através do monitoramento da corrente máxima em função da concentração do 3,5-difenilisoxazol (figura 33).

O aumento do valor da corrente máxima registrada apresenta um crescimento abrupto até  $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ , enquanto que entre  $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  um possível patamar de corrente associado a uma concentração de saturação pode ser visualizado como mostram os dados na tabela 19.

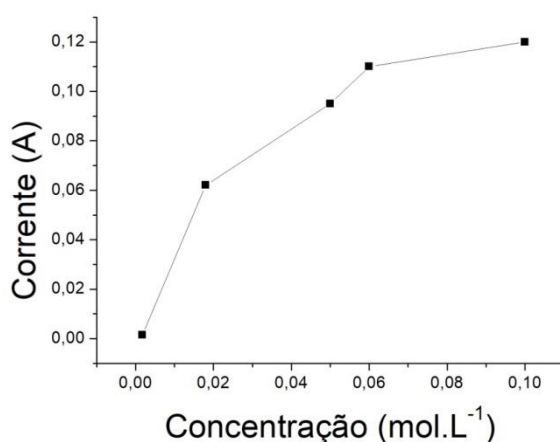


Figura 33: Isoterma de adsorção do 3,5-difenilisoxazol em alumínio AA2024-T3 com filme de DLC.

Tabela 19: Dados da concentração do 3,5-difenilisoxazol nas amostras de alumínio AA2024-T3 com filme de DLC e corrente máxima

Amostra	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )	Corrente máxima (A)
1	0,0017	0,00153
2	0,0180	0,062
3	0,0500	0,095
4	0,0600	0,11
5	0,1000	0,12

Como não foi realizado um método analítico de quantificação do 3,5-difenilisoazol antes e depois da eletrodeposição, temos aqui uma análise qualitativa do perfil da corrente máxima em função da concentração de 3,5-difenilisoazol.

O referido perfil sugere uma concentração de saturação que pode estar associado a uma adsorção seguindo uma isoterma de Langmuir.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

É possível concluir com base no que foi analisado neste trabalho:

