

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

*NATÁLIA ANDRÉA DE CARVALHO*

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO PROTETOR CONTRA A CORROSÃO  
DA LIGA AA7075 BASEADO EM PARTÍCULAS NANOLAMELARES DE GRAFITE.

PORTO ALEGRE  
2014

NATÁLIA ANDRÉA DE CARVALHO

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO PROTETOR CONTRA A CORROSÃO  
DA LIGA AA7075 BASEADO EM PARTÍCULAS NANOLAMELARES DE GRAFITE.

*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  
Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jackeline Arguello*

Porto Alegre  
2014

NATÁLIA ANDRÉA DE CARVALHO

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO PROTETOR CONTRA A CORROSÃO  
DA LIGA AA7075 BASEADO EM PARTÍCULAS NANOLAMELARES DE GRAFITE.

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.

---

Nome do Prof. Orientador

---

Nome do(a) Prof. (a) Coordenador (a)

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

Nome do Prof. (Titulação)-Nome da Instituição \_\_\_\_\_

Nome do Prof. (Titulação)-Nome da Instituição \_\_\_\_\_

Nome do Prof. (Titulação)-Nome da Instituição \_\_\_\_\_

Dedico este trabalho a minha avó  
Liberina, minha mãe Célia, minha 2ª vó  
Maria e ao meu marido Eduardo.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a toda minha família pelo apoio, principalmente a minha avó Liberina e minha 2ª vó Maria pelos inúmeros almoços preparados para mim, e a minha mãe Célia pela ajuda emocional e financeira.

Ao meu marido Eduardo por estar sempre ao meu lado me animando e pela compreensão.

A minha co-orientadora Jackeline Arguello pelas inúmeras conversas e conselhos e ao meu orientador Luis Frederico Pinheiro Dick pelos ensinamentos.

Aos meus colegas do laboratório ELETRORR pela boa vontade em me ajudar nos experimentos, especialmente a Camila, a Sabrina e minha grande amiga e companheira desde a graduação Verena Santos da Costa.

Aos professores e funcionários que fizeram parte desta caminhada, principalmente o pessoal da empresa Metrohm (André e Renato), o Sr. Otelo José Machado, técnico do raio-X e o professor Altair S. Pereira que me ajudou muito nesta técnica de análise.

A Deus, pois sem ele não estaria aqui.

E por fim, ao Programa de Pós-Graduação em Minas, Metalurgia e Materiais e a CAPES pela bolsa de estudos.

## RESUMO

As ligas de alumínio são materiais muito utilizados na atualidade devido as suas propriedades. Algumas das áreas que contribuem para este fato são as indústrias automotiva, naval, aeronáutica e de construção civil. Sendo assim, é de grande importância o investimento em pesquisas para melhorar suas características e proteger sua superfície da ação do tempo. Já existem algumas formas de resolver ou retardar o problema da corrosão nos metais, porém a maioria utiliza materiais tóxicos que agredem o meio ambiente. Como uma alternativa surgem os revestimentos híbridos à base de silanos obtidos pelo processo “sol-gel”, os quais são objeto de estudo desta dissertação. Neste trabalho estudou-se, pela primeira vez, a adição de carga de grafite de baixa espessura em um fino revestimento híbrido feito pelo processo “sol-gel” sobre a liga AA7075, utilizando o mesmo princípio de cargas lamelares, em tintas, agirem como barreira contra a corrosão. Foram utilizados dois tipos de grafite, um com dimensões micrométricas e outro com dimensões nanométricas. Estes grafites sofreram um processo de esfoliação por meio de dois métodos, por microondas e por ultrassom. Os grafites e os revestimentos foram caracterizados por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Difração de raios-X foi usada para avaliar a esfoliação dos grafites, e testes eletroquímicos de voltametria cíclica, cronoamperometria, impedância e capacitância eletroquímica foram realizados nos revestimentos para averiguar sua eficiência na inibição da corrosão. Os resultados demonstraram que a técnica que resultou em uma melhor esfoliação do grafite foi a com microondas e o revestimento que obteve um maior empenho no retardo contra a corrosão foi o com micrografite esfoliado no microondas. Foram alcançadas espessuras menores do que 3  $\mu\text{m}$  dos revestimentos, e das lamelas de grafite as espessuras foram próximas de 30 nm. Os filmes protetores sintetizados se mostraram muito promissores.

Palavras-chave: AA7075. “Sol-gel”. Revestimentos híbridos. Grafite.

## ABSTRACT

Aluminum alloys are materials used today due to its properties. Some of the areas that contribute to this fact are the automotive, marine, aerospace and construction industries. It is therefore very important investment in research to improve their characteristics and protect its surface from weathering. There are already some ways to solve the problem or retard corrosion in metals, but most of them use toxic materials that prejudice the environment. Emerge as an alternative to hybrid based silanes obtained by the "sol-gel" process, which are the object of study of this thesis coatings. In this work we studied for the first time, the addition of graphite low-load thickness in a hybrid thin coating made by the "sol-gel" process on the AA7075 alloy, using the same principle of lamellar fillers in paints. Acting as a barrier against corrosion. Two types of graphite, with micrometric dimensions and the other with nanometric dimensions were used. These graphites have undergone a process of exfoliation by two methods, microwave and ultrasound. Graphites and coatings were characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy. X-ray diffraction was used to evaluate the exfoliation of the graphite, and electrochemical tests of cyclic voltammetry, chronoamperometry, electrochemical impedance and capacitance were realized to determine their effectiveness in inhibiting corrosion. The results showed that the technique that resulted in a better exfoliation of the graphite was the microwaves and the coating that obtained a greater corrosion protection was the one using micrographite exfoliated by microwave. Coating thicknesses lower than 3  $\mu\text{m}$  were achieved, and graphite flakes thicknesses were close to 30 nm. The synthesized protective films were very promising.

**Keywords:** AA7075. Sol- gel. Hybrid coatings. Graphite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Adsorção do filme de silanos via pontes de hidrogênio e condensação e formação da rede SiOSi quando já ligado ao substrato.....	20
Figura 2 - Ilustração do método <i>dip-coating</i> .....	22
Figura 3 - Ilustração do caminho de difusão dos agentes corrosivos em revestimento com A) partículas isométricas, B) partículas não-isométricas.....	24
Figura 4 - Estrutura do grafite hexagonal.....	25
Figura 5 - Estrutura do grafite romboédrico.....	25
Figura 6 - Esquema de intercalação, expansão e esfoliação do grafite.....	26
Figura 7 - Imagem da amostra preparada para a) os ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria, b) impedância eletroquímica.....	28
Figura 8 - Esquema das etapas de esfoliação do grafite.....	29
Figura 9 - Reações de hidrólise (Eq. 4 e 5) e condensação (Eq.6) para os reagentes utilizados.....	31
Figura 10 - Esquema da medida da distância focal no microscópio ótico para o grafite e o revestimento.....	32
Figura 11 - Célula unitária de grafite, mostrando a distância entre átomos em diferentes camadas e entre átomos da mesma camada (esquerda) e a distância interplanar (d) e tamanho do cristalito (D) (direita).....	34
Figura 12 - Células eletroquímicas utilizadas nos experimentos a) de voltametria e cronoamperometria e b) na impedância e capacitância eletroquímica.....	35
Figura 13 - Imagens de MO do MG a) como recebido, b) esfoliado no ultrassom, c) esfoliado no microondas.....	37
Figura 14 - Imagens de MO do NG a) como recebido, b) esfoliado no ultrassom, c) esfoliado no microondas.....	37
Figura 15 - Imagens de MEV da amostra do micrografite a) como recebido, b) esfoliado no US, c) esfoliado no MW.....	39
Figura 16 - Imagens de MEV da amostra do nanografite a) como recebido, b) esfoliado no US, c) esfoliado no MW.....	39
Figura 17 - Difratoograma do micrografite como recebido e suas amostras esfoliadas para o plano (002).....	41

Figura 18 - Difratoograma para micrografite para o plano (0 0 1).....	41
Figura 19 - Difratoograma do nanografite como recebido e suas amostras esfoliadas para o plano (002).....	42
Figura 20 - Difratoograma para nanografite para o plano (0 0 1).....	42
Figura 21 - Imagens de microscopia óptica do revestimento a) sem carga, b) com micrografite como recebido, c) micrografite no ultrassom e d) micrografite no microondas.....	46
Figura 22 - Imagens de microscopia Óptica do revestimento a) sem carga, b) com nanografite como recebido, c) nanografite no ultrassom e d) nanografite no microondas.....	47
Figura 23 - Voltamograma das amostras de grafite esfoliadas, com revestimento sem carga e sem revestimento em solução de NaCl 0,1M, a 25°C com $v = 1$ mV/s.....	49
Figura 24 - Voltamograma dos revestimentos com micrografite como recebido e esfoliado com e sem $KMnO_4$ em solução de NaCl 0,1M, a 25°C com $v = 1$ mV/s.....	51
Figura 25 - Cronoamperograma das amostras de revestimentos em solução de NaCl 0,1M a 25°C.....	52
Figura 26 - Diagrama de Bode da amostra com 24 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.....	54
Figura 27 - Diagrama de Bode da amostra com 48 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.....	55
Figura 28 - Diagrama de Bode da amostra com 72 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.....	55
Figura 29 - Diagrama de Bode da amostra com 96 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.....	56
Figura 30 - Diagrama de Bode da amostra com 168 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.....	56
Figura 31 - Diagrama de Bode da amostra com 240 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.....	56
Figura 32 - Capacitância com o tempo de exposição em NaCl 0,1M das amostras do revestimento a) sem carga e b) com micrografite esfoliado no microndas.....	58

Figura 33 - Fração de água em volume com o tempo de imersão em NaCl 0,1M do revestimento a) se carga e b) com micrografite esfoliado no microondas.....58

Figura 34 - Capacitância com  $t^{1/2}$  .....59

Figura 35 - Imagens de MEV das amostras do revestimento a)sem carga, b) com micrografite como recebido, c)com micrografite no ultrassom e d) com micrografite no microondas..... 61

Figura 36 - Imagens de MEV das amostras do revestimento a)sem carga, b) com micrografite como recebido, c)com micrografite no ultrassom e d) com micrografite no microondas..... 62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Medidas obtidas pela técnica de microscopia Óptica dos cristais de grafite.....	38
Tabela 2 - Medidas obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura dos grãos de grafite.....	39
Tabela 3 - Valores calculados para a largura a meia altura ( <i>fwhm</i> ), tamanho do cristal e distância interplanar das amostras para os planos (002) e (100).....	43
Tabela 4 - Dados do teste de percentual de grafite realizado.....	45
Tabela 5 - Resultados dos cálculos.....	45
Tabela 6 - Medidas de espessura dos revestimentos em região ao lado do risco ara melhor visualização da fratura.....	47
Tabela 7 - Potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e de repassivação ( $E_{\text{rep}}$ ) dos revestimentos.....	50

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

Eq. - equação  
 $\Delta$  - aquecimento  
TEOS - tetraetóxisilano  
GPTMS - 3-Glicidoxipropil trimetoxisilano  
pH - potencial hidrogeniônico  
Fig. - figura  
p. a. - para análise  
%v - percentual volumétrico  
MO - microscopia óptica  
MEV - microscopia eletrônica de varredura  
PCA - potencial de circuito aberto  
EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica  
SG - “sol-gel”  
MG - microrafite  
NG - nanografite  
US - ultrassom  
MW - microondas  
*fwhm* - full width at half maximum (largura a meia altura)  
 $E_{\text{pite}}$  - potencial de pite  
 $E_{\text{rep}}$  - potencial de repassivação  
EPH - Eletrodo padrão de hidrogênio

## SUMÁRIO

<b>1.OBJETIVO.....</b>	<b>15</b>
<b>2. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
3.1.Revestimento Silânico .....	19
3.2. Efeito Barreira .....	24
3.3. Partículas Nanolamelares de Grafite.....	25
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
4.1. Preparação de amostras .....	28
4.2. Esfoliação do Grafite .....	28
4.3 Preparação do Revestimento Silânico.....	30
4.4. Caracterização .....	31
4.4.1. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	31
4.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	32
4.4.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	32
4.4.4. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS .....	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>36</b>
5.1. Determinação das características estruturais e morfológicas do grafite antes e após esfoliação .....	36
5.1.1. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	36
5.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	39
5.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	40
<b>5.2. Processamento e caracterização do revestimento.....</b>	<b>44</b>
5.2.1. PREPARAÇÃO .....	44
5.2.2. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	46
<b>5.3. Estudos Eletroquímicos .....</b>	<b>48</b>
5.3.1.VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	48

5.3.2. CRONOAMPEROMETRIA .....	51
5.3.3. ESPECTROSCOPIA IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	53
5.3.4. CAPACITÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	57
<b>5.4. Morfologia do revestimento após os ensaios de corrosão.....</b>	<b>59</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>64</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>70</b>

## 1 OBJETIVOS

### O trabalho teve como objetivo os seguintes pontos principais:

- Desenvolver um revestimento híbrido silânico pelo método “sol-gel”, contendo cargas lamelares com a mesma função de barreira de difusão como em tintas.
- Adaptar processos de esfoliação de cargas lamelares existentes para obter tamanhos compatíveis com a espessura do revestimento pretendido. Sendo a espessura esperada do revestimento silânico ( $\approx 2-3 \mu\text{m}$ ) aproximadamente 100X menor do que a espessura comum de tintas ( $300 \mu\text{m}$ ). É necessário obter cargas com dimensões máximas aproximadamente 100X menores do que o empregado em tintas ( $30-40\mu\text{m}$ ).
- Testar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos desenvolvidos sobre um material altamente susceptível á corrosão, como a liga de alumínio AA7075.

## 2 INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas são muito utilizados na indústria automotiva, naval e aérea devido as suas propriedades, tais como, baixo peso e excelente resistência à corrosão (FENG, *et al.*, 2008). Entre as ligas de alumínio, a liga AA7075 é principalmente utilizada na indústria de aeronaves por sua alta resistência mecânica ao custo da baixa resistência à corrosão. Assim, como outros metais, o alumínio quando exposto à atmosfera fica propenso ao ataque por espécies agressivas, como H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e NaCl, causando sua corrosão e desgaste. A solução deste problema é de grande importância, visto que a corrosão de metais gera grandes prejuízos para economia do país.

Atualmente já existem algumas maneiras de contornar este inconveniente, como a aplicação de, por exemplo, revestimentos protetores (ZHELUDKEVICH; TEDIM; FERREIRA, 2012). Geralmente estes revestimentos são a base de cromato e podem causar grande impacto ambiental, devido à toxicidade do cromo hexavalente presente em suas formulações.

Como uma alternativa a estes procedimentos surgem os revestimentos híbridos obtidos pelo processo “sol-gel” que apresentam boa adesão, tanto ao metal, quanto à tinta e boas propriedades de barreira (NAJAFABADI, *et al.*, 2012).

Sabe-se que a resistência à corrosão de pinturas pode ser melhorada com a incorporação de partículas lamelares. Já existem trabalhos que utilizam partículas esféricas incorporadas no “sol-gel” para liberação de inibidor (efeito *smart coating*) (VESELY; KALEDOVA, 2008) ou cargas lamelares de dimensões na ordem de 30 µm (1:10) como barreira contra a difusão em tintas de espessuras de 300 µm (TAVANDASHTI; SANJABI, 2010).

Existem muitas pesquisas que utilizam o grafite e suas formas como carga lamelar em tintas anticorrosivas (KUKACKOVA; KALEDOVA, 2012) e em revestimentos ou polímeros para fins variados, demonstrando o interesse neste material (HOU, *et al.*, 2010) e (KUAN, *et al.*, 2008). Porém ainda não há estudos sobre a utilização do grafite como barreira contra a difusão em revestimentos de dimensões 100 vezes menores que as tinta comerciais.

Este trabalho teve como propósito o desenvolvimento de um revestimento híbrido (filme fino de aproximadamente 3 µm) produzido pelo método “sol-gel” e depositado sobre ligas de alumínio AA 7075. E, pela primeira vez, com o mesmo

princípio de cargas lamelares aumentarem o caminho de difusão exercendo “efeito barreira” e obedecendo aproximadamente a dimensão ~1:10 foram adicionadas cargas de grafite esfoliado com dimensões nanométricas de ~30 nm.

O desempenho anticorrosivo do revestimento foi avaliado por meio de testes eletroquímicos utilizando as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. O grafite antes e após o processo de esfoliação foi caracterizado por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X.

A presente dissertação encontra-se dividida em quatro capítulos. No primeiro capítulo é feita uma introdução ao tema a ser abordado, sua relevância e uma revisão bibliográfica dos estudos publicados sobre o assunto e estado da arte. No segundo capítulo é descrita a metodologia utilizada para atingir o objetivo proposto. No terceiro capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. No quarto capítulo são apresentadas as conclusões alcançadas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O alumínio é considerado o segundo metal mais utilizado no mundo (DEAQUINO-LARA, *et al.*, 2013) seguindo o ferro (aço). Nas últimas décadas houve um aumento significativo do uso de alumínio no transporte, construção, embalagens e engenharia elétrica devido as suas propriedades versáteis, como baixa densidade, alta resistência específica, boa resistência contra a corrosão e alta tenacidade (LIU; MÜLLER, 2012 e ZHANG, *et al.*, 2011). Estas características tornam este metal e suas ligas uma alternativa a outros metais, incluindo o aço (BENSON; DOWNES; DOW, 2013).

As ligas de Al da série 7XXX da norma AA (aluminum association), principalmente a liga 7075, são muito utilizadas na indústria automotiva e aeroespacial por possuírem características, tais como alta tenacidade e alta resistência mecânica específica, além desta ser a série de melhores propriedades mecânicas dentre todas as outras (ROGAL, *et al.*, 2013 e YANG, *et al.*, 2013). O endurecimento por precipitação é o principal mecanismo de aumento de resistência destas ligas. Aumentando a quantidade de Zn, Mg e Cu, os principais elementos constituintes dos precipitados, aumenta-se a resistência destas ligas, mas ao mesmo tempo diminui-se a sua resistência à corrosão (ROKNI, *et al.*, 2011). Apesar destas inúmeras qualidades, estas ligas são suscetíveis, em meios contendo cloreto, a várias formas de corrosão localizada, tais como, pite, corrosão intergranular e esfoliação (EL-AMOUSH, 2007 e HARRISON, *et al.*, 2011). A corrosão por pite é uma forma de corrosão puntiforme onde o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal em forma de cavidades de fundo anguloso e profundidade geralmente maior que seu diâmetro (GENTIL, 1996). A formação de pites ocorre em um certo potencial, chamado de potencial de pite. Elementos de liga podem influenciar neste potencial, porém somente o Cu, presente em maior quantidade na liga 7075, pode deslocar o potencial de pite em mais 150 mV na direção positiva. Contudo, isto não é o suficiente para a obtenção de uma melhora substancial da resistência a corrosão (RODRIGUES, *et al.*, 2009).

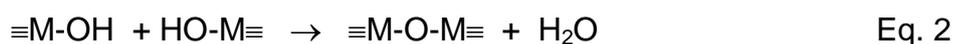
O método mais comum para proteção contra a corrosão é a aplicação de um revestimento sobre a superfície metálica. Um dos mais utilizados e conhecidos são os revestimentos à base de cromato por sua alta eficiência. Porém, devido à presença de cromo hexavalente em sua composição este processo é altamente

tóxico gerando grandes impactos ambientais. Com vista nisso, a procura por substitutos que tenham eficiência semelhante e que sejam amigáveis ambientalmente tem sido muito grande (DORMAN; LEE, 2011 e POZNYAK, *et al.*, 2009). Uma alternativa são os revestimentos híbridos à base de silanos que possuem boa aderência e ajudam na proteção contra a corrosão.

### 3.1 REVESTIMENTO SILÂNICO

Revestimento silânico é um revestimento híbrido polimérico-cerâmico obtido pela técnica “sol-gel”. Esta técnica foi empregada pela primeira vez em escala industrial pela *Schott Glass* em 1939 para a deposição de camadas delgadas de óxido sobre vidro. No final dos anos 70 muitos grupos de pesquisa aplicaram esta técnica na preparação de corpos monolíticos de sílica usados como pré formas para fabricação de fibras óticas, e desde então houve uma grande expansão e interesse na utilização deste processo (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

O processo “sol-gel” se constitui na síntese química de óxidos e sais hidrolisáveis (orgânicos e inorgânicos) que possam passar pela transição “sol-gel”. Esta definição abrange qualquer sistema que possa sofrer a transição “sol-gel”, incluindo soluções coloidais e sais solúveis (ALVES, 2005). Este processo envolve a transição de uma solução líquida conhecida como “sol” em uma matriz sólida denominada “gel”. Dois conjuntos principais de reações ocorrem durante esta transição. A hidrólise do precursor “sol-gel” (equação 1), e a policondensação dos produtos hidrolisados e de outras porções ativas de “sol-gel” presentes no sistema (equação 2 e/ou 3), conforme mostrado abaixo (JOSÉ; PRADO, 2005):



O processo “sol-gel” se inicia quando o precursor,  $M(OR)_n$  onde  $R$  representa o grupo orgânico e  $M$  um metal, é misturado com água e solvente em presença de um catalisador ácido ou básico. Geralmente, os precursores destas reações são sais inorgânicos e/ou alcóxidos metálicos (CHUBAR, 2011). Durante as reações de

policondensação, ligantes orgânicos ativos do “sol-gel” são incorporados aleatoriamente no interior da crescente rede inorgânica. Por meio da reação de condensação com os sítios ativos de “sol-gel”, esta crescente rede polimérica pode ficar ancorada quimicamente à superfície do substrato, que também possui grupos ativos em sua superfície devido ao seu pré-tratamento (KABIR; FURTON; MALIK, 2013). Alguns elementos comuns utilizados na formação desta rede incluem Si, Ti, Zr, e Ge.

Os silanos são uma opção muito interessante para a formação do filme através do método “sol-gel”, pois proporcionam maior aderência deste ao substrato devido à adsorção instantânea dos grupos silanol à superfície metálica por meio de pontes de hidrogênio, como mostra a Figura 1, que com o aquecimento serão desfeitas e resultarão em ligações covalentes entre Si-O-Si e o substrato (RAMOS, 2009).

