

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALURGIA E
MATERIAIS

VERENA SANTOS DA COSTA

ESTUDO DA CORROSÃO DE NOVOS REVESTIMENTOS CONTENDO SILANOS E
CAULINITA NANOLAMELAR APLICADOS SOBRE LIGA DE AL.

Porto Alegre

2014

VERENA SANTOS DA COSTA

ESTUDO DA CORROSÃO DE NOVOS REVESTIMENTOS CONTENDO SILANOS E
CAULINITA NANOLAMELAR APLICADOS SOBRE LIGA DE AL.

*Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Minas, Metalurgia e
Materiais da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito parcial a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
de Materiais.*

Orientador: Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre

2014

VERENA SANTOS DA COSTA

ESTUDO DA CORROSÃO DE NOVOS REVESTIMENTOS CONTENDO SILANOS E
CAULINITA NANOLAMELAR APLICADOS SOBRE LIGA DE AL.

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Engenheiro de Material e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Minas, Metalurgia e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Luis Frederico Pinheiro Dick
Prof. Dr. Orientador

Telmo Roberto Strohaecker
Prof. Dr. Coordenador

Aprovado em: 07/08/2014

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini – Química - UFRGS
Profa. Dra. Jacqueline Arguello da Silva – Química - UFRGS
Profa. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas – Química - FAPESP

Dedico este trabalho aos meus pais, Vera e Reni,

pelo apoio em todos os momentos.

Ao meu irmão, Alex, e ao meu marido, Iuri.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pelos seus ensinamentos e ajuda.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais, PPGEM, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

À CAPES pela bolsa concedida.

À todos os professores que passaram em minha vida. Sem seus ensinamentos não chegaria onde estou hoje.

Aos colegas do Laboratório ELETROCORR/UFRGS pelo seu auxílio nas tarefas desenvolvidas durante este trabalho, especialmente para Sabrina, Sara, João e minha colega e amiga desde os tempos de graduação Natália.

À todos os familiares e amigos, que estiveram presentes nessa etapa.

Às minhas grandes amigas: Mirele e Suenni.

Aos meus afilhados preciosos: Fernanda, Eduarda, Gabriel e Isabella.

Aos meus avós, que em um lugar lindo, me protegem e me dão força para nunca desistir.

Aos meus pais e meu irmão que me deram o exemplo de honestidade e dedicação.

Ao meu marido pelo incentivo, apoio, carinho e compreensão extrema.

RESUMO

Com o objetivo de desenvolver novos revestimentos mais protetores e quantificar a resistência à corrosão resultante, estudou-se a adição de caulinita em novos revestimentos híbridos a base de silanos sobre a liga de alumínio AA7075. Os revestimentos com silanos aqui estudados diferem dos relatados anteriormente na literatura, os quais usualmente contém cargas minerais apenas para a liberação de inibidores de corrosão, enquanto que os revestimentos desenvolvidos no presente estudo contém caulinita lamelar com a finalidade de barreira de difusão para espécies corrosivas. Para tanto, estudou-se primeiramente a esfoliação da caulinita e produção de filmes finos (2-3 μm) por diferentes rotas de preparação pelo processo *sol-gel*, obtendo-se os melhores resultados com o processo envolvendo acidificação final. Os revestimentos e as partículas de caulinita processada foram caracterizados por microscopia ótica, microscopia de varredura eletrônica e difração de raios-X. A resistência à corrosão foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria, em potencial aplicado entre o potencial de pite e o de repassivação. A maior resistência à corrosão por pites foi obtida para os revestimentos contendo 3% em massa de caulinita, seguido dos com 33% em massa. Estudou-se também preliminarmente a permeação de H₂O no revestimento por medidas rápidas de capacitância, após exposição cíclica em soluções contendo cloreto seguidas de secagem, sendo esta metodologia empregada até o momento apenas para tintas bem mais espessas ($\approx 300\mu\text{m}$). Observou-se que o método é aplicável para medidas no primeiro ciclo de absorção de H₂O, concluindo-se que após a primeira exposição, o cloreto continua difundindo, diminuindo o tempo de resistência ao pite.

Palavras chave: Revestimento silânico, processo *sol-gel*, Caulinita, Carga lamelar, AA7075, Corrosão por pites.

ABSTRACT

Aiming to develop more protective new coatings and to quantify the resulting corrosion resistance, new hybrid coatings based on silanes with the addition of kaolinite were produced and applied on the AA7075 aluminum alloy. The studied silane coatings differ from those reported previously in the literature that usually contain mineral fillers to release corrosion inhibitors, since we here developed silane coatings contain lamellar kaolinite as a barrier against the diffusion of corrosive species. For this, we first studied the exfoliation of kaolinite, and production of thin coating (2-3 μm) by different preparation routes of the sol-gel process, obtaining the best results with the process of final acidification. Coatings and processed kaolinite particles were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The corrosion resistance was evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry at potentials between that of the repassivation and of the pitting of the substrate alloy. The greatest pitting resistance was obtained for coatings with 3% kaolinite addition, followed by the ones with 33%. The permeation of H₂O into the coating was also preliminarily studied by fast capacitance measurements after cyclic exposure to solutions containing chloride followed by drying, a methodology that up to date was only used for much thicker paints ($\approx 300\mu\text{m}$). It was concluded that in chloride media this method is only applicable for measurements in the first cycle, as after the first exposure, chloride ions continuously permeate into the coating during the drying phase, greatly reducing the time to pit nucleation.

Keywords: Silanic coating, *sol-gel* process, Kaolinite, Lamella charge, AA7075, Pitting corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Tratamento de superfície do alumínio.....	5
Figura 2: Difusão dos meios agressivos através da camada de revestimento: (a) com partículas isométricas lamelares, (b) com partículas não isométricas lamelares.....	11
Figura 3. Estrutura da Caulinita.....	14
Figura 4. Estrutura do DMSO.....	16
Figura 5. Representação do composto intercalante DMSO na molécula de caulinita.....	17
Figura 6. Aplicação do revestimento pelo método dip coating.....	17
Figura 7. Equipamento para dip coating.....	22
Figura 8. Preparação dos revestimentos sol-gel com e sem caulinita.....	24
Figura 9. (A) Célula de três eletrodos para ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria. (B) Eletrodo de referência: AgCl- / Ag+; e contra eletrodo: Pt. (C) Eletrodo de trabalho: AA7075.....	27
Figura 10. (A) Célula de três eletrodos adaptada para o eletrodo de trabalho nos ensaios de capacitância. (B) Eletrodo de trabalho: AA1200.....	28
Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura das diferentes quantidades de caulinita aplicadas ao revestimento obtido pelo processo sol-gel na superfície das amostras (a) sol-gel, (b) sol-gel com 3% de caulinita, (c) sol-gel com 33% de caulinita e (d) sol-gel com 66% de caulinita.....	30
Figura 12. Espectros de difração de padrões de caulinita quimicamente modificados	32
Figura 13. Lamínula de vidro revestida com revestimento obtido pelo processo sol-gel + 3% caulinita.....	33
Figura 14. Espectro de difração de raios-X da amostra de caulinita 3% aplicada ao revestimento obtido pelo processo sol-gel.....	34
Figura 15. Comparação dos difratogramas de raios-X da caulinita pura e do revestimento sol-gel contendo 3% de caulinita.....	35
Figura 16. Difração de raios-X da amostra de caulinita como recebida e caulinita tratada com DMSO.....	36

Figura 17. Microscopia de varredura eletrônica da caulinita antes do processo de esfoliação ($d > 100$ nm).....	38
Figura 18. Microscopia de varredura eletrônica da caulinita após o processo de esfoliação ($50 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$).....	39
Figura 19. Curvas de voltametria cíclica para revestimentos obtidos via rota ácida com adição de caulinita no final do processo, em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA7075 nua, revestimento obtido pelo processo sol-gel, sol-gel com 3% de caulinita, sol-gel com 33% de caulinita e sol-gel com 66% de caulinita.....	41
Figura 20. Curvas de voltametria cíclica para revestimentos obtidos via rota ácida com adição de caulinita no início do processo, em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: revestimento obtido pelo processo sol-gel, sol-gel com 3% de caulinita, sol-gel com 33% de caulinita e sol-gel com 66% de caulinita.....	42
Figura 21. Curvas de voltametria cíclica realizada em rota alcalina com adição de caulinita no final do processo, em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: revestimento obtido pelo processo sol-gel, sol-gel com 3% de caulinita, sol-gel com 33% de caulinita e sol-gel com 66% de caulinita.....	43
Figura 22. Curvas de cronoamperometria para revestimentos obtidos via rota ácida com cargas adicionadas no final da reação, em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA7075 nua, revestimentos obtidos pelo processo sol-gel, sol-gel com 3% de caulinita, sol-gel com 33% de caulinita e sol-gel com 66% de caulinita.....	46
Figura 23. Curvas de capacitância realizados em diferentes concentrações de soluções NaCl utilizando: AA1200 com revestimentos obtidos pelo processo sol-gel e sol-gel com 3% de caulinita.....	49
Figura 24. Curvas de capacitância realizados em solução NaCl 0,01mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo sol-gel (tempo zero e tempo uma semana).....	50
Figura 25. Curvas de capacitância realizados em solução NaCl 0,025mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo sol-gel (tempo zero e tempo uma semana).....	51
Figura 26. Curvas de capacitância realizados em solução NaCl 0,05mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo sol-gel (tempo zero e tempo uma semana).....	51

Figura 27. Curvas de capacitância realizados em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo sol-gel (tempo zero e tempo uma semana).....	52
Figura 28. Curvas de capacitância realizados em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA1200 com revestimentos obtido pelo processo sol-gel e caulinita 3% em peso (tempo zero e tempo uma semana).....	52
Figura 29. Curvas de capacitância realizados em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo sol-gel e caulinita 3% em peso (tempo zero) e AA1200 com revestimento obtido pelo processo sol-gel (tempo zero).....	53
Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura dos pites das amostras após ensaio de corrosão utilizando: (a) revestimentos obtidos pelo processo sol-gel, (b) revestimentos obtidos pelo processo sol-gel com 3% de caulinita, (c) revestimentos obtidos pelo processo sol-gel com 33% de caulinita e (d) revestimentos obtidos pelo processo sol-gel com 66% de caulinita.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação e usos de ligas de alumínio.....	4
Tabela 2. Composição química (%) da liga AA7075.....	6
Tabela 3. Composição química da liga de alumínio (% em peso).....	19
Tabela 4. Espessura dos revestimentos híbridos obtidos pelo processo <i>sol-gel</i> com e sem caulinita quando realizadas em rota ácida.....	29
Tabela 5. Espessura dos revestimentos híbridos obtidos pelo processo <i>sol-gel</i> com e sem caulinita quando realizadas em rota alcalina.....	30
Tabela 6. Valores calculados para a largura a meia altura (FWHM), tamanho do cristal (D) pela equação de Scherrer e distancia interplanar das amostras (d) para o plano (0 0 1) pela equação de Bragg.....	37
Tabela 7. Variações de potenciais de pite e repassivação com valores em duplicata e com desvio padrão (σ) ± 10 a ± 30 , determinados a partir das curvas de voltametria cíclica realizadas em rota ácida com cargas no início e final do processo e em rota alcalina com cargas no final do processo, para amostra com revestimentos obtidos pelo processo <i>sol-gel</i> e amostras com revestimentos obtidos pelo processo <i>sol-gel</i> cobertos com caulinita.....	44
Tabela 8. Valores de capacitância em amostras de diferentes concentrações, com ou sem adição de caulinita, analisando-se o tempo zero e a inclinação.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAL: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO

ABNT: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS

DMSO: DIMETIL SULFÓXIDO

DRX: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

EDS: ESPECTOMETRIA DISPERSIVA EM ENERGIA DE RAIOS-X

FWHM: LARGURA A MEIA ALTURA DO PICO

GPTMS: 3-GLICIDOXIPROPIL TRIMETOXISILANO

MEV: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

MO: MICROSCOPIA ÓTICA

SHE: POTENCIAL PADRÃO DE HIDROGÊNIO

TEOS: TETRAETOXISILANO

UV: ULTRAVIOLETA

LISTA DE SÍMBOLOS

COMPRIENTO DE ONDA DO RAIOS = λ -X

θ = ÂNGULO

σ = DESVIO PADRÃO

μ = MÍCRON

E_{pit} = POTENCIAL DE PITE

E_{rep} = POTENCIAL DE REPASSIVAÇÃO

i = DENSIDADE DE CORRENTE

t_n =TEMPO DE NUCLEAÇÃO

t_{cor} = TEMPO DE INÍCIO DE CORROSÃO

C = CAPACITÂNCIA

F = FARADAY

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Alumínio e suas ligas.....	3
2.2. Corrosão por pite.....	6
2.3. Revestimentos obtidos pelo processo sol-gel.....	6
2.4. Revestimentos obtidos pelo processo sol-gel contendo partículas lamelares.....	11
2.5. Caulinita.....	12
2.6. Esfoliação da caulinita.....	14
2.7. DMSO e suas propriedades.....	16
2.9. Aplicação do revestimento pelo método dip coating.....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1. Materiais utilizados.....	19
3.2. Obtenção do revestimento pelo processo sol-gel.....	20
3.3. Aplicação do revestimento pelo método dip coating.....	21
3.4. Caracterização dos revestimentos.....	23
3.4.1. Morfologia.....	23
3.4.2. Análise por Difração de raios-X.....	24
3.5. Técnicas Eletroquímicas.....	25
3.6. Eletrólito, eletrodos e célula.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1. Caracterização do revestimento obtido pelo processo sol-gel com inserção de caulinita.....	29
4.1.1. Microscopia Óptica (MO).....	29
4.2. Esfoliação da caulinita com DMSO.....	31

4.2.1. Difração de raios-X.....	31
4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.3. Comportamento a corrosão.....	40
4.3.1. Voltametria cíclica.....	40
4.3.2. Cronoamperometria.....	45
4.4. Variações de capacitância do revestimento pela entrada de água.....	47
4.5. Análise por MEV da formação de pites no revestimento obtido pelo processo sol-gel após técnicas eletroquímicas.....	55
5.CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS.....	57

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Recentemente foram propostos revestimentos para proteger ligas de Al, já que as mesmas enfrentam problemas relacionados à corrosão, principalmente à corrosão por pites, fazendo com que houvesse a necessidade de proteção da superfície para retardar o processo de degradação (RODRIGUES *et al.*, 1997). Estudos sobre revestimentos baseados no processo *sol-gel* com silanos vem se aprimorando, já que o mesmo não causa problemas ambientais ou de saúde.

Estes revestimentos exercem excelente função de *primer*, pela sua natureza híbrida que combina propriedades dos polímeros orgânicos e das cerâmicas inorgânicas (SCHMUTZ, FRANKELT, 1998; HOFACKER, MECHTEL, MAGER, KRAUS, 2005), visto que o componente orgânico proporciona hidrofobicidade, elasticidade e compatibilidade com pinturas orgânicas, enquanto que o componente inorgânico proporciona o aumento da resistência ao risco, durabilidade e adesão ao substrato metálico (LEBLANC, FRANKEL, 2002).

O principal papel do revestimento anticorrosivo é proteger o metal formando uma barreira eficaz contra a corrosão por espécies presentes em diferentes ambientes (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2010). Inibidores de corrosão e nanopartículas podem ser adicionados aos revestimentos para melhorar o seu desempenho.

Mais recentemente, foram desenvolvidos diferentes revestimentos com distintas funcionalidades, os chamados revestimentos inteligentes. Neste contexto, cargas minerais tem sido adicionadas aos revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* com a função de liberar diferentes substâncias inibidoras, por apresentarem forma lamelar e terem distintas aplicações industriais (RAY, BOUSMINA, 2005). Um argilomineral lamelar muito utilizado em uma grande variedade de aplicações industriais é a caulinita, que possui baixa viscosidade, facilmente se dispersa em água e possui baixa capacidade de troca de íons. Geralmente é utilizada em formulações para revestimento de papel, mas recentemente vem sendo usada como enchimentos funcionais e extensores em tintas, plásticos e borrachas (MURRAY, 2000).

Por outro lado, tintas anticorrosivas de diferentes graus de sofisticação, tais como tintas contendo grafite e óxidos de ferro lamelares, fazem uso destas cargas minerais para dificultar a difusão de oxigênio e água, assim como de outros possíveis íons corrosivos através da tinta.

Estas tintas contém cargas com dimensões em torno de 1/10 (30 μ m) do total da espessura da tinta (300 μ m), e ao serem aplicadas em revestimentos, criam uma alta resistência à corrosão, pois há um efeito de barreira, bloqueando a difusão de H₂O, O₂ e Cl⁻. Este princípio, no entanto, não tem sido empregado até o momento em revestimentos produzidos pelo processo *sol-gel*, justificando-se o seu desenvolvimento. Para tanto é necessário incluir partículas lamelares submicrométricas, pois estes revestimentos frequentemente tem espessuras na ordem de 2 a 5 μ m.

No presente estudo pretende-se avaliar o efeito barreira promovido pela adição de partículas lamelares como a caulinita esfoliada ao revestimento obtido pelo processo *sol-gel* sobre a liga de AA7075, bem como obter uma fina camada do revestimento quando aplicado. Estes filmes são caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e avaliados quanto à resistência à corrosão por técnicas eletroquímicas.

De forma inédita, neste trabalho, a fim de aumentar as propriedades de barreira utilizou-se o revestimento obtido pelo processo *sol-gel* juntamente com cargas do mineral caulinita reduzido de duas ordens de grandeza (em relação à espessura das tintas), após passar por um processo de esfoliação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Alumínio e suas ligas

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre, tendo diversas aplicações já que possui uma grande leveza, condutividade elétrica, baixo ponto de fusão e resistência à corrosão. É um material leve, macio, resistente, maleável, dúctil e, quando exposto ao ar, forma rapidamente uma camada de óxido que lhe garante maior durabilidade e proteção, sendo de grande interesse para a indústria automotiva e aeronáutica (ABAL, 2007). Al pode se combinar com a maioria dos metais para formar ligas, com maior resistência mecânica, resistência à corrosão ou mesmo maior fluidez no preenchimento de moldes.

Por ser um metal passivo com potencial de redução muito abaixo do potencial redox verificado em meios aquosos, as ligas de alumínio apresentam a desvantagem de serem suscetíveis em meios contendo halogenetos (principalmente íons cloreto) a todos os tipos de corrosão localizada. Isto inclui a corrosão por pites, por fresta, intergranular e filiforme e, também, os tipos associados a tensões mecânicas, como a corrosão sob tensão e a corrosão fadiga (KAESCHE, 2003). Este inconveniente é contornado, por exemplo, por tratamentos de conversão à base de cromato, no qual se utiliza cromo hexavalente, resultando em problemas ambientais (NASSAR, MESSADDEQ, RIBEIRO, 2002).

Revestimentos híbridos obtidos pelo processo *sol-gel* estão sendo estudados como possíveis substitutos aos processos a base de cromatos, por apresentarem boa adesão, tanto ao metal quanto à tinta, assim como boas propriedades barreira (RAY, BOUSMINA, 2005).