- O pré-tratamento mecânico utilizando pasta de diamante de 3-6  $\mu\text{m}$  foi o mais eficiente para a posterior eletrodeposição do filme de DLC conforme análises de rugosidade.
- A camada de DLC foi eficientemente eletrodepositada a - 1200 V por 24 horas conforme análises de MEV com mapeamento químico por EDS.
- A eletrodeposição com 3,5-difenilisoaxazol foi detectada pelas análises de MEV com mapeamento químico por EDS.
- A eletrodeposição da molécula de 3,5-difenilisoaxazol sobre a liga AA2024-T3 aumentou a rugosidade média (Ra) de 27,63 nm para 198,04 nm, e sobre a liga com camada de DLC para 828,33 nm.
- Analisando os dados de ângulo de contato da liga de alumínio com diversos tratamentos, foi concluído que o DLC mecânico é o mais hidrofóbico e o químico o menos hidrofóbico, sendo assim o filme de DLC juntamente ao pré-tratamento mecânico apresentou maior eficiência contra a corrosão pela sua hidrofobicidade, evitando assim a entrada do eletrólito na liga de alumínio AA2024-T3.
- Medidas de OCP associado aos resultados de EIE mostraram uma menor atividade eletroquímica relacionado a presença do 3,5-difenilisoaxazol, indicando um provável mecanismo de adsorção do 3,5-difenilisoaxazol sobre a superfície da liga.
- Em tempos recentes de imersão, medidas de EIE mostram nitidamente a mitigação de processos corrosivos na presença da camada de DLC com 3,5-difenilisoaxazol.
- O estudo qualitativo do perfil da corrente máxima em relação a concentração do 3,5-difenilisoaxazol sugere a formação de uma monocamada na superfície da liga conforme Langmuir.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. D. . Callister, *Ciência e Engenharia de materiais: uma introdução*, 5a ed. 1999.
- [2] Z. Panosian, *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*, 1<sup>a</sup>. São Paulo, 1993.
- [3] Y. Zhang, H. Liu, Z. Jin, H. Lai, H. Liu, and H. Liu, “Fungi corrosion of high-strength aluminum alloys with different microstructures caused by marine *Aspergillus terreus* under seawater drop,” *Corros. Sci.*, vol. 212, no. January, p. 110960, 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.110960.
- [4] Marcel Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 2<sup>a</sup>. Houston, 1974.
- [5] C. Li, X. Guo, and G. S. Frankel, “Corrosion inhibition of AA2024-T3 by a coating containing dual-pH sensitive, corrosion inhibitor loaded microspheres,” *Corros. Sci.*, vol. 192, no. September, p. 109835, 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109835.
- [6] C. Nkoua, C. Josse, A. Proietti, R. Basseguy, and C. Blanc, “Corrosion behaviour of the microbially modified surface of 5083 aluminium alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 210, no. P1, p. 110812, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110812.
- [7] M. Sowa *et al.*, “Electrochemical characterization of anti-corrosion coatings formed on 6061 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in the corrosion inhibitor-enriched aqueous solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 424, no. May, 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140652.
- [8] H. Yang, Y. Gao, W. Qin, and Y. Li, “Microstructure and corrosion behavior of electrodeless Ni-P on sprayed Al-Ce coating of 3003 aluminum alloy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 281, pp. 176–183, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.001.
- [9] X. Qi, B. Jiang, and R. Song, “Effects of ageing treatment on corrosion behavior of 7075 aluminum alloy coated by micro arc oxidation (MAO),” *Corros. Sci.*, vol. 199, no. September 2021, p. 110164, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110164.
- [10] “Alumínio e suas ligas – Composição química,” 2010.
- [11] Y. Fernine *et al.*, “Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Ocimum basilicum seeds extract as an environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for aluminium alloy 2024 -T3 corrosion in 3 wt % NaCl medium,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 627, no. April, p. 127232, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127232.
- [12] J. A. DeRose, T. Suter, A. Bałkowiec, J. Michalski, K. J. Kurzydłowski, and P. Schmutz, “Localised corrosion initiation and microstructural characterisation of an Al 2024 alloy with a higher Cu to Mg ratio,” *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 313–325, 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2011.10.035.
- [13] M. F. Ashby, “Overview No. 80. On the engineering properties of materials,” *Acta Metall.*, vol. 37, no. 5, pp. 1273–1293, 1989, doi: 10.1016/0001-6160(89)90158-2.
- [14] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian, and M. Izadi, “Sodium diethyldithiocarbamate as a novel corrosion inhibitor to mitigate corrosion of 2024-T3 aluminum alloy in 3 . 5 wt % NaCl solution,” *J. Mol. Liq.*, vol. 307, p. 112965, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112965.
- [15] K. Xi *et al.*, “Applied Surface Science Improved corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on the 2024 aluminum alloy by incorporation of