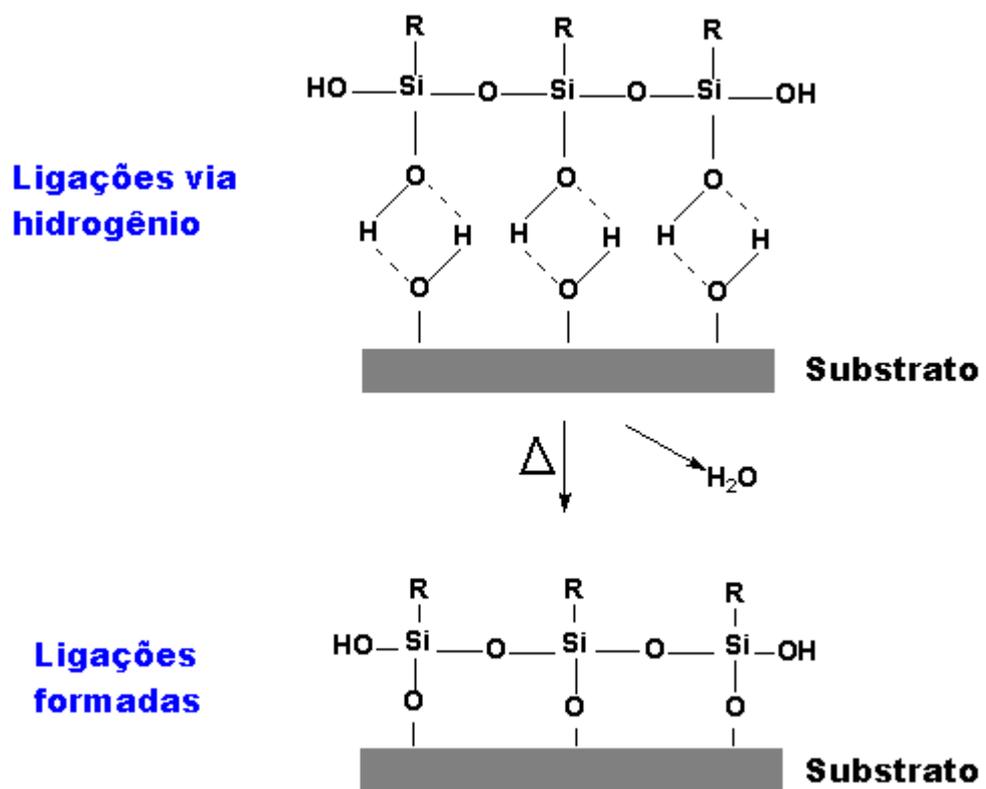


Figura 1 – Adsorção do filme de silanos via pontes de hidrogênio e condensação e formação da rede SiOSi quando já ligado ao substrato. Fonte: Adaptado de RAMOS, 2009.

O reagente TEOS (tetraetóxisilano) é largamente utilizado neste processo por possuir quatro grupos etóxi hidrolisáveis em sua estrutura, podendo ser parcialmente ou totalmente substituído (FERRERO; PERIOLATTO, 2013). Entre outros, o GPTMS

(3-glicidoxipropil trimetoxisilano), um alcóxido organicamente modificado, também se destaca por ter um alto potencial para produção de revestimentos compactos e de alta densidade devido à possibilidade de reação em ambos os lados da molécula. A presença do anel epóxi reativo polimerizável permite a formação de filmes híbridos orgânico-inorgânicos com melhores propriedades mecânicas e químicas (RAUTER, *et al.*, 2013). Estes dois silanos têm sido muito utilizados na síntese de revestimentos protetores contra a corrosão.

As propriedades físico-químicas do revestimento híbrido dependerão em grande parte da composição e das condições de processamento. Os fatores que afetam as propriedades adsorventes do filme incluem (ATANACIO, *et al.*, 2005; LAMAKA, *et al.*, 2008):

1. natureza e o tipo de precursores;
2. proporção de precursor / água;
3. tipo e concentração de catalisadores (ácido, base, flúor);
4. pH;
5. tipo de solvente orgânico e sua relação com o precursor;
6. as condições de reação (por exemplo, temperatura e humidade);
7. condições pós-gelificação.

A natureza do catalisador influencia fortemente na estrutura final do filme. Quando a reação é catalisada por ácido, uma rede mais linear e longa é obtida, sendo a velocidade de condensação maior do que a de hidrólise. No entanto, quando o catalisador é uma base, é gerada uma rede altamente ramificada e condensada, sendo a velocidade de hidrólise maior do que a de condensação. A taxa de condensação depende do pH da solução e é mais elevada a um pH intermediário (JOSÉ; PRADO, 2005).

O revestimento híbrido final combinará características orgânicas e inorgânicas, tais como flexibilidade, baixa densidade e processabilidade provenientes da fração orgânica e estabilidade térmica, rigidez e resistência mecânica, referentes à fase inorgânica (GHARAZI; ERSHAD-LANGROUDI; RAHIMI, 2011). Uma vasta diversidade de combinações e propriedades podem ser geradas sendo possível encontrar aplicações do processo “sol-gel” em diversas áreas, como sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, em catálise, revestimentos,

aplicações cromatográficas, preparação de membranas, materiais compósitos e revestimentos contra corrosão (JOSÉ; PRADO, 2005 e PRADO, *et al.*, 2010).

Por meio desta técnica podem-se formar filmes, fibras, aerogéis e outros. Comparado com outros métodos o “sol-gel” possui algumas vantagens como a estrutura poder ser facilmente controlada pelo catalisador, a reação poder ser feita a baixas temperaturas, os componentes inorgânicos serem distribuídos uniformemente na matriz polimérica, o tamanho das partículas inorgânicas ser menor do que 100 nm, o processo ser economicamente viável e produzir materiais homogêneos, aderentes, não tóxicos e com certa capacidade anti-corrosiva (KUAN, *et al.*, 2008). Além destas, existe uma outra grande vantagem que é a variedade de métodos de aplicação do revestimento sobre metais, tais como spray, eletrodeposição, *spin-coating* e *dip-coating* (WANG; BIERWAGEN, 2009). Este último método tem sido muito utilizado por ser simples e fácil, consistindo na imersão do metal na solução “sol-gel” e sua remoção lenta com orientação vertical, com posterior secagem como mostra a Figura 2.

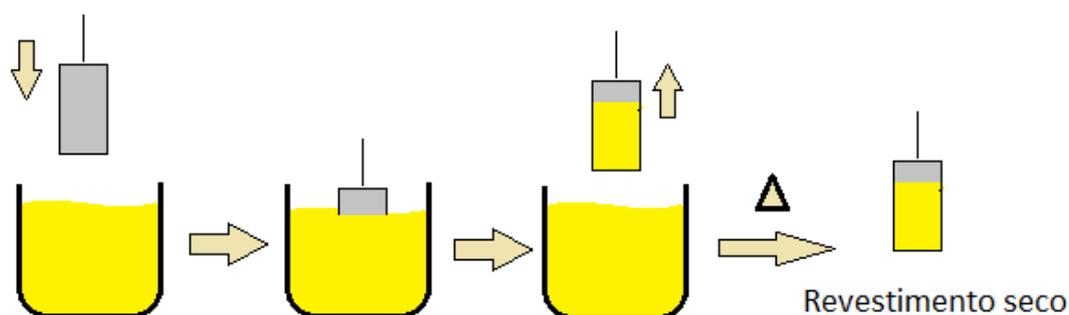


Figura 2 – Ilustração do método *dip-coating*.

Já existem trabalhos que utilizam esta técnica para diferentes fins. ZHANG e LEE (2003) revestiram flocos de grafite com “sol-gel” a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  para aumentar a resistência à oxidação e a molhabilidade por água. SHARMA e GHOSE (2013) sintetizaram o pó de aluminato de zinco nanocristalino ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) em forma de espinélio através do método “sol-gel” e estudaram suas características. LACATUSU, *et al.* (2011) empregaram este procedimento para produzir um filme “sol-gel” híbrido contendo nanopartículas de *extrato de Rosemary* (um extrato vegetal) dentro de sua rede. Estudaram o efeito da razão dos precursores e da concentração padrão na fluorescência dos filmes híbridos.

É conhecido também o emprego deste processo na produção de revestimentos protetores contra a corrosão, devido à boa adesão do filme ao substrato. Porém, no momento da secagem, em áreas de pouca adesão ou pela baixa espessura, podem - se formar trincas e poros na superfície do revestimento, prejudicando a sua eficácia (TAVANDASHTI; SANJABI, 2010). Por este motivo, muitos pesquisadores adicionam inibidores ou partículas ao revestimento (CAMBON, *et al.*, 2012).

Em seu trabalho, DIAS, *et al.* (2012) descreveram uma nova abordagem de desenvolvimento de um revestimento protetor introduzindo micropartículas de zeólita, como reserva de Ce (III), no filme “sol-gel” sílica-zirconia para aumentar o efeito barreira e assim, conferir uma proteção contra corrosão do substrato.

WANG; AKID e GOBARA (2010) sintetizaram um novo revestimento híbrido “sol-gel”/polianilina a baixa temperatura de cura, dopado com nanopartículas de sílica para proteção contra a corrosão da liga de magnésio AZ31. Já HE e SHI (2009) utilizaram o revestimento híbrido como um primer para caracterizar a propriedade de auto-reparação. Eles propuseram um revestimento com um arranjo entre partículas de óleo de caroço de fruta/cápsula de sílica gel que encapsulam um agente reparador (metilmetacrilato) que é liberado na presença de agentes corrosivos, para a proteção de ligas de alumínio.

ROUSSI, *et al.* (2013) elaboraram um revestimento “sol-gel” à base de sílica sobre a liga AA2024-T3 pelo *cross-linking in situ* (ligamento cruzado) com polietileno imina hiper ramificada. Foram obtidos revestimentos com e sem inibidor (2-mercaptobenzotriazol) e com diferentes espessuras para posterior análise potenciodinâmica, eletroquímica e morfológica para comparação. Todos os filmes apresentaram resultados bons, sendo que em filmes com espessuras menores houve uma ação levemente superior em termos de elasticidade e resistência ao desgaste.

Nestes trabalhos citados, as cargas são adicionadas ao revestimento com a finalidade de criar um efeito barreira, impedindo ou retardando a entrada de agentes corrosivos no filme protetor.

### 3.2 EFEITO BARREIRA

O efeito barreira antes mencionado se refere à propriedade das partículas adicionadas ao revestimento de dificultar a difusão de umidade, oxigênio e íons agressivos quando adicionados ao revestimento. Essas partículas prolongam o caminho da difusão desses agentes, retardando a corrosão do metal e incrementando as propriedades do filme. Partículas isométricas apesar de serem um obstáculo, não são tão eficazes nesta ação quanto as partículas não isométricas, pois não aumentam tanto o caminho de difusão (Figura 3).

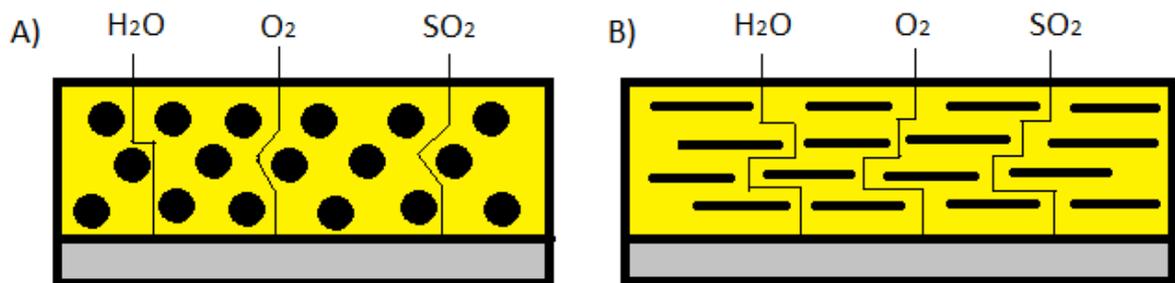


Figura 3 – Ilustração do caminho de difusão dos agentes corrosivos em revestimento com A) partículas isométricas, B) partículas lamelares.

Durante a secagem do revestimento as partículas lamelares ocupam uma posição paralela a da base e com isso previnem a penetração direta dos agentes corrosivos estendendo o caminho até 10 vezes a espessura do filme (VESELY; KALEDOVA, 2008).

Em outro de seus trabalhos KALEDOVÁ (2003) faz um estudo do efeito do tamanho e formato de partículas de pó de zinco nas propriedades de revestimentos anticorrosivos, e conclui que em concentrações menores as partículas de formato lamelares apresentam uma maior eficiência das propriedades anticorrosivas. Este fato pode estar associado a uma disposição mais homogênea das lamelas, as quais devem estar paralelas ao substrato, para exercer o efeito barreira. Em maiores concentrações a distribuição das lamelas pode ser mais irregular, criando espaços intersticiais que facilitam a entrada dos agentes corrosivos.

### 3.3 PARTÍCULAS NANOLAMELARES DE GRAFITE

O grafite é uma das formas alotrópicas do carbono junto com o carvão e o diamante. É um mineral constituído de múltiplas camadas paralelas de átomos de carbono em uma hibridização do tipo  $sp^2$  com arranjo tridimensional. Cada camada é chamada de grafeno, sendo esta muito fina e de arranjo bidimensional. O hábito cristalino mais comum do grafite é o hexagonal (Figura 4), porém também pode ocorrer outra forma menos comum de hábito cristalino, o romboédrico (Figura 5) e estes podem coexistir juntos.

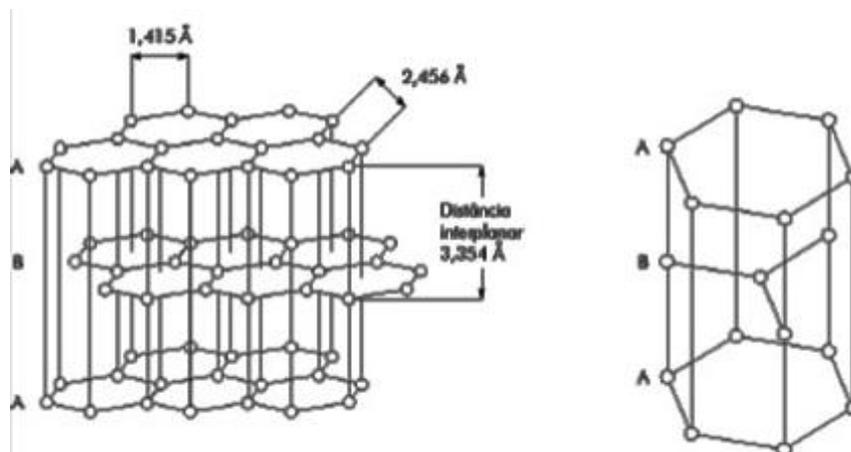


Figura 4 – Estrutura do grafite hexagonal. Fonte: OLIVEIRA, *et al*, 2000.

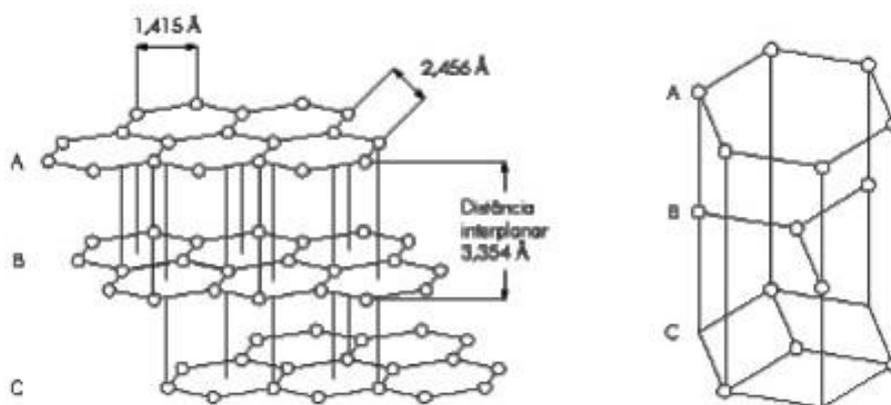


Figura 5 – Estrutura do grafite romboédrico. Fonte: OLIVEIRA, *et al*, 2000.

A distância entre carbonos no anel benzênico que forma o grafite é de 1,415 Å e a largura de cada anel é de 2,456 Å. Já entre os planos paralelos esta distância é de 3,354 Å, sendo que para a estrutura hexagonal as camadas estão arranjadas em uma sequência do tipo ABA e para o romboédrico a sequência é do tipo ABC

conforme mostrado nas figuras 4 e 5 (GILART, *et al.*, 2012). A pequena distância entre átomos vizinhos em um mesmo plano é consequência da forte ligação covalente entre eles, o que não ocorre nas ligações entre átomos de planos diferentes onde predominam as fracas forças secundárias de Van der Waals (OLIVEIRA, *et al.*, 2000). Em virtude da fragilidade dessas ligações entre camadas é possível intercalá-las, expandi-las ou esfoliá-las aumentando a distância interplanar e assim, tornando-as mais finas (Figura 6). Esta propriedade é interessante, principalmente para a indústria de tintas e revestimentos, pois com ela é possível intercalar inibidores de corrosão nas lamelas de grafite criando diferentes tipos de tintas anticorrosivas (ROUSSI, *et al.*, 2013).

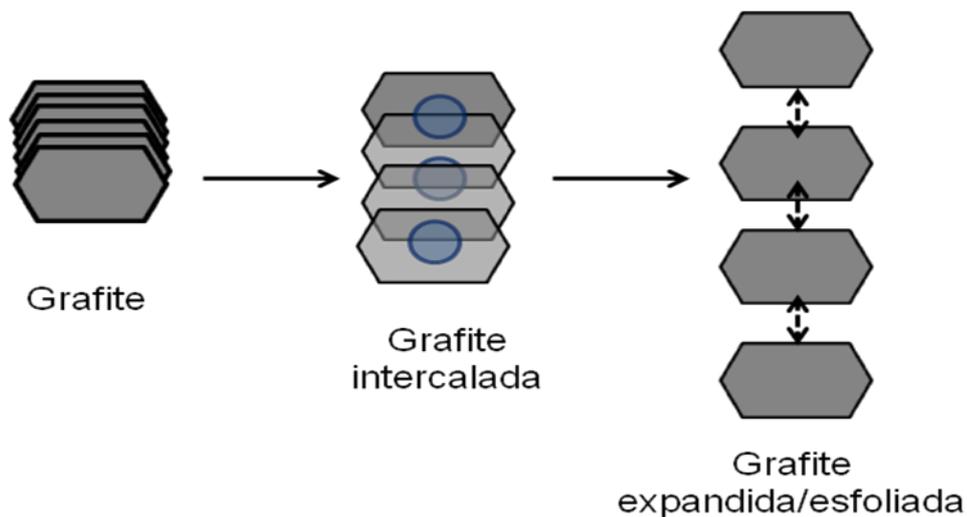


Figura 6 - Esquema de intercalação, expansão e esfoliação do grafite.

Existem vários métodos para intercalar e expandir/esfoliar o grafite. O que define qual utilizar é a aplicação à qual serão destinados, as condições laboratoriais e a eficácia deste. Alguns acabam gerando óxido de grafite como produto, que pode ser reduzido à grafite novamente por meio de tratamentos. Este óxido de grafite também é interessante dependendo da finalidade, visto que ele possui uma superfície mais reativa.

O método de Hummers, por exemplo, gera um óxido de grafite a partir da reação deste com ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio. O processo requer menos de 2 horas a temperatura controlada de 45°C e uma grande quantidade de água para posterior lavagem e dispersão (HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

MILLS, *et al.* (2006) descrevem um método para expandir o grafite e usá-lo para aumentar a condutividade térmica da cera de parafina. Os autores reagem flocos de grafite com ácido sulfúrico e ácido nítrico formando um grafite intercalado (GI) com íons  $\text{HSO}_4^-$  e moléculas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esse grafite é posteriormente tratado termicamente a  $900^\circ\text{C}$  durante 1 minuto para expandir as lamelas intercaladas, tornando-se assim um grafite expandido (EG). Eles mencionam também que é possível tratar o grafite sem utilizar temperaturas muito altas reagindo o grafite em um eletrólito e passando uma corrente através da mistura. Já YOSHIMOTO, *et al.* (2010) também utilizam tratamento químico e térmico para expandir o grafite e intercalar cristais de fulereno entre as lamelas, porém, além do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eles adicionam  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaNO}_3$ , partindo do método de Hummers, e fazem uma comparação demonstrando que com a adição destes dois últimos sais a expansão das lamelas é mais eficaz do que somente com ácidos (YOSHIMOTO; AMANO; MIURA, 2010).

CHEN, *et al.* (2004) reportaram uma técnica de esfoliação do grafite onde eles partem de uma intercalação via ácida, como descrita na literatura, e um posterior tratamento com banho de ultrassom, para a separação completa das camadas de grafite. Como resultado eles conseguiram separar as camadas em nanolamelas isoladas.

Outro método para realizar a intercalação e expansão/esfoliação é o método que utiliza microondas. Neste método, o grafite é submetido ao efeito dos reagentes intercalantes e oxidantes sob radiação de microondas. Este método é rápido e muito eficaz (FALCAO, *et al.*, 2007 e ZHU, *et al.*, 2010).

Existem na literatura alguns trabalhos que descrevem modificações nos métodos acima descritos, em especial no que diz respeito aos reagentes utilizados (LI, *et al.*, 2010 e LI; LI; LI, 2008).

O grafite é um material muito versátil e possui uma gama de aplicações como em materiais compósitos para retardar chamas (KUAN, *et al.*, 2008), em polímeros (CHEN, *et al.*, 2001), tintas (AZIM, *et al.*, 2006) e revestimentos (WANG; HE; LAN, 2012). Porém, na área de revestimentos contra corrosão, ainda não há nenhum trabalho publicado que utilize grafite com espessura nanométrica, em revestimento fabricado pelo processo “sol-gel” de espessura micrométrica, como barreira para retardar a corrosão, sendo este o propósito do presente trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras utilizadas foram obtidas a partir de chapas da liga de alumínio AA 7075 T6 de composição (0.4-0.5 Si, 1.2-1.0 Cu, 0.3 Mn, 2.1-2.9 Mg, 0.18-0.28 Cr, 5.10-6.4 Zn, 0.2 Ti) (% peso) da empresa TAP - VEM, cortadas em retângulos de aproximadamente  $2\text{cm}^2$  e lixadas até #4000 ( $\sim 10\mu\text{m}$ ). A designação T6 se refere ao tratamento térmico de solubilização seguido de envelhecimento artificial. O contato elétrico das amostras foi feito com fio de cobre enrolado firmemente através de um orifício para as amostras dos ensaios de voltametria e cronoamperometria (Fig. 7a). Após formação do filme pelo processo “sol-gel” a amostra foi isolada com resina cetônica, deixando apenas a parte frontal da superfície metálica exposta, delimitando uma “janela” de medida. Para as amostras do ensaio de impedância e capacitância eletroquímica o fio foi colado com cola prata (*Doduco*) no verso da amostra que medeia aproximadamente  $4\text{cm}^2$  (Fig. 7b). Esta diferença no corpo de prova foi necessária para posterior montagem da célula mostrada na figura 12b. Para todos os casos o desengraxe foi preparado com *Extran*® 20%.