De acordo com a Associação Brasileira do Alumínio, as ligas da série Al-Mg são as mais resistentes à corrosão e facilmente produzidas e soldadas. As que contêm Mg e Si possuem elevada resistência à corrosão, mas perdem um pouco da sua trabalhabilidade. Já as que contêm Cu ou Zn são tão resistentes mecanicamente quanto o aço estrutural, mas necessitam de proteção superficial.

As ligas de alumínio possuem baixa densidade, boa ductibilidade, boa condutividade térmica e elétrica, além de boa resistência mecânica e boa resistência à corrosão (GENTIL, 1987).

Aumentando a resistência mecânica do alumínio pela adição de elementos de liga, obtém-se uma vasta gama de ligas, as quais poderão ser utilizadas para diversas aplicações, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação e usos de ligas de alumínio.

Série	Principais Elementos de Liga	Aplicações principais
1XXX	Al comercialmente puro (Al \geq 99,0 e 99,5%)	Contatos elétricos, trocador de calor, utensílios domésticos
2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica, transporte, máquinas e equipamentos
3XXX	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas, painéis, carrocerias de ônibus, construção civil
4XXX	Al-Si	Metal de adição para soldas das ligas 1XXX, 3XXX e 6XXX
5XXX	Al-Mg	Aplicações náuticas, carrocerias de ônibus, construção civil
6XXX	Al-Mg-Si	Perfis arquitetônicos, equipamentos rodoviários e componentes automotivos
7XXX	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Peças sujeitas aos mais elevados esforços mecânicos na indústria aeronáutica, militar,

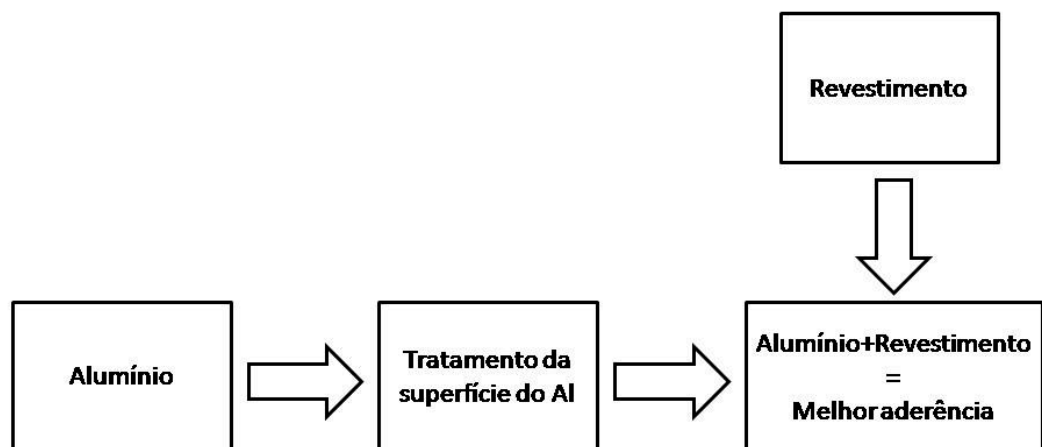
máquinas e equipamentos,
moldes para injeção de
plásticos

Fonte: ABAL (2007)

Como as propriedades de resistência à corrosão dessas ligas são inferiores às do alumínio puro há necessidade de utilizar métodos de proteção contra a corrosão. Um dos processos utilizados é o cladeamento, no qual há a laminação da chapa de liga de alumínio juntamente com folhas finas de outra liga (SANTOS, 2011), geralmente alumínio comercialmente puro.

As ligas de alumínio devem passar por um processo de tratamento em sua superfície, como lixamento e muitas vezes polimento. A proteção do alumínio é geralmente feita com revestimentos orgânicos, para uma maior resistência contra a corrosão, já que os mesmos aderem melhor ao substrato após seu tratamento de superfície, conforme mostrado na figura seguinte:

Figura 1. Tratamento de superfície do alumínio.



A liga de alumínio AA7075 utilizada nesse trabalho é uma típica liga que possui uma excelente usinabilidade e alta resistência mecânica. Suas propriedades químicas são mostradas na Tabela 2, e expressas em percentagem, obedecendo à norma ABNT NBR ISO 209:2010.

Tabela 2. Composição química nominal (%peso) da liga AA7075

Si	0,40
Fe	0,50
Cu	1,20-2,0
Mn	0,30
Mg	2,10-2,90
Cr	0,18-0,28
Zn	5,10-6,10
Ti	0,20
Al	87,17-99,00
Outros	0,05-0,15

Fonte: ABNT NBR ISSO 209:2010

2.2 Corrosão por pites

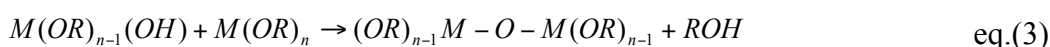
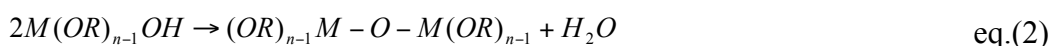
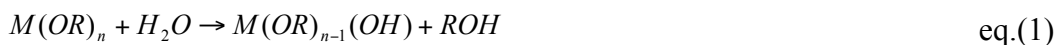
A corrosão por pites se caracteriza por um ataque localizado e se inicia em diversos pontos da superfície de metais quando os mesmos estão na presença de halogenetos como o cloreto, podendo causar a perfuração do material. O pite nucleia com o rompimento da película passiva do material, causado por agentes químicos ou esforços mecânicos. Após o início do pite ele tende a crescer cada vez mais já que o pH no interior do pite se altera substancialmente no sentido ácido, dificultando a restituição da passivação inicial (GENTIL, 1987).

2.3. Revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel*

São revestimentos de grande interesse em aplicações comerciais devido a suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos (JOSÉ, PRADO, 2005).

No processo *sol-gel* a solução é uma dispersão coloidal obtida do resultado da formação de partículas finas coloidais ou polímeros. Trabalha-se com baixas temperaturas, e como resultado obtém-se revestimentos que não modificam as propriedades de substratos, sendo usados em uma área de superfície grande ou pequena (SAKKA, 1994).

Os revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* são formados por reações simultâneas de condensação e hidrólise originadas a partir de precursores organoalcoxissilanos, formando uma rede polimérica híbrida. Uma variedade de alcóxidos de metais, $M(OR)_n$ onde R representa o grupo orgânico e M um metal, podem ser usados como precursores na reação. As reações que acontecem para a formação do filme podem ser representadas pelas seguintes equações de hidrólise (equação 1) e condensação (equações 2 e 3) (BUCHHEIT, GRANT, 1997):



Geralmente são utilizados alcóxidos contendo silício ($M=Si$, $n=4$) e zircônio ($M=Zr$, $n=4$) (MOUTARLIER, NEVEU, GIGANDET, 2008), pois estes materiais são bons candidatos para aplicações em revestimentos protetores de Al-ligas, devido a sua característica de alta aderência ao metal. No entanto, eles apresentam microporos e fendas que proporcionam caminhos para a difusão de espécies corrosivas (LAMAHA *et al.*, 2008). Inibidores de corrosão e nanopartículas podem ser adicionados a esses revestimentos para melhorar o seu desempenho (SHCHUKIN *et al.*, 2006). A incorporação de inibidores de corrosão no revestimento obtido pelo processo *sol-gel* pode melhorar a resistência à corrosão, já que suprime defeitos no mesmo. Compostos contendo fosfatos, vanadatos, boratos, cério e molibdatos quando adicionados ao revestimento obtido pelo processo *sol-gel* mostraram ter ação inibidora sobre o processo de corrosão (TWITE, BIERWAGEN, 1998; FEDRIZZI, DIAMANTINI, 1988).

Metroke *et al.* avaliaram a razão entre quantidade de água de hidrólise e quantidade do composto orgânico, mostrando suas influências na microestrutura do filme e na resistência à corrosão. Também estudaram a composição do

revestimento, período e temperatura que se mostraram determinantes frente à resistência à corrosão. Um filme obtido pelo processo *sol-gel* com alcóxido de zircônio e titânio e tris(trimetilsilil)fosfato como aditivo foi estudado por Lamaka *et al.* O filme formado mostrou boa adesão ao substrato e aumentou a proteção contra a corrosão devido à formação de ligações Mg–O–P estáveis.

Tan *et al.* estudaram o filme obtido pelo processo *sol-gel* baseado em metacriloxipropiltrimetoxisilano ou 3-mercaptopropiltrimetoxisilano e sílica coloidal para selar os poros das camadas anodizadas sobre Mg. Foi mostrado que o mesmo promove proteção contra a corrosão selando fisicamente os poros das camadas anodizadas. RajathVarma *et al.* estudaram as propriedades anticorrosivas do nitrato de magnésio em uma liga de AA2024-T3 e mostraram que metiltrimetoxisilano contendo 0,7% de nitrato de magnésio é capaz de superar o tratamento a base de cromo. Por outro lado, Voevodin *et al.* investigaram a resistência à corrosão do revestimento *sol-gel* epóxi-zircônia contendo inibidores tais como $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, NaVO_3 e Na_2MoO_4 . Os filmes obtidos pelo método *sol-gel* com NaVO_3 e Na_2MoO_4 não promoveram a proteção adequada contra a corrosão, devido à diminuição da estabilidade da rede de *sol-gel*. No entanto, os revestimentos dopados com cério se mostraram mais eficientes.

Inibidores orgânicos também podem ser incorporados à matriz de filmes obtidos pelo processo *sol-gel*. Ysakau *et al.* estudaram a influência da adição dos inibidores orgânicos (Benzotriazol e 8-hidroxiquinolina (8HQ)), e inorgânicos (nitrato de cério) em ligas AA2024. O sal de cério e 8HQ são aditivos que podem promover efeito barreira do revestimento obtido pelo processo *sol-gel*. No entanto, o benzotriazol diminuiu as propriedades barreira e não promove a resistência à corrosão adequada.

Partículas de zircônia também são adicionadas ao revestimento *sol-gel* para a proteção contra a corrosão dos filmes e se mostram mais eficientes quando o revestimento é híbrido e não somente inorgânico (NOROUZI, GAREKANI, 2014). De acordo com Zheludkevich *et al.*, a ligação química formada entre o alumínio e o revestimento obtido pelo processo *sol-gel* contribui para melhorar a aderência e, além disso, esses revestimentos, especialmente os filmes híbridos, fornecem uma grande barreira contra a absorção de eletrólitos. No entanto, o

revestimento não é suficiente para proteger de forma eficaz a um longo prazo o substrato de metal contra a corrosão.

A possibilidade de duas camadas do filme obtido pelo processo *sol-gel* para proteção contra a corrosão também vem sendo estudada em materiais de alumínio usados para conservar alimentos. A fim de aumentar as propriedades de barreira, o *sol-gel* em contato com os alimentos foi dopado com nanopartículas de Hidrotalcita (HT). HT é um aditivo autorizado a ser incluído nos materiais e objetos destinados a serem expostos ao produto alimentício (ÁLVAREZ *et al.* 2014).

Kalenda *et al.* sugerem a utilização de óxidos de ferro micáceos (que consiste em uma estrutura de Fe_3O_4 e o Fe_2O_3) para ser utilizado como um pigmento para proteção de tintas e alguns tipos de estruturas metálicas incluindo pontes, tanques de armazenamento e torres de energia elétrica. A ação protetora é devido ao alinhamento das lamelas de pigmento no filme da tinta. As partículas que se sobrepõem atuam como barreira contra a penetração de íons corrosivos.

Dependendo da natureza do mecanismo da proteção anticorrosiva, os revestimentos podem ser divididos em dois grupos:

1. Revestimento de proteção de barreira;
2. Revestimentos de proteção e de inibição.

O revestimento de proteção de barreira obtido pelo processo *sol-gel* é um tipo de tratamento de superfície de metal onde é criada uma película inerte de espessura suficiente para que seja impermeável ao ambiente. Desta forma, partículas lamelares são inseridas entre a base do metal protegido e do seu ambiente (KALENOVA, VESELY, KALENDA, 2006).

O desempenho do revestimento obtido pelo processo *sol-gel* depende em grande parte das propriedades de adesão desse revestimento, ou seja, da força da ligação química formada entre o silano e o metal, sendo clara a necessidade de uma investigação profunda da influência da microestrutura do substrato sobre a formação da camada de *sol-gel*.

O processo realizado para formação do revestimento pode ser afetado por diversas condições:

1. pH;
2. temperatura;
3. umidade;
4. proporção entre reagentes;
5. tempo de hidrólise e
6. composição do solvente.

No que diz respeito ao pH, as reações de hidrólise e condensação de alcóxissilanos requerem o uso de catalisadores, os quais se obtêm diferentes estruturas quando se utiliza catalisadores ácidos ou básicos (NASSAR, MESSADDEQ, 2002). Os catalisadores ácidos têm estruturas mais lineares e fáceis de dispersar, enquanto os catalisadores alcalinos possuem estruturas mais ramificadas e condensadas, não havendo uma boa dispersão em matrizes poliméricas.

Os reagentes silanos normalmente utilizados na síntese de revestimentos protetores contra a corrosão são o TEOS (Tetraetoxisilano), que possui em sua estrutura quatro grupos etóxi hidrolisáveis, e o GPTMS (3-Glicidoxipropil trimetoxisilano), que possui grande potencial de produção de revestimentos compactos já que tem a possibilidade de reação em ambos os lados da molécula (FERRERO, PERIOLATTO, 2013; RAUTER *et al.*, 2013).

A temperatura muito elevada para secagem do revestimento sobre o metal pode degradar o silano (ZHU, VAN OOIJ, 2004).

Poucos estudos mostram a influência do tempo de hidrólise, enquanto alguns revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* permaneceram dias em repouso até a aplicação (CABRAL, DUARTE, MONTEMOR, FERREIRA, 2005), outros trabalhos mostram a aplicação poucos minutos depois de preparado.

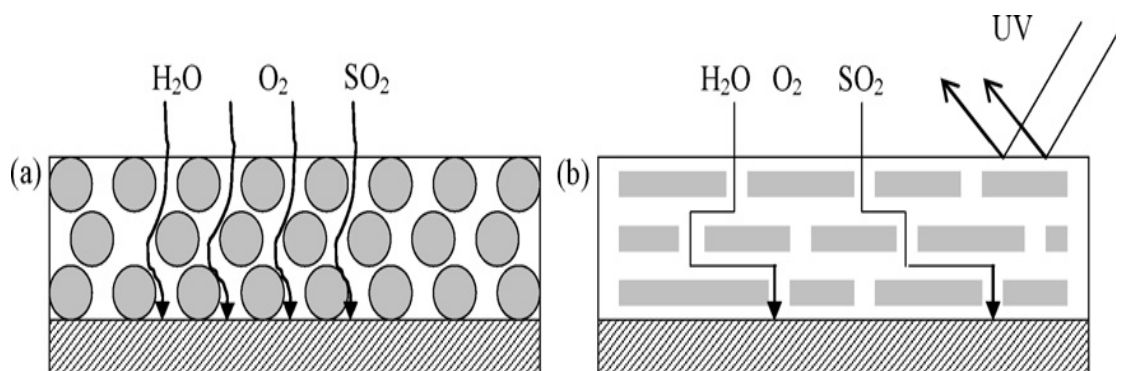
No caso de filmes finos, imperfeições, tais como porosidade, rachaduras, contornos de grãos no filme policristalino, a falta de homogeneidade do índice de refração, ou rugosidade da superfície podem promover a dispersão de luz e perdas ópticas. A maioria desses defeitos aparecem durante o processo de deposição ou

durante o tratamento térmico. No entanto, controles rigorosos durante a deposição do revestimento podem reduzir problemas de qualidade da camada (LIS *et al.* 2006).

2.4. Revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* contendo partículas lamelares

Estudos mostram que a resistência à corrosão de pinturas pode ser melhorada com a utilização de partículas lamelares incorporadas ao revestimento obtido pelo processo *sol-gel* para liberação de inibidor, chamado de efeito *smart coating* (VESEL'Y, KALEDOVA, 2008) ou a incorporação de partículas lamelares de grandes dimensões (em torno de 30 μm) como efeito barreira contra a difusão em tintas de espessura em torno de 300 μm (TAVANDASHTI, SANJABI, 2010), pois as mesmas se distribuem em camadas paralelas ao substrato, aumentando o caminho até a superfície para que os íons corrosivos penetrem no revestimento (Figura 2).

Figura 2: Difusão dos meios agressivos através da camada de revestimento: (a) com partículas isométricas lamelares, (b) com partículas não isométricas lamelares.



Fonte: KALEDOVA (2002)

Dessa maneira, as partículas orientadas melhoram as propriedades mecânicas dos filmes e previnem a penetração de umidade, oxigênio e substâncias corrosivas (VESEL'Y, KALEDOVA, 2008). As partículas lamelares com alta razão de aspecto orientada no filme, paralelas à superfície, aumentam muito o

caminho de difusão ao metal, em cerca de 10 vezes a espessura do filme, o que leva ao retardo do processo de corrosão (KALEDOVA, 2002).

Por apresentarem formas lamelares, muitas micas são utilizadas em tintas. Algumas das mais apropriadas são a muscovita e a biotita que aumentam a viscosidade da tinta substancialmente e reduzem a sedimentação de outros pigmentos e cargas inorgânicas (RAY, BOUSMINA, 2005). A montmorilonita também foi estudada adicionada a resina epóxi, mostrando proporcionar grande melhora nas propriedades barreira do polímero (NEMATOLLAHI *et al.*, 2010).

A especularita (hematita especular – Fe_2O_3) é outro mineral lamelar que tem sido largamente utilizado em revestimentos e que apresenta excelentes propriedades barreira, proporciona melhor aderência ao substrato e protege o revestimento contra radiação UV (GIÚDICIE, BENÍTEZ, 2000).

Os pigmentos lamelares mais amplamente utilizados para revestimentos contra a corrosão são os óxidos de ferro micáceos. Do ponto de vista químico trata-se de um óxido férrico em uma estrutura cristalina lamelar (KALENDA *et al.*, 2004).

2.5. Caulinita

Os solos podem ter suas microtexturas altamente modificadas através de atividades industriais, onde a transição sólido-líquido é utilizada em processos tecnológicos (indústria cerâmica). A capacidade de materiais argilosos mudarem de estado físico também é empregada na construção civil, como para fluidos de perfuração ou cimentos (PANTET, MONNET, 2007).

A modificação superficial das argilas, tais como a caulinita, se torna extremamente importante para melhorar as suas aplicações. O termo argila se refere a um material de ocorrência natural, o qual é composto, primariamente, por minerais de granulometria fina (inferior a $2 \mu\text{m}$) e que possuem ampla utilização industrial. Além dos argilominerais, as argilas naturais geralmente contêm outros materiais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais. Podem conter também minerais não cristalinos (GUGGENHEIM, MARTIN, 1995).

Caulim é uma rocha, geralmente de cor branca e de boa inércia química; devido as suas características, é amplamente utilizado na indústria. A principal aplicação do caulim é como carga na indústria do papel, sendo também utilizado como matéria prima para produção de tintas, materiais cerâmicos, borrachas, plásticos, remédios, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes e outros. O tamanho e distribuição de tamanho da partícula são muito importantes na determinação das utilizações industriais da caulinita.