- quasi-two-dimensional sericite microplates,” vol. 585, no. October 2021, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.152693.
- [16] S. M. Fayed *et al.*, “Diamond & Related Materials Corrosion inhibition characteristics of multilayer Si-DLC , phosphating and anodizing coatings deposited on 2024 Al alloy : A comparative study,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 117, no. February, p. 108460, 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108460.
- [17] T. Suter and R. C. Alkire, “Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 1, pp. B36–B42, 2001.
- [18] V. R. Capelossi, M. Poelman, I. Recloux, R. P. B. Hernandez, H. G. De Melo, and M. G. Olivier, “Electrochimica Acta Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol – gel coating,” *Electrochim. Acta*, vol. 124, pp. 69–79, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.09.004.
- [19] A. Boag, A. E. Hughes, A. M. Glenn, T. H. Muster, and D. McCulloch, “Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 17–26, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.009.
- [20] A. de M. Petersen, “Comportamento inibidor da corrosão de antocianinas na liga de alumínio 2024-T3,” UFRGS, 2016.
- [21] V. Dalmoro, “Revestimentos a base de sílica e ácido fosfônico para proteção anticorrosiva da liga de alumínio 2024-T3,” UFRGS, 2013.
- [22] S. Akbarzadeh, L. Sopchenski, Y. Paint, and G. Olivier, “Surface & Coatings Technology Improvement of the corrosion performance of AA2024 alloy by a duplex PEO / clay modified sol-gel nanocomposite coating,” vol. 434, no. February, 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128168.
- [23] L. . Arenas, S. M. Tamborim, E. Benvenuti, D. S. Azambuja, and T. H. Costa, “Síntese, Deposição, pré-tratamento superficial e cura do sal de nitrato, haleto, nitrito ou sulfeto de 1,4-Bis(3-trimetoxisililpropil)diazoniabíciclo[2.2.2]octano sobre ligas de alumínio.,” PI0800519-2, 2008.
- [24] C. Li, X. Guo, and G. S. Frankel, “Progress in Organic Coatings Corrosion inhibition of AA2024-T3 by smart polyelectrolyte coacervates responsive to both acidic and alkaline environments,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 146, no. March, p. 105719, 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105719.
- [25] “No Title.” <https://wcs.webofknowledge.com>.
- [26] P. Furtado, *Pintura Anticorrosiva dos Metais*. Rio de Janeiro, 2010.
- [27] V. Gentil, *Corrosão*, 3ª edição. Rio de Janeiro, 1996.
- [28] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, 2002, doi: 10.1016/s0927-796x(02)00005-0.
- [29] S. Sahay, M. K. Pandey, and A. K. Kar, “Applied Surface Science Metal concentration dependent mechanical properties of electrodeposited nickel incorporated diamond like carbon ( Ni-DLC ) thin fi lms studied by nanoindentation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 489, no. March, pp. 73–79, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.256.
- [30] G. Dearnaley and J. H. Arps, “Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 7, pp. 2518–2524, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.07.077.
- [31] S. Baragetti, L. Lusvarghi, G. Bolelli, and F. Tordini, “Fatigue behaviour of 2011-T6 aluminium alloy coated with PVD WC/C, PA-CVD DLC and PE-CVD SiOx coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 20–21, pp. 3078–3087, 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.03.040.

- [32] Y. B. Bozkurt, A. Çelik, A. F. Yetim, H. Kovacı, and A. E. Kasapo, "Diamond & Related Materials Influences of Ti, Al and V metal doping on the structural, mechanical and tribological properties of DLC films," vol. 120, no. October, 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108639.
- [33] M. Nilkar, F. E. Ghodsi, S. Jafari, D. Thiry, and R. Snyders, "Effects of nitrogen incorporation on N-doped DLC thin film electrodes fabricated by dielectric barrier discharge plasma: Structural evolution and electrochemical performances," *J. Alloys Compd.*, vol. 853, p. 157298, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157298.
- [34] H. Maruno and A. Nishimoto, "Adhesion and durability of multi-interlayered diamond-like carbon films deposited on aluminum alloy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 354, no. August, pp. 134–144, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.094.
- [35] T. M. Manhabosco *et al.*, "Cell response and corrosion behavior of electrodeposited diamond-like carbon films on nanostructured titanium," *Corros. Sci.*, vol. 66, pp. 169–176, 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.09.015.
- [36] T. Haque, A. Morina, A. Neville, R. Kapadia, and S. Arrowsmith, "Effect of oil additives on the durability of hydrogenated DLC coating under boundary lubrication conditions," *Wear*, vol. 266, no. 1–2, pp. 147–157, 2009, doi: 10.1016/j.wear.2008.06.011.
- [37] M. Jelinek *et al.*, "Chromium-doped DLC for implants prepared by laser-magnetron deposition," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 46, pp. 381–386, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2014.10.035.
- [38] Z. Jia, Y. Xia, J. Li, X. Pang, and X. Shao, "Friction and wear behavior of diamond-like carbon coating on plasma nitrided mild steel under boundary lubrication," *Tribol. Int.*, vol. 43, no. 1–2, pp. 474–482, 2010, doi: 10.1016/j.triboint.2009.07.012.
- [39] E. J. D. M. Pillaca, M. A. Ramírez, J. M. Gutierrez Bernal, D. C. Lugo, and V. J. Trava-Airoldi, "DLC deposition inside of a long tube by using the pulsed-DC PECVD process," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 359, no. August 2018, pp. 55–61, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.011.
- [40] K. Weicheng, Y. Zhou, and H. Jun, "Diamond & Related Materials Electrochemical performance and corrosion mechanism of Cr – DLC coating on nitrided Ti6Al4V alloy by magnetron sputtering," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 116, no. February, p. 108398, 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108398.
- [41] W. G. Cui, Q. B. Lai, L. Zhang, and F. M. Wang, "Quantitative measurements of sp<sup>3</sup> content in DLC films with Raman spectroscopy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 1995–1999, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.093.
- [42] T. Falcade, "Eletródeposição de filmes de carbono sobre a liga de titânio Ti6Al4V: influência da adição do líquido iônico prótico lactato de 2 hidroxietanolamina ao eletrólito de N,N-Dimetilformamida," UFRGS, 2015.
- [43] N. Ohtake *et al.*, "Properties and classification of diamond-like carbon films," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 2, pp. 1–26, 2021, doi: 10.3390/ma14020315.
- [44] A. Zeng, V. F. Neto, J. J. Gracio, and Q. H. Fan, "Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 43, pp. 12–22, 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.01.003.
- [45] A. Modabberasl, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Salamati, and R. Ashiri, "Fabrication of DLC thin films with improved diamond-like carbon character by the application of external magnetic field," *Carbon N. Y.*, vol. 94, pp. 485–493, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.06.081.