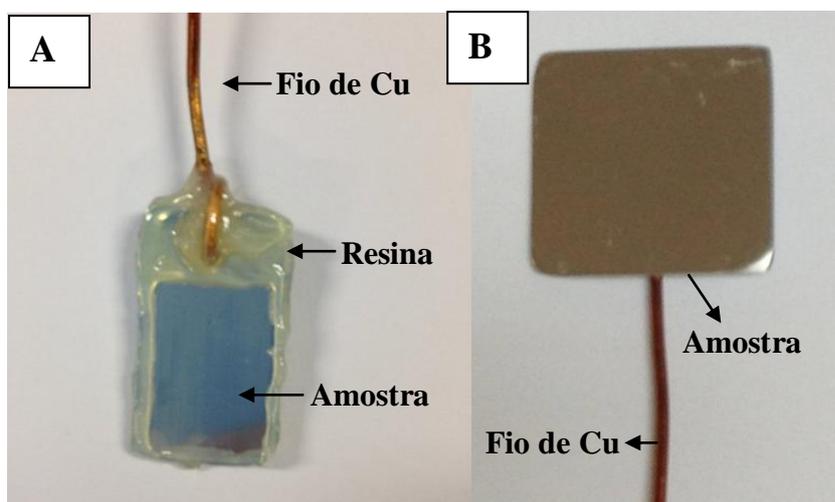


Figura 7: Imagem da amostra preparada para a) os ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria, b) impedância eletroquímica.

### 4.2 ESFOLIAÇÃO DO GRAFITE

Dois grafites de granulometrias diferentes foram esfoliados para posterior inserção no filme “sol-gel”. Um grafite de diâmetro médio de  $100\mu\text{m}$ , denominado no

texto a seguir de micrografite (MG), constituído de 91,8% de grafite, sendo o restante cinzas inertes e 0,2% de  $H_2O$ , doado pela empresa *Grafine* e um grafite com diâmetro médio de 500 nm, denominado no texto a seguir de nanografite (NG), e pureza de 99,5% adquirido da empresa *Kaiyu Industrial (HK)*.

Para esfoliação do grafite foram escolhidos dois métodos que segundo a literatura produziram resultados mais eficazes e que melhor se adequavam à estrutura do laboratório. Um deles envolve a utilização de banho de ultrassom (LI; LI; LI, 2008) e outro, um forno microondas (WEI, *et al.*, 2008) para levar a cabo a reação.

Em ambos os casos  $HNO_3$  concentrado (*Synth p.a.*) e  $KMnO_4$  (*Nuclear p.a.*) foram misturados com grafite em uma relação em peso de 2:1:1, respectivamente. A Figura 8 mostra as principais etapas da esfoliação.

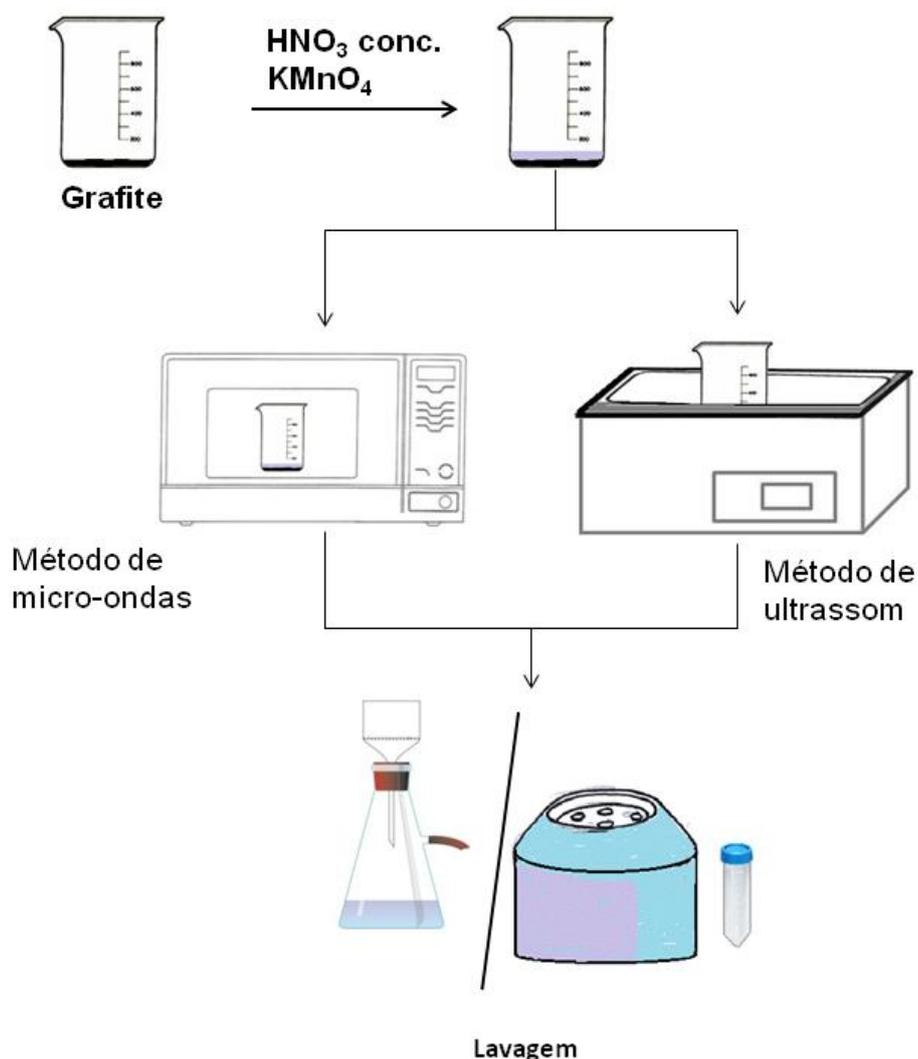


Figura 8 – Esquema das etapas de esfoliação do grafite.

No método de ultrassom a mistura de reação foi deixada no banho de ultrassom (*Unique-Maxiclean 1450*) por 120 minutos. Para esfoliação no microondas o grafite misturado com  $\text{HNO}_3$  concentrado e  $\text{KMnO}_4$  foi deixado reagir em um forno de potência 630 W (*CEM MDS2000*) por 1 minuto.

O produto de ambas as reações foi lavado exaustivamente até a água de lavagem atingir pH neutro e seco em estufa (*Biomatic*) a  $70^\circ\text{C}$  por 1 hora. Devido à diferença de granulometria dos dois grafites empregados, a lavagem foi realizada através de um sistema que comporta um kitasato e um funil de buncher sob vácuo para o micrografite, enquanto que para nanografite esta etapa foi feita em uma centrífuga (*Du pont-Sorvall RC-5B*).

Adicionalmente, para completar a esfoliação, o produto da reação por microondas foi suspenso em álcool isopropílico (*Nuclear P.A.*) deixado por 1 hora em banho de ultrassom para a separação das lamelas e seco em estufa novamente.

#### 4.3 PREPARAÇÃO DO REVESTIMENTO SILÂNICO

O grafite esfoliado foi suspenso em isopropanol durante 30 min em banho de ultrassom e deixado para decantar durante 15 min antes da preparação do revestimento.

O revestimento foi sintetizado pelo método “sol-gel” seguindo procedimento descrito na literatura (ZHELUDKEVICH, *et al.*, 2005), o qual consistiu a hidrólise e condensação de tetraetoxisilano (TEOS) (*Aldrich*) e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) (*Aldrich*) em isopropanol na proporção 1:1:2 %v, respectivamente, utilizando 5 %v de uma solução de  $\text{HNO}_3$  10% como catalisador (Fig. 9). Estes reagentes foram adicionados ao grafite suspenso em isopropanol quando necessário. O tempo de hidrólise foi de 3h e da posterior cura, de 1h a  $130^\circ\text{C}$ . O filme foi aplicado sobre as amostras através do método *dip coating* a uma velocidade de 3,4 cm/s com um aparelho de construção própria.

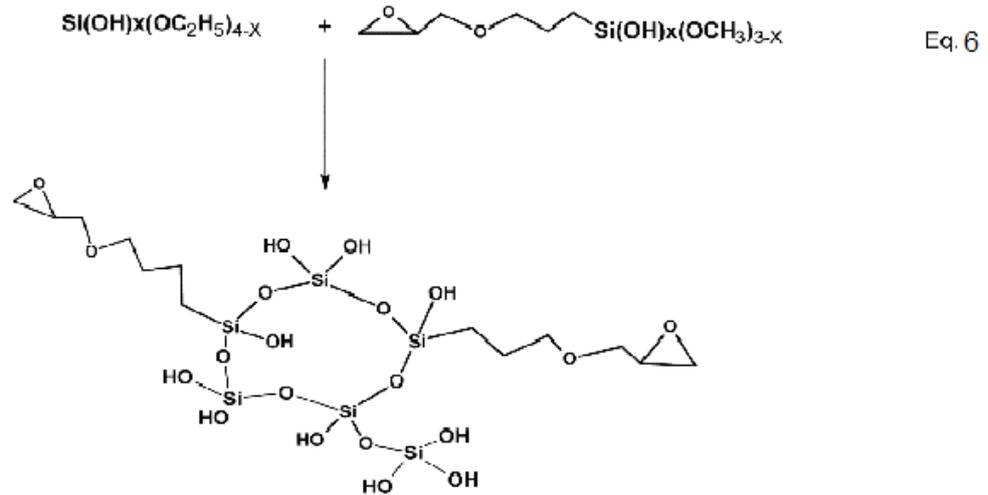
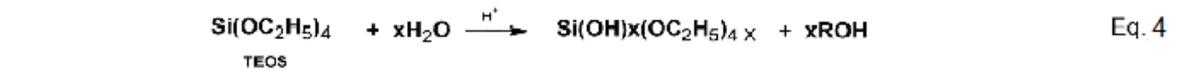


Figura 9 – Reações de hidrólise (Eq. 4 e 5) e condensação (Eq.6) para os reagentes utilizados. Fonte: GUO; AN, 2010.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO

### 4.4.1 Microscopia Óptica (MO)

As amostras de grafite esfoliadas e como recebidas foram analisadas em um microscópio óptico (*Olympus DP20*) para determinação do diâmetro médio dos grãos e espessura. Os revestimentos também tiveram sua espessura determinada por esta técnica. A espessura foi determinada pela medida da distância focal, fazendo-se foco na parte superior e inferior do revestimento ou do grafite e também se estreitando a distância da profundidade de foco pelo aumento da abertura da objetiva em 100X com resolução de 20  $\mu\text{m}$  conforme Figura 10.

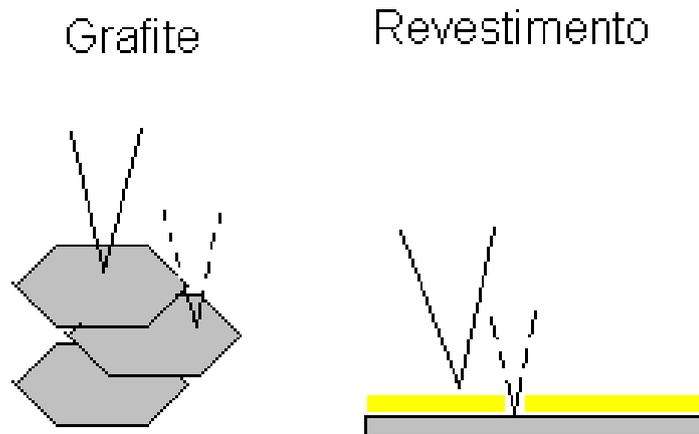


Figura 10 - Esquema da medida da distância focal no microscópio ótico para o grafite e o revestimento.

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi feita uma análise morfológica das amostras de grafite e dos revestimentos com um equipamento *JEOL JSM 6060* no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. As amostras não foram metalizadas e a energia de feixe de elétrons para as amostras de grafite e para os revestimentos foi de 7 keV e 10 keV, respectivamente.

#### 4.4.3 Difração de Raio-X (DRX)

A estrutura cristalográfica do grafite e suas mudanças durante o processo de esfoliação foram determinadas por difratometria de Raios-X através do método do pó usando um difratômetro cruzado com goniômetro tipo D500 (*Siemens*). A literatura (GILART, *et al.*, 2012; MILEV, *et al.*, 2008 e VENKATESAN, *et al.*, 2013) foi usada como base para identificação dos picos e métodos de cálculos. A análise foi realizada no Instituto de Física no laboratório de Raios-X. Neste método um feixe de raios - x, proveniente de uma fonte de radiação, é incidido sobre a amostra cristalina ou semicristalina em pó e difratado. Os ângulos de difração dos raios são detectados e assim, junto com as respectivas indexações, pode-se encontrar as dimensões da célula unitária do cristal sob análise.

Esta técnica permite a avaliação dos espaçamentos interplanares basais da amostra assim como o tamanho dos cristalitos pelos difratogramas de raios-X, possibilitando a verificação de mudanças nestes espaçamentos e do acompanhamento de eventuais reações ou tratamentos que possam afetar a distância entre dois planos cristalinos iguais, sendo este um fator muito importante na esfoliação da grafite, pois se há expansão/esfoliação há um aumento na distância entre os planos.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X para verificação do tamanho do cristalito (D) (lamela) através da equação de Scherrer (Equação 7) e da distância interplanar (d) através da equação de Bragg (Equação 9), sendo D o tamanho do cristalográfico médio, K o fator de forma para lamelas hexagonais no valor de 0,89,  $\lambda_{Cu-K\alpha}$  o comprimento de onda do raio-X no valor de 1,54 Å,  $\beta$  o valor da largura a meia altura em radianos, equação 8, após descontado o alargamento do pico do difratograma devido ao aparelho,  $\Delta$ , *whm* é a largura a meia altura do pico *hkl* (Índice de Miller),  $\theta$  é o ângulo de difração em graus e d a distância interplanar segundo Bragg.

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad \text{Eq. 7}$$

$$\beta = \pi \cdot whm / 180 \quad \text{Eq. 8}$$

$$2d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad \text{Eq. 9}$$

Para isto, foram analisados os picos de difração referentes a dois planos, o (002), o qual é paralelo ao plano basal da célula unitária do grafite hexagonal, e permite determinar a espessura média na direção <001>, e o plano (100), o qual é perpendicular ao plano basal, e permite determinar a espessura média na direção das faces do hexagono, i.e., <100> e nos fornece características relacionadas ao tamanho da lamela ou diâmetro conforme mostra a Figura 11. Para medir os picos referentes às reflexões analisadas foi utilizado uma voltagem de 40kV, corrente de 17,5mA e radiação CuK $\alpha$ . Porém para o plano (002) a análise foi mais longa e rápida (10-44°, 0.05° passo, 1s/passos) e para o pico (100) a corrida foi menor e mais lenta (38-45°, 0.02° passo, 80s/passos) para melhor visualização deste. Foi utilizado o padrão LaB<sub>6</sub> para corrigir o alargamento do pico do difratograma, sendo que para

este o valor de  $\Delta = 0,0024$  rad. Também foi calculada a razão de aspecto entre os planos  $D_{100}/D_{002}$ , para determinação da razão de aspecto das lamelas.

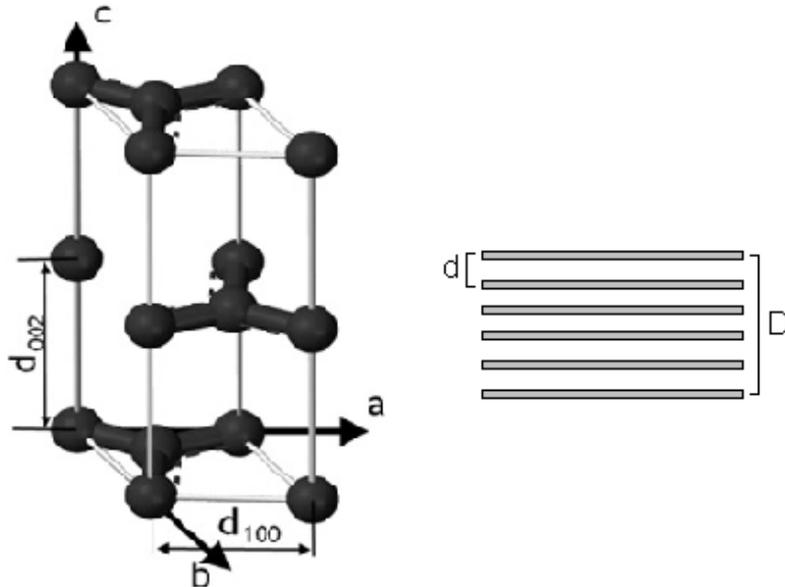


Figura 11 - Célula unitária de grafite, mostrando a distância entre átomos em diferentes camadas e entre átomos da mesma camada (esquerda) e a distância interplanar ( $d$ ) e tamanho do cristalito ( $D$ ) (direita). Fonte: Adaptado de GILART, *et al.*, 2012.

#### 4.4.4 Estudos Eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de três eletrodos (Fig. 12a) com o uso do potenciostato *PGSTAT 100* da *AUTOLAB* e auxílio do software Nova 1.10. Como contra-eletrodo foi empregada uma rede de Pt e como eletrólito a solução de NaCl 0.1 M a 25 °C. Como eletrodo de referência utilizou-se um fio de prata com depósito de cloreto de prata preparado pela polarização deste fio de Ag imerso na mesma solução de medida por 20 segundos a 1 mA/cm<sup>2</sup> sendo o  $E_{Ag/AgCl}$  a 0,1M = 288 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

A voltametria cíclica transcorreu a 1 mV/s e na cronoamperometria o potencial aplicado foi de -550 mV. Este potencial foi escolhido por estar entre o  $E_{p_{ite}}$  e o  $E_{rep}$  da liga de alumínio AA7075. Para algumas amostras foram feitas duplicatas e outras triplicatas.

Para a impedância foi empregada uma célula diferente na qual o fundo da célula era constituído do próprio eletrodo de trabalho (Fig. 12b). Empregou-se ainda um eletrodo auxiliar para diminuir a impedância do eletrodo de referência em altas frequências, constituído de fio de Pt conectado ao eletrodo de referência por meio de

um capacitor de 10 nF. Esse tipo de sistema, no qual um fio de Pt é acoplado a um capacitor em paralelo com um eletrodo de referência, pode ser utilizado na realização de medidas em soluções de média ou baixa condutividade elétrica evitando interferências das impedâncias do circuito do eletrodo de referência (contatos, capilar e eletrodo de referência). As medidas de EIE foram feitas no potencial de corrosão (PCA-Potencial de Circuito Aberto) em diversos tempos de imersão da amostra. As frequências empregadas estavam entre  $3 \cdot 10^{-3}$  e  $10^3$  Hz. Nas medidas de cronoamperometria e de impedância foram utilizadas apenas amostras com revestimento sem carga e com carga de grafite para o tipo que se obteve melhor resultado nas caracterizações anteriores, ou seja, o revestimento com grafite esfoliado no microondas. As diferentes células eletroquímicas da Fig. 12 serviram para medidas em amostras de pequena área para a voltametria cíclica e cronoamperometria (Fig. 12a), e para maior área para os ensaios de EIE e capacitância eletroquímica (Fig. 12b).

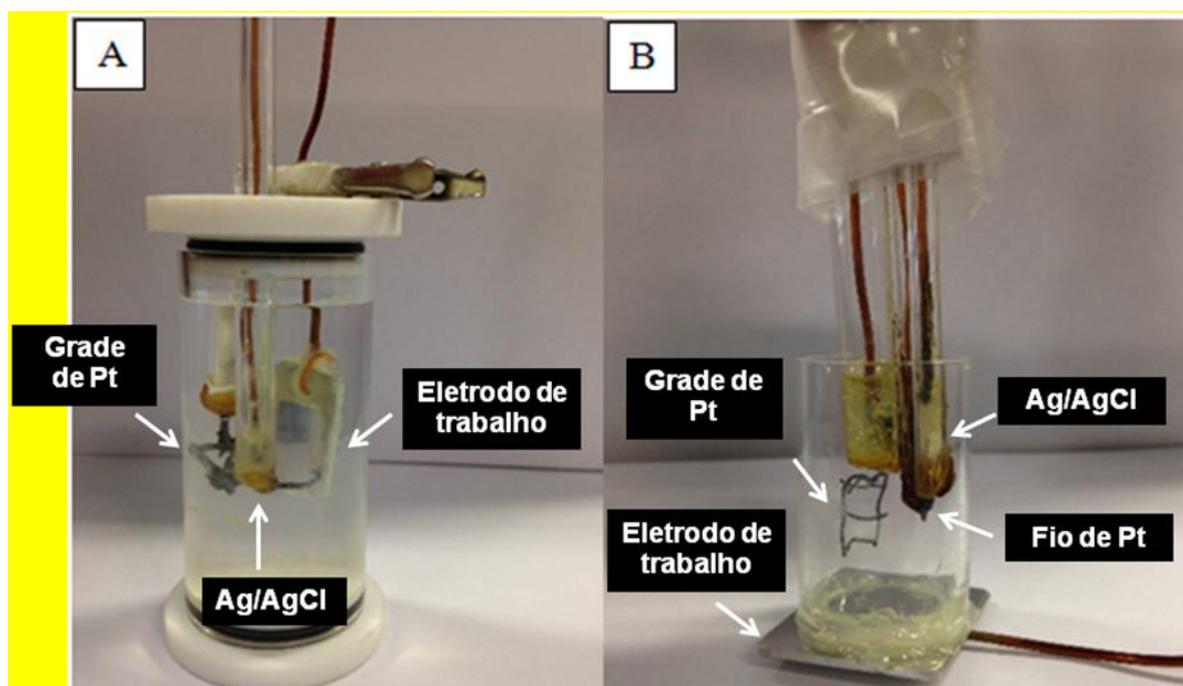


Figura 12 – Células eletroquímicas utilizadas nos experimentos a) de voltametria e cronoamperometria e b) na impedância e capacitância eletroquímica.

As medidas de capacitância ocorreram nas três primeiras horas de submersão da amostra no eletrólito, a uma frequência constante de 1.500 Hz e potencial de -600 mV com a mesma célula utilizada para fazer as medidas de impedância eletroquímica Fig. 12b. Este valor para a frequência foi escolhido, pois

se verificou nos ensaios de EIE, que se encaixava na faixa da constante de tempo referente ao revestimento, e para o potencial, o valor selecionado corresponde ao potencial onde o substrato está protegido, ou seja, a corrosão é lenta.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O trabalho aqui apresentado se divide nas caracterizações do grafite (5.1), no processamento e caracterização do revestimento antes dos ensaios corrosivos (5.2), nos estudos eletroquímicos (5.3) e na caracterização após os ensaios corrosivos (5.4).

### **5.1. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DO GRAFITE ANTES E APÓS ESFOLIAÇÃO.**

#### **5.1.1 Microscopia Óptica (MO)**

Fazendo foco na parte superior e inferior da superfície da lamela do grafite, com a abertura aberta em seu máximo valor para menor profundidade de foco, e medindo-se as diferenças de altura com o parafuso micrométrico de foco, foi possível determinar a espessura dos grafites como recebidos e esfoliados. Os resultados são mostrados na Tabela 1. O tamanho médio do cristal e a razão de aspecto obtidos com auxílio do programa ImageJ são apresentados na Tabela 1. As Figuras 13 e 14 mostram as imagens de microscopia óptica das amostras de micrografite e nanografite, respectivamente.