O mineral do caulim mais comum e importante industrialmente é a caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, um aluminossilicato lamelar que apresenta dois tipos de superfícies. Um lado da lamela contém alumínio e é recoberto com grupos hidroxila e o outro, que contém silício, é recoberto com átomos de oxigênio. A caulinita tem composição química teórica de 13,96% de H_2O , 39,50% de Al_2O_3 e 46,54% de SiO_2 .

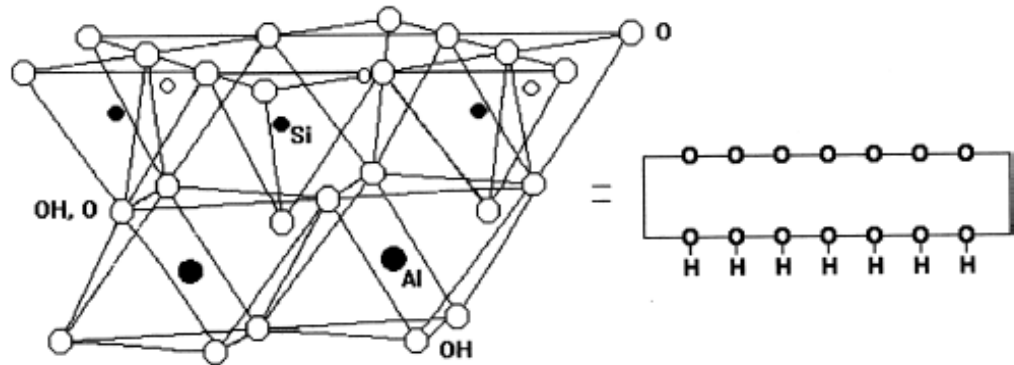
Entre as propriedades físicas da caulinita, são citadas (SILVA, 1993) principalmente as mencionadas abaixo:

1. Desfloculação – é o ponto no qual a caulinita mais se aproxima de sua viscosidade mínima.
2. Granulometria – é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menos que 0,2 microns);
3. Cristalinidade – apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;
4. Densidade real – 2,6 g/cm^3 ;
5. Ponto de fusão – de 1.650 a 1.775°C;
6. Resistência mecânica – baixa em relação às outras argilas;
7. Plasticidade – menos plástico que as demais argilas;
8. pH – depende do poder de troca do íons e das condições de formação do caulim; é medido com potenciômetro e oscila entre 4,3 e 7.

A caulinita tem baixa viscosidade, não apresenta substituições isomórficas em sua estrutura e cada camada estrutural é constituída pela combinação de folhas tetraédricas de SiO_4 e folhas octaédricas de $Al(OH)_6$ em uma proporção de 1:1,

ou seja, a unidade estrutural primária é composta por uma folha octaédrica formando a lamela 1:1 (Figura 3).

Figura 3. Estrutura da Caulinita



Fonte: GARDOLINSKI, WYPYCH, CANTÃO (2001).

A força que une as camadas tem sido atribuída a ligações de hidrogênio entre o oxigênio de uma folha tetraédrica (SiO_4) e a hidroxila de uma folha octaédrica ($\text{Al}(\text{OH})_6$) subsequente, aumentada pela força de Van der Waals (THENG, 1979).

2.6. Esfoliação da caulinita

Como as lamelas da caulinita são ligadas umas as outras através de ligações de hidrogênio, há muita dificuldade em intercalar íons em sua estrutura. Uma alternativa seria a intercalação indireta na caulinita, através da utilização de agentes intercalantes primários altamente polares utilizados para a expansão lamelar da caulinita, como DMF ou DMSO (GARDOLINSKI, WYPYCH, 2001; SUN *et al.*, 2011), a fim de permitir a interação da argila com moléculas maiores (SILVA *et al.*, 2014).

A intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas, nos espaços interlamelares das argilas, leva à obtenção de nanocompósitos com propriedades específicas e tem despertado o interesse para possíveis aplicações industriais. Uma importante característica é a possibilidade da formação de ligações covalentes com moléculas específicas nestas lamelas, ou sua modificação pelo

processo de funcionalização da matriz lamelar, com a intenção de atribuir características próprias à matriz. A intenção deste interessante procedimento é a obtenção de novos materiais, semelhantes aos obtidos pela intercalação de compostos orgânicos e inorgânicos. Geralmente, o processo de intercalação envolve a intercalação de pequenas moléculas polares como etapa prévia da intercalação de outras moléculas pelo deslocamento destas. Por outro lado, também é possível obter materiais híbridos orgânico-inorgânicos pela funcionalização dos grupos OH ligados ao alumínio com moléculas orgânicas ligadas covalentemente (SANTOS, 1989; MURAKAMI, ITAGAKI, KURODA, 2004).

Uma das maneiras de promover a intercalação envolve o uso da caulinita hidratada que pode ser preparada tratando-se a caulinita organofuncionalizada com álcoois ou água (RAYTHATHA, LIPSICAS, 1985). Outras metodologias envolvem a esfoliação parcial da caulinita através dos processos de intercalação com moléculas orgânicas (MAXWELL, MALLA, 1999) e inorgânicas (RAYTHATHA, LIPSICAS, 1985).

Há algumas moléculas orgânicas que podem ser diretamente intercaladas dentro da caulinita. Este é o caso para o dimetilsulfóxido, N-metilformamida, acetamida, formamida, acetato de potássio e acetato de amônio. Estas moléculas são divididas em dois tipos (MBEY *et al.*, 2013):

1. Os compostos, tais como formamida e uréia, que contêm dois grupos distintos aceptores e doadores de hidrogênio;
2. Os compostos com um elevado momento dipolar, tais como o tensoativo dimetilsulfóxido.

Valasková *et al.*, estudaram a expansão da caulinita por intercalação com 20% em peso de água e 40% em peso de uréia, utilizando procedimentos de moagem e com baixas temperaturas, observando que as partículas finais da caulinita foram mais finas do que do material de partida.

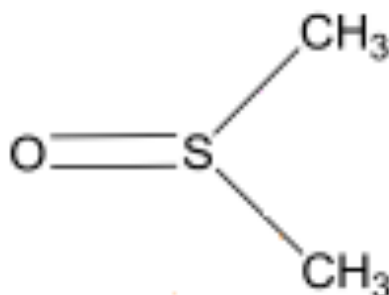
Silva *et al.*, estudaram a intercalação da caulinita com a utilização do precursor DMSO, a fim de permitir a interação da argila com moléculas maiores, onde obtiveram como resultados a esfoliação do material e observaram que

quando se intercala cobalto na argila não há alterações nos grupos de hidroxila da mesma.

2.7. DMSO e suas propriedades

O dimetilsulfóxido é um organossulfurado de fórmula molecular C_2H_6SO como mostrado na figura 4.

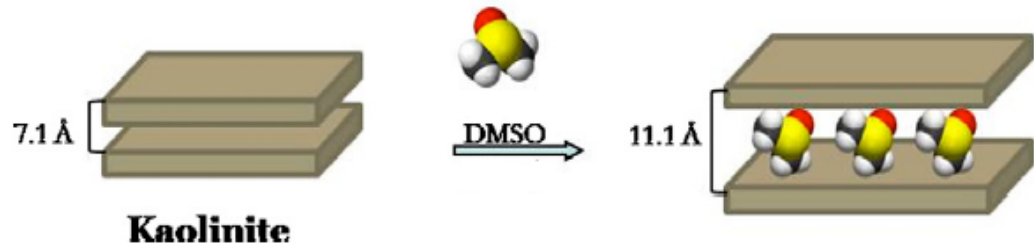
Figura 4. Estrutura do DMSO



Além de ser utilizado como solvente e reagente, apresenta diversas atividades biológicas. Sendo um solvente altamente polar, apresenta alta afinidade por hidrogênios em ligações polares, formando ligações mais fortes com estes do que as formadas entre as moléculas de água (CARDOSO, 2011). O DMSO também tem aplicação na química de coordenação como ligante em complexos (ALESSIO, 2004), também é utilizado para a intercalação e esfoliação da caulinita (ELBOKL; DETELLIER, 2008; MATUSIK; KLAPYTA, 2013).

Na figura 5 pode-se visualizar a intercalação do DMSO na molécula da caulinita, onde há um aumento na distância interplanar da mesma.

Figura 5. Representação do composto intercalante DMSO na molécula de caulinita.

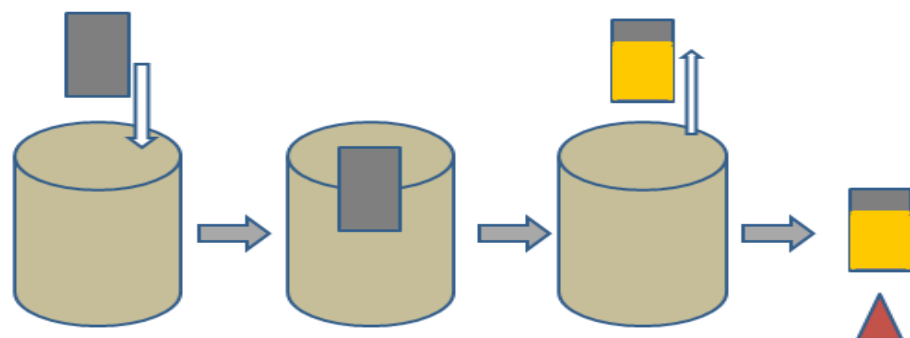


Fonte: Adaptado de ELBOKL; DETELLIER, 2008.

2.8. Aplicação do revestimento pelo método *dip coating*

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip coating*, cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma (OLIVEIRA, ZARBIN, 2005). A técnica é simples, fácil e rápida, já que a imersão do metal na solução com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* se dá em poucos minutos e posteriormente há a secagem, conforme mostra a figura 6.

Figura 6. Aplicação do revestimento pelo método *dip coating*.



O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade baixa, controlada, constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução também é um fator de controle importante (OLIVEIRA, ZARBIN, 2005), podendo variar de 1 até 10 minutos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

Para o presente estudo foram utilizadas amostras de liga de alumínio AA7075, com a composição apresentada na Tabela 3.

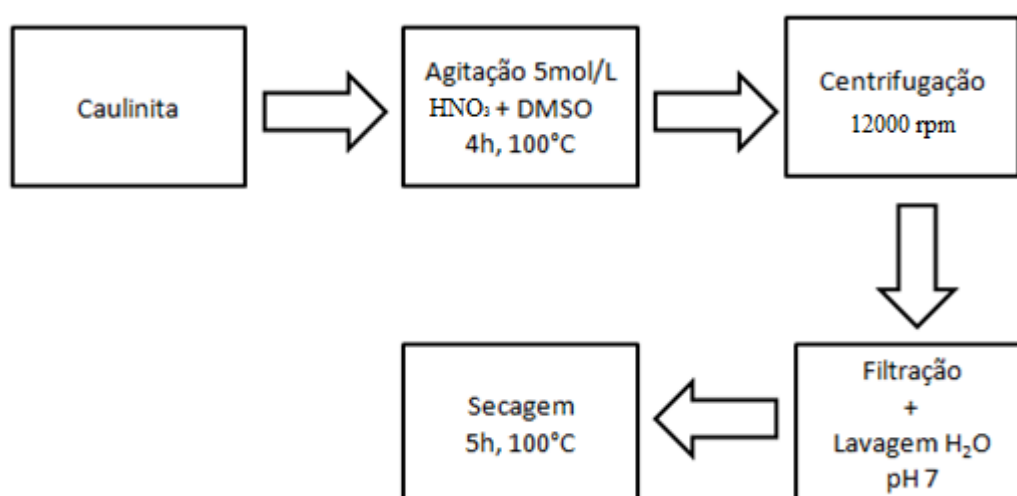
Tabela 3. Composição química da liga de alumínio (% em massa).

Amostra	Si	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
AA7075	0,45	1,1	0,3	2,5	0,23	5,75	0,2

As amostras foram cortadas em 1x2cm, lixadas com lixas de carbetto de silício na ordem de granulometrias: #220, #400, #800, #1200, #2400 e #4000, lavadas com álcool isopropílico, secas e armazenadas em dessecador sob vácuo.

O contato elétrico das amostras foi feito com fio de cobre introduzido em um orifício feito no canto da amostra.

A amostra de caulinita foi recebida do Laboratório de Processamento de Minérios -UFRGS, e esfoliada conforme o esquema abaixo.



Utilizou-se para a esfoliação 100g de caulinita colocadas em 1L de HNO₃ 5mol/L e agitada com 0,2 L de DMSO durante quatro horas a uma temperatura de 100°C. A centrifugação objetivou a separação das fases por decantação. A fase com caulinita foi filtrada e lavada com água destilada para remover as moléculas de HNO₃ e DMSO em excesso. Após esse processo, a caulinita filtrada foi levada ao forno por cinco horas a uma temperatura de 100°C para sua secagem.

3.2. Obtenção do revestimento pelo processo *sol-gel*

O processo para fabricação do revestimento obtido pelo processo *sol-gel* consistiu na hidrólise de:

- ✓ 5mL de GPTMS;
- ✓ 5mL de TEOS;
- ✓ 1mL de ácido nítrico 10% (HNO₃) e
- ✓ 10mL de álcool isopropílico.

Todos os reagentes foram agitados a 25°C por 3h.

Os revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* com adição do argilomineral caulinita foram realizados de três maneiras diferentes e consistiram na hidrólise de:

1. 5mL de GPTMS, 5mL de TEOS, 1mL de HNO₃ 10% em massa de caulinita suspensa em 10mL de álcool isopropílico são agitados a 25°C por 3h. Utilizou-se ultrassom (UNIQUE – MAXCLEAN 1450) para suspensão. O pH da solução medido foi de 6.

2. 5mL de GPTMS, 5mL de TEOS e 1mL de HNO₃ 10% foram agitados a 25°C por 2h. A caulinita foi pesada, suspensa em 10mL de álcool isopropílico por 15min em ultrassom. Após, a suspensão foi adicionada à mistura de GPTMS, TEOS e HNO₃ e agitada por 1h. O pH da solução medido foi de 6.

3. 5mL de GPTMS, 5mL de TEOS e 1mL de hidróxido de amônio 29% (NH₄OH) são agitados a 25°C por 2h. A caulinita foi pesada, suspensa em 10mL de álcool isopropílico por 15min em ultrassom. Após, a suspensão foi adicionada à mistura de GPTMS, TEOS e NH₄OH e agitou-se por 1h. O pH da solução medido foi de 10,5.

3.3. Aplicação do revestimento pelo método *dip coating*

Os revestimentos foram aplicados pelo processo *sol-gel* sobre uma liga de alumínio via *dip coating*.

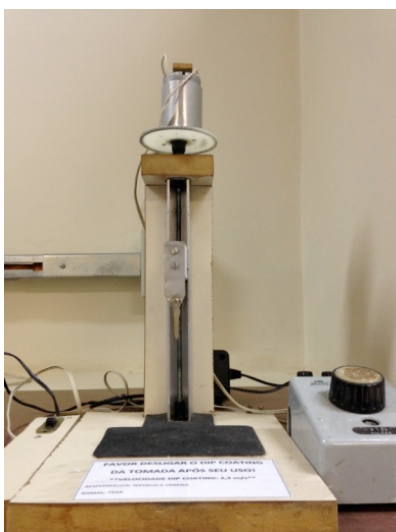
Inicialmente foram estudadas as variáveis envolvidas no preparo da solução, tais como: reagentes empregados; proporção molar dos reagentes; ordem e velocidade de adição dos reagentes; tempo de agitação e repouso da solução.

Após a definição da composição da solução, partiu-se para a definição dos parâmetros de deposição do filme no substrato, tais como: limpeza do substrato; velocidade de imersão; quantidade de deposições e temperatura de secagem utilizada após a aplicação de cada camada.

As amostras de alumínio, depois de lixadas, foram cuidadosamente limpas com água destilada e solução de EXTRAN 25%; por último foram secas em estufa por 2 min a uma temperatura de 90°C.

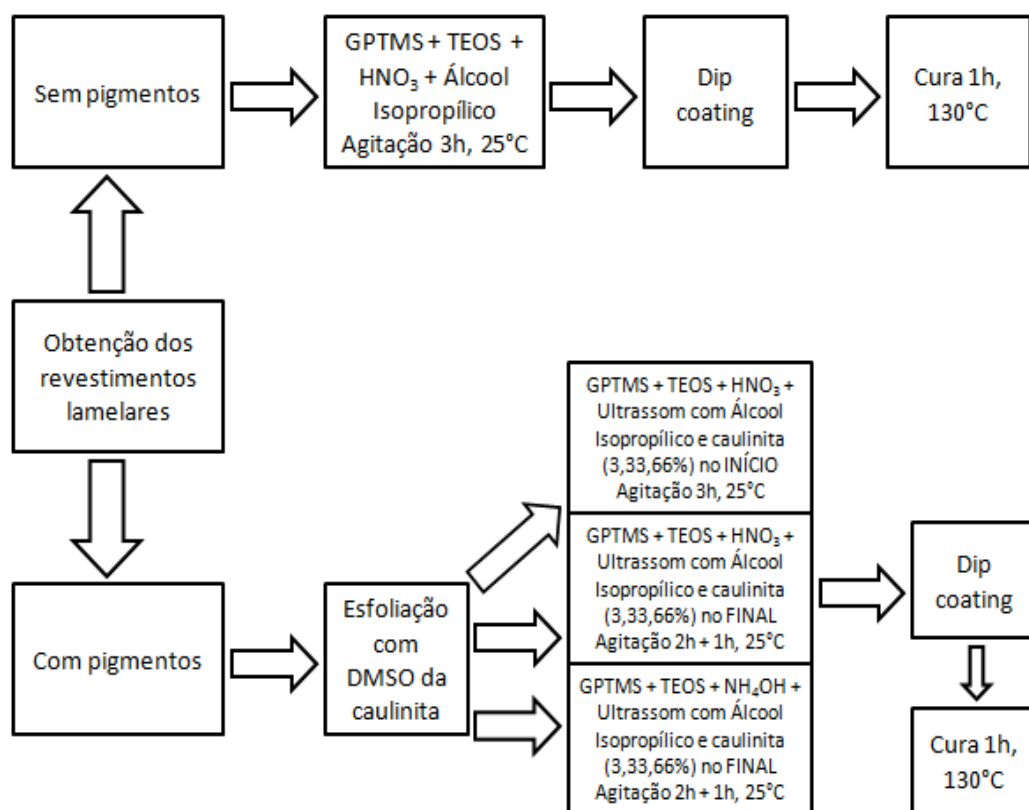
Após secagem em estufa, os substratos foram resfriados até a temperatura ambiente antes de iniciar a aplicação do revestimento. Em seguida, foi realizada a imersão do substrato na solução, utilizando o equipamento para *dip coating*, de construção própria, mostrado na figura 7, com velocidade constante de 2 cm/s.

Figura 7. Equipamento para *dip coating*.



Após cada recobrimento, as amostras foram secas em estufa à temperatura de 130°C por 1h. Pelo diagrama de blocos da figura 8 podemos visualizar a preparação dos revestimentos, no qual os revestimentos obtidos sem pigmentos, são os que não possuem carga do mineral caulinita e, os com pigmentos, são os que possuem carga do mineral caulinita.