- [46] J. L. Lanigan, C. Wang, A. Morina, and A. Neville, “Repressing oxidative wear within Si doped DLCs,” *Tribol. Int.*, vol. 93, pp. 651–659, 2016, doi: 10.1016/j.triboint.2014.11.004.
- [47] M. Schwander and F. Vollertsen, “In situ doping of diamond coatings with silicon, aluminum and titanium through a modified laser-based CVD process,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 41, pp. 41–48, 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2013.11.003.
- [48] L. Rathmann, T. Rusche, H. Hasselbruch, A. Mehner, and T. Radel, “Applied Surface Science Friction and wear characterization of LIPSS and TiN / DLC variants,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 584, no. January, p. 152654, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.152654.
- [49] H. Hassannejad, F. Bogani, M. Boniardi, A. Casaroli, C. Mele, and B. Bozzini, “Electrodeposition of DLC films on carbon steel from acetic acid solutions,” *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 92, no. 4, pp. 183–188, 2014, doi: 10.1179/0020296714Z.000000000178.
- [50] Y. Namba, “Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 5, pp. 3368–3370, 1992, doi: 10.1116/1.577829.
- [51] B. Pandey, P. P. Pal, S. Bera, S. K. Ray, and A. K. Kar, “Effect of nickel incorporation on microstructural and optical properties of electrodeposited diamond like carbon (DLC) thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, pp. 789–799, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.08.101.
- [52] H. Pang, X. Wang, G. Zhang, H. Chen, G. Lv, and S. Yang, “Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 21, pp. 6403–6407, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.04.025.
- [53] R. Paul, S. Dalui, S. N. Das, R. Bhar, and A. K. Pal, “Hydrophobicity in DLC films prepared by electrodeposition technique,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 1, pp. 1705–1711, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.06.015.
- [54] T. Falcade, V. Turq, J. P. Bonino, and C. de Fraga Malfatti, “Tribological properties of amorphous carbon films obtained by electrodeposition from DMF using 2HEAL protic ionic liquid as dopant,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 71, pp. 30–37, 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2016.11.014.
- [55] H. S. Zhu, J. T. Jiu, Q. Fu, H. Wang, and C. B. Cao, “Aroused problems in the deposition of diamond-like carbon films by using the liquid phase electrodeposition technique,” *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 141–145, 2003, doi: 10.1023/A:1021130303447.
- [56] C. Cao, H. Zhu, and H. Wang, “Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids,” *Thin Solid Films*, vol. 368, no. 2, pp. 203–207, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(00)00765-3.
- [57] T. M. Manhabosco and I. L. Muller, “Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4082–4086, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.10.087.
- [58] R. A. Ismail, A. M. Mousa, and M. A. Hassan, “Critical methanol to ethanol volume ratio effect on the electrodeposition of DLC films,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 179, no. October 2018, pp. 29–36, 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.10.170.
- [59] Y. gang Zhang *et al.*, “Electrodeposition and microstructure of Ni and B co-doped diamond-like carbon (Ni/B-DLC) films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 405, no. October 2020, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126713.
- [60] Y. Xiao, W. Sun, M. Ma, Y. Jia, J. Liu, and T. Zhang, “Diamond & Related Materials Microstructure , wear and corrosion behavior of nano-CeO 2 doped