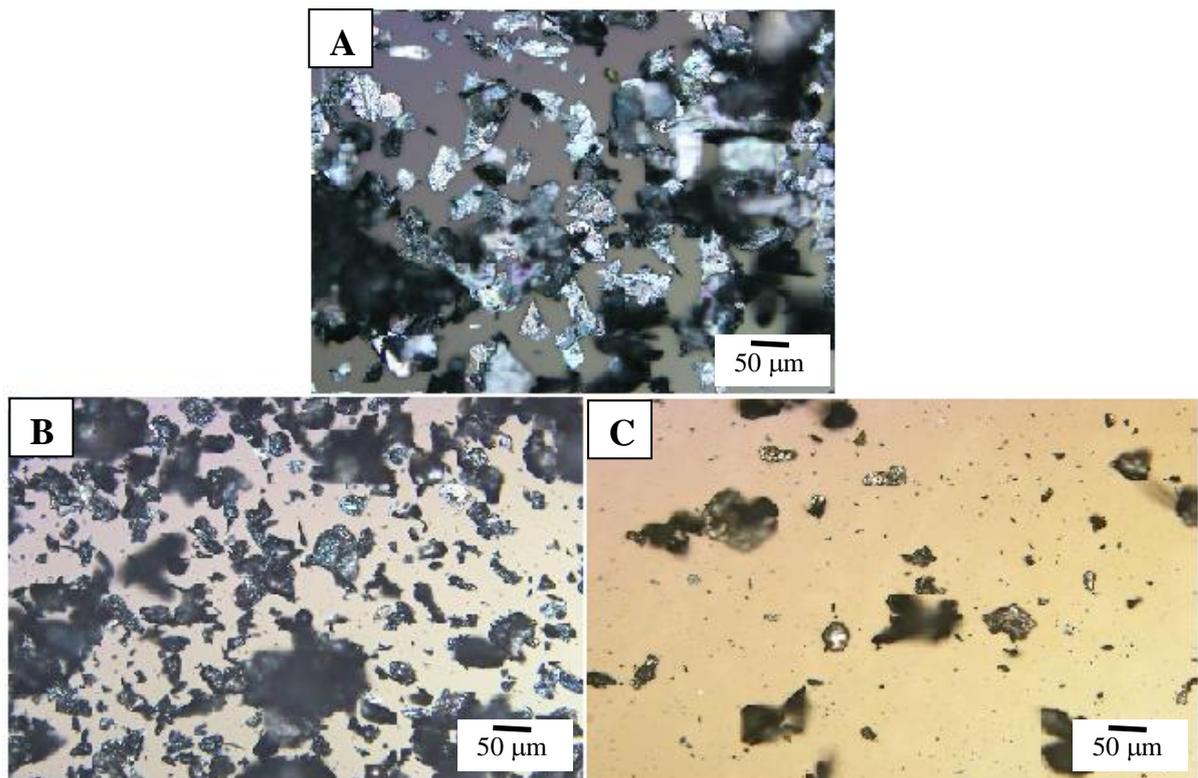


Figura 13 - Imagens de MO do MG a) como recebido, b) esfoliado no ultrassom, c) esfoliado no microondas.

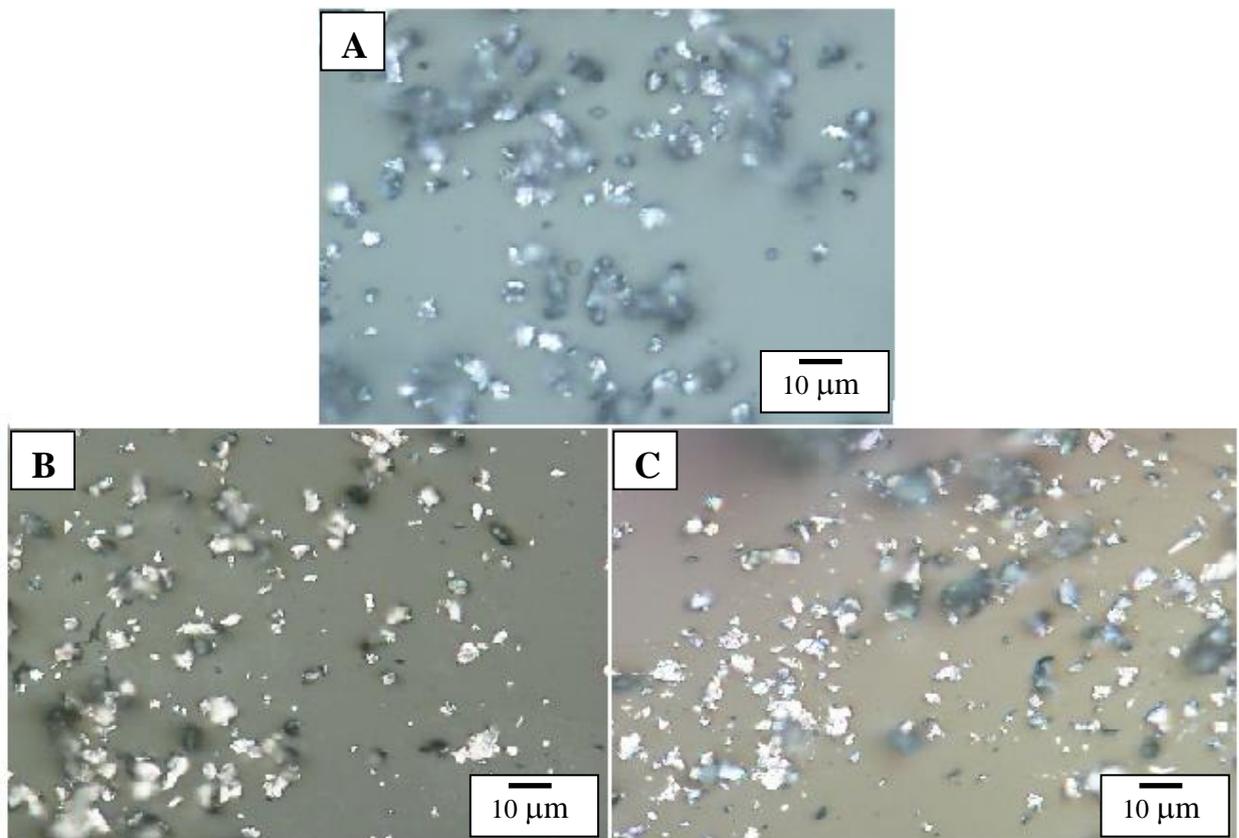


Figura 14 - Imagens de MO do NG a) nanografite como recebido, b) nanografite esfoliado no ultrassom e c) nanografite esfoliado no microondas

Tabela 1 - Medidas obtidas pela técnica de microscopia óptica dos cristais de grafite.

Amostra		Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro( $\mu\text{m}$ )	Razão de aspecto
<b>Micrografite</b>	Como recebido	2,2 $\pm$ 0,6	65,0 $\pm$ 23	29
	Esfoliado no US	1,9 $\pm$ 0,6	31,0 $\pm$ 12	17
	Esfoliado no MW	2,7 $\pm$ 0,7	39,0 $\pm$ 11	15
<b>Nanografite</b>	Como recebido	1,0 $\pm$ 0,2	4,0 $\pm$ 1,5	4
	Esfoliado no US	1,1 $\pm$ 0,3	3,0 $\pm$ 1,1	3
	Esfoliado no MW	0,9 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 1,0	3

Com base nas imagens das Figuras 13 e 14 e os dados da Tabela 1 podemos constatar que a largura dos cristais do micrografite (*Grafine*) é maior que a do nanografite (*Kaiyu Industrial*), o que já era esperado. Por outro lado, houve pouca diminuição do tamanho dos cristais dos grafites esfoliados, comparado com os grafites como recebidos, sendo esta diferença menor para o micrografite esfoliado no microondas, o que demonstra que este método é menos agressivo, não causando a quebra do grão tão intensamente quanto o método com o ultrassom. Para nanografite, os valores das amostras esfoliadas foram iguais. Quanto às espessuras, houve um aumento do micrografite esfoliado em microondas comparado com a micrografite como recebido e com tratamento no ultrassom. Este fato pode ser devido à formação parcial de lamelas em formato de pequenas “sanfonas” que não foram totalmente separadas umas das outras e a limitada resolução do aparelho de microscópio ótico. Estas “sanfonas”, que podem ser vistas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (item 5.1.2 fig. 15), estariam provocando um aumento na espessura total do grão, dificultando a medida por este método de análise. O mesmo acontece para o nanografite esfoliado com o método de ultrassom.

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Assim como realizado por microscopia óptica, foi possível determinar os valores médios de espessura, tamanho do cristal e razão de aspecto das amostras de grafite através da técnica de microscopia eletrônica de varredura e do programa ImageJ. As imagens são mostradas nas Figuras 15 e 16 e os dados apresentados na Tabela 2. Cabe salientar que a espessura calculada por esta técnica refere-se à medida de cada lamela separadamente.

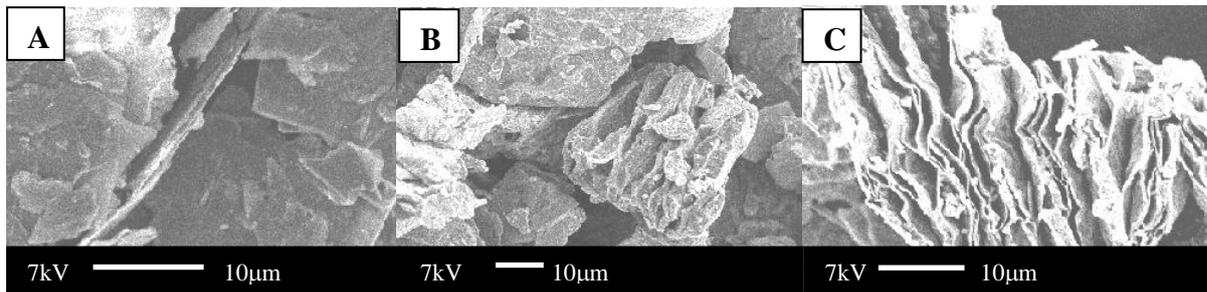


Figura 15 - Imagens de MEV da amostra do micrografite a) como recebido, b) esfoliado no US, c) esfoliado no MW.

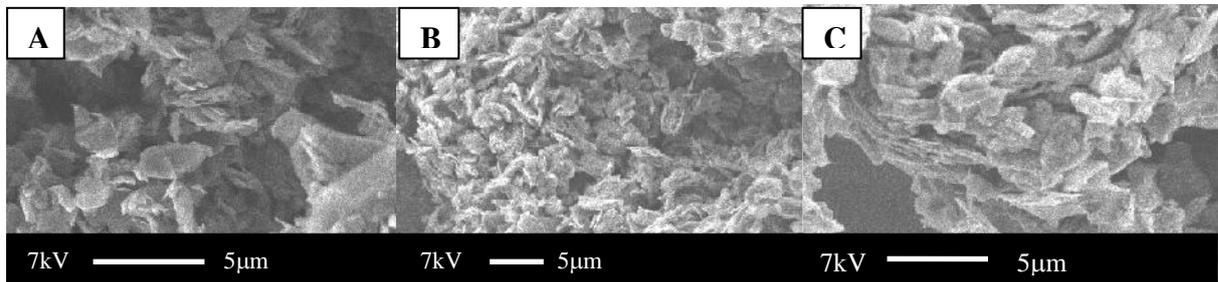


Figura 16 - Imagens de MEV da amostra de nanografite a) como recebido, b) esfoliado no US e c) esfoliado no MW.

Tabela 2: Medidas obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura dos grãos de grafite.

	Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro( $\mu\text{m}$ )	Razão de aspecto
<b>Micrografite</b>	Como recebida	$1,7\pm 0,60$	$64,0\pm 18$	37
	Esfoliado no US	$0,5\pm 0,30$	$38,0\pm 12$	78
	Esfoliado no MW	$0,3\pm 0,15$	$51,0\pm 19$	180
<b>Nanografite</b>	Como recebida	$0,2\pm 0,02$	$4,7\pm 1,7$	21
	Esfoliado no US	$0,1\pm 0,02$	$3,6\pm 1,0$	27
	Esfoliado no MW	$0,1\pm 0,02$	$4,4\pm 0,3$	34

Houve uma diminuição mais acentuada do tamanho do cristal do grafite esfoliado por ultrassom comparado com o grafite esfoliado por microondas, corroborando que este último realmente é um método menos agressivo. No caso da espessura para o micrografite o tratamento com microondas foi o que obteve melhor resultado mostrando lamelas mais finas e melhor expandidas/esfoliadas (Figura 15c). A amostra do grafite esfoliado pelo processo de ultrassom não apresentou uma expansão/esfoliação (Figura 15b), pois ao final do processo não houve aquecimento, sendo assim, as lamelas estão apenas intercaladas o que demonstrou certa eficiência na separação das destas, visto que o valor da espessura desta amostra também diminuiu quando comparada com o micrografite como recebido, conforme Tabela 2. As duas amostras do nanografite obtiveram o mesmo valor para espessura demonstrando que as técnicas obtiveram eficiências próximas.

É possível concluir, previamente, que a radiação de microondas é mais eficaz para separar, e tornar mais finas, as lamelas do cristal de grafite do que a radiação de ultrassom, além de ser uma técnica mais rápida (reação dura 1 minuto).

### 5.1.3 Difração de Raios-X

Com a técnica de difração de Raios-X foram calculados o tamanho do cristalito e a distância interplanar. Foi utilizado o software de análise de difratogramas X31 para corrigir as linhas instrumentais e medir a largura a meia altura (*fwhm*). O tamanho do cristalito ( $D$ ) foi calculado pela equação de Scherrer e a distância interplanar ( $d$ ) foi estimada pela equação de Bragg, para as reflexões (002) e (100). Estas medidas são apresentadas na Tabela 3 e nos fornecem informações sobre o grau de expansão e esfoliação do grafite com mais precisão. Nas imagens das Figuras 17 a 20 são mostrados os difratogramas correspondentes ao micrografite e nanografite como recebidos e as amostras esfoliadas para o plano (002) e (100).

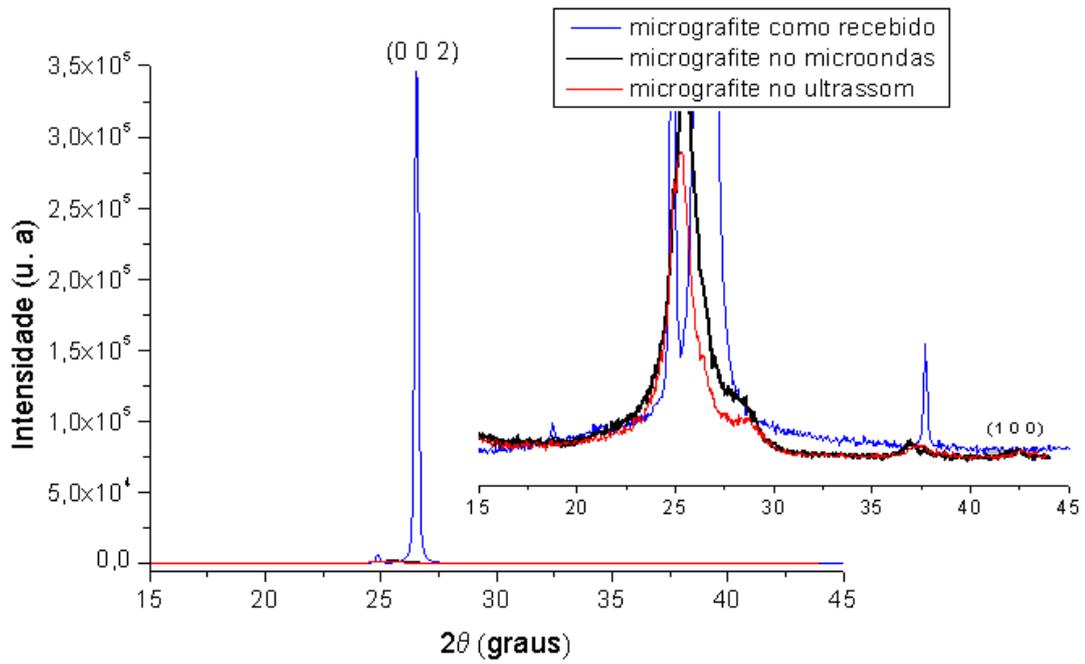


Figura 17 - Difratoograma do micrografite como recebido e suas amostras esfoliadas para o plano (002).

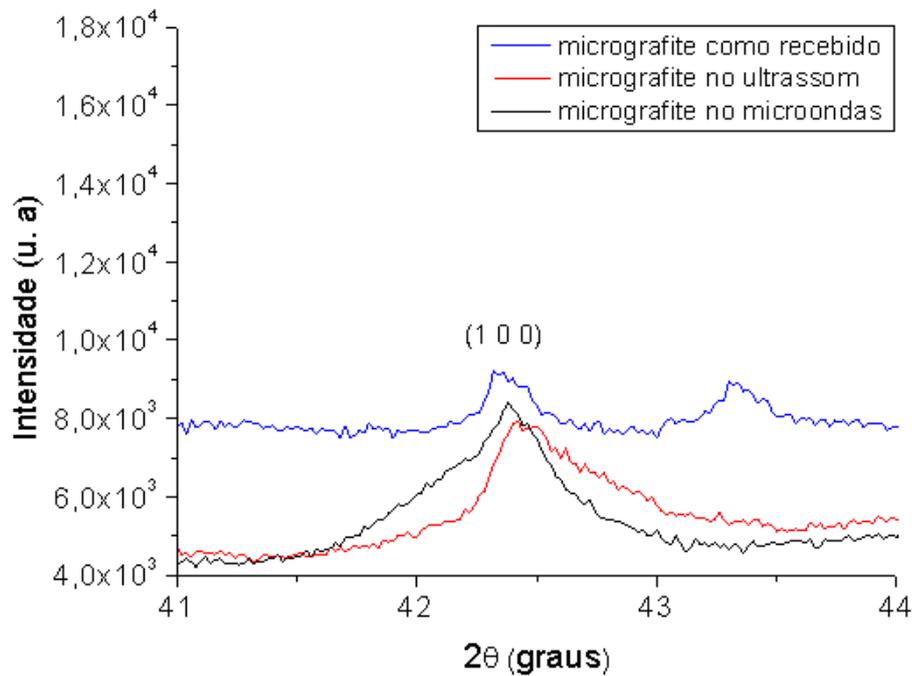


Figura 18 - Difratoograma para micrografite para o plano (0 0 1)

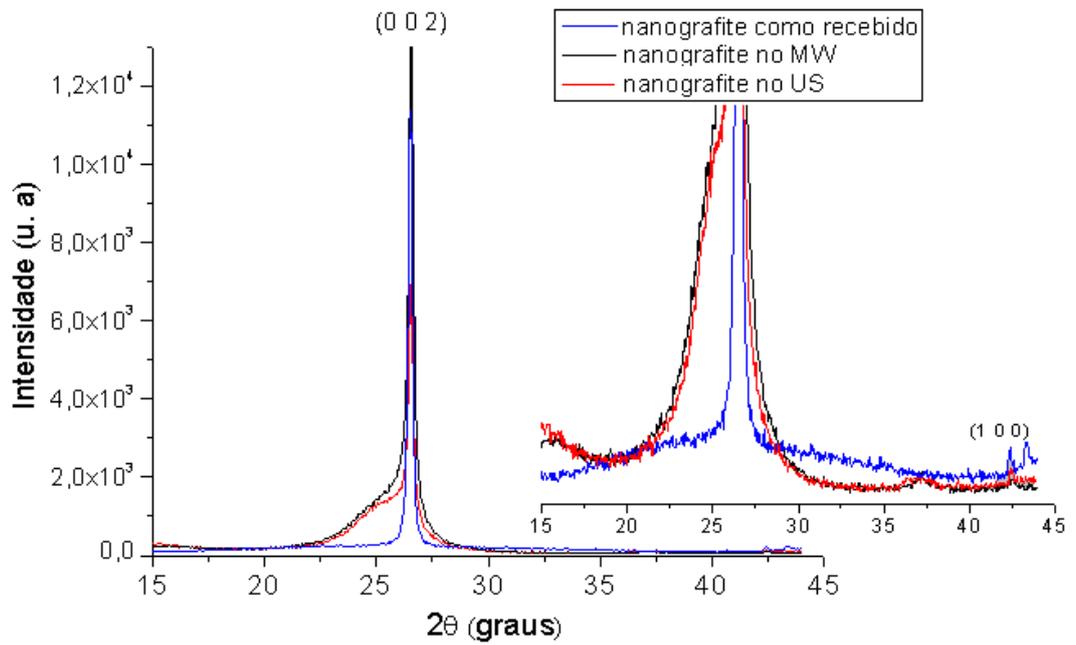


Figura 19 - Difratoograma do nanografite como recebido e suas amostras esfoliadas para o plano (002).

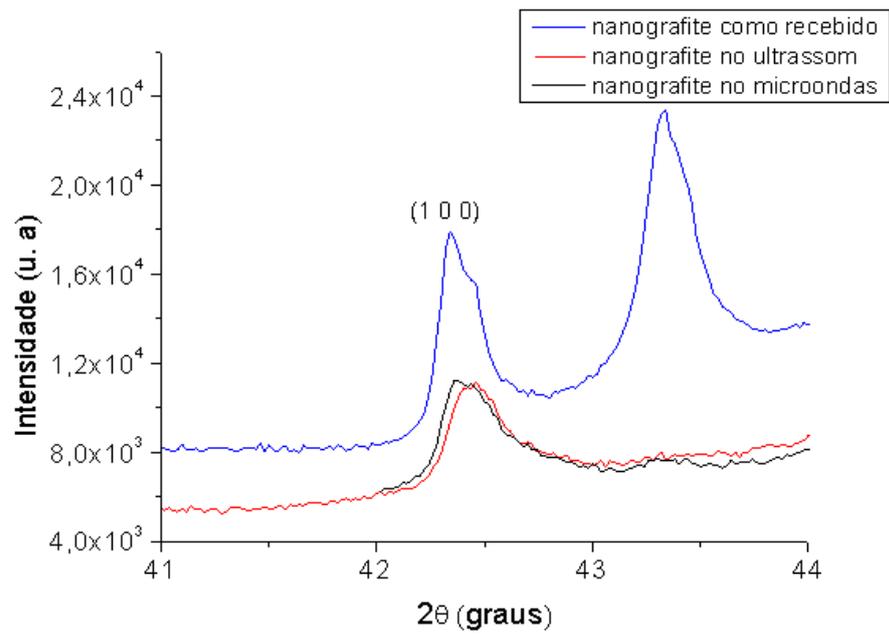


Figura 20 - Difratoograma para nanografite para o plano (0 0 1).