Figura 8. Preparação dos revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* com e sem caulinita.



Uma vez realizados esses procedimentos, os filmes com diferentes porcentagens em volumes de caulinita (3%, 33% e 66%) foram caracterizados quanto à espessura e realizados testes eletroquímicos.

3.4. Caracterização dos revestimentos

3.4.1. Morfologia

Foram utilizados dois tipos de microscópios:

✓ O equipamento utilizado foi o microscópio óptico, marca Olympus DP20 - BX60M dotado de uma câmera fotográfica, empregado na verificação de espessura do revestimento e ataque a corrosão na amostra.

O procedimento consistiu em realizar um risco nos revestimentos após secagem em estufa, utilizando uma lâmina afiada de aço cirúrgico. O risco foi feito na posição transversal à lâmina, próximo à região do centro do filme. A amostra foi posicionada no equipamento de modo que permitisse medir a espessura do revestimento pela profundidade de foco. Utilizando a abertura ao máximo mediu-se a distância focal entre a superfície do metal e a superfície do revestimento.

✓ O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran, com sistema computacional de aquisição de imagens.

Foram realizadas análises de topo e seção transversal, para identificação quanto à morfologia, tamanho e distribuição do argilomineral caulinita.

3.4.2. Análise por Difração de raios-X

O equipamento utilizado foi o Difratorômetro de raios-X (DRX) usando um difratômetro cruzado com goniômetro D500, marca Siemens, verificando a estrutura cristalográfica da caulinita e suas mudanças durante o processo de esfoliação com DMSO. Neste método, uma radiação é incidida sobre a amostra cristalina ou semicristalina em pó e difratada. Os ângulos de difração da radiação são detectados e assim junto com as respectivas indexações pode-se encontrar as dimensões da célula unitária do cristal sob análise. A técnica permite avaliar os espaçamentos interplanares basais da amostra, bem como o tamanho dos cristais.

Dados da literatura (CABEDO, L. *et al.*, 2004. ARAÚJO, J.C. *et al.*, 2006) foram utilizados como base para identificar os picos e ângulos esperados para a caulinita e caulinita esfoliada, bem como calcular a variação do afastamento de picos.

As amostras foram caracterizadas por difração de Raios-X para verificação do tamanho do cristalito (lamela) através da equação de Scherrer (equação 4) e da distância interplanar através da equação de Bragg (Equação 6).

$$D_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad \text{eq. (4)}$$

$$\beta = \pi \cdot \text{FWHM} / 180 \quad \text{eq. (5)}$$

$$2d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad \text{eq. (6)}$$

Onde,

D_{hkl} = tamanho cristalográfico médio na direção hkl

K = fator de forma no valor de 0,89

λ = comprimento de onda do Raio-X no valor de 1,54 Å

FWHM = largura a meia altura do pico hkl (Índice de Miller)

θ = ângulo de difração

d = distância interplanar segundo Bragg

Para isto foi analisado o plano (0 0 1), plano basal da célula hexagonal, perpendicular a espessura da lamela.

Para medir os picos referentes às reflexões foram utilizadas as condições de operação seguintes: Radiação Cu K α 40KV, velocidade do goniômetro 0,05° por passo em 2 θ , com tempo de contagem de 1 segundo (por passo) e coletados de 2 θ = 5° a 30°.

3.5. Técnicas Eletroquímicas

- 1- Foram empregadas três técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica, cronoamperometria e medida de capacitância.
- 2- As medidas foram realizadas em potenciostato Autolab PGSTAT 100, a uma temperatura de 25°C. Para voltametria cíclica utilizou-se potencial inicial de -1081mV, fazendo com ele tivesse uma reversão ao mesmo potencial, e a uma velocidade de varredura de potencial de 1mV/s, verificando o potencial de pite (Epit – potencial no qual se inicia o aparecimento de pites). Para cronoamperometria utilizou-se o

potencial de -550 mV, verificando o desempenho dos filmes protetores pela polarização das amostras entre o potencial de repassivação (E_{rep}) e o potencial de pite (E_{pit}). Foi medida a capacitância na frequência constante de 5000 Hz e em potencial aplicado de -423 mV (SHE), medindo a velocidade penetrante de água e íons no revestimento.

- 3- As técnicas de voltametria e cronoamperometria foram realizadas em amostras da liga AA7075, com revestimento obtido pelo processo *sol-gel*, e com cargas de 3, 33 e 66% em peso de caulinita sobre o revestimento. A técnica de medida da capacitância foi realizada em amostras da liga AA1200, que possui maior resistência contra a corrosão, com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* e com carga de 3% em peso de caulinita sobre esse revestimento.

3.6. Eletrólito, eletrodos e célula

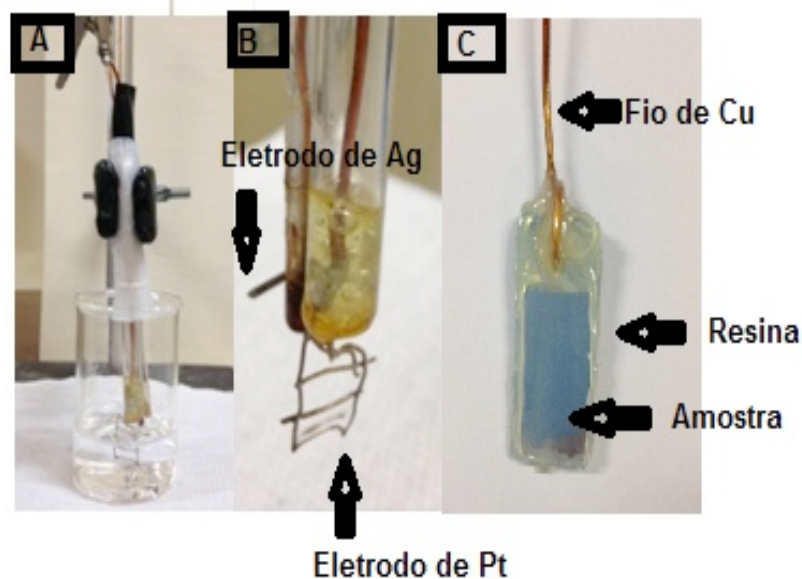
Os experimentos eletroquímicos foram realizados por meio de testes de voltametria cíclica e cronoamperometria em solução NaCl 0,1mol/L. O preparo da solução foi realizado com NaCl dissolvido em água destilada e o pH final medido foi 6,9. No teste de medida de capacitância a solução de NaCl foi utilizada em diferentes concentrações: 0,01mol/L; 0,025mol/L; 0,05mol/L; 0,1mol/L.

Os testes de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados em uma célula de três eletrodos imersos em solução NaCl 0,01mol/L, como mostrado na figura 9, onde:

- ✓ Eletrodo de referência: $AgCl / Ag^+$; 0,1 M;
- ✓ Contra eletrodo: rede de Pt;

- ✓ Eletrodo de trabalho: amostra AA7075, com área delimitada com poxipol.

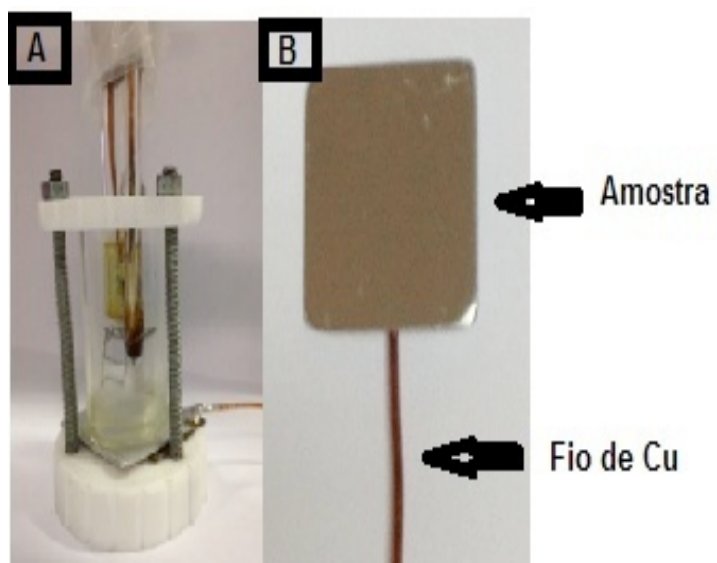
Figura 9. (A) Célula de três eletrodos para ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria. (B) Eletrodo de referência: $\text{AgCl}^- / \text{Ag}^+$; e contra eletrodo: Pt. (C) Eletrodo de trabalho: AA7075.



As técnicas eletroquímicas para testes de capacitância foram realizadas em uma célula adaptada para que o eletrodo de trabalho estivesse em contato com uma maior área superficial de cobre, como mostrado na figura 10, onde:

- ✓ Eletrodo de referência: $\text{AgCl}^- / \text{Ag}^+$; 0,5M;
- ✓ Contra eletrodo: rede de Pt;
- ✓ Eletrodo de trabalho: amostra AA1200.

Figura 10. (A) Célula de três eletrodos adaptada para o eletrodo de trabalho nos ensaios de capacitância. (B) Eletrodo de trabalho: AA1200.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do revestimento obtido pelo processo *sol-gel* com inserção de caulinita

4.1.1. Microscopia Óptica (MO)

O microscópio óptico foi utilizado para a medida da espessura dos revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* e *sol-gel* utilizando caulinita 3, 33 e 66% em peso em rota ácida e alcalina.

As medidas das espessuras dos revestimentos em rota ácida e rota alcalina são apresentadas nas tabelas 4 e 5. A média para o cálculo de desvio padrão (σ) foi realizada para dez medidas. Os filmes somente com revestimento obtidos pelo processo *sol-gel*, sem adição de caulinita apresentam valor médio de 2,2 μm em rota ácida. À medida que é adicionada caulinita os valores das espessuras aumentam.

Podemos perceber pelas tabelas 4 e 5, que a espessura dos revestimentos aumenta a medida que são adicionadas cargas e que os valores dessas espessuras tanto em rota ácida quando alcalina são equivalentes, sugerindo que os dois processos podem ser utilizados, mas quando se vê o revestimento a olho nu, percebe-se que na rota ácida há mais defeitos no revestimento quando aplicado a liga, o que o torna mais rugoso, opaco e conseqüentemente diminui seu potencial de pite.

Tabela 4. Espessura dos revestimentos híbridos obtidos pelo processo *sol-gel* com e sem caulinita quando realizadas em rota ácida.

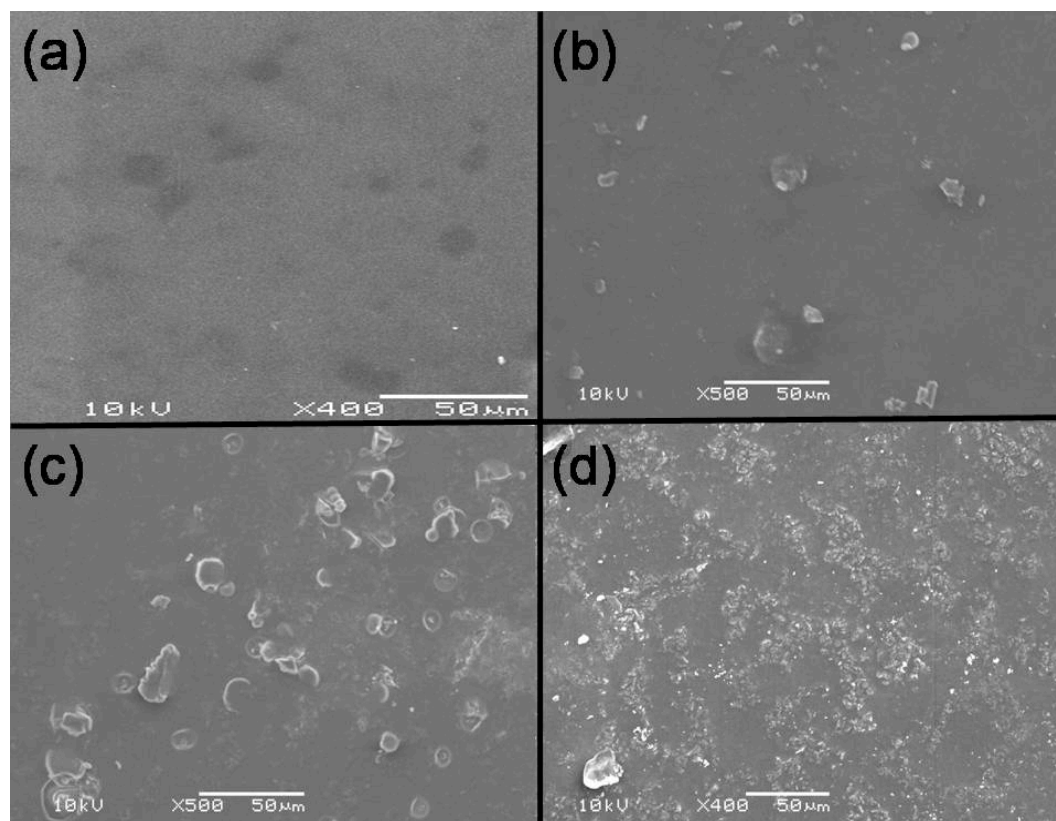
AMOSTRAS	ESPESSURA DO REVESTIMENTO (μm)
GPTMS+TEOS	2,2 \pm 0,5
GPTMS+TEOS+3%CAULINITA	2,8 \pm 0,4
GPTMS+TEOS+33%CAULINITA	3,3 \pm 0,5
GPTMS+TEOS+66%CAULINITA	3,9 \pm 0,8

Tabela 5. Espessura dos revestimentos híbridos obtidos pelo processo *sol-gel* com e sem caulinita quando realizadas em rota alcalina.

AMOSTRAS	ESPESSURA DO REVESTIMENTO (μm)
GPTMS+TEOS	$2,3 \pm 0,3$
GPTMS+TEOS+3%CAULINITA	$2,8 \pm 0,5$
GPTMS+TEOS+33%CAULINITA	$3,5 \pm 0,5$
GPTMS+TEOS+66%CAULINITA	$4,1 \pm 0,6$

Na figura 11 podemos verificar que à medida que a porcentagem de caulinita ao revestimento obtido pelo processo *sol-gel* é aumentada, a porosidade do revestimento também aumenta, criando um aspecto mais rugoso e com mais aglomerados.

Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura das diferentes quantidades de caulinita aplicadas ao revestimento obtido pelo processo *sol-gel* na superfície das amostras (a) *sol-gel*, (b) *sol-gel* com 3% de caulinita, (c) *sol-gel* com 33% de caulinita e (d) *sol-gel* com 66% de caulinita.



Com essa rugosidade sendo aumentada à medida que a porcentagem de caulinita aumenta obtêm-se revestimentos com mais opacidade e com menos resistência á corrosão.

A crescente rugosidade indica uma possível aglomeração de caulinita na preparação do processo *sol-gel* ou até mesmo uma falta de organização planar quando o filme está se formando. Neste caso o adensamento e o efeito barreira serão menores, já que o excesso de rugosidade resulta em menor proteção (E_{pit} menor) pelos defeitos introduzidos.

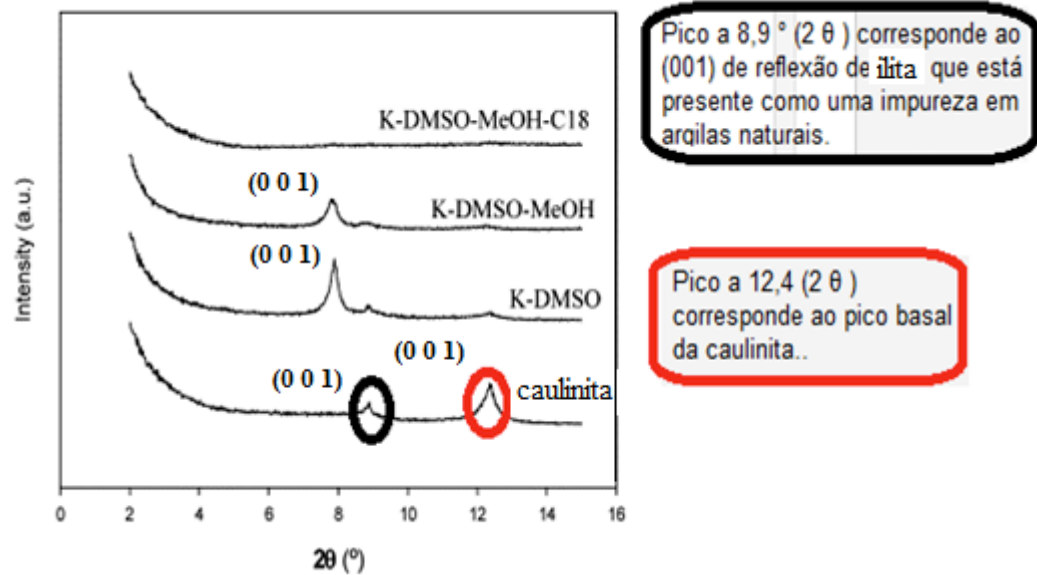
4.2. Esfoliação da caulinita com DMSO

4.2.1. Difração de raios-X

O difratômetro de raios-X foi utilizado para verificar se houve esfoliação da caulinita quando tratada com DMSO. Utilizou-se DMSO para aumentar o espaçamento basal da caulinita e realizar a expansão e esfoliação das suas lamelas, pois este composto orgânico possui alta mobilidade e possibilidade de romper as ligações de hidrogênio existentes entre lamelas adjacentes da caulinita.

A figura 12 mostra o espectro de difração da caulinita e da caulinita tratada com DMSO. De acordo com Cabedo *et al.*, pode se ver que a cada tratamento há o deslocamento do pico basal em direção a ângulos inferiores, indicando o aumento da distância interplanar.

Figura 12. Espectros de difração de padrões de caulinita quimicamente modificados (CABEDO *et al.*, 2004).

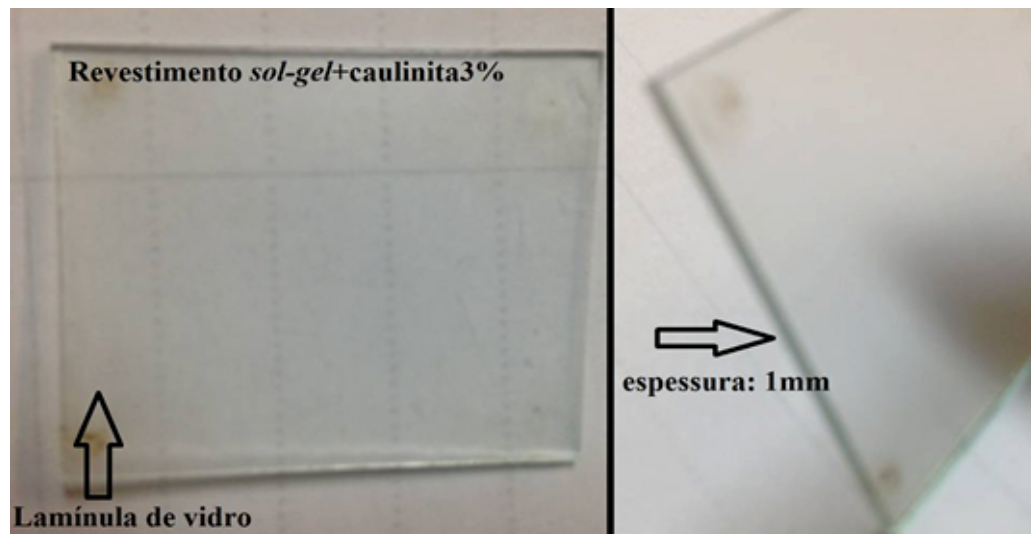


Outras literaturas (ELBOKL; DETELLIER, 2008, CHENG *et al.*, 2008, MATUSIK; KLAPYTA, 2013) mostram o mesmo deslocamento de pico, quando utilizado o agente intercalante DMSO para a esfoliação. Isto se deve ao aumento da distância interplanar do plano basal (0 0 1) pela intercalação do DMSO na caulinita.