- diamond-like carbon ( DLC ) composite films,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 126, no. March, p. 109087, 2022, doi: 10.1016/j.diamond.2022.109087.
- [61] Y. Huang *et al.*, “Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS),” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 3569–3575, 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.09.008.
- [62] C. X. Li and T. Bell, “Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel,” *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 1527–1547, 2004, doi: 10.1016/j.corsci.2003.09.015.
- [63] E. Cheikh, T. Ba, M. Rosa, and S. Paulo, “Diamond & Related Materials Deconvolution process approach in Raman spectra of DLC coating to determine the sp<sup>3</sup> hybridization content using the I D / I G ratio in relation to the quantification determined by X-ray photoelectron spectroscopy,” vol. 122, no. December 2021, 2022, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108818.
- [64] D. S. Wang, S. Y. Chang, Y. C. Huang, J. B. Wu, H. J. Lai, and M. S. Leu, “Nanoscope observations of stress-induced formation of graphitic nanocrystallites at amorphous carbon surfaces,” *Carbon N. Y.*, vol. 74, pp. 302–311, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.03.035.
- [65] S. Zhang, M. Yan, Y. Yang, Y. Zhang, F. Yan, and H. Li, “Excellent mechanical, tribological and anti-corrosive performance of novel Ti-DLC nanocomposite thin films prepared via magnetron sputtering method,” *Carbon N. Y.*, vol. 151, pp. 136–147, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.05.031.
- [66] Y. Liu *et al.*, “Controllable defect engineering to enhance the corrosion resistance of Cr/GLC multilayered coating for deep-sea applications,” *Corros. Sci.*, vol. 199, no. January, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110175.
- [67] T. Hu *et al.*, “Applied Surface Science A localized approach to study corrosion inhibition of intermetallic phases of AA 2024-T3 by cerium malate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 467–468, no. October 2018, pp. 1011–1032, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.243.
- [68] T. Hu, H. Shi, T. Wei, F. Liu, S. Fan, and E. H. Han, “Cerium tartrate as a corrosion inhibitor for AA 2024-T3,” *Corros. Sci.*, vol. 95, pp. 152–161, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.03.010.
- [69] H. Shi, E. H. Han, S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, F. Liu, and M. G. S. Ferreira, “Cerium cinnamate as an environmentally benign inhibitor pigment for epoxy coatings on AA 2024-T3,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 4, pp. 765–773, 2014, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.01.003.
- [70] P. Visser, H. Terryn, and J. M. C. Mol, “On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3,” *Corros. Sci.*, vol. 140, pp. 272–285, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.05.037.
- [71] D. Snihirova, S. V. Lamaka, P. Taheri, J. M. C. Mol, and M. F. Montemor, “Comparison of the synergistic effects of inhibitor mixtures tailored for enhanced corrosion protection of bare and coated AA2024-T3,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 303, no. Part B, pp. 342–351, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.075.
- [72] A. Petersen, S. R. Rodrigues, V. Dalmoro, T. Falcade, and S. M. Tamborim, “Anthocyanins as a corrosion inhibitor for 2024-T3 aluminum alloys : a study of electrochemical behavior,” no. 3, pp. 291–306, 2017, doi: 10.17675/2305-6894-2017-6-3-5.
- [73] S. Liu, L. Liu, X. Wei, B. Zhang, F. Meng, and F. Wang, “Oxide film formed on Al alloy beneath sulfosalicylic acid doped polyaniline incorporated into epoxy organic coating,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 512, no. August 2019, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144840.