Tabela 3 - Valores calculados para a largura a meia altura (*fwhm*), tamanho do cristal (D) e distância interplanar (d) das amostras para os planos (002) e (100).

Amostra	Plano (002)				Plano (100)				$D_{100}/D_{002}$
	<i>fwhm</i> (°)	d (Å)	D (nm)	2 $\theta$ (°)	<i>fwhm</i> (°)	d (Å)	D (nm)	2 $\theta$ (°)	
<b>Micrografite</b>									
Como recebido	0,202	3,35	1393	26,552	0,098	2,13	1096	42,448	0,78
Esfoliado no US	1,335	3,52	72,48	25,262	0,890	2,12	144	42,511	1,99
Esfoliado no MW	1,529	3,50	62,84	25,494	1,469	2,13	81,06	42,379	1,29
<b>Nanografite</b>									
Como recebido	0,187	3,35	1774	26,519	0,098	2,13	1087	42,336	0,61
Esfoliado no US	0,246	3,35	810	26,536	0,295	2,13	688	42,455	0,85
Esfoliado no MW	0,242	3,35	845	26,548	0,339	2,19	531	42,423	0,63

sendo  $D_{002}$  = espessura e  $D_{100}$  = diâmetro do cristal de grafite

Os máximos característicos para os planos (002) e (100) do micrografite foram observados em  $2\theta = 26,55^\circ$  e  $2\theta = 42,45^\circ$ , respectivamente. Esses valores correspondem para a estrutura descrita para o grafite utilizando a radiação  $K\alpha$  do Cobre. Para nanografite estes valores são de  $2\theta = 26,52^\circ$  para o plano (002) e  $2\theta = 42,34^\circ$  para o plano (100).

O plano (002) na direção (002) fornece características relacionadas com a distância interplanar do grafite. Na Figura 17 podemos observar um desvio dos picos, dos grafites esfoliados, para ângulos menores como resultado da intercalação, o que infere que houve um distanciamento entre as lamelas adjacentes por efeito deste processo. Já nas amostras de nanografite, estes desvios não são tão aparentes, devido a fato dos picos dos grafites esfoliados sofrerem um grande alargamento. Também foi observada diminuição nas intensidades dos picos das amostras esfoliadas, com exceção da nanografite esfoliada no microondas. Uma alta redução da intensidade e um alargamento do pico geram um valor da largura a meia altura (*fwhm*) maior, e indicam que grande parte do grafite foi esfoliado.

Segundo os resultados do cálculo para distância interplanar (d) pela equação de Bragg no plano (002) direção (002), que constam na tabela 3, houve um pequeno aumento na distância para micrografites esfoliadas quando comparada com o grafite como recebido. De acordo com Ban, et al. (2012) este aumento é devido a presença de grupos funcionais de oxigênio presentes na superfície do grafite, algum defeito

estrutural e a possíveis intercalantes. Observou-se que com o método de ultrassom o valor desta distância é ligeiramente maior devido às lamelas desta amostra ainda estarem intercaladas. Para o nanografite esta distância interplanar não mudou para nenhuma das amostras esfoliadas. Segundo CHEN, et al. (2003), este fato indica que não houve mudança nem intercalação nos espaços das camadas de carbono e que estas camadas, mesmo após o processo de expansão/esfoliação, possuem a mesma composição do grafite original.

MACHADO, (2011) cita em seu trabalho que lamelas grandes (com grande diâmetro médio) significam tamanho de cristalitos pequenos e para lamelas pequenas o contrário. Seguindo este pensamento, o cálculo do tamanho do cristalito (D) pela equação de Scherrer no plano (100) na direção  $\langle 100 \rangle$  mostrou uma queda dos valores para os grafites esfoliados, sendo menor para esfoliação por microondas, indicando que este tratamento gera lamelas de diâmetro maiores. Para o plano (002) na direção  $\langle 002 \rangle$  também nota-se que o valor do tamanho do cristalito foi decrescendo para os grafites esfoliados quando comparados com os originais. Este decréscimo indica que o cristal esta ficando progressivamente menor, ou seja, as lamelas estão ficando mais finas. Sendo assim o grafite tratado com microondas mostrou uma melhor expansão/esfoliação.

## 5.2 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

### 5.2.1. Preparação

A fim de aperfeiçoar as condições experimentais, foi avaliado o grau de dispersão nas granulometrias disponíveis do grafite nos diferentes reagentes a serem utilizados, e o tempo necessário no ultrassom para obter uma boa dispersão, onde a maior parte do grafite suspenso tivesse uma granulometria pequena. Para isto, 1 grama de grafite foi suspensa em TEOS, GPTMS e isopropanol, sendo posteriormente filtrado com papel filtro e pesado. Após a pesagem, observou-se que com o reagente isopropanol uma maior quantidade de grafite ficou no filtro, ou seja, este é o melhor reagente para se fazer a suspensão. Foram testados, também, tempos de dispersão em isopropanol de 2, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos em banho de ultrassom. Concluiu-se que o melhor tempo foi 15 minutos, isto é, o tempo onde uma maior quantidade de grafite, com granulometria pequena, ficou no papel filtro.

Foi determinada a fração de grafite que se encontra no revestimento após todo o processo objetivando-se conhecer a diferença entre a massa antes e depois do processo de *dip coating*. Para isso optou-se por um teste onde uma amostra de 0,5 mL do revestimento com e sem grafite (*Grafine*) foi colocada sobre uma lâmina de vidro, pesada e levada ao forno por 1h a 130°C e pesada novamente. Os cálculos envolvendo o peso de “sol-gel” (SG) líquido e curado na amostra com e sem grafite, a massa de grafite/cm<sup>3</sup> de SG líquido e curado, a variação de massa pela cura, a fração volumétrica e em massa do grafite antes e depois da cura, são apresentados na Tabela 4 e 5.

Tabela 4- Dados do teste de percentual de grafite realizado.

Amostras	Peso “sol-gel” puro	Peso “sol-gel” com grafite
Lâmina	3,9742g	3,9909g
Lâmina + SG líquido	4,3316g	4,3558g
Lâmina+ SG curado	4,0894g	4,0661g

sendo SG = “sol-gel”

Foi utilizado o valor de 2,0 g/cm<sup>3</sup> para densidade do grafite ([www.e-newsterrassa.com/por-diamantes-tem-uma-maior-densidade-de-grafite.html](http://www.e-newsterrassa.com/por-diamantes-tem-uma-maior-densidade-de-grafite.html)). Por meio dos cálculos foi possível obter os resultados da Tabela 5.

Tabela 5- Resultados dos cálculos.

Resultados	“Sol-gel” puro		“Sol-gel” com grafite	
	“Sol-gel” líquido	“Sol-gel” curado	“Sol-gel” líquido	“Sol-gel” curado
Peso de “sol-gel” (g/cm <sup>3</sup> )	0,7148	0,2304	0,7298	0,5794
Massa de grafite/cm <sup>3</sup>	-	-	0,015	0,080
Fração em peso de grafite (g/g)	-	-	0,03	0,09-0,15
Fração vol. de grafite (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	-	-	0,011	0,033-0,055
Variação de massa na cura (g/cm <sup>3</sup> )	0,4844		0,1504	

“sol-gel” refere-se ao revestimento silânico sintetizado.

Nestes resultados pode-se verificar que o percentual volumétrico de grafite no “sol-gel” líquido é de 1,1%. O cálculo para o percentual de grafite no “sol-gel” curado é aproximado considerando-se a perda de volume proporcional a perda de massa na

evaporação, sendo de ~67,7% para o “sol-gel” sem carga e ~79% para o “sol-gel” com carga, logo o volume curado é de 1/3 a 1/5 do volume inicial no “sol-gel” líquido, isto é de ~3,3% a ~5,5%. A fração em peso de grafite é calculada a partir da sua fração volumétrica e das densidades do “sol-gel” líquido (0,7148) e do “sol-gel” com grafite (2,09). O percentual em peso de grafite no “sol-gel” líquido é 3% enquanto que no “sol-gel” curado é de 9 a 15%. Este aumento no percentual está relacionado com a perda de massa na cura que foi de 79% com grafite adicionado. A perda de massa na cura para o revestimento sem carga foi de 68%.

### 5.2.2 Microscopia Óptica (MO)

Por microscopia óptica foi possível medir a espessura dos revestimentos fazendo um risco na amostra e medindo a distância focal, fazendo-se foco na parte superior e inferior das bordas ou rebarbas do revestimento. As imagens dos revestimentos riscados são apresentadas na Figura 21 e 22 e os resultados das medidas de espessura por foco na superfície da amostra e do revestimento na Tabela 6.

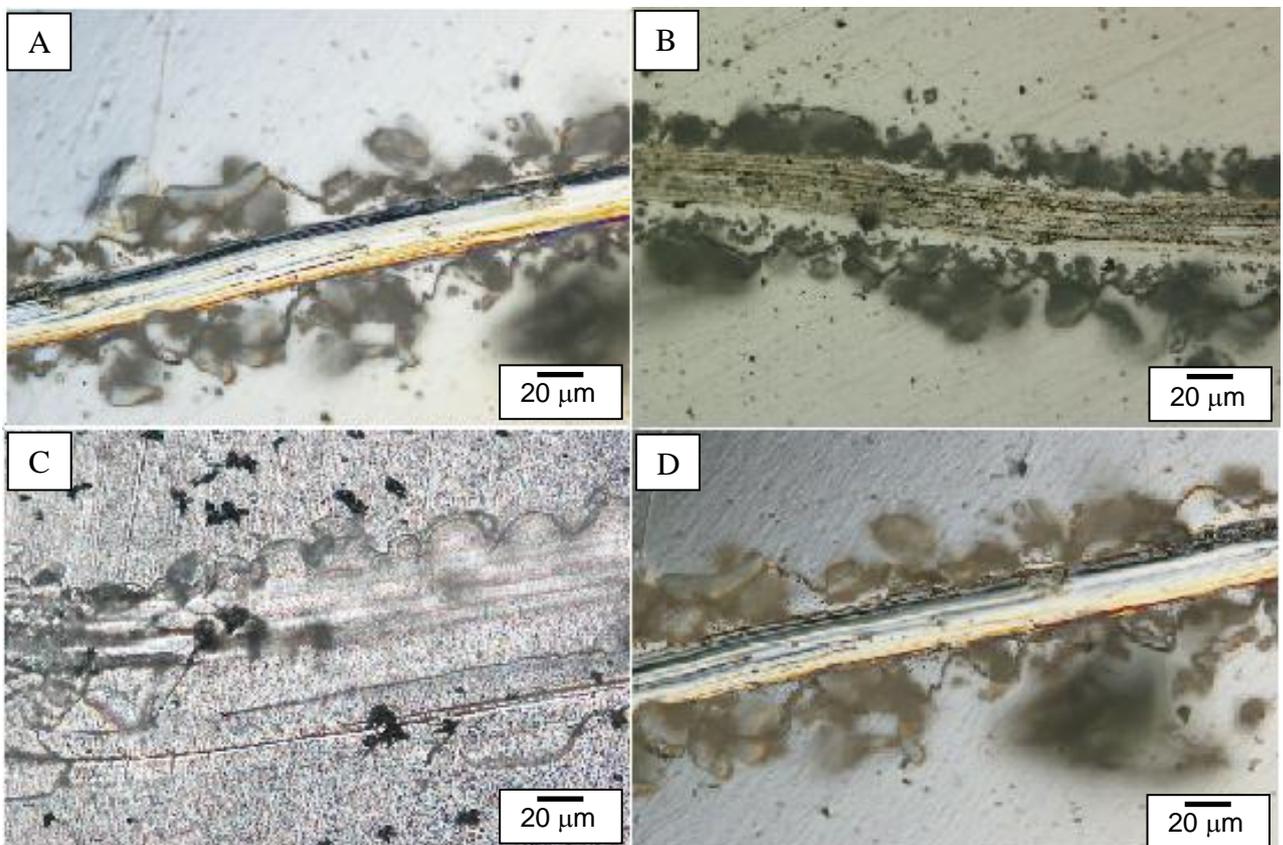


Figura 21 - Imagens de microscopia óptica do revestimento a) sem carga, b) com micrografite como recebido, c) micrografite no ultrassom e d) micrografite no microondas.

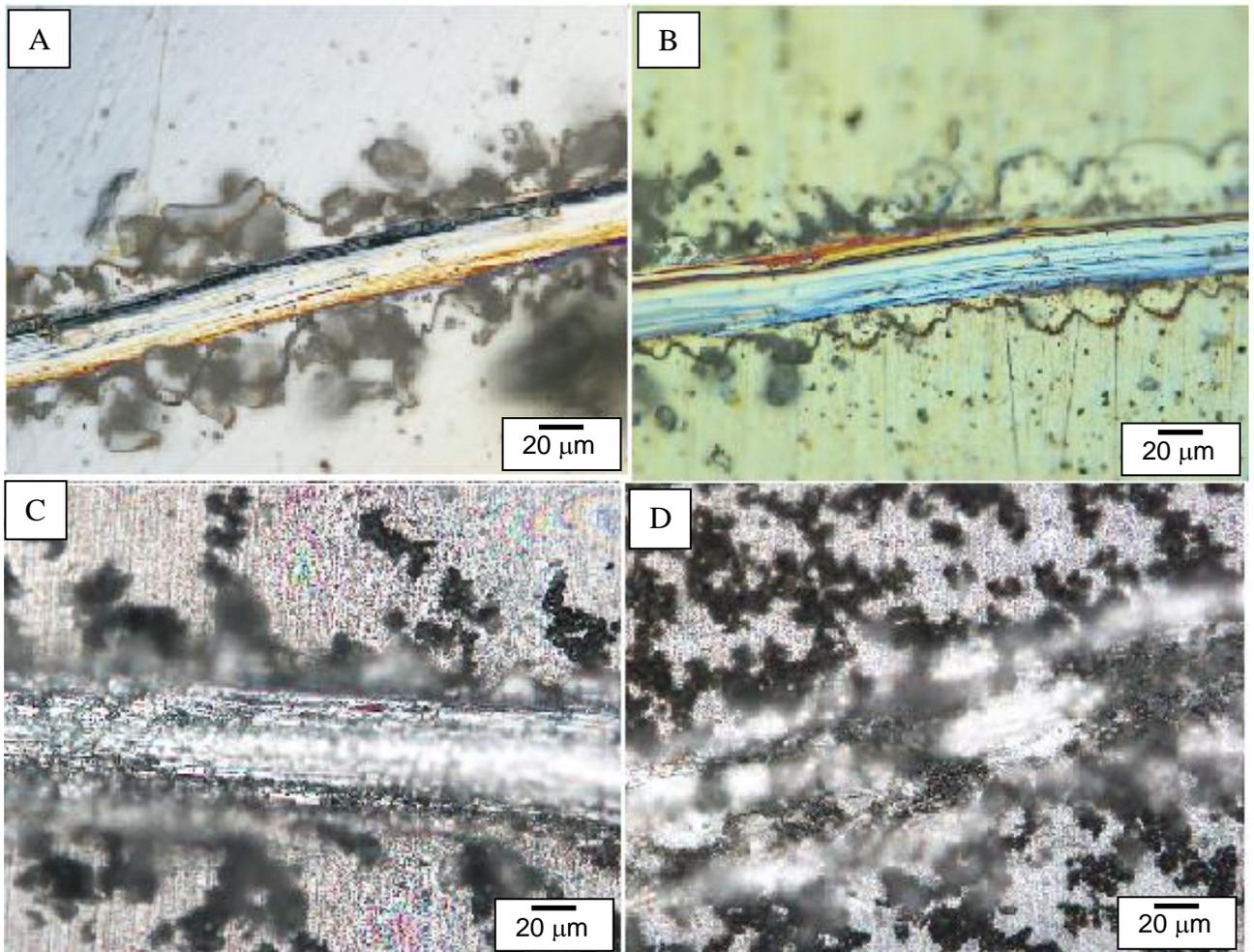


Figura 22 - Imagens de microscopia Óptica do revestimento a) sem carga, b) com nanografite como recebido, c) nanografite no ultrassom e d) nanografite no microondas.

Tabela 6 - Medidas de espessura dos revestimentos em região ao lado do risco para melhor visualização da fratura.

Revestimento	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão
Sem carga	2,3	0,6
Com MG como recebido	2,2	0,8
Com mMG no US	2,0	0,4
Com MG no MW	2,8	0,5
Com NG como recebido	1,7	0,4
Com NG noUS	1,3	0,6
Com NG no MW	1,4	0,4

sendo MG = micrografite, NG = nanografite, US = ultrassom e MW = microondas.

Pelas medidas de espessura pode-se notar que o revestimento sem carga tem espessura menor que  $3\mu\text{m}$ . Observou-se que quando se adiciona carga a espessura

do revestimento diminui, com exceção do revestimento com micrografite esfoliado no microondas. Isto se deve, possivelmente, a interações atrativas entre as lamelas de grafite que resultam em menor espessura total do revestimento. O aumento na espessura do revestimento com micrografite esfoliado no microondas pode ser devido ao fato do cristal de grafite não ter esfoliado totalmente, permanecendo apenas com as lamelas expandidas e em formato de “sanfonas” provocando um aumento na espessura do filme. Esta maior espessura também pode ter auxiliado para o melhor desempenho deste revestimento que será observado no item 5.3.1 (Fig. 23).

## 5.3 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

### 5.3.1 Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para determinar o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e de repassivação ( $E_{\text{rep}}$ ) das amostras esfoliadas, da amostra com revestimento sem carga e da amostra sem revestimento para posterior comparação. A Figura 23 mostra os voltamogramas cortados no eixo da densidade de corrente devido aos altos valores que estas curvas obtiveram e para que todas as amostras pudessem ser visualizadas juntas, porém no Anexo I o voltamograma com o eixo de densidade de corrente completo é apresentado.

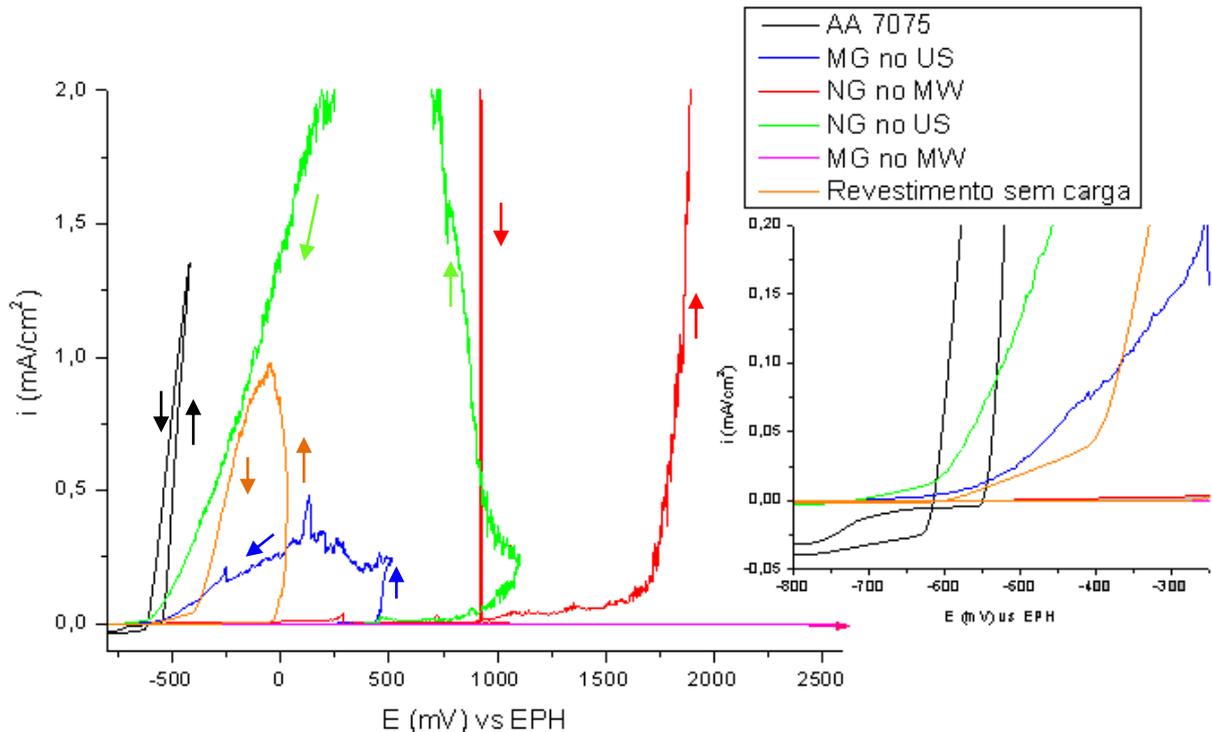


Figura 23 - Voltamograma das amostras de grafite esfoliadas, com revestimento sem carga e sem revestimento em solução de NaCl 0,1M, a 25°C com  $v=1$  mV/s.

O potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) é o potencial onde ocorre a corrosão do substrato, ou seja, onde a camada passiva (óxido) do substrato rompe e a corrosão localizada se propaga. É indicado pela mudança brusca na inclinação da curva de densidade de corrente no voltamograma e foi determinado neste trabalho pelo E no ponto de intersecção entre retas de prolongamento da corrente passiva e da ascensão de corrente. Pelo voltamograma se pode notar que as amostras com revestimento com grafite esfoliado no microondas foram as que apresentaram maior valor do  $E_{\text{pite}}$ , sendo de +1912 mV para o revestimento com nanografite e para o revestimento com micrografite este valor aumenta, visto que até um potencial de +2500 mV a amostra ainda não havia sido atacada. Isto demonstra que o grafite esfoliado com o microondas exibe maior eficiência para retardar a corrosão quando adicionado ao revestimento, ou seja, exerce melhor a função barreira concordando com as análises anteriores. A aplicação apenas do revestimento sem carga já produz um efeito de diminuição de corrosão, pois o alumínio puro corrói em -535 mV e quando aplicado o revestimento sem carga este valor aumenta para -29 mV. Quanto ao potencial de repassivação ( $E_{\text{rep}}$ ), que é o potencial onde a camada passiva danificada pela corrosão se reconstitui e a corrosão cessa, com exceção das amostras de revestimento com o grafite no MW, todas possuem potenciais próximos a -600 mV, indicando uma tendência da liga AA7075 com revestimento silânico de se repassar

em potenciais baixos. O potencial de repassivação foi determinado pela extrapolação da região linear da densidade de corrente na varredura inversa, até atingir o valor zero deste eixo. Os valores para os potenciais de pite e de repassivação estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e de repassivação ( $E_{\text{rep}}$ ) dos revestimentos.