Quando a caulinita é adicionada a solução coloidal, faz-se um processo de ultrassom por 15 minutos para que haja a dispersão da caulinita em álcool isopropílico. Após, o revestimento obtido pelo processo *sol-gel* com a carga de caulinita é aplicado sobre o metal.

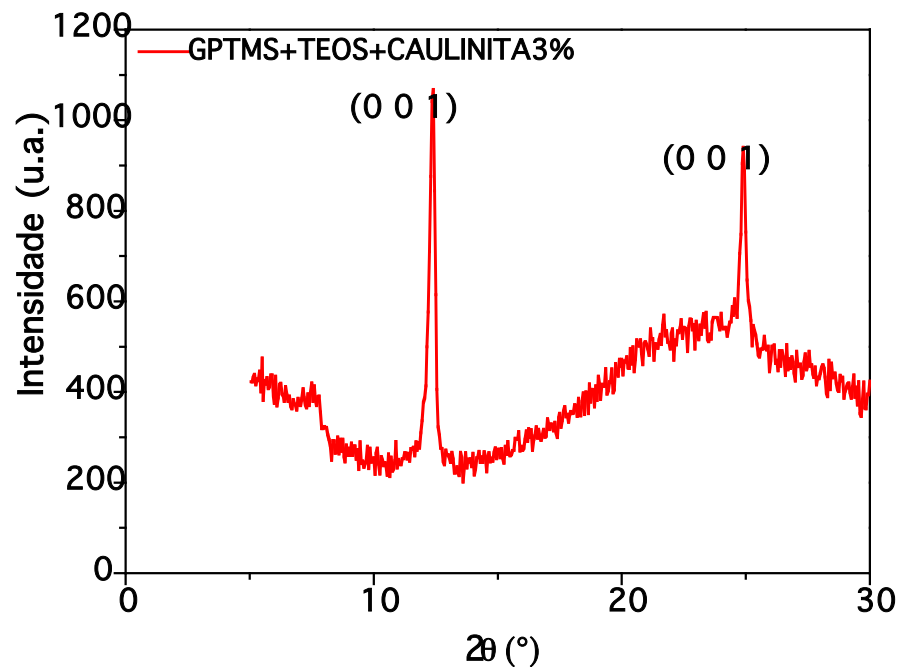
Para sabermos se ocorre a incorporação da caulinita ao revestimento, utiliza-se uma lamínula de vidro (Figura 13) onde se aplica ao revestimento obtido pelo processo *sol-gel* a porcentagem de 3% de caulinita.

Figura 13. Lamínula de vidro revestida com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* + 3% caulinita.



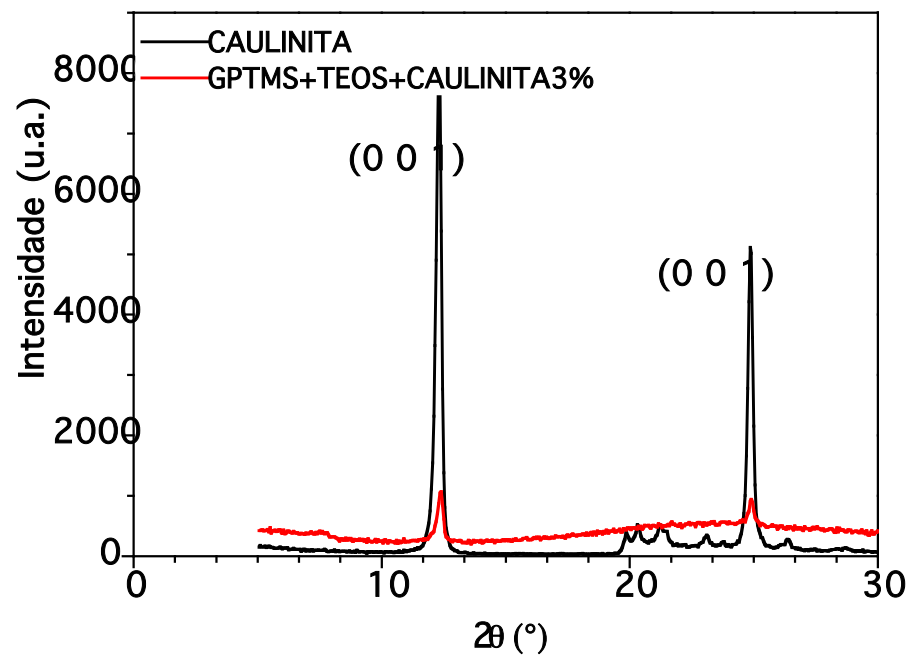
O revestimento obtido pelo processo *sol-gel* com adição de caulinita sofre difração em raios-X e a partir da figura 14 podemos visualizar o espectro, onde notamos a presença de caulinita aplicada ao revestimento, mostrando os picos característicos. As bases mais alargadas nesse espectro são referentes a aplicação do revestimento sobre SiO₂ amorfo.

Figura 14. Espectro de difração de raios-X da amostra de caulinita 3% aplicada ao revestimento obtido pelo processo *sol-gel*.



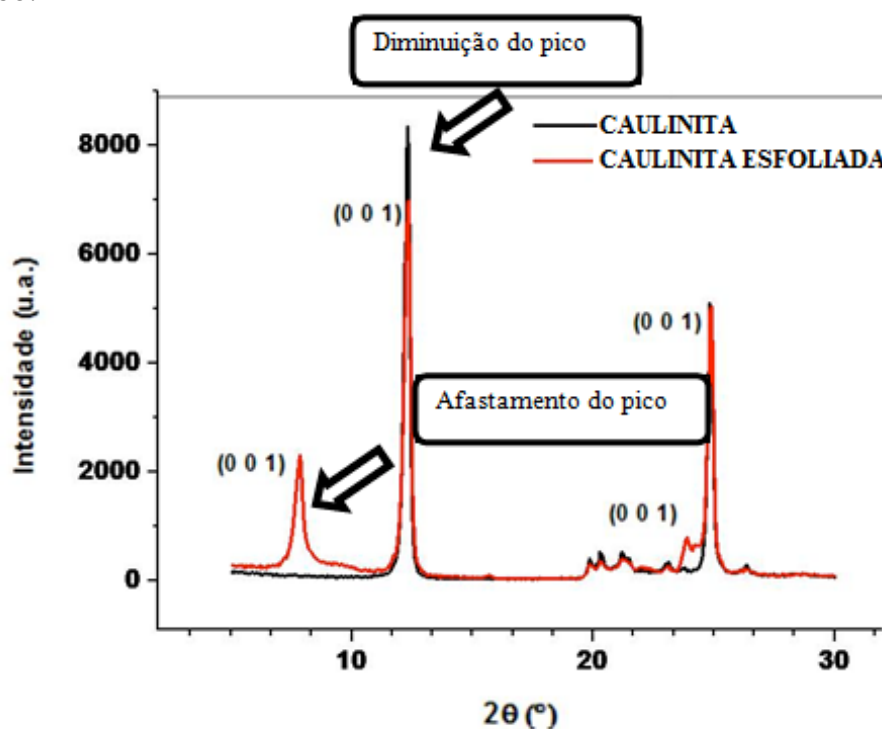
Podemos observar na figura 15 os picos da amostra de caulinita como recebida e 3% de caulinita aplicada ao revestimento obtido pelo processo *sol-gel* sobre lamínula de vidro, mostrando que realmente há a presença de caulinita sobre o revestimento.

Figura 15. Comparação dos difratogramas de Raios-X da caulinita pura e do revestimento obtido pelo processo *sol-gel* contendo 3% de caulinita.



A figura 16 mostra o plano interlamelar da caulinita e da caulinita tratada termicamente com DMSO. Após a intercalação, observou-se uma mudança nos padrões de difração. Pode ser visto a diminuição do pico da caulinita esfoliada, bem como seu afastamento para ângulos inferiores, indicando uma distância maior no plano basal, resultado do tratamento de esfoliação.

Figura 16. Difração de raios-X da amostra de caulinita como recebida e caulinita tratada com DMSO.



Percebe-se que o pico em $2\theta=12,4^\circ$, referente ao plano basal (0 0 1) do hábito hexagonal da caulinita, foi deslocado em direção a ângulos mais baixos, após a intercalação, como pode ser visto na Figura 16. Pelo método de difração de raios-X, observou-se o deslocamento do pico de difração d_{001} de $12,4^\circ$ para $7,4^\circ$. Esta mudança corresponde a uma expansão da rede cristalográfica. Através da equação de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$) foi possível calcular o espaçamento interplanar da amostra como recebida e intercalada, que apresentaram os valores de $3,59 \text{ \AA}$ e $5,98 \text{ \AA}$, respectivamente, o que demonstra um aumento do espaçamento basal na ordem de $2,39 \text{ \AA}$. Isto acontece devido ao alojamento das moléculas de DMSO no espaço interlamelar da caulinita, diminuindo a intensidade do pico e conduzindo a um deslocamento do pico basal. Os picos das amostras como recebida e esfoliada no plano (0 0 1) sofrem desvio para ângulos menores devido ao alojamento das

moléculas intercalantes nos espaços interlamelares, causando o distanciamento entre as lamelas e sofrendo uma expansão.

Com a técnica de difração de raios-X e utilizando o software de análise de difratogramas X31 foi possível fazer as correções das linhas instrumentais e medir a largura à meia altura (FWHM) calculando assim o tamanho do cristal na direção hkl, pela equação de Scherrer, e a distância interplanar pela equação de Bragg para a reflexão (0 0 1). Estas medidas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Valores calculados para a largura a meia altura (FWHM), tamanho do cristal (D) pela equação de Scherrer e distância interplanar das amostras (d) para o plano (0 0 1) pela equação de Bragg.

Amostra	FWHM (°)	D (nm)	d₀₀₁ (Å)
Caulinita como recebida	0,16	518,6	3,6
Caulinita esfoliada	0,67	118,4	5,9

Pela tabela 6 notamos um valor da largura à meia altura (FWHM) maior para a amostra esfoliada, indicando que a caulinita foi esfoliada durante a expansão.

Quanto ao tamanho do cristalito (D), calculado pela equação de Scherrer, a intercalação da amostra de caulinita esfoliada resultou em uma diminuição do valor, o que nos sugere que quanto menor esse valor, maior a esfoliação.

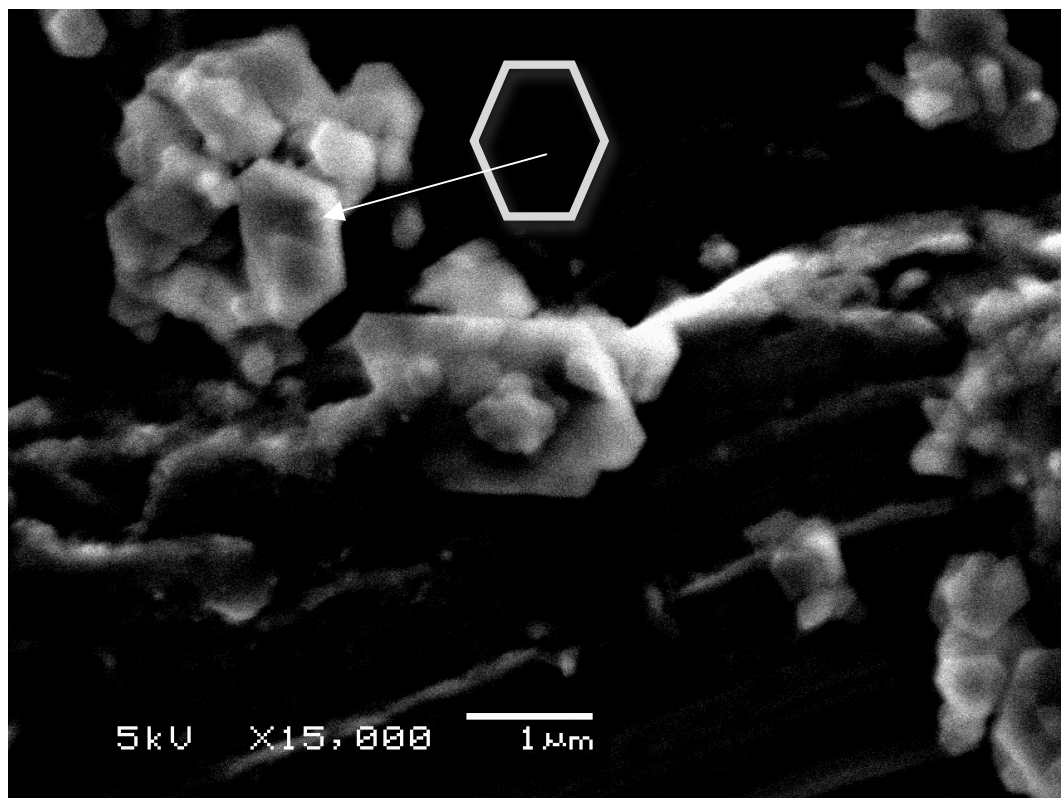
Segundo a equação de Bragg, a distância interplanar (d) no plano (0 0 1) para caulinita esfoliada é maior quando comparada com a amostra como recebida, o que confirma a intercalação, já que quanto maior a distância interplanar, maior a intercalação entre as moléculas.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para a verificação da esfoliação da caulinita e caracterização dos pites na superfície das amostras de revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* e *sol-gel* com adição de 3, 33 e 66% de caulinita em peso.

A figura 17 mostra a amostra de caulinita como recebida, verificando sua espessura maior que 100 nm.

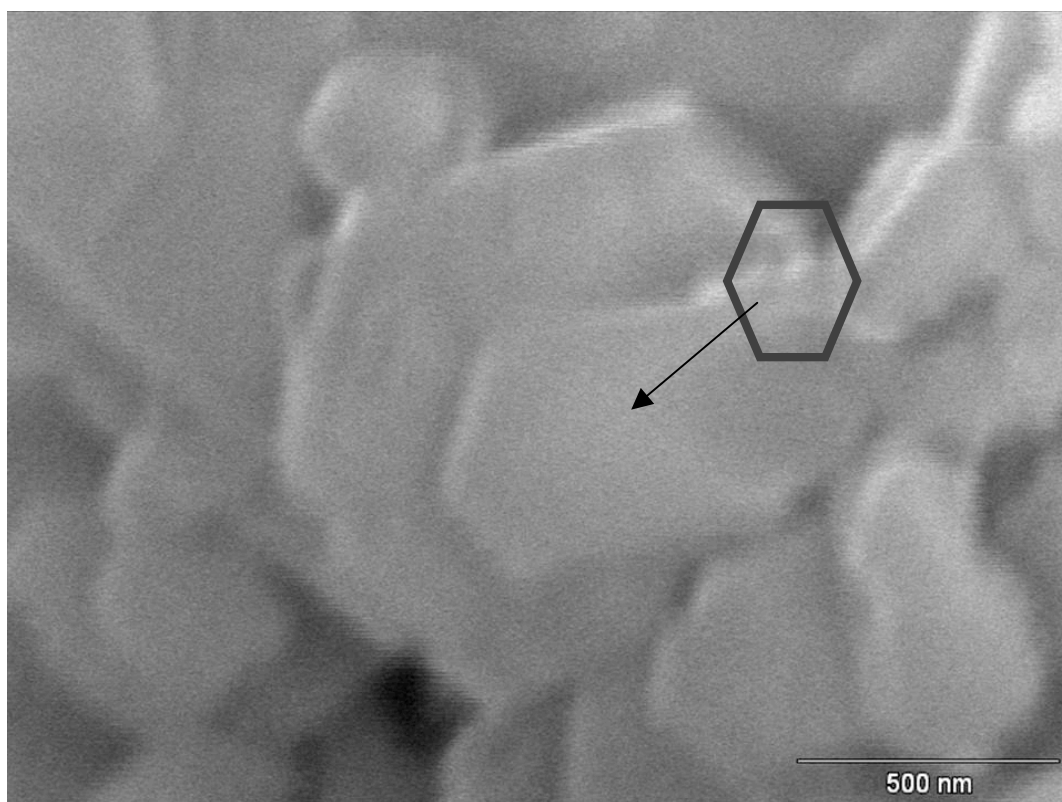
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura da caulinita antes do processo de esfoliação ($d > 100$ nm).



Observa-se pela figura 17 que a caulinita como recebida apresenta cristais hexagonais na forma de lamelas. A maioria dos cristais apresenta cantos definidos e ângulos próximos de 120° , característicos da estrutura da caulinita.

Após o tratamento da caulinita com DMSO para sua possível esfoliação, foi verificado através da figura 18 que sua espessura diminuiu, sendo menor que 100 nm.

Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura da caulinita após o processo de esfoliação ($50 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$).



Após o processo de esfoliação, a caulinita se apresenta na forma de cristais arredondados ligados uns aos outros. O processo de centrifugação e esfoliação foi responsável pelo arredondamento dos cantos dos cristais. Após o processo de esfoliação, os cristais se apresentam menores e mais finos e livres da matriz como observado na figura 18.

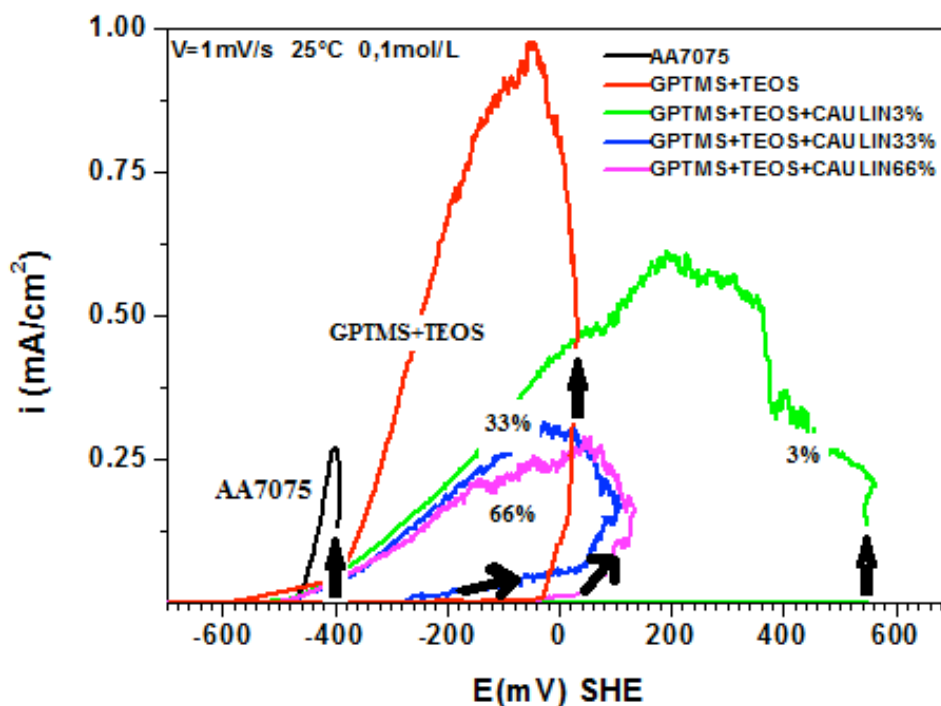
4.3. Comportamento a corrosão

4.3.1. Voltametria cíclica

Com o objetivo de determinar os potenciais de pite e de repassivação, foram realizados testes em duplicata de voltametria cíclica da liga revestida com filme obtido pelo processo *sol-gel*, a partir de rota ácida e rota alcalina, utilizando cargas no início da reação ácida, bem como no final.