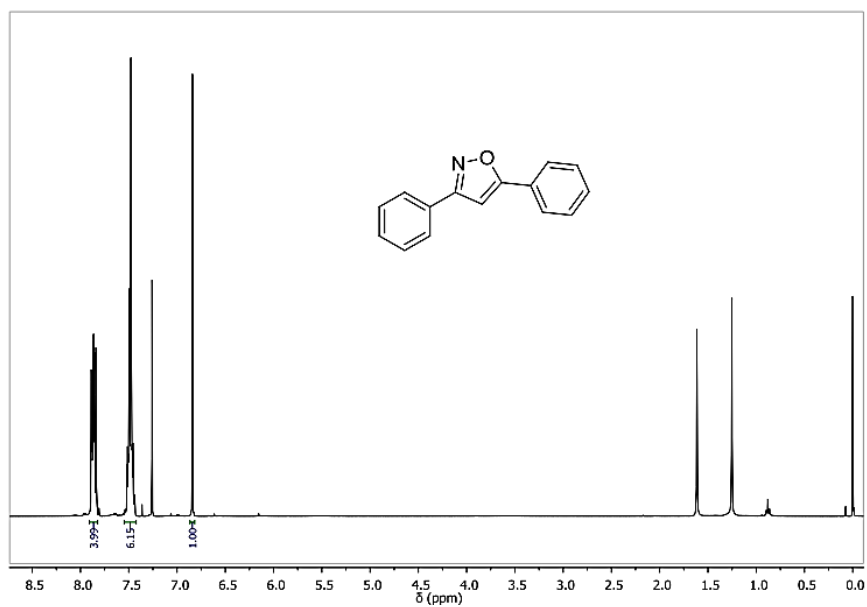
- [74] J. Halambek, A. Žutinić, and K. Berković, “Ocimum basilicum L . Oil as Corrosion Inhibitor for Aluminium in Hydrochloric Acid Solution,” vol. 8, pp. 11201–11214, 2013.
- [75] M. Plawecka, D. Snihirova, B. Martins, K. Szczepanowicz, P. Warszynski, and M. F. Montemor, “Self healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminium 5083 and galvanneal substrates,” *Electrochim. Acta*, vol. 140, pp. 282–293, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.035.
- [76] M. Yu, M. Liang, J. Liu, S. Li, B. Xue, and H. Zhao, “Effect of chelating agent acetylacetone on corrosion protection properties of silane-zirconium sol-gel coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 363, pp. 229–239, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.12.013.
- [77] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian, and M. Izadi, “Construction of an epoxy coating with excellent protection performance on the AA 2024-T3 using ion-exchange materials loaded with eco-friendly corrosion inhibitors,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 166, no. August 2021, p. 106786, 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.106786.
- [78] R. Olmo, M. Mohedano, E. Matykina, and R. Arrabal, “Permanganate loaded Ca-Al-LDH coating for active corrosion protection of 2024-T3 alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 198, no. January, p. 110144, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110144.
- [79] J. Colreavy, B. Duffy, P. Varma, H. Hayden, and M. Oubaha, “SOL-GEL COATING COMPOSITIONS AND THEIR PROCESS OF PREPARATION,” 2009.
- [80] S. Bonetti, R. Spengler, A. Petersen, L. S. Aleixo, A. A. Merlo, and S. M. Tamborim, “Surface-decorated silica with Schiff base as an anticorrosive coating for aluminium alloy 2024-T3,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 475, no. January, pp. 684–694, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.298.
- [81] M. A. Domínguez-Crespo *et al.*, “New Triazole and Isoxazole Compounds as Corrosion Inhibitors for Cu-Ni (90/10) Alloy and Galvanized Steel Substrates,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 1822–1845, 2020, doi: 10.1007/s11661-019-05615-0.
- [82] A. Yildirim and M. Çetin, “Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 1, pp. 155–165, 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.06.015.
- [83] N. A. Negm, F. M. Ghuiba, and S. M. Tawfik, “Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 11, pp. 3566–3575, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.06.029.
- [84] J. Zhu, J. Mo, H. zhi Lin, Y. Chen, and H. peng Sun, “The recent progress of isoxazole in medicinal chemistry,” *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 26, no. 12, pp. 3065–3075, 2018, doi: 10.1016/j.bmc.2018.05.013.
- [85] N. M. Khalifa, M. A. Al-Omar, and E. S. Nossier, “Biological evaluation of newly synthesized quinazoliny-chalcone derivatives,” *J. Comput. Theor. Nanosci.*, vol. 14, no. 8, pp. 3821–3826, 2017, doi: 10.1166/jctn.2017.6679.
- [86] G. D. Vilela, T. H. M. Fernandes, R. R. da Rosa, S. M. Kelly, S. P. Kitney, and A. A. Merlo, “3-(4-Bromophenyl)-5-(4-hydroxyphenyl)isoxazole: a versatile, new molecular building block for side-chain liquid crystal oligomers and polymers,” *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 4, pp. 959–973, 2016, doi: 10.1007/s00289-015-1529-7.