Revestimento	$E_{\text{pite}}$ (mV)	$E_{\text{rep}}$ (mV)
AA7075	-525±27	-612±20
Sem carga	-151±123	-489±96
Micrografite no US	+457	-675
Micrografite no MW	>2500	-
Nanografite no US	+748	-639
Nanografite no MW	+1632	+925

As correntes de pite para as amostras com revestimento com nanografite esfoliado foram mais altas indicando que, quando ocorre a corrosão os pites se alargam mais rapidamente e/ou nucleiam em maior número nestas amostras.

Na figura 23 a parte catódica das curvas foi ampliada para uma melhor visualização. Pode-se observar que, para a liga de alumínio, a densidade de corrente inicia em valores mais baixos, demonstrando que a reação com o oxigênio ocorre mais rapidamente, e que esta liga é muito frágil. Para as amostras com revestimento este valor fica em torno de zero, indicando que a presença do filme gera um bloqueio para início da reação de oxigênio.

Também foi sintetizado um revestimento adicionando o micrografite como recebido e outro, com o micrografite esfoliado no ultrassom sem  $\text{KMnO}_4$  para comparação. A Figura 24 mostra o voltamograma com as curvas de cada revestimento. É visível que a esfoliação prévia do grafite faz diferença para a inibição da corrosão, pois o  $E_{\text{pite}}$  do revestimento com o micrografite como recebido é igual a -479 mV, enquanto que para os revestimentos com micrografite esfoliado no ultrassom com  $\text{KMnO}_4$  e sem  $\text{KMnO}_4$  é de +457 mV e +35 mV, respectivamente. É possível supor que a adição do agente oxidante  $\text{KMnO}_4$  se dá tanto por esfoliar o grafite como por agir como inibidor de corrosão. Estes fatos mostram que realmente é necessário um tratamento prévio do grafite para posterior adição no revestimento “sol-gel” e que o acréscimo de um agente oxidante, como o  $\text{KMnO}_4$ , melhora a eficiência do grafite e conseqüentemente do revestimento como inibidor de corrosão. Este resultado concorda com o descrito no trabalho de KANIMOZHI E RAJENDRAN

(2010), no qual eles verificaram que um revestimento formado pelo sistema  $\text{KMnO}_4\text{-Zn}^{+2}$  possui 98% de eficiência de inibição contra a corrosão do alumínio, comprovando que o permanganato de potássio age como um retardante a corrosão.

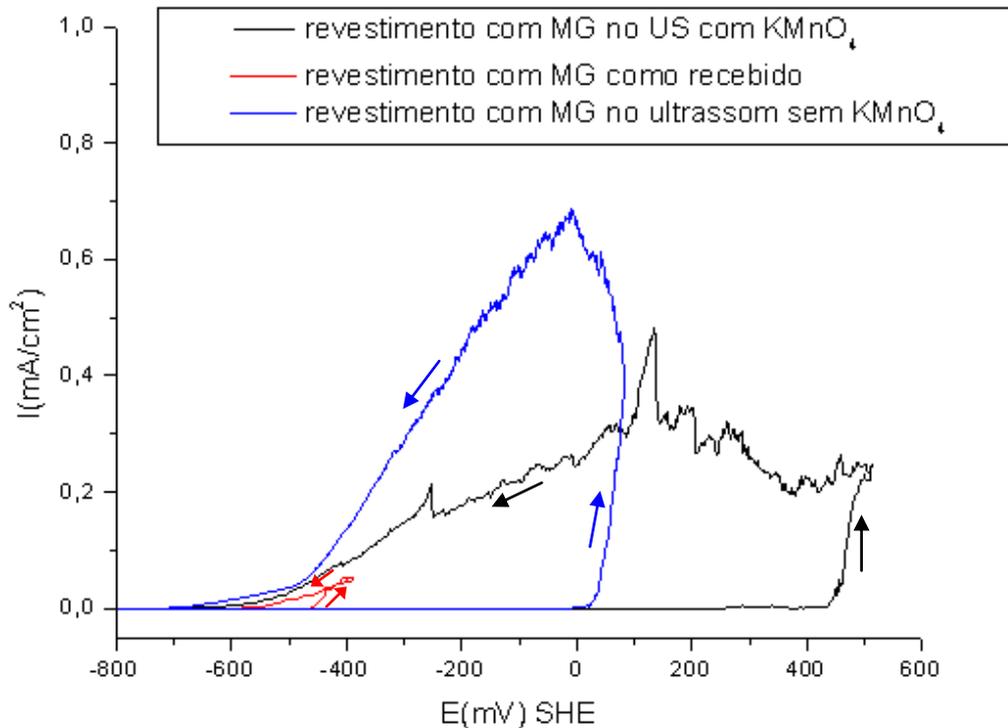


Figura 24 - Voltamograma dos revestimentos com micrografite como recebido e esfoliado com e sem  $\text{KMnO}_4$  em solução de  $\text{NaCl}$  0,1 M, a  $25^\circ\text{C}$  com  $v = 1\text{mV/s}$ .

### 5.3.2 Cronoamperometria

O teste de cronoamperometria foi realizado apenas com a amostra que obteve melhor resultado no teste de voltametria cíclica, ou seja, o revestimento com o micrografite esfoliado no MW. Compararam-se os revestimentos com e sem carga com a liga de alumínio puro AA7075. Usou-se a cronoamperometria em potenciais maiores que o de repassivação e menores que o de pite, para qualificar os revestimentos pelo tempo até sua falha e ascensão da corrente. Tendo em vista que o potencial de pite e de repassivação podem ser função apenas do substrato em caso de uma fratura, polarizou-se a amostra a  $-550\text{ mV}$ , relativo aos valores da liga AA7075 pura. O cronoamperograma é mostrado na Figura 25.

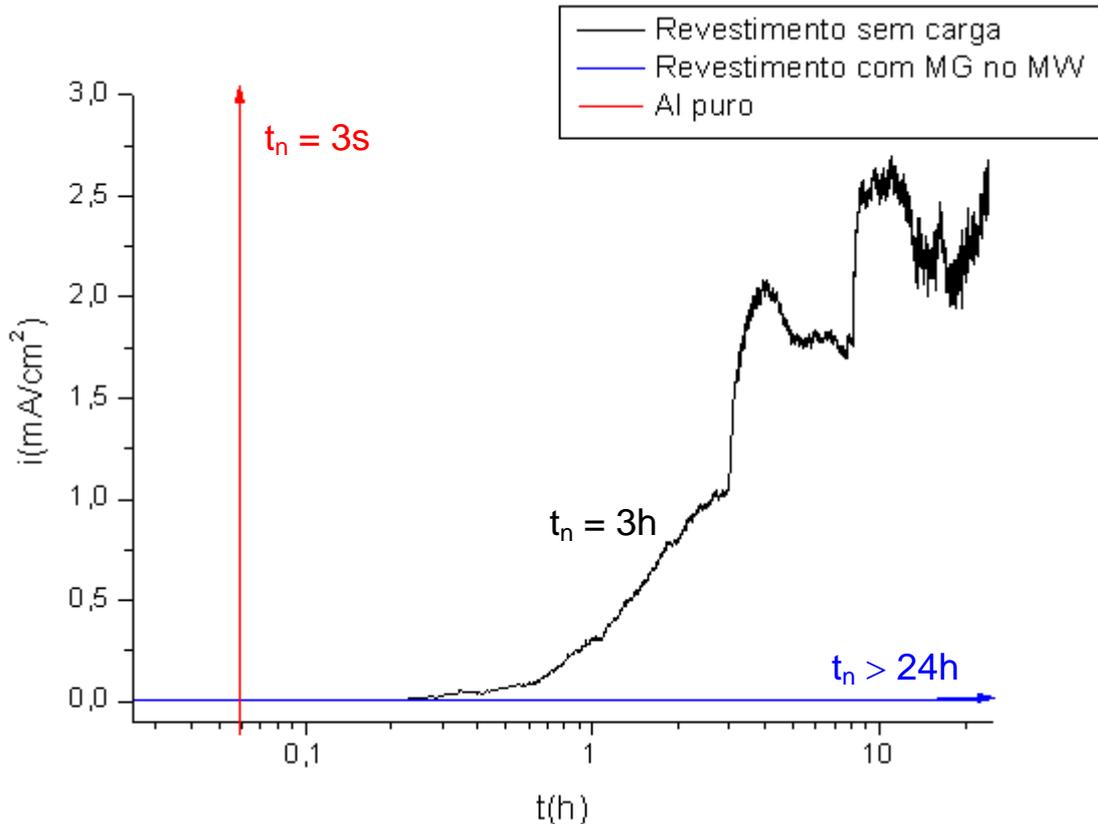


Figura 25 - Cronoamperograma das amostras de revestimentos em solução de NaCl 0,1M a 25°C.

O eixo do tempo do cronoamperograma está logaritimizado para que o resultado de todas as amostras pudesse ser visualizado. É notável que o tempo para nucleação ( $t_n$ ) do pite após falha do revestimento, arbitrado como tempo para que a corrente suba, a  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  na liga 7075 imersa na solução de NaCl 0,1M é muito pequeno, em segundos, enquanto que na amostra revestida sem carga este tempo torna-se maior, aproximadamente 3 horas. Com a adição de micrografite esfoliado no MW ao filme há um aumento ainda mais expressivo, sendo que em 24 horas a amostra ainda não havia sofrido pites. Este incremento se deve ao efeito barreira que o grafite exerce e também a uma possível presença de MnO, proveniente do  $\text{KMnO}_4$ , que age como inibidor de corrosão. Estes resultados concordam com a voltametria cíclica onde o revestimento com grafite proporciona uma melhora na resistência contra corrosão.

### 5.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados para avaliar a resistência à corrosão, em condições estacionárias, das amostras do revestimento sem carga e com micrografite esfoliado no MW.

Na figura 26a é apresentado o gráfico de EIE da amostra de revestimento sem carga no modo Bode após 24 horas de imersão em NaCl 0,1M. Observam-se no mínimo duas constante de tempo ( $\tau$ ), uma a  $10^3$ Hz e outra em  $10^{-0,65}$ Hz. Sendo  $\tau = R.C = \rho.\varepsilon.\varepsilon_0$  ( $\tau$  = constante de tempo (s), R = resistência ( $\Omega.cm^2$ ), C = capacitância ( $F/cm^2$ ),  $\rho$  = resistividade ( $\Omega.cm$ ),  $\varepsilon$  = constante dielétrica relativa do filme (F/cm) e  $\varepsilon_0$  = constante dielétrica do vácuo ( $8,854.10^{-14}$  F/cm)) e sendo  $\varepsilon^{sol-gel} < \varepsilon_{óxido}$  e  $\rho^{sol-gel} < \rho_{óxido}$ , então  $\tau^{sol-gel} < \tau_{óxido}$ . Assim, a resposta capacitiva correspondente ao revestimento aparecerá em maiores frequências ( $\sim 10^3$ Hz) no gráfico, no caso dos gráficos aqui apresentados,  $\tau_1$  = constante de tempo do revestimento, aqui chamado de “sol-gel” e  $\tau_2$  = constante de tempo do óxido.

O valor determinado graficamente (sem simulação) de resistência do “sol-gel” sem carga é de  $794 \Omega.cm^2$ , aproximadamente. Existem outras constantes de tempo que não serão aqui analisadas.

Na figura 26b, relativa ao revestimento com carga de grafite imerso após 24 horas, observa-se também estas duas constantes de tempo (“sol-gel” e óxido). Porém, o “sol-gel” apresenta  $\tau_1 = 1.10^{-5}$ s e o óxido, aproximadamente  $\tau_2 = 1.10^{-1}$ s. Portanto, a constante de tempo do “sol-gel” é menor no revestimento com grafite, seja pela menor capacitância e/ou resistência do conjunto. A resistência do “sol-gel” aumentou com a adição de grafite para  $2884 \Omega.cm^2$ . Notam-se instabilidades a baixa frequência sem que a resistência total diminua, logo não se trata da ruptura do filme. Estas dispersões podem estar associadas com a presença de carga, que acaba gerando algum processo e formando uma nova constante de tempo instável.

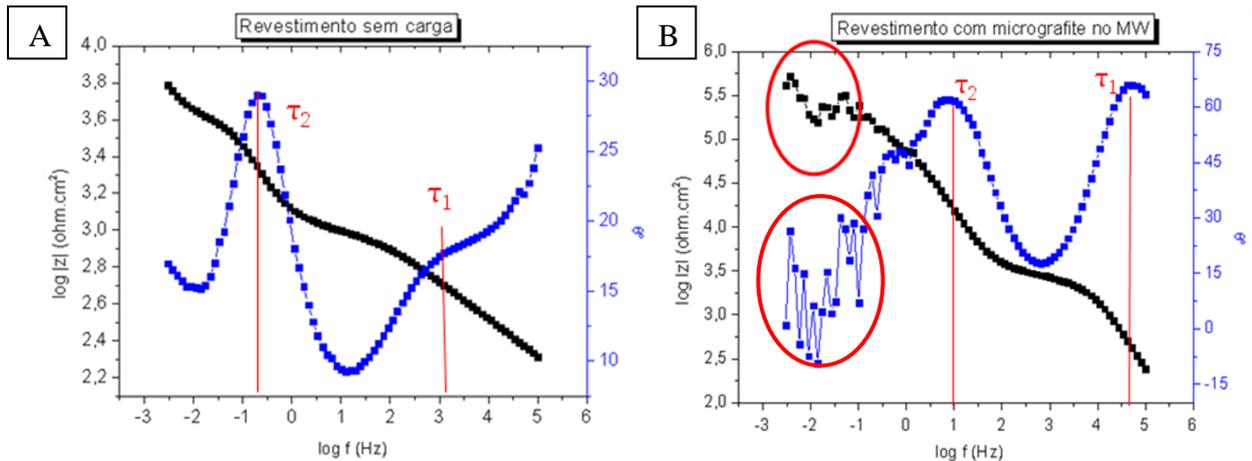


Figura 26 - Diagrama de Bode da amostra com 24 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.

Após 48 horas o diagrama de Bode apresenta-se modificado, como é visto na figura 27.

Observa-se no gráfico 'a' que a resposta do "sol-gel" tem sua constante de tempo deslocada com o tempo de imersão para valores menores de frequência. Isto indica que  $\tau = R.C$  está aumentando. Muito provavelmente o fenômeno é explicado pela absorção de  $H_2O$  e aumento da constante dielétrica equivalente do "sol-gel", já que  $\epsilon_{H_2O} \approx 80$  F/cm. Possivelmente este aumento de RC reflita também a penetração de íons  $Cl^-$ . Estima-se um valor de resistência do "sol-gel" em torno de aproximadamente  $295 \Omega.cm^2$ , indicando que houve uma diminuição da resistência com a penetração de  $H_2O$  e  $Cl^-$ , com isto confirma-se que o aumento da constante de tempo é devido ao aumento da capacitância.

Já para o revestimento com carga, mostrado no gráfico 'b', observa-se ainda instabilidade a baixa frequência, porém com uma amplitude nitidamente menor de  $316$  a  $10.000 \Omega.cm^2$  para  $100$  a  $562 \Omega.cm^2$ . Da mesma forma a constante de tempo do "sol-gel" também aumentou logo, a capacitância aumentou juntamente com a absorção de água. A constante de tempo do "sol-gel" está muito próxima à do óxido aparentando ser uma só, isto dificulta a determinação da resistência do "sol-gel".

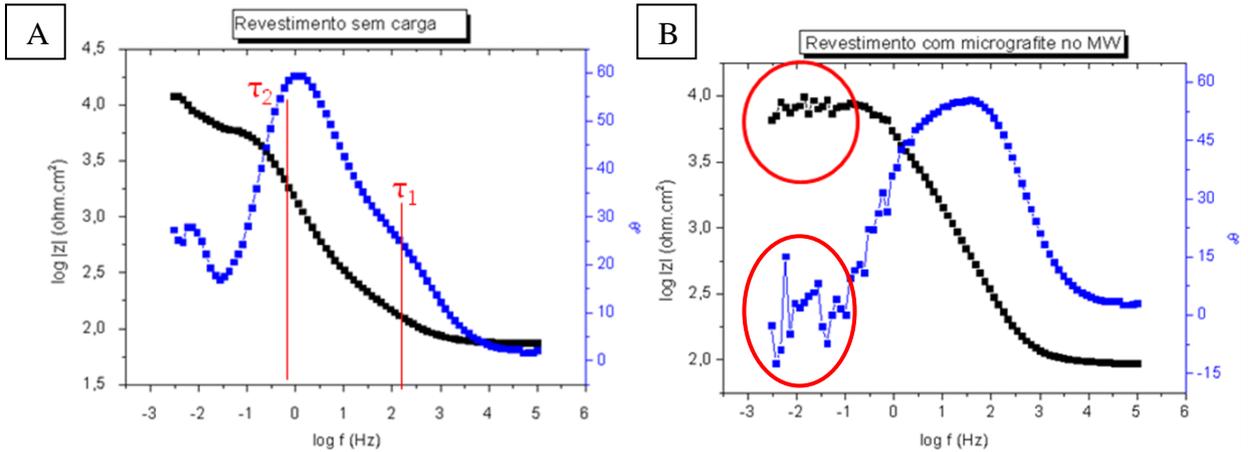


Figura 27 - Diagrama de Bode da amostra com 48 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.

Para tempos de imersão maiores (Figura 28 a 31) observa-se um comportamento repetitivo, onde a constante de tempo ( $\tau$ ) do “sol-gel” aumenta assim como a capacitância e a absorção de água. A partir de 168 horas de imersão, os dois revestimentos começam a se comportar de maneira muito semelhante, parecendo que o grafite não está mais presente no filme. Como não houve replicas destes ensaios de EIE, não é possível afirmar com precisão este fato.

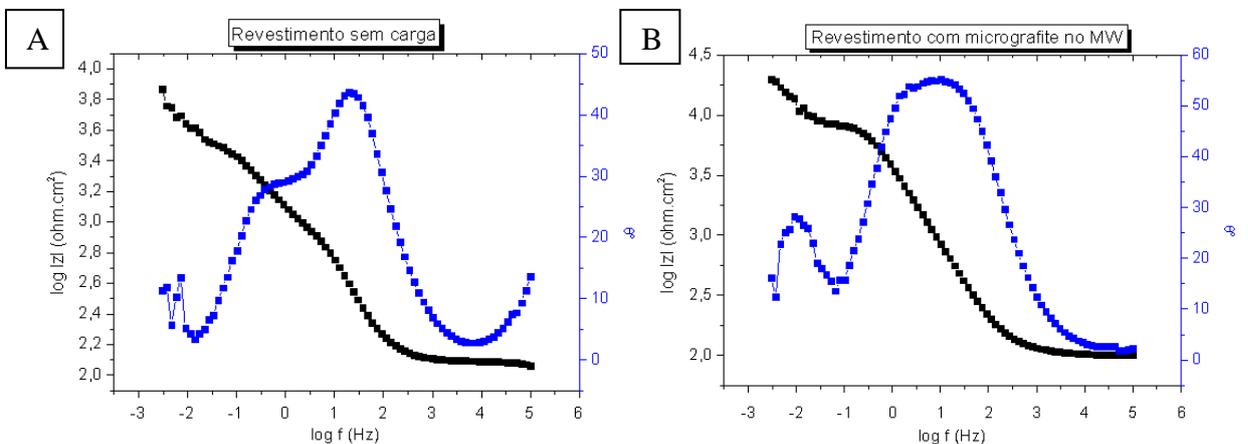


Figura 28 - Diagrama de Bode da amostra com 72 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.

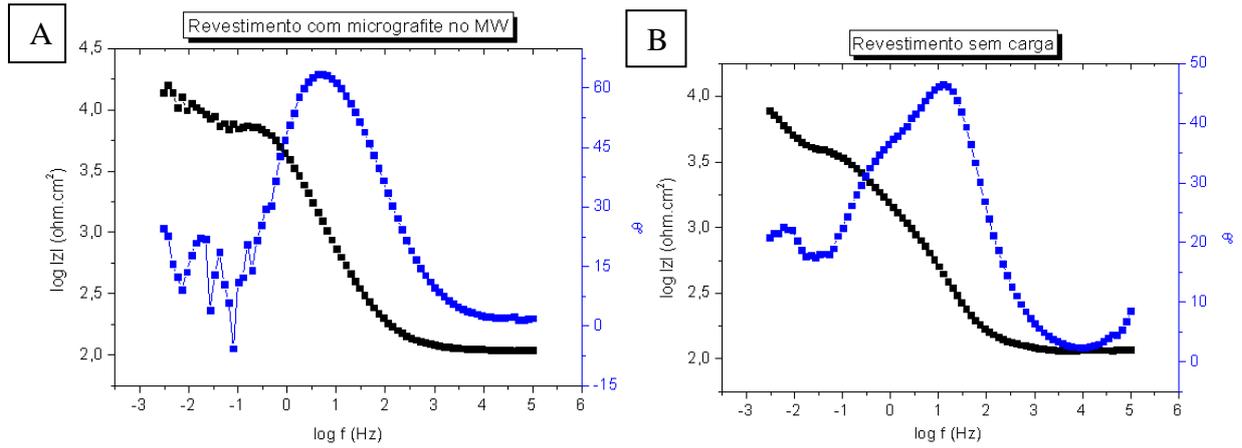


Figura 29 - Diagrama de Bode da amostra com 96 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.

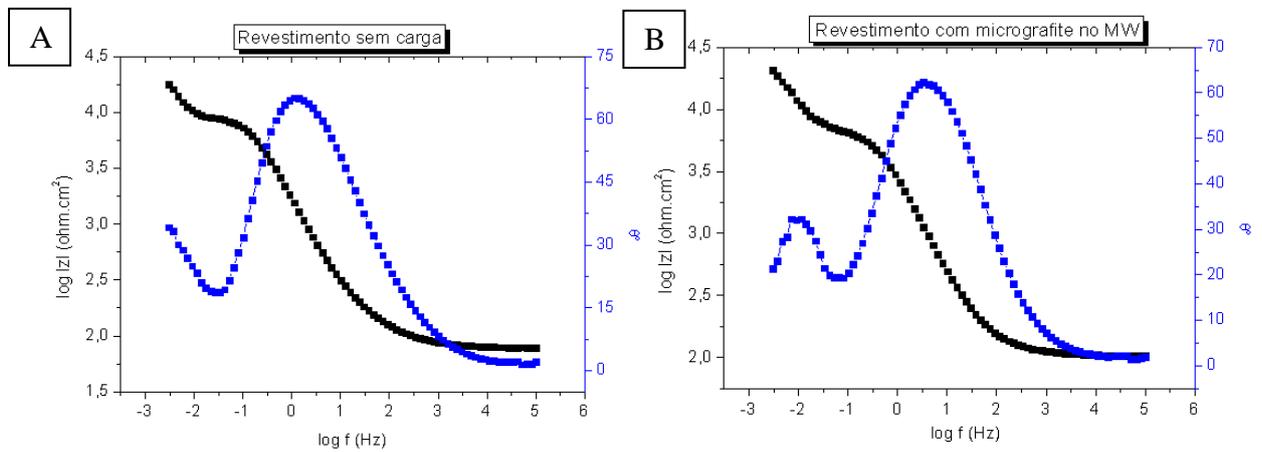


Figura 30 - Diagrama de Bode da amostra com 168 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.