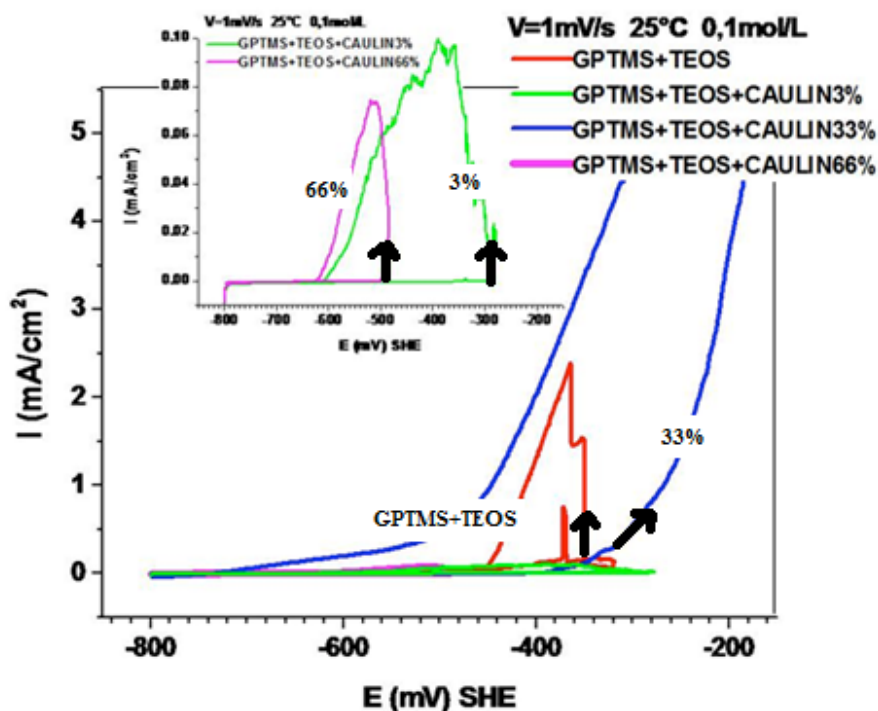
Utilizando-se uma célula de três eletrodos imersos em solução de NaCl a 0,1 mol/L foi realizada a voltametria cíclica a partir de -1081mV para amostras da liga AA7075 nua, com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* e com o mesmo utilizando caulinita 3, 33 e 66% em peso. As curvas obtidas para as amostras são típicas de processos de corrosão, nas quais é mostrado um aumento da densidade de corrente. Os valores de E_{pit} medidos a partir destas curvas (Figuras 19 a 21) são mais altos do que os da amostra nua. Isto mostra que a carga lamelar de caulinita atua como barreira eficiente contra a difusão de íons cloreto.

Figura 19. Curvas de voltametria cíclica para revestimentos obtidos via rota ácida com adição de caulinita no final do processo, em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA7075 nua, revestimento obtido pelo processo *sol-gel*, *sol-gel* com 3% de caulinita, *sol-gel* com 33% de caulinita e *sol-gel* com 66% de caulinita.



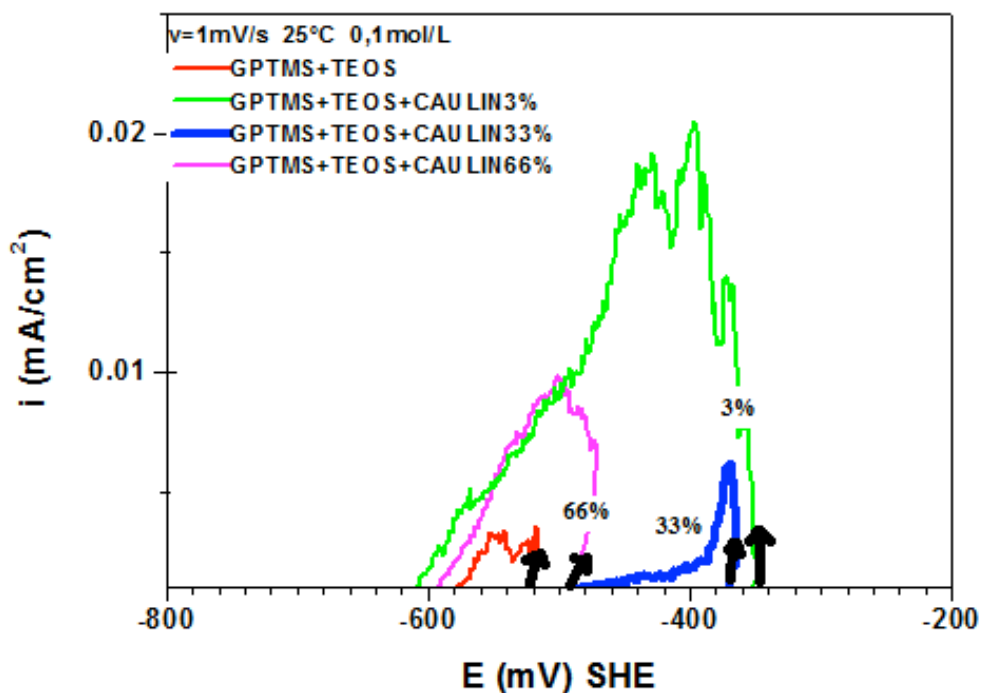
Na figura 19, quando se aplica apenas *sol-gel* sem carga, o mesmo já produz um efeito protetor de corrosão, pois a liga AA7075 tem potencial de pite em -430 mV e quando aplicado o revestimento sem carga este valor aumenta para -280 mV. Quanto ao potencial de repassivação (E_{rep}), todas as amostras apresentaram potenciais próximos de -500 mV, indicando uma tendência da liga de alumínio de se repassivar em potenciais baixos.

Figura 20. Curvas de voltametria cíclica para revestimentos obtidos via rota ácida com adição de caulinita no início do processo, em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: revestimento obtido pelo processo *sol-gel*, *sol-gel* com 3% de caulinita, *sol-gel* com 33% de caulinita e *sol-gel* com 66% de caulinita.



Analisando as figuras 19 e 20 observamos os voltamogramas a 1mV/s em 0,1M NaCl para os revestimentos obtidos via rota ácida e podemos observar melhores resultados com 3% de adição de caulinita no final da reação, sendo em segundo lugar a adição de 33% de caulinita e piores resultados para 66% de adição de caulinita. O potencial de repassivação do alumínio quando possui aplicação de revestimento com cargas adicionadas no início do processo sofre alterações para valores menores, onde o revestimento se torna mais espesso. O E_{pite} é maior para as amostras com adição de 3% de caulinita, muitas vezes com a variação de corrente brusca, e o E_{rep} em muitos casos de amostras com revestimento acaba sendo menor que o E_{rep} da liga AA7075, pois o revestimento permanece, cessando o pite.

Figura 21. Curvas de voltametria cíclica realizada em rota alcalina com adição de caulinita no final do processo, em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: revestimento obtido pelo processo *sol-gel*, *sol-gel* com 3% de caulinita, *sol-gel* com 33% de caulinita e *sol-gel* com 66% de caulinita.



Analisando a figura 21 para os revestimentos obtidos via rota alcalina observamos melhores resultados com 3% de adição de caulinita no final da reação. O potencial de repassivação do alumínio quando possui aplicação de revestimento com cargas adicionadas tem sempre seus resultados menores do que nas reações ácidas.

Nota-se nas figuras 20 e 21 que as amostras com revestimentos com inserção de caulinita esfoliada com 3% e 33% apresentam maior valor de potencial de pite (E_{pit}) do que o alumínio da liga 7075. Já a amostra com 66% de caulinita esfoliada demonstrou um valor menor de E_{pit} , tendo como possível causa a quantidade de carga e a rugosidade que é provocada no revestimento. Quanto ao potencial de repassivação (E_{rep}), a maioria das amostras apresentaram potenciais próximos de -600 mV, indicando uma tendência da liga de alumínio de se repassar em potenciais baixos.

Nas figuras 19 a 21 nota-se que a amostra com revestimento, bem como as amostras com revestimentos com adição de caulinita esfoliada apresentam maior valor de potencial de pite (E_{pit}) do que o alumínio da liga AA7075. Isto demonstra que a técnica de esfoliação com DMSO, gera uma caulinita esfoliada com maior eficiência para retardar a corrosão quando adicionada ao revestimento, ou seja, exerce melhor a função barreira concordando com as análises de micrografia. Também podemos notar que a corrente continua em ascensão no retorno da curva com polarização decrescente, indicando que após a nucleação de pites, pois o eletrólito mantém a acidez e íons cloreto em valores que impedem a repassivação, na chamada “célula oclusa”. Isso se verifica muito mais intensamente nas amostras que contém revestimento, logo o pite se desenvolve sob o revestimento, mantendo assim o potencial de repassivação, como citado por COMOTTI; TRUEBA; TRASATTI., 2013.

No retorno da curva, o pico reverso aparente, mostra instabilidade da corrente, caracterizando um processo de repassivação que não se concretiza e acaba por gerar novas nucleações de pites. Observa-se que para as amostras com revestimento obtidos pelo processo *sol-gel* sem adição de caulinita, o pite é seguido de ascensão lenta da corrente, indicando que ele ocorre em poucos pontos ou em orifícios pequenos do revestimento. Na maioria das vezes, as amostras com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* com adição de caulinita apresentam uma brusca ascensão de corrente.

Tabela 7. Variações de potenciais de pite e repassivação com valores em duplicata e com desvio padrão (σ) ± 10 a ± 30 , determinados a partir das curvas de voltametria cíclica realizadas em rota ácida com cargas no início e final do processo e em rota alcalina com cargas no final do processo, para amostra com revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* e amostras com revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* cobertos com caulinita.

GPTMS+TEOS+ % Caulinita	ROTA ALCALINA		ROTA ÁCIDA INÍCIO		ROTA ÁCIDA FINAL	
	ΔE_{pit} (mV)	ΔE_{rep} (mV)	ΔE_{pit} (mV)	ΔE_{rep} (mV)	ΔE_{pit} (mV)	ΔE_{rep} (mV)
0	-110	-240	-30	0	+250	-30
3	+70	-240	+120	-140	+1000	-10
33	0	-230	+50	-240	+130	-10
66	-90	-240	-70	-150	+230	-70

Como observa-se na tabela 7, na rota alcalina o potencial de repassivação foi diminuindo em valores constantes. Há uma maior dificuldade de repassivação pela espessura do revestimento. Para amostra com 3% de adição de caulinita observamos um aumento no potencial de pite.

Na rota ácida com solvente e carga adicionados no início da reação a variação do potencial de repassivação foi variável, em geral se deslocando para valores menores, pois há dificuldade em destruir o eletrólito na célula oclusa. O potencial de pite apresenta melhores resultados para 3% de caulinita adicionada ao revestimento, seguido pela adição de 33%.

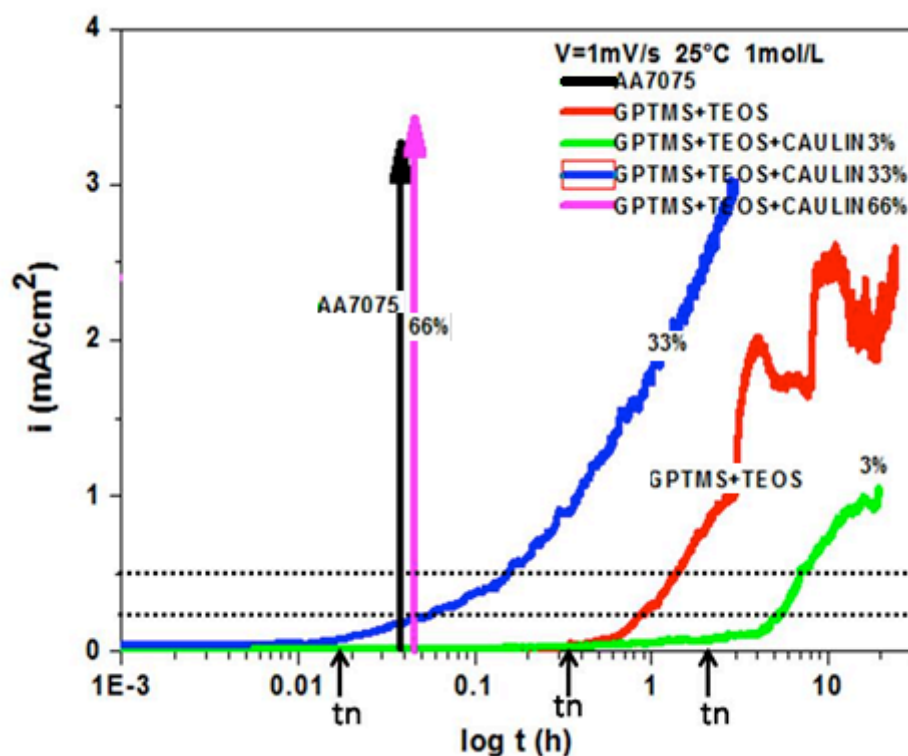
Na rota ácida com solvente e carga adicionados no final da reação a variação do potencial de repassivação diminui e há um maior aumento no potencial de pite em todos os casos.

4.3.2. Cronoamperometria

Testes de cronoamperometria foram realizados para revestimentos obtidos via rota ácida, utilizando cargas no final da reação, já que para os testes em voltametria cíclica foram obtidos os melhores resultados.

Utilizando-se uma célula de três eletrodos imersos em solução NaCl a 0,1 mol/L foi realizada a cronoamperometria em duplicata com cálculo de desvio padrão (σ), utilizando potencial fixo de -550 mV (potencial entre E_{pit} e E_{rep}) para amostras da liga AA7075 nua, com revestimento obtidos pelo processo *sol-gel* e com os mesmos utilizando caulinita 3, 33 e 66% em peso. As curvas obtidas para as amostras são típicas de processos de corrosão, onde é mostrado um aumento da densidade de corrente. Os valores medidos para tempo de nucleação de pites (t_n) a partir destas curvas (Figura 22) são mais altos do que a da amostra nua. Isto pode ser devido aos depósitos de caulinita, que funcionam como barreira à difusão de íons cloreto.

Figura 22. Curvas de cronoamperometria para revestimentos obtidos via rota ácida com cargas adicionadas no final da reação, em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA7075 nua, revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel*, *sol-gel* com 3% de caulinita, *sol-gel* com 33% de caulinita e *sol-gel* com 66% de caulinita.



Percebe-se pela figura 22 que o tempo de corrosão para amostras AA7075 nua e 66% de caulinita acontece nos primeiros instantes que a amostra é imersa, para amostras com revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* e *sol-gel* com carga 33% de caulinita o tempo ultrapassa 3h. Com a adição de caulinita esfoliada 3% ao revestimento há um aumento ainda mais expressivo sendo que em 24 horas a amostra ainda não havia sofrido pites. Este incremento deve-se ao efeito barreira que a caulinita exerce. Estes resultados concordam com a voltametria cíclica onde o revestimento com caulinita 3% proporciona uma melhora na resistência contra corrosão.

4.4. Variações de capacitância do revestimento pela entrada de água

Para quantificar o efeito barreira conferido pela adição de caulinita, mediu-se a capacitância dos revestimentos durante a exposição ao eletrólito. Estes testes foram realizados com os revestimentos obtidos via rota ácida, utilizando cargas no final da reação, já que para os testes em voltametria cíclica e cronoamperometria foram obtidos os melhores resultados da resistência à corrosão.

Utilizando-se uma célula de três eletrodos imersos em soluções de NaCl nas concentrações de: 0,01 mol/L; 0,025 mol/L; 0,05 mol/L e 0,1 mol/L.

Na concentração de 0,1 mol/L de NaCl, comparou-se revestimentos com e sem adição de caulinita.

Foi medida a capacitância na frequência constante de 5000 Hz e em potencial aplicado de -423 mV (SHE), menor que o E_{pit} (-723mV, conforme POPOOLA *et al.*, 2011) para amostras da liga AA1200 com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* e com o mesmo utilizando caulinita 3% em peso. A polarização aplicada serviu para proteger a amostra do pite, sem haver excessivo desprendimento de hidrogênio, já que o potencial está próximo ao potencial do hidrogênio em pH=7.

Como a constante dielétrica da água, 80,4 F/cm, é muito maior que a dos polímeros, em torno de 3 F/cm, a absorção da água irá aumentar a constante dielétrica do revestimento, aumentando assim a sua capacitância. Dessa forma é possível monitorar a absorção de água pela medida de capacitância utilizando uma única frequência (FOYET *et al.*, 2009).