- [87] L. D. Lopes, A. J. Bortoluzzi, G. Prampolini, F. P. dos Santos, P. R. Livotto, and A. A. Merlo, "Structural and morphological aspects of small 3,5-disubstituted isoxazoles," *J. Fluor. Chem.*, vol. 211, no. February, pp. 24–36, 2018, doi: 10.1016/j.jfluchem.2018.04.007.
- [88] A. O. R. A. L. U. M. I. N. U. M. Alloy, "Surface Engineering of Aluminum and Aluminum Alloys," *Surf. Eng.*, vol. 5, pp. 784–804, 2018, doi: 10.31399/asm.hb.v05.a0001308.
- [89] E. Palazzo *et al.*, "The detection of metallic residues in skin stab wounds by means of SEM-EDS: A pilot study," *Sci. Justice*, vol. 58, no. 3, pp. 232–236, May 2018, doi: 10.1016/j.scijus.2017.12.007.
- [90] ABNT NBR ISO 4287, "NBR ISO 4287:2002 Especificações geométricas ABNT NBR. (2002). ISO 4287:2002 Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade.étricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil," p. 18, 2002, [Online]. Available: <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=2665>.
- [91] A. Rauf, M. Mehmood, M. Asim Rasheed, and M. Aslam, "The effects of electropolishing on the nanochannel ordering of the porous anodic alumina prepared in oxalic acid," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 13, no. 2, pp. 321–332, Feb. 2009, doi: 10.1007/s10008-008-0550-2.
- [92] J. Schifino, *Tópicos de Físico-química*. Porto Alegre, 2013.
- [93] L. M. Vračar and D. M. Draži, "Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 8, pp. 1669–1680, 2002, doi: 10.1016/S0010-938X(01)00166-4.
- [94] V. Dalmoro, C. Alemán, C. A. Ferreira, J. H. Z. Dos Santos, D. S. Azambuja, and E. Armelin, "The influence of organophosphonic acid and conducting polymer on the adhesion and protection of epoxy coating on aluminium alloy," *Prog. Org. Coatings*, vol. 88, pp. 181–190, 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.07.004.
- [95] S. M. Tamborim, A. P. Z. Maisonave, D. S. Azambuja, and G. E. Englert, "An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 24, pp. 5991–6001, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.173.
- [96] R. G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam, and F. Wong, "Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings," in *Progress in Organic Coatings*, Sep. 2003, vol. 47, no. 3–4, pp. 174–182, doi: 10.1016/j.porgcoat.2003.08.003.
- [97] T. Hashimoto, X. Zhang, X. Zhou, P. Skeldon, S. J. Haigh, and G. E. Thompson, "Investigation of dealloying of S phase (Al<sub>2</sub>CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging," *Corros. Sci.*, vol. 103, pp. 157–164, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2015.11.013.
- [98] N. Birbilis *et al.*, "A closer look at constituent induced localised corrosion in Al-Cu-Mg alloys," *Corros. Sci.*, vol. 113, pp. 160–171, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.10.018.
- [99] X. Zhang, T. Hashimoto, J. Lindsay, and X. Zhou, "Investigation of the dealloying behaviour of  $\theta$ -phase (Al<sub>2</sub>Cu) in AA2024-T351 aluminium alloy," *Corros. Sci.*, vol. 108, pp. 85–93, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.03.003.
- [100] R. A. de Toledo, L. H. Mazo, M. C. dos Santos, K. M. Honório, A. B. F. da Silva, and É. T. G. Cavalheiro, "Estudo eletroquímico e químico-quântico da oxidação do antidepressivo tricíclico amitriptilina," *Quim. Nova*, vol. 28, no. 3,