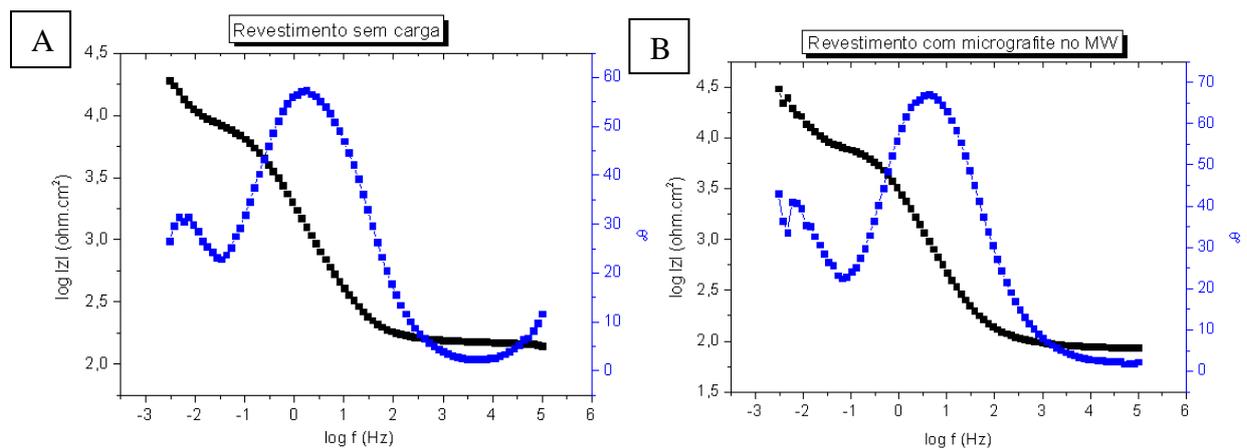


Figura 31 - Diagrama de Bode da amostra com 240 horas de imersão em NaCl 0,1M a) revestimento sem carga e b) revestimento com carga.

### 5.3.4 Capacitância Eletroquímica

A partir dos dados de impedância eletroquímica foi possível medir graficamente a capacitância do revestimento com e sem carga em função do tempo (Eq. 10), a fração volumétrica de água com o tempo (Eq. 11) e a capacitância em função de  $t^{1/2}$  (Eq. 12).

$$C_{\text{sol-gel}} = (\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A)/d \quad \text{Eq. 10}$$

$$f_{\text{vol H}_2\text{O}} = (C_t - C_0)/C_{\text{sol}} \quad \text{Eq. 11}$$

$$C_t = C_0 + (C^\infty - C_0) \cdot (\sqrt{4D/\pi}) \cdot 1/d \cdot \sqrt{t} \quad \text{Eq. 12}$$

onde  $C_{\text{sol-gel}}$  é a capacitância do “sol-gel”,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica relativa do “sol-gel”,  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo,  $A$  é a área,  $d$  a espessura,  $f_{\text{volH}_2\text{O}}$  é a fração volumétrica de água,  $C_t$  a capacitância no tempo  $t$ ,  $C_0$  a capacitância do revestimento seco (extrapolada em  $t = 0$ ),  $C_{\text{sol}}$  é a capacitância da água nas mesmas dimensões do revestimento,  $D$  = coeficiente de difusão da água,  $d$  = espessura do filme,  $t$  = tempo e  $C^\infty$  = capacitância no tempo final.

A constante dielétrica da água (80 F/cm) é muito maior que a dos polímeros (3-8 F/cm) e quando ela é absorvida aumenta a constante dielétrica do sistema, incrementando o valor da capacitância. Dessa forma é possível calcular a capacitância do revestimento e monitorar a absorção de água pela medida de impedância em uma única frequência (SIMÕES; TALLMAN; BIERWAGEN, 2005).

A figura 32 mostra os gráficos de capacitância com o tempo de imersão em NaCl 0,1 M. Para o revestimento sem carga (Fig. 32a) a curva é semelhante ao encontrado em literaturas, porém uma estabilização total não foi observada. É notável que com o tempo a capacitância aumenta, o que era esperado e concorda com os resultados de EIE. Já para o revestimento com carga (Fig. 32b) o comportamento torna-se diferente, porém é visível, também, o aumento da capacitância com o tempo. Não é observada uma tendência a estabilização e, ao contrário do revestimento sem carga, o aumento da capacitância ocorre de maneira mais lenta e dispersa, sendo que somente a partir de aproximadamente 2.800 s é notável um incremento significativo. Este comportamento pode estar associado ao fato do grafite ser hidrofóbico, exercendo um efeito barreira no revestimento, e retardando a entrada de água.

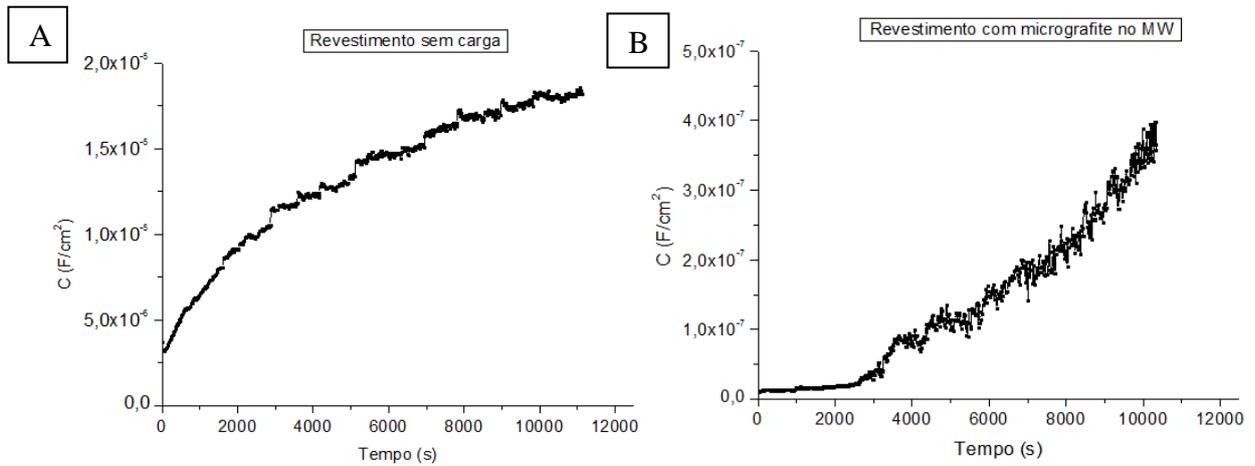


Figura 32 - Capacitância com o tempo de exposição em NaCl 0,1M das amostras do revestimento a) sem carga e b) com micrografite esfoliado no microondas.

O estudo da absorção de água nos revestimentos foi investigado e é apresentado na Figura 33. A água permeia em ambos os filmes, contudo para o revestimento com micrografite esfoliado no microondas (Fig. 33b) a fração de água absorvida em 10.000 s é muito menor ( $\sim 14$ ) do que para o revestimento sem carga ( $\sim 495$ ), demonstrando sua melhor eficiência em retardar a corrosão.

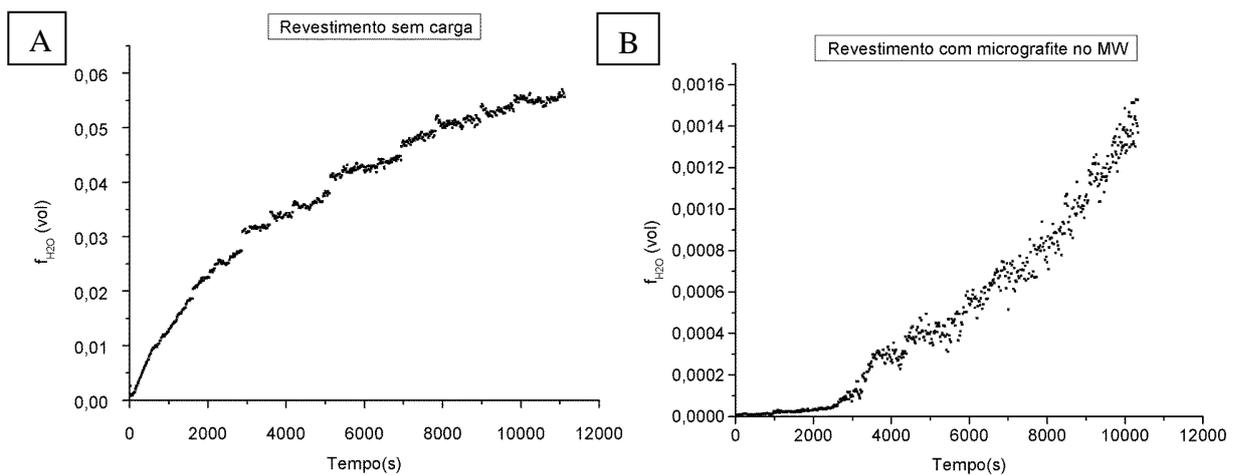


Figura 33 - Fração de água em volume com o tempo de imersão em NaCl 0,1M do revestimento a) sem carga e b) com micrografite esfoliado no microondas.

Quanto ao coeficiente de difusão (Fig. 34), o ângulo de inclinação da reta dos gráficos indica um maior ou menor coeficiente, seguindo a equação 12. Quanto maior a inclinação da reta  $C = f(t^{1/2})$ , maior é o coeficiente de difusão. Mesmo o revestimento com grafite apresentando um comportamento diferente (Fig. 34b) em tempos mais longos, nota-se uma inclinação menor na reta, até  $t^{1/2} \approx 50 \text{ s}^{1/2}$ , do que o observado para o revestimento sem carga (Fig. 34a), demonstrando que a água neste revestimento se difunde mais lentamente, ou seja, o grafite consegue estender o caminho dos agentes corrosivos até o substrato.

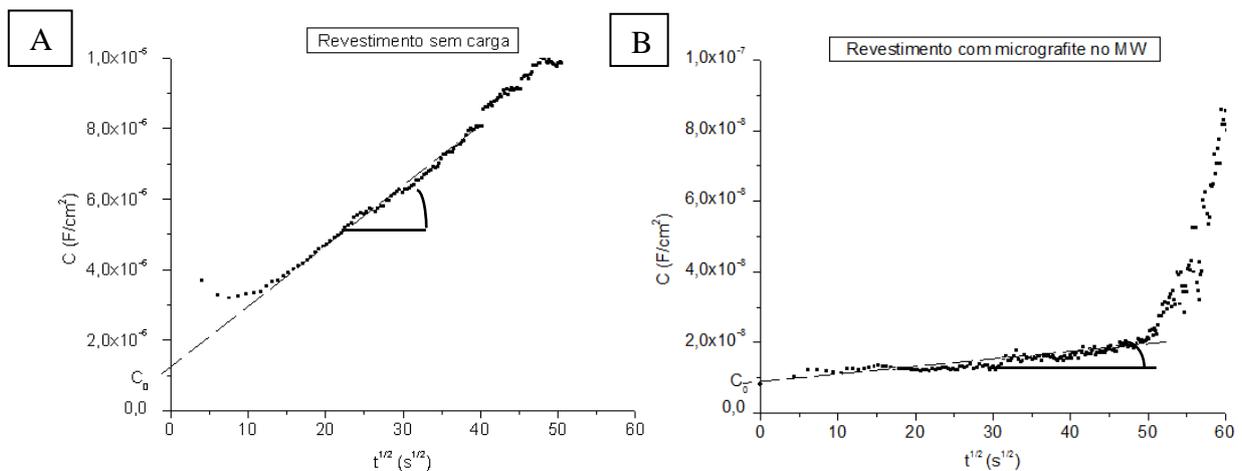


Figura 34 - Capacitância com  $t^{1/2}$ .

#### 5.4 MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO

Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível analisar a formação dos pites (forma de corrosão localizada) dos revestimentos sintetizados e aplicados nas amostras através do método de *dip coating*. As amostras utilizadas para fazer as imagens já haviam sofrido testes de corrosão. Estas imagens são apresentadas na Figura 35 e 36.

Nota-se nas imagens das Figuras 35 e 36, que o revestimento com micrografite demonstra uma aparência mais homogênea enquanto que o revestimento com nanografite observa-se uma espécie de relevo ou aglomerações na superfície, mesmo após ensaio de corrosão. Para o revestimento com micrografite (Fig. 35) é possível notar uma pequena melhora quando se adiciona carga ao filme (Fig. 35b). Já comparando os revestimentos com micrografite tratado, no método pelo ultrassom formaram-se vários pites pretos na superfície da amostra (Fig. 35c),

enquanto que para o tratado no microondas observou-se (Fig. 35d) que, no lugar de pites houve a fratura do revestimento e a conseqüente delaminação deste da superfície do metal na borda da amostra, porém nenhum pite foi verificado no substrato. Com esta delaminação houve uma parte da amostra onde o revestimento levantou e assim pode-se medir a espessura deste com auxílio do programa *ImageJ*, resultando em uma espessura de 2,6  $\mu\text{m}$ . Este valor está próximo do que foi encontrado pela técnica de microscopia óptica (2,8  $\mu\text{m}$ ) por meio da distância focal. Pelas imagens do revestimento com nanografite (Fig.36) a visualização da formação de pites não é tão clara, devido às aglomerações existentes, mas pelo teste de voltametria cíclica mostrado anteriormente pode-se verificar que a amostra sofreu corrosão.

É importante salientar que durante a medida eletroquímica as amostras ficaram em contato com o eletrólito por tempos diferentes, pois logo que ocorria o pite, ou seja, um aumento brusco da corrente, a medida era encerrada. Com isso, àquelas amostras que demoraram mais para corroer ficaram mais tempo submersas na solução e, por vezes, apresentaram aspecto mais deteriorado do que as que corroeram em potencial menor. Observa-se que há a formação de pites maiores, devido a falha total do revestimento, e de pequenos pites de corrosão sob o revestimento, sem que isto leve à corrosão do substrato e aumento da corrente.

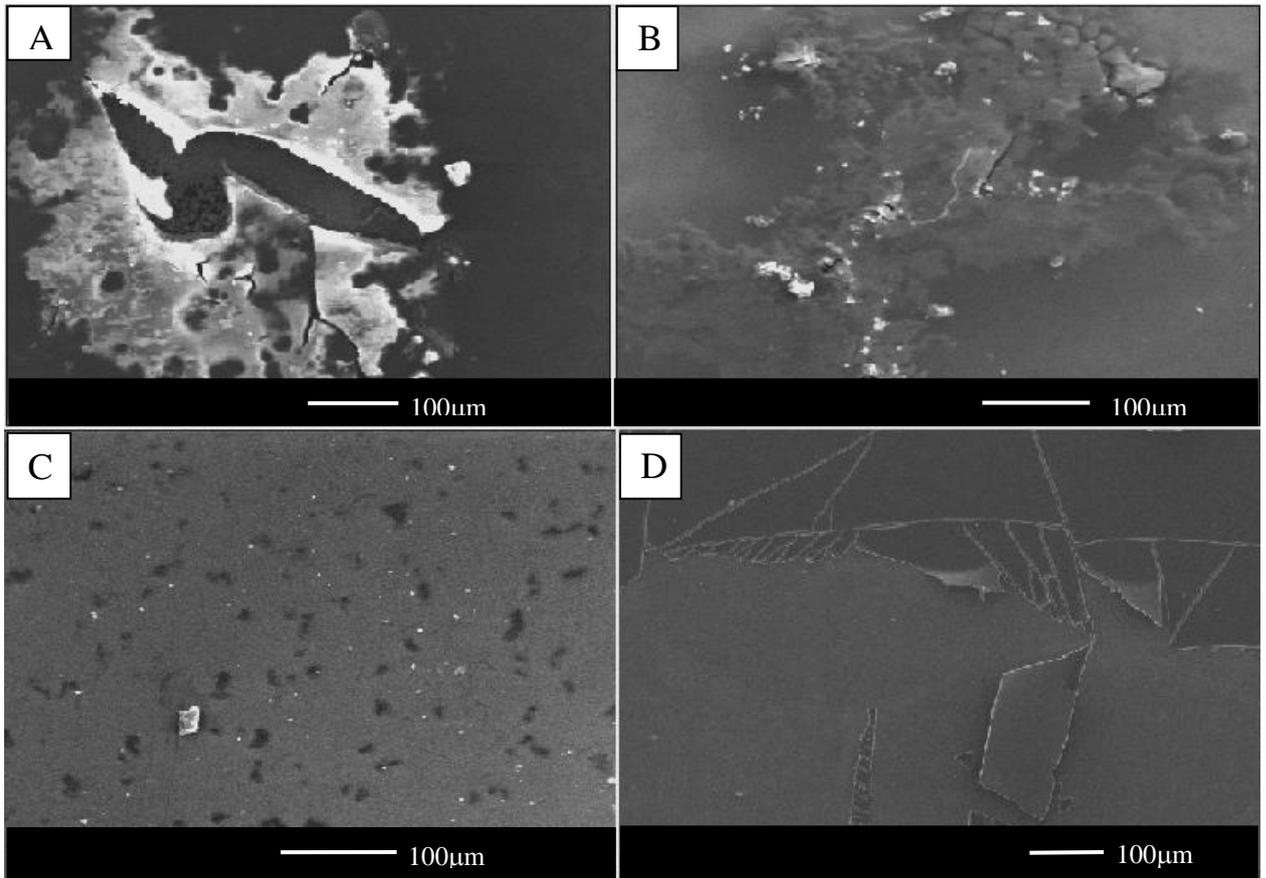


Figura 35 – Imagens de MEV das amostras do revestimento a)sem carga, b) com micrografite como recebido, c)com micrografite no ultrassom e d) com micrografite no microondas.

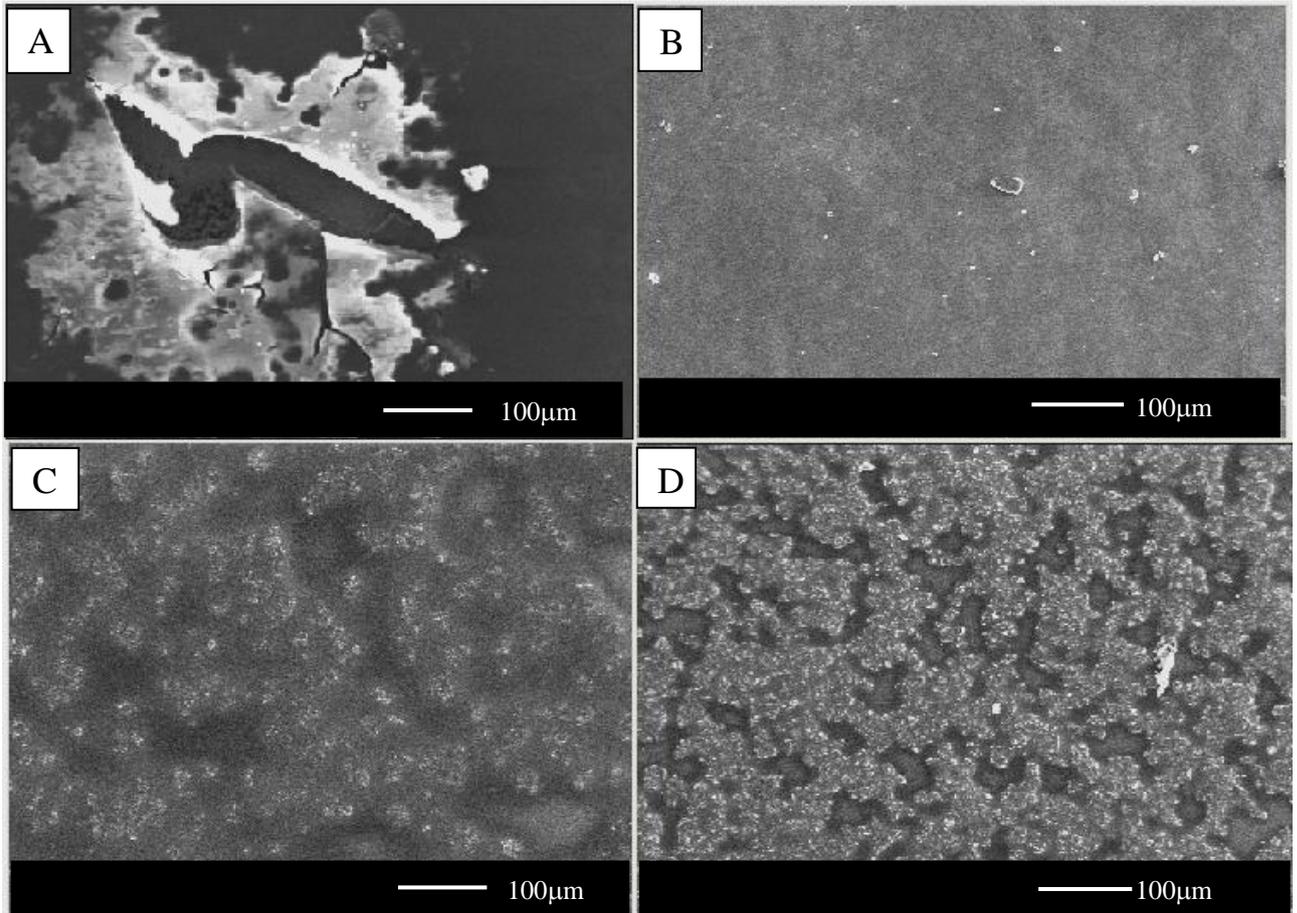


Figura 36 – Imagens de MEV das amostras do revestimento a) sem carga, b) com nanografite como recebido, c) com nanografite no ultrassom e d) com nanografite no microondas.

## 6 CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados neste trabalho pode-se concluir que, mesmo com o percentual de grafite no “sol-gel” sendo baixo, os resultados de resistência foram muito satisfatórios, sendo que o revestimento mais resistente foi aquele que utilizou micrografite esfoliado no microondas.

A ação de cargas lamelares como barreira contra a difusão e a corrosão em tintas é conhecida. Contudo, apresentamos nesta dissertação, pela primeira vez e com sucesso, a síntese de um revestimento híbrido pelo processo “sol-gel” utilizando grafite como carga lamelar para exercer efeito barreira no filme. Também foram desenvolvidos estudos de capacitância e entrada de água no revestimento, para averiguar sua resistência contra a corrosão. Ainda não existem trabalhos publicados com estes estudos em um revestimento com as dimensões e características como o aqui descrito. Observou-se que, com a adição de carga de grafite ao revestimento, há um incremento na resistência do filme e um maior bloqueio da entrada de água e cloreto.