Enquanto a água penetra, a capacitância do filme C_{filme} muda, pois:

$$C_{\text{filme}} = (\epsilon^{\circ} \cdot \epsilon_{\text{filme}} \cdot A)/L \quad \text{eq. (7)}$$

Onde,

C_{filme} = Capacitância do filme

ϵ_0 = Constante dielétrica do vácuo = $8,85 \times 10^{-12}$ F/cm

ϵ_{filme} = Constante dielétrica do filme (Constante dielétrica relativa, sem unidades)

A = área da amostra (cm^2)

L = espessura do filme (cm)

As curvas de capacitância *versus* raiz quadrada de tempo, obtidas para as amostras comprovam a absorção de H₂O pelo revestimento. De acordo com SIMÕES utiliza-se a raiz quadrada de tempo, pois a capacitância do revestimento seco corresponde à intersecção do eixo y, ao passo que o coeficiente de difusão pode ser obtido a partir do declive. O valor da capacitância no tempo zero pode ser obtido a partir da parte plana da curva numa curva de absorção, ou seja, quando o revestimento se torna saturado após longos tempos de exposição, pois:

$$C_t = C_0 + (C_\infty - C_0) \frac{1}{L} \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}} \quad \text{eq. (8)}$$

Onde,

C_t = Capacitância do filme

C_0 = Capacitância inicial no tempo zero (valor obtido por extrapolação no tempo zero)

C_∞ = Capacitância no tempo infinito

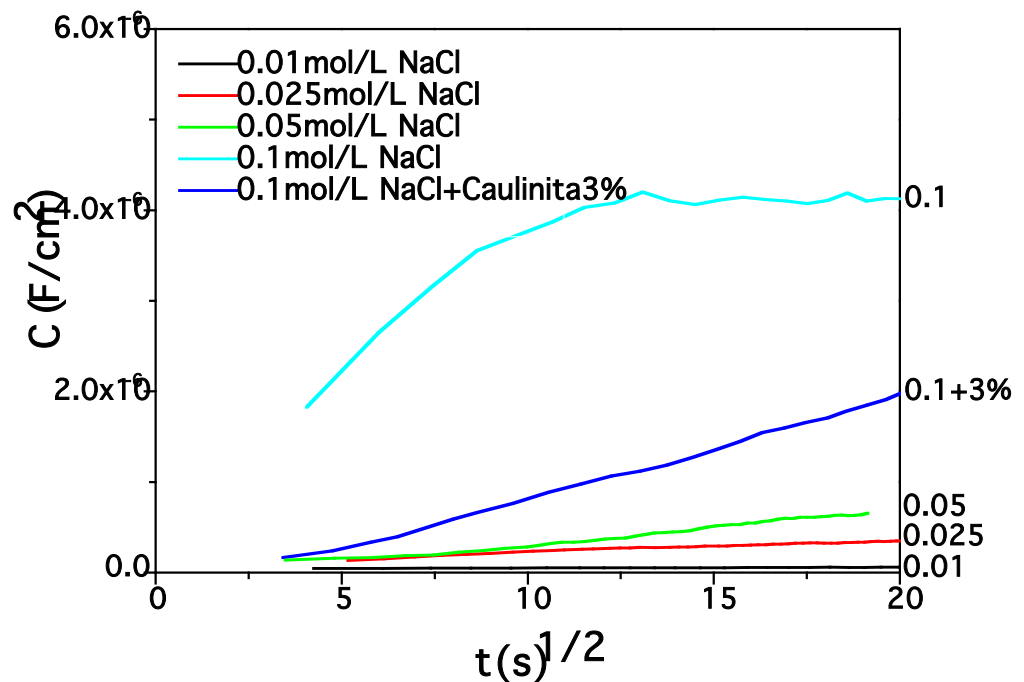
L = espessura

Dt = coeficiente de difusão

Graficando-se, portanto, a capacitância versus a raiz quadrada de tempo, dever-se-á obter uma reta ascendente, caso haja controle por difusão na curva de aumento de capacitância, seja de água ou de outra espécie. A inclinação desta reta, segundo a equação 8, será proporcional a raiz quadrada do coeficiente de difusão da água. Por outro lado, a intersecção da capacitância no tempo zero fornece a capacitância inicial e a extrapolação da capacitância no tempo zero, o valor da capacitância no infinito, isto é, a capacitância do revestimento submerso em água.

As figuras 23 a 29 demonstram o estudo da permeabilidade de água e de cloreto em diferentes concentrações por medidas de capacitância. A água permeia pelo filme e a solubilidade e o coeficiente de permeação são maiores para o revestimento obtido pelo processo *sol-gel* sem carga do que para o revestimento obtido pelo processo *sol-gel* com 3.3% de caulinita, mas o coeficiente de difusão do primeiro é maior do que o segundo. Os valores de capacitância medidos em concentrações mais baixas mostram valores menores àqueles com concentrações maiores.

Figura 23. Curvas de capacitância realizados em diferentes concentrações de soluções NaCl utilizando: AA1200 com revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* e *sol-gel* com 3% de caulinita.



A partir da figura 23 podemos concluir que em concentrações de NaCl 0,01 mol/L e 0,025 mol/L a capacitância é constante, e à medida que a concentração de NaCl aumenta, a capacitância também aumenta, diminuindo a resistência à corrosão da amostra, já que água e mais íons cloretos permeiam pela amostra. Comparando apenas a amostra com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* e *sol-gel* com caulinita 3% em uma solução 0,1 mol/L NaCl nota-se que a amostra com adição de carga resiste mais que a amostra somente com revestimento. Após certos tempos de imersão das amostras, as mesmas atingem o ponto de saturação e sua capacitância não muda mais. Os valores de resistência e capacitância do revestimento atingem um ponto e permanecem quase inalterados ao longo de um período de tempo, indicando boas propriedades de proteção (película passiva). Após certo tempo, há a penetração de água e íons cloreto através do revestimento, até que finalmente atinge a superfície do metal.

As amostras depois da primeira medida de capacitância foram secas e colocadas a vácuo em um dessecador por uma semana, após esse tempo foi medido novamente sua capacitância e os resultados podem ser vistos nas figuras 24 a 29.

Figura 24. Curvas de capacitância realizadas em solução NaCl 0,01mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* (tempo zero e tempo uma semana).

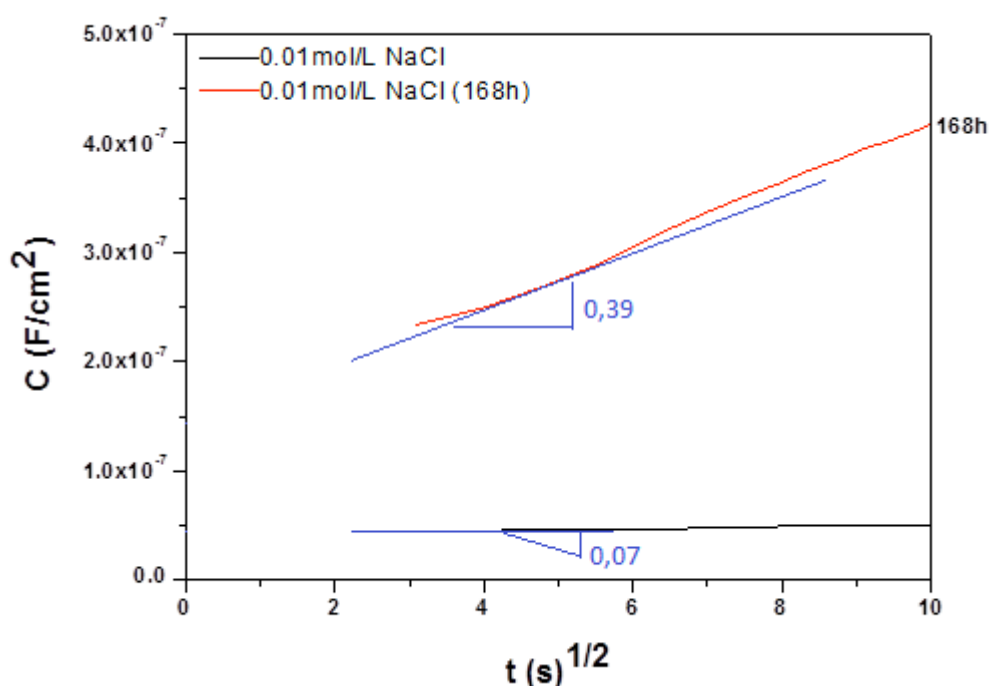


Figura 25. Curvas de capacitância realizadas em solução NaCl 0,025mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* (tempo zero e tempo uma semana).

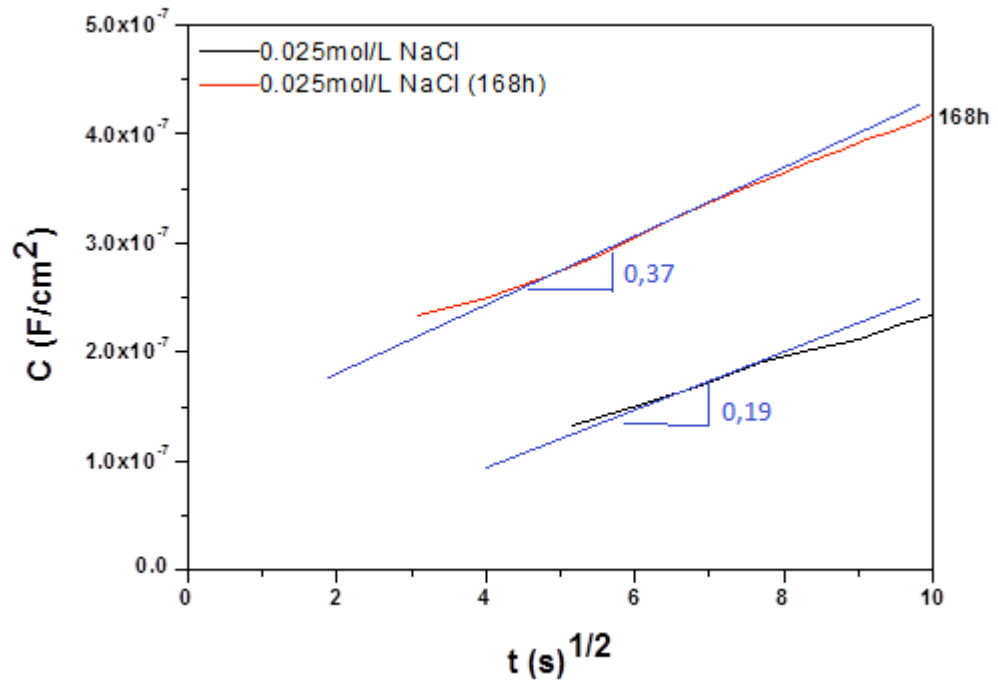


Figura 26. Curvas de capacitância realizadas em solução NaCl 0,05mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* (tempo zero e tempo uma semana).

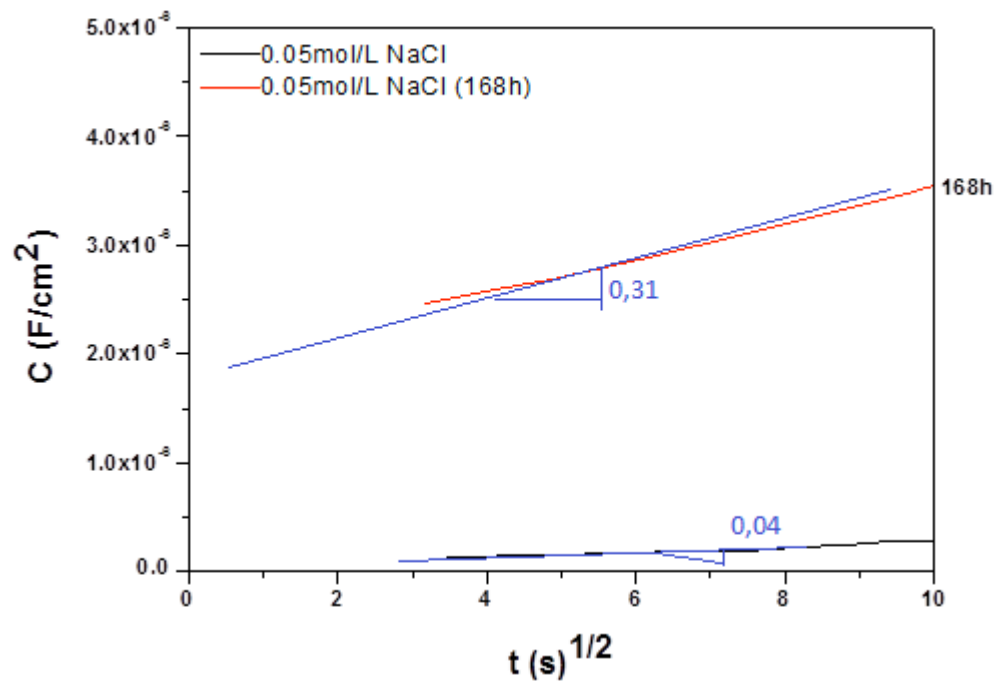


Figura 27. Curvas de capacitância realizadas em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* (tempo zero e tempo uma semana).

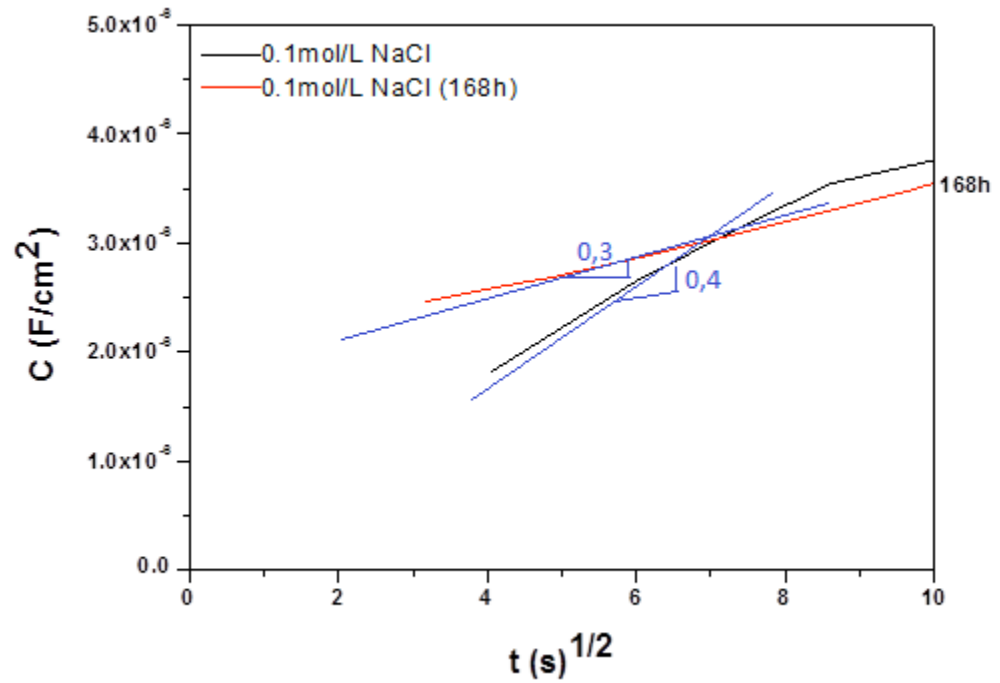


Figura 28. Curvas de capacitância realizadas em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA1200 com revestimentos obtido pelo processo *sol-gel* e caulinita 3% em peso (tempo zero e tempo uma semana).

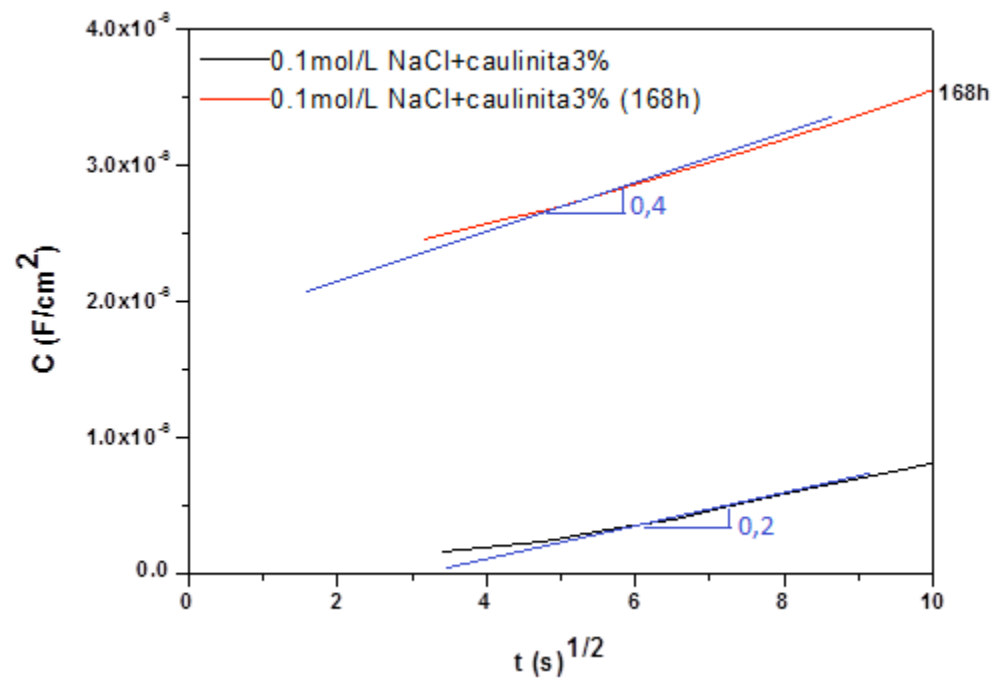
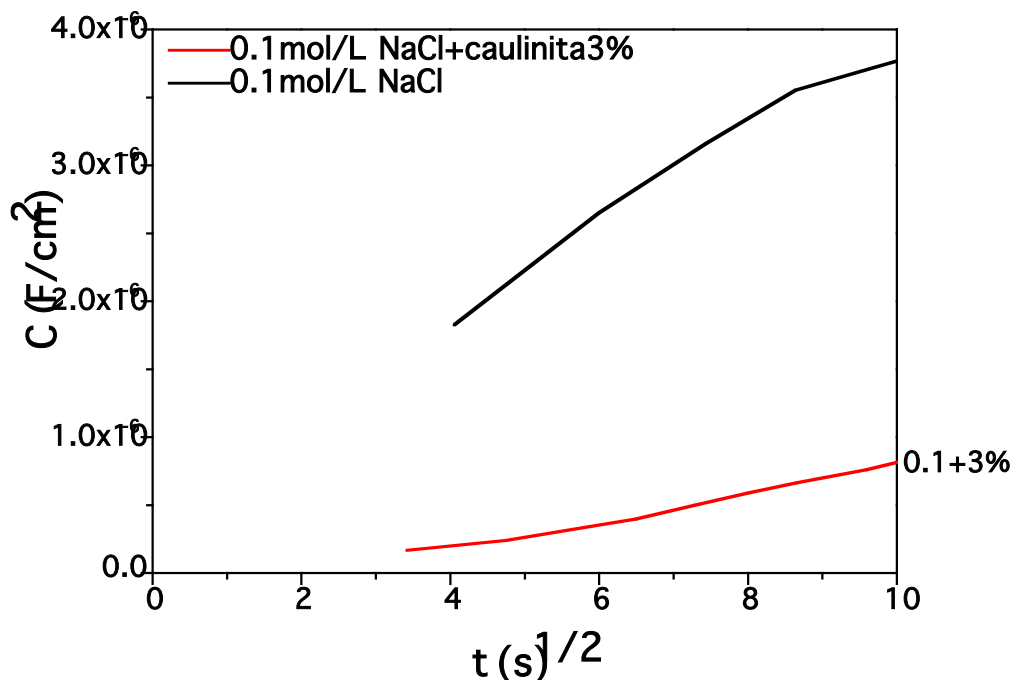


Figura 29. Curvas de capacitância realizadas em solução NaCl 0,1mol/L utilizando: AA1200 com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* e caulinita 3% em peso (tempo zero) e AA1200 com revestimento obtido pelo processo *sol-gel* (tempo zero).



Percebe-se pelos gráficos de capacitância que:

1. À medida que aumenta-se a concentração de cloreto do meio, o valor das medidas de capacitância também aumenta.
2. Plotando-se capacitância *versus* raiz quadrada do tempo obtém-se uma reta para a maioria das amostras, sugerindo controle de difusão por H₂O ou outra espécie.
3. As capacitâncias no tempo zero e após uma semana não deveriam variar de valores, mas pode acontecer em algumas amostras pois como visto na equação 8, a inclinação depende também da espessura dos revestimentos. Sugere-se também que pode haver essa variação, pois o íon Cl⁻ entra no revestimento na primeira medida e permanece no mesmo, independente da lavagem com água e secagem no dessecador, influenciando assim no tempo zero da capacitância após 168h.