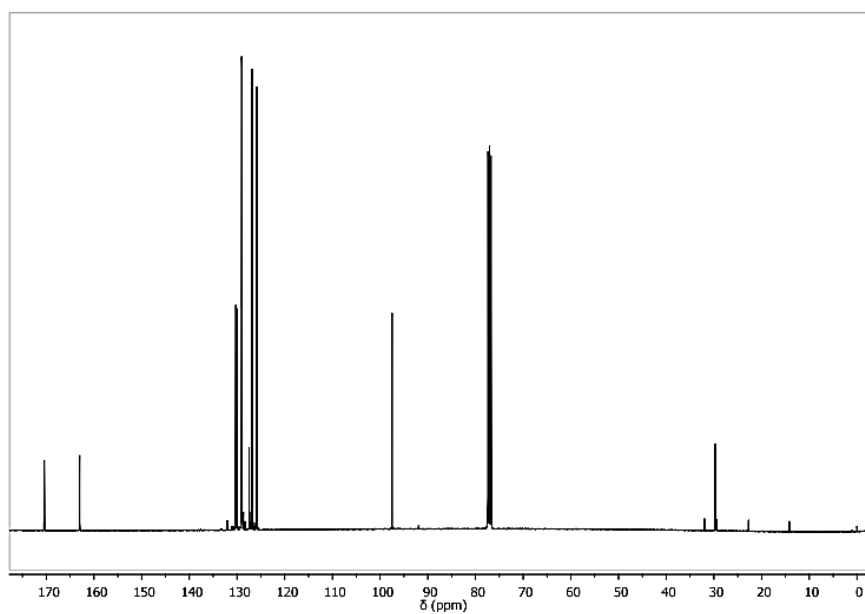
- pp. 456–461, 2005, doi: 10.1590/s0100-40422005000300017.
- [101] M. H. Staia, E. S. Puchi Cabrera, A. Iost, A. Zairi, S. Belayar, and A. Van Gorp, “Tribological response of AA 2024-T3 aluminium alloy coated with a DLC duplex coating,” *Tribol. Int.*, vol. 85, no. 2015, pp. 74–87, 2015, doi: 10.1016/j.triboint.2014.12.007.
- [102] D. Toboła, T. Liskiewicz, L. Yang, T. Khan, and Ł. Boroń, “Effect of mechanical and thermochemical tool steel substrate pre-treatment on diamond-like carbon (DLC) coating durability,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 422, no. July, 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127483.

## ANEXO 1

Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto 3,5-difenilisoxazol



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz) do composto 3,5-difenilisoxazol



## ANEXO 2

Gráficos da densidade de corrente em função do tempo de 24 horas das amostras da liga AA2024-T3 revestida com DLC sob pré-tratamento mecânico e químico