Mais estudos de capacitância e de permeação de água com parâmetros e materiais diferentes podem ser desenvolvidos para melhor entender o funcionamento deste revestimento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, ANNELEISE KOPP. **Obtenção e Controle da Morfologia de Aluminas Sintetizadas por Sol-Gel**. 2005. 90 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-graduação em Minas, Metalurgia e Materiais, Porto Alegre, 2005.
- ATANACIO, A. J.; LATELLA, B. A.; BARBE, C. J.; SWAIN, M. V. Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol–gel thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 192, p. 354– 364, 2005.
- ATIVIDADES DE EDUCAÇÃO. **Por diamantes tem uma maior densidade de grafite**. Disponível em: <<http://www.e-newsterrassa.com/por-diamantes-tem-uma-maior-densidade-de-grafite.html>>. Acesso em: 14 de janeiro de 2014.
- AZIM, S. S.; SATHEESH, A.; RAMU, K. K.; RAMU, S.; VENKATACHARI, G. Studies on graphite based conductive paint coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, p. 1–4, 2006.
- BAN, F. Y.; MAJID, S. R.; HUANG, N. M.; LIM, H. N. Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 4345 - 4351, 2012.
- BENSON, S.; DOWNES, J.; DOW, R. Load shortening characteristics of marine grade aluminium alloy plates in longitudinal compression. **Thin-Walled Structures**, v. 70, p. 19–32, 2013.
- CAMBON, J-B; ANSART, F; BONINO, J-P; TURQ, V. Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol–gel coating on martensitic stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 486– 493, 2012.
- CHEN, G; WENG, W; WU, D; WU, C; LU, J; WANG, P; CHEN, X. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. **Carbon**, v. 42, p. 753–759, 2004.
- CHEN, G; WU, D; WENG, W; WU, C. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. **Letters to the Editor / Carbon**, v. 41, p. 579 –625, 2003.
- CHEN, G-H; WU, D-J; WENG, W-G; YAN, W-L. Preparation of Polymer/Graphite Conducting Nanocomposite by Intercalation Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 2506–2513, 2001.
- CHUBAR, N. New inorganic (an)ion exchangers based on Mg–Al hydrous oxides: (Alkoxide-free) sol–gel synthesis and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, p. 198–209, 2011.
- DEAQUINO-LARA, R; GUTIERREZ-CASTANEDA, E; ESTRADA-GUEL, I; HINOJOSA-RUIZ, G; GARCIA-SANCHEZ, E; HERRERA-RAMIREZ, J.M; PEREZ-BUSTAMANTE, R; MARTINEZ-SANCHEZ, R. Structural characterization of Aluminum alloy 7075-graphite composites fabricated by mechanical alloying and hot extrusion. **Materials and Design**, v. p. 1 - 18, 2013.
- DIAS, S. A. S; LAMAKA, S. V; NOGUEIRA, C. A; DIAMANTINO, T. C; FERREIRA, M.G.S. Sol–gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024. **Corrosion Science**, v. 62, p. 153–162, 2012.
- DORMAN, S. E. G; LEE, Y. Effect of chromate primer on corrosion fatigue in aluminum alloy 7075. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 1220–1225, 2011.
- EL-AMOUSH, A. S. Investigation of corrosion behaviour of hydrogenated 7075-T6 aluminum alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 443, p.171–177, 2007.
- FALCAO, E. H. L; BLAIR, R. G; MACK, J. J; VICULIS, L. M; KWON, C-W; BENDIKOV, M; KANER, R. B; DUNN, B. S; WUDL, F. Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound. **Letters to the Editor / Carbon**, v. 45, p. 1364–1369, 2007.

FENG, M. D; GUO-QIU, H; ZHENG-FEI, H; ZHENG-YU, Z; CHENG-SHU, C; WEI-HU, Z. Crack initiation and propagation of cast A356 aluminium alloy under multi-axial cyclic loadings. **International Journal of Fatigue**, v. 30, p. 1843–50, 2008.

FERRERO, F; PERIOLATTO, M. Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol–gel. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 201–207, 2013.

GENTIL, VICENTE. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: ABDR editora afiliada, 1996.

GHARAZI, S; ERSHAD-LANGROUDI, A; RAHIMI, A. The influence of silica synthesis on the morphology of hydrophilic nanocomposite coating. **Scientia Iranica F**, V. 18, p. 785–789, 2011.

GILART, P. M; MARTINEZ, A. Y; BARRIUSO, M. G; MARTINEZ, C. M. Development of PCM/carbon-based composite materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 107, p. 205–211, 2012.

GUO, X; AN, M. Experimental study of electrochemical corrosion behaviour of bilayer on AZ31B Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 52, p. 4017–4027, 2010.

HARRISON, T. J; CRAWFORD, B. R; JANARDHANA, M, CLARK, G. Differing microstructural properties of 7075-T6 sheet and 7075-T651 extruded aluminium alloy. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 3117–3121, 2011.

HE, X; SHI, X. Self-repairing coating for corrosion protection of aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, p. 37–43, 2009.

HIRATSUKA, R. S; SANTILLI, C. V; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, V. 18, p. 171-180, 1995.

HOU, S; SU, S; KASNER, M. L; SHAH, P; PATEL, K; MADARANG, C. J. Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 501, p. 68-74, 2010.

HUMMERS, W. S. JR; OFFEMAN, R. Preparation of Graphitic Oxide, 1958.

JOSÉ, N. M; PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

KABIR, A; FURTON, K. G; MALIK, A. Innovations in “sol-gel” microextraction phases for solvent-free sample preparation in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 197-218, 2013.

KALENDOVÁ, A. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, p. 324–332, 2003.

KANIMOZHI, S. A; RAJENDRAN, S. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 35, n. 1A, p. 41 - 52, 2010

KUAN, C-F; YEN, W-H; CHEN, C-H; YUEN, S-M; KUAN, H-C; CHIANG, C-L. Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen-free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol–gel method. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p. 1357–1363, 2008.

KUKACKOVA, H; KALENOVA, A. Investigation of mechanical resistance and corrosion–inhibition properties of surface-modified fillers with polyaniline in organic coatings. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, p. 1556-1561, 2012.

LACATUSU, I; BADEA, N; MURARIU, A; PIRVU, C; MEGHEA, A. Vegetal nanoclusters in hybrid silica films prepared by “sol-gel” spin coating technique. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 1716–1723, 2011.

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**, v. 53, p. 4773–4783, 2008.

LI, J; SHI, H; LI, N; LI, M; LI, J. Ultrasound-assisted preparation of alkaline graphite intercalation compounds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 745–748, 2010.

Li, J; Li, J; Li, M. Ultrasound irradiation prepare sulfur-free and lower exfoliate-temperature expandable graphite. **Materials Letters**, v. 62, p. 2047–2049, 2008.

LIU, G; MÜLLER, D. B. Addressing sustainability in the aluminum industry: a critical review of life cycle assessments. **Journal of Cleaner Production**, v. 35, p. 108-117, 2012.

MACHADO, ANDRÉ DA SILVEIRA. **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de Raios-X**. 2011. 139f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-graduação em Minas, Metalurgia e Materiais, Porto Alegre, 2011.

MILEV, A; WILSON, M; KANNANGARA, G. S. K; TRAN, N. X-ray diffraction line profile analysis of nanocrystalline graphite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, p. 346–350, 2008.

MILLS, A; FARID, M; SELMAN, J.R; AL-HALLAJ, S. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix. **Applied Thermal Engineering**, v. 26, p. 1652–1661, 2006.

NAJAFABADI, A. H; MOZAFFARINIA, R; RAHIMI, H; RAZAVI, R. S; PAIMOZD, E. Sol–gel processing of hybrid nanocomposite protective coatings using experimental design. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p 293-301, 2012.

OLIVEIRA, I. R; STUDART, A. R; SILVA JÚNIOR, F. A; PANDOLFELLI, V. C. Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 186-195, 2000.

POZNYAK, S. K; TEDIM, J; RODRIGUES, L. M; SALAK, A. N; ZHELUDKEVICH, M. L; DICK, L. F. P; FERREIRA, M. G. S. Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications. **Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 10, p. 2353–2362, 2009.

PRADO, R; BEOBIDE, GARIKOITZ; MARCAIDE, A; GOIKOETXEA, J; ARANZABE, A. Development of multifunctional sol–gel coatings: Anti-reflection coatings with enhanced self-cleaning capacity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, p. 1081–1088, 2010.

RAMOS, JONATHAN TOBIAS. **Obtenção e Caracterização de Revestimentos Protetores a base de Silanos e sua Ação Combinada com Tintas na Proteção ao Aço-Carbono**. 2009. 96f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-graduação em Minas, Metalurgia e Materiais, Porto Alegre, 2009.

RAUTER, A; PERŠE, L. S; OREL, B; BENGU, B; SUNETCI, O; VUK, A. Š. 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**, v. 703, p. 97–107, 2013.

RODRIGUES, W. C; ESPINOZAFIDEL, R. M; SCHAEFFER, L; KNÖRNSCHILD, G. A Study of Al-Mo Powder Processing as a Possible Way to Corrosion Resistant Aluminum-Alloys. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 211-218, 2009.

ROGAL, Ł; DUTKIEWICZ, J; ATKINSON, H. V; LITYŃSKA-DOBZYŃSKA, L; CZEPPE, T; MODIGELL, M. Characterization of semi-solid processing of aluminium alloy 7075 with Sc and Zr additions. **Materials Science & Engineering A**, v. 580, p. 362–373, 2013.

ROKNI, M.R; ZAREI-HANZAKI, A; ROOSTAEI, A. A; ABEDI, H. R. An investigation into the hot deformation characteristics of 7075 aluminum alloy. **Materials and Design**, v. 32, p. 2339–2344, 2011.

ROUSSI, E; TSETSEKOU, A; SKARMOUTSOU, A; CHARITIDIS, C. A; KARANTONIS, A. Anticorrosion and nanomechanical performance of hybrid organo-silicate coatings integrating corrosion inhibitors. **Surface & Coatings Technology**, v. 232, p. 131–14, 2013.

SHARMA, R. K; GHOSE, R. Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc aluminate spinel powder by “sol-gel” method. **Ceramics International**, p. 1 - 24, 2013.

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**, v. 8, p. B60 - B63, 2005.

TAVANDASHTI, N. P; SANJABI, S. Corrosion study of hybrid sol–gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 384–391, 2010.

VENKATESAN, M; DUNNE, P; CHEN, Y. H; ZHANG, H. Z; COEY, J. M. D. Structural and magnetic properties of iron in graphite. **Carbon**, v. 56, p. 279 –287, 2013.

VESELY, D; KALEDOVA, A. Anticorrosion efficiency of  $Zn_xMgyAl_2O_4$  core–shell spinels in organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 5-20, 2008.

WANG, D; BIERWAGEN, G.P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 327–338, 2009.

WANG, H; AKID, R; GOBARA, M. Scratch-resistant anticorrosion sol–gel coating for the protection of AZ31 magnesium alloy via a low temperature sol–gel route. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2565–2570, 2010.

WANG, W-L; HE, S-M; LAN, C-H. Protective graphite coating on metallic bipolar plates for PEMFC applications. **Electrochimica Acta**, v. 62, p. 30– 35, 2012.

WEI, T; FAN, Z; LUO, G; ZHENG, C; XIE, D. A rapid and efficient method to prepare exfoliated graphite by microwave irradiation. **Carbon**, v. 47, p. 313 –347, 2008.

YANG, Y; ZHANG, Z; LI, X; WANG, Q; ZHANG, Y. The effects of grain size on the hot deformation and processing map for 7075 aluminum alloy. **Materials and Design**, v. 51, p. 592–597, 2013.

YOSHIMOTO, S; AMANO, J; MIURA, K. Synthesis of a fullerene/expanded graphite composite and its lubricating properties. **Journal of Material Science**, v. 45, p. 1955–1962, 2010.

ZHANG, B-G; CHEN, G-Q; ZHANG, C-G; NI, J-Q. Structure and mechanical properties of aluminum alloy/Ag interlayer/steel non-entered electron beam welded joints. **Transactions of Nonferrous Metals of Society of China**, v. 21, p. 2592-2596, 2011.

ZHANG, S; LEE, W.E. Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using  $Al_2O_3/SiO_2$  “sol-gel” coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p.1215–1221, 2003.

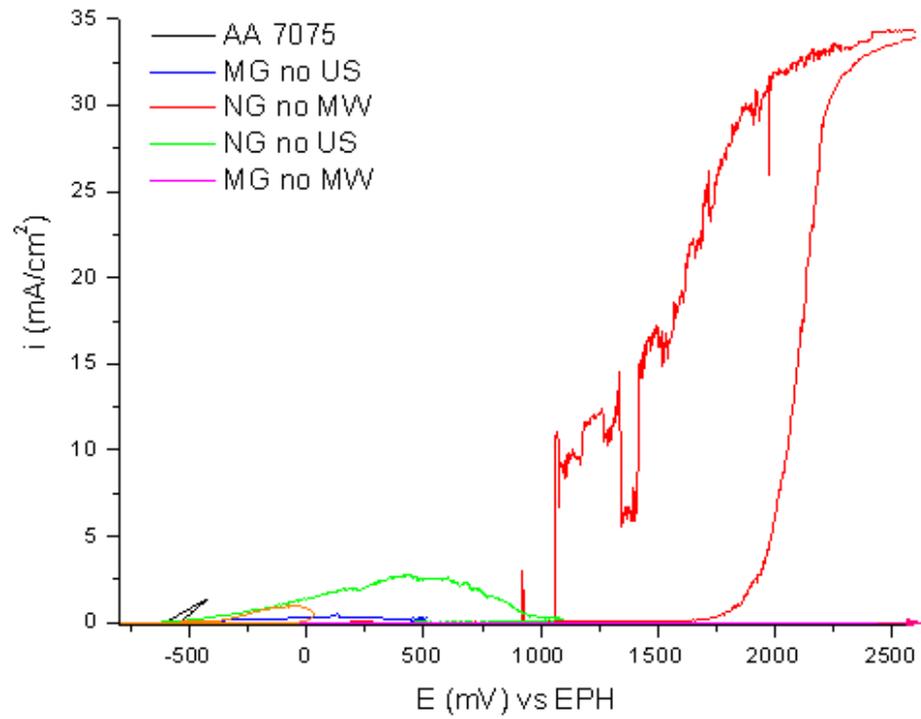
ZHELUDKEVICH, M.L. et al. Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 208–217, 2005.

ZHELUDKEVICH, M.L; TEDIM, J; FERREIRA, M.G.S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 314 – 323, 2012.

ZHU, Y; MURALI, S; STOLLER, M. D; VELAMAKANNI, A; PINER, R. D; RUOFF, R. S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. **Carbon**, p. 1 - 4, 2010.

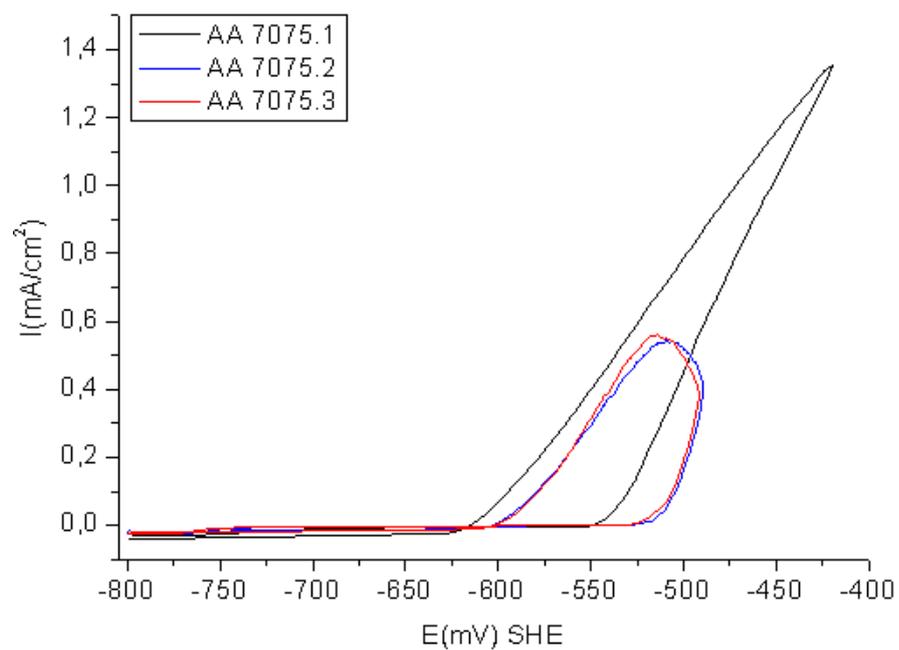
**ANEXO I**

Voltamograma das amostras de revestimento com o eixo da densidade de corrente completo:

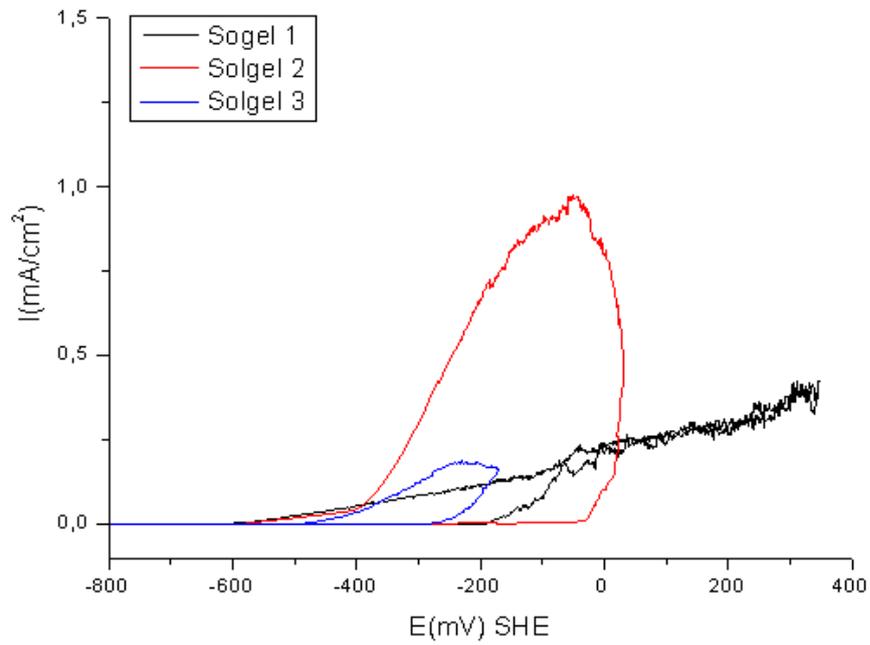


Triplícata da voltametria cíclica da amostra:

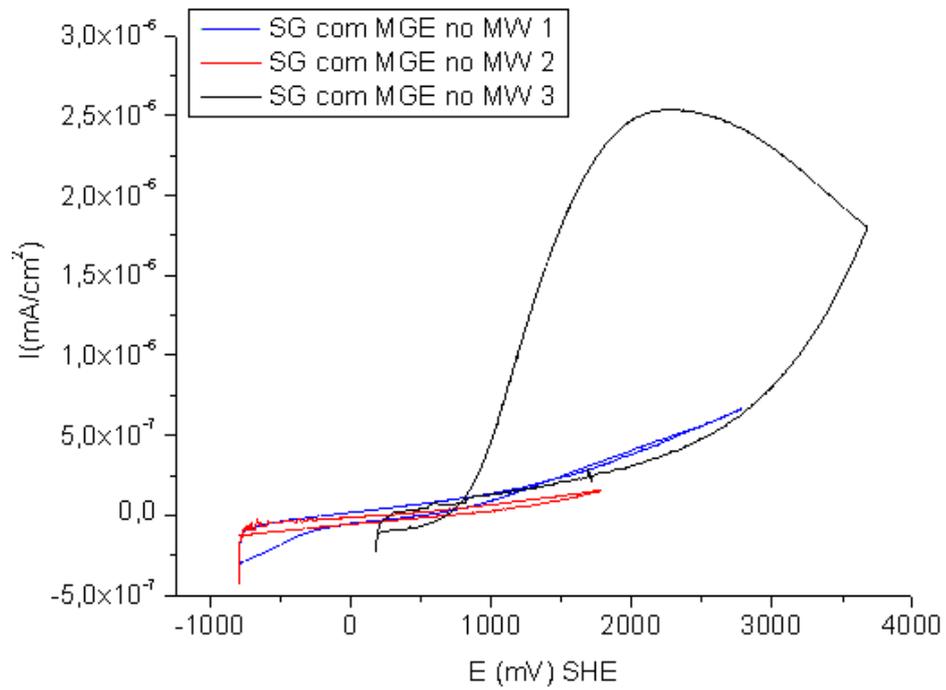
AA7075



## "Sol-gel" sem carga



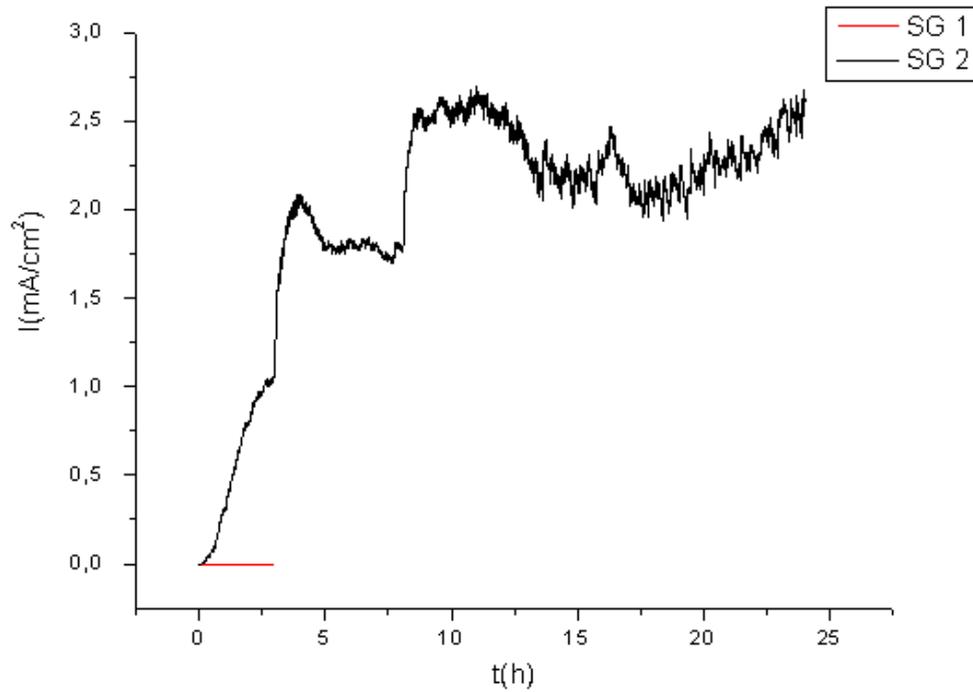
## "Sol-gel" com micrografite esfoliado no microondas



## Anexo II

Cronoamperometria das amostras:

“Sol-gel” sem carga



“Sol-gel” com micrografite esfoliado no microondas