4. Após 168h a inclinação ($\partial c/\partial t$) das retas também aumenta, possivelmente porque os íons Cl^- presentes no revestimento aumentam a permeabilidade de H_2O .

As amostras com revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* e adição de caulinita, após analisados em soluções de NaCl 0,01 mol/L, 0,025 mol/L, 0,05 mol/L, 0,1 mol/L e 0,1 mol/L, foram secas a vácuo, e após uma semana, nota-se pelas figuras 25 a 30 que a capacitância das amostras analisadas novamente nas mesmas concentrações torna-se maior, e visualiza-se a olho nu os pites formados.

A maioria das amostras colocadas nas respectivas soluções em tempo zero apresenta valores constantes nesse período de tempo inicial, confirmando a existência da película passiva sobre a superfície do alumínio, o que impediu em um primeiro momento o processo de corrosão ao substrato (LAZAREVIC *et al.* 2005).

Na tabela 8 podemos analisar os valores de capacitância das amostras medidas pela inclinação dos gráficos em tempo zero e após uma semana de secas a vácuo.

Tabela 8. Valores de capacitância em amostras de diferentes concentrações, com ou sem adição de caulinita, analisando-se o tempo zero e a inclinação.

	0,01mol/L	0,025mol/L	0,05mol/L	0,1mol/L	0,1mol/L+ 3%caulinita
$C_{\text{tempo zero}}$ (F/cm ²)	$0,45 \times 10^{-7}$	$0,6 \times 10^{-7}$	$0,2 \times 10^{-6}$	$0,9 \times 10^{-6}$	$0,8 \times 10^{-7}$
$C_{\text{tempo zero uma semana}}$ (F/cm ²)	$1,9 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$2,25 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-7}$
$\partial c/\partial t_{\text{tempo zero}}$	$0,07 \times 10^{-7}$	$0,19 \times 10^{-7}$	$0,04 \times 10^{-6}$	$0,3 \times 10^{-6}$	$0,2 \times 10^{-7}$
$\partial c/\partial t_{\text{uma semana}}$	$0,39 \times 10^{-7}$	$0,37 \times 10^{-7}$	$0,31 \times 10^{-6}$	$0,4 \times 10^{-6}$	$0,4 \times 10^{-7}$

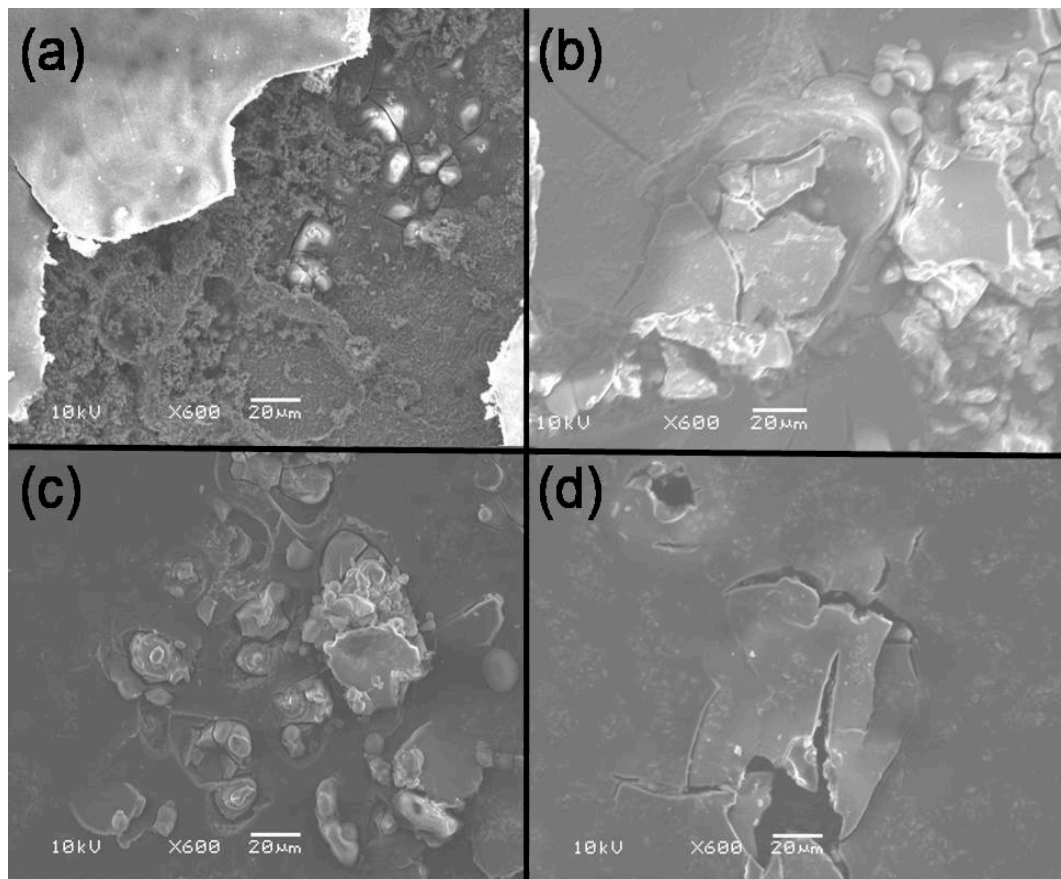
Podemos notar pelos valores da tabela 8 que os valores das capacitâncias no tempo uma semana são maiores que as medidas realizadas no tempo zero, bem como o aumento da inclinação, sugerindo como discutido anteriormente, que os íons Cl^- permanecem no revestimento mesmo após secagem em dessecador,

fazendo com que a medida em um segundo momento aumente sua capacitância e inclinação.

4.5. Análise por MEV da formação de pites no revestimento obtido pelo processo *sol-gel* após técnicas eletroquímicas

Conforme mostrado na figura 30, quanto mais carga adicionada ao revestimento obtido pelo processo *sol-gel*, maior é a quantidade de pites formados

Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura dos pites das amostras após ensaio de corrosão utilizando revestimentos obtidos pelo processo *sol-gel* com: (a) 0 % de caulinita, (b) 3% de caulinita, (c) 33% de caulinita e (d) 66% de caulinita.



Como visto antes em análises de espessura dos revestimentos, sabe-se que quanto mais caulinita adicionada aos mesmos, mais rugosa, opaca e com defeitos se torna a superfície, tendo uma maior formação de pites.

5. CONCLUSÕES

- ✓ Desenvolveu-se com sucesso o processo para produzir revestimentos híbridos de silanos (TEOS+GPTMS) pelo processo *sol-gel* e *dip coating* com diferentes porcentagens de carga de caulinita nanolamelar.
- ✓ Com o aumento da porcentagem de caulinita incluída, há um aumento na espessura dos revestimentos.
- ✓ Quando a porcentagem em peso de caulinita adicionada é elevada de zero a 66%, mais opaca, rugosa e porosa se torna a superfície, o que influencia negativamente em adições mais elevadas, diminuindo o valor de E_{pit} .
- ✓ O processo de esfoliação com DMSO e HNO_3 reduz tanto a espessura das lamelas, como também o seu diâmetro médio.
- ✓ O melhores resultados de aumento da resistência à corrosão observados, seja pelo aumento de E_{pit} em voltametria cíclica, seja pelo aumento do tempo de nucleação de pites em cronoamperometria, se dão para adições de 3%, seguido por 33% de caulinita, com cargas adicionadas no final do processo.
- ✓ Medidas rápidas de capacitância mostraram a penetração de água no revestimento, aumentando a constante dielétrica do filme e resultando em um aumento linear de C com $t^{1/2}$, como previsto para controle por difusão.
- ✓ Ciclos de exposição e secagem demonstraram que o íon cloreto continua penetrando no revestimento durante sua secagem a vácuo, diminuindo o tempo até a falha do revestimento em exposições posteriores a soluções contendo cloreto.

REFERÊNCIAS

- ALESSIO, E. Synthesis and Reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-Halide–Sulfoxide Complexes. *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4203–4242.
- ALMEIDA, E., FEDRIZZI, L., DIAMANTINIO, T.C. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc-galvanised steel surface treatment. Part 2—An electrochemical study. *Surface and Coatings Technology* 105 (1998) 97.
- ÁLVAREZ, D., COLLAZO A., NOVOA, X.R., PEREZ, C. The anticorrosive properties of sol-gel films doped with hydrotalcite nanoparticles applied on tinplate. *Electrochimica Acta* 2014.
- ARAÚJO, J.C., ASSIS, J.T., MONINE, V.I. BERTOLINO, L.C. Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, pp. 361-371, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 209: Alumínio e suas ligas – Composição química, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL), 2007.
- BUCHHEIT R.G., GRANT, R.P. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al_2CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. *Journal Electrochemical Society* 144 (1997) 2621.
- CABEDO, L., GIMENEZ, E., LAGARON, M.J., GAVARA, R., SAURA, J.J. Development of EVOH-kaolinite nanocomposites. *Polymer* 45 (2004) 5233-5238.
- CABRAL, A.M., DUARTE, R.G., MONTEMOR, M.F., FERREIRA, M.G.S. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions: Composition of the films formed. *Progress in Organic Coatings* 54 (2005) 322.
- CHENG, H., QINFU, L., JING, Y., XIAOMAN, D., RAY, L. F Influencing factors on kaolinite–potassium acetate intercalation complexes. *Applied Surface Science* 50 (2010) 476-480.
- COMOTTI, I.M., TRUEBA, M., TRASATTI, S.P. The pit transition potential in the repassivation of aluminium alloys. *Surface and Interface Analysis* 45 (2013) 1575-1584.
- ELBOKL, T.A., DETELLIER, C. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 338-348.

- FERRERO, F., PERIOLATTO, M. Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel. *Applied Surface Science* 275 (2013) 201-207.
- FOYET, A.; APETREI, M.I.; APETREI, C. Influence of mixing ratio on the permeability of water and the corrosion performance of epoxy/amine coated unpretreated Al-2024 evaluated by impedance spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 138-144.
- GARDOLINSKI, J.E., WYPYCH, F., CANTÃO, M.P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. *Química Nova* (2001) 761-767.
- GENTIL, V. Revestimentos: limpeza e preparo de superfícies. *Corrosion*. Rio de Janeiro, RJ: Ed. LTC, 1987. Cap. 20, pp. 318-353.
- GIÚDICIE, C. A., BENÍTEZ, J. C. Optimising the corrosion protective abilities of lamellar micaceous iron oxide containing primers. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 47 (2000) 226-232.
- GUGGENHEIM, S., MARTIN, R.T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the aipea and cms nomenclature committees. *Clay and clay Minerals* 30 (1995) 257-259.
- HOFACKER, S., MARKUS, M., MICHAEL, M., HARALD, K. Sol-gel: a new tool for coatings chemistry. *Progress in Organic Coatings* 45 (2-3) (2002) 159-164.
- JOSÉ, N.M., PRADO, L.A.S.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova* (2005) 281-288.
- KAESCHE H. *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current problems (Engineering Materials and Process)*, Springer, 2003.
- KALENDA, P., KALEDOVA, A., STENGL, V., ANTOS, P., SUBRT, J., KVAC, Z., BAKARDJIEVA, S. Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings* 49 (2004) 137-145.
- KALEDOVA, A. Surface-treated mica based on muscovite for anticorrosive coatings. *Pigment Resin Technologic* 31 (2002) 216-225.
- KALEDOVÁ, A., VESEL'Y, D., KALENDA, P. A study of the effects of pigments and fillers on the properties of anticorrosive paints. *Pigment Resin Technologic* 35 (2006) 83-94.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER.L.E. *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd.ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.
- LAMAKA, S.V., MONTEMOR, M.F., GALIO, A.F., ZHELUDKEVICH, M.L.,

- TRINDADE, C., DICK, L.F., FERREIRA, M.G.S. Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4773–4783.
- LAZAREVIC, Z.Z, VESNA, V. The Study of Corrosion Stability of Organic Epoxy Protective Coatings on Aluminium and Modified Aluminium Surfaces. *Journal Brazilian Chemistry Society* 16 (2005) 98-102.
- LEBLANC, P., FRANKEL, G.S. A Study of Corrosion and Pitting Initiation of AA2024-T3 Using Atomic Force Microscopy. *Journal Electrochemical Society* 149 (2002) B239.
- LIS, S., LUKOVIK, A., DYLEWICZ, R., PTELA, S. SiO₂-TiO₂ Thin film for integrated optics fabricated by sol-gel technique. *International Students and Young Scientists Workshop - Photonics and Microsystems*, 2006.
- MATUSIK, J., KLAPYTA, Z. Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis. *Applied Clay Science* 83–84 (2013) 433–440
- MAXWELL, C.B., MALLA, P.B. Chemical delamination of kaolin. *American Ceramic Society Bulletin* 78 (1999) 57-59.
- MBEY, J.A., THOMAS, F., NGALLY, C.J., LIBOUM. An insight on the weakening of the interlayer bonds in a Cameroonian kaolinite through DMSO intercalation. *Applied Clay Science* 83-84 (2013) 327-335.
- METROKE, T.L., KACHURINA, O., KNOBBE, E.T. Passivation of metal alloys using sol–gel-derived materials — a review. *Progress In Organic Coatings* 41 (4) (2001) 223-228.
- METROKE, T.L., KACHURINA, O., KNOBBE, E.T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition. *Progress In Organic Coatings* 44 (3) (2002) 295-305.
- MOUTARLIER, V., NEVEU, B., GIGANDET, M.P. Evolution of corrosion protection for sol–gel coatings doped with inorganic inhibitors. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2052–2058.
- MURAKAMI, J., ITAGAKI, T., KURODA, K. Synthesis of kaolinite-organic nanohybrids with butanediols. *Solid State Ionics* 2 (2004) 279-282.
- MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* (2000) 207-221.

- NASSAR, E.J., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S.J.L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. *Química Nova* (2002) 27-31.
- NEMATOLLAHI, M., HEIDARIAN, M., PEIKARI, M., KASSIRIHA, S.M., ARIANPOUYA, N., ESMAEILPOUR, M. Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating. *Corrosion Science* 52 (2010) 1809–1817.
- OLIVEIRA, A.R.M., ZARBIN, A.J.G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. *Química Nova* 28 (2005) 141-144.
- P.S. Santos. *Tecnologia de Argilas*. 2ª edição. São Paulo, Editora Nacional, 1989.
- PANTET, A., MONNET, P. Liquid–solid transition of kaolinite suspensions. *Mechanics of Materials* 39 (2007) 819–833.
- PIRHADY TAVANDASHTI, N., SANJABI, S. Corrosion study of hybrid sol–gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor. *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 384-391.
- POPOOLA, A.P.I., PITYANA, S.L., POPOOLA, O.M. Laser Deposition of (Cu + Mo) Alloying Reinforcement on AA1200 Substrate for Corrosion Improvement. *International Journal Electrochemical Science* 6 (2011) 5038-5051.
- RAJATH VARMA, P.C., DUFFY, B., CASSIDY, J. Influence of magnesium nitrate on the corrosion performance of sol–gel coated AA2024-T3 aluminium alloy. *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 277–284.
- RAUTER, A., SLEMENIK, L., PERSE, S., OREL, B., BENGU, B., SUNETCI, O., SURCA VUK, A. Ex situ IR and Raman spectroscopy as a tool for studying the anticorrosion processes in (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane-based sol–gel coatings. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 703 (2013) 97-107.
- RAY, S.S., BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress Material Science* 50 (2005) 962–1079.
- RAY, S.S., BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress Material Science* 50 (2005) 962–1079.

- RAYTHATHA, R., LIPSICAS, M. Mechanism of synthesis of 10A° hydrated kaolinite. *Clay and Clay Minerals* 33 (1985) 333-339.
- RODRIGUES, P.R.P., AGOSTINHO, S.M.L., ZERBINO, J.O. Aplicação de SAM em liga de alumínio AA 2024-T3 com desengraxe alcalino. *British Corrosion Journal* 33 (1998) 211-213.
- RODRIGUES, P.R.P., AGOSTINHO, S.M.L., ZERBINO, J.O. EMCR – International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research. Trento, Itália, 1997.
- SAKKA, S. Preparation and properties of sol-gel coating films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2 (1994) 451-455.
- SANTOS, A.I.W. Caracterização da resistência á corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos à cromatização, com e sem revestimento orgânico, 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- SCHMUTZ, P., FRANKELT, G.S. Characterization of AA2024-T3. *Journal Electrochemical Society* 145 (1998) 2285–2295.
- SHCHUKIN, D.G.; ZHELUDKEVICH, M.; YASAKAU, K.; LAMAKA, S.; FERREIRA, M.G.S.; MÖHWALD, H. Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection. *Advanced Materials* 18 (2006) 1672–1678.
- SILVA, S.P. *Geologia do Caulim*, 18 p. 2ª edição. Belém: DNPM 5º DS/DNPM, 1993.
- SIMÕES, A.M., TALLMAN, D.E., BIERWAGEN, G.P. Use of ionic liquids for the electrochemical characterization of water transport in organic coatings. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (10) (2005) 60-63.
- SILVA, T.H. *et al.* Immobilization of metallophthalocyanines on hybrid materials and in-situ synthesis of pseudo-tubular structures from an aminofunctionalized kaolinite. *Dyes and Pigments* 100 (2014) 17-23.
- SUN, D., LI, B., YANFENG, L., YU, C., ZHANG, B., FEI, H. Characterization of exfoliated/delamination kaolinite. *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 101–104.
- TAN, A.L.K., SOUTAR, A.M., ANNERGREN, I.F., LIU, Y.N. Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surface and Coatings Technology* 198 (2005) 478482.

THENG, B.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes. *Clay and clay minerals* 28 (1980) 239.

TWITE, R.L., BIERWAGEN, G.P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings* 33 (1998) 91.

VALÁŠKOVÁ, M., RIEDER, M., MATEJKA, V., CAPKOVA, P., SLIVA, A. Exfoliation/delamination of kaolinite by low-temperature washing of kaolinite-urea intercalates. *Applied Clay Science* 35 (2007) 108-118.

VESEL'Y, D., KALEDOVA, A. Anticorrosion efficiency of $Zn_xMg_yAl_2O_4$ core-shell spinels in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 5-20.

VOEVODIN, N.N., GREBASCH, N.T., SOTO, W.S. Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors. *Surface and Coatings Technology* 140 (2001) 24-28.

ZHELUDKEVICH, M.L., POZNYAK, S., RODRIGUES, L.M., RAPS, D., HACK, T., DICK, L.F.P., NUNES, T., FERREIRA, M.G.S. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. *Corrosion Science* 52 (2010) 602-611.

ZHELUDKEVICH, M.L., SERRA, R., MONTEMOR, M.F., YASAKAU, K.A., SALVADO MIRANDA, I., FERREIRA, M.G.S. KA. Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance. *Electrochimica Acta* 51 (2005) 208-217.

ZHU, D., VAN OOIJ, W.J. Enhanced corrosion resistance of aa 2024-t3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1113-1125.